

(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
2018年10月25日(25.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/194049 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 11/12 (2006.01) *D21H 11/18* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *D21H 15/02* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *D21H 19/34* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015823
- (22) 国際出願日: 2018年4月17日(17.04.2018)
- (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 2017-081217 2017年4月17日(17.04.2017) JP
- (71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山邊 かおり (YAMABE, Kaori); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中山 武史 (NAKAYAMA, Takeshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 健嗣 (FUJII, Takeshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 高市 賢志 (TAKAICHI, Satoshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外 (ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル 206区 ユアサハラ法律特許事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

(54) Title: CARBOXYMETHYLATED CELLULOSE NANOFIBERS AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: カルボキシメチル化セルロースナノファイバーおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided are: carboxymethylated cellulose nanofibers which provide a liquid dispersion having low viscosity; and a production method for the carboxymethylated cellulose nanofibers. This production method for carboxymethylated cellulose nanofibers comprises (A) a step for preparing carboxymethylated cellulose, (B) a step for treating the carboxymethylated cellulose using hydrogen peroxide, and (C) after the treatment, a step for defibrating the carboxymethylated cellulose to obtain cellulose nanofibers. The carboxymethylated cellulose nanofibers according to the present invention have a cellulose crystal I-type content of 55-65%, wherein an aqueous dispersion containing 1.0% (w/v) of the carboxymethylated cellulose nanofibers has a B-type viscosity of 500 mPa·s or less.

(57) 要約: 低粘度の分散液を与えるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーおよびその製造方法を提供する。(A) カルボキシメチル化セルロースを準備する工程、(B) 過酸化水素で前記カルボキシメチル化セルロースを処理する工程、ならびに (C) 前記処理後のカルボキシメチル化セルロースを解繊して、セルロースナノファイバーを得る工程、を含む、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法。セルロース結晶Ⅰ型含有率が55～65%であり、かつ、1.0% (w/v) の水分散液としたときに500 mPa・s以下のB型粘度を有する、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

カルボキシメチル化セルロースナノファイバーおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はカルボキシメチル化セルロースナノファイバーおよびその製造方法に関する。本発明は、より詳しくは低粘度の水分散液を与えるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] カルボキシメチル化セルロースナノファイバーは生分解性の新規素材として期待されている。当該ナノファイバーの表面にはカルボキシメチル基が導入されているため、当該基を基点として自由に改質することができる。よって、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを他の材料と複合化することによって、より高性能な素材を提供することもできる。通常、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーは水分散液の状態で製造され、水分散液の状態で他材料との複合化に供される。しかしながら、当該水分散液は粘度が高く複合化が困難である場合がある。

[0003] 特許文献 1 には T E M P O 酸化セルロースを p H 8 ～ 1 4 の条件下にて過酸化水素で処理した後に解繊することによって、T E M P O 酸化セルロースナノファイバー分散液を低粘度化する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第 5 1 7 8 9 3 1 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載の方法は、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法であって、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法ではない。カルボキシメチル化セルロースナノファイバー分散液について

も低粘度化が望まれるがカルボキシメチル化セルロースとカルボキシメチル化セルロースは性能が大きく異なるため、前者の技術を後者の技術の直接適用することはできない。以上を鑑み、本発明は低粘度の分散液を与えるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーおよびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 発明者らは、過酸化水素でカルボキシメチル化セルロースを処理することで前記課題を解決できることを見出した。したがって前記課題は以下の本発明により解決される。

[1] (A) カルボキシメチル化セルロースを準備する工程、
(B) 過酸化水素で前記カルボキシメチル化セルロースを処理する工程、および

(C) 前記処理後のカルボキシメチル化セルロースを解繊して、セルロースナノファイバーを得る工程、を含む、

カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法。

[2] 前記工程 (B) を、過酸化水素、カルボキシメチル化セルロース、および媒体を含む混合物で実施し、当該混合物の pH が 3.0 ~ 7.0 である、[1] に記載の製造方法。

[3] 前記カルボキシメチル化セルロースのグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が 0.01 ~ 0.50 である、[1] または [2] に記載の製造方法。

[4] 前記過酸化水素の添加量が、カルボキシメチル化セルロースの絶乾重量に対して 0.1 ~ 100 重量%である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の製造方法。

