(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月9日(09.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/143149 A1

(51) 国際特許分類:
C08B 15/04 (2006.01) *C08L 1/04* (2006.01)
C08B 5/00 (2006.01) *C08L 1/16* (2006.01)
C08B 11/12 (2006.01) *C08L 1/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/002846

(22) 国際出願日： 2018年1月30日(30.01.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-018824 2017年2月3日(03.02.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社片山化学工業研究所 (**KATAYAMA CHEMICAL INC.**) [JP/JP]; 〒5330023 大阪府大阪市東淀川区東淡路一丁目６番７号 Osaka (JP). 日本製紙株式会社 (**NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子１丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤槻薫麗 (**FUJITSUKI Kaori**); 〒5330023 大阪府大阪市東淀川区東淡路一丁目６番７号 株式会社片山化学工業研究所内 Osaka (JP). 半埜賢治(**HANNO Kenji**); 〒5330023 大阪府大阪市東淀川区東淡路一丁目６番７号 株式会社片山化学工業研究所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (**IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS**); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋１丁目８番３０号ＯＡＰタワー２６階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** PRODUCTION METHOD OF DRIED CELLULOSE NANOFIBERS

(54) 発明の名称： 乾燥セルロースナノファイバーの製造方法

(57) **Abstract:** A production method of dried cellulose nanofibers (CNFs) having sufficient redispersibility, and a method capable of improving redispersibility of CNFs are provided. The invention relates to: a dried CNF production method which involves mixing anion-modified CNFs and a redispersibility improving agent to obtain an aqueous suspension of anion-modified CNFs, and drying the aqueous suspension to obtain dried CNFs, wherein the redispersibility improving agent is selected from the group consisting of sugars with a molecular weight of less than or equal to 50,000, low molecular weight polypeptides, amino acids, and low molecular weight polyvinyl alcohol; and a CNF redispersibility improvement method which involves mixing anion-modified CNF and a redispersibility improving agent to obtain an aqueous suspension of anion-modified CNF, and drying the aqueous suspension, wherein the redispersibility improving agent is selected from the group consisting of sugars with a molecular weight less than or equal to 50,000, low molecular weight polypeptides, amino acids, and low molecular weight polyvinyl alcohol.

(57) 要約：十分な再分散性を有する乾燥セルロースナノファイバー（ＣＮＦ）の製造方法及びＣＮＦの再分散性を向上可能な方法を提供する。 アニオン変性ＣＮＦと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥ＣＮＦを得ることを含み、前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される乾燥ＣＮＦの製造方法、並びにアニオン変性ＣＮＦと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び前記水性懸濁液を乾燥させることを含み、前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択されるＣＮＦの再分散性改善方法に関する。

WO 2018/143149 A1

［続葉有］

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 乾燥セルロースナノファイバーの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、乾燥セルロースナノファイバーの製造方法、及び乾燥セルロースナノファイバーの再分散性の改善方法に関する。

背景技術

[0002] セルロースナノファイバー（ＣＮＦ）は、数ｎｍ～数百ｎｍ程度の繊維径までに微細化した植物由来の繊維である。ＣＮＦは、環境負荷が少なく、軽量、高強度、高ガスバリア性、熱による小寸法変形、高い比表面積、高い透明性、及び水中での高粘性等といった様々な特徴を備える。このため、ＣＮＦは、自動車の部材及び食品包装材のみならず、食品、医薬品及び化粧品等といった幅広い分野での利用が見込まれている。

[0003] ＣＮＦは、通常、低濃度の水分散体（湿潤状態）として製造される。しかしながら、水分散体の場合、移送及び保管コストが高いという問題や、菌による汚染といった問題等がある。このため、ＣＮＦを乾燥する方法が提案されている（例えば、特許文献１等）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：ＷＯ２０１５／１０７９９５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 乾燥させたＣＮＦは、通常、水等の分散媒に再分散させて使用される。この再分散を行うにあたり、ＣＮＦが十分に再分散されないという問題が生じる場合がある。特に、透明なＣＮＦ溶液を乾燥させたＣＮＦ、中でも乾燥させたアニオン変性ＣＮＦ、特に２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシラジカル（ＴＥＭＰＯ）酸化ＣＮＦの再分散性が低く、透明性が回復しないという問題がある。このため、十分な再分散性を維持した状態でＣＮ

Ｆを乾燥可能な新たな方法が求められている。

[0006] 本開示は、一態様において、再分散性が向上した乾燥ＣＮＦの製造方法、特に、再分散時の透明分散性が向上した乾燥ＣＮＦの製造方法を提供する。本開示は、一態様において、ＣＮＦの再分散性を改善可能とする方法を提供する。また、本開示は、一態様において、乾燥ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦの再分散時の透明分散性を改善可能とする方法を提供する。本開示における「再分散時の透明分散性」とは、一又は複数の実施形態において、ＣＮＦがミクロフィブリル単位又はミクロフィブリル単位に近いレベルで分散媒に分散し、透明性が高い状態で分散することをいう。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示は、一態様において、アニオン変性セルロースナノファイバーと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性セルロースナノファイバーの水性懸濁液を得ること、及び前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥セルロースナノファイバーを得ることを含み、前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される、乾燥セルロースナノファイバーの製造方法に関する。

[0008] 本開示は、一態様において、アニオン変性セルロースナノファイバーと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性セルロースナノファイバーの水性懸濁液を得ること、及び前記水性懸濁液を乾燥させることを含み、前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される、セルロースナノファイバーの再分散性改善方法に関する。

[0009] 本開示は、一態様において、乾燥セルロースナノファイバーの分散媒への再分散性、特に、再分散性を向上又は改善するための薬剤であって、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される一種以上を含む再分散性改善剤に関する。

[0010] 本開示は、一態様において、アニオン変性セルロースナノファイバーと再分散性改善剤を含む乾燥組成物であって、前記再分散性改善剤が、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される少なくとも１種類を含む乾燥組成物に関する。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、再分散性が向上した乾燥ＣＮＦの製造方法、特に、再分散時の透明分散性が向上した乾燥ＣＮＦの製造方法を提供できる。また、本開示によれば、ＣＮＦの再分散性を改善又は向上可能な方法、特に、再分散時の透明分散性を改善又は向上可能な方法を提供できる。本開示によれば、好ましくは、再分散時の透明分散性が向上した乾燥ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦの製造方法、及び乾燥ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦの再分散時の透明分散性を改善可能な方法を提供できる。また、本開示によれば、再分散時の分散性が向上した乾燥カルボキシメチル（ＣＭ）化ＣＮＦの製造方法、及び乾燥ＣＭ化ＣＮＦの再分散時の分散性を改善可能な方法を提供できる。また、本開示によれば、再分散時の分散性が向上した乾燥リン酸エステル化ＣＮＦの製造方法、及び乾燥リン酸エステル化ＣＮＦの再分散時の透明分散性を改善可能な方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 本開示は、アニオン変性ＣＮＦとシクロデキストリンや低分子量のポリカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等といった低分子量の糖類とを混合した水性懸濁液を乾燥することによって、得られる乾燥ＣＮＦの再分散性が改善されることができるという知見に基づく。また、アニオン変性ＣＮＦがＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦである場合、上記の低分子量の糖類と混合して乾燥させると、乾燥ＣＮＦの再分散時の透明分散性が改善され、得られる乾燥ＣＮＦを水等の分散媒と接触させると、透明性の高い乾燥ＣＮＦの再分散液を得ることができるという知見に基づく。

[0013] 本開示は、アニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸

とを混合した水性懸濁液を乾燥することによって、得られる乾燥ＣＮＦの再分散性が改善されることができるという知見に基づく。また、アニオン変性ＣＮＦがＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦである場合、低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸と混合して乾燥させると、乾燥ＣＮＦの再分散時の透明分散性が改善され、得られる乾燥ＣＮＦを水等の分散媒と接触させると、透明性の高い乾燥ＣＮＦの再分散液を得ることができるという知見に基づく。

[0014] 本開示は、アニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリビニルアルコール（ＰＶＡ）とを混合した水性懸濁液を乾燥することによって、得られる乾燥ＣＮＦの再分散性が改善されることができるという知見に基づく。また、アニオン変性ＣＮＦがＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦである場合、低分子量のＰＶＡと混合して乾燥させると、乾燥ＣＮＦの再分散時の透明分散性が改善され、得られる乾燥ＣＮＦを水等の分散媒と接触させると、透明性の高い乾燥ＣＮＦの再分散液を得ることができるという知見に基づく。

[0015] 本開示は、シクロデキストリンや低分子量のＣＭＣ等の低分子量の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のＰＶＡが、乾燥ＣＮＦを再分散する際の分散性改善剤として使用できるという知見に基づく。本開示において「再分散性改善剤の分子量」は、再分散性改善剤がポリマーの場合は平均分子量、好ましくは重量平均分子量をいう。本開示において、再分散性改善剤は、一種類で使用してもよいし、複数種類を併用してもよい。

[0016] 本開示における「再分散性の向上又は改善」としては、一又は複数の実施形態において、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られた乾燥ＣＮＦを、水等の分散媒と混合して得られるＣＮＦ分散液が、水に分散している状態（湿潤状態）のアニオン変性ＣＮＦをそのまま（薬剤を添加することなく）乾燥して得られた乾燥物と分散媒とを混合して得られるＣＮＦ分散液（又はＣＮＦ懸濁液）と比較して、濁度が低い、又は未分散状態のＣＮＦ片若しくはゲル化物の量が少ないことをいう。本開示における「再分散時の透明分散性の向上又は改善」とは、一又は複数の実施形態において、ＣＮＦがミクロフィブリル単位又はミクロフィブリル単位に近いレベルで分散媒に分散し、

未分散状態のＣＮＦ片若しくはゲル化物がほとんど認められないより透明性が高いことをいう。本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られた乾燥ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、水等の分散媒と混合して攪拌すると、ＣＮＦがミクロフィブリル単位又はミクロフィブリル単位に近いレベルでバラバラに分離することから、乾燥ＣＮＦを透明性の高い状態で分散媒に分散させることができる。本開示の製造方法により得られた乾燥ＣＮＦによれば、一又は複数の実施形態において、透明性の高い乾燥ＣＮＦ再分散液を得ることができる。本開示における「透明性の高い」としては、一又は複数の実施形態において、光透過性が高いことが挙げられる。

