

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年7月28日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/117435 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 16/06 (2006.01) C04B 28/02 (2006.01)
C04B 14/38 (2006.01) D06M 13/395 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01) D06M 15/55 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050901
- (22) 国際出願日: 2016年1月14日(14.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-007728 2015年1月19日(19.01.2015) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 岡村 脩平(OKAMURA, Shuhei); 〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町一丁目6番7号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 嶋田 慎太郎(SHIMADA, Shintaro); 〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町一丁目6番7号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 寺岡 章(TERAOKA, Akira); 〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町一丁目6番7号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 出井 文也(DEI, Takeya); 〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町一丁目6番7号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 為山 太郎(TAMEYAMA, Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CEMENT-REINFORCING FIBER MATERIAL

(54) 発明の名称: セメント補強用繊維材料

(57) Abstract: A cement-reinforcing fiber material, wherein a resin A having an isocyanate compound as a constituent thereof is present within a fiber bundle, and a resin B having an epoxy resin as a constituent thereof is present on the surface of the fiber bundle. In addition to an isocyanate compound, the resin A preferably includes a polyol or epoxy compound as a constituent. The resin B preferably includes an acrylic modified epoxy resin or bisphenol A epoxy resin as a main constituent. The tensile strength of the fiber bundle is preferably 7 cN/dtex or more. The fiber bundle is preferably formed from 50 to 3,000 single fibers. A concrete or mortar molded product using said reinforcing fiber material.

(57) 要約: 繊維集束体の内部にイソシアネート化合物を構成成分とする樹脂Aが存在し、繊維集束体の表面にエポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bが存在するセメント補強用繊維材料。さらには、樹脂Aがイソシアネート化合物に加えて、ポリオールまたはエポキシ化合物を構成成分とする樹脂であることや、樹脂Bがアクリル変性エポキシ樹脂またはビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とすること、繊維集束体の引張強度が7 cN/dtex以上であること、繊維集束体が50~3000本の単繊維から構成されたものであることが好ましい。または、上記の補強用繊維材料を用いたコンクリートまたはモルタル成形体の発明である。



WO 2016/117435 A1

明 細 書

発明の名称：セメント補強用繊維材料

技術分野

[0001] 本発明は、セメント補強用に適した繊維材料に関し、さらに詳しくはコンクリートやモルタル等の製造に最適なセメント補強用繊維材料に関する。

背景技術

[0002] セメントを主成分とするコンクリートまたはモルタル成形物は、その圧縮強度、耐久性、不燃性などの優れた特性に加え安価であることから、建築、土木分野で大量に使用されている。しかしながら、これらの成形物は例え砂や砂利などの骨材を用いた場合であっても、基本的には脆性な物性を有し、引張り、曲げ、屈曲などの応力が加わると容易にクラックが入ったり、破損するなどの欠点を有している。

[0003] そこでこれらの欠点を補うべく、従来からの各種骨材に加えて、アスベスト、ガラス繊維、スチール繊維、合成繊維等の繊維状物を補強材として使用し、成形物の性能を向上させる検討がなされている。繊維状の補強材を用いることによって、セメントペースト、モルタルまたはコンクリート等のセメント成形体の曲げ強度、曲げ靱性等の機械的特性が大きく向上するのである。

[0004] しかしこれらの補強用の繊維を用いた場合であっても、コンクリート中などで繊維が十分に分散しなかったり、攪拌中に繊維同士が絡みあって繊維のダマが発生した場合には、補強効果が十分に発揮できなくなるという問題があった。そこで繊維の分散性を高めるために、繊維径の太いモノフィラメントタイプの繊維を使用することが考えられたが、その場合には、繊維太さ当たりの強度が低下するという問題があった。

[0005] そこで太いモノフィラメントの採用や、従来の分散しにくい細い単繊維（フィラメント）による補強に代えて、多数の細いフィラメントからなる繊維（マルチフィラメント）を樹脂で集束し、切断した繊維束を補強材として使

用する方法が検討されている。

[0006] 例えば特許文献1では、樹脂で集束された繊維に不揮発性の油を付着させて、繊維の集束性を高める技術が開示されている。しかし、繊維表面には油が付着しているために、集束性こそ優れるものの、セメントモルタルまたはコンクリートと繊維との界面付着力は、逆に低下する傾向にあった。

[0007] また、特許文献2では、繊維をカルボキシル基を含有するアクリル変性樹脂で集束させ、セメントモルタル中で比較的良好な集束性を維持する補強材が開示されている。しかしカルボキシル基を含有するアクリル変性樹脂はセメントとの親和性が高いものの、接着界面に存在する樹脂層の凝集力を高めることは困難であった。また凝集力の高い高分子量のアクリル変性樹脂を用いた場合には、繊維束内部に樹脂が浸透しにくいという問題があり、結果として繊維束の高い集束性が得られないという問題があった。

[0008] 特にこれらの問題は、補強対象のモルタルまたはコンクリートが高物性であって混練時の材料の粘性が高い場合や、混練時のせん断力が大きい場合、例えば混練り時の水や結合材の比率が少ない場合に、特に顕著であった。繊維束の集束性を保つことが困難となり、工程途中でのフレッシュ流動性が低下したり、曲げ靱性等の補強効果が低下する、という問題があったのである。

特許文献1：特開2007-131464号公報

特許文献2：特開2012-25603号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、集束性が高く、補強効果に優れたセメント補強用繊維材料を提供することを目的とし、特に粘性の高いコンクリートまたはモルタルに対し補強効果に優れたセメント補強用繊維材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明のセメント補強用繊維材料は、繊維集束体の内部にイソシアネート化合物を構成成分とする樹脂Aが存在し、繊維集束体の表面にエポキシ樹脂

を構成成分とする樹脂Bが存在することを特徴とする。

[0011] さらには、樹脂Aがイソシアネート化合物に加えて、ポリオールまたはエポキシ化合物を構成成分とする樹脂であることや、樹脂Bがアクリル変性エポキシ樹脂またはビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とするものであること、樹脂A中のイソシアネート化合物がブロックイソシアネート化合物であることが好ましい。また、繊維集束体の引張強度が7 cN/dtex以上であることや、繊維集束体が50～3000本の単繊維から構成されたものであることが好ましい。

[0012] また本発明は、上記の本発明のセメント補強用繊維材料を含有するコンクリートまたはモルタル成形体を包含し、さらには骨材を含有することが好ましい。そしてこのようなコンクリートまたはモルタル成形体の製造方法は、上記の本発明のセメント補強用繊維材料を含有し、混練時の水/結合材比率が45%以下である製造方法であることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、集束性が高く、補強効果に優れたセメント補強用繊維材料、特に粘性の高いコンクリートまたはモルタルに対し補強効果に優れるセメント補強用繊維材料が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0015] 本発明のセメント補強用繊維材料は、繊維集束体の内部にイソシアネート化合物を構成成分とする樹脂Aが存在し、繊維集束体の表面にエポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bが存在する補強材料である。

[0016] このような本発明のセメント補強用繊維材料に用いられる繊維集束体は、複数の単繊維（モノフィラメント）が多数集束した繊維状物（マルチフィラメント）であれば特に制限は無く、各種の無機繊維や有機繊維（有機合成繊維）を用いることが可能である。

[0017] より具体的にこの繊維集束体に用いられる繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、玄武岩繊維（バサルト繊維）、鋼繊維、セラミック繊維、アスベス

