

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/057154 A1

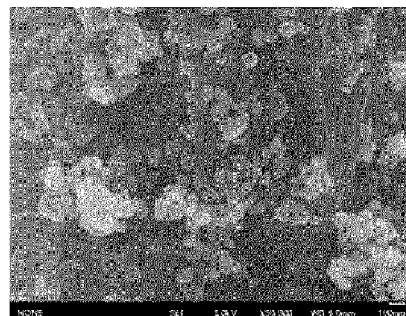
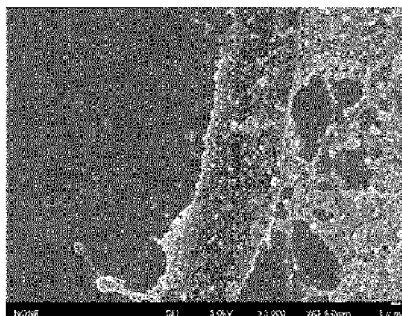
- (51) 国際特許分類:
D06M 11/83 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077902
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 21 日(21.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-195436 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
特願 2016-006670 2016 年 1 月 15 日(15.01.2016) JP
特願 2016-111776 2016 年 6 月 3 日(03.06.2016) JP
- (71) 出願人: 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福岡 萌(FUKUOKA, Moe); 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中谷 徹(NAKATANI, Toru); 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 至誠(GOTO, Shisei); 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 大石 正淳(OISHI, Masatoshi); 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 野口 宏明(NOGUCHI, Hiroaki); 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOUND MATERIAL OF CELLULOSE FIBERS AND INORGANIC PARTICLES

(54) 発明の名称: セルロース繊維と無機粒子の複合体



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing cellulose fibers the fiber surface of which is covered by inorganic particles. According to the present invention, it is possible to obtain a compound material of cellulose fibers and inorganic particles, wherein 15% or more of the cellulose fiber surface is covered by the inorganic particles.

(57) 要約: 本発明の課題は、無機粒子によって繊維表面が被覆されているセルロース繊維を提供することである。本発明によれば、セルロース繊維と無機粒子の複合体であって、セルロース繊維表面の 15% 以上が無機粒子によって被覆されている上記複合体を得ることができる。

WO 2017/057154 A1

明 細 書

発明の名称：セルロース繊維と無機粒子の複合体

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース繊維と無機粒子の複合体およびその製造方法に関する。特に本発明は、セルロース繊維表面の15%以上が無機粒子によって被覆されているセルロース繊維・無機粒子複合体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] セルロース繊維は、 $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表されるセルロースによって構成される繊維であり、広く一般に使用されている。レーヨンやリヨセル、ニトロセルロースなどはもちろん、パルプや綿などのセルロース繊維は、衣服やフィルム、紙などに広く利用されている。また近年では、セルロースナノファイバーなども注目を集めており、セルロース繊維の利用範囲は極めて広いものである。

[0003] セルロース繊維は、その表面の水酸基に基づいて種々の特性を発揮するが、用途によっては表面を改質する必要がある場合もあり、これまで、セルロース繊維を表面改質する技術が開発されてきている。

[0004] 例えば、セルロース繊維上に無機粒子を析出させる技術について、特許文献1には、結晶質の炭酸カルシウムが繊維上に機械的に結合した複合体が記載されている。また、特許文献2には、パルプ懸濁液中で炭酸ガス法により炭酸カルシウムを析出させることによって、パルプと炭酸カルシウムの複合体を製造する技術が記載されている。特許文献3には、紙と板紙用として多量の填料を繊維に加えて古紙繊維の白色度と清浄度を向上させる方法であって、古紙パルプのスラリーを気体-液体接触装置に送って、流れに逆らってアルカリ塩のスラリーを流れの方向にパルプを接解領域において接解させると共に適当な反応性ガスを送り沈降性填料と混ぜることによって繊維表面に填料を付着させる技術が記載されている。

[0005] また、特許文献４・５には、繊維ウェブ（湿紙）を形成させる工程において炭酸カルシウムを析出させることによって、炭酸カルシウムが効率的に取り込まれた繊維ウェブを製造する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開平０６－１５８５８５号公報

