(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
2021年3月4日(04.03.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/038723 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/033547

(22) 国際出願日： 2019年8月27日(27.08.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: リョービ株式会社(**RYOBI LIMITED**) [JP/JP]; 〒7268628 広島県府中市目崎町７６２ Hiroshima (JP).

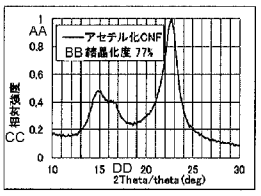
(72) 発明者: 大本 剛士 (**OMOTO, Takeshi**); 〒7268628 広島県府中市目崎町７６２ リョービ株式会社内 Hiroshima (JP). 山田 徹也 (**YAMADA, Tetsuya**); 〒7220353 広島県尾道市御調町高尾２００番地 リョービミツギ株式会社内 Hiroshima (JP). 宮本 和幸 (**MIYAMOTO, Kazuyuki**); 〒7220353 広島県尾道市御調町高尾２００番地 リョービミツギ株式会社内 Hiroshima (JP). 林 蓮貞 (**LIN, Lianzhen**); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町１３４ 京都リサーチパーク 株式会社ＫＲＩ内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人藤本パートナーズ (**FUJIMOTO & PARTNERS**); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場１丁目１５番１４号 堺筋稲畑ビル２階 Osaka (JP).

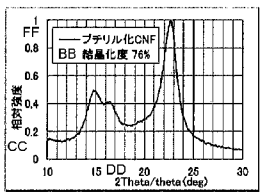
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** COMPOSITE MATERIAL

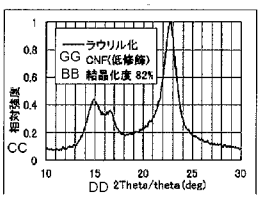
(54) 発明の名称： 複合材料



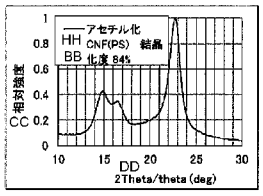
EE 製造例1のCNF



EE 製造例2のCNF

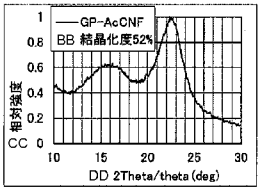


EE 製造例3のCNF



EE 製造例4のCNF

AA Acetylated CNF
BB Degree of crystallization
CC Relative strength
DD 2Theta/theta (deg)
EE CNF of production example
FF Butyrylated CNF
GG Laurylated CNF (low modification)
HH Acetylated CNF (PS)



EE 製造例5のCNF

(57) **Abstract:** Provided is a composite material containing a polyacetal resin and cellulose nanofibers. Some of the hydroxyl groups of the cellulose in the cellulose nanofibers are acylated. The cellulose nanofibers are derived from cotton.

(57) 要約: ポリアセタール樹脂と、セルロースナノファイバーとを含有し、前記セルロースナノファイバーは、セルロースの水酸基の一部がアシル化されており、前記セルロースナノファイバーが、綿由来である、複合材料。

WO 2021/038723 A1

[続葉有]

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

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 ： 複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアセタール樹脂とセルロースナノファイバーとを含有する複合材料に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリアセタール樹脂は、優れた機械的強度を有し、安価であるため、各種製品の材料に使用されている。例えば、ポリアセタール樹脂は、優れた摺動性を有するため、歯車やジッパーなどの材料として用いられている。

[0003] また、近年では、ポリアセタール樹脂などの樹脂材料は、繊維と複合させることにより強度を向上させた繊維強化プラスチック（ＦＲＰ）として用いられている。ＦＲＰに含まれる繊維材料としては、ガラスファイバー、カーボンファイバー又はセルロースナノファイバーなどが挙げられる。これらの中でも、セルロースナノファイバーは、軽量性に優れ、リサイクルの容易性や低環境負荷などの観点から好ましい繊維材料である。

[0004] セルロースナノファイバーを含有する複合材料が、期待される機能を発揮するためには、樹脂に対するセルロースナノファイバーの分散性が重要となる。しかしながら、セルロースが多くの水酸基を有していることによって、セルロースナノファイバーは高い親水性を有するため、通常、セルロースナノファイバーは疎水性が高い樹脂とは混ざりにくい。これを克服するために、セルロースの水酸基が有機基に修飾された修飾セルロースナノファイバーを樹脂に含有させた複合材料が提案されている。

[0005] このような複合材料として、特許文献１には、ポリアセタール樹脂とセルロースの水酸基の一部がアセチル化された修飾セルロースナノファイバーとを含有する複合材料が記載されている。アセチル化された修飾セルロースナノファイバーは、セルロースの水酸基の一部がアセチル化されているため、疎水性が向上している。これによって、アセチル化された修飾セルロースナ

ノファイバーは、ポリアセタール樹脂との親和性が向上し、修飾されていないセルロースナノファイバーと比較して、ポリアセタール樹脂に対する良好な分散性を示し得る。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第６０９１５８９号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１に記載された複合材料は、セルロースナノファイバーの添加による効果が十分に発揮されないという問題点を有している。特に、該複合材料は、各種製品に成形される際に求められる機能が十分ではないという問題点を有している。例えば、該複合材料は、寸法安定性が十分ではなく、成形時の収縮が大きくなり、それによって、成形に困難性を伴うという欠点を有している。

[0008] 上記事情に鑑み、本発明は、従来技術と比較して、優れた機能を発揮し得る複合材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 一般的に、セルロースナノファイバーは、アセチル化などの化学修飾によって結晶化度が低下する。また、アモルファス部分は結晶性部分と比較して熱的に不安定であるため、結晶化度が低下したセルロースナノファイバーは、熱分解し易くなる。

[0010] これに対して、本発明者らは、セルロースナノファイバーの中でも綿由来のセルロースナノファイバーの結晶化度が比較的高いことを見出し、さらに、綿由来のセルロースナノファイバーは、化学修飾の前後において、結晶化度が低下しにくいことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明に係る複合材料は、

ポリアセタール樹脂と、セルロースナノファイバーとを含有し、

前記セルロースナノファイバーは、セルロースの水酸基の一部がアシル化されており、

前記セルロースナノファイバーが、綿由来である、複合材料である。

[0012] また、好ましくは、本発明に係る複合材料は、前記アシル化が、アセチル化である。

[0013] 好ましくは、本発明に係る複合材料は、アミド系分散剤をさらに含有する。

[0014] 好ましくは、本発明に係る複合材料は、前記アミド系分散剤が、ポリオキシエチレンアルキルアミドである。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、実施例における製造例１のＣＮＦのＳＥＭ画像である。

[図2]図２は、実施例における製造例２のＣＮＦのＳＥＭ画像である。

[図3]図３は、実施例における製造例３のＣＮＦのＳＥＭ画像である。

[図4]図４は、実施例における製造例１～３のＣＮＦのＩＲスペクトルである。

[図5]図５は、実施例における製造例１～５のＣＮＦのＸＲＤチャートである。

[図6]図６は、実施例における製造例１～５のＣＮＦのＴＧチャートである。

[図7]図７は、ＤＭＡチャートの一例を示し、ＤＭＡチャートから軟化温度を求める方法を示すための図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照しつつ、本発明に係る複合材料の一実施形態について説明する。

[0017] 本実施形態に係る複合材料は、ポリアセタール樹脂と、セルロースナノファイバーと、アミド系分散剤とを含有し、前記セルロースナノファイバーは、セルロースの水酸基の一部がアシル化されている。また、前記セルロースナノファイバーは、綿から取得されたセルロース繊維を原料とする。

