

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7676830号
(P7676830)

(45)発行日 令和7年5月15日(2025.5.15)

(24)登録日 令和7年5月7日(2025.5.7)

(51)国際特許分類		F I		
G 0 2 B	1/04 (2006.01)	G 0 2 B	1/04	
B 3 2 B	27/18 (2006.01)	B 3 2 B	27/18	Z
G 0 2 B	1/00 (2006.01)	G 0 2 B	1/00	
C 0 8 L	45/00 (2006.01)	C 0 8 L	45/00	
C 0 8 L	23/00 (2006.01)	C 0 8 L	23/00	
請求項の数 4 (全50頁)				
(21)出願番号	特願2021-38934(P2021-38934)	(73)特許権者	000122298	
(22)出願日	令和3年3月11日(2021.3.11)		王子ホールディングス株式会社	
(65)公開番号	特開2021-144220(P2021-144220 A)	(74)代理人	110000109	
(43)公開日	令和3年9月24日(2021.9.24)		弁理士法人特許事務所サイクス	
審査請求日	令和6年1月26日(2024.1.26)	(72)発明者	穴戸 利奈	
(31)優先権主張番号	特願2020-41998(P2020-41998)		東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子	
(32)優先日	令和2年3月11日(2020.3.11)		ホールディングス株式会社内	
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	伏見 速雄	
			東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子	
			ホールディングス株式会社内	
		(72)発明者	錦織 義治	
			東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子	
			ホールディングス株式会社内	
		審査官	南川 泰裕	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レンズ、光学部材及び光学部材用積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、
前記繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する積層体を備え、
前記積層体が樹脂成分に被包されている、レンズ。

【請求項2】

前記樹脂層は、ポリカーボネート樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載のレンズ。

【請求項3】

前記樹脂層は密着助剤を有する、請求項1又は2に記載のレンズ。

【請求項4】

前記密着助剤はイソシアネート化合物及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種である、請求項3に記載のレンズ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レンズ、光学部材及び光学部材用積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、レンズは、カメラ、車両用ヘッドライトなどの各種光学機器や太陽光発電の集光

レンズなどに用いられている。レンズには、その使用目的に応じた光学特性等が要求される。例えば、レンズが光学部材に用いられる場合には、レンズには高い透明性に加えて、優れた耐熱性や耐候性等の耐久特性を有することが求められる。また、レンズが光学部材に用いられる場合には、軽量化や小型化といった形状特性も要求される場合がある。

【0003】

近年、レンズに要求される多種多様なニーズに応えるために、レンズ原材料として、無機ガラスのような透明無機材料に代えて、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、COP（シクロオレフィンポリマー）樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、シリコン樹脂のような透明高分子材料の使用が検討されている。特に、ポリカーボネート樹脂やCOP樹脂で成形されたレンズは、軽く、衝撃に強いことから、レンズへの応用が検討されている。また、ガラスレンズに透明高分子材料を被覆した複合レンズの開発も進められている。

10

【0004】

例えば、特許文献1には、シリコン樹脂で成形された第一レンズと、無機ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、シクロオレフィンポリマー樹脂、又はシリコン変性エポキシ樹脂で成形された第二レンズを有するハイブリッドレンズが開示されている。また、特許文献2には、ポリカーボネートレンズである第1のレンズと第2のレンズを有する複合レンズが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【文献】特開2011-095492号公報

【文献】特表2009-506387号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したように、透明高分子材料を含むレンズの開発が進められている。特に、ポリカーボネート樹脂やCOP樹脂は、機械強度や耐熱性に優れているため、レンズの用途において多用されている。しかしながら、例えば、ポリカーボネート樹脂やCOP樹脂からなるレンズにおいては、その耐衝撃性が十分ではない場合があり、改善が求められていた。

30

【0007】

そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、樹脂層を含むレンズであって、優れた耐衝撃性を発揮し得るレンズを提供することを目的として検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、樹脂層を含むレンズにおいて、樹脂層に繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を積層することで、優れた耐衝撃性を発揮し得るレンズが得られることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

40

【0009】

〔1〕 繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、

繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する積層体を備えるレンズ。

〔2〕 樹脂層は、ポリカーボネート樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔1〕に記載のレンズ。

〔3〕 樹脂層は密着助剤を有する、〔1〕又は〔2〕に記載のレンズ。

〔4〕 密着助剤はイソシアネート化合物及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種である、〔3〕に記載のレンズ。

〔5〕 繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、

50

繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する積層体を備える光学部材。

〔6〕 樹脂層は、ポリカーボネート樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔5〕に記載の光学部材。

〔7〕 樹脂層は密着助剤を有する、〔5〕又は〔6〕に記載の光学部材。

〔8〕 密着助剤はイソシアネート化合物及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種である、〔7〕に記載の光学部材。

〔9〕 繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、

繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する、光学部材用積層体。

〔10〕 樹脂層は、ポリカーボネート樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔9〕に記載の光学部材用積層体。

〔11〕 樹脂層は密着助剤を有する、〔9〕又は〔10〕に記載の光学部材用積層体。

〔12〕 密着助剤はイソシアネート化合物及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種である、〔11〕に記載の光学部材用積層体。

〔13〕 光学部材は、レンズ、ディスプレイ、偏光板、視野角補正フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、フォースセンサー、バックシート、カバー又は筐体である、〔9〕～〔12〕のいずれかに記載の光学部材用積層体。

〔0010〕

また、本発明は、以下の構成を有するものであってもよい。

〔14〕 繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、

繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する積層体を備えるディスプレイ。

〔15〕 樹脂層は、ポリカーボネート樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、〔14〕に記載のディスプレイ。

〔16〕 樹脂層は密着助剤を有する、〔14〕又は〔15〕に記載のディスプレイ。

〔17〕 密着助剤はイソシアネート化合物及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種である、〔16〕に記載のディスプレイ。

【発明の効果】

〔0011〕

本発明によれば、樹脂層を含むレンズであって、優れた耐衝撃性を発揮し得るレンズを得ることができる。また、本発明によれば、樹脂層を含み、かつ優れた耐衝撃性を発揮し得るディスプレイや光学部材を得ることもできる。

【図面の簡単な説明】

〔0012〕

【図1】図1は、本発明の光学部材用積層体の構成を説明する断面図である。

【図2】図2は、本発明の光学部材用積層体の構成を説明する断面図である。

【図3】図3は、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

【図4】図4は、カルボキシ基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

〔0013〕

以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

〔0014〕

（光学部材用積層体）

本発明は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する、光学部材用積層体に関する。な

10

20

30

40

50

お、本明細書において、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを微細繊維状セルロース又はCNFともいう。本発明の積層体は、上記構成を有するため、高い透明性と優れた耐衝撃性を有する光学部材となり得る。

【0015】

図1は、本発明の光学部材用積層体の構成を説明する断面図である。図1に示されているように、本発明の光学部材用積層体10は、繊維層2と樹脂層6を有する。繊維層2と樹脂層6は、いずれか一方の面で接した状態となるように積層されている。

【0016】

本発明の光学部材用積層体は、繊維層2と樹脂層6を少なくとも1層ずつ有していればよいが、繊維層2を2層以上有していてもよく、樹脂層6を2層以上有するものであってもよい。例えば、図2には、樹脂層6を2層有する光学部材用積層体10が図示されている。図2に示されているように、2層の樹脂層6は、繊維層2の両面に設けられていてもよい。また樹脂層6に挟まれた繊維層2が多層構成の繊維層であってもよい。

10

【0017】

本発明の光学部材用積層体の全体厚みは、特に制限されるものではないが、50μm以上であることが好ましく、100μm以上であることがより好ましく、200μm以上であることがさらに好ましい。また、光学部材用積層体の全体厚みは、20mm以下であることが好ましい。光学部材用積層体の厚みは用途に応じて適宜調整することが好ましい。

【0018】

光学部材用積層体の繊維層の厚みは5μm以上であることが好ましく、10μm以上であることがより好ましく、20μm以上であることがさらに好ましい。また、繊維層の厚みは、500μm以下であることが好ましく、200μm以下であることがより好ましく、100μm以下であることがさらに好ましい。ここで、光学部材用積層体を構成する繊維層の厚さは、ウルトラミクロトームUC-7（JEOL社製）によって光学部材用積層体の断面を切り出し、当該断面を電子顕微鏡、拡大鏡又は目視で観察して、測定される値である。光学部材用積層体に繊維層が複数層含まれている場合は、合計の繊維層の厚みが上記範囲内であることが好ましい。

20

【0019】

光学部材用積層体の各樹脂層の厚みは10μm以下であることが好ましく、5μm以下であることがより好ましく、4μm以下であることがさらに好ましい。また、各樹脂層の厚みは、0.1μm以上であることが好ましい。なお、繊維層の両面に設けられた樹脂層の値が各々、上記範囲内であることが好ましい。ここで、シートを構成する樹脂層の厚さは、ウルトラミクロトームUC-7（JEOL社製）によってシートの断面を切り出し、当該断面を電子顕微鏡、拡大鏡又は目視で観察して、測定される値である。

30

【0020】

光学部材用積層体の全光線透過率は、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。光学部材用積層体の全光線透過率を上記範囲とすることにより、従来は透明なガラスが適用されていた用途に本発明の光学部材用積層体を適用することが容易になる。ここで、全光線透過率は、JIS K 7361-1：1997に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて測定される値である。

40

【0021】

光学部材用積層体のヘーズは、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0.5%以下がさらに好ましい。ヘーズが低いほど、従来は透明なガラスが適用されていた用途に本発明の光学部材用積層体を適用することが容易になる。ここで、ヘーズは、JIS K 7136：2000に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて測定される値である。なお、光学部材用積層体のヘーズが上記範囲内であれば、光学部材用積層体の視認性が良好であると評価できる。さらに、光学部材用積層体のヘーズが上記数値内であると、曇りの無い、良好な視認性を有する光学部材を得ることができる。

50

【0022】

光学部材用積層体の23℃、相対湿度50%における引張弾性率は、2.5GPa以上であることが好ましく、5.0GPa以上であることがより好ましく、10GPa以上であることがさらに好ましい。また、光学部材用積層体の23℃、相対湿度50%における引張弾性率は、30GPa以下であることが好ましく、25GPa以下であることがより好ましく、20GPa以下であることがさらに好ましい。光学部材用積層体の引張弾性率は、JIS P 8113:2006に準拠して測定される値である。

【0023】

本発明の光学部材用積層体は耐水性にも優れている。ここで、光学部材用積層体の耐水性は、光学部材用積層体の表面の水接触角により評価できる。具体的には、光学部材用積層体の両表面の水接触角は75°以上であることが好ましく、80°以上であることがより好ましい。すなわち、光学部材用積層体において一方の樹脂層（第1の樹脂層）が設けられている光学部材用積層体表面と、他方の樹脂層（第2の樹脂層）が設けられている光学部材用積層体表面の両方の水接触角が各々上記範囲内であることが好ましい。ここで、光学部材用積層体の表面の水接触角は、光学部材用積層体の表面に蒸留水を4μL滴下し、滴下後30秒後の水接触角である。測定には、動的水接触角試験機を用いる。動的水接触角試験機としては、例えば、Fibro社製の1100DATを用いることができる。

【0024】

(樹脂層)

樹脂層は、天然樹脂や合成樹脂を主成分とする層である。ここで、主成分とは、樹脂層の全質量に対して、50質量%以上含まれている成分を指す。樹脂の含有量は、樹脂層の全質量に対して、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。なお、樹脂の含有量は、100質量%とすることもでき、95質量%以下であってもよい。

【0025】

天然樹脂としては、例えば、ロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステル等のロジン系樹脂を挙げることができる。

【0026】

合成樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂（例えば、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂）、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。中でも、合成樹脂は、非晶性樹脂であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂及びポリオレフィン樹脂から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、ポリカーボネート樹脂であることが特に好ましい。

【0027】

樹脂層を構成するポリカーボネート樹脂としては、例えば、芳香族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族ポリカーボネート系樹脂が挙げられる。これらの具体的なポリカーボネート系樹脂は公知であり、例えば特開2010-023275号公報に記載されたポリカーボネート系樹脂が挙げられる。

【0028】

樹脂層を構成するポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シクロオレフィン樹脂（COP樹脂）、変性ポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【0029】

本実施形態において、樹脂層は密着助剤を含有することが好ましい。密着助剤としては、例えば、イソシアネート基、カルボジイミド基、エポキシ基、オキサゾリン基、アミノ基及びシラノール基からなる群から選択される少なくとも1種を含む化合物や、有機ケイ素化合物が挙げられる。中でも、密着助剤はイソシアネート基を含む化合物（イソシアネート化合物）及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましい

10

20

30

40

50

。有機ケイ素化合物としては、例えば、シランカップリング剤縮合物や、シランカップリング剤を挙げることができる。

【0030】

イソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物である又はまたはそれ以上の多官能イソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、NCO基中の炭素を除く炭素数が6以上20以下の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2以上18以下の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数6以上15以下の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8以上15以下のアラルキル型ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性物、およびこれらの2種以上の混合物を挙げることができる。中でも、炭素数6以上15以下の脂環式ポリイソシアネート、すなわちイソシアヌレートは好ましく用いられる。

10

【0031】

脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、例えばイソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-ノルボルナジイソシアネート、2, 6-ノルボルナジイソシアネート等が挙げられる。

【0032】

有機ケイ素化合物としては、シロキサン構造を有する化合物、または縮合によりシロキサン構造を形成する化合物を挙げることができる。例えば、シランカップリング剤、またはシランカップリング剤の縮合物を挙げることができる。シランカップリング剤としては、アルコキシシリル基以外の官能基を有するものであってもよいし、それ以外の官能基を有しないものであってもよい。アルコキシシリル基以外の官能基としては、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基などが挙げられる。本発明で用いるシランカップリング剤は、メタクリロキシ基を含有するシランカップリング剤であることが好ましい。

20

【0033】

分子内にメタクリロキシ基を有するシランカップリング剤の具体的な例としては、例えば、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、1, 3-ビス（3-メタクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサンなどが挙げられる。中でも、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン及び1, 3-ビス（3-メタクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサンから選択される少なくとも1種は好ましく用いられる。シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を3つ以上含有するものであることが好ましい。

30

【0034】

シランカップリング剤においては、加水分解後にシラノール基が生成し、シラノール基の少なくとも一部は繊維層を積層した後にも存在していることが好ましい。シラノール基は親水性基であるため、樹脂層の繊維層側の面の親水性を高めることで、樹脂層と繊維層の密着性を高めることもできる。

40

【0035】

密着助剤は、樹脂層に均一に分散した状態で含まれていてもよい。ここで、密着助剤が樹脂層中に均一に分散した状態とは、以下の3つの領域（（a）～（c））の密着助剤の濃度を測定して、どの2領域の濃度を比較しても2倍以上の差がでない状態をいう。