特許文献２：米国特許第５６７９２２０号

特許文献３：米国特許第５６６５２０５号

特許文献４：特表２０１３－５２１４１７号公報

特許文献５：米国特許公開第２０１１／００００６３３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、無機粒子によってその表面が被覆されたセルロース繊維を提供することである。特に本発明は、セルロース繊維表面の１５％以上が無機粒子によって被覆されているセルロース繊維・無機粒子複合体およびその製造方法を提供することを、その課題にする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、これに制限されるものでないが、以下の発明を包含する。

（１） セルロース繊維と無機粒子の複合体であって、セルロース繊維表面の１５％以上が無機粒子によって被覆されている上記複合体。

（２） 無機粒子の平均一次粒子径が１μm以下である、（１）に記載の複合体。

（３） 無機粒子の平均一次粒子径が２００nm以下である、（１）に記載の複合体。

（４） 無機粒子の平均一次粒子径が５０nm以下である、（１）に記載の複合体。

（５） セルロース繊維と無機粒子の重量比が５／９５～９５／５である、

(1) ~ (4) のいずれかに記載の複合体。

(6) 無機粒子の少なくとも一部が、カルシウム、ケイ酸、マグネシウム、バリウムまたはアルミニウムの金属塩、あるいは、チタン、銅、または亜鉛を含む金属粒子である、(1) ~ (5) のいずれかに記載の複合体。

(7) 前記セルロース繊維が、木材由来のセルロース繊維である、(1) ~ (6) のいずれかに記載の複合体。

(8) 前記セルロース繊維が、木材由来のパルプである、(1) ~ (7) のいずれかに記載の複合体。

(9) 前記セルロース繊維が、化学パルプである、(1) ~ (8) のいずれかに記載の複合体。

(10) セルロース繊維が微粉碎セルロースである、(1) ~ (9) のいずれかに記載の複合体。

(11) 前記無機粒子が硫酸バリウムである、(1) ~ (10) のいずれかに記載の複合体。

(12) (11) に記載の複合体を含む放射線遮蔽材。

(13) (1) ~ (11) のいずれかに記載の複合体を製造する方法であって、繊維の存在下で、溶液中で無機粒子を合成する工程を含む、上記方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、無機粒子によってその表面が被覆されたセルロース繊維を提供することである。特に本発明によれば、セルロース繊維表面の15%以上が無機粒子によって被覆されているセルロース繊維・無機粒子複合体を得ることができる。

[0010] すなわち、セルロース繊維表面の多くの部分を無機粒子で被覆することによって、セルロース繊維と無機粒子の双方の特徴を持ち合わせたユニークな複合体を得ることができる。例えば、無機粒子でセルロース繊維の表面を被覆することによってセルロース繊維に耐火性や不透明性（隠蔽性）、放射線遮蔽性を付与したり、吸着物質や抗菌物質と複合化することによってセルロ

ース繊維に吸着能や抗菌性を付与することなどが可能になる。更に、繊維に付着していることから、脱水、乾燥してハンドリングが容易な形態にすることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の実験例で用いた反応装置を示す概略図である。

[図2]図2は、無機粒子とセルロース繊維の複合体（サンプルA）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、右：50000倍）。

[図3]図3は、無機粒子とセルロース繊維の複合体（サンプル1）の電子顕微鏡写真である（左：500倍、中：3000倍、右：10000倍）。

[図4]図4は、無機粒子とセルロース繊維の複合体（サンプル2）の電子顕微鏡写真である（左：500倍、中：3000倍、右：10000倍）。

[図5]図5は、無機粒子とセルロース繊維の複合体（サンプル3）の電子顕微鏡写真である（左：500倍、中：3000倍、右：10000倍）。

[図6]図6は、無機粒子とセルロース繊維の複合体（サンプル4）の電子顕微鏡写真である（左：500倍、中：3000倍、右：10000倍）。

[図7]図7は、複合体（サンプルA）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：10000倍）。

[図8]図8は、複合体（サンプル1）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：10000倍）。

[図9]図9は、複合体（サンプル2）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：10000倍）。

[図10]図10は、複合体（サンプル3）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：10000倍）。

[図11]図11は、複合体（サンプル4）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：10000倍）。

[図12]図12は、実験2-1で得られた炭酸カルシウム・繊維複合体（サンプルA）の電子顕微鏡写真である（倍率：2000倍）。

[図13]図13は、実験2-2で合成したリン酸カルシウム・繊維複合体（サ

ンプル 1) の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 5 0 0 0 0 倍) 。

[図14]図 1 4 は、実験 2 - 2 で合成したリン酸カルシウム・繊維複合体 (サンプル 2) の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 5 0 0 0 0 倍) 。