[0018] 前記複合材料は、各種部品の成形材料として使用され、例えば、射出成形

などによって自動車の部品や精密部品などに成形され得る。前記複合材料は、成形時の温度が通常１８０～２２０℃に設定され、好ましくは１８０～２００℃に設定されて成形される。このため、前記複合材料は、このような成形条件下における優れた成形性を有していることが好ましい。このような観点から、前記複合材料の３０～１２０℃における線膨張係数は、好ましくは９０ｐｐｍ／℃以下、より好ましくは７０ｐｐｍ／℃以下、さらに好ましくは５０ｐｐｍ／℃以下である。また、前記複合材料の前記線膨張係数は、通常１０ｐｐｍ／℃以上である。なお、前記線膨張係数は、実施例に記載された測定方法によって測定される。

[0019] また、前記複合材料の１００℃における貯蔵弾性率（Ｅ´）は、好ましくは１０００ＭＰａ以上であり、より好ましくは１１００ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１２００ＭＰａ以上であり、より一層好ましくは１５００ＭＰａ以上である。これによって、前記複合材料は、優れた耐熱性と機械特性を有し得る。また、前記複合材料の１００℃における貯蔵弾性率（Ｅ´）は、通常２５００ＭＰａ以下である。なお、前記貯蔵弾性率は、実施例に記載された測定方法によって測定される。

[0020] 前記ポリアセタール樹脂は、アセタール構造－（－Ｏ－ＣＲＨ－）$_n$－（Ｒは水素原子又は有機基を示す）を繰り返し構造に有する高分子である。通常、Ｒが水素原子であるオキシメチレン基（－ＯＣＨ$_2$－）が、主たる構成単位である。前記ポリアセタール樹脂は、ポリアセタールホモポリマーであってもよく、ポリアセタールコポリマーであってもよい。また、前記ポリアセタール樹脂は、前記ポリアセタールホモポリマー又は前記ポリアセタールコポリマーの含有量が通常９０質量％以上であり、好ましくは９５質量％以上であればよく、一部に他のポリマー成分を含んでいてもよい。

[0021] 種子毛植物の種子から採取される種子毛繊維を原料としている。前記種子毛植物としては、綿、アクンド、カポックが例示され、これらの中でも、綿が好ましい。綿の種子は、コットンボールと呼ばれる繊維に覆われており、該コットンボールは、種子を覆うリンター及びリンターの外側を覆うリント

から形成されている。リントの方がリンターよりも繊維長が長いため、一般的に、リントは、綿糸や綿織物の原料として使用され、リンターは、リンターパルプやレーヨンとして使用される。なお、前記セルロースナノファイバーは、リントから製造されてもよく、リンターから製造されてもよい。本実施形態では、前記セルロースナノファイバーは、リンターから製造されたリンターパルプを原料としている。

[0022] 綿由来の前記セルロースナノファイバーは、他の植物、例えば針葉樹由来のセルロースナノファイバーと比較して、リグニンの含有量が少ない。ここで、前記リグニンは、熱によって分解し易いため、その含有量が多い場合、セルロースナノファイバーの熱安定性も低下し得る。よって、綿由来の前記セルロースナノファイバーを含有する複合材料は、優れた熱安定性を有し得る。前記セルロースナノファイバーにおける前記リグニンの含有量は、５００ｐｐｍ以下であることが好ましく、１００ｐｐｍ以下であることがより好ましい。なお、前記リグニンの含有量は、Ｋｌａｓｏｎ法によって測定される。

[0023] 前記セルロースナノファイバーは、ナノレベルに解繊されている。前記ナノレベルとは、前記セルロースナノファイバーの平均繊維径が、通常１５～８００ｎｍであり、好ましくは２０～５００ｎｍであることを意味する。なお、前記セルロースナノファイバーは、前記複合材料中において、前記平均繊維径が上記値であればよい。例えば、平均繊維径が数１０μｍ程度のセルロース繊維が、前記ポリアセタール樹脂と混練されることによって、ナノレベルに解繊されてもよい。また、前記平均繊維径は、実施例に記載された測定方法によって測定される。

[0024] また、前記セルロースナノファイバーの平均繊維長は、通常０．５～１００μｍであり、好ましくは１～８０μｍである。なお、前記平均繊維長は、実施例に記載された測定方法によって測定される。

[0025] 前記セルロースナノファイバーは、セルロースの水酸基の一部がアシル化されている。言い換えれば、前記セルロースナノファイバーのセルロースの

水酸基の一部が、化学式R^1COOで標記されるアシル基に置換されている。アシル基としては、R^1が、炭素数１～１８のアルキル基であることが好ましく、炭素数１～１２のアルキル基であることが好ましく、炭素数１～４のアルキル基であることがさらに好ましい。例えば、前記アシル基としては、アセチル基、ブチリル基又はラウリル基が好ましい。これらの中でも、アセチル基を有する前記セルロースナノファイバーが、優れた熱安定性を発揮し、また、製造コストが安価になるという観点から、好ましい。

[0026] 前記セルロースナノファイバーにおけるセルロースの水酸基のうち、アシル化された水酸基が占める割合は、平均置換度として示される。該平均置換度は、通常木材パルプの場合は０．１～０．５であり、好ましくは０．２～０．４５である。一方、綿由来リンターパルプの場合は、０．１～１．５であり、好ましくは、０．２～１．２、より好ましくは０．３～１．０である。また、該平均置換度は、前記アシル基の種類によって好ましい値が異なる。例えば、アセチル基の場合、好ましくは０．１～１．５であり、より好ましくは０．２～１．２であり、ブチリル基の場合、好ましくは０．０５～１．３であり、より好ましくは０．１～１．２であり、また、ラウリル基の場合、好ましくは０．０５～１．２であり、より好ましくは０．１～１．０である。ラウリル基はR^1の炭素数が１２であり、アルキル側鎖が比較的長く、該アルキル側鎖がセルロースの表面を覆い得る。よって、ラウリル基を有するセルロースナノファイバーは、平均置換度が比較的低い場合であっても、前記ポリアセタール樹脂との優れた親和性を有し得る。また、平均置換度が低い場合、セルロースナノファイバーの結晶化度の低下が抑制され得るため好ましい。なお、前記平均置換度は、実施例に記載された測定方法によって測定される。

[0027] 前記セルロースナノファイバーは、セルロースＩ型結晶を有している。前記セルロースナノファイバーにおける前記セルロースＩ型結晶の含有率は、結晶化度として示される。綿由来の前記セルロースナノファイバーは、他の植物由来のセルロースナノファイバーと比較して、前記結晶化度が高い。ま

た、通常、前記セルロースナノファイバーがアシル化されると、アシル化された部分がアモルファスとなるため、前記結晶化度は低下する。これに対して、綿由来の前記セルロースナノファイバーは、アシル化によって前記結晶化度が低下しにくい。この理由として、綿由来のセルロースナノファイバーは、アシル化剤が内部に浸透しにくく、前記ポリアセタール樹脂との親和性に大きく影響する表面部分が効率的にアシル化されるためであると考えられる。また、前記アシル化剤がセルロースナノファイバーの内部に浸透しにくいことは、内部のセルロースがアシル化されにくいことを意味し、すなわち、内部の前記結晶化度が低下しにくいことを意味する。高い結晶化度を有するセルロースナノファイバーは、熱安定性が高く、前記ポリアセタール樹脂との混練時に熱分解しにくい。よって、このようなセルロースナノファイバーを含有する前記複合材料は、優れた機能を発揮し得る。