[5] 前記工程 (B) を、温度 60 ~ 120℃で 0.5 ~ 24 時間実施する、[1] ~ [4] のいずれかに記載の製造方法。

[6] 前記工程 (B) を過酸化水素、カルボキシメチル化セルロース、および媒体を含む混合物で実施し、当該混合物中の前記カルボキシメチル化セル

ロースの濃度が1～50重量%である、[1]～[5]のいずれかに記載の製造方法。

[7] セルロース結晶Ⅰ型含有率が55～65%であり、かつ、1.0% (w/v) の水分散液としたときに500 mPa・s以下のB型粘度を有する、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー。

[8] 前記[7]に記載のナノファイバーが水に分散している水分散液を、紙基材に塗布してなる、紙。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明を詳細に説明する。本発明において「X～Y」はその端値であるXおよびYを含む。

[0008] 1. カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法

本発明の製造方法は、(A) カルボキシメチル化セルロースを準備する工程、(B) 過酸化水素で前記カルボキシメチル化セルロースを処理する工程、ならびに(C) 前記処理後のカルボキシメチル化セルロースを解繊して、セルロースナノファイバーを得る工程、を含む。

[0009] (1) 工程A

本工程ではカルボキシメチル化セルロースを準備する。カルボキシメチル化セルロースは公知の方法で調製できる。例えば、発底原料としてのセルロース原料をマーセル化し、その後エーテル化する方法が挙げられる。当該反応には、通常、溶媒が使用される。溶媒としては例えば、水、アルコール（例えば低級アルコール）およびこれらの混合溶媒が挙げられる。低級アルコールとしては例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノールが挙げられる。混合溶媒における低級アルコールの混合割合は、通常は60重量%以上または95重量%以下であり、60～95重量%であることが好ましい。溶媒の量は、セルロース原料に対し通常は3重量倍である。当該量の上限は特に限定されないが20重量倍である。従って、溶媒の量は3～20重量倍であることが好ましい。

- [0010] マーセル化は通常、発底原料とマーセル化剤を混合して行う。マーセル化剤としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属が挙げられる。マーセル化剤の使用量は、発底原料の無水グルコース残基当たり0.5倍モル以上が好ましく、1.0倍モル以上がより好ましく、1.5倍モル以上であることがさらに好ましい。当該量の上限は、通常20倍モル以下であり、10倍モル以下が好ましく、5倍モル以下がより好ましい、従って、マーセル化剤の使用量は0.5～20倍モルが好ましく、1.0～10倍モルがより好ましく、1.5～5倍モルがさらに好ましい。
- [0011] マーセル化の反応温度は、通常0℃以上であり、好ましくは10℃以上であり、上限は通常70℃以下、好ましくは60℃以下である。従って、反応温度は通常0～70℃、好ましくは10～60℃である。反応時間は、通常15分以上、好ましくは30分以上である。当該時間の上限は、通常8時間以下、好ましくは7時間以下である。従って、反応時間は、通常は15分～8時間、好ましくは30分～7時間である。
- [0012] エーテル化反応は通常、カルボキシメチル化剤をマーセル化後に反応系に追加して行う。カルボキシメチル化剤としては例えば、モノクロロ酢酸ナトリウムが挙げられる。カルボキシメチル化剤の添加量は、セルロース原料のグルコース残基当たり通常は0.05倍モル以上が好ましく、0.5倍モル以上がより好ましく、0.8倍モル以上であることがさらに好ましい。当該量の上限は、通常10.0倍モル以下であり、5モル以下が好ましく、3倍モル以下がより好ましい、従って、当該量は好ましくは0.05～10.0倍モルであり、より好ましくは0.5～5であり、さらに好ましくは0.8～3倍モルである。反応温度は通常30℃以上、好ましくは40℃以上であり、上限は通常90℃以下、好ましくは80℃以下である。従って反応温度は通常30～90℃、好ましくは40～80℃である。反応時間は、通常30分以上であり、好ましくは1時間以上であり、その上限は、通常は10時間以下、好ましくは4時間以下である。従って反応時間は、通常は30分～10時間であり、好ましくは1時間～4時間である。カルボキシメチル化反

