

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6418213号
(P6418213)

(45) 発行日 平成30年11月7日 (2018. 11. 7)

(24) 登録日 平成30年10月19日 (2018. 10. 19)

(51) Int. Cl.	F I
D 2 1 H 11/18 (2006. 01)	D 2 1 H 11/18
D 2 1 H 15/02 (2006. 01)	D 2 1 H 15/02
C O 8 L 1/02 (2006. 01)	C O 8 L 1/02
C O 8 K 3/16 (2006. 01)	C O 8 K 3/16
C O 8 K 5/05 (2006. 01)	C O 8 K 5/05

請求項の数 11 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-181457 (P2016-181457)	(73) 特許権者	000122298
(22) 出願日	平成28年9月16日 (2016. 9. 16)		王子ホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2017-57390 (P2017-57390A)		東京都中央区銀座4丁目7番5号
(43) 公開日	平成29年3月23日 (2017. 3. 23)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	平成29年7月24日 (2017. 7. 24)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2015-183931 (P2015-183931)	(72) 発明者	本間 郁絵
(32) 優先日	平成27年9月17日 (2015. 9. 17)		東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ールディングス株式会社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	嶋岡 隆行
前置審査			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	安田 周史
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細繊維状セルロース含有物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細繊維状セルロースの含有量が5質量%以上であり、粉粒状である微細繊維状セルロース含有物であって、前記微細繊維状セルロースが $0.5 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ のイオン性置換基を有し、

多価金属をさらに有し、

下記試料が以下の条件A及び条件Bを満たす微細繊維状セルロース含有物：

条件A： B型粘度計を用いて3rpm、25℃で測定される粘度が8000mPa・s以上である。

条件B： ヘーズ値が10%以上50%以下である。

但し、前記試料は、前記微細繊維状セルロース含有物を固形分濃度が0.4質量%となるように純水中に添加し、ディスパーザーにて1500rpm、5分の条件で攪拌した試料である。

【請求項 2】

有機溶媒をさらに含む、請求項1に記載の微細繊維状セルロース含有物。

【請求項 3】

有機溶媒がアルコールである、請求項2に記載の微細繊維状セルロース含有物。

【請求項 4】

有機溶媒がイソプロピルアルコールである、請求項2又は3に記載の微細繊維状セルロース含有物。

10

20

【請求項 5】

水をさらに含む、請求項 2 から 4 のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース含有物。

【請求項 6】

酸、及びアルカリから選択される 1 種以上をさらに含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース含有物。

【請求項 7】

イオン性置換基がリン酸基又はカルボキシル基である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース含有物。

【請求項 8】

イオン性置換基がリン酸基である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース含有物。

10

【請求項 9】

微細繊維状セルロースの含有量が、95 質量%以下である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース含有物。

【請求項 10】

平均繊維幅が 1 μm より大きい粗大繊維状セルロースをさらに含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース含有物。

【請求項 11】

前記粗大繊維状セルロースの繊維長さが 10 μm 以上である、請求項 10 に記載の微細繊維状セルロース含有物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微粒子の分散性に優れた微細繊維状セルロース含有物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、石油資源の代替及び環境意識の高まりから、再生産可能な天然繊維を利用した材料が着目されている。天然繊維の中でも、繊維径が 10 ~ 50 μm の繊維状セルロース、特に木材由来の繊維状セルロース（パルプ）は、主に紙製品としてこれまで幅広く使用されてきた。また、繊維状セルロースとしては、繊維径が 1 μm 以下の微細繊維状セルロースも知られている。

30

【0003】

繊維状セルロースの水性懸濁液又は分散液は、通常、繊維状セルロースに対して数倍～数百倍の溶媒を含む。このような水性懸濁液又は分散液をそのままの状態で扱うことは、保存スペースの増大、保存及び輸送コストの増大という問題がある。そのため、セルロース濃縮物を調製することが試みられている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、ナノフィブリルセルロースの水性ゲルを、水と混和する有機溶媒を用いて水性ゲルから水を除去することによって処理する方法が記載されている。この方法は、水性ゲルが分離相として維持し、分離相内にナノフィブリルセルロースを含む物理エンティティを形成するように水性ゲルを有機溶媒に制御された方法で導入し、水を有機溶媒に交換し、物理エンティティを有機溶媒から分離する方法である。特許文献 2 には、未離解バクテリアセルロースを 10 重量%以上 75 重量%未満の範囲で含有することを特徴とするバクテリアセルロース濃縮物が記載されている。

40

【0005】

特許文献 3 には、セルロース繊維、多価金属及び揮発性塩基を含有し、セルロース繊維が平均繊維径が 200 nm 以下で、セルロースのカルボキシル基含有量が 0.1 ~ 2 mmol/g であるセルロース繊維懸濁液が記載されている。特許文献 4 には、アニオン変性セルロースナノファイバーの水性懸濁液の pH を 9 ~ 11 に調整した後に、脱水・乾燥させることを特徴とするアニオン変性セルロースナノファイバーの乾燥固形物の製造方法

50

が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2014-508228号公報

【特許文献2】特開平9-316102号公報

【特許文献3】特開2010-168573号公報

【特許文献4】特開2015-134873号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

上記の通り、特許文献1から4には、セルロース濃縮物の調製について記載がある。しかし、特に微細繊維状セルロースの濃縮物を増粘剤として使用する場合、前記微細繊維状セルロースを含む水性媒体中における微粒子（酸化チタンなど）の分散性の低下が懸念されることに本発明者は注目した。微細繊維状セルロースの濃縮物に関する上記観点からの検討は、これまで十分に行われてはいなかった。

【0008】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。本発明が解決しようとする課題は、微細繊維状セルロースを含む水性媒体中における微粒子の分散性が良好である微細繊維状セルロース含有物を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、微細繊維状セルロース含有物を用いて所定の条件で調製した試料の粘度およびヘーズ値をそれぞれ一定の範囲に制御することによって、前記微細繊維状セルロースを含む水性媒体中における微粒子の分散性を向上させることができることを見出した。さらに本発明者らは、上記の粘度及びヘーズ値は、微細繊維状セルロース含有物の濃縮方法や、微細繊維状セルロースの置換基量などをそれぞれ適切に調節することによって制御できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成したものである。

【0010】

30

即ち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 微細繊維状セルロースの含有量が5質量%以上である微細繊維状セルロース含有物であって、下記試料が以下の条件A及び条件Bを満たす微細繊維状セルロース含有物：
条件A： B型粘度計を用いて3rpm、25で測定される粘度が2800mPa・s以上である。

条件B： ヘーズ値が10%以上50%以下である。

但し、前記試料は、前記微細繊維状セルロース含有物を固形分濃度が0.4質量%となるように純水中に添加し、ディスパーザーにて1500rpm、5分の条件で攪拌した試料である。

(2) 有機溶媒をさらに含む、(1)に記載の微細繊維状セルロース含有物。

40

(3) 有機溶媒がイソプロピルアルコールである、(2)に記載の微細繊維状セルロース含有物。

(4) 水をさらに含む、(2)又は(3)に記載の微細繊維状セルロース含有物。

(5) 前記微細繊維状セルロースがイオン性置換基を有する、(1)から(4)のいずれかに記載の微細繊維状セルロース含有物。

(6) 前記微細繊維状セルロースがリン酸基を有する、(1)から(5)のいずれかに記載の微細繊維状セルロース含有物。

(7) 前記微細繊維状セルロースにおけるリン酸基の量が、0.5mmol/g以上である、(1)から(6)のいずれかに記載の微細繊維状セルロース含有物。

(8) 微細繊維状セルロースの含有量が、95質量%以下である、(1)から(7)の

50

いずれかに記載の微細繊維状セルロース含有物。

(9) 平均繊維幅が $1\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粗大繊維状セルロースをさらに含む、(1) から (8) のいずれかに記載の微細繊維状セルロース含有物。