[0028] 前記結晶化度は、好ましくは４５％以上であり、より好ましくは５０％以上であり、さらに好ましくは７０％以上であり、より一層好ましくは７５％以上であり、最も好ましくは８０％以上である。なお、前記結晶化度は、実施例に記載された測定方法によって測定される。また、図５に示されるように、綿由来の前記セルロースナノファイバーは、粉末Ｘ線結晶回折（ＸＲＤ）チャートにおいて、２θ＝１４．９°及び１６．５°に特異的なピークを示す。

[0029] ここで、前記ポリアセタール樹脂の融点が比較的高いことにより、混練時の温度も比較的高い温度（通常、１８０～２２０℃であり、好ましくは１８０～２００℃）に設定される。また、通常、混練時の発熱によって、混練物の温度は、設定された前記温度よりも数１０℃高くなり得る。このため、前記セルロースナノファイバーは、このような温度条件下での耐熱性を有していることが好ましい。このような観点から、前記セルロースナノファイバーの熱分解温度（５％減量温度）は、２９０℃以上であることが好ましく、より好ましくは３００℃以上であることがより好ましく、３１０℃以上であることがさらに好ましく、３２０℃以上であることがより一層好ましい。綿由

来の前記セルロースナノファイバーは、他の植物由来のセルロースナノファイバーと比較して耐熱性が高く、すなわち、上記のような熱分解温度を有し得る。これによって、前記セルロースナノファイバーは、前記ポリアセタール樹脂との混練時において、熱分解しにくく、前記複合材料が、優れた機能を発揮し得る。なお、前記セルロースナノファイバーの熱分解温度は、通常３６０℃以下である。また、前記熱分解温度は、実施例に記載された測定方法によって測定される。

[0030] 前記セルロースナノファイバーの含有量は、前記複合材料全体量に対して、通常４～５０質量％であり、好ましくは１０～３０質量％であり、より好ましくは１０～２０質量％である。

[0031] 前記アミド系分散剤は、分子中にアミド基を有する分散剤であり、化学式$R^2CONR^3R^4$で標記される。前記アミド系分散剤は、混練時の温度条件下において液体であることが好ましく、混練時の温度条件下において揮発しにくいものであることが好ましい。前記アミド系分散剤の融点は、通常２００℃以上であり、好ましくは２５０℃以上である。また、前記アミド系分散剤の沸点は、通常２００℃以上であり、好ましくは２５０℃以上である。

[0032] 前記アミド系分散剤としては、脂肪酸アミド、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミド及びポリオキシプロピレンアルキルアミドからなる群より選ばれる１又は２以上のものが挙げられる。このようなアミド系分散剤のR^2部分は、前記ポリアセタール樹脂との親和性を示し得る構造であることが好ましい。このような観点から、R^2は、好ましくは炭素数３～２５、より好ましくは炭素数５～２０のアルキル基又はアルケニル基である。

[0033] 前記脂肪酸アミドとしては、ステアリン酸モノアミド、オレイン酸モノアミド、エルカ酸モノアミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドなどが挙げられる。

[0034] 前記脂肪酸アルカノールアミドとしては、ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、

牛脂脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミドなどが挙げられる。

[0035] 前記ポリオキシエチレンアルキルアミドとしては、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシエチレンラウリン酸モノエタノールアミドなどが挙げられる。

[0036] 前記ポリオキシプロピレンアルキルアミドとしては、ポリオキシプロピレンヤシ油脂肪酸モノイソプロパノールアミドなどが挙げられる。

[0037] 前記アミド系分散剤は、前記化学式におけるR^3又はR^4の少なくとも一つが水素原子であることが好ましい。このようなアミド系分散剤は、前記水素原子が、前記セルロースナノファイバーにおける前記アシル基のカルボニル酸素原子と水素結合を形成し得る。よって、このようなアミド系分散剤は、前記セルロースナノファイバーとの親和性を示し得る。

[0038] さらに、前記アミド系分散剤は、前記化学式におけるR^3が水素原子であり、R^4が－（C_2H_4O）$_n$H（ポリオキシエチレンアルキル基）であることが好ましい。このようなアミド系分散剤としては、日油株式会社製のナイミッド（登録商標）が挙げられる。このようなアミド系分散剤は、前記ポリオキシエチレン基の部分がポリアセタール樹脂との高い親和性を示し、且つ、前記水素原子が、前記セルロースナノファイバーにおける前記アシル基のカルボニル酸素原子と水素結合を形成し得る。すなわち、このようなアミド系分散剤は、前記ポリアセタール樹脂及び前記セルロースナノファイバーそれぞれとの親和性を示す構造を有しており、これによって、これらの間で界面活性剤のように機能し得る。よって、このようなアミド系分散剤は、前記複合材料中の前記セルロースナノファイバーの分散を促進し得る。

[0039] 前記アミド系分散剤の含有量は、前記複合材料全体に対して、通常１～１０質量％であり、好ましくは２～５質量％である。

[0040] 次に、本実施形態に係る複合材料の製造方法について説明する。

[0041] まず、前記セルロースナノファイバーの製造方法について説明する。

[0042] 前記セルロースナノファイバーの原料は、前記リンターパルプである。前

記リンターパルプの結晶化度は、好ましくは５０％以上であり、より好ましくは７０％以上であり、さらに好ましくは７５％以上であり、より一層好ましくは８０％以上である。前記リンターパルプは、市販されているものを使用することができる。

[0043] 前記セルロース繊維をアシル化及び解繊する方法は、従来公知の方法を採用することができる。好ましい方法としては、スーパーマスコロイダーなどの解繊装置を使用し、前記セルロース繊維を、カルボン酸ビニルエステルやカルボン酸無水物などのアシル化剤と酸触媒又は塩基触媒とＤＭＳＯなどの有機溶媒とを含む処理液によって処理し、アシル化されたセルロース繊維を取得する方法が挙げられる。該方法によれば、リファイナーや高圧ホモジナイザーなどを使用する機械的な解繊方法と比較して、前記セルロース繊維の結晶化度の低下が抑制され得る。

[0044] 前記アシル化剤としては、無水酢酸、無水酪酸、ラウリン酸無水物などのカルボン酸無水物；酢酸、酪酸、ラウリン酸などのカルボン酸；酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどのカルボン酸ビニル：ハロゲン化酢酸、ハロゲン化酪酸、ハロゲン化ラウリン酸などのカルボン酸ハロゲン化物などが挙げられる。

[0045] 前記有機溶媒としては、ＤＭＳＯの他、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が好ましい。

[0046] また、前記処理液には、セルロース繊維の解繊を促す解繊剤を添加してもよい。解繊剤としては、R^5－ＣＨＯ（R^5は、水素原子、炭素数１～１６のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す）で表されるアルデヒド；R^6－ＣＯＯ－ＣＨ＝ＣＨ２（Ｒ６は、炭素数１～２４のアルキル基、アルキレン基、シクロアルキル基又はアリール基を表す）で表されるカルボン酸ビニルエステルが挙げられる。

[0047] 次に、ろ過や遠心分離などによって、前記アシル化されたセルロース繊維から前記処理液を除去し、洗浄溶媒として２－プロパノール且つ／又はジメ

チルアセトアミドなどを用いて前記処理されたセルロース繊維を洗浄し、濃縮することによって前記洗浄溶媒の一部を除去し、ペースト状セルロースナノファイバーを取得する。該ペースト状セルロースナノファイバーに含まれるセルロースナノファイバーの含有量は、全体量に対して通常５～３０％である。