応の間必要に応じて、反応液を攪拌してもよい。

[0013] 本発明で用いるカルボキシメチル化セルロースまたはセルロースナノファイバー中の無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.10以上であることがさらに好ましい。当該置換度の上限は、0.50以下が好ましく、0.40以下がより好ましく、0.35以下がさらに好ましい。従って、カルボキシメチル基置換度は、0.01～0.50が好ましく、0.05～0.40がより好ましく、0.10～0.30がさらに好ましい。

[0014] カルボキシメチル化セルロースのグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度の測定は例えば、次の方法による。すなわち、1) カルボキシメチル化セルロース（絶乾）約2.0gを精秤して、300mL容共栓付き三角フラスコに入れる。2) 硝酸メタノール1000mLに特級濃硝酸100mLを加えた液100mLを加え、3時間振とうして、カルボキシメチルセルロース塩（カルボキシメチル化セルロース）を水素型カルボキシメチル化セルロースにする。3) 水素型カルボキシメチル化セルロース（絶乾）を1.5～2.0g精秤し、300mL容共栓付き三角フラスコに入れる。4) 80%メタノール15mLで水素型カルボキシメチル化セルロースを湿潤し、0.1NのNaOHを100mL加え、室温で3時間振とうする。5) 指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1NのH₂SO₄で過剰のNaOHを逆滴定する。6) カルボキシメチル置換度（DS）を、次式によって算出する：

$$A = [(100 \times F' - (0.1 \text{ N の } H_2SO_4) (mL) \times F) \times 0.1] / (\text{水素型カルボキシメチル化セルロースの絶乾重量 (g)})$$

$$DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

A：水素型カルボキシメチル化セルロースの1gの中和に要する1NのNaOH量（mL）

F：0.1NのH₂SO₄のファクター

F'：0.1NのNaOHのファクター

[0015] (2) 工程 B

本工程では過酸化水素で前記カルボキシメチル化セルロースを処理する。当該処理によってカルボキシメチル化セルロースが酸化分解され、低粘度の水分散液を与えるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを得ることができる。以下、「低粘度の分散液を与えるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーとすること」を便宜上、「カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの低粘度化」ともいう。

[0016] 副反応を抑制する観点から、水を含む反応媒体、カルボキシメチル化セルロース、および過酸化水素を含む混合物を攪拌して本工程を実施することが好ましい。当該反応媒体中の水の量は80～100重量%であることが好ましく、90～100重量%であることがより好ましく、100重量%であることがさらに好ましい。他の成分はアルコール等の水溶性有機溶媒であることが好ましい。

[0017] 反応系のpHは限定されないが、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの低粘度化を達成する観点から、反応系のpHは酸性～中性領域であることが好ましく、3.0～7.0であることがより好ましく、5.0～7.0であることがさらに好ましい。pHが7.0を超えるとカルボキシメチル化セルロースへのダメージが大きくなり、得られるセルロースナノファイバーの強度が低下する場合がある。また、カルボキシメチル化セルロースは、エーテル化処理前のマーセル化によってセルロースが部分的に膨潤するという特徴を持つ。このため本工程におけるpHが高くなると、上記マーセル化により膨潤した箇所を起点にカルボキシメチル化セルロースがより膨潤しやすくなって3次元網目構造体の絡まりが強くなり、低粘度化効果が得られにくくなる傾向がある。一方、pHが3.0未満である場合も、同様に得られるセルロースナノファイバーの強度が低下する場合がある。過酸化水素を含むため反応系のpHは通常は酸性となるが、アルカリや酸等を用いてpHを適宜調整してよい。pHは公知の装置を用いて測定できる。本発明で使用する反応媒体は主成分が水であるので、有機溶媒を含む場合であっても水の

pHを測定する装置（pHメーター等）を用いて測定した値をそのまま反応媒体のpHとしてよい。

[0018] 混合物中のカルボキシメチル化セルロースの濃度は、1～50重量%が好ましく、1～10重量%がより好ましい。過酸化水素の添加量は、カルボキシメチル化セルロース絶乾重量に対して、0.1～100重量%であることが好ましく、1～80重量%であることがより好ましい。また、反応温度や時間は適宜設定できるが、60～120℃で0.5～24時間程度実施することが好ましい。本工程を実施する装置も限定されない。例えば、オートクレーブ、ニーダー等の公知の装置を使用できる。