（a）樹脂層の繊維層側の面から樹脂層の全体の厚みの10％までの領域

（b）樹脂層の繊維層側の面とは反対側の面から樹脂層の全体の厚みの10％までの領域

（c）樹脂層の厚み方向の中心面から全体の厚みの±5％（合計10％）の領域

【0036】

また、密着助剤は、樹脂層の繊維層側の領域に偏在していてもよい。例えば、密着助剤

50

として有機ケイ素化合物が用いられる場合、有機ケイ素化合物は、樹脂層の繊維層側の領域に偏在していてもよい。

ここで、樹脂層の繊維層側の領域に偏在している状態とは、以下の領域（（d）及び（e））の2つの密着助剤の濃度を測定して、これらの濃度に2倍以上の差がでる状態をいう。

（d）樹脂層の繊維層側の面から樹脂層の全体の厚みの10%までの領域

（e）樹脂層の厚み方向の中心面から全体の厚みの±5%（合計10%）の領域

ここで、密着助剤の濃度は、X線電子分光装置又は赤外分光光度計によって測定される数値であり、ウルトラミクロトームUC-7（JEO社製）によって光学部材用積層体の所定の領域の断面を切り出し、当該断面を当該装置によって測定して得る値である。

【0037】

樹脂層の繊維層側の面上には、有機ケイ素化合物含有層が設けられていてもよく、このような状態も有機ケイ素化合物が樹脂層の繊維層側の領域に偏在している状態に含まれる。有機ケイ素化合物含有層は、有機ケイ素化合物含有塗工液を塗工することで形成された塗工層であってもよい。

なお、樹脂層の繊維層側の面上に有機ケイ素化合物含有層が設けられている場合は、上記領域（d）において、「樹脂層の繊維層側の面」は、「有機ケイ素化合物含有層の露出表面」と読み替えるものとし、「樹脂層全体の厚み」は「樹脂層と有機ケイ素化合物含有層の合計厚み」と読み替えるものとする。

【0038】

密着助剤の含有量は、樹脂層に含まれる樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。また、密着助剤の含有量は、樹脂層に含まれる樹脂100質量部に対して、40質量部以下であることが好ましく、35質量部以下であることがより好ましい。

密着助剤がイソシアネート化合物である場合、イソシアネート化合物の含有量は樹脂層に含まれる樹脂100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、18質量部以上であることがさらに好ましい。また、イソシアネート化合物の含有量は樹脂層に含まれる樹脂100質量部に対して、40質量部以下であることが好ましく、35質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。

密着助剤が有機ケイ素化合物である場合、有機ケイ素化合物の含有量は樹脂層に含まれる樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましい。また、有機ケイ素化合物の含有量は樹脂層に含まれる樹脂100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

密着助剤の含有量を上記範囲内とすることにより、より効果的に、繊維層と樹脂層の密着性を高めることができる。これにより、光学部材用積層体の耐衝撃性をより効果的に高めることができる。

【0039】

密着助剤がイソシアネート化合物である場合、樹脂層に含まれるイソシアネート基の含有量は、0.5mmol/g以上であることが好ましく、0.6mmol/g以上であることがより好ましく、0.8mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.9mmol/g以上であることが特に好ましい。また、樹脂層に含まれるイソシアネート基の含有量は、3.0mmol/g以下であることが好ましく、2.5mmol/g以下であることがより好ましく、2.0mmol/g以下であることがさらに好ましく、1.5mmol/g以下であることが特に好ましい。

【0040】

樹脂層の繊維層側の面には表面処理を施してもよい。表面処理の方法としては、例えば、コロナ処理、プラズマ放電処理、UV照射処理、電子線照射処理、火炎処理等を挙げることができる。中でも、表面処理は、コロナ処理及びプラズマ放電処理から選択される少

10

20

30

40

50

なくとも1種であることが好ましい。なお、プラズマ放電処理は真空プラズマ放電処理であることが好ましい。

【0041】

樹脂層の繊維層側の面は微細凹凸構造を形成してもよい。樹脂層の繊維層側の面が微細凹凸構造を有することにより、繊維層と樹脂層の密着性をより効果的に高めることができる。樹脂層の繊維層側の面が微細凹凸構造を有する場合、このような構造は、例えば、プラスト加工処理、エンボス加工処理、エッチング処理、コロナ処理、プラズマ放電処理等の処理工程により形成されることが好ましい。なお、本明細書において、微細凹凸構造とは、任意箇所に引いた長さ1mmの一本の直線上に存在する凹部の数が10個以上である構造をいう。凹部の数を測定する際には、光学部材用積層体をイオン交換水中に24時間浸漬した後、樹脂層から繊維層をはく離する。その後樹脂層の繊維層側の面を触針式表面粗さ計（小坂研究所社製、サーフコーダシリーズ）で走査することにより測定ができる。凹凸のピッチがサブミクロン、ナノオーダーの極めて小さいものである場合、走査型プローブ顕微鏡（日立ハイテクサイエンス社製、AFM5000II、およびAFM5100N）の観察画像から凹凸の数を測定することができる。

10

【0042】

樹脂層には合成樹脂以外の任意成分が含まれていてもよい。任意成分としては、例えば、フィラー、顔料、染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光拡散剤等の樹脂フィルム分野で使用される公知成分が挙げられる。

【0043】

20

（繊維層）

繊維層は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロース（微細繊維状セルロース）を含む。繊維層に含まれる微細繊維状セルロースの含有量は、繊維層の全質量に対して、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

【0044】

繊維層の密度は、 1.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 1.2 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 1.4 g/cm^3 以上であることがさらに好ましい。また、繊維層の密度は、 1.7 g/cm^3 以下であることが好ましく、 1.65 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 1.6 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。光学部材用積層体に繊維層が2層以上含まれている場合は、各々の繊維層の密度が上記範囲内であることが好ましい。

30

【0045】

繊維層の密度は、繊維層の坪量と厚さから、JIS P 8118:2014に準拠して算出される。繊維層の坪量は、ウルトラマイクロトムUC-7（JEOL社製）によって光学部材用積層体の繊維層のみが残るように切削し、JIS P 8124:2011に準拠し、算出することができる。なお、繊維層が微細繊維状セルロース以外の任意成分を含む場合は、繊維層の密度は、微細繊維状セルロース以外の任意成分を含む密度である。

【0046】

本発明においては、繊維層は非多孔性の層である点にも特徴がある。ここで、繊維層が非多孔性であるとは、繊維層全体の密度が 1.0 g/cm^3 以上であることを意味する。繊維層全体の密度が 1.0 g/cm^3 以上であれば、繊維層に含まれる空隙率が、所定値以下に抑えられていることを意味し、多孔性のシートや層とは区別される。

40

また、繊維層が非多孔性であることは、空隙率が15体積%以下であることから特徴付けられる。ここでいう繊維層の空隙率は簡易的に下記式（a）により求めるものである。

$$\text{式（a）：空隙率（体積\%）} = \{1 - B / (M \times A \times t)\} \times 100$$

ここで、Aは繊維層の面積（ cm^2 ）、tは繊維層の厚み（cm）、Bは繊維層の質量（g）、Mはセルロースの密度である。

【0047】

<微細繊維状セルロース>

50

繊維層は、繊維幅が1000 nm以下の繊維状セルロース（微細繊維状セルロース）を含む。繊維状セルロースの繊維幅は100 nm以下であることがより好ましく、8 nm以下であることがさらに好ましい。

【0048】

繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば電子顕微鏡観察などにより測定することが可能である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば1000 nm以下である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば2 nm以上1000 nm以下であることが好ましく、2 nm以上100 nm以下であることがより好ましく、2 nm以上50 nm以下であることがさらに好ましく、2 nm以上10 nm以下であることが特に好ましい。繊維状セルロースの平均繊維幅を2 nm以上とすることにより、セルロース分子として水に溶解することを抑制し、繊維状セルロースによる強度や剛性、寸法安定性の向上という効果をより発現しやすくすることができる。なお、繊維状セルロースは、たとえば単繊維状のセルロースである。

【0049】

繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば電子顕微鏡を用いて以下のようにして測定される。まず、濃度0.05質量%以上0.1質量%以下の繊維状セルロースの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてTEM観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のSEM像を観察してもよい。次いで、観察対象となる繊維の幅に応じて1000倍、5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。但し、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

【0050】

(1) 観察画像内の任意箇所に一本の直線Xを引き、該直線Xに対し、20本以上の繊維が交差する。

(2) 同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Yを引き、該直線Yに対し、20本以上の繊維が交差する。

【0051】

上記条件を満足する観察画像に対し、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を目視で読み取る。このようにして、少なくとも互いに重なっていない表面部分の観察画像を3組以上得る。次いで、各画像に対して、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を読み取る。これにより、少なくとも20本 $\times$ 2 $\times$ 3=120本の繊維幅を読み取る。そして、読み取った繊維幅の平均値を、繊維状セルロースの平均繊維幅とする。

【0052】

繊維状セルロースの繊維長は、特に限定されないが、たとえば0.1 μ m以上1000 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上800 μ m以下であることがより好ましく、0.1 μ m以上600 μ m以下であることがさらに好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制できる。また、繊維状セルロースのスラリー粘度を適切な範囲とすることも可能となる。なお、繊維状セルロースの繊維長は、たとえばTEM、SEM、AFMによる画像解析より求めることができる。

【0053】

繊維状セルロースはI型結晶構造を有していることが好ましい。ここで、繊維状セルロースがI型結晶構造を有することは、グラフィットで単色化したCuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)を用いた広角X線回折写真より得られる回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、 $2\theta=14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta=22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。微細繊維状セルロースに占めるI型結晶構造の割合は、たとえば30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。これにより、耐熱性と低線熱膨張率発現の点でさらに優れた性能が期待できる。結晶化度については、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られる(Seagala, Textile Research Journal, 29巻、786ページ、1959年

10

20

30

40

50

）。

【0054】

繊維状セルロースの軸比（繊維長／繊維幅）は、特に限定されないが、たとえば20以上10000以下であることが好ましく、50以上1000以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、微細繊維状セルロースを含有するシートを形成しやすい。また、溶媒分散体を作製した際に十分な増粘性が得られやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば繊維状セルロースを水分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

【0055】

本実施形態における繊維状セルロースは、たとえば結晶領域と非結晶領域をともに有している。結晶領域と非結晶領域をともに有し、かつ軸比が上記範囲内にある微細繊維状セルロースは、後述する微細繊維状セルロースの製造方法により実現されるものである。

【0056】

本実施形態において、繊維状セルロースは、イオン性置換基を有していることが好ましい。イオン性置換基としては、たとえばアニオン性基およびカチオン性基のいずれか一方または双方を含むことができる。本実施形態においては、イオン性置換基としてアニオン性基を有することが特に好ましい。また、イオン性置換基は、エステル結合を介して繊維状セルロースに連結する基であることが好ましい。この場合、エステル結合は、繊維状セルロースとイオン性置換基となる化合物の脱水縮合で形成される。

【0057】

イオン性置換基としてのアニオン性基としては、たとえばリンオキソ酸基またはリンオキソ酸基に由来する置換基（単にリンオキソ酸基ということもある）、カルボキシ基またはカルボキシ基に由来する置換基（単にカルボキシ基ということもある）、硫酸エステル基または硫酸エステル基に由来する置換基（単に硫酸エステル基ということもある）、ザンテート基、ホスホン基、ホスフィン基、スルホン基、カルボキシアルキル基等を挙げることができる。中でも、アニオン性基は、リンオキソ酸基、リンオキソ酸基に由来する置換基、カルボキシ基、カルボキシ基に由来する置換基、硫酸エステル基、硫酸エステル基に由来する置換基、カルボキシメチル基及びスルホン基よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、リンオキソ酸基、リンオキソ酸基に由来する置換基、カルボキシ基、硫酸エステル基及び硫酸エステル基に由来する置換基よりなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基であることが特に好ましい。アニオン性基としてリンオキソ酸基を導入することにより、たとえば、アルカリ性条件下や酸性条件下においても、繊維状セルロースの分散性をより高めることができ、結果として高強度かつ高透明なシートが得られやすくなる。イオン性置換基としてのカチオン性基としては、たとえばアンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等を挙げることができる。中でもカチオン性基はアンモニウム基であることが好ましい。

【0058】

リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基は、たとえば下記式（1）で表される置換基である。各繊維状セルロースには、下記式（1）で表される置換基が複数種導入されていてもよい。この場合、複数導入される下記式（1）で表される置換基はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0059】

10

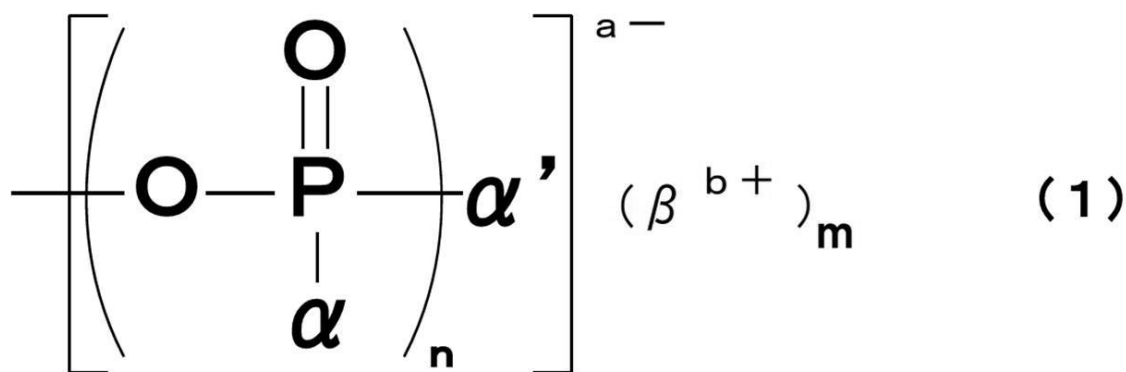
20

30

40

50

【化 1】



【0060】

式(1)中、 a 、 b および n は自然数であり、 m は任意の数である(ただし、 $a = b \times m$ である)。 n 個ある α および α' のうち少なくとも1つは O であり、残りは R 又は OR である。なお、各 α および α' の全てが O であっても構わない。 n 個ある α は全て同じでも、それぞれ異なってもよい。 β^{b+} は有機物又は無機物からなる1価以上の陽イオンである。

【0061】

R は、各々、水素原子、飽和一直鎖状炭化水素基、飽和一分岐鎖状炭化水素基、飽和一環状炭化水素基、不飽和一直鎖状炭化水素基、不飽和一分岐鎖状炭化水素基、不飽和一環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。また、式(1)においては、 n は1であることが好ましい。

【0062】

飽和一直鎖状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又は n -ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和一分岐鎖状炭化水素基としては、 i -プロピル基、又は t -ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和一環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和一直鎖状炭化水素基としては、ビニル基、又はアリル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和一分岐鎖状炭化水素基としては、 i -プロペニル基、又は3-ブテニル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和一環状炭化水素基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられるが、特に限定されない。芳香族基としては、フェニル基、又はナフチル基等が挙げられるが、特に限定されない。