[0048] 次に、前記複合材料の製造方法について説明する。

[0049] まず、一般的に使用されている撹拌機を使用して、前記ペースト状セルロースナノファイバー及び前記アミド系分散剤を混合し、分散剤処理されたセルロースナノファイバーを取得する。

[0050] 次に、前記分散剤処理されたセルロースナノファイバー及び前記ポリアセタール樹脂を混練溶媒中に分散させ、混練機を使用して混練し、混練物を取得する。通常、混練温度は１８０～１９５℃である。なお、混練時の混練機の回転数や混練時間は、取得する複合材料の量や複合材料に含有させるセルロースナノファイバーの量などを考慮して、適宜変更することができる。

[0051] 前記混練溶媒としては、エタノール又は２－プロパノールなどのアルコール系溶媒、ジメチルアセトアミド又は２－メチル－２－ピロリドンなどのアミド系溶媒を使用することができる。また、これらの溶媒を２種以上混合して使用してもよい。前記有機溶媒としては、前記アミド系溶媒が好ましく、これらの中でも、ジメチルアセトアミドが好ましい。

[0052] 次に、真空乾燥機などを使用して、前記混練物を乾燥し、前記複合材料を取得する。乾燥温度は、通常８０～１２５℃である。

[0053] 上記の通り、本発明に係る複合材料は、

ポリアセタール樹脂と、セルロースナノファイバーとを含有し、

前記セルロースナノファイバーは、セルロースの水酸基の一部がアシル化されており、

前記セルロースナノファイバーが、綿由来である。

[0054] 前記セルロースナノファイバーは、綿由来であるため、他の植物由来のセルロースナノファイバーと比較して、高い結晶化度を示し、また、アシル化

によって前記結晶化度が低下しにくい。よって、斯かる構成によれば、前記セルロースナノファイバーが、前記ポリアセタール樹脂との混練時に熱分解しにくいため、前記複合材料が優れた機能を発揮し得る。例えば、前記複合材料は、優れた寸法安定性を有し、それによって、優れた成形性を有し得る。

[0055] 前記複合材料では、前記アシル化が、アセチル化であってもよい。

[0056] かかる構成によれば、前記複合材料がより優れた機能を有し得、さらに、比較的安価に製造され得る。

[0057] 前記複合材料では、アミド系分散剤をさらに含有していてもよい。

[0058] かかる構成によれば、前記セルロースナノファイバーと前記ポリアセタールとの混練時、前記セルロースナノファイバーの分散が促進されるため、前記複合材料が、さらに優れた機能を発揮し得る。

[0059] 前記複合材料では、前記アミド系分散剤がポリオキシエチレンアルキルアミドであってもよい。

[0060] かかる構成によれば、前記セルロースナノファイバーと前記ポリアセタールとの混練時、前記セルロースナノファイバーの分散がさらに促進されるため、前記複合材料がより一層優れた機能を発揮し得る。

[0061] なお、本発明に係る複合材料は、上記実施形態の構成に限定されるものではない。また、本発明に係る複合材料は、上記した作用効果により限定されるものでもない。本発明に係る複合材料は、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

実施例

[0062] 次に、実施例を挙げて、本発明についてさらに詳しく説明する。

[0063] ［使用原料］

・セルロースナノファイバー（以下、ＣＮＦとも言う）の原料として、リンターパルプ及び針葉樹木材パルプ（Ｇｅｏｒｇｉａ－Ｐａｃｉｆｉｃ社製）を使用した。

・アシル化剤として、酢酸ビニル（ナカライテスク社製）、酪酸ビニル（ナ

カライテスク社製）、ラウリン酸ビニル（ナカライテスク社製）を使用した。

・ポリプラスチックス社製のポリアセタール樹脂（以下、ＰＯＭとも言う）を使用した。

・アミド系分散剤として、ナイミッド（登録商標）ＭＴ－２１５（日油株式会社製）を使用した。

[0064] ［セルロースナノファイバーの製造例］

表１における製造例１のＣＮＦは、次のようにして製造した。酢酸ビニル１０ｇ、炭酸ナトリウム１．５ｇ及びＤＭＳＯ９０ｇをそれぞれ三口フラスコに入れて混合し、処理液を調製した。得られた処理液にリンターパルプ３ｇを加え、５０℃で３時間反応した後、水で洗浄した。その後、スーパーマスコロイダーを用いて解繊することにより製造例１のアセチル化ＣＮＦを取得した。

[0065] ［平均繊維径及び平均繊維長の測定方法］

ＣＮＦの平均繊維径及び平均繊維長を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて測定した。具体的には、ＦＥ－ＳＥＭ（ＪＳＭ－６７００Ｆ、日本電子株式会社製）を使用し、下記測定条件で倍率１００～１０００００倍のＳＥＭ画像を取得し、任意の繊維５０本の繊維径及び繊維長を測定し、それぞれの算術平均値を平均繊維径及び平均繊維長とした。図１～３に、製造例１～３のＣＮＦのＳＥＭ画像を示した。

（測定条件）

・Ｐｔコート条件：１０ｍＡ、６０秒

・加速電圧：５ｋＶ

・ＳＥＩ：二次電子像

・ＬＥＩ：下方検出器像（二次電子像＋反射電子像）

[0066] ［平均置換度の測定方法］

セルロースナノファイバーの平均置換度は、下記滴定法によって測定した。

（滴定法）

ＣＮＦ０．５ｇを水酸化ナトリウム（モル数Ａ）／エタノール／水の混合液１００ｍＬに分散させ、２３℃で４時間撹拌することにより、アシル基を加水分解した。水酸化ナトリウム、エタノールと水の比率は、アシル基の種類により調整する。例えば、アセチル化されたＣＮＦの場合、水酸化ナトリウム５ｇ／エタノール５０ｇ／水５０ｇの混合液を用いた。一方、ラウリル化されたＣＮＦの場合、水酸化ナトリウム５ｇ／エタノール８０ｇ／水２０ｇの混合液を用いた。ろ過することによって、残渣（アシル基が水酸基に変換されたＣＮＦ）と反応溶液（カルボン酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムが溶解した混合液）とを分離した。前記残渣を設定温度１０５℃で真空乾燥し、乾燥中の残渣の１時間ごとの質量変化が０．０１％以下になったことが認められた時点で乾燥を終了し、乾燥した残渣の質量（Ｗ）を秤量した。また、塩酸水溶液を用いて前記反応溶液中の水酸化ナトリウム量を滴定し、そのモル数（Ｃ）を求めた。下記式によって、平均置換度を算出した。同じCNFは３回測定し、３回測定から得られた値の平均値を採用した。

セルロースのモル数（Ｍ）＝Ｗ／１６２

アシル基が分解して生成したカルボン酸のモル数Ｂ＝Ａ－Ｃ

平均置換度＝Ｂ／Ｍ

[0067] ［ＣＮＦのＩＲ分析］

ＣＮＦをＦＴ－ＩＲを使用して分析した。図４にＩＲスペクトルを示した。ＩＲスペクトルにおいて、１３７０ｃｍ$^{-1}$付近のスペクトルは、セルロースのＣ－Ｈ結合による吸収である。また、１７５０ｃｍ$^{-1}$付近のスペクトルは、アシル基のＣ＝Ｏ結合による吸収である。図４のＩＲスペクトルから、製造例１～５のＣＮＦは、アシル基を有することが認められた。