[0019] 本工程に供するカルボキシメチル化セルロースのカルボキシメチル基は酸型（ $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ）、塩型（ $-\text{CH}_2-\text{COOM}$ ：Mは一価の金属イオン）、これらの混合型であってよい。

[0020] （3）工程C

本工程では、処理後のカルボキシメチル化セルロースを解繊してセルロースナノファイバーを得る。解繊処理は1回行ってもよいし、複数回行ってもよい。カルボキシメチル化セルロースと分散媒を含む混合物を解繊処理に供することが好ましい。分散媒としては水が好ましい。解繊に用いる装置は特に限定されないが、例えば、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などのタイプの装置が挙げられ、高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましく、湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーがより好ましい。装置は、カルボキシメチル化セルロースに強力なせん断力を印加できることが好ましい。装置が印加できる圧力は、50MPa以上が好ましく、より好ましくは100MPa以上であり、さらに好ましくは140MPa以上である。装置は湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましい。これにより、解繊を効率的に行うことができる。

[0021] 解繊には、工程Bで得た混合物をそのまま用いてよい。したがって、混合物中のカルボキシメチル化セルロースの固形分濃度は工程Bに供される濃度と同様に1～50重量%であってよいが、これを希釈または濃縮して濃度を

変更してもよい。例えば、固形分濃度の下限を0.1重量%以上、0.2重量%以上、あるいは0.3重量%以上とすることができ、上限を10重量%以下あるいは6重量%以下とすることもできる。

- [0022] 本工程によりカルボキシメチル化セルロースナノファイバーが得られる。当該ナノファイバーの平均繊維径は、長さ加重平均繊維径にして通常2～500nm程度であるが、好ましくは2～50nmである。平均繊維長は長さ加重平均繊維長にして50～2000nmが好ましい。長さ加重平均繊維径および長さ加重平均繊維長（以下、単に「平均繊維径」、「平均繊維長」ともいう）は、原子間力顕微鏡（AFM）または透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、各繊維を観察して求められる。ナノファイバーの平均アスペクト比は、通常10以上である。上限は特に限定されないが、通常は1000以下である。平均アスペクト比は、下記の式により算出できる。

$$\text{平均アスペクト比} = \text{平均繊維長} / \text{平均繊維径}$$

- [0023] 本工程で得たカルボキシメチル化セルロースナノファイバーにおけるグルコース単位当たりの置換度は、カルボキシメチルセルロースの置換度と同じであることが好ましい。

- [0024] 2. カルボキシメチル化セルロースナノファイバー

本発明で得られるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、比較的温和な条件で低粘度化処理（工程B）がなされているため、結晶化度の変動が少なく、さらには繊維自体のダメージも小さい。当該セルロースナノファイバーの結晶I型の含有率は工程Bを経ない方法で得られる低粘度化させたカルボキシメチル化セルロースナノファイバーに比べて高く、その値は55%～65%である。さらに、本発明で得られるカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、固形分濃度が1重量%の水分散液（1%（w/v））としたときに、500mPa・s以下の低粘度を呈する。当該粘度の下限値は2mPa・s以上が好ましく、5mPa・s以上がより好ましく10mPa・s以上がさらに好ましい。当該粘度の上限値は200mPa・s以下が好ましく、100mPa・s以下がより好ましい。粘度はB型粘度計（東

機産業社製）を用い、 25°C 、No. 3ロータを用いて、60rpmで測定される。従来、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーにおいてこの程度の低粘度化を達成するには、過酷な低粘度化処理が必要であったため結晶Ⅰ型の含有率が低くなり、ファイバー自体の強度等に問題があった。しかし、本発明によれば、低粘度の分散液を与えかつ優れた強度を有するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを製造できる。

[0025] セルロース繊維の、X線回折法によって求められる結晶Ⅰ型の含有率は、X線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求めることができる（Segalら、Textile Research Journal、29巻、786ページ、1959年参照）。セルロース結晶Ⅰ型の含有率は、広角X線回折法による測定で得られたグラフの回折角 2θ のピークの面積比により算出する。手順は次の通りである。