【0063】

また、 R における誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖又は側鎖に対し、カルボキシ基、カルボキシレート基($-\text{COO}^-$)、ヒドロキシ基、アミノ基及びアンモニウム基などの官能基から選択される少なくとも1種類が付加又は置換した状態の官能基が挙げられるが、特に限定されない。また、 R の主鎖を構成する炭素原子数は特に限定されないが、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。 R の主鎖を構成する炭素原子数を上記範囲とすることにより、リンオキソ酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透を容易にし、繊維状セルロースの収率を高めることもできる。なお、式(1)中に R が複数個存在する場合や繊維状セルロースに上記式(1)で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在する R はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

【0064】

β^{b+} は有機物又は無機物からなる1価以上の陽イオンである。有機物からなる1価以上の陽イオンとしては、有機オニウムイオンを挙げることができる。有機オニウムイオンとしては、例えば、有機アンモニウムイオンや有機ホスホニウムイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、例えば、脂肪族アンモニウムイオンや芳香族ア

ンモニウムイオンを挙げることができ、有機ホスホニウムイオンとしては、例えば、脂肪族ホスホニウムイオンや芳香族ホスホニウムイオンを挙げることができる。無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、若しくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、若しくはマグネシウム等の2価金属のイオン、水素イオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。なお、式(1)中に β^{b+} が複数個存在する場合や繊維状セルロースに上記式(1)で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在する β^{b+} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。有機物又は無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、 β^{b+} を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、又はカリウムのイオンが好ましいが、特に限定されない。

10

【0065】

リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基としては、より具体的には、リン酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、リン酸基の塩、亜リン酸基(ホスホン酸基)($-\text{PO}_2\text{H}_2$)、亜リン酸基(ホスホン酸基)の塩が挙げられる。また、リンオキソ酸基又はリンオキソ酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮合した基(例えば、ピロリン酸基)、ホスホン酸が縮合した基(例えば、ポリホスホン酸基)、リン酸エステル基(例えば、モノメチルリン酸基、ポリオキシエチレンアルキルリン酸基)、アルキルホスホン酸基(例えば、メチルホスホン酸基)などであってもよい。

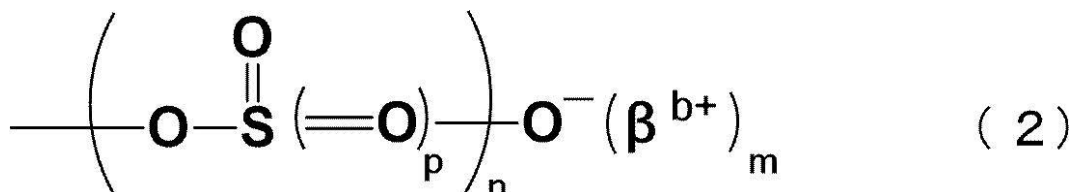
【0066】

また、硫酸エステル基(硫酸エステル基又は硫酸エステル基に由来する置換基)は、例えば下記式(2)で表される置換基である。各繊維状セルロースには、下記式(2)で表される置換基が複数種導入されていてもよい。この場合、複数導入される下記式(2)で表される置換基はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

20

【0067】

【化2】



30

【0068】

上記構造式中、 b および n は自然数であり、 p は0または1であり、 m は任意の数である(ただし、 $1=b \times m$ である)。なお、 n が2以上である場合、複数ある p は同一の数であってもよく、異なる数であってもよい。上記構造式中、 β^{b+} は有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンである。有機物からなる1価以上の陽イオンとしては、有機オニウムイオンを挙げることができる。有機オニウムイオンとしては、例えば、有機アンモニウムイオンや有機ホスホニウムイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、例えば、脂肪族アンモニウムイオンや芳香族アンモニウムイオンを挙げることができる。有機ホスホニウムイオンとしては、例えば、脂肪族ホスホニウムイオンや芳香族ホスホニウムイオンを挙げることができる。無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、若しくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、若しくはマグネシウム等の2価金属のイオン、水素イオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。なお、繊維状セルロースに上記式(2)で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在する β^{b+} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。有機物又は無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、 β^{b+} を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、又はカリウムのイオンが好ましいが、特に限定されない。

40

【0069】

繊維状セルロースに対するイオン性置換基の導入量は、たとえば繊維状セルロース1g

50

(質量)あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.40mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.60mmol/g以上であることが特に好ましい。また、繊維状セルロースに対するイオン性置換基の導入量は、たとえば繊維状セルロース1g(質量)あたり5.20mmol/g以下であることが好ましく、3.65mmol/g以下であることがより好ましく、3.00mmol/g以下であることがさらに好ましく、2.50mmol/g以下であることが一層好ましく、2.00mmol/g以下であることがより一層好ましく、1.50mmol/g以下であることがさらに一層好ましく、1.00mmol/g以下であることが特に好ましい。ここで、単位mmol/gにおける分母は、イオン性置換基の対イオンが水素イオン(H^+)であるときの繊維状セルロースの質量を示す。イオン性置換基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、繊維状セルロースの安定性を高めることが可能となる。

10

【0070】

繊維状セルロースに対するイオン性置換基の導入量は、たとえば中和滴定法により測定することができる。中和滴定法による測定では、得られた繊維状セルロースを含有するスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを加えながらpHの変化を求めることにより、導入量を測定する。

【0071】

図3は、リンオキソ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するリンオキソ酸基の導入量は、たとえば次のように測定される。

20

まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察し、図3の上側部に示すような滴定曲線を得る。図3の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットしており、図3の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対するpHの増分(微分値)(1/mmol)をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分(pHのアルカリ滴下量に対する微分値)が極大となる点が二つ確認される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第1解離酸量と等しくなり、第1終点から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第2解離酸量と等しくなり、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの総解離酸量と等しくなる。そして、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量を滴定対象スラリー中の固形分(g)で除して得られる値が、リンオキソ酸基導入量(mmol/g)となる。なお、単にリンオキソ酸基導入量(またはリンオキソ酸基量)と言った場合は、第1解離酸量のことを表す。

30

40

なお、図3において、滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼び、第1終点から第2終点までの領域を第2領域と呼ぶ。例えば、リンオキソ酸基がリン酸基の場合であって、このリン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上、リンオキソ酸基における弱酸性基量(本明細書では第2解離酸量ともいう)が低下し、第1領域に必要としたアルカリ量と比較して第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、リンオキソ酸基における強酸性基量(本明細書では第1解離酸量ともいう)は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。また、リンオキソ酸基が亜リン酸基の場合は、リンオキソ酸基に弱酸性基が存在しなくなるため、第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなるか、第2領域に必要としたアルカリ量はゼロとなる場合もある。この場合、滴定曲線において、pHの増分が極大となる点は一つとなる。

50

【0072】

なお、上述のリンオキソ酸基導入量 (mmol/g) は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量を示すことから、酸型の繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量（以降、リンオキソ酸基量（酸型）と呼ぶ）を示している。一方で、リンオキソ酸基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量（以降、リンオキソ酸基量（C型））を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

リンオキソ酸基量（C型）＝リンオキソ酸基量（酸型）／ $\{1 + (W - 1) \times A / 1000\}$

A [mmol/g]：繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基由来の総アニオン量（リンオキソ酸基の総解離酸量）

W：陽イオンCの1価あたりの式量（たとえば、Naは23、Alは9）

【0073】

図4は、イオン性置換基としてカルボキシ基を有する繊維状セルロースを含有する分散液に対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。

まず、繊維状セルロースを含有する分散液を強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察し、図4の上側部に示すような滴定曲線を得る。図4の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットしており、図4の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対するpHの増分（微分値）（ $1/\text{mmol}$ ）をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分（pHのアルカリ滴下量に対する微分値）が極大となる点が一つ確認され、この極大点を第1終点と呼ぶ。ここで、図4における滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼ぶ。第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用した分散液中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象の繊維状セルロースを含有する分散液中の固形分 (g) で除すことで、カルボキシ基の導入量 (mmol/g) を算出する。

【0074】

なお、上述のカルボキシ基導入量 (mmol/g) は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量であることから、酸型の繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（酸型）と呼ぶ）を示している。一方で、カルボキシ基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（C型））を求めることができる。すなわち、下記計算式によって算出する。

カルボキシ基量（C型）＝カルボキシ基量（酸型）／ $\{1 + (W - 1) \times (\text{カルボキシ基量（酸型）}) / 1000\}$

W：陽イオンCの1価あたりの式量（たとえば、Naは23、Alは9）

【0075】

滴定法によるイオン性置換基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液1滴の滴下量が多すぎる場合や、滴定間隔が短すぎる場合、本来より低いイオン性置換基量となるなど正確な値が得られないことがある。適切な滴下量、滴定間隔としては、例えば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を5～30秒に10～50μLずつ滴定するなどが望ましい。また、繊維状セルロース含有スラリーに溶解した二酸化炭素の影響を排除するため、例えば、滴定開始の15分前から滴定終了まで、窒素ガスなどの不活性ガスをスラリーに吹き

込みながら測定するなどが望ましい。

【0076】

また、繊維状セルロースに対する硫酸エステル基の導入量は、繊維状セルロースを含むスラリーを凍結乾燥し、さらに粉碎した試料の硫黄量を測定することで算出することができる。具体的には、繊維状セルロースを含むスラリーを凍結乾燥し、さらに粉碎した試料を、密閉容器中で硝酸を用いて加圧加熱分解した後、適宜希釈してICP-OESで硫黄量を測定する。供試した繊維状セルロースの絶乾質量で割り返して算出した値を繊維状セルロースの硫酸エステル基量（単位： mmol/g ）とする。

【0077】

<任意成分>

繊維層には、微細繊維状セルロース以外の任意成分が含まれていてもよい。任意成分としては、例えば、親水性高分子や有機イオン等が挙げられる。親水性高分子は、親水性の含酸素有機化合物（但し、上記セルロース繊維は除く）であることが好ましい。含酸素有機化合物は非繊維状であることが好ましく、このような非繊維状の含酸素有機化合物には、微細繊維状セルロースや熱可塑性樹脂繊維は含まれない。

【0078】

含酸素有機化合物は、親水性の有機化合物であることが好ましい。親水性の含酸素有機化合物は、繊維層の強度、密度及び化学的耐性などを向上させることができる。親水性の含酸素有機化合物は、たとえばSP値が9.0以上であることが好ましい。また、親水性の含酸素有機化合物は、たとえば100mLのイオン交換水に含酸素有機化合物が1g以上溶解するものであることが好ましい。

【0079】

含酸素有機化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、カゼイン、デキストリン、澱粉、変性澱粉、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル化ポリビニルアルコール等）、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸塩類、ポリアクリルアミド、アクリル酸アルキルエステル共重合体、ウレタン系共重合体、セルロース誘導体（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）等の親水性高分子；グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール等の親水性低分子が挙げられる。これらの中でも、繊維層の強度、密度、化学的耐性などを向上させる観点から、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、グリセリン、ソルビトールが好ましく、ポリエチレングリコール及びポリエチレンオキシドから選択される少なくとも1種であることがより好ましく、ポリエチレングリコールであることがさらに好ましい。

【0080】

含酸素有機化合物は、分子量が5万以上800万以下の有機化合物高分子であることが好ましい。含酸素有機化合物の分子量は、10万以上500万以下であることも好ましいが、例えば分子量が1000未満の低分子であってもよい。

【0081】

繊維層に含まれる含酸素有機化合物の含有量は、繊維層に含まれる微細繊維状セルロース100質量部に対して、1質量部以上40質量部以下であることが好ましく、10質量部以上30質量部以下であることがより好ましく、15質量部以上25質量部以下であることがさらに好ましい。含酸素有機化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、高い透明性と耐衝撃性を有する光学部材用積層体を形成することが容易になる。

【0082】

有機イオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオンやテトラアルキルホスホニウムイオンを挙げることができる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、トリブチ

10

20

30

40

50

ルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルエチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオンが挙げられる。テトラアルキルホスホニウムイオンとしては、例えばテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、およびラウリルトリメチルホスホニウムイオンが挙げられる。また、テトラプロピルオニウムイオン、テトラブチルオニウムイオンとして、それぞれテトラ n -プロピルオニウムイオン、テトラ n -ブチルオニウムイオンなども挙げることができる。

10

【0083】

<微細繊維状セルロースの製造方法>

<繊維原料>

微細繊維状セルロースは、セルロースを含む繊維原料から製造される。セルロースを含む繊維原料としては、特に限定されないが、入手しやすく安価である点からパルプを用いることが好ましい。パルプとしては、たとえば木材パルプ、非木材パルプ、および脱墨パルプが挙げられる。木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ（LBKP）、針葉樹クラフトパルプ（NBKP）、サルファイトパルプ（SP）、溶解パルプ（DP）、ソーダパルプ（AP）、未晒しクラフトパルプ（UKP）および酸素漂白クラフトパルプ（OKP）等の化学パルプ、セミケミカルパルプ（SCP）およびケミグラウンドウッドパルプ（CGP）等の半化学パルプ、碎木パルプ（GP）およびサーモメカニカルパルプ（TMP、BCTMP）等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえばコットンリントールおよびコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わらおよびバガス等の非木材系パルプが挙げられる。脱墨パルプとしては、特に限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施態様のパルプは上記の1種を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。上記パルプの中でも、入手のしやすさという観点からは、たとえば木材パルプおよび脱墨パルプが好ましい。また、木材パルプの中でも、セルロース比率が大きく解繊処理時の微細繊維状セルロースの収率が高い観点や、パルプ中のセルロースの分解が小さく軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる観点から、たとえば化学パルプがより好ましく、クラフトパルプ、サルファイトパルプがさらに好ましい。なお、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを用いると粘度が高くなる傾向がある。

20

30

【0084】

セルロースを含む繊維原料としては、たとえばホヤ類に含まれるセルロースや、酢酸菌が生成するバクテリアセルロースを利用することもできる。また、セルロースを含む繊維原料に代えて、キチン、キトサンなどの直鎖型の含窒素多糖高分子が形成する繊維を用いることもできる。

【0085】

イオン性置換基を導入した繊維状セルロースを得るためには、上述したセルロースを含む繊維原料にイオン性置換基を導入するイオン性置換基導入工程、洗浄工程、アルカリ処理工程（中和工程）、解繊処理工程をこの順で有することが好ましく、洗浄工程の代わりに、または洗浄工程に加えて、酸処理工程を有していてもよい。イオン性置換基導入工程としては、リンオキシ酸基導入工程、カルボキシ基導入工程、硫酸エステル基導入工程、ザンテート基導入工程、ホスホン基またはホスフィン基導入工程、およびスルホン基導入工程、カチオン性基導入工程が例示される。以下、それぞれについて説明する。

40

【0086】

<リンオキシ酸基導入工程>

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程を含むことが好ましく、イオン性置換基導入工程としては、例えば、リンオキシ酸基導入工程が挙げられる。リンオキシ酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、リ