ト繊維等の無機繊維や、芳香族ポリアミド繊維（以下アラミド繊維という）、ビニロン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、ポリアリレート繊維、ポリベンズオキサゾール（PBO）繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、塩化ビニル繊維、ポリケトン繊維、セルロース繊維、パルプ繊維等の有機繊維等を挙げることができる。これらの一種又は二種以上を、組み合わせて使用することもできる。

[0018] さらに本発明のセメント補強用繊維材料に用いられる繊維としては、アルカリ中での劣化が少ない繊維であることが好ましい。無機繊維では炭素繊維、玄武岩繊維（バサルト繊維）などが、有機繊維ではアラミド繊維（芳香族ポリアミド繊維）、ビニロン繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維などが好ましい。より好ましくは曲げ靱性等の補強効果が高い炭素繊維、アラミド繊維が、繊維束として用いられる。

[0019] また一方、本発明で用いる繊維としては、有機高分子重合体からなる樹脂を出発原料とした有機繊維であることも好ましい。このような有機繊維を補強用に用いた場合、柔軟性に優れ、工程途中における折れ曲げに強く有用である。特に強度の高い有機繊維であるアラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等であることが好ましい。このような有機繊維は、混練処理中の折れや、コンクリート中での錆などによる強度劣化が少なく、最終的にセメント材料に対する補強効果に優れるからである。繊維の強度を高めるためにはその分子構造に加え分子を高分子量化することが好ましい。たとえばポリエチレン繊維であれば超高分子量ポリエチレンを用いることが好ましい。

[0020] なかでも本発明に用いられる繊維としては、ポリパラフェニレンテレフタラミド等のパラ型アラミド繊維が、強度、柔軟性、耐薬品性等の総合的な観点から好ましい。さらにはこのようなアラミド繊維の中でも共重合型アラミド繊維が、耐アルカリ性に特に優れており、特に好ましく用いられる。具体的に例示すると、共重合のパラ型アラミド繊維であるコポリパラフェニレン・3, 4' オキシジフェニレン・テレフタラミド繊維が、他の繊維に比べて

もセメント中での補強効果が大きく好ましい。そして高温高圧下強アルカリ性の雰囲気中に長時間保持してもその機械的特性の劣化が小さい繊維であることが好ましい。具体的には、高温高圧下での蒸気養生、例えば120℃、飽和水蒸気、100時間の条件下において、70%以上の高い強力保持率を有する繊維であることが好ましい。さらには90~100%の強力保持率を有する繊維であることが好ましい。

[0021] 繊維集束体を構成する各繊維（単糸、モノフィラメント）の単糸繊度としては、0.5~100 dtexであることが好ましい。単糸繊度が細すぎると単糸を引き揃えることが困難になる。そして単糸の引き揃えが不十分であると繊維の有する機械的性能を十分に活用できない傾向にある。また単糸繊度が細すぎると、集束剤の付着斑が生じやすく、所定の集束性が得られないことがある。単糸の本数が多くなりすぎると、集束性が低下する傾向にあるのである。一方、単糸繊度が太すぎる場合は、単糸同士の接着面積が少なくなる。すると集束剤による単糸の集束状態を維持しにくくなり、補強効果が低下する傾向にある。集束体を構成する各単糸のより好ましい単糸繊度は、0.6~80 dtexであることである。さらには、上限としては50 dtex以下、特には6.0 dtex以下であることが好ましい。また下限としては1.5 dtex以上であることが好ましく、特には1.5~3.0 dtexであることが好ましい。

[0022] 本発明に用いられる繊維集束体は、上記のような単糸が集合した物であり、特には50本~3000本の単繊維から構成されたものであることが好ましい。さらには繊維集束体が100本~1500本の単繊維から構成されたものであることが好ましい。より好ましくは250本~1100本、特には500~1100本の範囲であることが好ましい。

[0023] 本発明では通常このようなマルチフィラメントタイプの繊維束が用いられる。場合によっては繊維径の太いモノフィラメントタイプの繊維を使用し、繊維の集束体として用いることも可能であるが、紡糸後に一旦一本のモノフィラメントとして巻き取られるモノフィラメントタイプの繊維は、繊維径を

太くするほど高強度の繊維を製造することは困難となる。本発明においては補強効果の観点からも、通常のマルチフィラメントタイプの繊維集束体であることが好ましい。

[0024] また本発明で用いられる繊維集束体は、無撚もしくは撚り係数が3未満（0～3の範囲内）であることが好ましい。このような撚り掛けを行うことにより、より補強効果が向上する。撚り係数が大きすぎる場合には、強度が低下する傾向にある。撚り掛けによって引張り時に、単糸同士による繊維軸方向に垂直な力がよりかかるようになるためである。これは、特に屈曲性に劣る繊維では顕著となる。また撚り係数が大きすぎると、集束剤の含浸性が不均一になる傾向や、撚り縮みによって伸度が増加する傾向にある。撚り係数が少なすぎると集束性が低下する傾向にある。結果的には、セメントモルタルまたはコンクリートに対する補強効果が減少する傾向にある。本発明ではより好ましくは、撚り係数が2未満（0～2の範囲内）であることが好ましい。さらには撚り係数が1.0～2.0の範囲であることが好ましく、特に撚り係数1.5～2.0であることが好ましい。このように好ましい撚りを掛けることにより、さらに集束剤で集束されたときの補強材としての一体化が高まり、セメントモルタルまたはコンクリート中で混練された際に、集束性が維持され、材料中における流動性や、施工性の確保が容易になる。なおここで繊維集束体の撚り方向としては、一般的な片撚りでも良いし、諸撚りで行ったものであってももちろん良い。

[0025] なおここで、本発明における撚り係数とは、単位長さ当りの撚り数と繊維繊維度の平方根の積で示されるものであり、ASTM D885に記載されている次式；撚り係数 = {撚り数 (回/m) × √繊維繊維度 (d t e x)} / 1055 で規定された値である。

[0026] また本発明に用いる繊維は高強度であることが好ましく、より具体的には、繊維の引張強度が7 cN / d t e x以上であることが好ましい。さらには10～40 cN / d t e xの範囲であることが、特に20～40 cN / d t e xの範囲が好ましい。ここで繊維の引張強度が低すぎる場合には、セメ

ントモルタルまたはコンクリートに荷重がかかった場合に、その成形物の曲げ強度が小さかったり、繊維が破断してその衝撃を十分に吸収できない傾向にある。

[0027] 本発明のセメント補強用繊維材料は、上記のような繊維集束体の内部にイソシアネート化合物を構成成分とする樹脂Aが存在し、繊維集束体の表面にはエポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bが存在する。さらには、樹脂Aがイソシアネート化合物に加えて、ポリオールまたはエポキシ化合物を構成成分とする樹脂であることが好ましい。

[0028] ここで繊維集束体の内部に存在する樹脂Aは、繊維の集束剤として用いられるものであり、本発明ではこの樹脂Aはイソシアネート化合物を構成成分とする成分であることが必要である。本発明ではこのような樹脂Aを用いることにより、樹脂Aが繊維束内部に浸透し、かつ繊維束内で単糸と単糸を接着し、強固に集束することが容易となる。そして樹脂Aとしては高靱性を有する樹脂であることが好ましく、さらに具体的には、イソシアネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ウレア樹脂、あるいはイソシアネートとエポキシの架橋体等であることが好ましい。特に、イソシアネート樹脂、ウレア樹脂、イソシアネートとエポキシの架橋体であることが好ましい。