[0026] 1) まずセルロースを液体窒素で凍結させ、これを圧縮し、錠剤ペレットを作成する。

[0027] 2) その後、このサンプルをX線回折測定装置（Lab X XRD-6000、島津製作所製）で分析し、これにより得られた測定結果（グラフ）を、グラフ解析ソフトPeakFit（Hulinks製）によりピーク分離し、その面積比から結晶Ⅰ型とⅡ型の比率を算出する。この時、ピーク分離のために、下記の回折角度を基準として結晶Ⅰ型とⅡ型を判別する。

結晶Ⅰ型： $2\theta = 14.7^{\circ}$ 、 16.5° 、 22.5°

結晶Ⅱ型： $2\theta = 12.3^{\circ}$ 、 20.2° 、 21.9°

[0028] 3. 製紙用コーティング材

本発明のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは前述のとおり低粘度の分散液を与える。当該分散液は、他の材料と複合化することに有利である。例えば、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー水分散液は、製紙用コーティング剤として有用である。当該製紙用コーティング剤を紙基材表面に塗布して塗工層を設けることで、ガスバリアー性や強度を高めた紙を製造できる。

- [0029] 紙基材とは、パルプを含む紙料を抄紙して得られる原紙または原紙の上に公知の塗工層等を有する紙である。得られる紙の強度等の観点から、製紙用コーティング材の固形分中のカルボキシメチル化セルロースナノファイバー濃度は0.02～100重量%が好ましく、1.0～90重量%がより好ましい。製紙用コーティング材の固形分とは、コーティング材を乾燥させて得られる固形成分である。
- [0030] 製紙用コーティング材は、炭酸カルシウムやカオリン等の顔料およびバインダーを含んでいてもよい。両者の配合重量比は、顔料：バインダー＝100：5～20が好ましい。この場合、本発明のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、ラテックス等の公知の接着剤と併用してバインダーとして用いてもよい。バインダー中のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーの濃度は、0.5～5重量%が好ましく、0.7～3重量%がより好ましい。さらに、製紙用コーティング材は、必要に応じて、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、着色剤等、通常の塗工液に配合される各種助剤を含んでいてもよい。
- [0031] 製紙用コーティング材を塗布してなる紙は、紙基材の孔部にカルボキシメチル化セルロースナノファイバーが充填されると共に、紙基材の上に、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの密な層（膜）が形成される。従って、このような紙は酸素バリア性に優れる。さらに、このようにして得られた紙は光沢性にも優れる。光沢性に優れる理由は、紙基材の孔が塞がれ、かつ紙基材の上にカルボキシメチル化セルロースナノファイバーの密な層（膜）が形成されるので、紙表面の平滑性が向上するためと考えられる。当該紙の光沢性は、JIS-Z 8741の測定において、48%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。このような紙は、インクジェット記録用紙等の光沢が必要とされる用途に好適である。
- [0032] 製紙用コーティング材の塗工量は限定されず、例えば1～10 g/m²とすることができる。塗工方法も限定されず、バーコート、ブレードコートなど公知の塗工方法を用いることができる。

実施例

[0033] [実施例 1 - 1]

(1) 工程 A

パルプを混ぜることができる攪拌機に、パルプ（NBKP（針葉樹晒クラフトパルプ）、日本製紙株式会社製）を乾燥重量で 200 g、水酸化ナトリウムを乾燥重量で 111 g 加え、パルプ固形分が 20 重量%になるように水を加えた。その後、30℃で 30 分攪拌した後にモノクロ酢酸ナトリウムを 216 g（有効成分換算）添加した。30 分攪拌した後に、70℃まで昇温し 1 時間攪拌した。その後、反応物を取り出して中和した後、塩酸を用いて酸性化処理した後、洗浄して、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度 0.15 のカルボキシメチル化したパルプを得た。当該置換度は前述の方法で測定した。カルボキシメチル基は、塩の形態（ $-\text{CH}_2\text{COONa}$ ）であった。

[0034] (2) 工程 B

工程 A で得たカルボキシメチル化セルロース、過酸化水素、および純水を、オートクレーブに仕込んだ。混合物中のセルロースの固形分濃度は 4 重量%、過酸化水素の量はセルロースの絶乾重量に対して 2 重量%とした。当該混合物を攪拌しながら 80℃で 2 時間反応させて低粘度化処理を行った。