[図15]図 1 5 は、実験 2 - 2 で合成したリン酸カルシウム・繊維複合体 (サンプル 3) の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 5 0 0 0 0 倍) 。

[図16]図 1 6 は、実験 2 - 2 で合成したリン酸カルシウム・繊維複合体 (サンプル 4) の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 5 0 0 0 0 倍) 。

[図17]図 1 7 は、実験 3 - 1 で合成した炭酸マグネシウム微粒子と繊維 (L B K P) との複合体の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 1 0 0 0 0 倍) 。

[図18]図 1 8 は、実験 3 - 2 で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維 (L B K P) との複合体の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 1 0 0 0 0 倍) 。

[図19]図 1 9 は、実験 3 - 3 で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維 (L B K P) との複合体の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 1 0 0 0 0 倍) 。

[図20]図 2 0 は、実験 3 - 4 で合成した炭酸マグネシウム微粒子と繊維 (L B K P) との複合体の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 1 0 0 0 0 倍) 。

[図21]図 2 1 は、実験 3 - 5 で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維 (L B K P) との複合体の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 1 0 0 0 0 倍) 。

[図22]図 2 2 は、実験 3 - 6 で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維 (L B K P) との複合体の電子顕微鏡写真である (倍率 : 左 3 0 0 0 倍、右 1 0 0

00倍)。

[図23]図23は、実験4-1(サンプルC)の写真である(倍率:2000倍)。

[図24]図24は、実験4-2(サンプル4-1)の写真である(倍率:左から、2000倍、10000倍、50000倍)。

[図25]図25は、実験4-3(サンプル4-2)の写真である(倍率:左から、2000倍、10000倍、50000倍)。

[図26]図26は、実験4-4(サンプル4-3)の写真である(倍率:左から、2000倍、10000倍、50000倍)。

[図27]図27は、実験5で使用したセルロースナノファイバーの電子顕微鏡写真である(倍率:200倍)。

[図28]図28は、実験5で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維(セルロースナノファイバー:CNF)との複合体の電子顕微鏡写真である(倍率:左10000倍、右50000倍)。

[図29]図29は、実験5で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維(TMP)との複合体の電子顕微鏡写真である(倍率:2000倍)。

[図30]図30は、実験5で合成した炭酸カルシウム微粒子と繊維(CV処理した麻パルプ)との複合体の電子顕微鏡写真である(倍率:2000倍)。

[図31]図31は、実験6で合成した炭酸カルシウムとパルプ繊維の複合体(サンプル6-1)の電子顕微鏡写真である(左:3000倍、右:50000倍)。

[図32]図32は、実験6で合成した炭酸カルシウムと粉末セルロースの複合体(サンプル6-2)の電子顕微鏡写真である(左:3000倍、中:10000倍、右:50000倍)。

[図33]図33は、実験6で合成した炭酸カルシウムと粉末セルロースの複合体(サンプル6-3)の電子顕微鏡写真である(左:3000倍、中:10000倍、右:50000倍)。

[図34]図34は、実験6で合成した水酸化マグネシウムと粉末セルロースの

複合体（サンプル 6-4）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、中：10000倍、右：50000倍）。

[図35]図35は、実験6で合成した炭酸カルシウムと粉末セルロース繊維の複合体（サンプル 6-5）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、中：10000倍、右：50000倍）。

[図36]図36は、実験7-1で合成した硫酸バリウム複合体とパルプ繊維の複合体（サンプル 7-1）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、右：10000倍）。

[図37]図37は、実験7-1で合成した硫酸バリウム複合体とアラミド繊維の複合体（サンプル 7-2）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、右：10000倍）。

[図38]図38は、実験7-1で合成した硫酸バリウム複合体とパルプ繊維の複合体（サンプル 7-3）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、右：10000倍）。

[図39]図39は、実験7-1で合成した硫酸バリウム複合体とパルプ繊維の複合体（サンプル 7-4）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、右：10000倍）。

[図40]図40は、実験7-1で合成した硫酸バリウム複合体とパルプ繊維の複合体（サンプル 7-5）の電子顕微鏡写真である（左：3000倍、右：10000倍）。

[図41]図41は、硫酸バリウム複合体とパルプ繊維の複合体（サンプル 7-1）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：10000倍）。