[0029] そして本発明において、樹脂Aによって繊維を集束する方法は特に限定されるものではないが、樹脂Aをトルエン等の有機溶剤に溶解した液に、繊維束を浸漬後、熱処理により樹脂Aの自己架橋等により繊維集束体を得る方法や、樹脂Aの水分散体に繊維束を浸漬後、熱処理により樹脂Aの自己架橋等によって繊維集束体を得る方法等が挙げられる。作業性としては水系の剤を使用することが好ましい。

[0030] より具体的には樹脂Aとしてイソシアネート樹脂を用いる場合、イソシアネート化合物をトルエン等の有機溶剤に溶解した液に、繊維束を浸漬後、熱処理によりイソシアネート化合物の自己架橋により繊維集束体を得る方法や、水系ブロックイソシアネートの水分散体に繊維束を浸漬後、熱処理によりブロック剤が解離したイソシアネート化合物の自己架橋により繊維集束体

を得る方法等が挙げられる。作業性としては水系の剤を使用することが好ましく、本発明で用いられる樹脂A中のイソシアネート化合物としてはブロックイソシアネート化合物であることが好ましい。そのような水系のブロックイソシアネートを用いた場合には、水分を揮発させる工程になって初めて水とイソシアネートが反応するため、それまでの浸漬工程等で官能基が失活するのを抑制することが可能になる。

[0031] イソシアネート化合物としては、芳香族系のジフェニルメタンジイソシアネートや、トルエンジイソシアネート、脂肪族系のヘキサメチレンジイソシアネート等から選択することが好ましい。さらに好ましくは、繊維束内部への浸透性に優れる脂肪族系のイソシアネートの使用が推奨される。さらにはダイマー構造やトリマー構造であることが好ましい。また反応性の高い3官能以上のイソシアネート基を有する化合物であることも好ましい。具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート（HD I）トリマー構造等の化合物であることが好ましい。トリマー構造とは、HD I末端の3個のNCO基が環状構造をその基本構造として有する化合物である。

[0032] そしてイソシアネート化合物がブロックイソシアネート化合物である場合には、そのイソシアネート基をブロックする化合物としては、具体的には、ジメチルピラゾールブロック、メチルエチルケトンオキシムブロック、カプロラクタムブロック等のブロックイソシアネートが好ましく、中でもジメチルピラゾール型ブロックイソシアネート化合物、特にジメチルピラゾール型ブロックヘキサメチレンジイソシアネートを用いることが好ましい。特にジメチルピラゾールブロック体は、炭素原子以外に窒素原子等が環状構造中に含有している複素環式化合物であって共鳴構造をとりやすいために、より低温にてブロック体が解離するため、より好ましく用いられる。特に反応性と解離温度の観点からは、ジメチルピラゾール等によりブロックされた脂肪族系の3官能以上のイソシアネート基を有する化合物（ジメチルピラゾールブロックーHD Iトリマー等）であることが好ましい。

[0033] このようなジメチルピラゾール型ブロックイソシアネート化合物は、繊維

を構成するポリマーに対して相容性が高い。そして、この化合物が付着した繊維が熱処理を受けることにより、その熱履歴に応じて化合物は十分な時間をかけて繊維中に熱拡散をすることが可能となり、結果として高い界面補強能が得られる。

[0034] その他、樹脂Aとしてはポリウレタン樹脂を用いることも好ましい。ポリウレタン樹脂は、ポリオールとイソシアネート化合物の縮合により得られる樹脂である。そしてその使用方法としては、ポリオールとイソシアネートが有機溶剤に溶解した液や、水系ポリオールと水系ブロックドイソシアネートの水分散体を含む液に、繊維束を浸漬後、熱処理により繊維集束体を得る方法や、既に縮合したウレタン樹脂を有機溶剤に溶解させた液や、水に分散させた液に、繊維を浸漬後、有機溶剤や水を乾燥させて繊維集束体を得る方法等を採用することができる。また、樹脂Aとしてはウレア樹脂を用いることも好ましい。ここでウレア樹脂とは、アミンとイソシアネート化合物の縮合により得られる樹脂である。

[0035] 中でも特に好ましい樹脂Aとしては、イソシアネート化合物とエポキシ化合物の架橋体であることが好ましい。その使用方法としては、比較的低分子量のイソシアネート化合物と、反応性の高い同じく比較的 low 分子量のエポキシ化合物とを繊維内部に浸透させた後に、熱処理をすることで、好ましい繊維集束体を得ることができる。このように繊維束内部から架橋させることで、繊維束内部において単系と単系を接着させ、強固に集束した繊維集束体を得ることが可能になる。特に繊維束内部への浸透性に優れる脂肪族ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）構造を有するブロックドイソシアネートと、水溶性の高いソルビトールポリグリシジルエーテル構造を有するエポキシ化合物の水分散体を使用することが、特に好ましい。より具体的にはブロックドイソシアネートとして、ジメチルピラゾールブロックヘキサメチレンジイソシアネートやカプロラクタムブロックジフェニルメタンジイソシアネートを用い、エポキシ化合物としてソルビトールポリグリシジルエーテル系エポキシ化合物を組み合わせて用いることが好ましい。

[0036] また本発明において、さらに具体的に繊維集束体の内部に集束剤として用いられる樹脂Aを付着させる具体的な方法としては、単繊維が集まったマルチフィラメント長繊維、さらにはそれを複数本に引き揃えた形状のものやトウ状の長繊維を、ポビンやビームクリールから連続的に送織されるようにして、(1) 集束剤の入った漕の中で含浸させる方法や、(2) ローラータッチ法によって付着させる方法、(3) スプレー方式により該集束剤を噴霧して付着させる方法、などが挙げられる。中でも繊維に均一に樹脂Aを付着させるためには、集束剤の入った漕の中で含浸させる(1)の方法が好ましく、さらには次いで絞りロールで一定の付着量に調整することが好ましい。

[0037] また、先に述べたように集束剤となる樹脂Aをより繊維束内部に含浸、浸透させるためには、集束剤を水系マルション、または有機溶剤に分散、または溶解させ、希釈して使用する方法が好ましい。中でも本発明の実施方法としては水系処理を行うことが好ましい。集束剤を溶解させた有機溶剤は粘性が高くなり、繊維束内部への浸透が不十分となりやすい傾向にあり、その観点からも本発明では、水溶性を高めた比較的低分子量の化合物を使用することが好ましい。また有機溶剤に溶解させる処理方法を採用する場合には、大量の有機溶剤を用いる必要が生じる。安全や作業環境負荷の点や、また接着処理設備および回収・廃液処理やその周辺設備にかかるコストの観点からも、水系処理が好ましい。

[0038] 集束剤を付与した繊維束は通常、その後熱処理を施し、集束剤の分散媒を乾燥、時には熱処理により架橋させることが好ましい。処理装置としては接触型のホットローラー等も用いることができるが、さらには非接触型の熱風乾燥炉を用いると集束剤による装置への付着や汚れがなく作業しやすいため好ましい。この時の処理温度としては105～300℃程度、特に120～250℃程度で乾燥することが好ましい。この段階か、あるいは次の樹脂Bで処理した後に、得られた繊維状物を公知の切断機によって所定の繊維長になるように切断することも、好ましい実施態様の一つである。