(10) 前記粗大繊維状セルロースの繊維長さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、(9) に記載の微細繊維状セルロース含有物。

(11) 粉粒状である、(1) から (10) のいずれかに記載の微細繊維状セルロース含有物。

【発明の効果】

【 0011 】

本発明の微細繊維状セルロース含有物は、前記微細繊維状セルロースを含む水性媒体中における微粒子の分散性が良好である。

【図面の簡単な説明】

【 0012 】

【図 1】図 1 は、繊維原料に対する NaOH 滴下量と電気伝導度との関係を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0013 】

「部」および「%」は、特に記載した場合を除き、質量に基づく割合（質量部、質量%）を表す。セルロース等の繊維の質量に関する値は、特に記載した場合を除き、絶乾質量（固形分）に基づく。また数値範囲「 $X \sim Y$ 」は、特に記載した場合を除き、両端の値を含む。「A または / および B」は、特に記載した場合を除き、A と B の少なくとも一方であることを指し、A のみであってもよく、B のみであってもよく、A と B との双方であってもよいことを意味する。

【 0014 】

< 繊維状セルロース原料 >

繊維状セルロースを得るための繊維状セルロース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、木材パルプ、非木材パルプ、脱墨パルプから選ばれる。木材パルプとしては例えば、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）、ソーダパルプ（AP）、未晒しクラフトパルプ（UKP）、酸素漂白クラフトパルプ（OKP）、溶解パルプ（DP）等の化学パルプ等が挙げられる。また、セミケミカルパルプ（SCP）、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）、サーモメカニカルパルプ（TMP、BCTMP）等の機械パルプ、等が挙げられるが、特に限定されない。非木材パルプとしてはコットンリントーやコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わら、バガス等の非木材系パルプ、ホヤや海草等から単離されるセルロース、キチン、キトサン等が挙げられるが、特に限定されない。脱墨パルプとしては古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられるが、特に限定されない。本実施態様のパルプは上記 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、入手のしやすさという点で、セルロースを含む木材パルプ、脱墨パルプが好ましい。木材パルプの中でも化学パルプはセルロース比率が大きいと、繊維微細化（解繊）時の微細繊維状セルロースの収率が高く、また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点で好ましいが、特に限定されない。中でもクラフトパルプ、サルファイトパルプが最も好ましく選択されるが、特に限定されない。この軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを含有するシートは高強度が得られる。

【 0015 】

< イオン性置換基 >

本発明で用いる微細繊維状セルロースは、イオン性置換基を有することが好ましいが、特にこれに限定されない。

イオン性置換基としては、アニオン性置換基又はカチオン性置換基のいずれでもよいが、好ましくはアニオン性置換基である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

繊維状セルロースにアニオン性置換基を導入する方法は、特に限定されないが、例えば、酸化処理、又はセルロース中の官能基と共有結合を形成し得る化合物による処理などが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

酸化処理とは、セルロース中のヒドロキシ基をアルデヒド基やカルボキシ基に変換する処理である。酸化処理としては、例えばTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルラジカル)酸化処理や各種酸化剤(亜塩素酸ナトリウム、オゾンなど)を用いた処理が挙げられる。酸化処理の一例としては、Biomacromolecules 8、2485-2491、2007(Saitoら)に記載されている方法を挙げることが

10

【 0 0 1 8 】

化合物による処理は、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料に、該繊維原料と反応するような化合物を混合することにより、繊維原料に上記置換基を導入することにより実施できる。導入時の反応を促進するため、加熱する方法が特に有効である。置換基の導入における加熱処理温度は特に限定されないが、該繊維原料の熱分解や加水分解等が起こりにくい温度帯であることが好ましい。例えば、セルロースの熱分解温度の観点から、250以下であることが好ましく、セルロースの加水分解を抑える観点から、100~170で加熱処理することが好ましい。

【 0 0 1 9 】

20

繊維原料と反応する化合物としては、微細繊維を得ることができ、かつアニオン性置換基を導入するものである限り、特に限定されない。

アニオン性置換基を導入する場合、繊維原料と反応する化合物としては、例えば、リン酸由来の基を有する化合物、カルボン酸由来の基を有する化合物、硫酸由来の基を有する化合物、スルホン酸由来の基を有する化合物等が挙げられる。取扱いの容易さ、繊維との反応性から、リン酸由来の基、カルボン酸由来の基および硫酸由来の基からなる群より選択される少なくとも1種を有する化合物が好ましい。これらの化合物が繊維とエステルまたは/およびエーテルを形成することがより好ましいが、特に限定されない。

【 0 0 2 0 】

アニオン性置換基導入繊維における置換基の導入量(滴定法による)は特に限定されないが、繊維1g(質量)あたり0.005 α ~0.11 α が好ましく、0.01 α ~0.08 α がより好ましい。置換基の導入量が0.005 α 以上であれば、繊維原料の微細化(解繊)が容易になり、置換基の導入量が0.11 α 以下であれば、繊維の溶解が抑制できる。ただし、 α は繊維材料と反応する化合物が反応しうる官能基、例えばヒドロキシ基やアミノ基が繊維材料1gあたりに含まれる量(単位:mmol/g)である。

30

【 0 0 2 1 】

なお、繊維表面の置換基の導入量(滴定法)の測定は、特に記載した場合を除き、次の方法で行うことができる：

絶乾質量で0.04g程度の固形分を含む微細繊維含有スラリーを分取し、イオン交換水を用いて50g程度に希釈する。この溶液を攪拌しながら、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下した場合の電気伝導度の値の変化を測定し、その値が極小となる時の0.01N水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を、滴定終点における滴下量とする。セルロース表面の置換基量Xは $X(\text{mmol/g}) = 0.01(\text{mol/l}) \times V(\text{ml}) / W(\text{g})$ で表される。ここで、V:0.01N水酸化ナトリウム水溶液の滴下量(ml)、W:微細繊維状セルロース含有スラリーが含む固形分(g)である。

40

【 0 0 2 2 】

伝導度滴定では、アルカリを加えていくと、図1に示した曲線を与える。最初は、急激に電気伝導度が低下する(以下、「第1領域」という)。その後、わずかに伝導度が上昇を始める(以下、「第2領域」という)。さらにその後、伝導度の増分が増加する(以下、「第3領域」という)。なお、第2領域と第3領域の境界点は、伝導度の2回微分値、

50

すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。すなわち、3つの領域が現れる。このうち、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強酸性基量と等しく、第2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弱酸性基量と等しくなる。リン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上弱酸性基が失われ、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、強酸性基量は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致することから、単にリン酸基導入量（またはリン酸基量）、または置換基導入量（または置換基量）と言った場合は、強酸性基量のことを表す。

【0023】

導入される置換基が、リン酸由来の基、カルボン酸由来の基および硫酸由来の基からなる群より選択される少なくとも1種である場合、置換基導入量は、特に限定されないが、 $0.001 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$ とすることができる。 $0.005 \sim 4.0 \text{ mmol/g}$ としてもよく、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ としてもよい。導入される置換基がリン酸基である場合、微細繊維状セルロースにおけるリン酸基の量は、 0.5 mmol/g 以上であることが好ましく、 $0.5 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であることがさらに好ましい。

【0024】

繊維原料と反応するような化合物として、リン酸由来の基を有する化合物を用いる場合、特に限定されないが、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸あるいはこれらの塩またはエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種である。これらの中でも、低コストであり、扱いやすく、また、繊維原料にリン酸基を導入して微細化（解繊）効率をより向上できることから、リン酸基を有する化合物が好ましいが、特に限定されない。

【0025】

リン酸基を有する化合物としては特に限定されないが、リン酸、リン酸のリチウム塩であるリン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸リチウム、ポリリン酸リチウムが挙げられる。更にリン酸のナトリウム塩であるリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムが挙げられる。更にリン酸のカリウム塩であるリン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウムが挙げられる。更にリン酸のアンモニウム塩であるリン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等が挙げられる。