[0017] 特開平９－１６５４０２号公報には、バクテリアセルロース（ＢＣ）の水性懸濁液に第３の成分（ＢＣ及び水以外の成分）を加えた後、乾燥させることによって、乾燥後復水させたＢＣの分散性及び沈降度等の諸特性を乾燥前の状態に復元させることが開示されている。しかしながら、バクテリアセルロースは、バクテリアから産生される自然由来のセルロースファイバーであって、電荷をもたない。これに対し、本開示のアニオン変性ＣＮＦは、後述するように化学処理して得られるセルロースナノファイバーであって、化学処理によりセルロース繊維の表面に電荷を有する。このため、本開示のアニオン変性ＣＮＦとバクテリアセルロースとは全く異なるものである。さらに、同文献は、元の離解物の状態に復元すること、具体的には、微細繊維の表面又は微細繊維で構成させる網目状の構造の空隙に大量の液体成分を含ませる状態にすることを目的とするものである。このため、同文献の方法によって得られた乾燥物の復元物（バクテリアセルロースの乾燥物に水を加えて湿潤状態に復元したもの）は白く濁った膨潤の物体である。これに対し、本開示によって得られる乾燥ＣＮＦの再分散液は、繊維（ＣＮＦ）がバラバラに分離して分散することから、透明性の高いＣＮＦ再分散液が得られる。よって、特開平９－１６５４０２号公報の方法は、本開示の方法とは、処理対象のみならず、技術的思想がまったく異なる方法である。

[0018] ［アニオン変性ＣＮＦ］

本開示において「アニオン変性ＣＮＦ」としては、セルロースを化学処理して得られるセルロースナノファイバーをいい、より具体的には繊維表面が化学処理されたセルロール繊維を解繊することによってナノファイバー化された微細繊維（ナノファイバー）をいう。本開示におけるアニオン変性ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、化学処理によりセルロース繊維の表面に電荷を有する。本開示におけるアニオン変性ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、バクテリアから生産されるバクテリアセルロース等といった自然由来のセルロースナノファイバーは含まない。

[0019] 化学処理としては、一又は複数の実施形態において、カルボキシメチル（ＣＭ）化処理、カルボキシル化（酸化）処理、リン酸エステル化処理等があげられる。

[0020] ［カルボキシメチル（ＣＭ）化］

セルロース原料または解繊セルロース繊維のカルボキシメチル化の方法としては、例えば、発底原料としてのセルロースをマーセル化し、その後エーテル化する方法が挙げられる。カルボキシメチル化反応の際は通常溶媒を用いる。溶媒としては、例えば、水、アルコール（例、低級アルコール）およびこれらの混合溶媒が挙げられる。低級アルコールとしては、例えば、具体的にはメタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、第３級ブタノールが挙げられる。混合溶媒における低級アルコールの混合割合は、通常下限が６０重量％以上であり、通常上限が９５重量％以下であり、好ましくは６０重量％～９５重量％である。溶媒の量は、セルロース原料または解繊セルロース繊維に対して、通常３重量倍以上である。また、溶媒の量の上限は特に限定されないが、セルロース原料または解繊セルロース繊維に対して、通常２０重量倍以下である。したがって、溶媒の量は、セルロース原料または解繊セルロース繊維に対して、好ましくは３重量倍～２０重量倍である。

[0021] マーセル化は、通常セルロース原料または解繊セルロース繊維とマーセル化剤とを混合して行う。マーセル化剤としては、例えば、水酸化アルカリ金

属（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）が挙げられる。

[0022] マーセル化剤の使用量は、セルロース原料または解繊セルロース繊維の無水グルコース残基当たり、下限が通常０．５倍モル以上である。また、上限は通常２０倍モル以下である。したがって、マーセル化剤の使用量は、セルロース原料または解繊セルロース繊維の無水グルコース残基当たり、好ましくは０．５倍モル～２０倍モルである。

[0023] マーセル化の反応温度の下限は、通常０℃以上であり、好ましくは１０℃以上である。上限は、通常７０℃以下であり、好ましくは６０℃以下である。したがって、マーセル化の反応温度は、通常０℃～７０℃であり、好ましくは１０℃～６０℃である。

[0024] マーセル化の反応時間の下限は、通常１５分間以上であり、好ましくは３０分間以上である。下限は、通常８時間以下であり、好ましくは７時間以下である。したがって、マーセル化の反応時間は、通常１５分間～８時間であり、好ましくは３０分間～７時間である。

[0025] エーテル化反応は、通常カルボキシメチル化剤をマーセル化後に反応系に添加して行う。カルボキシメチル化剤としては、例えば、モノクロロ酢酸ナトリウムが挙げられる。

[0026] カルボキシメチル化剤の添加量は、セルロース原料または解繊セルロース繊維のグルコース残基当たり、下限が、通常０．０５倍モル以上である。上限は、通常１０．０倍モル以下である。したがって、カルボキシメチル化剤の添加量は、セルロース原料または解繊セルロース繊維のグルコース残基当たり、通常０．０５倍モル～１０．０倍モルである。エーテル化の反応温度は、下限が、通常３０℃以上であり、好ましくは４０℃以上である。上限は、通常９０℃以下であり、好ましくは８０℃以下である。したがって、エーテル化の反応温度は、通常３０℃～９０℃であり、好ましくは４０℃～８０℃である。

[0027] エーテル化の反応時間は、下限が、通常３０分間以上であり、好ましくは１時間以上である。上限は、通常１０時間以下であり、好ましくは４時間以

下である。したがって、エーテル化の反応時間は、通常３０分間～１０時間であり、好ましくは１時間～４時間である。

[0028] カルボキシメチル化セルロース繊維またはカルボキシメチル化セルロースナノファイバーの、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度の測定方法としては、例えば、次の方法によって得ることができる。すなわち、１）カルボキシメチル化セルロース繊維またはカルボキシメチル化セルロースナノファイバー（絶乾）約２．０ｇを精秤して、３００ｍＬ容共栓付き三角フラスコに入れる。２）メタノール１０００ｍＬに特級濃硝酸１００ｍＬを加えて得られた硝酸メタノール溶液１００ｍＬを加え、３時間振とうして、カルボキシメチルセルロース塩（ＣＭ化セルロース塩：例えばＮａ－ＣＭＣ）をＨ－ＣＭ化セルロースにする（Ｈ－ＣＭＣ）。３）Ｈ－ＣＭ化セルロース（絶乾）を１．５ｇ～２．０ｇ精秤し、３００ｍＬ容共栓付き三角フラスコに入れる。４）８０％メタノール１５ｍＬでＨ－ＣＭ化セルロースを湿潤し、０．１ＮのＮａＯＨを１００ｍＬ加え、室温で３時間振とうする。５）指示薬として、フェノールフタレインを用いて、０．１ＮのH_2SO_4で過剰のＮａＯＨを逆滴定する。６）カルボキシメチル置換度（ＤＳ）を、次式によって算出する：

Ａ＝［（１００×Ｆ’－（０．１ＮのH_2SO_4）（ｍＬ）×Ｆ）×０．１］／（Ｈ－ＣＭ化セルロースの絶乾質量（ｇ））

ＤＳ＝０．１６２×Ａ／（１－０．０５８×Ａ）

Ａ：Ｈ－ＣＭ化セルロースの１ｇの中和に要する１ＮのＮａＯＨ量（ｍＬ）

Ｆ’：０．１ＮのＮａＯＨのファクター

Ｆ：０．１ＮのH_2SO_4のファクター

[0029] なお、本開示において、変性ＣＮＦの調製に用いる変性セルロースの一種である「カルボキシメチル化セルロース」は、水に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持されるものをいう。したがって、後述する水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）とは区別される。「カルボキシメチル化セルロース」の水分散液を電子顕微鏡で観察する

と、繊維状の物質を観察することができる。一方、水溶性高分子の一種であるカルボキシメチルセルロースの水分散液を観察しても、繊維状の物質は観察されない。また、「カルボキシメチル化セルロース」はＸ線回折で測定した際にセルロースＩ型結晶のピークを観測することができるが、水溶性高分子のカルボキシメチルセルロースではセルロースＩ型結晶はみられない。

[0030] ［カルボキシル化］

本開示において、変性セルロースとしてカルボキシル化（酸化）したセルロースを用いる場合、カルボキシル化セルロース（酸化セルロースとも呼ぶ）は、上記のセルロース原料を公知の方法でカルボキシル化（酸化）することにより得ることができる。特に限定されるものではないが、カルボキシル化の際には、アニオン変性ＣＮＦの絶乾質量に対して、カルボキシル基の量が０．６ｍｍｏｌ／ｇ～２．０ｍｍｏｌ／ｇとなるように調整することが好ましく、１．０ｍｍｏｌ／ｇ～２．０ｍｍｏｌ／ｇになるように調整することがさらに好ましい。

[0031] カルボキシル化（酸化）方法の一例として、セルロース原料を、Ｎ－オキシル化合物と、臭化物、ヨウ化物もしくはこれらの混合物からなる群から選択される化合物との存在下で酸化剤を用いて水中で酸化する方法を挙げることができる。この酸化反応により、セルロース表面のグルコピラノース環のＣ６位の一級水酸基が選択的に酸化され、表面にアルデヒド基と、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）またはカルボキシレート基（－ＣＯＯ－）とを有するセルロース繊維を得ることができる。反応時のセルロースの濃度は特に限定されないが、５質量％以下が好ましい。

[0032] Ｎ－オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいう。Ｎ－オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。例えば、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシラジカル（ＴＥＭＰＯ）およびその誘導体（例えば４－ヒドロキシＴＥＭＰＯ）が挙げられる。