[0039] このような樹脂Aの付着量は全繊維重量に対して3～15重量%付与され

ていることが好ましい。付着量が少なすぎる場合には、集束が解けて単繊維がばらけて材料の流動性を損ってしまう傾向にある。コンクリートまたはモルタルとの混練で、繊維に剪断力がかかったときに、集束剤による繊維の集束を維持できないためである。一方、付着量が多すぎる場合には、繊維の強度が十分に利用されない傾向にある。付着量を増やしすぎた場合には、その集束性自体もあまり向上しない。また樹脂の付着量が多くなると、繊維集束体の見掛け繊度の増大により、重量当たりの集束繊維の引張強度も低下するからである。本発明における樹脂Aの繊維重量に対する付着量は、より好ましくは5.0～15.0重量%であり、特には7.0～10.0重量%の範囲であることが好ましい。

[0040] 本発明のセメント補強用繊維材料は、上記のように繊維集束体の内部にイソシアネート化合物を構成成分とする樹脂Aが存在するものであるが、さらにその繊維集束体の表面にはエポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bが存在することが必要である。ここで樹脂Aのみを含んだ繊維束では、コンクリート、またはモルタルとの界面接着力が十分ではなく、その表面が樹脂成分Bでコーティングされることが、本発明では必要とされる。樹脂Aに用いられる水との親和性に優れるイソシアネート化合物は比較的分子量であり、架橋時にも官能基が水と反応し失活してしまい分子量が高くならないため、凝集力が不足する傾向にある。また樹脂Aは繊維束内部に浸透する結果、繊維束表面の樹脂付着量が少なく、繊維束表面が平滑となり、界面接着性が不足する傾向にあるが、エポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bの存在により、セメントとの界面接着力を高めるのであると考えられる。

[0041] ここでエポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bとは、エポキシ基を有する化合物をその構成成分の一つとして反応させた樹脂であれば良い。より具体的にはこの樹脂Bとしては、エポキシ基を有する化合物をその構成成分の一つとして反応させた樹脂であれば、接着剤や塗料として一般市場で販売されているものを用いることも可能であるが、エポキシ基を有する化合物をその構成成分の一つとして反応させた樹脂を主成分とするものであることが好まし

い。さらには、凝集力や、界面接着力の観点からは、アクリル変性エポキシ樹脂やビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、高い性能が発揮される。特に樹脂Bとしては、アクリル変性のビスフェノールA型エポキシ樹脂からなる樹脂であることが好ましい。

[0042] さらに、アクリル変性エポキシ樹脂としては、アクリル変性の度合いの高いエポキシアクリレート樹脂やビニルエステル樹脂とも呼ばれる樹脂であることも好ましい。このエポキシアクリレート樹脂は、エポキシ樹脂プレポリマーにアクリル基もしくはメタクリル基を付加した合成樹脂であって、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成樹脂である。さらには、主鎖にビスフェノールA型エポキシ樹脂と同じビスフェノール骨格を持ち、側鎖に不飽和エステル基(ビニルエステル基)を持つものであることが好ましい。

[0043] また樹脂Bの分子量としては、10000以上であることが好ましい。さらに樹脂Bを含有する処理液は、加工処理の利便性からも水系エマルジョンであることが好ましい。

[0044] また、本発明の樹脂Bはコーティング剤として用いられるものであるが、強度や靱性を向上させたり、耐熱性や耐薬品性を付与することを目的として、メラミン樹脂やフェノール樹脂、ブロックイソシアネートなどの公知の硬化剤を添加することも好ましい。その硬化剤の配合割合は特に限定されるものではないが、主剤であるビスフェノールA型等のエポキシ樹脂が、固形分量で50%以上であることが好ましい。

[0045] 樹脂Bの付着量としては、全繊維重量に対して0.1~10重量%付与されていることが望ましい。付着量が少なすぎる場合には、コンクリートまたはセメント内部で、応力が負荷された際に、界面の凝集力が不十分となる場合がある。繊維補強材料が容易に引抜けやすくなり、十分な補強物性を示さない傾向にある。一方、付着量が多すぎる場合には、補強材中のコーティング剤の量が多くなり、見掛け繊維度の増大により繊維補強材料の引張強度が低下し、繊維の強度が十分に利用されなくなる傾向にある。より好ましくは、0.5~5.0重量%、さらに好ましくは1.0~3.0重量%の範囲で付

着していることが好ましい。さらには樹脂Aと樹脂Bを合わせて、繊維束への樹脂付着量が8.0～15重量%であることが特に好ましい。

[0046] また樹脂Aと樹脂Bの組み合わせとしては、樹脂Aに含有されるイソシアネート化合物がブロックイソシアネートであり、樹脂Bがアクリル変性エポキシ樹脂を主成分とすることや、樹脂Aに含有されるイソシアネート化合物がブロックイソシアネートであり、樹脂BがビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とすることが好ましい。中でも樹脂Bがアクリル変性のビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とすることが好ましい。

[0047] 本発明のセメント補強用繊維材料は、このように繊維束内部の樹脂Aと、繊維束表面の樹脂Bとの相乗効果により、十分な集束性を有する繊維束となった。本発明の繊維材料は、後に述べるようにセメントモルタルやコンクリートに好適に用いられるものであるが、その製造工程の混練時に繊維に大きな剪断力がかかり、集束が解けた場合には、繊維の補強効果が低下してしまう。さらには、集束が解けた各単繊維は絡まり合いやすく、大きな繊維ダマができ、セメントモルタルまたはコンクリートのフレッシュ流動性や施工性が低下するが、本発明のセメント補強用繊維材料は、高い集束性により補強効果や施工性に優れたものとなった。特に近年は、高強度・超高強度のモルタルまたはコンクリートが要求されており、これらは一般に水／結合材比が小さく、材料の粘性が高いために、補強用繊維材料にはより大きな剪断力がかかることから、本発明のような集束性の高い繊維材料は特に有用である。

[0048] 本発明のセメント補強用繊維材料は、上記のように繊維集束体の内部にイソシアネート化合物を構成成分とする樹脂Aが存在し、繊維集束体の表面にはエポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bが存在するのであるが、その集束された繊維補強材料の直径、及び繊維集束体の繊維長は、コンクリートまたはモルタル成形体の曲げ靱性に影響を与える。繊維補強材料の存在が、コンクリートまたはモルタル成形体の曲げ破壊エネルギー（「曲げエネルギー」と言うことが有る）を大きくするのである。

[0049] 集束された繊維補強材料の直径は0.05～1.0mmであることが好ま

しい。より好ましくは0.1mm~0.8mmが好ましい。さらに好ましくは、0.3mm~0.5mmが好ましい。長さとしては1~50mmであることが好ましく、より好ましくは5mm~40mm、特には15mm~35mmの範囲が好ましい。繊維長 [mm] ÷ 繊維集束体の直径 [mm] の関係で表現されるアスペクト比によっても、曲げエネルギーとフレッシュ流動性に与える影響を考慮することが可能であり、30~120が好ましく、より好ましくは50~80が好ましい。このような大きさであることにより、繊維混入による補強効果、すなわちひび割れ抑制、高曲げ強度・高曲げ靱性（高曲げ破壊エネルギー）等をより有効に付与することが可能となる。

[0050] 集束された繊維補強材料の直径を小さくし、あるいは繊維長を長くすると、すなわちアスペクト比を大きくすると、繊維とセメントモルタルまたはコンクリートとの接触総表面積が増え付着力を高めることが可能となる。そして曲げエネルギーを大きく向上させることが可能となる。しかし一方あまりアスペクト比が大きすぎると、破断する繊維の数が増大するため、ひび割れ幅が大きくなった際の補強効果が低くなり、曲げエネルギーが低下する傾向にある。また、セメントモルタルまたはコンクリート中で混練された際に、繊維に強い剪断力がかかり、集束剤によって集束性を維持することが困難になる。さらに場合によっては集束が解けて単繊維にばらけてしまい、材料の流動性を損ってしまう場合がある。