50

ンオキソ酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも1種の化合物（以下、「化合物A」ともいう）を、セルロースを含む繊維原料に作用させる工程である。この工程により、リンオキソ酸基導入繊維が得られることとなる。

【0087】

本実施形態に係るリンオキソ酸基導入工程では、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を、尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種（以下、「化合物B」ともいう）の存在下で行ってもよい。一方で、化合物Bが存在しない状態において、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を行ってもよい。

【0088】

化合物Aを化合物Bとの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態、湿潤状態またはスラリー状の繊維原料に対して、化合物Aと化合物Bを混合する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料を用いることが好ましく、特に乾燥状態の繊維原料を用いることが好ましい。繊維原料の形態は、特に限定されないが、たとえば綿状や薄いシート状であることが好ましい。化合物Aおよび化合物Bは、それぞれ粉末状または溶媒に溶解させた溶液状または融点以上まで加熱して溶融させた状態で繊維原料に添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、溶媒に溶解させた溶液状、特に水溶液の状態で添加することが好ましい。また、化合物Aと化合物Bは繊維原料に対して同時に添加してもよく、別々に添加してもよく、混合物として添加してもよい。化合物Aと化合物Bの添加方法としては、特に限定されないが、化合物Aと化合物Bが溶液状の場合は、繊維原料を溶液内に浸漬し吸液させたのちに取り出してもよいし、繊維原料に溶液を滴下してもよい。また、必要量の化合物Aと化合物Bを繊維原料に添加してもよいし、過剰量の化合物Aと化合物Bをそれぞれ繊維原料に添加した後に、圧搾や濾過によって余剰の化合物Aと化合物Bを除去してもよい。

【0089】

本実施態様で使用する化合物Aとしては、リン原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、リン酸もしくはその塩、亜リン酸もしくはその塩、脱水縮合リン酸もしくはその塩、無水リン酸（五酸化二リン）などが挙げられるが特に限定されない。リン酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば100%リン酸（正リン酸）や85%リン酸を使用することができる。亜リン酸としては、99%亜リン酸（ホスホン酸）が挙げられる。脱水縮合リン酸は、リン酸が脱水反応により2分子以上縮合したものであり、例えばピロリン酸、ポリリン酸等を挙げることができる。リン酸塩、亜リン酸塩、脱水縮合リン酸塩としては、リン酸、亜リン酸または脱水縮合リン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。これらのうち、リン酸基の導入効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩または亜リン酸、亜リン酸のナトリウム塩、亜リン酸のカリウム塩、亜リン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素アンモニウム、または亜リン酸、亜リン酸ナトリウムがより好ましい。

【0090】

繊維原料に対する化合物Aの添加量は、特に限定されないが、たとえば化合物Aの添加量をリン原子量に換算した場合において、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量が0.5質量%以上100質量%以下となることが好ましく、1質量%以上50質量%以下となることがより好ましく、2質量%以上30質量%以下となることがさらに好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。一方で、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記上限値以下とすることにより、収率向上の効果とコストのバランスをとることができる。

【0091】

本実施態様で使用する化合物Bは、上述のとおり尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種である。化合物Bとしては、たとえば尿素、ビウレット、1-フェニル尿素、1-ベンジル尿素、1-メチル尿素、および1-エチル尿素などが挙げられる。反応の均一性を向上させる観点から、化合物Bは水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性をさらに向上させる観点からは、化合物Aと化合物Bの両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。

【0092】

繊維原料（絶乾質量）に対する化合物Bの添加量は、特に限定されないが、たとえば1質量%以上500質量%以下であることが好ましく、10質量%以上400質量%以下であることがより好ましく、100質量%以上350質量%以下であることがさらに好ましい。

10

【0093】

セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応においては、化合物Bの他に、たとえばアミド類またはアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、たとえばホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、たとえばメチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、特にトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

【0094】

リンオキソ酸基導入工程においては、繊維原料に化合物A等を添加又は混合した後、当該繊維原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リンオキソ酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上250℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。また、加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、バンド型乾燥装置、ろ過乾燥装置、振動流動乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波乾燥装置を用いることができる。

20

30

【0095】

本実施形態に係る加熱処理においては、たとえば薄いシート状の繊維原料に化合物Aを含浸等の方法により添加した後、加熱する方法や、ニーダー等で繊維原料と化合物Aを混練又は攪拌しながら加熱する方法を採用することができる。これにより、繊維原料における化合物Aの濃度ムラを抑制して、繊維原料に含まれるセルロース繊維表面へより均一にリンオキソ酸基を導入することが可能となる。これは、乾燥に伴い水分子が繊維原料表面に移動する際、溶存する化合物Aが表面張力によって水分子に引き付けられ、同様に繊維原料表面に移動してしまう（すなわち、化合物Aの濃度ムラを生じてしまう）ことを抑制できることに起因するものと考えられる。

【0096】

また、加熱処理に用いる加熱装置は、たとえばスラリーが保持する水分、及び化合物Aと繊維原料中のセルロース等を含む水酸基等との脱水縮合（リン酸エステル化）反応に伴って生じる水分、を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましい。このような加熱装置としては、例えば送風方式のオープン等が挙げられる。装置系内の水分を常に排出することにより、リン酸エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもできる。このため、軸比の高い微細繊維状セルロースを得ることが可能となる。

40

【0097】

加熱処理の時間は、たとえば繊維原料から実質的に水分が除かれてから1秒以上300分以下であることが好ましく、1秒以上1000秒以下であることがより好ましく、10

50

秒以上 800 秒以下であることがさらに好ましい。本実施形態では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、リンオキシ酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

【0098】

リンオキシ酸基導入工程は、少なくとも 1 回行えば良いが、2 回以上繰り返して行うこともできる。2 回以上のリンオキシ酸基導入工程を行うことにより、繊維原料に対して多くのリンオキシ酸基を導入することができる。

【0099】

繊維原料に対するリンオキシ酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース 1 g（質量）あたり 0.10 mmol/g 以上であることが好ましく、0.20 mmol/g 以上であることがより好ましく、0.50 mmol/g 以上であることがさらに好ましく、1.00 mmol/g 以上であることが特に好ましい。また、繊維原料に対するリンオキシ酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース 1 g（質量）あたり 5.20 mmol/g 以下であることが好ましく、3.65 mmol/g 以下であることがより好ましく、3.00 mmol/g 以下であることがさらに好ましい。リンオキシ酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。

【0100】

<カルボキシ基導入工程>

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、例えば、カルボキシ基導入工程を含んでもよい。カルボキシ基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、オゾン酸化やフェントン法による酸化、TEMPO 酸化処理などの酸化処理やカルボン酸由来の基を有する化合物もしくはその誘導体、またはカルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物もしくはその誘導体によって処理することにより行われる。

【0101】

カルボン酸由来の基を有する化合物としては、特に限定されないが、たとえばマレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばカルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては、特に限定されないが、たとえばマレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

【0102】

カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物としては、特に限定されないが、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等のカルボキシ基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が、アルキル基、フェニル基等の置換基により置換されたものが挙げられる。

【0103】

カルボキシ基導入工程において、TEMPO 酸化処理を行う場合には、たとえばその処理を pH が 6 以上 8 以下の条件で行うことが好ましい。このような処理は、中性 TEMPO 酸化処理ともいう。中性 TEMPO 酸化処理は、たとえばリン酸ナトリウム緩衝液（pH = 6.8）に、繊維原料としてパルプと、触媒として TEMPO（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）等のニトロキシラジカル、犠牲試薬として次亜塩素酸ナトリウムを添加することで行うことができる。さらに亜塩素酸ナトリウムを共存させることによって、酸化の過程で発生するアルデヒドを、効率的にカルボキシ基まで酸化することができる。また、TEMPO 酸化処理は、その処理を pH が 10 以上 11 以下の

10

20

30

40

50

条件で行ってもよい。このような処理は、アルカリTEMPO酸化処理ともいう。アルカリTEMPO酸化処理は、たとえば繊維原料としてのパルプに対し、触媒としてTEMPO等のニトロキシラジカルと、共触媒として臭化ナトリウムと、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより行うことができる。

【0104】

繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、置換基の種類によっても変わるが、たとえばTEMPO酸化によりカルボキシ基を導入する場合、微細繊維状セルロース1g（質量）あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.40mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.60mmol/g以上であることが特に好ましい。また、繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、3.65mmol/g以下であることが好ましく、3.00mmol/g以下であることがより好ましく、2.50mmol/g以下であることがさらに好ましく、2.00mmol/g以下であることが一層より好ましく、1.50mmol/g以下であることがより一層さらに好ましく、1.00mmol/g以下であることが特に好ましい。その他、置換基がカルボキシメチル基である場合、カルボキシ基の導入量は、微細繊維状セルロース1g（質量）あたり5.8mmol/g以下であってもよい。カルボキシ基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、繊維状セルロースの安定性を高めることが可能となる。

10

【0105】

<硫酸エステル基導入工程>

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、例えば、硫酸エステル基導入工程を含んでもよい。硫酸エステル基導入工程では、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と硫黄オキソ酸が反応することで、硫酸エステル基を有するセルロース繊維（硫酸エステル基導入繊維）を得ることができる。

20

【0106】

硫酸エステル基導入工程では、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物Aに代えて、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、硫酸エステル基を導入できる化合物から選択される少なくとも1種の化合物（以下、「化合物C」ともいう）を用いる。化合物Cとしては、硫黄原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、硫酸（ホスホン酸）もしくはその塩、亜硫酸もしくはその塩、硫酸アミドなどが挙げられるが特に限定されない。硫酸（ホスホン酸）としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば96%硫酸（濃硫酸）を使用することができる。亜硫酸としては、5%亜硫酸水が挙げられる。硫酸塩又は亜硫酸塩としては、硫酸塩又は亜硫酸塩のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。硫酸アミドとしては、スルファミン酸などを使用することができる。硫酸エステル基導入工程では、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物Bを同様に用いることが好ましい。

30

【0107】

硫酸エステル基導入工程においては、セルロース原料に硫黄オキソ酸、並びに、尿素及び／又は尿素誘導体を含む水溶液を混合した後、当該セルロース原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、硫酸エステル基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、150℃以上であることがさらに好ましい。また、加熱処理温度は、300℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましく、200℃以下であることがさらに好ましい。

40

【0108】

加熱処理工程では、実質的に水分がなくなるまで加熱をすることが好ましい。このため、加熱処理時間は、セルロース原料に含まれる水分量や、硫黄オキソ酸、並びに、尿素及び／又は尿素誘導体を含む水溶液の添加量によって、変動するが、例えば、10秒以上1

50

0000秒以下とすることが好ましい。加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、バンド型乾燥装置、ろ過乾燥装置、振動流動乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波乾燥装置を用いることができる。

【0109】

セルロース原料に対する硫酸エステル基の導入量は、 0.50 mmol/g 以上であることが好ましく、 0.70 mmol/g 以上であることがより好ましく、 1.00 mmol/g 以上であることがさらに好ましい。また、セルロース原料に対する硫酸エステル基の導入量は、 5.00 mmol/g 以下であることが好ましく、 3.00 mmol/g 以下であることがより好ましい。硫酸エステルの導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、繊維状セルロースの安定性を高めることが可能となる。

10

【0110】

<塩素系酸化剤による酸化工程（第二のカルボキシ基導入工程）>

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、塩素系酸化剤による酸化工程を含んでもよい。塩素系酸化剤による酸化工程では、塩素系酸化剤を湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にカルボキシ基が導入される。

【0111】

塩素系酸化剤としては、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、亜塩素酸、亜塩素酸塩、塩素酸、塩素酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、二酸化塩素などが挙げられる。置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点から、塩素系酸化剤は、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素であることが好ましい。塩素系酸化剤を添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。

20

【0112】

塩素系酸化剤による酸化工程における塩素系酸化剤の溶液中濃度は、たとえば有効塩素濃度に換算して、 $1\text{ 質量}\%$ 以上 $1,000\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $5\text{ 質量}\%$ 以上 $500\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $10\text{ 質量}\%$ 以上 $100\text{ 質量}\%$ 以下であることがさらに好ましい。塩素系酸化剤の繊維原料 100 質量部 に対する添加量は、 1 質量部 以上 $100,000\text{ 質量部}$ 以下であることが好ましく、 10 質量部 以上 $10,000\text{ 質量部}$ 以下であることがより好ましく、 100 質量部 以上 $5,000\text{ 質量部}$ 以下であることがさらに好ましい。

30

【0113】

塩素系酸化剤による酸化工程における塩素系酸化剤との反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば 1 分間 以上 $1,000\text{ 分間}$ 以下であることが好ましく、 10 分間 以上 500 分間 以下であることがより好ましく、 20 分間 以上 400 分間 以下であることがさらに好ましい。反応時のpHは、 5 以上 15 以下であることが好ましく、 7 以上 14 以下であることがより好ましく、 9 以上 13 以下であることがさらに好ましい。また、反応開始時、反応中のpHは塩酸や水酸化ナトリウムを適宜添加しながら一定（たとえば、pH 11 ）を保つことが好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

40

【0114】

<ザンテート基導入工程（キサントゲン酸エステル化工程）>

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、ザンテート基導入工程（以下、ザンテート化工程ともいう。）を含んでもよい。ザンテート化工程では、二硫化炭素とアルカリ化合物を、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にザンテート基が導入される。具体的には、二硫化炭素を後述の手法でアルカリセルロース化した繊維原料に対して加え、反応を行う。

50

【0115】

<<アルカリセルロース化>>

繊維原料へのイオン性置換基導入に際しては、繊維原料が含むセルロースにアルカリ溶液を作用させ、セルロースをアルカリセルロース化することが好ましい。この処理により、セルロースの水酸基の一部がイオン解離し、求核性（反応性）を高めることができる。アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが好ましい。アルカリセルロース化は、イオン性置換基の導入と同時に進めてもよいし、その前段として進めてもよいし、両方のタイミングで行ってもよい。

10

【0116】

アルカリセルロース化を始める際の溶液温度は、 0°C 以上 50°C 以下であることが好ましく、 5°C 以上 40°C 以下であることがより好ましく、 10°C 以上 30°C 以下であることがさらに好ましい。

【0117】

アルカリ溶液中のアルカリ濃度としては、モル濃度として 0.01mol/L 以上 4mol/L 以下であることが好ましく、 0.1mol/L 以上 3mol/L 以下であることがより好ましく、 1mol/L 以上 2.5mol/L 以下であることがさらに好ましい。特に、アルカリセルロース化における処理温度が 10°C 未満である場合は、アルカリ濃度は 1mol/L 以上 2mol/L 以下であることが好ましい。

20

【0118】

アルカリセルロース化の処理時間は、1分間以上であることが好ましく、10分間以上であることがより好ましく、30分間以上であることがさらに好ましい。また、アルカリ処理の時間は、6時間以下であることが好ましく、5時間以下であることがより好ましく、4時間以下であることがさらに好ましい。