[0068] ［結晶化度の測定方法］

ＣＮＦの粉末Ｘ線結晶回折（ＸＲＤ）を、試料水平型多目的Ｘ線回折装置（ＵｌｔｉｍａⅣ、株式会社リガク製）を使用して分析した。図５に示したように、製造例１～５のＣＮＦは、２θ＝２２．６°にピークを示したた

め、セルロースＩ型結晶を有することが認められた。また、リンターパルプを原料とするＣＮＦ（製造例１～４）は、２θ＝１４．９°及び１６．５°に特異的なピークを示した。一方、針葉樹木材パルプを原料とするＣＮＦ（製造例５）は、このようなピークを示さなかった。

（測定条件）

・Ｘ線：Ｃｕ／４０ｋＶ／４０ｍＡ

・スキャンスピード：１０°／分

・走査範囲：２θ＝５～７０°

（結晶化度の算出方法）

下記式によって、結晶化度を算出した（Textile Res. J.29:786-794, 1959参照）。

結晶化度（％）＝［（I_{200}－I_{AM}）／I_{200}］×１００

I_{200}：２θ＝２２．６°の回折強度

I_{AM}：アモルファス部の回折強度であり２θ＝１８．５°の回折強度

[0069] ［熱分解温度の測定方法］

ＣＮＦの熱分解挙動を示差熱熱重量同時測定装置（ＳＴＡ７２００、株式会社日立ハイテクサイエンス製）を使用して分析した。図６に測定結果を示した。

（測定条件）

・雰囲気：アルゴンガス（流量３００ｍＬ／分）

・温度範囲：３０～４００℃

・昇温速度：１０℃／分

（熱分解温度＝５％減量温度）

図６に、製造例１～５のＣＮＦのＴＧチャートを示した。ＴＧチャートにおいて、１００℃までの質量減少は水分の蒸発による減少である。よって、ＴＧチャートにおける２００℃の質量を基準にして、質量が５％減少した温度（５％減量温度）を熱分解温度とした。

[0070] 表１に、製造例１～５のＣＮＦの各測定結果を示した。リンターすなわち

綿由来のＣＮＦは、結晶化度が８０％程度に維持されており、且つ、高い熱分解温度を示した。これに対して、針葉樹由来のＣＮＦは、結晶化度及び熱分解温度が比較的低い値を示した。これらの結果から、綿由来のＣＮＦは、比較的高い熱安定性を有しているため、前記複合材料を製造する際の前記ポリアセタール樹脂との混練時において熱分解しにくいと考えられた。よって、このようなＣＮＦを含有する複合材料は、優れた機能を発揮し得ると考えられた。

[0071] [表1]

	原料	アシル化	平均繊維径 (nm)	平均置換度	結晶化度 (%)	熱分解温度 (℃)
製造例1	リンター	アセチル化	20～数100	0.47	77	330
製造例2	リンター	ブチリル化	20～数100	2.02	76	330
製造例3	リンター	ラウリル化	20～数100	0.09	82	326
製造例4	リンター	アセチル化	20～数100	0.51	84	321
製造例5	針葉樹	アセチル化	20～数100	1.11	52	308

[0072] ［複合材料の製造］

表２の配合に従い、複合材料をシート状の複合シートとして作製した。なお、表２におけるＣＮＦの配合量は、ポリアセタール樹脂１００質量部に対する配合量を表す。また、ＣＮＦとＰＯＭとの混練では、混練溶媒としてエタノール（ＥｔＯＨ）、２－プロパノール（ＩＰＡ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）又はＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を使用した（実施例８においてはＤＭＡｃ／ＥｔＯＨの混合溶媒）。以下、代表的な複合材料の製造例を示す。

[0073] 複合材料にアミド系分散剤を含有させたＣＮＦの調製実施例では、アミド系分散剤を溶解した溶媒にＣＮＦを添加し、スターラーを用い又は機械攪拌により、１２０～１８０分、２０～３０℃で分散させ、分散剤処理されたＣＮＦを調製した。

[0074] ＣＮＦ（又は分散剤処理されたＣＮＦ）及びＰＯＭの混練にはラボプラストミルを使用し、１８０～１９５℃、回転数４５～１００ｒｐｍで２０～７０分混練した。次に、真空乾燥機を使用し、得られた混練物を１２０℃で５時間乾燥し、未成形複合材料を取得した。前記未成形複合材料を、ホットプ

レス機を使用し、１９０℃で４分加熱し、１８０ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で１分加圧後、室温にて放冷し、複合シートを作製した。取得した複合シートについて、下記測定方法によって各種データを取得し、寸法安定性、動的粘弾性及び引張特性を評価した。

[0075] ［線膨張係数の測定方法］

前記複合シートの線膨張係数を熱機械分析（ＴＭＡ）の機能を備えた動的粘弾性測定装置（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製Ｑ８００型ＤＭＡ）を使用して測定した。

（測定条件）

・静荷重：５０ｍＮ

・温度範囲：３０～１２０℃（３０℃における長さの変化を０％とした）

・昇温速度：３℃／分

・試験片：幅５ｍｍ及び長さ２５～３０ｍｍの短冊形、厚み０．１～０．３ｍｍ

[0076] ［動的粘弾性の測定方法］

前記複合シートの動的粘弾性（ＤＭＡ）を、前記動的粘弾性測定装置を使用して測定した。

（測定条件）

・測定モード：引張

・試験片：幅５ｍｍ及び長さ２５～３０ｍｍの短冊形、厚み０．１～０．３ｍｍ

・つかみ間距離：１５ｍｍ

・昇温速度：３℃／分

・ひずみ：０．１％

・測定温度：－１００～１６０℃又は室温～１６０℃

（軟化温度の求め方）

図７に示すように、貯蔵弾性率の変化を示す曲線のうち、低温側に認められる直線部分を延長した直線と、貯蔵弾性率の低下速度が最大となる部分の

接線との交点が示す温度を軟化温度とする。

[0077] ［引張試験の方法］

下記測定条件によって、前記複合シートの引張試験を実施した。

（測定条件）

・試験片：幅５ｍｍの短冊形

・つかみ具間距離：２０ｍｍ

・引張速度：５ｍｍ／分

[0078] 表２に示す測定結果から、綿由来のＣＮＦを含有する複合材料は、線膨張係数が低い値を示しており、優れた寸法安定性を有していることが認められた。特に、アミド系分散剤を含有する複合材料は、顕著に線膨張係数が低い値を示し、精密部品へ適用され得る可能性を示した。

[0079] また、綿由来のＣＮＦを含有する複合材料は、１００℃における貯蔵弾性率が比較的高い値を示しており、優れた耐熱性を有することが認められた。特に、アミド系分散剤を含有する複合材料は、それを含有しない複合材料よりも貯蔵弾性率が高く、より優れた耐熱性を有するため、より高い温度領域でも利用可能であることが認められた。

[0080]

[表2]

	配合					混練溶媒
	CNF			分散剤		
	製造例1～5	アシル化	質量部	種類	含有量(%)	
実施例1	製造例1	Ac	5	—	—	IPA
実施例2	製造例1	Ac	5	—	—	IPA
実施例3	製造例1	Ac	5	—	—	DMAc
実施例4	製造例1	Ac	11	—	—	NMP
実施例5	製造例2	Bu	5	—	—	IPA
実施例6	製造例3	La	5	—	—	IPA
実施例7	製造例1	Ac	15	—	—	DMAc
実施例8	製造例1	Ac	15	—	—	DMAc/EtOH
実施例9	製造例2	Bu	15	—	—	DMAc
実施例10	製造例3	La	15	—	—	DMAc
実施例11	製造例1	Ac	15	ナイミッドMT-215	5	DMAc
実施例12	製造例3	La	15	ナイミッドMT-215	5	DMAc
実施例13	製造例2	Bu	15	ナイミッドMT-215	5	DMAc
比較例1	製造例5	Ac	15	—	—	DMAc
参考例	POM					