[0051] 逆に、集束された繊維補強材料の直径を大きくし、あるいは繊維長を短くすると、すなわちアスペクト比を小さくすると、繊維の切断が起こりにくく、繊維が抜ける時のエネルギーを最大限に活用することが可能となる。しかし一方、集束された繊維の繊維長が短すぎたり、または直径が大きすぎ、アスペクト比が小さすぎると繊維とセメントモルタルまたはコンクリートとの接触総表面積が小さく、十分な補強効果が得られない傾向にある。

[0052] 補強用繊維材料の分散性を考えると繊維長の短い短繊維が良く、補強効果を向上させる観点からは、繊維長の長い短繊維を使用することが好ましい。しかし繊維長は、分散性の低下による作業性の悪化や、攪拌中における繊維

同士の絡み合いによる繊維のダマの発生を考慮する必要があり、上記範囲とすることが好ましい。

[0053] このような本発明のセメント補強用繊維材料を用いることにより、最終的に得られるコンクリートまたはモルタル成形体の曲げエネルギーを、向上させることが可能となった。コンクリートまたはモルタル成形体の初期ひび割れ後に、繊維集束体がひび割れ間を架橋することで補強されるのである。もっとも一部の繊維は破断するまで補強に寄与するものの、一部の繊維は引抜かれる。しかしこの引抜かれる際の繊維集束体とコンクリートまたはモルタル成形体との摩擦力もまた、曲げエネルギーに大きく寄与するのである。例えば初期ひび割れ後の曲げ試験の応力-歪曲線を見た場合に、ひび割れ幅が2 mm未満等の狭い範囲での補強効果をより期待する場合や、ひび割れ幅が6 mm等の広い範囲まで高い補強効果を期待する場合等、用途によって、繊維集束体の直径や繊維長等を変化させることが好ましい。各繊維種束体とコンクリートまたはモルタル成形体との付着力が影響するものの、特にひび割れ幅が小さい領域では、接着力に優れたアスペクト比の大きい長い繊維が有効である。

[0054] また本発明のコンクリート補強用繊維材料は、高強度であることが好ましい。より具体的には、繊維材料を構成する繊維収束体の引張強度が $7 \text{ c N} / \text{d t e x}$ 以上であることが好ましい。特に $10 \sim 40 \text{ c N} / \text{d t e x}$ の範囲であることが好ましい。ここで補強用繊維材料の強力は、樹脂A及び樹脂Bで処理した後、長さ方向に切断する前に測定したデータである。ここで繊維材料の引張強度が低すぎる場合には、セメントモルタルまたはコンクリートに荷重がかかった場合に、その成形物の曲げ強度が小さかったり、衝撃強度が低下する傾向にある。

[0055] また、本発明の補強用繊維材料を構成する繊維のセメントモルタルまたはコンクリートへの混入率は目的に応じて選定することができるが、通常は0.01～10.0容積%の範囲で使用することが好ましい。より好ましくは、0.05～5.0容積%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.1～3

、0容積%が好ましく、特に0.2～1.5容積%の範囲であることが好ましい。さらに本発明の補強用繊維材料と、既存の繊維材料とを組み合わせ使用することも好ましい態様である。繊維混入率が少なすぎる場合にはヒビ割れ抑制や強度、靱性付与が低下する傾向にある。逆に繊維混入率が大きすぎると、繊維同士が絡まって繊維の塊りが生じたり、繊維の分散が不完全となる。そしてセメントモルタルまたはコンクリートのフレッシュ時の流動性が損なわれ、施工時の作業性を阻害する傾向にある。さらに混入率が多すぎる場合には、繊維混入率に見合う補強効果や靱性改善効果が得られにくくなる。また、セメントモルタルまたはコンクリートの圧縮強度も低下する。もっとも通常の混入率の範囲内であれば、繊維の混入量の大小は、圧縮強度には大きな影響を及ぼさない。

[0056] ここで、繊維混入率 (V_f : fiber volume fraction) は、次式; $V_f = (V_1 / V_2) \times 100$ で表される割合 (容積%) である。

(式中、 V_1 は繊維を含有したセメント成形体の単位体積 (1,000リットル = 1 m^3) 中に混入された補強用繊維の容積 (リットル) を示し、 V_2 はセメント成形体の単位容積 (1,000リットル = 1 m^3) を示す。)

本発明の補強用繊維材料はコンクリートやモルタル用の結合材であるセメントに対し特に有効であって、コンクリート補強用やモルタル補強用に好ましく用いられる。このコンクリートまたはモルタル用の結合材となるセメントは、現場の施工条件等を考慮して選定されるものであるが、本発明のセメント補強用繊維材料は各種セメントと組み合わせることが可能である。より具体的には、例えば普通、早強、超早強、低熱、及び中庸熱等の各種ポルトランドセメントや、これらの各種ポルトランドセメントにフライアッシュや高炉スラグなどを混合した高炉セメント等の各種混合セメント、速硬セメント等を、単独または2種以上混合して用いることができる。

[0057] さて本発明のセメント補強用繊維材料は、上記のようなセメント (結合材) と共に、コンクリートやモルタルの材料として好ましく用いられ、もう一

つの本発明であるセメント補強用繊維材料を含有するコンクリートまたはモルタル成形体となる。

[0058] この時、本発明の補強用繊維材料と共に、被補強物のセメントには、高炉スラグ粉末、フライアッシュ、シリカヒューム、石灰石粉末、石英粉末、二水石膏、半水石膏、無水石膏、生石灰系膨張材、カルシウムサルフォアルミネート系膨張材などの公知の混和材（結合材）を添加することが好ましい。その配合割合は特に限定されず、様々な設計を行うことが可能である。

[0059] さらに本発明のセメント補強用繊維材料に、下記のような骨材を加えて、骨剤を含有するコンクリートやモルタル成形体とすることが好ましい。このようなコンクリートまたはモルタルの骨材としては、川砂、海砂、山砂、砕砂、3～8号珪砂、石灰石、及びスラグ細骨材等の細骨材のみであっても良いし、用途の要求特性に応じて、川砂利、砕石、及び人工骨材等の粗骨材を、細骨材に混合して使用することも好ましい。コンクリートやモルタル中の骨材／セメント（結合材）比率は、水和熱の抑制、乾燥収縮の抑制、コスト低減の点から、骨材が50%以上であることが好ましい。

[0060] また骨材の中でも粗骨材が多いと一般に加工が困難になるが、本発明のセメント補強用繊維材料を併用した場合には結合材（セメント）との界面接着効果が向上するため、高い粗骨材比率であっても有効な強度と加工性を保持することが可能である。

[0061] すなわち本発明のセメント補強用繊維材料は少ない繊維混入率でも十分な補強効果をもたらす。そのため、水結合材比率が少なかったり、粗骨材の含有量が大きく、材料粘度が高く加工しにくいコンクリートやモルタルに対して、特に有効に用いられる。より具体的には水結合材比率が45%以下、さらに好ましくは40%以下のコンクリートまたはモルタル成形体であることが好ましい。さらには水結合材比率が25%以下のモルタル、コンクリートや、水結合材比率が45%以下で骨材／結合材比率が250%以上のモルタル、コンクリートにおいて最適に用いられる。