[0033] Ｎ－オキシル化合物の使用量は、原料となるセルロースを酸化できる触媒

量であればよく、特に制限されない。例えば、絶乾１ｇのセルロースに対して、０．０１ｍｍｏｌ～１０ｍｍｏｌが好ましく、０．０１ｍｍｏｌ～１ｍｍｏｌがより好ましく、０．０５ｍｍｏｌ～０．５ｍｍｏｌがさらに好ましい。また、反応系に対し０．１ｍｍｏｌ／Ｌ～４ｍｍｏｌ／Ｌ程度が好ましい。

[0034] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾１ｇのセルロースに対して、０．１ｍｍｏｌ～１００ｍｍｏｌが好ましく、０．１ｍｍｏｌ～１０ｍｍｏｌがより好ましく、０．５ｍｍｏｌ～５ｍｍｏｌがさらに好ましい。

[0035] 酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。中でも、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。酸化剤の使用量としては、例えば、絶乾１ｇのセルロースに対して、０．５ｍｍｏｌ～５００ｍｍｏｌが好ましく、０．５ｍｍｏｌ～５０ｍｍｏｌがより好ましく、１ｍｍｏｌ～２５ｍｍｏｌがさらに好ましく、３ｍｍｏｌ～１０ｍｍｏｌが最も好ましい。また、例えば、Ｎ－オキシル化合物１ｍｏｌに対して１ｍｍｏｌ～４０ｍｏｌが好ましい。

[0036] セルロースのカルボキシル化（酸化）は、比較的温和な条件であっても反応を効率よく進行させられる。よって、反応温度は４℃～４０℃が好ましく、また１５℃～３０℃程度の室温であってもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液のｐＨの低下が認められる。酸化反応を効率よく進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して、反応液のｐＨを８～１２、好ましくは１０～１１程度に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱容易性や、副反応が生じにくいこと等から、水が好ましい。

[0037] 酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、通常は０．５時間～６時間、例えば、０．５時間～４時間程度である。

[0038] また、酸化反応は、２段階に分けて実施してもよい。例えば、１段目の反応終了後に濾別して得られた酸化セルロースを、再度、同一または異なる反応条件で酸化させることにより、１段目の反応で副生する食塩による反応阻害を受けることなく、効率よく酸化させることができる。

[0039] カルボキシル化（酸化）方法の別の例として、オゾンを含む気体とセルロース原料とを接触させることにより酸化する方法を挙げることができる。この酸化反応により、グルコピラノース環の少なくとも２位および６位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、５０ｇ／m^3～２５０ｇ／m^3であることが好ましく、５０ｇ／m^3～２２０ｇ／m^3であることがより好ましい。セルロース原料に対するオゾン添加量は、セルロース原料の固形分を１００質量部とした際に、０．１質量部～３０質量部であることが好ましく、５質量部～３０質量部であることがより好ましい。オゾン処理温度は、０℃～５０℃であることが好ましく、２０℃～５０℃であることがより好ましい。オゾン処理時間は、特に限定されないが、１分～３６０分程度であり、３０分～３６０分程度が好ましい。オゾン処理の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度に酸化および分解されることを防ぐことができ、酸化セルロースの収率が良好となる。オゾン処理を施した後に、酸化剤を用いて、追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物や、酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。例えば、これらの酸化剤を水またはアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を作成し、溶液中にセルロース原料を浸漬させることにより追酸化処理を行うことができる。

[0040] 酸化セルロースのカルボキシル基の量は、上記した酸化剤の添加量、反応時間等の反応条件をコントロールすることで調整することができる。

[0041] ［リン酸エステル化］

変性セルロースとして、リン酸エステル化したセルロースを使用できる。当該セルロースは、セルロース原料にリン酸系化合物Ａの粉末や水溶液を混合する方法、セルロース原料のスラリーにリン酸系化合物Ａの水溶液を添加する方法により得られる。

[0042] リン酸系化合物Ａとしては、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エステルが挙げられる。これらは塩の形態であってもよい。これらの中でも、低コストであり、扱いやすく、またパルプ繊維のセルロースにリン酸基を導入して、解繊効率の向上が図れるなどの理由からリン酸基を有する化合物が好ましい。リン酸基を有する化合物としては、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、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、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、メタリン酸カリウム、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、メタリン酸アンモニウム等が挙げられる。これらは１種、あるいは２種以上を併用できる。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、下記解繊工程で解繊しやすく、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がより好ましい。特にリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムが好ましい。また、反応の均一性が高まり、かつリン酸基導入の効率が高くなることから前記リン酸系化合物Ａは水溶液として用いることが好ましい。リン酸系化合物Ａの水溶液のｐＨは、リン酸基導入の効率が高くなることから７以下であることが好ましいが、パルプ繊維の加水分解を抑える観点からｐＨ３～７が好ましい。

[0043] リン酸エステル化セルロースの製造方法の一例として以下の方法を挙げることができる。固形分濃度０．１質量％～１０質量％のセルロース原料の分散液に、リン酸系化合物Ａを撹拌しながら添加してセルロースにリン酸基を導入する。セルロース原料を１００質量部とした際に、リン酸系化合物Ａの

添加量はリン元素量として、０．２質量部～５００質量部であることが好ましく、１質量部～４００質量部であることがより好ましい。リン酸系化合物Ａの割合が前記下限値以上であれば、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。しかし、前記上限値を超えると収率向上の効果は頭打ちとなるのでコスト面から好ましくない。

[0044] この際、セルロース原料、リン酸系化合物Ａの他に、これ以外の化合物Ｂの粉末や水溶液を混合してもよい。化合物Ｂは特に限定されないが、塩基性を示す窒素含有化合物が好ましい。ここでの「塩基性」は、フェノールフタレイン指示薬の存在下で水溶液が桃～赤色を呈すること、または水溶液のｐＨが７より大きいことと定義される。本開示で用いる塩基性を示す窒素含有化合物は、本開示の効果を奏する限り特に限定されないが、アミノ基を有する化合物が好ましい。例えば、尿素、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が、特に限定されない。この中でも低コストで扱いやすい尿素が好ましい。化合物Ｂの添加量はセルロース原料の固形分１００質量部に対して、２質量部～１０００質量部が好ましく、１００質量部～７００質量部がより好ましい。反応温度は０℃～９５℃が好ましく、３０℃～９０℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、１分～６００分程度であり、３０分～４８０分がより好ましい。リン酸エステル化反応の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度にリン酸エステル化されて溶解しやすくなることを防ぐことができ、リン酸エステル化セルロースの収率が良好となる。得られたリン酸エステル化セルロース懸濁液を脱水した後、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。さらに、加熱処理の際に水が含まれている間は１３０℃以下、好ましくは１１０℃以下で加熱し、水を除いた後、１００℃～１７０℃で加熱処理することが好ましい。

[0045] リン酸エステル化されたセルロースのグルコース単位当たりのリン酸基置

換度は０．００１～０．４０であることが好ましい。セルロースにリン酸基置換基を導入することで、セルロース同士が電気的に反発する。このため、リン酸基を導入したセルロースは容易にナノ解繊することができる。なお、グルコース単位当たりのリン酸基置換度が０．００１より小さいと、十分にナノ解繊することができない。一方、グルコース単位当たりのリン酸基置換度が０．４０より大きいと、膨潤あるいは溶解するため、ナノファイバーとして得られなくなる場合がある。解繊を効率よく行なうために、上記で得たリン酸エステル化されたセルロース原料は煮沸した後、冷水で洗浄することで洗浄されることが好ましい。

[0046] ［解繊］

本開示において、解繊する装置は特に限定されないが、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの装置を用いて、変性セルロースの水分散体に強力なせん断力を印加することが好ましい。特に、効率よく解繊するには、前記水分散体に５０ＭＰａ以上の圧力を印加し、かつ強力なせん断力を印加できる湿式の高圧または超高圧ホモジナイザを用いることが好ましい。前記圧力は、より好ましくは１００ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１４０ＭＰａ以上である。また、高圧ホモジナイザでの解繊・分散処理に先立って、必要に応じて、高速せん断ミキサーなどの公知の混合、攪拌、乳化、分散装置を用いて、上記の変性セルロースに予備処理を施すことも可能である。解繊装置での処理（パス）回数は、１回でもよいし２回以上でもよく、２回以上が好ましい。

[0047] 変性セルロースの分散処理においては通常、溶媒に変性セルロースを分散する。溶媒は、変性セルロースを分散できるものであれば特に限定されないが、例えば、水、有機溶媒（例えば、メタノール等の親水性の有機溶媒）、それらの混合溶媒が挙げられる。食品に使用することから、溶媒は水であることが好ましい。

[0048] 分散体中の変性セルロースの固形分濃度は、通常は０．１重量％以上、好ましくは０．２重量％以上、より好ましくは０．３重量％以上である。これ

により、セルロース繊維原料の量に対する液量が適量となり効率的である。上限は、通常１０重量％以下、好ましくは６重量％以下である。これにより流動性を保持することができる。

[0049] 本開示において、アニオン変性ＣＮＦの繊維幅は、一又は複数の実施形態において、１ｎｍ～５００ｎｍ又は２ｎｍ～１００ｎｍ程度であり、好ましくは１ｎｍ以上２０ｎｍ未満、２ｎｍ以上１５ｎｍ以下、又は３ｎｍ以上５ｎｍ以下である。また、アニオン変性ＣＮＦの平均アスペクト比は通常１００以上である。平均アスペクト比の上限は特に限定されないが、通常は１０００以下である。平均アスペクト比は、下記の式により算出することができる：

平均アスペクト比＝平均繊維長／平均繊維径

[0050] セルロース原料としては、一又は複数の実施形態において、植物性材料、動物性材料、又は藻類等が挙げられる。植物性材料としては、一又は複数の実施形態において、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、布、パルプ、再生パルプ、又は古紙等が挙げられる。パルプとしては、一又は複数の実施形態において、クラフトパルプ（ＫＰ）、硫酸パルプ（ＳＰ）、溶解亜硫酸パルプ（ＤＳＰ）、溶解クラフトパルプ（ＤＫＰ）、粉末セルロース、微結晶セルロース粉末等が挙げられる。動物性材料としては、一又は複数の実施形態において、ホヤ等が挙げられる。