【0026】

これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、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が好ましく、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムがより好ましいが、特に限定されない。

【0027】

また、反応の均一性およびリン酸由来の基の導入効率が高いことから化合物は水溶液として用いることが好ましいが、特に限定されない。化合物の水溶液のpHは特に限定されないが、リン酸基導入の効率が高いことから7以下であることが好ましい。繊維の加水分解を抑える観点からpH3～7が特に好ましいが、特に限定されない。

【0028】

繊維原料と反応するような化合物として、カルボン酸由来の基を有する化合物を用いる場合、特に限定されないが、カルボキシ基を有する化合物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

【0029】

カルボキシ基を有する化合物としては特に限定されないが、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、アコニット酸等トリカルボン酸化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

カルボキシ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、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。

【 0 0 3 1 】

カルボキシ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、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、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。

10

【 0 0 3 2 】

カルボキシ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。例えば、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置換基（例えば、アルキル基、フェニル基等）で置換されたものが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

上記カルボン酸由来の基を有する化合物のうち、工業的に適用しやすく、ガス化しやすいことから、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸が好ましいが、特に限定されない。

【 0 0 3 4 】

繊維原料と反応するような化合物として、硫酸由来の基を有する化合物を用いる場合、特に限定されないが、無水硫酸、硫酸ならびにこれらの塩およびエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種である。これらの中でも、低コストであり、また、繊維原料に硫酸基を導入して微細化（解繊）効率をより向上できることから、硫酸が好ましいが、特に限定されない。

20

【 0 0 3 5 】

カチオン性置換基を導入する場合、繊維原料と反応する化合物としては、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩由来の基を有する化合物が挙げられる。具体的には一級アンモニウム塩、二級アンモニウム塩、三級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩などのアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムを含む基を有する化合物が挙げられる。取扱いの容易さ、繊維との反応性から、4級アンモニウム塩由来の基、およびホスホニウム塩由来の基が挙げられる。カチオン性置換基の導入量の測定は、たとえば元素分析等を用いて行うことができる。

30

【 0 0 3 6 】

本実施形態においては、例えば繊維原料にカチオン化剤およびアルカリ化合物を添加して反応させることにより、繊維原料にカチオン性置換基を導入することができる。カチオン化剤としては、4級アンモニウム基と、セルロースのヒドロキシ基と反応する基とを有するものを用いることができる。セルロースのヒドロキシ基と反応する基としては、エポキシ基、ハロヒドリンの構造を有する官能基、ビニル基、ハロゲン基等が挙げられる。

カチオン化剤の具体例としては、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などのグリシジルトリアルキルアンモニウムハライド或いはそのハロヒドリン型の化合物が挙げられる。

40

【 0 0 3 7 】

カチオン化工程に使用するアルカリ化合物は、カチオン化反応の促進に寄与するものである。アルカリ化合物は、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。

【 0 0 3 8 】

無機アルカリ化合物としては、アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩またはアルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属のリン酸塩またはアルカリ土類金属のリン酸塩が挙げられる。

50

アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化カルシウムが挙げられる。

アルカリ金属の炭酸塩としては炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが挙げられる。アルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

アルカリ金属のリン酸塩としては、リン酸リチウム、リン酸カリウム、リン酸3ナトリウム、リン酸水素2ナトリウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属のリン酸塩としては、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウムなどが挙げられる。

【0039】

有機アルカリ化合物としては、アンモニア、脂肪族アミン、芳香族アミン、脂肪族アンモニウム、芳香族アンモニウム、複素環式化合物およびその水酸化物、炭酸塩、リン酸塩等が挙げられ、例えば、以下のものが挙げられる。

アンモニア、ヒドラジン、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン；

シクロヘキシルアミン、アニリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピ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、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド；

ピリジン、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン；

炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸水素2アンモニウム等。

上記アルカリ化合物は1種単独でもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

【0040】

上記アルカリ化合物の中でも、カチオン化反応がより起こりやすくなり、且つ、低コストであることから、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。アルカリ化合物の量はアルカリ化合物の種類に応じて異なるが、例えば、パルプ絶乾質量に対して1～10質量%の範囲内とされる。

【0041】

カチオン化剤およびアルカリ化合物は、パルプに容易に添加できることから、溶液化することが好ましい。溶液化する場合に使用する溶媒としては水または有機溶媒のいずれであってもよいが、極性溶媒（水、アルコール等の極性有機溶媒）が好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒がより好ましい。

【0042】

本製造方法では、カチオン化反応開始時のパルプ絶乾質量1gあたりの溶媒物質量を5～150mmolにすることが好ましい。該溶媒の物質量は、5～80mmolにすることがより好ましく、5～60mmolにすることがさらに好ましい。カチオン化反応時のパルプの含有量を前記範囲にするためには、例えば、含有量が高い（すなわち、水分が少ない）パルプを用いればよい。また、カチオン化剤およびアルカリ化合物の溶液に含まれる溶媒量を少なくすることが好ましい。

【0043】

カチオン化工程における反応温度は、20～200の範囲内であることが好ましく、40～100の範囲内であることがより好ましい。反応温度が前記下限値以上であれば、十分な反応性が得られ、前記上限値以下であれば、反応を容易に制御できる。また、反応後のパルプの着色を抑える効果もある。カチオン化反応の時間は、パルプやカチオン化剤の種類、パルプ含有量、反応温度等によって異なるが、通常、0.5～3時間の範囲内である。

【0044】

カチオン化反応は密閉系で行ってもよいし、開放系で行っても構わない。また、反応中に溶媒を蒸散させ、反応終了時のパルプ絶乾質量1gあたりの溶媒物質量が反応開始時に比べて低くなっても構わない。

【 0 0 4 5 】

繊維原料にイオン性置換基を導入することにより溶液中における繊維の分散性が向上し、解繊効率を高めることができる。

【 0 0 4 6 】

< 繊維状セルロースの微細化処理 >

微細繊維状セルローススラリーは、繊維状セルロースを微細化（解繊）処理に供することによって製造することができる。

【 0 0 4 7 】

微細化処理に際し、繊維状セルロースは溶媒に分散される。

溶媒の具体例としては、水、有機溶媒単独、並びに水と有機溶媒との混合物を挙げることができる。有機溶媒としては、意図した比誘電率を確保できる限り特に限定されない。例えば、アルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）等が挙げられる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-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、エチレングリコール、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等が挙げられる。エーテル類としては、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、エチレングリコールモノt-ブチルエーテル等が挙げられる。有機溶媒は、1種のみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。上記の中でも好ましくは、溶媒は水である。

10

20

【 0 0 4 8 】

溶媒中の繊維状セルロースの分散濃度は、0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。分散濃度が0.1質量%以上であれば、解繊処理の効率が向上し、20質量%以下であれば、解繊処理装置内での閉塞を防止できるからである。

【 0 0 4 9 】

解繊処理装置としては特に限定されない。例えば、高速解繊機、グラインダー（石臼型粉砕機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、クレアミックス、高圧衝突型粉砕機、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が挙げられる。また、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、ピーター等、湿式粉砕する装置等を適宜使用することができる。

30

【 0 0 5 0 】

微細化処理により、微細繊維状セルローススラリーが得られる。得られる微細繊維状セルロースの平均繊維幅は特に限定されないが、例えば1～1000nmとすることができ、好ましくは2～1000nm、より好ましくは2～500nm、さらに好ましくは3～100nmである。微細繊維の平均繊維幅が1nm以上であると、分子の水への溶解が抑えられるため、微細繊維としての物性（強度や剛性、寸法安定性）が十分に発現される。一方、平均繊維幅が1000nm以下であれば、微細繊維としての特長（高透明、高弾性率、低線膨張係数、フレキシブル性）が発揮されやすくなる。なお、微細繊維状セルロースは、たとえば繊維幅が1000nm以下である単繊維状のセルロースである。