	測定結果								
	線膨張係数(ppm/℃)		30℃でのE'	100℃でのE'	Tg	軟化温度	引張試験		
	30～70℃	30～120℃	(Mpa)	(Mpa)	(℃)	(℃)	弾性率(MPa)	強度(MPa)	破断伸度(%)
実施例1	97	74	2049	932	-69.2	147	1458	43.4	4.3
実施例2	98	76	2192	1053	-71.0	147	1536	56.6	6.2
実施例3	90	77	2210	1007	—	149	1672	42.0	3.6
実施例4	—	—	2196	1037	-67.8	148	1893	48.8	4.2
実施例5	—	—	1972	767	-69.7	146	1239	48.7	7.0
実施例6	83	64	2232	954	-68.9	150	1626	33.9	2.4
実施例7	66	52	2616	1529	—	151	1529	59.4	9.6
実施例8	—	—	1971	1028	—	151	1269	37.0	5.7
実施例9	62	25	2225	1064	—	150	1583	43.0	4.9
実施例10	84	68	2218	1188	—	151	1424	44.7	4.8
実施例11	37	10	2322	1195	—	151	1184	37.4	7.1
実施例12	68	45	2289	1227	—	152	1469	26.3	2.4
実施例13	—	—	—	—	—	—	1470	38.0	4.3
比較例1	99	77	—	1078	—	150	1749	40.0	3.0
参考例	141	178	2375	834	-69.9	146	1639	58.5	44.0