【0119】

アルカリ溶液の種類、処理温度、濃度、浸漬時間を上述のように調整することで、セルロースの結晶領域へのアルカリ溶液浸透を抑制でき、セルロースⅠ型の結晶構造が維持されやすくなり、微細繊維状セルロースの収率を高めることができる。

30

【0120】

イオン性置換基導入とアルカリセルロース化を同時に行わない場合、アルカリセルロース化はイオン性置換基導入の前段で行われことが好ましい。この場合、アルカリセルロース化処理で得られたアルカリセルロースは、遠心分離や、濾別などの一般的な脱液方法により、固液分離し、水分を除去しておくことが好ましい。これにより、次いで行われるイオン性置換基導入工程での、反応効率が向上する。固液分離後のセルロース繊維濃度は、 5% 以上 50% 以下であることが好ましく、 10% 以上 40% 以下であることがより好ましく、 15% 以上 35% 以下であることがさらに好ましい。

【0121】

<ホスホン基またはホスフィン基導入工程（ホスホアルキル化工程）>

40

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、ホスホン基またはホスフィン基導入工程（ホスホアルキル化工程）を含んでもよい。ホスホアルキル化工程では、必須成分として、反応性基とホスホ基またはホスフィン基とを有する化合物（化合物E_A）、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物Bを、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にホスホン基またはホスフィン基が導入される。

【0122】

反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）などが挙げられる。

化合物E_Aとしては、たとえばビニルホスホン酸、フェニルビニルホスホン酸、フェニ

50

ルビニルホスフィン酸等が挙げられる。置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点から化合物 E_A はビニルホスホン酸であることが好ましい。

さらに任意成分として、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物 B を同様に用いることも好ましく、添加量も前述のようにすることが好ましい。

【0123】

化合物 E_A を添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

【0124】

反応時の温度は、たとえば 50℃ 以上 300℃ 以下であることが好ましく、100℃ 以上 250℃ 以下であることがより好ましく、130℃ 以上 200℃ 以下であることがさらに好ましい。

【0125】

化合物 E_A の繊維原料 100 質量部に対する添加量は、1 質量部以上 100,000 質量部以下であることが好ましく、2 質量部以上 10,000 質量部以下であることがより好ましく、5 質量部以上 1,000 質量部以下であることがさらに好ましい。

【0126】

反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば 1 分間以上 1,000 分間以下であることが好ましく、10 分間以上 500 分間以下であることがより好ましく、20 分間以上 400 分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

【0127】

<スルホン基導入工程（スルホアルキル化工程）>

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、スルホン基導入工程（スルホアルキル化工程）を含んでもよい。スルホアルキル化では、必須成分として、反応性基とスルホン基とを有する化合物（化合物 E_B）と、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物 B を、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にスルホン基が導入される。

【0128】

反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）などが挙げられる。

化合物 E_B としては、2-クロロエタンスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。中でも、置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点から化合物 E_B はビニルスルホン酸ナトリウムであることが好ましい。

さらに任意成分として、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物 B を同様に用いることも好ましく、添加量も前述のようにすることが好ましい。

【0129】

化合物 E_B を添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

【0130】

反応時の温度は、たとえば 50℃ 以上 300℃ 以下であることが好ましく、100℃ 以上 250℃ 以下であることがより好ましく、130℃ 以上 200℃ 以下であることがさらに好ましい。

【0131】

化合物 E_B の繊維原料 100 質量部に対する添加量は、1 質量部以上 100,000 質

10

20

30

40

50

量部以下であることが好ましく、2質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上1,000質量部以下であることがさらに好ましい。

【0132】

反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、10分間以上500分間以下であることがより好ましく、15分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

【0133】

＜カルボキシアルキル化工程（第三のカルボキシ基導入工程）＞

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、カルボキシアルキル化工程を含んでもよい。必須成分として、反応性基とカルボキシ基とを有する化合物（化合物E_c）、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物Bを、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にカルボキシ基が導入される。

10

【0134】

反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）などが挙げられる。

化合物E_cとしては、置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点からモノクロロ酢酸、モノクロロ酢酸ナトリウム、2-クロロプロピオン酸、3-クロロプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸ナトリウム、3-クロロプロピオン酸ナトリウムが好ましい。

20

さらに任意成分として、上述した＜リンオキソ酸基導入工程＞における化合物Bを同様に用いることも好ましく、添加量も前述のようにすることが好ましい。

【0135】

化合物E_cを添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

【0136】

反応時の温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上250℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

30

【0137】

化合物E_cの繊維原料100質量部に対する添加量は、1質量部以上100,000質量部以下であることが好ましく、2質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上1,000質量部以下であることがさらに好ましい。

【0138】

反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、3分間以上500分間以下であることがより好ましく、5分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

40

【0139】

＜カチオン性基導入工程（カチオン化工程）＞

微細繊維状セルロースの製造工程は、イオン性置換基導入工程として、カチオン性基導入工程を含んでもよい。必須成分として、反応性基とカチオン性基とを有する化合物（化合物E_d）、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物Bを、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にカチオン性基が導入される。

【0140】

反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）な

50

どが挙げられる。

カチオン性基としては、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等を挙げることができる。中でもカチオン性基はアンモニウム基であることが好ましい。

化合物E_Dとしては、置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点からグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等が好ましい。

さらに任意成分として、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物Bを同様に用いることも好ましい。添加量も前述のようにすることが好ましい。

【0141】

化合物E_Dを添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

【0142】

反応時の温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上250℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

【0143】

化合物E_Dの繊維原料100質量部に対する添加量は、1質量部以上100,000質量部以下であることが好ましく、2質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上1,000質量部以下であることがさらに好ましい。

【0144】

反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、10分間以上500分間以下であることがより好ましく、20分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

【0145】

<洗浄工程>

本実施形態における微細繊維状セルロースの製造方法においては、必要に応じてイオン性置換基導入繊維に対して洗浄工程を行うことができる。洗浄工程は、たとえば水や有機溶媒によりイオン性置換基導入繊維を洗浄することにより行われる。また、洗浄工程は後述する各工程の後に行われてもよく、各洗浄工程において実施される洗浄回数は、特に限定されない。

【0146】

<アルカリ処理工程>

微細繊維状セルロースを製造する場合、イオン性置換基導入工程と、後述する解繊処理工程との間に、繊維原料に対してアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法としては、特に限定されないが、例えばアルカリ溶液中に、イオン性置換基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

【0147】

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。本実施形態においては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムをアルカリ化合物として用いることが好ましい。また、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水または有機溶媒のいずれであってもよい。中でも、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水、またはアルコールに例示される極性有機溶媒などを含む極性溶媒であることが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であることがより好ましい。アルカリ溶液としては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液が好ましい。

【0148】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば5℃

10

20

30

40

50

以上 80℃以下であることが好ましく、10℃以上 60℃以下であることがより好ましい。アルカリ処理工程におけるイオン性置換基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば 5 分以上 30 分以下であることが好ましく、10 分以上 20 分以下であることがより好ましい。アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえばイオン性置換基導入繊維の絶対乾燥質量に対して 100 質量%以上 10000 質量%以下であることが好ましく、1000 質量%以上 10000 質量%以下であることがより好ましい。

【0149】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の使用量を減らすために、イオン性置換基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、イオン性置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄してもよい。アルカリ処理工程の後であって解繊処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行ったイオン性置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

【0150】

<酸処理工程>

微細繊維状セルロースを製造する場合、イオン性置換基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、繊維原料に対して酸処理を行ってもよい。例えば、イオン性置換基導入工程、酸処理、アルカリ処理及び解繊処理をこの順で行ってもよい。

【0151】

酸処理の方法としては、特に限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中に繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、特に限定されないが、たとえば 10 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以下であることがより好ましい。また、使用する酸性液の pH は、特に限定されないが、たとえば 0 以上 4 以下であることが好ましく、1 以上 3 以下であることがより好ましい。酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸または硫酸を用いることが特に好ましい。

【0152】

酸処理における酸溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば 5℃以上 100℃以下が好ましく、20℃以上 90℃以下がより好ましい。酸処理における酸溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば 5 分以上 120 分以下が好ましく、10 分以上 60 分以下がより好ましい。酸処理における酸溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえば繊維原料の絶対乾燥質量に対して 100 質量%以上 10000 質量%以下であることが好ましく、1000 質量%以上 10000 質量%以下であることがより好ましい。

【0153】

<解繊処理>

イオン性置換基導入繊維を解繊処理工程で解繊処理することにより、微細繊維状セルロースが得られる。解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、特に限定されないが、たとえば高速解繊機、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモミキサー、超音波分散機、またはピーターなどを使用することができる。上記解繊処理装置の中でも、粉碎メディアの影響が少なく、コンタミネーションのおそれが少ない高速解繊機、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザーを用いるのがより好ましい。

【0154】

解繊処理工程においては、たとえばイオン性置換基導入繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、および極性有機溶媒などの有機溶媒から選択される１種または２種以上を使用することができる。極性有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン性極性溶媒等が好ましい。アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン（*M E K*）等が挙げられる。エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド（*D M S O*）、ジメチルホルムアミド（*D M F*）、ジメチルアセトアミド（*D M A c*）、*N*-メチル-２-ピロリジノン（*N M P*）等が挙げられる。

【０１５５】

解繊処理時の微細繊維状セルロースの固形分濃度は適宜設定できる。また、イオン性置換基導入繊維を分散媒に分散させて得たスラリー中には、例えば水素結合性のある尿素などのイオン性置換基導入繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

【０１５６】

（光学部材用積層体の製造方法）

本発明は、下記（*a*）又は（*b*）のいずれかの工程を含む光学部材用積層体の製造方法に関するものでもある。

（*a*）繊維幅が１０００nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を形成する工程の後に、繊維層上に樹脂組成物を塗工する工程。

（*b*）樹脂層を形成する工程の後に、樹脂層上に繊維幅が１０００nm以下の繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液を塗工する工程。

【０１５７】

なお、上記（*a*）及び（*b*）の工程においては、樹脂層を形成する樹脂組成物中に密着助剤が含まれていてもよい。例えば、上記（*a*）の工程においては、密着助剤はイソシアネート化合物及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも１種であることが好ましく、イソシアネート化合物であることがより好ましい。また、上記（*b*）の工程においては、密着助剤はイソシアネート化合物及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも１種であることが好ましく、有機ケイ素化合物であることがより好ましい。

【０１５８】

上記（*a*）の工程は、微細繊維状セルロースを含む繊維層（以下、微細繊維状セルロース含有シートともいう）を形成する工程を含む。微細繊維状セルロース含有シートの製造工程は、微細繊維状セルロース分散液（微細繊維状セルロース含有スラリー）を基材上に塗工する工程又は、微細繊維状セルロース分散液を抄紙する工程を含む。中でも、微細繊維状セルロース含有シートの製造工程は微細繊維状セルロース分散液を基材上に塗工する工程を含むことが好ましい。

【０１５９】

<塗工工程>

塗工工程は、微細繊維状セルロース分散液を基材上に塗工し、これを乾燥して形成された微細繊維状セルロース含有シートを基材から剥離することにより、シートを得る工程である。塗工装置と長尺の基材を用いることで、シートを連続的に生産することができる。塗工する微細繊維状セルロース分散液の濃度は特に限定されないが、０．０５質量％以上５質量％以下が好ましい。

【０１６０】

塗工工程で用いる基材の質は、特に限定されないが、微細繊維状セルロース分散液に対

する濡れ性が高いものの方が乾燥時のシートの収縮等を抑制することができて良いが、乾燥後に形成されたシートが容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂板または金属板が好ましいが、特に限定されない。例えばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜鉛版、銅版、鉄板等の金属板および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を用いることができる。

【0161】

塗工工程において、微細繊維状セルロース分散液の粘度が低く、基材上で展開してしまう場合、所定の厚み、坪量の微細繊維状セルロース含有シートを得るため、基材上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠の質は特に限定されないが、乾燥後に付着するシートの端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂板または金属板を成形したものが好ましいが、特に限定されない。例えばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜鉛版、銅版、鉄板等の金属板および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を成形したものを用いることができる。

【0162】

微細繊維状セルロース分散液を塗工する塗工機としては、例えば、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。厚みをより均一にできることから、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターが好ましい。

【0163】

塗工温度は特に限定されないが、20℃以上45℃以下であることが好ましい。塗工温度が上記下限値以上であれば、微細繊維状セルロース分散液を容易に塗工でき、上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発を抑制できる。

【0164】

塗工工程においては、シートの仕上がり坪量が10g/m²以上100g/m²以下になるように微細繊維状セルロース分散液を塗工することが好ましい。坪量が上記範囲内となるように塗工することで、強度に優れた繊維層が得られる。

【0165】

微細繊維状セルロース含有シートの製造工程は、基材上に塗工した微細繊維状セルロース分散液を乾燥させる工程を含むことが好ましい。乾燥方法としては、特に限定されないが、非接触の乾燥方法でも、シートを拘束しながら乾燥する方法の何れでもよく、これらを組み合わせてもよい。

【0166】

非接触の乾燥方法としては、特に限定されないが、熱風、赤外線、遠赤外線または近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線または近赤外線による乾燥は、赤外線装置、遠赤外線装置または近赤外線装置を用いて行うことができるが、特に限定されない。加熱乾燥法における加熱温度は特に限定されないが、20℃以上150℃以下とすることが好ましく、25℃以上105℃以下とすることがより好ましい。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができ、上記上限値以下であれば、加熱に要するコストの抑制及び微細繊維状セルロースが熱によって変色することを抑制できる。

【0167】

乾燥後に、得られた微細繊維状セルロース含有シートを基材から剥離するが、基材がシートの場合には、微細繊維状セルロース含有シートと基材とを積層したまま巻き取って、微細繊維状セルロース含有シートの使用直前に微細繊維状セルロース含有シートを工程基材から剥離してもよい。

【0168】

<抄紙工程>

微細繊維状セルロース含有シートの製造工程は、微細繊維状セルロース分散液を抄紙する工程を含んでもよい。抄紙工程で抄紙機としては、長網式、円網式、傾斜式等の連続抄紙機、これらを組み合わせた多層抄き合わせ抄紙機等が挙げられる。抄紙工程では、手抄き等公知の抄紙を行ってもよい。

【0169】

抄紙工程では、微細繊維状セルロース分散液をワイヤー上で濾過、脱水して湿紙状態のシートを得た後、プレス、乾燥することでシートを得る。微細繊維状セルロース分散液の濃度は特に限定されないが、0.05質量%以上5質量%以下が好ましい。微細繊維状セルロース分散液を濾過、脱水する場合、濾過時の濾布としては特に限定されないが、微細繊維状セルロースは通過せず、かつ濾過速度が遅くなりすぎないことが重要である。このような濾布としては特に限定されないが、有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしては特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。具体的には孔径0.1 μm 以上20 μm 以下、例えば1 μm のポリテトラフルオロエチレンの多孔膜、孔径0.1 μm 以上20 μm 以下、例えば1 μm のポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられるが、特に限定されない。