[0062] 中でも本発明のセメント補強用繊維材料は、水結合材比率が25%以下の

場合に好ましく用いることができ、特に10～20%の水結合材比率であることが好ましい。このような水／結合材比率が小さいセメントを用いて得られるコンクリートまたはモルタルの機械物性を、さらに高めることが可能となる。本発明の繊維材料は通常程度に水結合比率を大きい状態で用いることも可能である。しかしあまり水結合比率が小さすぎると、本発明の繊維材料でも十分に混練することが困難になる。

[0063] このような本発明のセメント補強用繊維材料は、コンクリートまたはモルタルの成形体となる前の工程では、適量な練り混ぜ水をセメント等に添加して混練する。そして本発明のセメント補強用繊維材料を含有し、混練時の水／結合材比率が45%以下であるコンクリートまたはモルタル成形体の製造方法を採用することが好ましい。その際の練り混ぜ水としては、セメント等の硬化に悪影響を及ぼす成分を含有していなければ、水道水や地下水、河川水等の水を用いることができるが、「JIS A 5308 付属書9 レディーミクストコンクリートの練混ぜに用いる水」に適合するものが好ましい。

[0064] そしてモルタル（セメントモルタル）を得るためには、砂（細粒骨材、細骨材）とセメントと水をペースト状の柔らかさに練り混ぜ、それに本発明のセメント補強用繊維材料を混合する。コンクリートでは、細粒骨材に加えてさらにより大きな粗骨材（砂利等）を混合する。

[0065] この時コンクリートまたはモルタル成形体においては、上記材料のほかに、AE減水剤、高性能AE減水剤、収縮低減剤、凝結遅延剤、硬化促進剤、増粘剤、消泡剤、発泡剤、防錆剤、防凍剤、粘土鉱物系チクソ性付与材、着色剤、保水剤等の添加剤を、本発明の目的を実質的に阻害しない範囲で使用することも好ましい。

[0066] そして本発明のセメント補強用繊維材料を用いることにより、物性に優れたコンクリートまたはモルタルを得ることが可能となった。具体的なコンクリートまたはモルタルへの添加方法としては、例えば、予めセメントと細骨材、粗骨材等と本発明のセメント補強用繊維材料をドライプレミックスとし

たのちに練り混ぜ水を添加して混練する方法、またはセメントと細骨材、粗骨材等と練り混ぜ水を十分に攪拌したのち、最後に本発明の補強材料を添加して混練りする方法等が挙げられる。

[0067] この本発明の補強用繊維材料を配合したセメントモルタルまたはコンクリートの攪拌に用いる混練機としては、パン型ミキサー、可傾式ミキサー、オムニミキサー、ホバートミキサー、トラックミキサー等を用いることができる。

[0068] この混練の工程においても、本発明のセメント補強用繊維材料は、繊維の集束性が高く、例え水／結合材比率の低いコンクリートまたはモルタル等の高せん断力を生じる混練においても折損が生じにくく、材料の流動性、施工性を阻害しないものであった。さらに本発明のセメント補強用繊維材料で補強されたコンクリートまたはモルタル成形物は、作用応力が増加しても急激な繊維の破断が生じないために、成形物の曲げ破壊エネルギーを大きく向上させるものであった。

[0069] このような本発明のセメント補強用繊維材料を含有するコンクリートまたはモルタル成形体の用途は特に限定されるものではなく、一般の土木、建築用途に広く適用できる。例えば、吹き付け成型、プレス成型、振動成型、遠心成型等により、法面補強、建築構造物の基礎など、幅広い用途を挙げることができる。さらに二次製品成形物（ブロック、板状物、シート状物、テトラポット等）の製造についても、種々の成形法により行うことができる。また、モルタルであれば、コンクリート面の下地塗りあるいは仕上げ塗りとして用いられるほか、れんがやコンクリートブロックの目地などに用いることも好ましい。

実施例

[0070] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、実施例における各種の評価は、次のようにして測定した。

[0071] (1) 繊維長、繊維度

J I S - L - 1 0 1 5 に準拠して測定した。

[0072] (2) 繊維引張強度

A S T M D 8 8 5 に準拠して測定した。

[0073] (3) 集束された繊維束の繊維束径と繊維束長

集束剤で処理した後、切断した処理繊維束（処理糸）をデジタルノギス（エー・アンド・ディー株式会社製）でその繊維束径と繊維束長を測定した。

[0074] (4) 集束された繊維束の集束性

集束剤で処理した後、繊維束の断面を走査型電子顕微鏡で観察し、繊維束内部で単糸間が接着しているか否かを確認し、以下のように評価した。

◎：繊維束の中心部に位置する単糸まで、隣接する単糸間が接着している。

○：繊維束の内部（半径の約 $1/4 \sim 3/4$ ）に位置する単糸まで、隣接する単糸と接着している。

×：樹脂の大部分が繊維束の外周部に付着しており、繊維束の表層の単糸のみが隣接する単糸と接着している。

[0075] (5) 混練後の繊維束の集束性

得られた繊維補強材料を下記の参考例に記載した方法にてセメント、骨材、水等と共に攪拌し、生コンクリート（あるいは硬化前セメントモルタル）を得た。

次いで、得られた生コンクリート（あるいは硬化前セメントモルタル）を少量すくい取り、水洗して抜き取った補強用繊維を目視で観察した。このとき繊維材料が集束剤で覆われており、単糸のバラケが無いときは集束性良好とした。一方、繊維束がバラけて単糸間にセメントが付着している繊維材料が全体の10%以上あれば、集束性不良と判断した。

[0076] (6) 生コンクリートの流動性

参考例記載の生コンクリート（あるいは硬化前セメントモルタル）を用い、混練工程に引き続き、水平に配置した50cm角のアルミ板にスランプコーン（高さ15cm、下面内径10cm、上面内径5cmの内側がくり貫かれた円錐柱）に生コンクリートを摺り切りで注ぎ入れ、スランプコーンをゆ

っくり垂直に引き上げた。このとき生コンクリートはアルミ板上に円形に広がる。このときの広がった円形の直径、または円形が歪んでいる場合は最短径と最長径の相加平均をフロー値として計測した。このフロー値は生コンクリートの流動性を反映している。フロー値が250mm以上であれば、「施工性が良好」とし、200mm未満であれば、「施工性が不良」と判断した。

[0077] (7) コンクリート成形物の圧縮強度および曲げ破壊エネルギー

参考例で得られた生コンクリート（あるいは硬化前セメントモルタル）を用いた。

まずJIS A 1132に準拠し、100mm直径の寸法となる円柱を作成し、20℃、90%RHで材齢28日まで養生し、円柱供試体を作成した。その後JIS A 1108に準拠した方法にて測定し、圧縮強度とした。

また、幅40mm×高さ40mm×長さ160mmの型枠に、参考例で得られた生コンクリートを打設し、20℃、90%RHで材齢28日まで養生して、曲げ破壊エネルギー測定用の供試体を製造した。

[0078] 上記供試体を、JIS R 5201に準拠して3点曲げ測定を行った。より詳しくは、10トン用引張圧縮試験機（株式会社東洋ボールドウィン社製、「UNIVERSAL TESTING INSTRUMENT MODEL UTM 10t」）を用い、支点間距離10cmの中心を2mm/分の速度で圧縮した。そして得られた曲げ応力-歪みの測定データから、ひび割れ肩口開口変位が6mmまでの供試体の破壊に必要な破壊エネルギーを算出した。破壊エネルギー10kN/mm²以上を良好とし、破壊エネルギー10kN/mm²以下を不良と判断した。