[図42]図42は、硫酸バリウム複合体とパルプ繊維の複合体（サンプル 7-2）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：10000倍）。

[図43]図43は、硫酸バリウム複合体とパルプ繊維の複合体（サンプル 7-4）から製造したシートの電子顕微鏡写真である（左：500倍、右：30

00倍)。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、無機粒子によってその表面が被覆されたセルロース繊維に関する。特に本発明は、セルロース繊維表面の15%以上が無機粒子によって被覆されているセルロース繊維・無機粒子複合体およびその製造方法に関する。

[0013] また、本発明のセルロース繊維と無機粒子の複合体は、単にセルロース繊維と無機粒子が混在しているのではなく、水素結合等によってある程度セルロース繊維と無機粒子が結着しているので、離解処理によっても無機粒子が脱落することが少ない。複合体におけるセルロース繊維と無機粒子の結着の強さは、例えば、灰分歩留(%)、すなわち、(シートの灰分÷離解前の複合体の灰分)×100といった数値によって評価することができる。具体的には、複合体を水に分散させて固形分濃度0.2%に調整してJIS P 8220-1:2012に規定される標準離解機で5分間離解後、JIS P 8222:1998に従って150メッシュのワイヤーを用いてシート化した際の灰分歩留を評価に用いることができ、好ましい態様において灰分歩留は20質量%以上であり、より好ましい態様において灰分歩留は50質量%以上である。

[0014] セルロース繊維

本発明においては、無機粒子とセルロース繊維とを複合体化する。複合体を構成する繊維は、セルロース繊維であれば特に制限されないが、例えば、天然のセルロース繊維はもちろん、レーヨンやリヨセルなどの再生繊維(半合成繊維)や合成繊維などを制限なく使用することができる。セルロース繊維の原料としては、パルプ繊維(木材パルプや非木材パルプ)、セルロースナノファイバー、バクテリアセルロース、ホヤなどの動物由来セルロース、藻類が例示され、木材パルプは、木材原料をパルプ化して製造すればよい。木材原料としては、アカマツ、クロマツ、トドマツ、エゾマツ、ベニマツ、カラマツ、モミ、ツガ、スギ、ヒノキ、カラマツ、シラベ、トウヒ、ヒバ、

ダグラスファー、ヘムロック、ホワイトファー、スプリース、バルサムファー、シーダ、パイン、メルクシマツ、ラジアータパイン等の針葉樹、及びこれらの混合材、ブナ、カバ、ハンノキ、ナラ、タブ、シイ、シラカバ、ハコヤナギ、ポプラ、タモ、ドロヤナギ、ユーカリ、マングローブ、ラワン、アカシア等の広葉樹及びこれらの混合材が例示される。

[0015] 木材原料（木質原料）などの天然材料をパルプ化する方法は、特に限定されず、製紙業界で一般に用いられるパルプ化法が例示される。木材パルプはパルプ化法により分類でき、例えば、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイド法等の方法により蒸解した化学パルプ；リファイナー、グラインダー等の機械力によってパルプ化して得られる機械パルプ；薬品による前処理の後、機械力によるパルプ化を行って得られるセミケミカルパルプ；古紙パルプ；脱墨パルプ等が挙げられる。木材パルプは、未晒（漂白前）の状態であってもよいし、晒（漂白後）の状態であってもよい。

[0016] 非木材由来のパルプとしては、綿、ヘンプ、サイザル麻、マニラ麻、亜麻、藁、竹、バガス、ケナフ、サトウキビ、トウモロコシ、稲わら、楮（こうぞ）、みつまた等が例示される。

[0017] パルプ繊維は、未叩解及び叩解のいずれでもよく、複合体シートの物性に応じて選択すればよいが、叩解を行う方が好ましい。これにより、シート強度の向上並びに無機粒子の定着促進が期待できる。

また、これらセルロース原料はさらに処理を施すことで、微粉碎セルロース、酸化セルロースなどの化学変性セルロース、およびセルロースナノファイバー：CNF（ミクロフィブリル化セルロース：MFC、TEMPO酸化CNF、リン酸エステル化CNF、カルボキシメチル化CNF、機械粉碎CNFなど）として使用することもできる。本発明で用いる微粉碎セルロースとしては、一般に粉末セルロースと呼ばれるものと、上記機械粉碎CNFのいずれも含む。粉末セルロースとしては、例えば、精選パルプを未処理のまま機械粉碎したもの、もしくは、酸加水分解した後に得られる未分解残渣を精製・乾燥し、粉碎・篩い分けするといった方法により製造される棒軸状であ