【0170】

微細繊維状セルロース分散液からシートを製造する方法としては、特に限定されないが、例えばWO2011/013567に記載の製造装置を用いる方法等が挙げられる。この製造装置は、微細繊維状セルロース分散液を無端ベルトの上面に吐出し、吐出された微細繊維状セルロース分散液から分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させて繊維シートを生成する乾燥セクションとを備えている。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

【0171】

本発明において使用できる脱水方法としては特に限定されないが、紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられ、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、ロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、乾燥方法としては特に限定されないが、紙の製造で用いられている方法が挙げられ、例えば、シリンダードライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどの方法が好ましい。

【0172】

上記（a）の工程は、繊維層を形成する工程の後に、密着助剤を含有する樹脂組成物を塗工する工程を含む。樹脂組成物は、樹脂を含有するものであればよく、さらに密着助剤や溶剤を含有するものであることが好ましい。樹脂組成物を塗工する塗工機としては、例えば、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。

【0173】

塗工後は樹脂を硬化させる工程を設けることが好ましい。硬化工程では、20℃以上150℃以下なるように加熱することが好ましい。

【0174】

上記（b）の工程は、まず樹脂層を形成する工程を含む。樹脂層を形成する工程は、樹脂を含む樹脂組成物から樹脂層を形成することが好ましい。この場合、樹脂組成物には密着助剤が含まれることが好ましい。また、樹脂組成物から樹脂層を形成した後に、樹脂層の少なくとも一方の面に密着助剤希釈溶液を塗工もしくは噴霧してもよい。密着助剤希釈溶液を付与する工程においては、樹脂層を密着助剤希釈溶液に含浸させてもよい。樹脂層を密着助剤希釈溶液に含浸させる場合は、密着助剤希釈溶液の濃度は0.1質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることがより好ましい。また、密着助剤希釈溶液の濃度は20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。密着助剤希釈溶液の濃度を上記範囲内とすることにより、繊維層と樹脂層の密着

性をより効果的に高めることができる。

【0175】

上記（b）の工程では、樹脂層を形成する工程の後に、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（微細繊維状セルロース含有スラリー）を塗工する工程を含む。上記（b）の工程で形成された繊維層は塗工層である。この場合、微細繊維状セルロース分散液の固形分濃度は0.05質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、微細繊維状セルロース分散液の固形分濃度は10質量%以下であることが好ましい。

【0176】

微細繊維状セルロース分散液には、含酸素有機化合物が含有されていることが好ましい。含酸素有機化合物の含有量は、微細繊維状セルロース分散液に含まれる微細繊維状セルロース100質量部に対して、1質量部以上40質量部以下であることが好ましく、10質量部以上30質量部以下であることがより好ましく、15質量部以上25質量部以下であることがより好ましい。

【0177】

微細繊維状セルロース分散液を塗工する工程において、微細繊維状セルロース分散液の粘度が低く樹脂層上で意図せず展開してしまう場合は、所定の厚み、坪量の繊維層を得るため、樹脂層上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠の質は特に限定されないが、乾燥後に付着する繊維層の端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂板または金属板を成形したものが好ましいが、特に限定されない。例えば

【0178】

微細繊維状セルロース分散液を塗工する塗工機としては、例えば、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。厚みをより均一にできることから、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターが好ましい。

【0179】

塗工温度は特に限定されないが、20℃以上45℃以下であることが好ましい。塗工温度が上記下限値以上であれば、微細繊維状セルロース分散液を容易に塗工でき、上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発を抑制できる。

【0180】

塗工工程においては、繊維層の仕上がり坪量が10g/m²以上100g/m²以下になるように微細繊維状セルロース分散液を塗工することが好ましい。坪量が上記範囲内となるように塗工することで、強度に優れた繊維層が得られる。

【0181】

繊維層の製造工程では、樹脂層上に塗工した微細繊維状セルロース分散液を乾燥させる工程を含むことが好ましい。乾燥方法としては、特に限定されないが、非接触の乾燥方法でも、繊維層を拘束しながら乾燥する方法の何れでもよく、これらを組み合わせてもよい。

【0182】

非接触の乾燥方法としては、特に限定されないが、熱風、赤外線、遠赤外線または近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線または近赤外線による乾燥は、赤外線装置、遠赤外線装置または近赤外線装置を用いて行うことができるが、特に限定されない。加熱乾燥法における加熱温度は特に限定されないが、20℃以上120℃以下とすることが好ましく、25℃以上105℃以下とすることがより好ましい。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができ、上記上限値以下であれば、加熱に要

10

20

30

40

50

するコストの抑制及び微細繊維状セルローズが熱によって変色することを抑制できる。

【0183】

上記（b）の工程では、樹脂層の少なくとも一方の面に表面処理を施してもよい。表面処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ放電処理、UV照射処理、電子線照射処理、火炎処理等を施すことができる。

また、上記（b）の工程では、微細凹凸構造を形成する工程を含んでもよい。微細凹凸構造を形成する工程としては、ブラスト加工処理、エンボス加工処理、エッチング処理、コロナ処理、プラズマ放電処理等を挙げることができる。

【0184】

光学部材用積層体の製造方法としては、上述した方法以外に、繊維層上に樹脂層を載置して熱プレスする方法も挙げられる。また、射出成形用の金型内に繊維層を設置して、当該金型内に加熱されて熔融した樹脂を射出して、繊維層に樹脂層を接合させる方法も挙げられる。

【0185】

（他の層を有する光学部材用積層体）

本発明の光学部材用積層体は、さらに無機膜（以下、無機層ともいう）を有していてもよい。無機層は、繊維層側に積層されてもよく、樹脂層側に積層されてもよい。また、無機層は、光学部材用積層体の両側に積層されてもよい。

【0186】

無機層を構成する物質としては、特に限定されないが、例えばアルミニウム、ケイ素、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン；これらの酸化物、炭化物、窒化物、酸化炭化物、酸化窒化物、もしくは酸化炭化窒化物；またはこれらの混合物が挙げられる。高い防湿性が安定に維持できるとの観点からは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化炭化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸化炭化窒化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化炭化アルミニウム、酸化窒化アルミニウム、またはこれらの混合物が好ましい。

【0187】

無機層の形成方法は、特に限定されない。一般に、薄膜を形成する方法は大別して、化学的気相成長法（Chemical Vapor Deposition、CVD）と物理成膜法（Physical Vapor Deposition、PVD）とがあるが、いずれの方法を採用してもよい。CVD法としては、具体的には、プラズマを利用したプラズマCVD、加熱触媒を用いて材料ガスを接触熱分解する触媒化学気相成長法（Catalytic CVD）等が挙げられる。PVD法としては、具体的には、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等が挙げられる。

【0188】

また、無機層の形成方法としては、原子層堆積法（Atomic Layer Deposition、ALD）を採用することもできる。ALD法は、形成しようとする膜を構成する各元素の原料ガスを、層を形成する面に交互に供給することにより、原子層単位で薄膜を形成する方法である。成膜速度が遅いという欠点はあるが、プラズマCVD法以上に、複雑な形状の面でもきれいに覆うことができ、欠陥の少ない薄膜を成膜することが可能であるという利点がある。また、ALD法には、膜厚をナノオーダーで制御することができ、広い面を覆うことが比較的容易である等の利点がある。さらにALD法は、プラズマを用いることにより、反応速度の向上、低温プロセス化、未反応ガスの減少が期待できる。

【0189】

無機層の厚みは、特に限定されないが、例えば、防湿性能の発現を目的とする場合は、5 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、20 nm以上であることがさらに好ましい。無機層の厚みは、透明性、フレキシブル性の観点からは、1000 nm以下であることが好ましく、800 nm以下であることがより好ましく、600 nm以下であることがさらに好ましい。

【0190】

本発明の光学部材用積層体は、他の樹脂層をさらに有していてもよい。これにより、光学部材用積層体の強度をより効果的に向上させることができる。他の樹脂層は、上述した樹脂層の一方の面上であって、繊維層側の面とは反対側の面上に設けることができる。なお、他の樹脂層と、上述した樹脂層は異種の層である。これにより、光学部材用積層体全体における層間密着性を向上させつつ、光学部材用積層体の強度を向上することができる。

【0191】

(用途)

本発明の光学部材用積層体は、高い透明性を有することから、各種光学部材用として好ましく用いられる。さらに、この光学部材用積層体を光学部材に組み込むことで、優れた耐衝撃性を付与することができる。光学部材としては、例えば、レンズ、ディスプレイ、偏光板、視野角補正フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、フォースセンサー、バックシート、カバー又は筐体等を挙げることができる。

【0192】

(光学部材)

本発明は、上述した光学部材用積層体を備える光学部材に関する。すなわち、本発明は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する積層体を備える光学部材に関するものでもある。ここで、光学部材を構成する積層体の好ましい態様は、上述した光学部材用積層体における好ましい態様と同様である。

【0193】

光学部材を構成する際には、上述した光学部材用積層体にさらに他の層を積層してもよい。例えば、光学部材用積層体の樹脂層／繊維層／樹脂層の構成において、樹脂層における繊維層が接していない面側に他の層を積層して光学部材を構成してもよい。他の層としては、例えば、ポリカーボネートフィルムやシクロオレフィンポリマーフィルム、ポリイミドフィルム等を挙げることができる。

【0194】

(レンズ)

本発明は、上述した光学部材用積層体を備えるレンズに関する。すなわち、本発明は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する積層体を備えるレンズに関するものでもある。ここで、レンズを構成する積層体の好ましい態様は、上述した光学部材用積層体における好ましい態様と同様である。

【0195】

本実施形態におけるレンズは、上述した光学部材用積層体を備えるものであるため、優れた耐衝撃性を有している。また、本実施形態におけるレンズは、高い透明性を有しており、視認性にも優れている。

【0196】

レンズのヘーズは、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、0.5%以下がさらに好ましい。ここで、レンズのヘーズは、JIS K 7136:2000に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて測定される値である。なお、レンズのヘーズが上記範囲内であれば、レンズの視認性が良好であると評価できる。

【0197】

レンズの耐衝撃性は、例えば、レンズの中心部に向かって、高さ50cmの位置から1kgの鋼球を自然落下させ、落球試験を行うことで評価できる。落球試験によりレンズに割れやクラックを生じない場合には、レンズは優れた耐衝撃性を有すると評価できる。なお、落球試験に供するレンズは、実施例に記載したように、光学部材用積層体を射出成型により熔融樹脂と一体化させることで得られたものである。

【0198】

また、本実施形態におけるレンズは、耐水性にも優れている。ここで、レンズの耐水性は、レンズの表面の水接触角により評価できる。具体的には、レンズの両表面の水接触角

は75°以上であることが好ましく、80°以上であることがより好ましい。すなわち、レンズにおいて一方の樹脂層（第1の樹脂層）が設けられているレンズ表面と、他方の樹脂層（第2の樹脂層）が設けられているレンズ表面の両方の水接触角が各々上記範囲内であることが好ましい。ここで、レンズの表面の水接触角は、レンズの表面に蒸留水を4μL滴下し、滴下後30秒後の水接触角である。測定には、動的水接触角試験機を用いる。動的水接触角試験機としては、例えば、Fibro社製の1100DATを用いることができる。

【0199】

（ディスプレイ）

本発明は、上述した光学部材用積層体を備えるディスプレイに関する。すなわち、本発明は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層と、繊維層の一方の面に接する樹脂層と、を少なくとも1層ずつ有する積層体を備えるディスプレイに関するものでもある。ここで、ディスプレイを構成する積層体の好ましい態様は、上述した光学部材用積層体における好ましい態様と同様である。

10

【0200】

本実施形態におけるディスプレイは、上述した光学部材用積層体を備えるものであるため、優れた耐衝撃性を有している。

【0201】

また、本実施形態におけるディスプレイは、耐水性にも優れている。ディスプレイの耐水性は、上述した方法で測定することができ、ディスプレイの両表面の水接触角は75°以上であることが好ましく、80°以上であることがより好ましい。

20

【実施例】

【0202】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0203】

<製造例1>

（リン酸化パルプの製造）

30

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分93質量%、坪量208g/m²シート状、離解してJIS P 8121-2:2012に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700mL）を使用した。この原料パルプに対してリンオキソ酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム45質量部、尿素120質量部、水150質量部となるように調製し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを165℃の熱風乾燥機で200秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸化パルプを得た。

【0204】

次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ100g（絶乾質量）に対して10Lのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100μS/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

40

【0205】

次いで、洗浄後のリン酸化パルプに対してアルカリ処理（中和処理）を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプを10Lのイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら1Nの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pHが12以上13以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリーを脱水して、アルカリ処理（中和処理）が施されたリン酸化パルプを得た。

【0206】

50

次いで、中和処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。これにより得られたリン酸化パルプに対しFTIRを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 1230 cm^{-1} 付近にリン酸基の $\text{P}=\text{O}$ に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、得られたリン酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

【0207】

(解繊処理)

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置(株式会社スギノマシン製、スターバースト)で200MPaの圧力にて4回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液(A)を得た。

【0208】

X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3~5nmであった。なお、後述するリンオキソ酸基量の測定方法で測定されるリン酸基量(第1解離酸量)は、 1.45 mmol/g だった。なお、総解離酸量は、 2.45 mmol/g であった。

【0209】

<製造例2>

(亜リン酸化パルプの製造)

リン酸二水素アンモニウムの代わりに亜リン酸(ホスホン酸)33質量部を用いた以外は、製造例1と同様に操作を行い、亜リン酸化パルプを得た。

【0210】

これにより得られた亜リン酸化パルプに対しFTIRを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 1210 cm^{-1} 付近に亜リン酸基の互変異性体であるホスホン酸基の $\text{P}=\text{O}$ に基づく吸収が観察され、パルプに亜リン酸基(ホスホン酸基)が付加されていることが確認された。また、得られた亜リン酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

【0211】

(解繊処理)

得られた亜リン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置(株式会社スギノマシン製、スターバースト)で200MPaの圧力にて4回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液(B)を得た。X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3~5nmであった。なお、後述するリンオキソ酸基量の測定方法で測定される亜リン酸基量(第1解離酸量)は、 1.51 mmol/g であった。なお、総解離酸量は、 1.54 mmol/g であった。

【0212】

<製造例3>

(TEMPO酸化パルプの製造)

原料パルプとして、王子製紙株式会社製の針葉樹クラフトパルプ(未乾燥)を使用した。この原料パルプに対してアルカリTEMPO酸化処理を次のようにして行った。まず、乾燥質量100質量部相当の上記原料パルプと、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)1.6質量部と、臭化ナトリウム10質量部を、水1000質量部に分散させた。次いで、13質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.