40

【 0 0 5 1 】

また、微細繊維状セルロース分散液は、繊維幅が1000nm（1μm）を超える繊維状セルロース（粗大繊維状セルロースとも言う）を含んでいてもよい。粗大繊維状セルロースの繊維幅は1μmより大きければ特に限定されないが、好ましくは5μm以上であり、より好ましくは10μm以上である。なお、粗大繊維状セルロースは、繊維幅が1000nmを超える繊維状セルロースであって、その表面に幅1000nm以下の枝状部を有するものを含む。

【 0 0 5 2 】

平均繊維幅の測定は以下のようにして行う。濃度0.05～0.1質量%の微細繊維含

50

有スラリーを調製し、該スラリーを親水化处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。幅広の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。構成する繊維の幅に応じて1000倍、5000倍、10000倍、20000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。

【0053】

(1) 観察画像内の任意箇所一本の直線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。

10

上記条件を満足する観察画像に対し、直線X、直線Yと交錯する繊維の幅を目視で読み取る。こうして少なくとも重なっていない表面部分の画像を3組以上観察し、各々の画像に対して、直線X、直線Yと交錯する繊維の幅を読み取る。このように少なくとも20本 $\times$ 2 $\times$ 3=120本の繊維幅を読み取る。平均繊維幅とはこのように読み取った繊維幅の平均値である。

【0054】

微細繊維状セルロースの繊維長さは特に限定されないが、0.1 μ m以上が好ましい。繊維長が0.1 μ m以上であれば、後述のシートを製造した際、シートの引裂強度が十分である点で好ましい。繊維長は、TEMやSEM、AFMの画像解析より求めることができる。上記繊維長さは、微細繊維の30質量%以上を占める繊維長である。

20

また、上記した粗大繊維状セルロースの繊維長さは特に限定されないが、10 μ m以上が好ましい。

【0055】

繊維の軸比(繊維長/繊維幅)は特に限定されないが、20~10000の範囲であることが好ましい。軸比が20以上であれば微細繊維含有シートを形成しやすい点で好ましい。軸比が10000以下であればスラリー粘度が低くなる点で好ましい。

【0056】

微細化处理により、微細繊維状セルローススラリーが得られる。ここでの微細繊維状セルロースの濃度は、例えば0.1~20質量%であり、0.2~10質量%でもよく、0.5~10質量%でもよい。

30

【0057】

<脱水>

上記で得られた微細繊維状セルローススラリーを、脱水処理に供することにより、本発明による微細繊維状セルロースの含有量が5質量%以上である微細繊維状セルロース含有物を調製することができる。即ち、本発明によれば、微細繊維状セルロースを含む希釈液をゲル化させる工程、上記で得られたゲル化物から微細繊維状セルロースを含む濃縮物を得る工程、及び上記濃縮物を加熱する工程を含む、本発明の微細繊維状セルロース含有物の製造方法も提供される。

【0058】

上記のゲル化の工程は、微細繊維状セルロースを含む希釈液に、濃縮剤又は溶媒を添加することにより行うことができるが特に限定されない。ゲル化物から微細繊維状セルロースを含む濃縮物を得る工程は、ゲル化物をろ過後、圧搾することにより行うことができるが、特に限定されない。濃縮物を加熱する工程は、オープン等で加熱することにより行うことができるが、特に限定されない。

40

【0059】

脱水処理の方法としては、特に限定されないが、例えば、以下の方法を挙げることができる。

(1) 微細繊維状セルロースを含む希釈液に、濃縮剤を添加してゲル化させ、ろ過後、圧搾して濃縮物を得る。上記濃縮物を酸で処理し、次いでアルカリで処理して濃縮物を得る。上記濃縮物に溶媒を添加してろ過して濃縮物を得て、得られた濃縮物をオープン等で加

50

熱することにより、本発明の微細繊維状セルロース含有物を得ることができる。

【0060】

(2) 微細繊維状セルロースを含む希釈液に、濃縮剤を添加してゲル化させ、ろ過後、圧搾して濃縮物を得る。得られた濃縮物をオープン等で加熱することにより、本発明の微細繊維状セルロース含有物を得ることができる。

【0061】

(3) 微細繊維状セルロースを含む希釈液に、濃縮剤を添加してゲル化させ、ろ過後、圧搾して濃縮物を得る。上記濃縮物をアルカリで処理して濃縮物を得る。上記濃縮物に溶媒を添加してろ過して濃縮物を得る。溶媒を添加してろ過して濃縮物を得る工程は2回以上行ってもよい。得られた濃縮物をオープン等で加熱することにより、本発明の微細繊維状セルロース含有物を得ることができる。

10

【0062】

(4) 微細繊維状セルロースを含む希釈液に、溶媒を添加してゲル化させ、ろ過により残渣を得る。この残渣に再度溶媒を添加し、ろ過により残渣を得る。微粒子の分散性を向上させる観点からは、たとえば上記した溶媒の添加及びろ過の操作を2回以上行うことが好ましく、3回以上行うことがより好ましい。得られたろ過残渣をオープン等で加熱することにより、本発明の微細繊維状セルロース含有物を得ることができる。

【0063】

上記の濃縮剤としては、酸、アルカリ、多価金属の塩、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン性高分子凝集剤、アニオン性高分子凝集剤などが挙げられる。中でも、濃縮剤は多価金属の塩であることが好ましい。多価金属の塩の具体例については本明細書中後記する。

20

【0064】

濃縮剤を添加した後に濾過処理を行うことが好ましいが、特に限定されない。また、濾過処理工程の後に、圧縮工程を行なうことが好ましいが、特に限定されない。圧縮工程を設けることにより、濃縮物中の水分の含有量を好ましい範囲に調節することができる。

圧搾する装置としては、ベルトプレス、スクリーブプレス、フィルタープレスなど一般的なプレス装置を用いることができ、装置は特に限定されない。

使用する濾材は特に限定されないが、ステンレス製、ろ紙、ポリプロピレン製、ナイロン製、ポリエチレン製、ポリエステル製などが使用できる。酸を使用することもあるため、ポリプロピレン製が好ましい。

30

ろ材の通気度は低いほど歩留りが高まるため、 $30\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下、より好ましくは $10\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以下である。

圧搾工程に供する原料の濃度が低いと、脱水ろ液の増加や脱水工程の長時間化が起こるため、 0.5% 以上、よりこのましくは 1% 以上、さらに好ましくは 2% 以上である。

圧搾時の圧力は 0.2 MPa 以上、より好ましくは 0.4 MPa 以上である。

【0065】

上記で得た濃縮物を、酸で処理する工程、及び/又はアルカリで処理する工程を設けることもできる。酸で処理する工程は、上記の濾過処理工程の前後に設けられることが好ましく、濾過処理工程の後の設けられることが好ましい。

40

【0066】

酸で処理する工程で使用する酸については、本明細書中後記する。具体的には、上述した工程で得られた濃縮物を、酸を含有する酸性液に浸漬することが好ましい。使用する酸性液の濃度は特に限定されないが、 $10\text{ 質量}\%$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\text{ 質量}\%$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ 質量}\%$ 以下である。酸性液の濃度を上記範囲とすることにより、セルロースの分解による劣化を抑制することができる。

【0067】

アルカリで処理する工程で使用するアルカリについては、本明細書中後記する。具体的には、上述した工程で得られた濃縮物又は、酸で処理した濃縮物を、アルカリを含有するアルカリ性液に浸漬することが好ましい。使用するアルカリ性液の濃度は特に限定され

50

ないが、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。アルカリ性液の濃度を上記範囲とすることにより、セルロースの分解による劣化を抑制することができる。