請求の範囲

[請求項1] ポリアセタール樹脂と、セルロースナノファイバーとを含有し、

前記セルロースナノファイバーは、セルロースの水酸基の一部がアシル化されており、

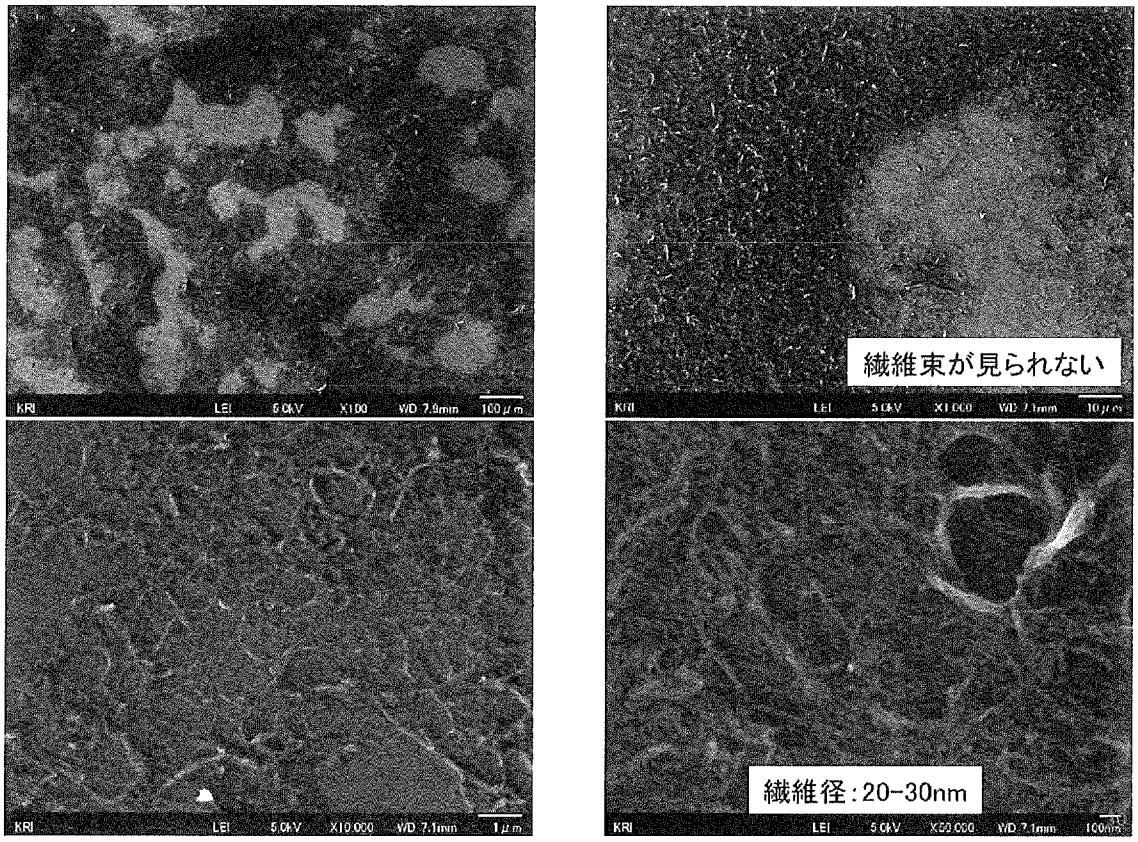
前記セルロースナノファイバーが、綿由来である、複合材料。

[請求項2] 前記アシル化が、アセチル化である、請求項１に記載の複合材料。

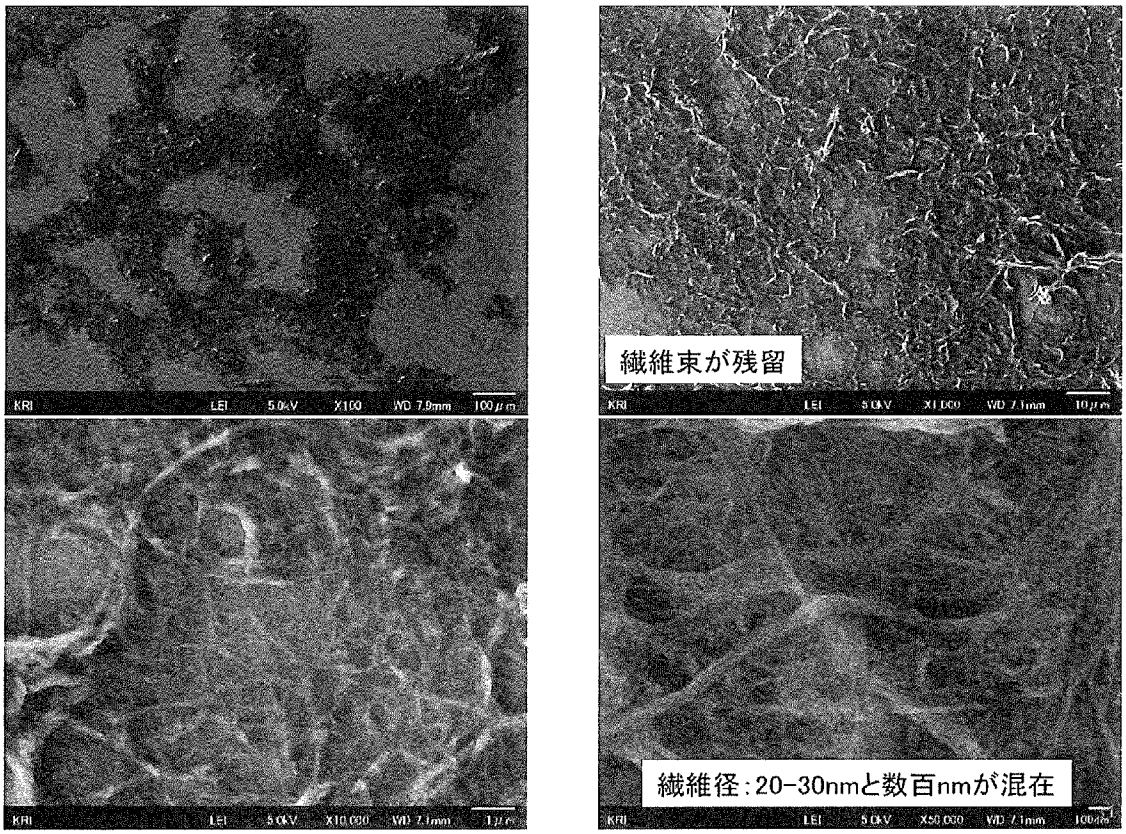
[請求項3] アミド系分散剤をさらに含有する、請求項１又は２に記載の複合材料。

[請求項4] 前記アミド系分散剤が、ポリオキシエチレンアルキルアミドである、請求項３に記載の複合材料。

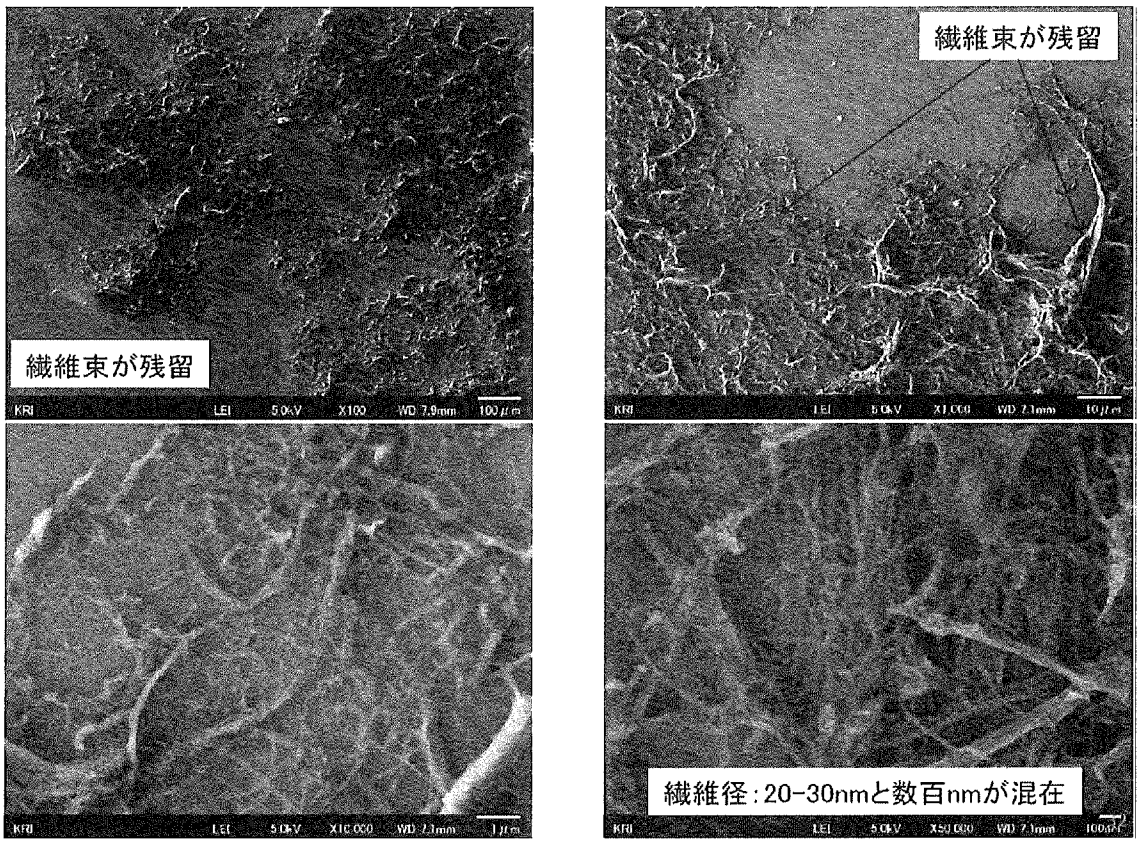
[図1]



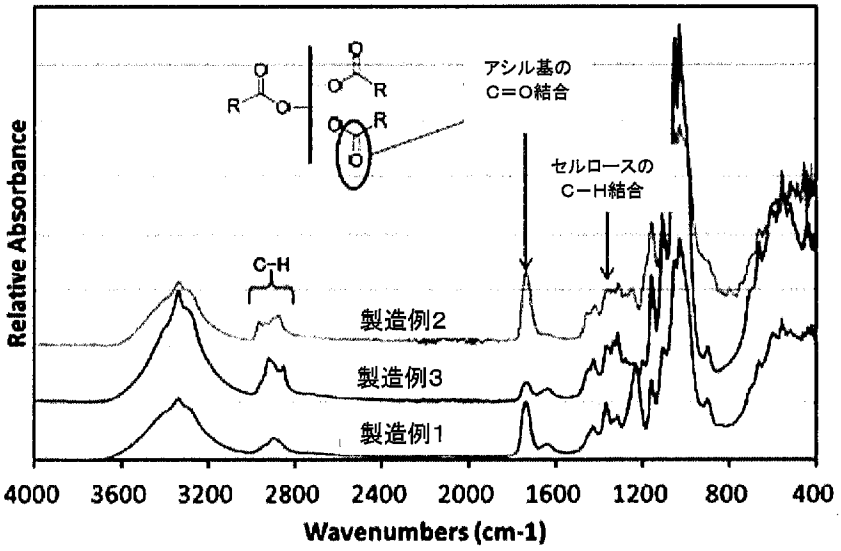
[図2]



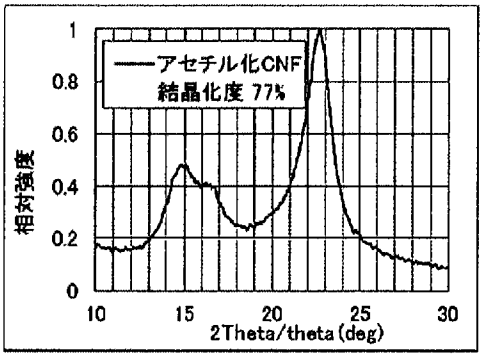
[図3]



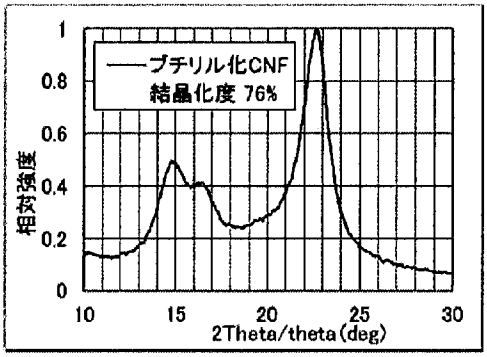
[図4]


アシル基の
C=O結合
セルロースの
C−H結合
C-H
製造例2
製造例3
製造例1
Relative Absorbance
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
Wavenumbers (cm-1)