[0051] ［乾燥ＣＮＦの製造方法］

本開示は、一態様において、アニオン変性ＣＮＦと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥ＣＮＦを得ることを含む乾燥ＣＮＦの製造方法（本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法）に関する。本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、再分散時に十分な透明分散性を有するフィルム状の乾燥ＣＮＦ及び／又は粉末状の乾燥ＣＮＦを得ることができる。本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦの中でもＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦに好ましく利用できる。本開示の

乾燥ＣＮＦの製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦの乾燥物（乾燥ＣＮＦ）の再分散性を向上又は改善することができ、特に、再分散時の透明分散性を向上又は改善することができる。

また、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、ＣＭ化ＣＮＦに利用できる。本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、ＣＭ化ＣＮＦの乾燥物（乾燥ＣＮＦ）の再分散時の分散性を向上又は改善することができる。

また、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦの中でもリン酸エステル化ＣＮＦに好ましく利用できる。本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、リン酸エステル化ＣＮＦの乾燥物（乾燥ＣＮＦ）の再分散性を向上又は改善することができ、特に、再分散時の透明分散性を向上又は改善することができる。

[0052] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、再分散性が向上した乾燥ＣＮＦを得ることができ、特に、再分散時の透明分散性が向上された乾燥ＣＮＦを得ることができる。得られる乾燥ＣＮＦは、特に限定されない一又は複数の実施形態において、再分散時に十分な透明分散性を有しうる。「再分散時に十分な透明分散性を有する」としては、一又は複数の実施形態において、乾燥前のアニオン変性ＣＮＦ懸濁液と同程度又は遜色のないレベルでの透明性と分散媒への再分散性を有することが挙げられる。得られる乾燥ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、各種化学用品、食品、化粧品、医薬品、飲料、補強材（紙関係を含む）、おむつのような吸収性製品、断熱材、自動車部材、塗料、農薬、建築、電池、家庭雑貨、水処理、又は洗浄剤等に使用することができる。

[0053] 本開示における再分散性改善剤としては、一又は複数の実施形態において、低分子量の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のＰＶＡが挙げられる。

[0054] ＜低分子量の糖類＞

本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦと低分子量の糖類とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び得られた水性懸濁液を乾燥させることを含む。

[0055] 本開示において「低分子量の糖類」とは、分子量が５万以下の糖類をいう。糖類としては、一又は複数の実施形態において、単糖類、二糖類、オリゴ糖類及び多糖類が挙げられる。低分子量の糖類の分子量は、一又は複数の実施形態において、５０，０００以下、２０，０００以下、１５，０００以下、１０，０００以下、５０００以下、３０００以下、２０００以下若しくは２００以下であり、又は１５０以上である。

[0056] 単糖類としては、一又は複数の実施形態において、グルコース等が挙げられる。単糖類の分子量は、一又は複数の実施形態において、１５０以上であり、又は２００以下である。

[0057] 二糖類としては、一又は複数の実施形態において、マルトース及びラクトース等が挙げられる。二糖類の分子量は、一又は複数の実施形態において、２００以上であり、又は４００以下、３８０以下、３６０以下若しくは３５０以下である。

[0058] オリゴ糖類としては、一又は複数の実施形態において、シクロデキストリンが挙げられる。オリゴ糖類の分子量（重量平均分子量）は、一又は複数の実施形態において、４００以上、６００以上、８００以上若しくは９００以上であり、又は５０００以下、４０００以下、３０００以下若しくは２０００以下である。シクロデキストリンとしては、α－シクロデキストリン（天然型の分子量：９７３）、β-シクロデキストリン（天然型の分子量：１１３５）、及びγ-シクロデキストリン（天然型の分子量：１２９７）等が挙げられる。シクロデキストリンは、一又は複数の実施形態において、天然型シクロデキストリンであってもよいし、又は化学修飾シクロデキストリン（シクロデキストリン誘導体）であってもよい。化学修飾シクロデキストリン（シクロデキストリン誘導体）としては、一又は複数の実施形態において、ヒドロキシプロピル化シクロデキストリン、アセチル化シクロデキストリン、ト

リアセチル化シクロデキストリン、メチル化シクロデキストリン、モノクロロトリアジノ化シクロデキストリン、アミノ化シクロデキストリン、及びエチレンジアミノ化シクロデキストリン等が挙げられる。

[0059] 上記の低分子量の糖類の中でも、良好な再分散性、特に、再分散時に良好な透明再分散性が得られる点から、分子量が３０００以下又は２０００以下のα－シクロデキストリン、β-シクロデキストリン誘導体若しくはγ-シクロデキストリン、又はグルコースが好ましい。さらに、アニオン変性ＣＮＦの特性（チキソトロピー性、粘性等）を阻害しない点から、α－シクロデキストリン、β-シクロデキストリン誘導体、又はγ-シクロデキストリンがより好ましい。

[0060] 多糖類としては、一又は複数の実施形態において、デキストリン、及び低分子量のＣＭＣ等が挙げられる。

[0061] デキストリンの分子量は、一又は複数の実施形態において、５０，０００以下、２０，０００以下、１７，０００以下、１５，０００以下、１３，０００以下、１２，００００以下、１１，０００以下若しくは１０，０００以下であり、又は２００以上、５００以上、１，０００以上、２，０００以上、３，０００以上、４，０００以上、５，０００以上若しくは６，０００以上である。

[0062] 低分子量のＣＭＣとしては、分子量が２万以下のＣＭＣが挙げられる。低分子量のＣＭＣの分子量は、一又は複数の実施形態において、２０，０００以下、１５，０００以下であり、又は２００以上である。

[0063] ＣＭＣのエーテル化度（カルボキシメチル基置換度）としては、特に限定されない一又は複数の実施形態において、０．５５～１．６又は０．６５～１．１等が挙げられる。

[0064] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、湿潤状態（水に分散している状態）のアニオン変性ＣＮＦと、低分子量の糖類とを混合することを含む。これにより、アニオン変性ＣＮＦと低分子量の糖類とを含む水性懸濁液を得ることができる。

[0065] アニオン変性ＣＮＦ（絶乾固形分、１００質量部）に対する低分子量の糖類の配合比率は、一又は複数の実施形態において、５質量部以上、５質量部～５００質量部、５質量部～４００質量部、５質量部～３００質量部又は１０質量部～２００質量部であり、好ましくは３０質量部～３５０質量部又は３０質量部～１５０質量部である。

[0066] アニオン変性ＣＮＦがＴＥＰＯ酸化ＣＮＦ等のカルボキシル化ＣＮＦである場合、アニオン変性ＣＮＦ（絶乾固形分、１００質量部）に対する低分子量の糖類の配合比率は、一又は複数の実施形態において、５質量部以上、５質量部～５００質量部、５質量部～４００質量部、５質量部～３００質量部又は１０質量部～２００質量部であり、好ましくは３０質量部～２５０質量部又は４５質量部～１５０質量部である。

[0067] アニオン変性ＣＮＦがＣＭ化ＣＮＦである場合、アニオン変性ＣＮＦ（絶乾固形分、１００質量部）に対する低分子量の糖類の配合比率は、一又は複数の実施形態において、５質量部以上、１０質量部～５００質量部又は３０質量部～４００質量部であり、好ましくは５０質量部～３５０質量部又は７５質量部～３５０質量部である。

[0068] アニオン変性ＣＮＦがリン酸エステル化ＣＮＦである場合、アニオン変性ＣＮＦ（絶乾固形分、１００質量部）に対する低分子量の糖類の配合比率は、一又は複数の実施形態において、５質量部以上、５質量部～５００質量部、５質量部～４００質量部、５質量部～３００質量部又は１０質量部～２００質量部であり、好ましくは３０質量部～２５０質量部又は４５質量部～１５０質量部である。

[0069] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦと低分子量の糖類とを含む水性懸濁液を乾燥させることを含む。水性懸濁液は、一又は複数の実施形態において、薄膜を形成して乾燥させてもよいし、噴霧乾燥させてもよい。これによりアニオン変性ＣＮＦと低分子量の糖類とを含む乾燥フィルム及び／又は乾燥粉体を得ることができる。

[0070] ＜低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸＞

本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び得られた水性懸濁液を乾燥させることを含む。

[0071] 本開示において「低分子量のポリペプタイド」とは、分子量が１万以下のポリペプタイドをいう。低分子量のポリペプタイドの分子量は、一又は複数の実施形態において、１０００以下若しくは５００以下であり、又は１５０以上である。アミノ酸としては、一又は複数の実施形態において、グリシン及びグルタミン等の中性アミノ酸が挙げられる。

[0072] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、湿潤状態（水に分散している状態）のアニオン変性ＣＮＦと、低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸とを混合することを含む。これにより、アニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸とを含む水性懸濁液を得ることができる。

[0073] アニオン変性ＣＮＦ（絶乾固形分、１００質量部）に対する低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸の配合比率は、一又は複数の実施形態において、５質量部以上、５質量部～５００質量部、５質量部～４００質量部、５質量部～３００質量部又は１０質量部～２００質量部であり、好ましくは３０質量部～３５０質量部又は３０質量部～１５０質量部である。

[0074] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸とを含む水性懸濁液を乾燥させることを含む。水性懸濁液は、一又は複数の実施形態において、薄膜を形成して乾燥させてもよいし、噴霧乾燥させてもよい。これによりアニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリペプタイド又はアミノ酸とを含む乾燥フィルム及び／又は乾燥粉体を得ることができる。

[0075] ＜低分子量のＰＶＡ＞

本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニ

オン変性ＣＮＦと低分子量のＰＶＡとを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び得られた水性懸濁液を乾燥させることを含む。

[0076] 本開示において「低分子量のＰＶＡ」とは、分子量が３０００以下のＰＶＡをいう。低分子量のＰＶＡの分子量は、一又は複数の実施形態において、２５００以下、２０００以下若しくは１５００以下であり、又は１００以上である。

[0077] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、湿潤状態（水に分散している状態）のアニオン変性ＣＮＦと、低分子量のＰＶＡとを混合することを含む。これにより、アニオン変性ＣＮＦと低分子量のＰＶＡとを含む水性懸濁液を得ることができる。