【0068】

上記の酸で処理する工程、及びアルカリで処理する工程の後には、濾過を行うことが好ましい。この濾過処理工程では、さらに圧縮工程を行ってもよい。

【0069】

本発明では、さらに乾燥工程を設けてもよい。乾燥工程は、オープン乾燥工程であることが好ましく、例えば、30～70に設定をしたオープンで、1～60分間乾燥を行うことが好ましい。

10

【0070】

<微細繊維状セルロース含有物>

本発明の微細繊維状セルロース含有物は、微細繊維状セルロースの含有量が5質量%以上である微細繊維状セルロース含有物であって、下記試料が以下の条件A及び条件Bを満たす微細繊維状セルロース含有物である。

条件A： B型粘度計を用いて3rpm、25で測定される粘度が2800mPa・s以上である。

条件B： ヘーズ値が10%以上50%以下である。

但し、前記試料は、前記微細繊維状セルロース含有物を固形分濃度が0.4質量%となるように純水中に添加し、ディスペンサーにて1500rpm、5分の条件で攪拌した試料である。

20

【0071】

本発明においては、微細繊維状セルロースの含有量は5質量%以上であればよく、上限は特に限定されないが、好ましくは、微細繊維状セルロースの含有量は95質量%以下である。微細繊維状セルロースの含有量は、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは15質量%以上であり、さらに好ましくは20質量%以上である。微細繊維状セルロースの含有量は、30質量%以上でもよく、40質量%以上でもよく、50質量%以上でもよく、60質量%以上でもよい。

【0072】

本発明の微細繊維状セルロース含有物を固形分濃度が0.4質量%となるように純水中に添加し、ディスペンサーにて1500rpm、5分の条件で攪拌した試料について、B型粘度計を用いて3rpm、25で測定される粘度は2800mPa・s以上である。粘度の上限は特に限定されないが、好ましくは3000mPa・s以下、より好ましくは2500mPa・s以下、より好ましくは2200mPa・s以下、より好ましくは2100mPa・s以下、さらに好ましくは2000mPa・s以下である。上記粘度は、3000mPa・s以上でもよく、5000mPa・s以上でもよく、8000Pa・s以上でもよく、10000mPa・s以上でもよい。

30

ディスペンサーとしては、一般的な分散機であれば特に限定されないが、ホモミキサーやスリーワンモータなどの攪拌機を使用する。後述するヘーズの測定においても同様である。

40

【0073】

本発明の微細繊維状セルロース含有物を固形分濃度が0.4質量%となるように純水中に添加し、ディスペンサーにて1500rpm、5分の条件で攪拌した試料のヘーズ値は10%以上50%以下である。上記のヘーズ値の下限値は、好ましくは12%以上であり、より好ましくは14%以上であり、さらに好ましくは15%以上であるが特に限定されない。上記のヘーズ値の上限値は、好ましくは45%以下であり、より好ましくは40%以下であり、さらに好ましくは35%以下であり、さらに好ましくは30%以下であるが、特に限定されない。

【0074】

本発明は、微細繊維状セルロース含有物を用いて所定の条件で調製した試料が、上記の

50

条件 A 及び条件 B の両方を満たすように制御することを特徴とする。これにより、微細繊維状セルロースを含む水性媒体中における微粒子の分散性を向上させることに成功した。

【 0 0 7 5 】

上記の脱水処理において、溶媒として有機溶媒を使用した場合には、上記処理により得られる本発明の微細繊維状セルロース含有物は、有機溶媒をさらに含む場合がある。また、溶媒として水を使用した場合には、上記処理により得られる本発明の微細繊維状セルロース含有物は、水をさらに含む場合がある。

【 0 0 7 6 】

脱水処理において使用する溶媒としては、有機溶媒、又は有機溶媒と水との混合物を挙げることができる。有機溶媒としては、例えば、アルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、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) 等が挙げられる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、t - 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、エチレングリコール、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等が挙げられる。エーテル類としては、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、エチレングリコールモノ t - ブチルエーテル等が挙げられる。有機溶媒は、1 種のみ用いてもよく、2 種以上用いてもよい。上記の中でも、溶媒は、好ましくは、アルコール類、又はアルコール類と水との混合物である。溶媒はさらに好ましくは、イソプロピルアルコール、又はイソプロピルアルコールと水との混合物である。

【 0 0 7 7 】

本発明の微細繊維状セルロース含有物が、アルコール類と水とを含む場合、アルコール類と水との含有量の質量比率は、好ましくは、1 / 5 ~ 5 / 1 であり、より好ましくは、1 / 3 ~ 1 / 1 であるが、特に限定されない。上記のアルコール類は、好ましくはイソプロピルアルコールである。

【 0 0 7 8 】

上記の脱水処理において、濃縮剤を使用した場合には、上記処理により得られる本発明の微細繊維状セルロース含有物は、濃縮剤をさらに含む場合がある。

濃縮剤としては、多価金属の塩、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン性高分子凝集剤、アニオン性高分子凝集剤などが挙げられるが、特に限定されない。濃縮剤として多価金属の塩を使用した場合には、本発明の微細繊維状セルロース含有物は、多価金属をさらに含み得る。多価金属としては、アルミニウム、カルシウム、又はマグネシウムなどが挙げられるが、特に限定されない。多価金属の塩としては、硫酸アルミニウム (硫酸バンド)、ポリ塩化アルミニウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどが挙げられるが、特に限定されない。

【 0 0 7 9 】

本発明の微細繊維状セルロース含有物が、多価金属を含む場合、その含有量は、特に限定されないが、好ましくは 5 p p m 以上 1 0 0 0 p p m 以下であり、より好ましくは、1 0 p p m 以上 1 0 0 p p m 以下である。なお、微細繊維状セルロース含有物において、多価金属の含有量を 5 p p m 未満とすることもでき、多価金属を含まない態様を採用することも可能である。

【 0 0 8 0 】

上記の脱水処理において、酸を使用した場合には、上記処理により得られる本発明の微細繊維状セルロース含有物は、酸をさらに含む場合がある。

酸としては、例えば、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、例えば、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、例えば、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、例えば、ギ酸、酢

10

20

30

40

50

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。

【0081】

本発明の微細繊維状セルロース含有物が酸を含む場合、その含有量は、特に限定されないが、微細繊維状セルロースの質量に対して0.01質量%以上0.14質量%以下であることが好ましい。なお、微細繊維状セルロース含有物において、酸の含有量を0.01質量%未満とすることもでき、酸を含まない態様を採用することも可能である。

【0082】

上記の脱水処理において、アルカリを使用した場合には、上記処理により得られる本発明の微細繊維状セルロース含有物は、アルカリをさらに含む場合がある。

アルカリとしては、無機アルカリ又は有機アルカリのいずれでもよい。

無機アルカリとしては、例えば、以下のものが挙げられるが、特に限定されない。水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム。

有機アルカリとしては、例えば、以下のものが挙げられるが、特に限定されない。

アンモニア、ヒドラジン、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン；

シクロヘキシルアミン、アニリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピ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、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド；

ピリジン、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン等。

【0083】

本発明の微細繊維状セルロース含有物がアルカリを含む場合、その含有量は、特に限定されないが、微細繊維状セルロースの質量に対して0.01質量%以上2質量%以下であることが好ましい。含有量は、0.2質量%以下であることがより好ましく、0.02質量%以下であることがさらに好ましい。なお、微細繊維状セルロース含有物において、アルカリの含有量を0.01質量%未満とすることもでき、アルカリを含まない態様を採用することも可能である。

【0084】

本発明の微細繊維状セルロース含有物は、微細繊維状セルロースがアニオン変性されている場合、官能基の対イオンがナトリウムイオンになっていることが望ましい。ナトリウムイオンにすることで、微細繊維状セルロース同士が反発し、凝集を引き起こしにくくなる。