[0035] (3) 工程 C

工程 B で得た水分散液に純水を加え、混合物中のセルロースの固形分濃度を 1 重量%に希釈した。当該混合物を、超高压ホモジナイザー（処理圧 140 MPa）で 5 回処理して解繊処理を行い、透明なゲル状の水分散液すなわちカルボキシメチル化セルロースナノファイバー水分散液を得た。

[0036] (4) 評価

当該水分散液の pH および粘度を測定した。粘度は B 型粘度計（東機産業社製）を用い、25℃、No. 3 ロータを用いて、60 rpm で測定した。結晶 I 型含有率は前述のとおり測定した。結果を表 1 に示す。表中の「水分散液の pH」は、工程 B における混合物の pH と同じである。

[0037] [実施例 1 - 2 ~ 1 - 5]

過酸化水素量を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様にしてカルボキシルメチル化セルロースナノファイバー水分散液を得て、評価した。結果を表 1 に示す。

[0038] [比較例 1]

工程 B を実施しなかった以外は、実施例 1 - 1 と同様にしてカルボキシルメチル化セルロースナノファイバー水分散液を得て、評価した。結果を表 1 に示す。

[0039] [実施例 2 - 1 ~ 2 - 5]

工程 B において表 2 に示す量の NaOH を添加した以外は、実施例 1 - 1 と同様にしてカルボキシルメチル化セルロースナノファイバー水分散液を得て、評価した。結果を表 2 に示す。

[0040]

[表1]

		H ₂ O ₂ 量 wt%(対パルプ)	NaOH量 wt%(対パルプ)	水分散液の pH	水分散液のB型粘度(60rpm) (mPa・s)	結晶I型含有率 (%)
比較例	1	0	0	6.1	1480	65
	1-1	2		6	150	60
実施例	1-2	5		6	190	58
	1-3	10		5.8	85	56
	1-4	25		5.5	16	58
	1-5	50		5.2	6.6	61

[0041] [表2]

	H ₂ O ₂ 量 wt%(対パルプ)	NaOH量 wt%(対パルプ)		水分散液の pH	水分散液のB型粘度(60rpm) (mPa・s)	結晶I型含有率 (%)
実施例	1-1	0		6	150	60
	2-1	0.01		-	140	58
	2-2	0.1		6.3	180	55
	2-3	0.9		10.7	660	55
	2-4	1.5		11	800	51
	2-5	3		11.4	640	50

[0042] 表に示すとおり、本発明のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーは、低粘度の水分散液を与えることが明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] (A) カルボキシメチル化セルロースを準備する工程、
 (B) 過酸化水素で前記カルボキシメチル化セルロースを処理する工程、および
 (C) 前記処理後のカルボキシメチル化セルロースを解繊して、セルロースナノファイバーを得る工程、を含む、
 カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法。
- [請求項2] 前記工程 (B) を、過酸化水素、カルボキシメチル化セルロース、および媒体を含む混合物で実施し、当該混合物の pH が 3.0 ～ 7.0 である、請求項 1 に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記カルボキシメチル化セルロースのグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が 0.01 ～ 0.50 である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記過酸化水素の添加量が、カルボキシメチル化セルロースの絶乾重量に対して 0.1 ～ 100 重量%である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記工程 (B) を、温度 60 ～ 120℃で 0.5 ～ 24 時間実施する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 前記工程 (B) を過酸化水素、カルボキシメチル化セルロース、および媒体を含む混合物で実施し、当該混合物中の前記カルボキシメチル化セルロースの濃度が 1 ～ 50 重量%である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] セルロース結晶 I 型含有率が 55 ～ 65%であり、かつ、1.0% (w/v) の水分散液としたときに 500 mPa・s 以下の B 型粘度を有する、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー。
- [請求項8] 請求項 7 に記載のナノファイバーが水に分散している水分散液を、紙基材に塗布してなる、紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08B11/12(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i,
D21H11/18(2006.01)n, D21H15/02(2006.01)n, D21H19/34(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08B11/12, B82Y30/00, B82Y40/00, D21H11/18, D21H15/02, D21H19/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-071700 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 13 April 2017, entire text (in particular, claim 3, paragraphs [0026]-[0027], [0039], [0042], [0073]) (Family: none)	1-8 1-8
X Y	JP 2006-241374 A (DKS CO., LTD.) 14 September 2006, entire text (in particular, examples 1-3, comparative examples 1-14) (Family: none)	1-8 1-8
X Y	JP 58-089601 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO., LTD.) 28 May 1983, entire text (in particular, examples 1-11, comparative examples 1-9) (Family: none)	1-8 1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 July 2018 (04.07.2018)