10

20

30

40

50

0 g のパルプに対して 3.8 mmol になるように加えて反応を開始した。反応中は 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 10 以上 10.5 以下に保ち、pH に変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

【0213】

次いで、得られた TEMPO 酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、TEMPO 酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、5000 質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0214】

また、得られた TEMPO 酸化パルプを供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

【0215】

(解繊処理)

得られた TEMPO 酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（株式会社スギノマシン製、スターバースト）で 200 MPa の圧力にて 4 回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液 (C) を得た。X 線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3~5 nm であった。なお、後述するカルボキシ基量の測定方法で測定されるカルボキシ基量は、1.30 mmol/g であった。

【0216】

<製造例 4>

(硫酸エステル化パルプの製造)

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分 93 質量%、坪量 245 g/m²シート状、離解して JIS P 8121-2:2012 に準じて測定されるカナダ標準濾水度 (CSF) が 700 ml) を使用した。この原料パルプに対して硫酸エステル化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ 100 質量部（絶乾質量）に、アミド硫酸と尿素の混合水溶液を添加して、アミド硫酸 38 質量部、尿素 120 質量部、水 150 質量部となるように調製し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを 165℃の熱風乾燥機で 19 分間加熱し、パルプ中のセルロースに硫酸基を導入し、硫酸エステル化パルプを得た。

【0217】

次いで、得られた硫酸エステル化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、硫酸エステル化パルプ 100 g（絶乾質量）に対して 10 L のイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0218】

次いで、洗浄後の硫酸エステル化パルプに対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後の硫酸エステル化パルプを 10 L のイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pH が 12 以上 13 以下の硫酸エステル化パルプスラリーを得た。次いで、当該硫酸エステル化パルプスラリーを脱水して、中和処理が施された硫酸エステル化パルプを得た。次いで、中和処理後の硫酸エステル化パルプに対して、上記洗浄処理を行い、硫酸エステル化パルプ（1 回中和済み）を得た。

【0219】

得られた硫酸エステル化パルプに、上記中和処理と、洗浄処理をさらに 4 回繰返して、硫酸エステル化パルプ（5 回中和済み）を得た。

【0220】

(解繊処理)

得られた硫酸エステル化パルプ（５回中和済み）にイオン交換水を添加後、攪拌し、固形分濃度が０．５質量％のスラリーにした。このスラリーを、解繊処理装置（高速回転解繊処理装置 クレアミックス２．２Ｓ エム・テクニク社製）を用いて２１５００回転／分の条件で３０分間解繊処理を行い、繊維幅が３～５ｎｍである微細繊維状セルロース分散液（Ｄ）を得た。なお、後述する硫酸エステル基量の測定方法で測定される硫酸エステル基量は、１．１２ｍｍｏｌ／ｇであった。

【０２２１】

<製造例５>

(次亜塩素酸酸化パルプの製造)

針葉樹晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）を抄き上げたシート（固形分濃度９０質量％）を、ハンドミキサー（大阪ケミカル製、ラボミルサーＰＬＵＳ）を用い、回転数２０００ｒｐｍで１５秒処理して綿状のフラフティングパルプ（固形分濃度９０質量％）にした。次いで、次亜塩素酸ナトリウム・５水和物をイオン交換水に加え、次亜塩素酸ナトリウムの固形分濃度を２２質量％とした水溶液を準備した。綿状のフラフティングパルプ１００質量部に、２２質量％の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を９０００質量部に加え、温浴で３０℃に調整しながら２時間反応させ、カルボキシ基導入パルプを得た。反応中は１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を適宜に加え、ｐＨを１１に維持した。

【０２２２】

次いで、得られたカルボキシ基導入パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、得られたカルボキシ基導入パルプにイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより洗浄を行った。ろ液の電気伝導度が１００μＳ／ｃｍ以下となった時点で、洗浄終点とした。

【０２２３】

また、得られたカルボキシ基導入パルプを供試して、Ｘ線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の２箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

【０２２４】

(解繊処理)

得られたカルボキシ基導入パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が２質量％のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で２００ＭＰａの圧力にて４回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（Ｅ）を得た。

【０２２５】

Ｘ線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、３～５ｎｍであった。なお、後述するカルボキシ基の測定方法で測定されるカルボキシ基量は、０．７０ｍｍｏｌ／ｇであった。

【０２２６】

<製造例６>

(マレイン酸エステル化パルプの製造)

針葉樹晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）を抄き上げたシート（固形分濃度９０質量％）を、ハンドミキサー（大阪ケミカル製、ラボミルサーＰＬＵＳ）を用い、回転数２０００ｒｐｍで１５秒処理して綿状のフラフティングパルプ（固形分濃度９０質量％）にした。オートクレーブに、綿状のフラフティングパルプ１００質量部と無水マレイン酸５０質量部とを充填し、１５０℃で２時間処理して、カルボキシ基導入パルプを得た。

【０２２７】

次いで、得られたカルボキシ基導入パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、得られたカルボキシ基導入パルプにイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより洗浄を行った。ろ

10

20

30

40

50

液の電気伝導度が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0228】

得られたカルボキシ基導入パルプに対し FT-IR を用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 1580 および 1720 cm^{-1} 付近にカルボキシ基に基づく吸収が観察され、マレイン酸エステル化されていることを確認した。また、カルボキシ基導入パルプを供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

【0229】

(解繊処理)

得られたカルボキシ基導入パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で 200 MPa の圧力にて 4 回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（F）を得た。

【0230】

X 線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、 $3 \sim 5 \text{ nm}$ であった。なお、後述するカルボキシ基の測定方法で測定されるカルボキシ基量は、 1.22 mmol/g であった。

【0231】

<製造例 7>

(カルボキシエチル化パルプの製造)

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分 93 質量%、坪量 245 g/m^2 シート状、離解して JIS P 8121-2:2012 に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が 700 ml ）を使用した。

【0232】

この原料パルプ 100 質量部（絶乾質量）に、 12 N NaOH 水溶液を 250 質量部と、2-クロロプロピオン酸 163 質量部、イオン交換水 140 質量部からなる薬液（合計 553 質量部）を加え、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを 165°C の熱風乾燥機で 10 分加熱し、パルプ中のセルロースにカルボキシエチル基（カルボキシ基）を導入し、カルボキシ基導入パルプを得た。

【0233】

次いで、得られたカルボキシ基導入パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、得られたカルボキシ基導入パルプにイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより洗浄を行った。ろ液の電気伝導度が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0234】

次いで、洗浄後のカルボキシ基導入パルプに対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のカルボキシ基導入パルプを 10 L のイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、 pH が 12 以上 13 以下のカルボキシ基導入パルプスラリーを得た。次いで、当該カルボキシ基導入パルプスラリーを脱水および洗浄をして、中和処理が施されたカルボキシ基導入パルプを得た。

【0235】

また、カルボキシ基導入パルプを供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

【0236】

(解繊処理)

得られたカルボキシ基導入パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバース

10

20

30

40

50

ト)で200MPaの圧力にて4回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液(G)を得た。

【0237】

X線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5nmであった。なお、後述のカルボキシ基の測定方法で測定されるカルボキシ基量は、1.41mmol/gであった。

【0238】

<製造例8>

(スルホエチル化パルプの製造)

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ(固形分93質量%、坪量245g/m²シート状、離解してJIS P 8121-2:2012に準じて測定されるカナダ標準濾水度(CSF)が700ml)を使用した。

【0239】

この原料パルプ100質量部(絶乾質量)に、2N NaOH水溶液を180質量部と25質量%濃度のビニルスルホン酸ナトリウム水溶液780質量部からなる薬液(合計960質量部)を加え、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを165℃の熱風乾燥機で16分加熱し、パルプ中のセルロースにスルホエチル基(スルホン基)を導入し、スルホエチル基導入パルプ(スルホン基導入パルプ)を得た。

【0240】

次いで、得られたスルホエチル基導入パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、得られたスルホエチル基導入パルプにイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより洗浄を行った。ろ液の電気伝導度が100μS/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0241】

また、スルホエチル基導入パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、2θ=14°以上17°以下付近と2θ=22°以上23°以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

【0242】

(解繊処理)

得られたスルホエチル基導入パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置(スギノマシン社製、スターバースト)で200MPaの圧力にて4回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液(H)を得た。

【0243】

X線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5nmであった。なお、後述するスルホエチル基の測定方法で測定されるスルホエチル基量は、1.48mmol/gであった。

【0244】

<製造例9>

(カチオン化パルプの製造)

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ(固形分93質量%、坪量245g/m²シート状、離解してJIS P 8121-2:2012に準じて測定されるカナダ標準濾水度(CSF)が700ml)を使用した。

【0245】

この原料パルプ100質量部(絶乾質量)に、1N NaOH水溶液を180質量部とカチオン化剤(カチオマスターG、四日市合成株式会社製、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、純分73.1質量%、含水率20.2質量%)325質量部からなる薬液(合計505質量部)を加え、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パル

10

20

30

40

50

プを165℃の熱風乾燥機で12分加熱し、パルプ中のセルロースにカチオン性基を導入し、カチオン性基導入パルプを得た。

【0246】

次いで、得られたカチオン性基導入パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、得られたカチオン性基導入パルプにイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより洗浄を行った。ろ液の電気伝導度が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0247】

次いで、洗浄後のカチオン性基導入パルプに対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のカチオン性基導入パルプを10Lのイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら1Nの塩酸を少しずつ添加することにより、pHが1以上2以下のカチオン性基導入パルプスラリーを得た。次いで、当該カチオン性基導入パルプスラリーを脱水および洗浄をして、中和処理が施されたカチオン性基導入パルプを得た。

【0248】

X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースI型結晶を有していることが確認された。

【0249】

(解繊処理)

得られたカチオン性基導入パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置(スギノマシン社製、スターバースト)で200MPaの圧力にて4回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液(I)を得た。

【0250】

X線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロースI型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3~5nmであった。なお、後述するカチオン性基の測定方法で測定されるカチオン性基量は、1.45mmol/gであった。

【0251】

<測定>

(リンオキソ酸基量の測定)

微細繊維状セルロースのリンオキソ酸基量(リンオキソ酸化パルプのリンオキソ酸基量と等しい)は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液にイオン交換水を添加して、含有量を0.2質量%とし、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記微細繊維状セルロース含有スラリーに体積で1/10の強酸性イオン交換樹脂(アンバージェット1024;オルガノ株式会社製、コンディショニング済)を加え、1時間振とう処理を行った後、目開き90 μm のメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の微細繊維状セルロース含有スラリーに、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を5秒に10 μL ずつ加えながら、スラリーが示すpHの値の変化を計測することにより行った。なお、滴定開始の15分前から窒素ガスをスラリーに吹き込みながら滴定を行った。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分(pHのアルカリ滴下量に対する微分値)が極大となる点が二つ観測される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ(図3)。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の第1解離酸量と等しくなる。また、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の総解離酸量と等しくなる。なお、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量(mmol)を、滴定対象スラリー中の固形分(

10

20

30

40

50

g) で除した値をリンオキソ酸基量 (第 1 解離酸量) (mmol/g) とした。また、滴定開始から第 2 終点までに必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象スラリー中の固形分 (g) で除した値を総解離酸量 (mmol/g) とした。

【0252】

(カルボキシ基量の測定)

微細繊維状セルロースのカルボキシ基量 (TEMPO 酸化パルプのカルボキシ基量と等しい) は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液にイオン交換水を添加して、含有量を 0.2 質量% とし、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、0.2 質量% の微細繊維状セルロース含有スラリーに体積で 1/10 の強酸性イオン交換樹脂 (アンバージェット 1024; オルガノ株式会社製、コンディショニング済) を加え、1 時間振とう処理を行った後、目開き 90 μm のメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、スラリーが示す pH の値の変化を計測することにより行った。水酸化ナトリウム水溶液を加えながら pH の変化を観察すると、図 4 に示されるような滴定曲線が得られる。図 4 に示されるように、この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定した pH をプロットした曲線において、増分 (pH のアルカリ滴下量に対する微分値) が極大となる点が一つ観測される。この増分の極大点を第 1 終点と呼ぶ。ここで、図 4 における滴定開始から第 1 終点までの領域を第 1 領域と呼ぶ。第 1 領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第 1 領域で必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象の微細繊維状セルロース含有スラリー中の固形分 (g) で除すことで、カルボキシ基の導入量 (mmol/g) を算出した。

なお、上述のカルボキシ基導入量 (mmol/g) は、カルボキシ基の対イオンが水素イオン (H^+) であるときの繊維状セルロースの質量 1 g あたりの置換基量 (以降、カルボキシ基量 (酸型) と呼ぶ) を示している。

【0253】

(硫酸エステル基量・スルホン基量の測定)

微細繊維状セルロースの硫酸エステル基量またはスルホン基量は、凍結乾燥及び粉碎処理後の試料を密閉容器中で硝酸を用いて加圧加熱分解し、適宜希釈して ICP-OES で硫黄量を測定した。供試した微細繊維状セルロースの絶乾質量で割り返して算出した値を微細繊維状セルロースの硫酸エステル基量またはスルホン基量 (mmol/g) とした。

【0254】

(カチオン性基量の測定)

微細繊維状セルロースのカチオン性基量は、微量窒素分析を行い、下記式で計算した値を微細繊維状セルロースのカチオン性基量 (mmol/g) とした。

(カチオン性基量) [mmol/g] = (窒素量) / 14×1000 / (供試したカチオン性基導入微細繊維状セルロース量)

【0255】

<実施例 1>

(ポリビニルアルコールの溶解)

イオン交換水に、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製、ポバール 105、重合度: 500、ケン化度: 98~99 mol%) を 20 質量% になるように加え、95℃ で 1 時間攪拌し、溶解した。以上の手順により、ポリビニルアルコール水溶液を得た。

【0256】

(繊維層の形成)

微細繊維状セルロース分散液 (A)、および上記ポリビニルアルコール水溶液をそれぞれ固形分濃度が 0.6 質量% となるようにイオン交換水で希釈した。次いで、希釈後の微

10

20

30

40

50

細繊維状セルロース分散液 70 質量部に対し、希釈後のポリビニルアルコール水溶液が 30 質量部になるように混合し、混合液を得た。さらに、シートの仕上がり坪量が 140 g/m^2 になるように混合液を計量して、市販の亚克力板上に展開した。なお、所定の坪量となるよう亚克力板上には堰止用の枠（内寸 $250 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 、高さ 5 cm ）を配置した。そのあと 70°C の乾燥機で 24 時間乾燥し、亚克力板から剥離することで、繊維層（微細繊維状セルロース含有層）を形成した。繊維層の厚みは $100 \mu\text{m}$ であった。

【0257】

（樹脂層の形成）

変性ポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学株式会社製、ユビゼータ FPC-2136）15 質量部、トルエン 57 質量部、メチルエチルケトン 28 質量部を混合し、樹脂塗工液を得た。次いで上記樹脂塗工液に密着助剤としてイソシアネート化合物（旭化成ケミカルズ株式会社製、デュラネート TPA-100）を 2.25 質量部添加して混合した。この樹脂塗工液を繊維層の一方の面（亚克力板と接している面）にバーコーターにて塗布した。その後、 100°C で 1 時間加熱して樹脂塗工液を硬化させ、樹脂層（第 1 の樹脂層）を形成した。次いで、繊維層の反対側の面にも同様の手順で樹脂層（第 2 の樹脂層）を形成した。樹脂層の厚みは片面あたり $3 \mu\text{m}$ であった。以上の手順により、繊維層（微細繊維状セルロース含有層）の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体を得た。