【0085】

本発明の微細繊維状セルロース含有物の形態は、特に限定されないが、好ましくは粉粒状である。粉粒状とは、粉状物質及び/又は粒状物質からなるものをいう。粉状物質は、粒状物質よりも小さいものをいう。一般的には、粉状物質は粒子径が1nm以上0.1mm未満の微粒子をいい、粒状物質は、粒子径が0.1～10mmの粒子をいうが、特に限定されない。なお、粉粒状とは必ずしも球状ではない。本願明細書における粉粒物の粒子径は、以下の方法により測定できる。本願明細書における粉粒物の粒子径はレーザー回折散乱式粒子径分布測定装置(Microtrac3300EXII、日機装株式会社)を用いて測定した値とする。

【0086】

本発明の細繊維状セルロース含有物は、好ましくは、下記試料のpHが7以上11以下であり、より好ましくは、下記試料のpHが8以上10.5以下であるが、特に限定されない。前記試料は、前記微細繊維状セルロース含有物を固形分濃度が0.4質量%となるように純水中に添加し、ディスペンサーにて1500rpm、5分の条件で攪拌した試料である。

上記試料のpHが7以上であることにより、微細繊維状セルロースの官能基の対イオン

10

20

30

40

50

がナトリウムイオンとなり、微細繊維状セルロース同士が静電反発し、溶媒中で容易に分散する。

上記試料のpHが11以下とすることにより、系内のアルカリ濃度を抑え、微細繊維状セルロースの静電反発力による溶媒中での分散性を向上させることができる。

【0087】

<微細繊維状セルロース含有物の再分散物>

本発明の微細繊維状セルロース含有物を、溶媒に再懸濁させることによって微細繊維状セルロース再分散物を得ることができる。

【0088】

微細繊維状セルロース含有物を得るために使用する溶媒の種類は、特に限定されない。溶媒の具体例としては、水、有機溶媒単独、並びに水と有機溶媒との混合物を挙げることができる。有機溶媒としては、例えば、アルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)等が挙げられる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-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、エチレングリコール、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等が挙げられる。エーテル類としては、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、エチレングリコールモノt-ブチルエーテル等が挙げられる。有機溶媒は、1種のみのみ用いてもよく、2種以上用いてもよい。上記の中でも、溶媒は、好ましくは、アルコール類と水との混合物、エーテル類と水との混合物、又はDMSOと水との混合物である。

【0089】

微細繊維状セルロースの再分散は常法により行うことができる。例えば、本発明の微細繊維状セルロース含有物に、上記した溶媒を添加して微細繊維状セルロースを含有する液を調製する工程と、この微細繊維状セルロースを含有する液中の微細繊維状セルロースを分散させる工程により、再分散を行うことができる。

【0090】

本発明の微細繊維状セルロース含有物に溶媒を添加して微細繊維状セルロースを含有する液を調製する際、微細繊維状セルロースの含有量を液全体に対して0.1質量%~10質量%にすることが好ましい。微細繊維状セルロース含有量を微細繊維状セルロース含有液に対して0.2質量%~3質量%にすることがより好ましい。含有量が0.1質量%以上であれば、微細繊維状セルロースの分散安定性が高くなり、含有量が10質量%以下であれば、微細繊維状セルロースの粘性が高くなりすぎず、ハンドリングが比較的容易になる。微細繊維状セルロース含有量は、溶媒の添加量によって調整でき、溶媒の添加量を多くする程、微細繊維状セルロース含有量が低くなる。

【0091】

微細繊維状セルロースを分散させる工程に用いる分散装置としては、上記の<繊維状セルロースの微細化処理>において記載した解繊処理装置と同様のものを使用することができる。

【0092】

上記により得られた微細繊維状セルロース再分散物は、微細繊維状セルロースの濃度は、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上であり、さらに好ましくは3質量%以上である。微細繊維状セルロースの濃度の上限は特に限定されないが、一般的には、10質量%以下である。微細繊維状セルロースの濃度を上記の範囲内にすることにより、塗工の際の取り扱いが良好になり、分散安定性に優れる。分散性は、ホモディスパー等による分散処理を施し、その直後の液を目視で観察して、沈殿が認められるか否かで評価することができる。

【0093】

< 他の成分 >

本発明の微細繊維状セルロース含有物には、界面活性剤が含まれてもよい。界面活性剤を含めることにより、表面張力が低下して、工程基材に対する濡れ性を高めることができ、微細繊維状セルロース含有シートをより容易に形成できる。

【 0 0 9 4 】

界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤を使用することができる。セルロースがアニオン性である場合、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が好ましく、セルロースがカチオン性である場合、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤が好ましい。

【 0 0 9 5 】

本発明の微細繊維状セルロース含有物は、微細繊維状セルロース以外の繊維（以下、「追加繊維」という）を少なくとも1種以上混合して調製することもできる。追加繊維としては、例えば、無機繊維、有機繊維、合成繊維等、半合成繊維、再生繊維が挙げられるが、特に限定されない。無機繊維としては、例えば、ガラス繊維、岩石繊維、金属繊維等が挙げられるがこれらに限定されない。有機繊維としては、例えば、セルロース、炭素繊維、パルプ、キチン、キトサン等の天然物由来の繊維等が挙げられるがこれらに限定されない。合成繊維としては、例えば、ナイロン、ビニロン、ビニリデン、ポリエステル、ポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリウレタン、アクリル、ポリ塩化ビニル、アラミド等が挙げられるがこれらに限定されない。半合成繊維としては、アセテート、トリアセテート、プロミックス等が挙げられるがこれらに限定されない。再生繊維としては、例えば、レーヨン、キュプラ、ポリノジックレーヨン、リヨセル、テンセル等が挙げられるがこれらに限定されない。前記追加繊維は、必要に応じて化学的処理、解繊処理等の処理を施すことができる。追加繊維に化学的処理、解繊処理等の処理を施す場合、微細繊維と混合してから化学的処理、解繊処理等の処理を施すこともできるし、追加繊維に化学的処理、解繊処理等の処理を施してから微細繊維と混合することもできる。追加繊維を混合する場合、微細繊維と追加繊維の合計量における追加繊維の添加量は特に限定されないが、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下である。特に好ましくは20質量%以下である。

【 0 0 9 6 】

本発明の微細繊維状セルロース含有物には、親水性高分子を添加してもよい。親水性高分子としては、特に限定されない。例えば、ポリエチレングリコール、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）、カゼイン、デキストリン、澱粉、変性澱粉等が挙げられる。また、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）が挙げられる。さらにポリエチレンオキサイド、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等が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

また親水性高分子の代わりに親水性の低分子化合物を用いることもできる。親水性の低分子化合物としては、特に限定されない。例えば、グリセリン、エリトリトール、キシリトール、ソルビトール、ガラクトクトール、マンニトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。親水性高分子、または親水性の低分子化合物を添加する場合の添加量は、特に限定されない。例えば、微細繊維の固形分100質量部に対し、1～200質量部、好ましくは1～150質量部、より好ましくは2～120質量部、さらに好ましくは3～100質量部である。

【 0 0 9 8 】

< 用途 >

本発明による微細繊維状セルロース含有物の用途は特に限定されない。一例としては、微細繊維状セルロース再分散スラリーを用いて製膜し、各種フィルムとして使用すること

10

20

30

40

50

ができる。別の例としては、微細繊維状セルロース再分散スラリーは、増粘剤として各種用途（例えば、食品、化粧品、セメント、塗料、インクなどへの添加物など）に使用することができる。さらに、樹脂やエマルジョンと混合し補強材としての用途にしようすることもできる。

【0099】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は以下の実施例により限定されるものではない。

【実施例】

【0100】

製造例1：CNF1の調製

尿素100g、リン酸二水素ナトリウム二水和物55.3g、リン酸水素二ナトリウム41.3gを109gの水に溶解させてリン酸化試薬を調製した。

乾燥した針葉樹晒クラフトパルプの抄上げシートをカッターミルおよびピンミルで処理し、綿状の繊維にした。この綿状の繊維を絶乾質量で100g取り、リン酸化試薬をスプレーでまんべんなく吹きかけた後、手で練り合わせ、薬液含浸パルプを得た。