[0078] アニオン変性ＣＮＦ（絶乾固形分、１００質量部）に対する低分子量のＰＶＡの配合比率は、一又は複数の実施形態において、５質量部以上、５質量部～５００質量部、５質量部～４００質量部、５質量部～３００質量部又は１０質量部～２００質量部であり、好ましくは３０質量部～３５０質量部又は３０質量部～１５０質量部である。

[0079] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦと低分子量のＰＶＡとを含む水性懸濁液を乾燥させることを含む。水性懸濁液は、一又は複数の実施形態において、薄膜を形成して乾燥させてもよいし、噴霧乾燥させてもよい。これによりアニオン変性ＣＮＦと低分子量のＰＶＡとを含む乾燥フィルム及び／又は乾燥粉体を得ることができる。

[0080] 本開示において、水性懸濁液の乾燥方法は、特に限定されるものではなく、一又は複数の実施形態において、噴霧乾燥、風乾、熱風乾燥、真空乾燥、及び圧搾等が挙げられる。

[0081] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られた乾燥ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、１ｍｍ～２ｍｍ程度に微細化した乾燥ＣＮＦ０．１ｇを蒸留水５ｇに添加し、ポイントミキサーで１分間程度攪拌後、室温で２４時間程度放置し、ついで再度ポイントミキサーで１分間程度攪拌した場合に

、少なくとも、乾燥前のＣＮＦ分散液と同程度又は遜色ないレベルでの透明分散性を有する。

[0082] また、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られた乾燥ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、フィルム状の乾燥ＣＮＦを３×３ｍｍ程度に粉砕したものを２００ｍＬビーカーに入れ、ついで固形分０．７％となるように蒸留水を加えた後、スリーワンモーターで６００ｒｐｍ、羽直径３．５ｃｍの攪拌機を用いて１時間～３時間攪拌した場合に、少なくとも、乾燥前のＣＮＦ分散液と同程度又は遜色ないレベルでの透明分散性を有する。

[0083] 本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られた乾燥ＣＮＦは、乾燥物であればよく、再分散させる分散媒への透明分散性をさらに向上させる点から、一又は複数の実施形態において、フィルム状であってもよいし、粉末状であってもよい。

[0084] ［乾燥ＣＮＦ］

本開示は、一態様において、再分散性改善剤とアニオン変性ＣＮＦとを含む乾燥ＣＮＦ（本開示の乾燥ＣＮＦ）に関する。本開示の乾燥ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られることができる。本開示の乾燥ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、特に限定されないアニオン変性ＣＮＦを主成分とする。本開示の乾燥ＣＮＦは、一又は複数の実施形態において、フィルム状であってもよいし、粉末状であってもよい。

[0085] ［ＣＮＦの透明再分散物の製造方法］

本開示は、一態様において、ＣＮＦの透明再分散物の製造方法（本開示の透明再分散物の製造方法）に関する。本開示の透明再分散物の製造方法は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦと再分散性改善剤とを含む水性懸濁液を得ること、前記水性懸濁液を乾燥させること、及び得られた乾燥物を分散媒に再分散させることを含む。本開示のＣＮＦの透明再分散物の製造方法は、一又は複数の実施形態において、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られた乾燥ＣＮＦを分散媒に再分散させることを含む。本開

示のＣＮＦの透明再分散物の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、乾燥状態を経ないＣＮＦ水性懸濁液又は水性分散液と分散性が同程度又は遜色ないレベルのＣＮＦの透明再分散物を得ることができる。本開示のＣＮＦの透明再分散物の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、乾燥ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦが再分散した、透明性の高い乾燥ＣＮＦの透明再分散物を得ることができる。再分散物は、一又は複数の実施形態において、液体であってもよいし、ゲル状物であってもよい。

[0086] 分散媒としては、一又は複数の実施形態において、水等の水性分散媒等があげられる。分散媒は、一又は複数の実施形態において、ＣＮＦ以外の各種ポリマー等を含んでいてもよい。

[0087] 本開示の透明再分散物の製造方法は、さらに、得られた透明再分散物から再分散性改善剤を除去することを含んでいてもよい。再分散性改善剤がシクロデキストリンである場合、再分散性改善剤の除去は、一又は複数の実施形態において、１－デカノール等の直鎖状脂肪族アルコールと透明再分散物とを混合し、ついで物理的応力をかけることによって、透明再分散物からシクロデキストリンを分離することにより行うことができる。直鎖状脂肪族アルコールの添加量は特に制限されず、一又は複数の実施形態において、透明再分散物に含まれるシクロデキストリンに対してモル等量であることが挙げられる。物理的応力としては、一又は複数の実施形態において、遠心分離等が挙げられる。

[0088] 分散媒としては、一又は複数の実施形態において、水等の水性分散媒等があげられる。分散媒は、一又は複数の実施形態において、ＣＮＦ以外の各種ポリマー等を含んでいてもよい。

[0089] ［ＣＮＦの再分散物の製造方法］

本開示は、一態様において、ＣＮＦの再分散物の製造方法（本開示の再分散物の製造方法）に関する。本開示の再分散物の製造方法は、一又は複数の実施形態において、ＣＭ化ＣＮＦと再分散性改善剤とを含む水性懸濁液を得ること、前記水性懸濁液を乾燥させること、及び得られた乾燥物を分散媒に

再分散させることを含む。本開示のＣＮＦの再分散物の製造方法は、一又は複数の実施形態において、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法により得られた乾燥ＣＮＦを分散媒に再分散させることを含む。本開示のＣＮＦの再分散物の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、乾燥状態を経ないＣＭ化ＣＮＦ水性懸濁液又は水性分散液と分散性が同程度又は遜色ないレベルの乾燥ＣＭ化ＣＮＦの再分散物を得ることができる。再分散物は、一又は複数の実施形態において、液体であってもよいし、ゲル状物であってもよい。分散媒及び再分散性改善剤の除去方法は本開示の透明再分散物の製造方法と同様である。

[0090] ［ＣＮＦの再分散性改善方法］

上記の通り、アニオン変性ＣＮＦを再分散性改善剤とともに乾燥させることによって、得られる乾燥ＣＮＦの再分散性、特に、再分散時の透明分散性を向上又は改善することができる。よって、本開示は、その他の態様において、アニオン変性ＣＮＦと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性セルロースナノファイバーの水性懸濁液を得ること、及び前記水性懸濁液を乾燥させることを含むＣＮＦの再分散性、特に、再分散時の透明分散性改善方法に関する。本開示の再分散性改善方法によれば、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦの中でもＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦの乾燥物の再分散時の透明分散性をより向上又は改善することができる。また、本開示の再分散性改善方法によれば、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦの中でもＣＭ化ＣＮＦの乾燥物の再分散時の分散性をより向上又は改善することができる。

本開示の再分散性改善方法によれば、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦの中でもリン酸エステル化ＣＮＦの乾燥物の再分散時の透明分散性をより向上又は改善することができる。再分散性改善剤及び配合比率は、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法と同様である。

[0091] 前記水性懸濁液は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦ及び再分散時の再分散性改善剤以外の第３の成分を含んでいてもよい。第３

の成分としては、一又は複数の実施形態において、水溶性ポリマー等が挙げられる。

[0092] 水性懸濁液の乾燥は、一又は複数の実施形態において、本開示の乾燥ＣＮＦの製造方法と同様に行うことができる。

[0093] ［再分散性改善剤］

本開示は、その他の態様において、乾燥セルロースナノファイバーの水性分散媒への再分散性、特に、再分散時の透明分散性を向上又は改善するための再分散性改善剤（本開示の再分散性改善剤）に関する。本開示の再分散性改善剤は、低分子量の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のＰＶＣからなる群から選択される一種以上を含む。本開示の再分散性改善剤は、一又は複数の実施形態において、分散媒への再分散性、特に、再分散時の透明分散性が向上又は改善された乾燥セルロースナノファイバイーの製造において使用することができる。低分子量の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のＰＶＣは、上記の通りである。

[0094] ［乾燥組成物］

本開示は、一態様において、アニオン変性セルロースナノファイバーと再分散性改善剤を含む乾燥組成物であって、前記再分散性改善剤が、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のＰＶＣからなる群から選択される少なくとも１種類を含む乾燥組成物（本開示の乾燥組成物）に関する。

[0095] 本開示の乾燥組成物における再分散性改善剤の割合は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦ（絶乾固形分）に対して、５質量％以上、５質量％～５００質量％、５質量％～４００質量％、５質量％～３００質量％、１０質量％～２００質量％又は２０質量％～３００質量％、好ましくは３０～３５０質量％又は３０質量％～１５０質量％である。

[0096] アニオン変性ＣＮＦがＴＥＰＯ酸化ＣＮＦである場合、本開示の乾燥組成物における再分散性改善剤の割合は、一又は複数の実施形態において、ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ（絶乾固形分）に対して、５質量％以上、５質量％～５０

０質量％、５質量％～４００質量％、５質量％～３００質量％又は１０質量％～２００質量％であり、好ましくは３０質量％～２５０質量％又は４５質量％～１５０質量％である。

[0097] アニオン変性ＣＮＦがＣＭ化ＣＮＦである場合、本開示の乾燥組成物における再分散性改善剤の割合は、一又は複数の実施形態において、ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ（絶乾固形分）に対して、５質量％以上、１０質量％～５００質量％又は３０質量％～４００質量％であり、好ましくは５０質量％～３５０質量％又は７５質量％～３５０質量％である。

[0098] アニオン変性ＣＮＦがリン酸エステル化ＣＮＦである場合、本開示の乾燥組成物における再分散性改善剤の割合は、一又は複数の実施形態において、リン酸エステル化ＣＮＦ（絶乾固形分）に対して、５質量％以上、５質量％～５００質量％、５質量％～４００質量％、５質量％～３００質量％又は１０質量％～２００質量％であり、好ましくは３０質量％～２５０質量％又は４５質量％～１５０質量％である。

[0099] 本開示の乾燥組成物は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦ及び再分散性改善剤以外の第３の成分を含んでいてもよい。第３の成分としては、一又は複数の実施形態において、水溶性ポリマー等が挙げられる。