[0079] [参考例1]

(生コンクリートの作成)

各実施例・比較例にて得られた繊維補強材料を、低熱ポルトランドセメント（太平洋セメント株式会社製）1000g、シリカフェーム（エルケムA

S社製) 200g、細骨材(三栄シリカ株式会社製、「6号珪砂」) 500g、粗骨材(関西マテック株式会社製、「碎石1505」) 400g、高性能減水剤(BASF社製「レオビルドSP8HU」) 30g、及び水200gと共に、モルタルミキサー(株式会社マルイ製、「MIC-362」型、容量: 5L) を用いて140rpmの攪拌速度で約3分間混練した。

[0080] そして、水/結合材比率=19.2%、骨材/結合材比率=75.0%の生コンクリートを得た。

[0081] [参考例2]

(硬化前セメントモルタルの作成)

各実施例・比較例にて得られた繊維補強材料を、低熱ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社製) 450g、細骨材(三栄シリカ株式会社製、「6号珪砂」) 1700g、高性能減水剤(BASF社製「レオビルドSP8HU」) 10g、及び水170gと共に、モルタルミキサー(株式会社マルイ製、「MIC-362」型、容量: 5L) を用いて140rpmの攪拌速度で約3分間混練した。

[0082] そして、水/結合材比率=40.0%、骨材/結合材比率=380%の硬化前セメントモルタルを得た。

[0083] [実施例1]

補強用繊維材料となる繊維として、共重合型アラミド繊維(共重合型芳香族ポリアミド繊維、帝人株式会社製「テクノーラ」1670d tex、1000フィラメント、引張強度24.5cN/d tex、「120℃、飽和水蒸気、100時間の条件下の強力保持率; 99%」) を用い、撚糸機を用いて該繊維に撚り係数が2となるように片撚りをかけた繊維束とした。

[0084] 集束剤用の樹脂Aとして、ソルビトールポリグリシジルエーテル系エポキシ化合物(ナガセケムテックス株式会社製、「EX614B」)、ジメチルピラゾールブロックヘキサメチレンジイソシアネート(Baxenden社製、「Trixene aqua201」)、ジメチルピラゾールブロッカーHD1トリマー)をそれぞれ固形分で50重量%、50重量%の割合で混合し

、総固形分量：10重量%の樹脂Aの配合液とした。

[0085] 得られた繊維束に、樹脂Aの配合液に浸漬した後、温度200℃で乾燥させ、集束剤が10重量%付着した繊維束を得た。

[0086] コーティング剤用の樹脂Bとして、カルボキシル基含有アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC株式会社製、「ディックファインEN」）を含む固形分重量10%の水分散液を準備した。

[0087] その後樹脂Aが付着した繊維束を、樹脂Bの水分散液中に浸漬した。引き続き、温度200℃で乾燥させ、処理繊維束に対するコーティング剤（樹脂B）の付着量が3重量%の処理繊維束を得た。得られた処理繊維束の直径は0.45mmであった。該処理繊維束を30mmに切断し、セメント補強用の繊維材料とした。物性を表1に示す。

[0088] この補強用繊維材料を用いて、参考例1の水／結合材比率＝19.2の生コンクリートを養生し、コンクリート成形体（補強用繊維材料の混入率；1容積%）を得た。評価結果を、表1に示す（なお一部の評価結果は、比較のために表2にも重複して示した）。

[0089] 次に、参考例1の生コンクリートに代えて、参考例2の水／結合材比率＝40.0%の硬化前セメントモルタルを使用し、補強用繊維材料の混入率を1容積%から3容積%に増やしたモルタル成形体を得た。評価結果を、表2に示す。

[0090] [実施例2]

コーティング剤となる樹脂成分Bを、実施例1において用いたアクリル変性品に代えて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製、「JER」）に変更した以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0091] [実施例3]

集束剤となる樹脂成分Aを、実施例1において用いたジメチルピラゾールブロックヘキサメチレンジイソシアネートに代えて、樹脂成分Aとしてソルビトールポリグリシジルエーテル系エポキシ化合物とカプロラクタムブロ

クジフェニルメタンジイソシアネート（EMS社製、GRILBOND I L-6）の混合液を用いた以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0092] [実施例4]

集束剤となる樹脂成分Aを、実施例1において用いたエポキシ化合物を使用せず、ジメチルピラゾールブロックヘキサメチレンジイソシアネート単体とした以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0093] [実施例5]

集束剤となる樹脂成分Aとして、ウレタン樹脂(DIC株式会社製、「ボンディックHS770」)を用いた以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0094] [実施例6]

使用繊維を、実施例1の共重合型アラミド繊維に代えて、ホモポリマーからなるアラミド繊維（芳香族ポリアミド繊維、帝人株式会社製「トワロン」1680dtex、1000フィラメント、引張強度20.8cN/dtex）を用いた以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0095] [実施例7]

使用繊維を、実施例1の共重合型アラミド繊維に代えて、炭素繊維（東邦テナックス株式会社製「テナックス」2000dtex、3000フィラメント、引張強度15.0cN/dtex）を用いた以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0096] [実施例8]

使用繊維を、実施例1の総繊維度1670dtexの共重合型アラミド繊維

に代えて、総繊度440dtexの繊維（共重合型芳香族ポリアミド繊維、帝人株式会社製「テクノーラ」440dtex、267フィラメント）を用い、処理後の補強繊維材料の直径を約半分の0.25mmとした以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0097] [実施例9]

使用繊維を、実施例1の処理後の補強繊維材料の長さ30mmに代えて、15mmとした以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0098] [実施例10]

使用繊維を、実施例1の処理後の補強繊維材料の長さ30mmに代えて、35mmとした以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0099] [実施例11]

コンクリート成形体中へのセメント補強用繊維材料の混入率を、実施例1の1容積%に代えて、0.5容積%とした以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0100] [実施例12]

コンクリート成形体中へのセメント補強用繊維材料の混入率を、実施例1の1容積%に代えて、2.0容積%とした以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0101] [比較例1]

集束剤となる樹脂Aを使用せず、実施例1においてコーティング剤樹脂Bとして用いたカルボキシル基含有アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂のみを使用した以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0102] [比較例 2]

コーティング剤となる樹脂Bを使用せず、実施例1において集束剤樹脂Aとして用いたソルビトールポリグリシジルエーテル系エポキシ化合物とジメチルピラゾールブロックヘキサメチレンジイソシアネートの配合成分のみを使用した以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0103] [比較例 3]

実施例1の集束剤となる樹脂Aに代えて、ブロックイソシアネートを用いずにソルビトールポリグリシジルエーテル系エポキシ化合物を単独成分として用いた以外は、実施例1と同様にセメント補強用繊維材料およびコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す。

[0104] [比較例 4]

使用繊維として、実施例1の共重合型アラミド繊維に代えて、PVAモノフィラメント繊維（クラレ株式会社製、「RF4000」、4000d tex、1フィラメント、引張強度6.9cN/d tex）を用いた。そしてこのモノフィラメントを繊維集束体に代えてセメント補強用繊維材料として用いた以外は、実施例1と同様にしてコンクリート成形体を作成し、評価を行った。結果を表1に併せて示す（なお一部の評価結果は、比較のために表2にも重複して示した。）。

次いで、PVAモノフィラメント繊維（補強用繊維材料）の混入率を1容積%から3容積%に増やしたコンクリート成形体の作成を試みたが、混練後、繊維が絡み合い、モルタル成分と分離した。生コンクリートの流動性は111mmであった。また正常に型に投入できなかったため、曲げ破壊エネルギーと圧縮強度の測定は行わなかった。