得られた薬液含浸パルプを140℃に加熱したダンパー付きの送風乾燥機にて、120分間加熱処理し、リン酸化パルプを得た。

得られたリン酸化パルプをパルプ質量で100g分取し、10Lのイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水して、脱水シートを得る工程を2回繰り返した。ここで得られた脱水シートを脱水シートAと称する。

【0101】

次いで、上記で得られた脱水シートを10Lのイオン交換水で希釈し、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し、pHが12～13のパルプスラリーを得た。

【0102】

その後、このパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、10Lのイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水して、脱水シートを得る工程を2回繰り返した。

イオン交換水を添加し、2質量%スラリーを調製した。このスラリーをクリアランスを100μmに設定したシングルディスクリファイナーを3回パスさせCNF1を得た。

【0103】

・導入された置換基量

上記の脱水シートAについて、次に示す滴定法でリン酸基の導入量を測定した。

[置換基導入量(リン酸基導入量)の測定]

置換基導入量は、繊維原料へのリン酸基の導入量であり、この値が大きいほど、多くのリン酸基が導入されている。置換基導入量は、対象となる微細繊維状セルロースをイオン交換水で含有量が0.2質量%となるように希釈した後、イオン交換樹脂による処理、アルカリを用いた滴定によって測定した。イオン交換樹脂による処理では、0.2質量%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、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。その後、目開き90μmのメッシュ上に注ぎ、樹脂とスラリーを分離した。アルカリを用いた滴定では、イオン交換後の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加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測した。すなわち、図1に示した曲線の第1領域で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)で除して、置換基導入量(mmol/g)とした。

【0104】

製造例2～8：CNF2～8の調製

製造例1において、シングルディスクリファイナーを3回パスさせることに代えて、シングルディスクリファイナーを4回、5回、6回、7回、8回、9回、又は10回パスさせることによって、CNF2～8をそれぞれ調製した。

【0105】

製造例9及び10：CNF9及び10

製造例1において、送風乾燥機による加熱処理時間を120分から80分に変更し、シングルディスクリファイナーを3回パスさせることに代えてシングルディスクリファイナーを5回又は10回パスさせることによって、CNF9及び10をそれぞれ調製した。

【0106】

製造例11から18：CNF11～18の調製

製造例1において、送風乾燥機による加熱処理時間を120分から160分に変更することによって、CNF11を調製した。

製造例1において、送風乾燥機による加熱処理時間を120分から160分に変更した。また、製造例1において、シングルディスクリファイナーを3回パスさせることに代えて、シングルディスクリファイナーを4回、5回、6回、7回、8回、9回、又は10回パスさせた。上記により、CNF12～CNF18をそれぞれ調製した。

【0107】

製造例19：CNF19の調製

乾燥質量200g相当分の未乾燥の針葉樹晒クラフトパルプとTEMPO2.5gと、臭化ナトリウム25gを水1500mlに分散させた。その後、13質量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0gのパルプに対して次亜塩素酸ナトリウムの量が5.0mmolになるように加えて反応を開始した。反応中は0.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10～11に保ち、pHに変化が見られなくなった時点で反応を終了した。

【0108】

その後、このパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、10Lのイオン交換水を添加した。次に、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水して、脱水シートを得る工程を2回繰り返した。

【0109】

イオン交換水を添加し、2質量%スラリーを調製した。このスラリーをクリアランスを100μmに設定したシングルディスクリファイナーを10回パスさせCNF19を得た。

【0110】

製造例20：CNF20の調製

13質量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0gのパルプに対して次亜塩素酸ナトリウムの量が8.0mmolになるように加えて反応を開始したこと以外は、製造例19（CNF19）の調製と同様にして、CNF20を調製した。

【0111】

製造例21：CNF21の調製

製造例1において、送風乾燥機による加熱処理時間を120分から160分に変更し、スラリーを湿式微粒化装置（スギノマシン社製「アルティマイザー」）で245MPaの圧力にて10回パスさせることによって、CNF21を調製した。

【0112】

< 繊維幅の測定 >

CNF1～CNF21の繊維幅を下記の方法で測定した。

セルロース懸濁液の上澄み液を濃度0.01～0.1質量%に水で希釈し、親水化処理したカーボングリッド膜に滴下した。乾燥後、酢酸ウランルで染色し、透過型電子顕微鏡（日本電子社製、JEOL-2000EX）により観察した。

また、セルロース懸濁液の上澄み液を濃度0.01～0.1質量%に水で希釈し、スライドガラスに滴下した。カバーガラスをかぶせ、デジタルマイクロスコープ（Hirox製、KH-7700）により観察した。

【0113】

上記により、CNF1～CNF21には、平均繊維幅1000nm以下の微細繊維状セルロースが含まれていることを確認した。また、CNF1～20には、平均繊維幅が1μ

10

20

30

40

50

mより大きく、繊維長さが10 μm以上である粗大繊維状セルロースも含まれていた。

【0114】

CNF1～CNF21の置換基量を下記表1に示す。

【0115】

【表1】

		官能基の種類	置換基量 (mmol/g)	製造方法
製造例1	CNF1	リン酸基	1.275	リファイナー 3パス
製造例2	CNF2		1.275	リファイナー 4パス
製造例3	CNF3		1.275	リファイナー 5パス
製造例4	CNF4		1.275	リファイナー 6パス
製造例5	CNF5		1.275	リファイナー 7パス
製造例6	CNF6		1.275	リファイナー 8パス
製造例7	CNF7		1.275	リファイナー 9パス
製造例8	CNF8		1.275	リファイナー 10パス
製造例9	CNF9		0.632	リファイナー 5パス
製造例10	CNF10		0.632	リファイナー 10パス
製造例11	CNF11		1.446	リファイナー 3パス
製造例12	CNF12		1.446	リファイナー 4パス
製造例13	CNF13		1.446	リファイナー 5パス
製造例14	CNF14		1.446	リファイナー 6パス
製造例15	CNF15		1.446	リファイナー 7パス
製造例16	CNF16		1.446	リファイナー 8パス
製造例17	CNF17		1.446	リファイナー 9パス
製造例18	CNF18		1.446	リファイナー 10パス
製造例19	CNF19	カルボキシル基	1	リファイナー 10パス
製造例20	CNF20		1.5	リファイナー 10パス
製造例21	CNF21	リン酸基	1.54	アルティマイザー10パス

【0116】

(実施例1)

CNF1を0.4質量%に希釈し、希釈液100 mLに対して濃縮剤として塩化カルシウム1 gを加えてゲル化させた。濾過後、ろ紙にて圧搾し、固形分濃度21.4質量%の濃縮物を得た。前記濃縮物を0.1 N塩酸水溶液100 mLに30分間浸漬後、イソプロパノール2 gと6%水酸化ナトリウム水溶液2 gを添加し、薬さじでよく混合した後、濾過し、固形分濃度23.0質量%の濃縮物を得た。前記濃縮物にイソプロパノール2 gとイオン交換水2 gを添加し、薬さじでよく混合した後、濾過し、固形分濃度26.7%の濃縮物を得た。得られた濃縮物を60 に設定したオープンに入れ、30分加熱した。得られた濃縮物の固形分濃度は95質量%であった。

【0117】

(実施例2～18)

CNF1の代わりに、CNF2～18を使用すること以外は実施例1と同様にして、濃縮物を調製した。固形分濃度は何れも95質量%であった。

【0118】

(実施例19～22)

CNF1の代わりにCNF18を使用し、実施例1と同様に濃縮操作を行い、固形分22.2質量%の濃縮物を作製した後、それぞれ60 に設定したオープンにて0分、5分、10分、15分加熱を行った。上記以外は、実施例1と同様にして実施例19～22の