[0100] 本開示の乾燥組成物は、一又は複数の実施形態において、フィルム状であっても、固形状であっても、粉末状であってもよい。本開示の乾燥組成物の膜厚は、一又は複数の実施形態において、５０μｍ以上若しくは１００μｍ以上であり、又は１０００μｍ以下若しくは３００μｍ以下である。

[0101] 本開示の乾燥組成物は、一又は複数の実施形態において、アニオン変性ＣＮＦ及び再分散性改善剤、並びに必要に応じて前記第３の成分を混合し、それを乾燥させることにより製造してもよいし、又は本開示の乾燥ＣＮＦと前記第３の成分とを混合し、それを乾燥させることにより製造してもよい。

[0102] 本開示はさらに以下の一又は複数の実施形態に関する。

〔１〕 アニオン変性ＣＮＦと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性Ｃ

ＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥ＣＮＦを得ることを含み、

前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される、乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔２〕　前記再分散性改善剤は、分子量が２万以下のカルボキシメチルセルロースである、〔１〕記載の乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔３〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量の糖類とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥ＣＮＦを得ることを含む、乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔４〕　前記糖類の分子量は、５万以下である、〔３〕記載の乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔５〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量のＣＭＣとを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥ＣＮＦを得ることを含む、乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔６〕　前記ＣＭＣの分子量は、２万以下である、〔５〕記載の乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔７〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリペプタイド及びアミノ酸の少なくとも一方とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥ＣＮＦを得ることを含む、乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔８〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量のＰＶＡとを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥ＣＮＦを得ることを含む、乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔９〕　前記アニオン変性ＣＮＦが、カルボキシル化ＣＮＦ、ＣＭ化ＣＮＦ又はリン酸エステル化ＣＮＦである、〔１〕から〔８〕のいずれかに記載の乾燥ＣＮＦの製造方法。

〔１０〕　アニオン変性ＣＮＦと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させることを含み、

前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される、ＣＮＦの再分散性改善方法。

〔１１〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量の糖類とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させることを含む、ＣＮＦの再分散性改善方法。

〔１２〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量のＣＭＣとを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させることを含む、ＣＮＦの再分散性改善方法。

〔１３〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量のポリペプタイド及びアミノ酸少なくとも一方とを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させることを含む、ＣＮＦの再分散性改善方法。

〔１４〕　アニオン変性ＣＮＦと低分子量のＰＶＡとを混合してアニオン変性ＣＮＦの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させることを含む、ＣＮＦの再分散性改善方法。

〔１５〕　前記アニオン変性ＣＮＦが、カルボキシル化ＣＮＦ、ＣＭ化ＣＮＦ又はリン酸エステル化ＣＮＦである、〔１０〕から〔１４〕のいずれかに記載のＣＮＦの再分散性改善方法。

〔１６〕　乾燥ＣＮＦの水性分散媒への再分散性を向上又は改善するための薬剤であって、低分子量の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される一種以上を含

む再分散性改善剤。

〔１７〕　乾燥ＣＮＦの水性分散媒への再分散性を向上又は改善するための薬剤であって、低分子量のＣＭＣを含む再分散性改善剤。

〔１８〕　乾燥ＣＮＦの製造に使用するための再分散性改善剤であって、低分子量の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される一種以上を含む再分散性改善剤。

〔１９〕　乾燥ＣＮＦの製造に使用するための再分散性改善剤であって、低分子量のＣＭＣを含む再分散性改善剤。

〔２０〕　〔１〕から〔９〕のいずれかに記載の乾燥ＣＮＦの製造方法又は〔１０〕から〔１５〕のいずれかに記載の再分散性改善方法に使用するための再分散性改善剤であって、低分子量の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される一種以上を含む再分散性改善剤。

〔２１〕　〔１〕から〔９〕のいずれかに記載の乾燥ＣＮＦの製造方法又は〔１０〕から〔１５〕のいずれかに記載の再分散性改善方法に使用するための再分散性改善剤であって、低分子量のＣＭＣを含む再分散性改善剤。

〔２２〕　アニオン変性ＣＮＦ及び再分散性改善剤を含む乾燥組成物であって、

前記再分散性改善剤が、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される少なくとも１種類を含む、組成物。

〔２３〕　前記アニオン変性ＣＮＦが、カルボキシル化ＣＮＦ、ＣＭ化ＣＮＦ又はリン酸エステル化ＣＮＦである、〔２２〕記載の組成物。

[0103]　以下、実施例及び比較例を用いて本開示をさらに説明する。ただし、本開示は以下の実施例に限定して解釈されない。

実施例

[0104]　［カルボキシル化セルロースナノファイバー（アニオン変性ＣＮＦ１）の

製造］

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度８５％）５．００ｇ（絶乾）を、ＴＥＭＰＯ（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ社）３９ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し０．０５ｍｍｏｌ）と臭化ナトリウム５１４ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し１．０ｍｍｏｌ）を溶解した水溶液５００ｍｌに加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが５．５ｍｍｏｌ／ｇになるように添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内のｐＨが低下するが、３Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のｐＨが変化しなくなった時点で反応を終了した。

反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水洗することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は９０％であり、酸化反応に要した時間は９０分、カルボキシル基量は１．６ｍｍｏｌ／ｇであった。これを水でパルプ固形分１．１％（ｗ／ｖ）に調整し、超高圧ホモジナイザー（２０℃、１５０Ｍｐａ）で３回処理して、カルボキシル化セルロースナノファイバー（以下、Ｔ－ＣＮＦという）の水分散液を得た。平均繊維径は３ｎｍ、アスペクト比は２５０であった。

[0105] ［カルボキシメチル化セルロースナノファイバー（アニオン変性ＣＮＦ２）の製造］

パルプを混ぜることができる撹拌機に、針葉樹晒クラフトパルプ（日本製紙株式会社製）を乾燥質量で２００ｇ、水酸化ナトリウムを乾燥質量で１１１ｇ（発底原料の無水グルコース残基当たり２．２５倍モル）加え、パルプ固形分が２０％（ｗ／ｖ）になるように水を加えた。その後、３０℃で３０分撹拌した後にモノクロロ酢酸ナトリウムを２１６ｇ（有効成分換算、パルプのグルコース残基当たり１．５倍モル）添加した。３０分撹拌した後に、７０℃まで昇温し１時間撹拌した。その後、反応物を取り出して中和、洗浄して、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度０．２５のカルボキ

シメチル化したパルプを得た。これを水でパルプ固形分１．２％（ｗ／ｖ）とし、高圧ホモジナイザにより２０℃、１５０ＭＰａの圧力で５回処理することにより解繊しカルボキシメチル化セルロースナノファイバー（以下、ＣＭ－ＣＮＦという）を得た。平均繊維径は１２ｎｍ、アスペクト比は１３０であった。

[0106] ［リン酸エステル化セルロースナノファイバー（アニオン変性ＣＮＦ３）の製造］

リン酸二水素ナトリウム二水和物６．７５ｇ、リン酸水素二ナトリウム４．８３ｇを１９．６２ｇの水に溶解させ、リン酸系化合物の水溶液（以下、「リン酸化試薬」という。）を得た。針葉樹未晒クラフトパルプ（ＮＵＫＰ、水分８０％、ＪＩＳ Ｐ８１２１に準じて測定されるカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）５８０ｍｌ）に、パルプ固形分が４％（ｗ／ｖ）になるように水を加えた。その後、ダブルディスクリファイナーを用いて、変則ＣＳＦ（平織り８０メッシュ、パルプ採取量を０．３ｇとした以外はＪＩＳ Ｐ８１２１に準ずる）が２００ｍｌ、長さ平均繊維長が０．６６ｍｍになるまで叩解した。これにより得たセルロース懸濁液をパルプ固形分０．３％（ｗ／ｖ）に希釈し、含水率９０％、固形分（絶乾質量）３ｇのパルプシート（厚み２００μｍ）を抄紙法で得た。このパルプシートを前記リン酸化試薬３１．２ｇ（乾燥パルプ１００質量部に対してリン元素量として８０質量部）に浸漬させ、１０５℃の送風乾燥機（ヤマト科学株式会社 ＤＫＭ４００）で１時間加熱後、さらに１５０℃で１時間加熱処理して、セルロース繊維にリン酸基を導入した。次いで、セルロース繊維にリン酸基を導入したパルプシートに５００ｍｌのイオン交換水を加え、攪拌洗浄後、脱水した。脱水後のシートを３００ｍｌ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５ｍｌを少しずつ添加し、ｐＨが１２～１３のセルロース懸濁液を得た。その後、このセルロース懸濁液を脱水し、５００ｍｌのイオン交換水を加えて洗浄を行った。この脱水洗浄をさらに２回繰り返した。洗浄脱水後に得られたシートにイオン交換水を添加した後、攪拌し、０．５質量％のセルロー

ス懸濁液にした。このセルロース懸濁液を、解繊処理装置（エムテクニック社製、クレアミックス－２．２Ｓ）を用いて、２１５００回転／分の条件で３０分間解繊処理して、解繊セルロース（リン酸エステル化セルロースナノファイバー）懸濁液を得た。解繊セルロース懸濁液に含まれるセルロースについて透過型電子顕微鏡により観察したところ、幅４ｎｍの微細繊維状セルロースが含まれていることが確認された。また、Ｘ線回折により、セルロースはセルロースＩ型結晶を維持していることが確認された。また、ＦＴ－ＩＲによる赤外線吸収スペクトルの測定により、１２３０ｃｍ$^{-1}$～１２９０ｃｍ$^{-1}$にリン酸基に基づく吸収が見られ、リン酸基の付加が確認された。この時のリン酸基導入量は微細繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり２．１ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0107] （実験例１）

表１に示す薬剤を用いて、乾燥アニオン変性ＣＮＦ（乾燥ＣＮＦ）の製造及び乾燥ＣＮＦの再分散性の評価を行った。アニオン変性ＣＮＦは、アニオン変性ＣＮＦ１（Ｔ－ＣＮＦ、平均繊維幅：３ｎｍ、アスペクト比：２５０）を使用した。