Date of mailing of the international search report

17 July 2018 (17.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-133825 A (DKS CO., LTD.) 24 July 2014, entire text (in particular, examples 1-4, comparative example 2, paragraphs [0058]-[0062], table 3) (Family: none)	1-8 1-8
X Y	JP 2006-514935 A (HERCULES INC.) 18 May 2006, entire text (in particular, examples 2-7, 9) & US 2004/0158058 A1, examples 2-7, 9 & WO 2004/048418 A2 & EP 1565496 A2 & CN 1717419 A	1-8 1-8
X Y	JP 2000-119303 A (DKS CO., LTD.) 25 April 2000, entire text (in particular, example 1, comparative examples 4, 5, 9, 10) (Family: none)	1-8 1-8
Y	WO 2013/137140 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 19 September 2013, entire text (in particular, paragraphs [0060]-[0065]) & US 2015/0027648 A1, paragraphs [0085]-[0091] & EP 2826792 A1 & CN 104169306 A	1-8
Y	JP 2000-290301 A (DKS CO., LTD.) 17 October 2000, entire text (in particular, examples 1-4, comparative examples 1-4, table 1) (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-281701 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 10 October 2000, preparation example 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 06-009701 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 08 January 1994, entire text (in particular, examples 1-3) (Family: none)	1-8
A	JP 10-251301 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 22 September 1998, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2008-056889 A (NIPPON PAPER CHEMICALS CO., LTD.) 13 March 2008, entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2014/087767 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 12 June 2014, entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2014/088072 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 12 June 2014, entire text (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015823

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015823

The claims are classified into the 2 inventions below.

Claim 1 of this invention is considered to be an invention pertaining to a method for producing carboxymethylated cellulose nanofibers. However, this invention is an invention disclosed in documents 1-3 cited in the international search report and lacks novelty. Thus, the invention in claim 1 does not have a special technical feature.

Claims 2-6 are dependent on claim 1, and inventively related to claim 1, and thus are classified as invention 1.

Meanwhile, claim 7 of this invention is considered to be an invention in the same category as the invention pertaining to carboxymethylated cellulose nanofibers composed of the two parameters of a cellulose crystal type I content and a B type viscosity when made into a 1.0% aqueous dispersion.

Comparing the invention in claim 1 with the invention in claim 7, both of the inventions share the technical feature of "carboxymethylated cellulose nanofibers". However, the technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures of documents 1-3, and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, there do not exist other identical or corresponding special technical features between claims 1 and 7.

In addition, since it is generally understood that the physical properties of carboxymethylated cellulose nanofibers vary not only with the content of cellulose crystal type I but also on the basis of factors such as the molecular weight of the substance (degree of polymerization of cellulose), the degree of substitution of the carboxymethyl group, etc., it cannot be said that there was common technical knowledge indicating that, regardless of these factors, carboxymethylated cellulose nanofibers can be obtained which only satisfy the manufacturing conditions of the invention concerning claim 1 of the present invention, and which satisfy both of the parameters, concerning cellulose crystal type I content and B type viscosity, specified in the present invention.

Thus, claim 7 has low technical relevance to the manufacturing method that is the technical feature of claim 1, and thus is not considered to be inventively related to claim 1.

Thus, claim 7 cannot be classified as invention 1, and thus is classified as invention 2.

Claim 8 is dependent on claim 7, and is an invention in the same category as an invention pertaining to paper.

In addition, due to the same reasons as given for claim 7, claim 8 has low technical relevance to the manufacturing method that is the technical feature of claim 1, and thus is not considered to be inventively related to claim 1.

Accordingly, claim 8 cannot be classified as invention 1, and thus is classified as invention 2.