【0258】

（レンズの形成）

射出成形試験機（日精樹脂工業社製、NEX140）に、凹部を有する金型を組み合わせ、レンズ形状（サイズ：直径 3 cm の円状、成形厚み 1 mm ）を構成する金型をセットした。金型を組み合わせ得られるレンズ形状の厚み方向の中心面の端部に据え付けたクランプ機構により、光学部材用積層体を金型に対して平行になるように配置した。光学部材用積層体を固定した後、金型を閉じ、金型温度 110°C 、樹脂温度 290°C の条件で、熔融されたポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学社製、ユビゼータ EP）を金型内に注入した（このとき、光学部材用積層体の両面にポリカーボネート樹脂が注入されるようにした）。さらに、金型温度を 60°C に低下させ、ポリカーボネート樹脂を固化させた。上記の手順により、光学部材用積層体が樹脂成分に被包されたレンズを得た。

【0259】

<実施例 2>

実施例 1 の（繊維層の形成）において、希釈後の微細繊維状セルロース（A）の混合量を 40 質量部とし、希釈後のポリビニルアルコール水溶液の混合量を 60 質量部とした以外は実施例 1 と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0260】

<実施例 3>

実施例 1 の（繊維層の形成）において、シートの仕上がり坪量を 280 g/m^2 に変更し、厚みが $200 \mu\text{m}$ の繊維層を得た以外は実施例 1 と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0261】

<実施例 4>

実施例 2 の（繊維層の形成）において、シートの仕上がり坪量を 280 g/m^2 に変更し、厚みが $200 \mu\text{m}$ の繊維層とした以外は実施例 2 と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0262】

<実施例 5>

実施例 1 の（繊維層の形成）において、微細繊維状セルロース分散液（B）を用いた以外は実施例 1 と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0263】

<実施例6>

実施例1において、微細繊維状セルロース分散液（C）を用いた以外は実施例1と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0264】

<実施例7>

実施例1において、微細繊維状セルロース分散液（D）を用いた以外は実施例1と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0265】

<実施例8>

実施例1の（樹脂層の形成）において、密着助剤として、有機ケイ素化合物（シランカップリング剤）であるメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、SILQUEST A-174 SILANE）を、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して1.5質量部添加して混合した以外は実施例1と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0266】

<実施例9>

実施例8の（樹脂層の形成）において、密着助剤として、1,3-ビス（3-メタクリロキシプロピル）テトラメチルジシロキサン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、TSL9706）を用いた以外は実施例8と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0267】

<実施例10>

実施例1の（樹脂層の形成）において、樹脂溶液として、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂溶液（東洋紡社製、ハードレンTD-15B）を用いた。また、（レンズの形成）において、熔融樹脂としてシクロオレフィン系樹脂（日本ゼオン社製、ゼオネックス480R）を用いた。上記以外は実施例1と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0268】

<実施例11>

実施例2の（樹脂層の形成）において、樹脂溶液として、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂溶液（東洋紡社製、ハードレンTD-15B）を用いた。また、（レンズの形成）において、熔融樹脂としてシクロオレフィン系樹脂（日本ゼオン社製、ゼオネックス480R）を用いた。上記以外は実施例2と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0269】

<実施例12>

実施例1において、微細繊維状セルロース分散液（E）を用いた以外は実施例1と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0270】

<実施例13>

実施例1において、微細繊維状セルロース分散液（F）を用いた以外は実施例1と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0271】

<実施例14>

実施例1において、微細繊維状セルロース分散液（G）を用いた以外は実施例1と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0272】

<実施例15>

10

20

30

40

50

実施例 1 において、微細繊維状セルロース分散液（H）を用いた以外は実施例 1 と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0273】

<実施例 16>

実施例 1 において、微細繊維状セルロース分散液（I）を用いた以外は実施例 1 と同様にし、繊維層の両面に樹脂層が積層された光学部材用積層体及びレンズを得た。

【0274】

<比較例 1>

実施例 1 において、（樹脂層の形成）を行わず、繊維層単独のシートを得た。

【0275】

<比較例 2>

実施例 2 において、（樹脂層の形成）を行わず、繊維層単独のシートを得た。

【0276】

<比較例 3>

実施例 1 の（レンズの形成）において、ポリカーボネート樹脂のみで射出成形を行い、レンズを得た。

【0277】

<比較例 4>

実施例 10 の（レンズの形成）において、シクロオレフィン系樹脂のみで射出成形を行い、レンズを得た。

【0278】

<測定>

実施例及び比較例で得た光学部材用積層体を以下の方法にて評価した。

【0279】

[繊維層（セルロース繊維含有層）の厚み]

ウルトラミクロトーム UC-7（JEOL 社製、UC-7）によって、光学部材用積層体の断面を切り出し、当該断面の繊維層の厚みを測定して、測定される値を繊維層の厚みとした。この際、電子顕微鏡、拡大鏡または目視で観察を行った。

【0280】

[樹脂層の厚み]

ウルトラミクロトーム UC-7（JEOL 社製、UC-7）によって、光学部材用積層体の断面を切り出し、当該断面の樹脂層の厚みを測定して、測定される値を樹脂層の厚みとした。この際、電子顕微鏡、拡大鏡または目視で観察を行った。

【0281】

<評価>

[光学部材用積層体の耐水性]

JIS R 3257：1999 に準拠し、動的水接触角試験機（Fibro 株式会社製、1100DAT）を用い、光学部材用積層体両面の表面にイオン交換水を 4 μ L ずつ滴下し、30 秒後の水接触角を測定した。

A：光学部材用積層体両面の接触角が 75° 以上

B：光学部材用積層体の少なくとも一方の面の接触角が 75° 未満

【0282】

[光学部材用積層体の全光線透過率]

JIS K 7361-1：1997 に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて光学部材用積層体の全光線透過率を評価した。

【0283】

[光学部材用積層体のヘーズ]

JIS K 7136 に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて光学部材用積層体のヘーズを評価した。

【0284】

10

20

30

40

50

〔レンズ（光学部材）としたときの視認性〕

実施例及び比較例で得られたレンズについて、J I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0 に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、H M - 1 5 0）を用い、ヘーズを測定した。下記の基準に従って、レンズの視認性を評価した。

A：レンズのヘーズが 0 . 5 % 未満

B：レンズのヘーズが 0 . 5 % 以上 1 . 0 % 未満

C：レンズのヘーズが 1 . 0 % 以上

【 0 2 8 5 】

〔レンズ（光学部材）としたときの耐衝撃性〕

実施例及び比較例で得られたレンズの中心部に向かって、高さ 5 0 c m の位置から 1 k g の鋼球を自然落下させ、落球試験を行った。下記の基準に従って、レンズの耐衝撃性を評価した。

A：レンズに割れやクラックが生じない

B：レンズに割れやクラックが生じる

【 0 2 8 6 】

10

20

30

40

50

【表 1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
繊維層	材質	微細繊維状セルローズ 他成分	リン酸化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール
	配合	微細繊維状セルローズ 他成分	70 30	40 60	70 30	40 60	70 30
	坪量		140	140	280	280	140
	厚み		100	100	200	200	100
	単位		PC	PC	PC	PC	PC
樹脂層	材質	主剤	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物
	配合	密着剤	100	100	100	100	100
	厚み(第1の樹脂層)	主剤	15	15	15	15	15
	厚み(第2の樹脂層)	密着剤	3	3	3	3	3
	厚み(第3の樹脂層)		3	3	3	3	3
光学部材成形時の被包樹脂	耐水性		PC	PC	PC	PC	PC
	ヘーズ		A	A	A	A	A
	全光線透過率		0.3	0.4	0.4	0.4	0.3
	光学部材としての視認性		90.4	90.2	89.9	89.9	90.2
	光学部材としての耐衝撃性		A	A	A	A	A
評価	耐水性		A	A	A	A	A
	ヘーズ		0.3	0.4	0.4	0.4	0.3
	全光線透過率		90.4	90.2	89.9	89.9	90.2
	光学部材としての視認性		A	A	A	A	A
	光学部材としての耐衝撃性		A	A	A	A	A

【 0 2 8 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
繊維層	材質	微細繊維状セルローズ [-]	TEMPO酸化 ポリビニルアルコール	硫酸エステル化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール	リン酸化 ポリビニルアルコール
	他成分	[-]						
	微細繊維状セルローズ 他成分	[質量%]	70	70	70	70	70	40
	配合	[質量%]	30	30	30	30	30	60
	坪量	[g/m ²]	140	140	140	140	140	140
樹脂層	厚み	[μm]	100	100	100	100	100	100
	主剤	[-]	PC	PC	PC	PC	PP	PP
	材質					有機ケイ素化合物 (1,3-ビス(3-メタクリロ キシプロピル)プロパミ ドメチルシラン)	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物
	密着助剤	[-]	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	有機ケイ素化合物 (メタクリロキシプロピル トリメチルシラン)			
	配合	[質量部]	100	100	100	100	100	100
光学部材成形時の被包樹脂	密着助剤	[質量部]	15	15	15	15	15	15
	厚み(第1の樹脂層)	[μm]	3	3	3	3	3	3
	厚み(第2の樹脂層)	[μm]	3	3	3	3	3	3
	耐水性	[-]	PC	PC	PC	PC	COP	COP
	ヘーズ	[%]	A	A	A	A	A	A
評価	全光線透過率	[%]	0.4	0.4	0.5	0.6	0.3	0.3
	光学部材としての recognizability	[%]	90.0	90.1	89.8	89.6	90.1	90.2
	光学部材としての耐衝撃性	[-]	A	A	B	B	A	A
		[-]	A	A	A	A	A	A

【 0 2 8 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例 12		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
	材質	微細繊維状セルローズ 他成分				
繊維層	配合	[質量%]	マレイン酸エステル化 ポリビニルアルコール	カルボキシエチル化 ポリビニルアルコール	スルホエチル化 ポリビニルアルコール	カチオン化 ポリビニルアルコール
	坪量	[質量%]	70	70	70	70
	厚み	[g/m ²]	30	30	30	30
		[μm]	140	140	140	140
樹脂層	材質	[-]	PC	PC	PC	PP
	配合	[-]	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物	イソシアネート化合物
	厚み(第1の樹脂層)	[質量部]	100	100	100	100
	厚み(第2の樹脂層)	[質量部]	15	15	15	15
光学部材成形時の被包樹脂	厚み(第1の樹脂層)	[質量部]	3	3	3	3
	厚み(第2の樹脂層)	[質量部]	3	3	3	3
	耐水性	[-]	PC	PC	PC	PC
	ヘーズ	[-]	A	A	A	A
評価	全光線透過率	[%]	0.6	0.7	0.7	0.6
	光学部材としたときの視認性	[%]	90.0	89.8	89.8	90.2
	光学部材としたときの耐衝撃性	[-]	A	B	B	A
		[-]	A	A	A	A

【 0 2 8 9 】

【表 4】

比較例 1			比較例 2	比較例 3	比較例 4
繊維層	材質	[-]	リン酸化	-	-
	微細繊維状セルローズ	[-]	ポリビニルアルコール	-	-
	他成分	[質量%]	40	-	-
	配合	[質量%]	60	-	-
	坪量	[g/m ²]	140	-	-
樹脂層	厚み	[μm]	100	-	-
	主剤	[-]	-	-	-
	密着助剤	[-]	-	-	-
	配合	[質量部]	-	-	-
	密着助剤	[質量部]	-	-	-
光学部材成形時の被包樹脂	厚み(第1の樹脂層)	[μm]	-	-	-
	厚み(第2の樹脂層)	[μm]	-	-	-
	耐水性	[-]	PC	PC	COP
	ヘーズ	[%]	B	B	-
	全光線透過率	[%]	1.2	1.1	-
評価	光学部材としての視認性	[-]	88.7	88.0	-
	光学部材としての耐衝撃性	[-]	C	A	A
		[-]	B	B	B

【0290】

実施例では、透明性を維持したまま、耐衝撃性に優れたレンズ（光学部材）が得られた。

【符号の説明】

【0291】

- 2
- 繊維層
- 6
- 樹脂層
- 10
- 光学部材用積層体

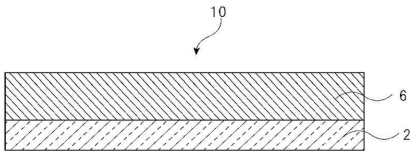
10

20

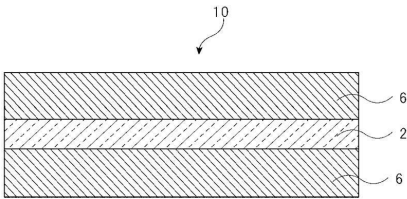
30

40

【図面】
【図 1】

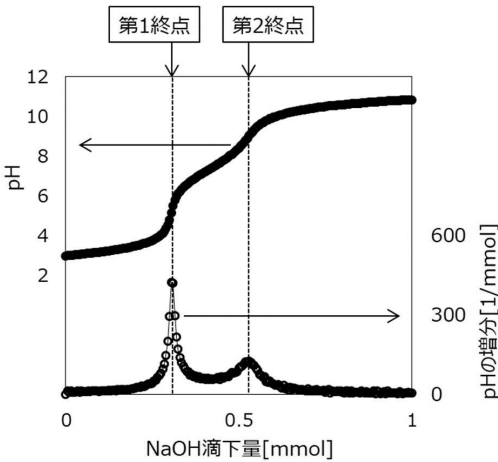


【図 2】

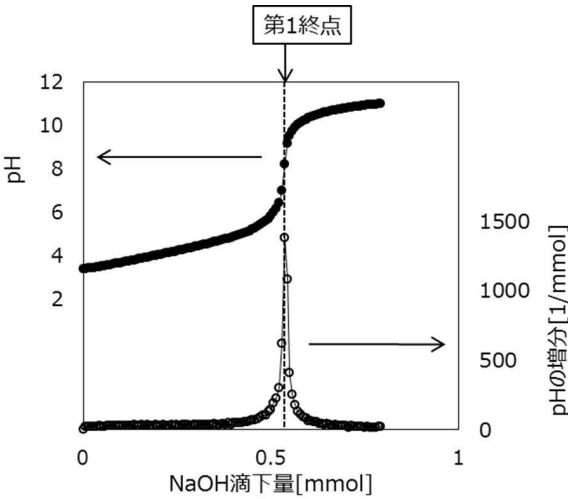


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2017/126432 (WO, A1)
特開2010-077306 (JP, A)
特開2011-046772 (JP, A)
特開2010-023275 (JP, A)
特開2018-176583 (JP, A)
特開2019-019158 (JP, A)
中国特許出願公開第103131202 (CN, A)
米国特許出願公開第2018/0292576 (US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G02B 1/00-3/00
B32B 27/18
C08L 23/00
C08L 45/00