[0108] ［乾燥ＣＮＦの製造］

アニオン変性ＣＮＦ１のパルプ固形分１％（ｗ／ｖ）水性懸濁液に、表１に示す薬剤を粉末のまま添加した。薬剤は、ＣＮＦ１００質量部に対して表１の量（質量部）となるように添加した。表１の実施例で使用した薬剤は、１％又は５％の濃度で２５℃の水と混合した場合に、透明又は曇った状態で溶解したことから、いずれも水溶性であった。

薬剤は、懸濁液中のＣＮＦ固形分と等量となるように添加した。次いで、スターラー、ポイントミキサー又はホモミキサー等で透明性を帯びる状態になるまで攪拌混合した。得られた液体をテフロン（商標）板又はテフロン（商標）皿の上に塗布し、６０℃～１０５℃の温風で乾燥し、フィルム状の乾燥ＣＮＦを得た。

ブランクでは、薬剤を添加しない以外は、上記と同様に行った。

[0109] ［乾燥ＣＮＦの再分散］

フィルム状の乾燥ＣＮＦを１ｍｍ～２ｍｍ程度に手で微細化し、０．１ｇを試験管に量り取った。蒸留水５ｇを添加し、ポイントミキサーで１分間程度攪拌した後、室温で２４時間程度放置した。これを再度ポイントミキサーで１分間程度攪拌してアニオン変性ＣＮＦを再分散した水性分散液又は水性懸濁液を得た（固形分濃度２％（ｗ／ｖ））。

[0110] ［再分散性の評価］

試験管中の水性再分散液又は水性懸濁液を目視により再分散性を評価した。評価は下記の評価基準に基づき行った。その結果を下記表１に示す。

＜評価基準＞

Ａ：未分散ＣＮＦ片が完全に認められず、乾燥前のアニオン変性ＣＮＦと同等の高い透明性を示す。

Ｂ：微細な未分散ＣＮＦ片が微量認められるが、高い透明性を示す。

Ｃ：未分散ＣＮＦ片が少量認められる

Ｄ：ＣＮＦの分散が全く認められず、白濁している。

[0111]

[表1]

（表1）			分子量	質量部	再分散性
ブランク			－	－	D
実施例1	糖類	デキストリン	10000	100	A
				50	B
				30	C
		α－シクロデキストリン	973	100	A
				50	A
				30	B
		ヒドロキシプロピル化β－シクロデキストリン	1541	100	A
		γ－シクロデキストリン	1297	100	A
		マルトース	342	100	A
		ラクトース	360	100	B
		D(+)グルコース	180	100	A
				50	A
	アミノ酸	グリシン	75	100	B※
	PVA	ポリビニルアルコール（PVA）重合度300	1320	100	B
		ポリビニルアルコール（PVA）重合度500	2200	100	C
比較例1	リン酸		－	100	D
	ポリDADMAC（カチオンポリマー）		－	100	D
	糖類	不溶性ファイバー	繊維長30μm	100	D
		トウモロコシ澱粉	100000超	100	D

※ 乾燥フィルムの製造時の温風の温度を低温（40℃）とした。

[0112] 表１に示す通り、強いアニオン性を持つ物質、カチオンポリマーや水不溶性物質とともに乾燥させた比較例では、いずれも、得られた乾燥ＣＮＦを分散させることができなかった。一方、低分子量の糖類若しくはＰＶＡ又はアミノ酸とともに乾燥させた実施例では、得られた乾燥ＣＮＦを分散させることができ、再分散性、特に、再分散時の透明分散性が改善されることが確認できた。

また、ブランクや比較例では、白い沈殿物や浮遊物が確認され、白濁して

いた。これに対し、実施例の試験管では、いずれも、沈殿物や未分散状態のゲル状物がほとんど確認されず透明であった。中でも再分散性の評価がＡの試験管では、沈殿物や未分散状態のゲル状物は確認されず、透明性がとくに高かった。

[0113] ［再フィルム化及びゲル化の評価］

表１における再分散性の評価でＡ又はＢと評価された水性分散液について、再フィルム化及びゲル化の評価を行った。

再フィルム化は、水性分散液（再分散をテフロン（商標）板の上に２ｇ程度量り取り、７０℃～８０℃の温風で十分に乾燥させることにより行った。ゲル化は、水性分散液を入れた試験管中に、２０％塩化カルシウム溶液を数滴添加することにより行った。

その結果、いずれもフィルム及びゲルを形成した。つまり、本開示の製造方法により得られた乾燥ＣＮＦの物性は、未処理（乾燥処理を行う前)のアニオン変性ＣＮＦとは大きな変化がないことが示唆された。

[0114] （実験例２）

下記表２に示すＣＭＣ（日本製紙株式会社製）を用いて、アニオン変性ＣＮＦの再分散性の評価を行った。アニオン変性ＣＮＦは、アニオン変性ＣＮＦ１（Ｔ－ＣＮＦ、平均繊維径：３ｎｍ、アスペクト比：２５０）を使用した。なお、「サンローズ」は日本製紙株式会社の登録商標である。

[0115] ［乾燥ＣＮＦの製造及び再分散］

表１の薬剤に替えて下記表２に示すＣＭＣを使用した以外は、実験例１と同様の手順で、フィルム状の乾燥ＣＮＦを得た。フィルム状の乾燥ＣＮＦを３×３ｍｍ程度に粉砕し、２００ｍＬビーカーに固形分０．７％（ｗ／ｖ）となるように蒸留水で調整し、スリーワンモーターで６００ｒｐｍ、羽直径３．５ｃｍの攪拌機を用いて１時間～３時間攪拌して水性再分散液又は水性懸濁液を得た。

ブランクでは、薬剤を添加しない以外は、上記と同様におこなった。

[0116] ［再分散性の評価］

１～３時間の攪拌の間、１時間ごとに水性再分散液又は水性懸濁液のＣＮＦの分散状態を観察し、その再分散性を下記の評価基準に基づき評価した。その結果を下記表２に示す。

＜評価基準＞

Ａ：未分散ＣＮＦ片が完全に認められない

Ｂ：微細な未分散ＣＮＦ片が極微量認められる

Ｃ：未分散ＣＮＦ片が少量認められる

Ｄ：ＣＮＦの分散が全く認められない

[0117] [表2]

（表2）	製品名	平均分子量	粘度（m・Pas）	エーテル化度DS	再分散性		
					1hr攪拌	2hr攪拌	3hr攪拌
実施例2-1	サンローズAPP-84	11,000～20,000	15～25※1	0.65～0.75	B	A	A
比較例2-1	サンローズF30MC	148,000～159,000	250～350※2	0.65～0.75	C	B	B
比較例2-2	サンローズA350SH	383,000～411,000	3,000～4,000※2	1.30以上	C	C	B
ブランク	－	－	－	－	D	D	D

※1 4%粘度, ※2 1%粘度

[0118] 表２に示す通り、分子量が２万以下のＣＭＣを使用することにより、乾燥ＣＮＦの再分散性を改善することができた。特に、分子量が２万以下のＣＭＣを添加し、攪拌時間を２時間以上とした実施例の試験管では、沈殿物や未分散状態のゲル状物は確認されず、乾燥前のアニオン変性ＣＮＦ分散液と同等の透明性の高いＣＮＦ再分散液を得ることができた。

また、分子量が２万以下のＣＭＣを使用することにより、乾燥ＣＮＦの再分散に要する時間を短縮できることが確認できた。

[0119] （実験例３）

表３に示す薬剤を用いて、アニオン変性ＣＮＦとしてアニオン変性ＣＮＦ２（ＣＭ－ＣＮＦ、平均繊維幅：１２ｎｍ、アスペクト比：１３０以上）を使用し、乾燥フィルム製造時の温風の温度を６０℃とした以外は、実験例１と同様に乾燥ＣＮＦの製造及び乾燥ＣＮＦの再分散を行い、乾燥ＣＭ化ＣＮＦを再分散した水性分散液又は水性懸濁液を得た。

[0120] ［再分散性の評価］

試験管中の水性再分散液又は水性懸濁液を目視により再分散性を評価した。評価は下記の評価基準に基づき行った。その結果を下記表３に示す。

＜評価基準＞

Ａ：未分散ＣＮＦ片が完全に認められない

Ｂ：微細な未分散ＣＮＦ片が微量認められる

Ｃ：未分散ＣＮＦ片が少量認められる

Ｄ：ＣＮＦの分散が全く認められない

[0121] [表3]

（表3）			分子量	質量部	再分散性
ブランク			-	-	D
実施例３	糖類	デキストリン	10000	300	A
				100	B
				50	C
		α-シクロデキストリン	973	300	A
				100	B
				50	C
比較例３	リン酸		-	100	D
	ポリDADMAC（カチオンポリマー）		-	100	D
	糖類	不溶性ファイバー	繊維長30μm	100	D
		トウモロコシ澱粉	100000超	100	D

[0122] 表３に示す通り、デキストリン及びα－シクロデキストリンといった低分子量の糖類とともに乾燥させることによって、ＣＭ化ＣＮＦについても、得られた乾燥ＣＮＦを蒸留水に分散させることができた。

また、乾燥ＣＮＦの再分散性向上に使用されている従来の薬剤と比較して、その再分散性が改善されることが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] アニオン変性セルロースナノファイバーと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性セルロースナノファイバーの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させて乾燥セルロースナノファイバーを得ることを含み、

前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される、乾燥セルロースナノファイバーの製造方法。

[請求項2] 前記再分散性改善剤は、分子量が２万以下のカルボキシメチルセルロースである、請求項１記載の製造方法。

[請求項3] 前記アニオン変性セルロースナノファイバーが、カルボキシル化セルロースナノファイバー、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー又はリン酸エステル化セルロースナノファイバーである、請求項１又は２に記載の乾燥セルロースナノファイバーの製造方法。

[請求項4] アニオン変性セルロースナノファイバーと再分散性改善剤とを混合してアニオン変性セルロースナノファイバーの水性懸濁液を得ること、及び

前記水性懸濁液を乾燥させることを含み、

前記再分散性改善剤は、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される、セルロースナノファイバーの再分散性改善方法。

[請求項5] 前記アニオン変性セルロースナノファイバーが、カルボキシル化セルロースナノファイバー、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー又はリン酸エステル化セルロースナノファイバーである、請求項４記載の再分散性改善方法。