濃縮物を調製した。実施例 19 ~ 22 の濃縮物の固形分濃度はそれぞれ、22.2 質量%、30.1 質量%、44.3 質量%、56.3 質量%であった。

【0119】

(実施例 23)

CNF18 を 0.4 質量%に希釈し、希釈液 100 mL に対して濃縮剤として塩化カルシウム 1 g を加えてゲル化させた。濾過後、ろ紙にて圧搾し、固形分濃度 22.4 質量%の濃縮物を得た。この濃縮物を 0.1 N 塩酸水溶液 100 mL に 30 分間浸漬後、濾過し、60 に設定したオープンに入れ、30 分加熱した。得られた濃縮物の固形分濃度は 95 質量%であった。

【0120】

(実施例 24)

CNF18 を 0.4 質量%に希釈し、希釈液 100 mL に対して濃縮剤として塩化アルミニウム 1 g を加えてゲル化させた。濾過後、ろ紙にて圧搾し、固形分濃度 20.1 質量%の濃縮物を得た。イソプロパノール 2 g と 6% 水酸化ナトリウム水溶液 2 g を添加し、薬さじでよく混合した後、濾過し、固形分濃度 22.0 質量%の濃縮物を得た。前記濃縮物にイソプロパノール 2 g とイオン交換水 2 g を添加し、薬さじでよく混合した後、濾過し、固形分濃度 26.9 質量%の濃縮物を得た。得られた濃縮物にイソプロパノール 2 g を添加し薬さじでよく混合した後、濾過し、固形分濃度 32.4 質量%の濃縮物を得た。60 に設定したオープンに入れ、15 分加熱した。得られた濃縮物の固形分濃度は 95 質量%であった。

【0121】

(実施例 25 及び 26)

CNF1 の代わりに、CNF19 及び CNF20 を使用すること以外は実施例 1 と同様にして、実施例 25 及び実施例 26 の濃縮物を調製した。実施例 25 の濃縮物の固形分濃度は 94.3 質量%であり、実施例 26 の濃縮物の固形分濃度は 93.2 質量%であった。

【0122】

(比較例 1)

CNF1 を 0.4 質量%に希釈し、希釈液 100 mL をテフロン（登録商標）製シャーレに注ぎ、60 に設定したオープンにいれ 120 分加熱した。得られた濃縮物の固形分濃度は 98.7 質量%であった。

【0123】

(比較例 2)

加熱時間を 40 分とした以外は比較例 1 と同様に行った。得られた濃縮物の固形分濃度は 24.1 質量%であった。

【0124】

(比較例 3)

CNF21 を比較例 1 と同様に行った。得られた濃縮物の固形分濃度は 96.2 質量%であった。

【0125】

各実施例及び各比較例で調製した濃縮物について以下の測定及び評価を行った結果を下記表に示す。

【0126】

(ヘーズ値の測定)

イオン交換水 100 mL に対して各実施例及び各比較例で調製した濃縮物を添加し、ディスペンサー（攪拌 TK 口ボミクス、特殊機化工業製）にて 1500 rpm で 5 分攪拌し、0.4 質量% 水溶液（再分散液とも言う）を調製した。

上記 0.4 質量% 分散液のヘーズを、光路長 1 cm の液体用ガラスセル（藤原製作所製、MG-40、逆光路）に上記分散液を入れ、JIS 規格 K7136 に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製「HM-150」）を用いて測定した。ゼロ点測定は、同

10

20

30

40

50

ガラスセルに入れたイオン交換水で行った。

【0127】

(分散性評価)

イオン交換水100mLに対して各実施例及び各比較例で調製した濃縮物を添加し、ディスペンサー(撹拌TKロボミクス、特殊機化工業製)にて1500rpmで5分撹拌し、0.4質量%水溶液(再分散液とも言う)を調製した。

上記0.4質量%水溶液100mLに疎水化酸化チタン(STV-455、チタン工業株式会社製)を1.0質量%添加した後、ホモミキサーを用いて回転数4,000rpmで5分間撹拌した。30分間静置し、疎水化酸化チタンが水層と分離するか観察した。

：全く疎水化酸化チタンが分離せず、均一性を維持している。

10

○：やや分離した疎水化酸化チタンが存在しているが、全体としては均一性を維持している。

×：疎水化酸化チタン粒子が沈殿もしくは水面に存在し、水層と分離している。

【0128】

(粘度)

イオン交換水100mLに対して各実施例及び各比較例で調製した濃縮物を添加し、ディスペンサー(撹拌TKロボミクス、特殊機化工業製)にて1500rpmで5分撹拌し、0.4質量%水溶液(再分散液とも言う)を調製した。

上記の0.4質量%水溶液について、25℃にてB型粘度計(BLOOMFIELD社製、アナログ粘度計T-LVT)を用いて回転数3rpm(3分)で粘度を測定した。

20

【0129】

【表 2】

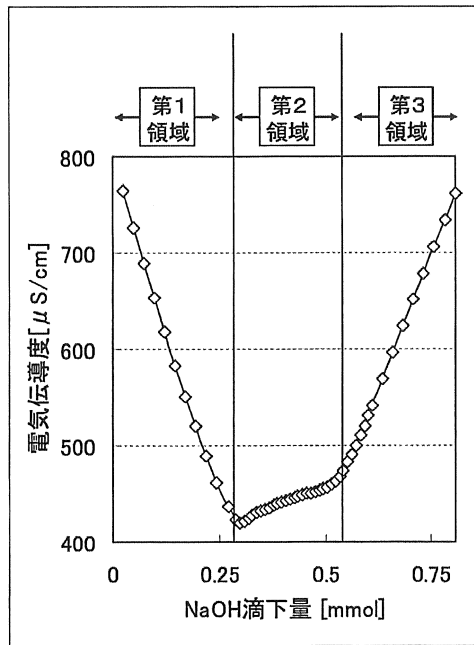
	CNF の種類	固形分濃度 (質量%)	粘度 (mPa・s)	ヘーλ(%)	分散性評価
実施例1	CNF1	95	2940	36.3	○
実施例2	CNF2	95	5544	31.9	○
実施例3	CNF3	95	8358	28.8	◎
実施例4	CNF4	95	10500	24.4	◎
実施例5	CNF5	95	12978	22.8	◎
実施例6	CNF6	95	14238	21.3	◎
実施例7	CNF7	95	15120	18.3	◎
実施例8	CNF8	95	13916	17.5	◎
実施例9	CNF9	95	6468	44.0	○
実施例10	CNF10	95	5838	43.9	○
実施例11	CNF11	95	8400	29.0	◎
実施例12	CNF12	95	10920	25.8	◎
実施例13	CNF13	95	12180	22.5	◎
実施例14	CNF14	95	15540	20.6	◎
実施例15	CNF15	95	16800	17.8	◎
実施例16	CNF16	95	18900	16.3	◎
実施例17	CNF17	95	19950	15.4	◎
実施例18	CNF18	95	21000	14.4	◎
実施例19	CNF18	22.2	20500	16.3	◎
実施例20	CNF18	30.1	21200	16.2	◎
実施例21	CNF18	44.3	20400	16.9	◎
実施例22	CNF18	56.3	19900	18.4	◎
実施例23	CNF18	95	19300	19.2	◎
実施例24	CNF18	95	19200	18.6	◎
実施例25	CNF19	94.3	16300	31.1	○
実施例26	CNF20	93.2	18400	30.2	○
比較例1	CNF1	98.7	940	54.3	×
比較例2	CNF1	24.1	24800	50.1	×
比較例3	CNF21	96.2	2667	20.5	×

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 3/02 (2006.01) C 0 8 J 3/02 C E P

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 7 6 0 3 3 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 2 4 8 7 6 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 1 6 3 7 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
D 2 1 H 1 1 / 1 8
D 2 1 H 1 5 / 0 2
C 0 8 L 1 / 0 2
C 0 8 K 3 / 1 6
C 0 8 K 5 / 0 5