On the basis of the above-described reasoning, the claims of the present invention are considered to include the two inventions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08B11/12(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, D21H11/18(2006.01)n,
D21H15/02(2006.01)n, D21H19/34(2006.01)n

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. C08B11/12, B82Y30/00, B82Y40/00, D21H11/18, D21H15/02, D21H19/34

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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
X	JP 2017-071700 A (日本製紙株式会社) 2017.04.13, 全文 (特に、	1-8
Y	請求項3、段落0026-0027, 0039, 0042, 0073) (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2006-241374 A (第一工業製薬株式会社) 2006.09.14, 全文 (特に、	1-8
Y	実施例1~3, 比較例1~14) (ファミリーなし)	1-8
X	JP 58-089601 A (山陽国策パルプ株式会社) 1983.05.28, 全文 (特に、	1-8
Y	実施例1~11, 比較例1~9) (ファミリーなし)	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

04.07.2018

国際調査報告の発送日

17.07.2018

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)

三木 寛

4 P

4151

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 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
X Y	JP 2014-133825 A (第一工業製薬株式会社) 2014. 07. 24, 全文 (特に、実施例 1～4、比較例 2、段落 0058-0062、表 3) (ファミリーなし)	1-8 1-8
X Y	JP 2006-514935 A (ハーキュリーズ・インコーポレーテッド) 2006. 05. 18, 全文 (特に、実施例 2～7, 9) & US 2004/0158058 A1, Example 2-7, 9 & WO 2004/048418 A2 & EP 1565496 A2 & CN 1717419 A	1-8 1-8
X Y	JP 2000-119303 A (第一工業製薬株式会社) 2000. 04. 25, 全文 (特に、実施例 1、比較例 4, 5, 9, 10) (ファミリーなし)	1-8 1-8
Y	WO 2013/137140 A1 (日本製紙株式会社) 2013. 09. 19, 全文 (特に、段落 0060-0065) & US 2015/0027648 A1, Paragraph 0085-0091 & EP 2826792 A1 & CN 104169306 A	1-8
Y	JP 2000-290301 A (第一工業製薬株式会社) 2000. 10. 17, 全文 (特に、実施例 1～4、比較例 1～4、表 1) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2000-281701 A (日本製紙株式会社) 2000. 10. 10, 製造例 1 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 06-009701 A (三洋化成工業株式会社) 1994. 01. 08, 全文 (特に、実施例 1～3) (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-251301 A (日本製紙株式会社) 1998. 09. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-056889 A (日本製紙ケミカル株式会社) 2008. 03. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2014/087767 A1 (日本製紙株式会社) 2014. 06. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2014/088072 A1 (日本製紙株式会社) 2014. 06. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

本発明の請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

本発明の請求項1は、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの製造方法に係る発明であると認められるが、この発明は、国際調査報告で引用された文献1～3に記載された発明であり新規性を有さないから、この請求項1に係る発明に特別な技術的特徴は存在しない。

請求項2～6は請求項1の従属請求項であり、請求項1に対して発明の連関を有しているので、発明1に区分する。

一方、本発明の請求項7は、セルロース結晶I型含有率と、1.0%の水分散液としたときのB型粘度という二つのパラメータからなる、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーに係る物のカテゴリに属する発明であると認められる。

請求項1に係る発明と、請求項7に係る発明を対比すると、両者は、「カルボキシメチル化セルロースナノファイバー」という共通する技術的特徴を有しているが、前技術的特徴は、文献1～3の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項1と、請求項7との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

また、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの物性は、セルロース結晶I型の含有率だけでなく、当該物質の分子量（セルロースの重合度）、カルボキシメチル基の置換度等の要素によっても種々変化することが一般的であると解されるところ、これらの要素に係らず、本発明の請求項1に係る発明の製造条件を満たすだけで、本発明所定のセルロース結晶I型含有率、並びに、B型粘度に関するパラメータの双方を満足するカルボキシメチル化セルロースナノファイバーが得られるという技術常識があったとはいえない。

よって、請求項7は、請求項1の技術的特徴である製造方法と技術的関連性が低く、請求項7が請求項1に対して発明の連関を有しているとは認められない。

したがって、請求項7は発明1に区分できないことから、発明2に区分する。

請求項8は、請求項7の従属請求項であり、紙に係る物のカテゴリに属する発明である。そして、請求項8は、請求項7について上述したのと同じ理由があるから、請求項1の技術的特徴である製造方法と技術的関連性が低く、請求項8が請求項1に対して発明の連関を有しているとは認められない。

したがって、請求項8は発明1に区分できないことから、発明2に区分する。

上記のとおりであるから、本発明の請求の範囲は、2の発明を含むものと認められる。