[請求項6] 乾燥セルロースナノファイバーの分散媒への再分散性を向上又は改

善するための薬剤であって、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される一種以上を含む再分散性改善剤。

[請求項7] アニオン変性セルロースナノファイバーと再分散性改善剤を含む乾燥組成物であって、

前記再分散性改善剤が、分子量が５万以下の糖類、低分子量のポリペプタイド、アミノ酸、及び低分子量のポリビニルアルコールからなる群から選択される少なくとも１種類を含む、組成物。

[請求項8] 前記アニオン変性セルロースナノファイバーが、カルボキシル化セルロースナノファイバー、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー又はリン酸エステル化セルロースナノファイバーである、請求項７記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/002846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08B15/04(2006.01)i, C08B5/00(2006.01)i, C08B11/12(2006.01)i, C08L1/04(2006.01)i, C08L1/16(2006.01)i, C08L1/26(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08B15/04, C08B5/00, C08B11/12, C08L1/04, C08L1/16, C08L1/26

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-186018 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 27 October 2016, entire text, particularly, paragraphs [0006], [0008], [0012], [0029]-[0038] (Family: none)	1-8
X	WO 2015/107995 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 23 July 2015, entire text, particularly, paragraphs [0029]-[0033] & US 2016/0333116 A1, paragraphs [0040]-[0046] & EP 3095815 A1 & CN 105916929 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26.04.2018	15.05.2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/002846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/069641 A1 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 04 June 2009, entire text, particularly, paragraphs [0049], [0050] & US 2010/0233481 A1, paragraphs [0093]-[0095] & EP 2216345 A1 & CN 101874043 A, paragraph [0094]	1-8
X	JP 10-251446 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 22 September 1998, entire text, particularly, claims 1-4, paragraphs [0023]-[0027], examples 1-9 (Family: none)	1-8
X	JP 2017-002231 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 05 January 2017, entire text, particularly, paragraphs [0088], [0089] (Family: none)	1-8
X	JP 2012-041489 A (KAO CORPORATION) 01 March 2012, entire text, particularly, examples 1-8 (Family: none)	7, 8
X	JP 2015-183096 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 22 October 2015, entire text, particularly, paragraph [0023], examples 1-4 (Family: none)	7, 8
X	JP 2014-028935 A (KAO CORPORATION) 13 February 2014, entire text, particularly, examples 1-4 & US 2015/0111025 A1, examples 1-4 & WO 2014/002885 A1 & EP 2865645 A1 & CN 104411632 A & KR 10-2015-0028780 A	7, 8
A	JP 2008-001728 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 10 January 2008, entire text (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/002846

The invention in claims 1, 4, and 7 is considered to be an invention for "anion-modified cellulose nanofibers".

However, "anion" is a matter encompassing a wide-ranging concept, and it is difficult to specify all of chemical structures encompassed in the matter. Moreover, "modification" also encompasses a really vague concept, and what limitation is added to the chemical structure by the "modification" is unknown.

For the above reason, what limitation is added to the chemical structure of "cellulose nanofibers" to obtain "anion-modified cellulose nanofibers" is unknown, and all of substances as the "anion-modified cellulose nanofibers" cannot be understood.

The invention in claims 1, 4, and 7 does not comply with the requirements as to clarity stated in PCT Article 6.

The invention in claim 6 is considered to be an invention of "re-dispersibility improver" for "dried cellulose nanofibers".

Substances whose re-dispersibility is improved by the re-dispersibility improver of the present invention, disclosed and supported in the present specification are merely anion-modified cellulose nanofibers obtained by oxidation (carboxylation), carboxymethylation, or phosphorylation. The specification does not describe any experimental result supporting improvement in re-dispersibility of cellulose nanofibers that are not subjected to anion modification, by the re-dispersibility improver of the present invention and does not disclose any "re-dispersibility improver" that can be assumed to exhibit a function of improving re-dispersibility of cellulose nanofibers that are not subjected to anion modification.

Moreover, a new substituent structure is introduced, or a chemical structure is changed by the anion modification of general cellulose. Thus, the chemical structure itself of general cellulose is largely different from that of the anion-modified cellulose. It is obvious that physical properties change when the chemical structures are different from each other.

It cannot be said that there is common general technical knowledge that the behavior of re-dispersion of the anion-modified cellulose is the same as that of general cellulose.

The invention in claim 6 of the "re-dispersibility improver" for "dried cellulose nanofibers" that are not subjected to the anion modification thus does not comply with the requirements as to support stated in PCT Article 6.

Moreover, the present specification is not written in such clear and full terms as to enable a person skilled in the art to effect a method for improving re-dispersibility of "dried cellulose nanofibers" that are not subjected to the anion modification and an agent for improving the re-dispersibility and thus does not comply with the requirements stated in PCT Article 5.

For the above reason, a prior art search was conducted in a limited range where the "anion-modified cellulose nanofibers" recited in claims 1, 4, and 7 and the "dried cellulose nanofibers" recited in claim 6 are anion-modified cellulose nanofibers obtained by any of oxidation, carboxymethylation, or phosphorylation, i.e., any of carboxylated cellulose nanofibers, carboxymethylated cellulose nanofibers, or phosphorylatd cellulose nanofibers.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００２８４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08B15/04(2006.01)i, C08B5/00(2006.01)i, C08B11/12(2006.01)i, C08L1/04(2006.01)i, C08L1/16(2006.01)i, C08L1/26(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08B15/04, C08B5/00, C08B11/12, C08L1/04, C08L1/16, C08L1/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2016-186018 A（日本製紙株式会社）2016.10.27, 全文（特に、段落 0006,0008,0012,0029-0038）（ファミリーなし）	1-8
X	WO 2015/107995 A1（日本製紙株式会社）2015.07.23, 全文（特に、段落 0029-0033） & US 2016/0333116 A1, Paragraph0040-0046 & EP 3095815 A1 & CN 105916929 A	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２６．０４．２０１８	１５．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｐ　４１５１
三木　寛
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４９２

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2009/069641 A1（国立大学法人東京大学）2009.06.04, 全文（特に、段落 0049-0050） & US 2010/0233481 A1, Paragraph0093-0095 & EP 2216345 A1 & CN 101874043 A, Paragraph0094	1-8
X	JP 10-251446 A（日本製紙株式会社）1998.09.22, 全文（特に、請求項１～４、段落 0023-0027、実施例１～９）（ファミリーなし）	1-8
X	JP 2017-002231 A（王子ホールディングス株式会社）2017.01.05, 全文（特に、段落 0088-0089）（ファミリーなし）	1-8
X	JP 2012-041489 A（花王株式会社）2012.03.01, 全文（特に、実施例１～８）（ファミリーなし）	7,8
X	JP 2015-183096 A（凸版印刷株式会社）2015.10.22, 全文（特に、段落 0023、実施例１～４）（ファミリーなし）	7,8
X	JP 2014-028935 A（花王株式会社）2014.02.13, 全文（特に、実施例１～４） & US 2015/0111025 A1, Example1-4 & WO 2014/002885 A1 & EP 2865645 A1 & CN 104411632 A & KR 10-2015-0028780 A	7,8
A	JP 2008-001728 A（旭化成株式会社）2008.01.10, 全文（ファミリーなし）	1-8

請求項１，４，７は、「アニオン変性セルロースナノファイバー」を対象とする発明であると認められる。
しかしながら、「アニオン」は極めて広範な概念を包含する事項であり、当該事項が包含する化学構造の全容を特定することも困難である。また、「変性」も極めて漠然とした概念であり、化学構造上の如何なる変化を対象としているのかも不明である。
上記理由があるから、「アニオン変性セルロースナノファイバー」という事項は、「セルロースナノファイバー」という物質に対し、如何なる化学構造上の限定が加えられた物質を特定しようとしているのか不明であり、対象となる物質の全容が明確に理解できない。
よって、請求項１，４，７に係る発明は、ＰＣＴ第６条に規定される明確性に関する要件を満たしていない。

請求項６は、「乾燥セルロースナノファイバー」を対象とする「再分散性改善剤」に係る発明であると認められる。
一方、本明細書において、本発明に係る再分散性改善剤により再分散性が改善された物質について開示され、裏付けられているといえるのは、酸化（カルボキシル化）、カルボキシメチル化、あるいはリン酸化の何れかからなる処理によってアニオン変性されたセルロースナノファイバーのみであり、前記のアニオン変成処理が行われていないセルロースナノファイバーで、本発明に係る再分散性改善剤により再分散性が改善されたことを裏付ける実験結果等の記載はなく、アニオン変成処理が行われていないセルロースナノファイバーであっても、再分散性改善機能を発揮すると推認できる「再分散性改善剤」の開示もない。
また、上述のアニオン変成処理は、通常のセルロースと比較すると、新たな置換基構造の導入や化学構造の改変が伴うなど、化学構造自体が通常のセルロースと大きく相違するし、化学構造が相違すれば、その物性が変化することも自明である。
そして、上述のアニオン変成処理されたセルロースと、通常のセルロースとで、再分散性という挙動が同一であるという技術常識があったともいえない。
よって、上述のアニオン変成処理がなされていない「乾燥セルロースナノファイバー」を「再分散性改善剤」の対象物として特定する請求項６に係る発明は、ＰＣＴ第６条に規定される裏付けに関する要件を満たしていない。
また、本明細書は、上述のアニオン変成処理がなされていない「乾燥セルロースナノファイバー」に対し、その再分散性を改善する方法やそのための薬剤に係る発明について、当業者が実施することができる程度に明確且つ十分に記載されているとはいえないから、ＰＣＴ第５条に規定される要件を満たしていない。

上記理由があるから、請求項１，４，７に記載の「アニオン変性セルロースナノファイバー」と、請求項６に記載の「乾燥セルロースナノファイバー」は、それぞれ、酸化、カルボキシメチル化、あるいはリン酸化の何れかの処理によってアニオン変性されたセルロースナノファイバー、即ち、カルボキシル化セルロースナノファイバー、カルボキシメチル化セルロースナノファイバー、リン酸エステル化セルロースナノファイバーの何れかを表すものとし、前記範囲に限定して先行技術文献調査を行った。