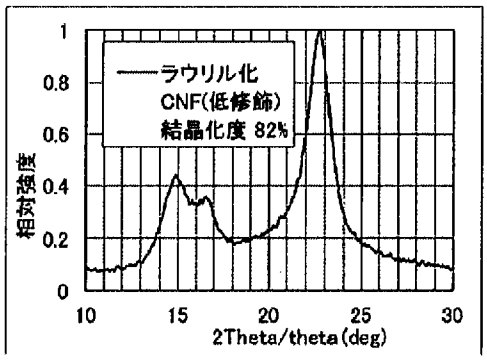
[図5]



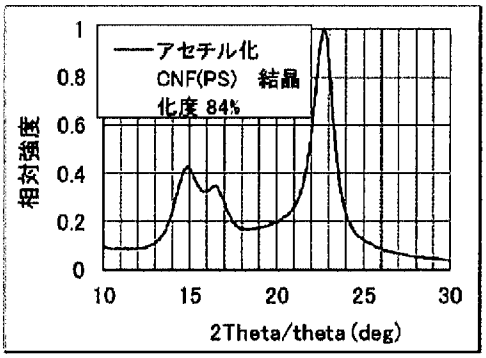
製造例1のCNF



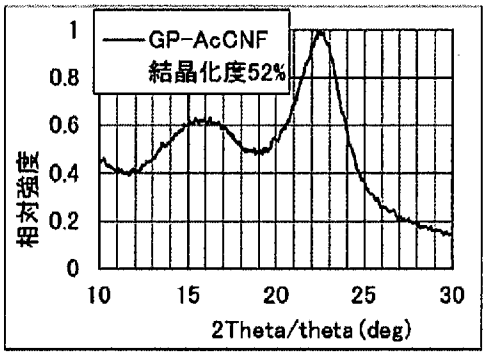
製造例2のCNF



製造例3のCNF

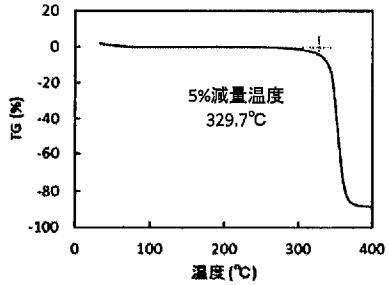


製造例4のCNF

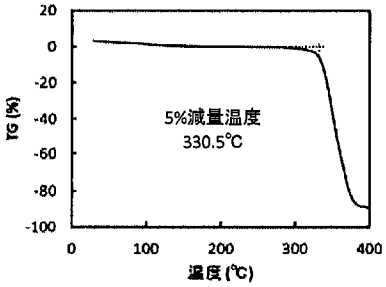


製造例5のCNF

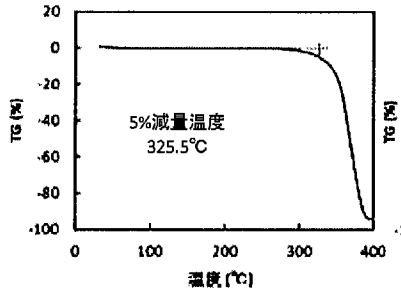
[図6]



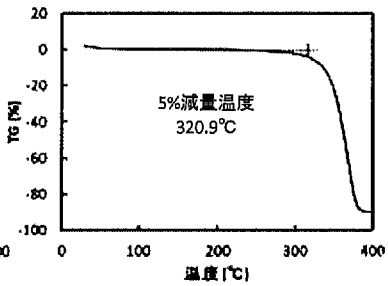
製造例1のCNF



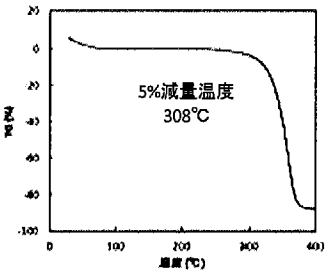
製造例2のCNF



製造例3のCNF

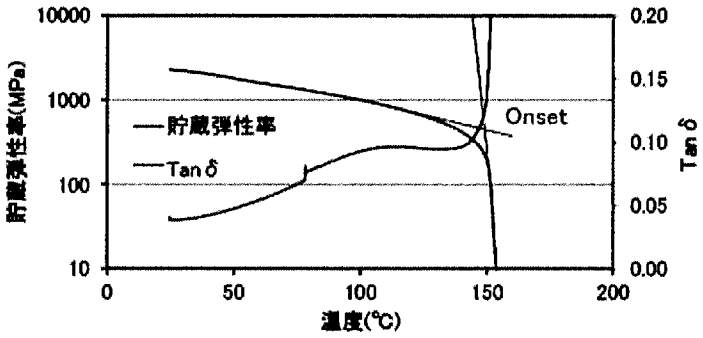


製造例4のCNF



製造例5のCNF

[図7]


10000
1000
100
10
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0
50
100
150
200
貯蔵弾性率(MPa)
Tan δ
温度(℃)
貯蔵弾性率
Tan δ
Onset

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08J5/04(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. C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88, C08B1/00-37/18, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D06M13/00-15/715

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 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2019-006875 A (ASAHI KASEI CORP.) 17 January 2019, claims, paragraphs [0005], [0006], [0016], [0027]-[0030], [0032], [0033], [0041], [0045]-[0088] (Family: none)	1-3 4
Y	JP 2017-014406 A (AJINOMOTO CO., INC.) 19 January 2017, paragraphs [0022], [0043], [0044] & CN 106317777 A & KR 10-2017-0004903 A & TW 201714908 A	4
Y	JP 2018-197304 A (KAWAKEN FINE CHEMICALS CO.) 13 December 2018, paragraphs [0007]-[0009] (Family: none)	4

☒ 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
14.11.2019	26.11.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/033547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6091589 B2 (KYOTO UNIVERSITY) 17 February 2017, claims, paragraph [0053] & US 2018/0037737 A1, claims, paragraph [0104] & WO 2016/148233 A1 & EP 3272812 A1 & CN 107429071 A & KR 10-2017-0129182 A	1-4
A	JP 2019-014865 A (ASAHI KASEI CORP.) 31 January 2019, claims & WO 2018/123150 A1 & EP 3447085 A1, claims & KR 10-2018-0077000 A & CN 108884272 A	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３３５４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/04(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.　C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88, C08B1/00-37/18, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, D06M13/00-15/715

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2019-006875 A (旭化成株式会社) 2019.01.17, 特許請求の範囲, [0005]-[0006], [0016], [0027]-[0030], [0032]-[0033], [0041], [0045]-[0088] (ファミリーなし)	1-3 4
Y	JP 2017-014406 A (味の素株式会社) 2017.01.19, [0022], [0043]-[0044] & CN 106317777 A & KR 10-2017-0004903 A & TW 201714908 A	4

☑　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
１４．１１．２０１９	２６．１１．２０１９

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）　４Ｆ　４５１６
深谷　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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
Y	JP 2018-197304 A (川研ファインケミカル株式会社) 2018.12.13, [0007]-[0009] (ファミリーなし)	4
A	JP 6091589 B2 (国立大学法人京都大学) 2017.02.17, 特許請求の範囲, [0053] & US 2018/0037737 A1, Claims, [0104] & WO 2016/148233 A1 & EP 3272812 A1 & CN 107429071 A & KR 10-2017-0129182 A	1-4
A	JP 2019-014865 A (旭化成株式会社) 2019.01.31, 特許請求の範囲 & WO 2018/123150 A1 & EP 3447085 A1, Claims & KR 10-2018-0077000 A & CN 108884272 A	1-4