そこで、PVAモノフィラメント繊維（補強用繊維材料）の混入率を上記と同じ3容積%の条件にて、参考例1の水/結合材比率=19.2%の生コンクリートに代えて、参考例2の水/結合材比率=40.0%の硬化前セメントモルタルを使用し、モルタル成形体を得て、評価を行った。結果を表2

に併せて示す。

[0105] [表1]

	樹脂成分A		樹脂成分B		繊維材料			補強用繊維材料			湿練後の 集束性	生コンクリート 流動性 [mm]	曲げ破壊 エネルギー [N/mm ²]	圧縮強度 [kN/mm]
	イソシアネート 成分 の有無	付着量 [%]	エポキシ 成分 の有無	付着量 [%]	引張強度 [cN/dtex]	直径 [mm]	長さ [mm]	混入率 [容積%]	集束性					
実施例1	有り	10	有り	3	21.0	0.45	30	1	◎	良好	275	211	32.1	
実施例2	有り	10	有り	3	21.0	0.45	30	1	◎	良好	268	203	18.2	
実施例3	有り	10	有り	3	21.0	0.45	30	1	○	良好	260	209	19.8	
実施例4	有り	10	有り	3	21.0	0.45	30	1	○	良好	259	213	18.4	
実施例5	有り	10	有り	3	21.0	0.45	30	1	○	良好	253	201	14.9	
実施例6	有り	10	有り	3	16.6	0.45	30	1	◎	良好	267	209	20.5	
実施例7	有り	10	有り	3	12.0	0.45	30	1	○	良好	251	213	12.8	
実施例8	有り	10	有り	3	21.0	0.25	30	1	◎	良好	263	216	21.3	
実施例9	有り	10	有り	3	21.0	0.45	15	1	◎	良好	279	213	20.5	
実施例10	有り	10	有り	3	21.0	0.45	35	1	◎	良好	253	201	34.5	
実施例11	有り	10	有り	3	21.0	0.45	30	0.5	◎	良好	278	217	10.7	
実施例12	有り	10	有り	3	21.0	0.45	30	2	◎	良好	252	197	49.2	
比較例1	—	—	有り	13	21.0	0.45	30	1	x	不良	153	199	8.2	
比較例2	有り	13	—	—	21.0	0.45	30	1	◎	良好	263	201	9.8	
比較例3	無	10	有り	3	21.0	0.45	30	1	x	不良	131	195	7.6	
比較例4	—	—	—	—	6.9	0.66	30	1	—	—	270	199	7.4	
	—	—	—	—	6.9	0.66	30	3	—	—	111	測定不可	測定不可	

[0106] [表2]

	繊維材料	直径 [mm]	混入率 [容積%]	成形体	混練後の 集束性	生コンクリート 流動性 [mm]	圧縮強度 [N/mm ²]	曲げ破壊 エネルギー [kN・mm]
実施例1	アラミド繊維集束体	0.45	1	コンクリート成形体	良好	275	211	32.1
	アラミド繊維集束体	0.45	3	モルタル成形体	良好	261	47	44.1
比較例4	PVAモノフィラメント	0.66	1	コンクリート成形体	-	270	199	7.4
	PVAモノフィラメント	0.66	3	モルタル成形体	-	257	45	17.2

産業上の利用可能性

[0107] 本発明のセメント補強用繊維材料は、混入による流動性低下が小さく、繊維未混入と同様の施工が可能であり、かつ優れた機械特性を有した耐久性の高いコンクリートまたはモルタルを得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 繊維集束体の内部にイソシアネート化合物を構成成分とする樹脂Aが存在し、繊維集束体の表面にエポキシ樹脂を構成成分とする樹脂Bが存在することを特徴とするセメント補強用繊維材料。
- [請求項2] 樹脂Aがイソシアネート化合物に加えて、ポリオールまたはエポキシ化合物を構成成分とする樹脂である請求項1記載のセメント補強用繊維材料。
- [請求項3] 樹脂Bがアクリル変性エポキシ樹脂またはビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とするものである請求項1または2記載のセメント補強用繊維材料。
- [請求項4] 樹脂A中のイソシアネート化合物がブロックイソシアネートである請求項1～3のいずれか1項記載のセメント補強用材料。
- [請求項5] 繊維集束体の引張強度が7 cN/dtex以上である請求項1～4のいずれか1項記載のセメント補強用繊維材料。
- [請求項6] 繊維集束体が、50～3000本の単繊維から構成されたものである請求項1～5のいずれか1項記載のセメント補強用繊維材料。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載のセメント補強用繊維材料を含有するコンクリートまたはモルタル成形体。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項記載のセメント補強用繊維材料を含有し、混練時の水/結合材比率が40%以下であるコンクリートまたはモルタル成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050901

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C04B16/06(2006.01)i, C04B14/38(2006.01)i, C04B20/10(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, D06M13/395(2006.01)i, D06M15/55(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C04B16/06, C04B14/38, C04B20/10, C04B28/02, D06M13/395, D06M15/55</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width:15%;">1922-1996</td> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td style="width:19%;">1996-2016</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2016</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2016</td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 5-132875 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 May 1993 (28.05.1993), paragraphs [0008] to [0033] (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2003-55011 A (Aisawa Construction Co., Ltd.), 26 February 2003 (26.02.2003), paragraphs [0013] to [0083] (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 9-142902 A (Obayashi Corp.), 03 June 1997 (03.06.1997), paragraphs [0008] to [0020] (Family: none)</td> <td align="center">3</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP 5-132875 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 May 1993 (28.05.1993), paragraphs [0008] to [0033] (Family: none)	1-8	Y	JP 2003-55011 A (Aisawa Construction Co., Ltd.), 26 February 2003 (26.02.2003), paragraphs [0013] to [0083] (Family: none)	1-8	Y	JP 9-142902 A (Obayashi Corp.), 03 June 1997 (03.06.1997), paragraphs [0008] to [0020] (Family: none)	3
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	JP 5-132875 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 May 1993 (28.05.1993), paragraphs [0008] to [0033] (Family: none)	1-8												
Y	JP 2003-55011 A (Aisawa Construction Co., Ltd.), 26 February 2003 (26.02.2003), paragraphs [0013] to [0083] (Family: none)	1-8												
Y	JP 9-142902 A (Obayashi Corp.), 03 June 1997 (03.06.1997), paragraphs [0008] to [0020] (Family: none)	3												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 28 March 2016 (28.03.16)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 12 April 2016 (12.04.16)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-079807 A (Takenaka Corp.), 23 March 1999 (23.03.1999), paragraphs [0014] to [0041] (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B16/06(2006.01)i, C04B14/38(2006.01)i, C04B20/10(2006.01)i, C04B28/02(2006.01)i, D06M13/395(2006.01)i, D06M15/55(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B16/06, C04B14/38, C04B20/10, C04B28/02, D06M13/395, D06M15/55		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-132875 A (旭化成工業株式会社) 1993.05.28, [0008]~[0033] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2003-55011 A (アイサワ工業株式会社) 2003.02.26, [0013]~ [0083] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 9-142902 A (株式会社大林組) 1997.06.03, [0008]~[0020] (フ ァミリーなし)	3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.03.2016	国際調査報告の発送日 12.04.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 今井 淳一 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 9055

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-079807 A (株式会社竹中工務店) 1999.03.23, [0014]～[0041] (ファミリーなし)	8