る一定の粒径分布を有する結晶性セルロース粉末を用いてもよいし、K C フロック（日本製紙製）、セオラス（旭化成ケミカルズ製）、アビセル（F M C 社製）などの市販品を用いてもよい。粉末セルロースにおけるセルロースの重合度は好ましくは100～1500程度であり、X線回折法による粉末セルロースの結晶化度は好ましくは70～90%であり、レーザー回折式粒度分布測定装置による体積平均粒子径は好ましくは1 μ m以下100 μ m以下である。本発明で用いる酸化セルロースは、例えばN-オキシル化合物、及び、臭化物、ヨウ化物若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の存在下で酸化剤を用いて水中で酸化することで得ることができる。セルロースナノファイバーとしては、上記セルロース原料を解繊する方法が用いられる。解繊方法としては、例えばセルロースや酸化セルロース等の化学変性セルロースの水懸濁液等を、リファイナー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、一軸または多軸混練機、ビーズミル等による機械的な磨砕、ないし叩解することにより解繊する方法を使用することができる。上記方法を1種または複数種類組み合わせるセルロースナノファイバーを製造してもよい。製造したセルロースナノファイバーの繊維径は電子顕微鏡観察などで確認することができ、例えば5 nm～1000 nm、好ましくは5 nm～500 nm、より好ましくは5 nm～300 nmの範囲にある。このセルロースナノファイバーを製造する際、セルロースを解繊及び／又は微細化する前及び／又は後に、任意の化合物をさらに添加してセルロースナノファイバーと反応させ、水酸基が修飾されたものにすることもできる。修飾する官能基としては、アセチル基、エステル基、エーテル基、ケトン基、ホルミル基、ベンゾイル基、アセタール、ヘミアセタール、オキシム、イソニトリル、アレ、ン、チオール基、ウレア基、シアノ基、ニトロ基、アゾ基、アリール基、アラキル基、アミノ基、アミド基、イミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロピオニル基、プロピオロイル基、ブチリル基、2-ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、ミリスト

イル基、パルミトイル基、ステアロイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、フロイル基、シンナモイル基等のアシル基、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアノイル基等のイソシアネート基、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等のアルキル基、オキシラン基、オキセタン基、オキシル基、チイラン基、チエタン基等が挙げられる。これらの置換基の中の水素が水酸基、カルボキシ基等の官能基で置換されても構わない。また、アルキル基の一部が不飽和結合になっていても構わない。これらの官能基を導入するために使用する化合物としては特に限定されず、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、アルキル基を有する化合物、アミン由来の基を有する化合物等が挙げられる。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などが挙げられる。これらのうち、リン酸基導入の効率がよく、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。カルボキシル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、アコニット酸などトリカルボン酸化合物が挙げられる。カルボキシル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。カルボキシル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、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシル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。カルボキシル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、カルボキシル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。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。また、化学的に結合させなくても、修飾する化合物がセルロースナノファイバーに物理的に吸着する形でセルロースナノファイバーを修飾してもよい。物理的に吸着する化合物としては界面活性剤等が挙げられ、アニオン性、カチオン性、ノニオン性いずれを用いてもよい。セルロースを解繊及び／又は粉砕する前に上記の修飾を行った場合、解繊及び／又は粉砕後にこれらの官能基を脱離させ、元の水酸基に戻すこともできる。以上のような修飾を施すことで、セルロースナノファイバーの解繊を促進したり、セルロースナノファイバーを使用する際に種々の物質と混合しやすくなりすることができる。

[0018] 合成繊維とセルロース繊維との複合繊維も本発明において使用することができ、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維

、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維などとセルロース繊維との複合繊維も使用することができる。

[0019] 以上に示した繊維は単独で用いても良いし、複数を混合しても良い。中でも、木材パルプを含むか、若しくは、木材パルプと非木材パルプ及び／又は合成繊維との組み合わせを含むことが好ましく、木材パルプのみであることがより好ましい。

[0020] 好ましい態様において、本発明の複合体を構成する繊維はパルプ繊維である。また、例えば、製紙工場の排水から回収された繊維状物質を本発明の炭酸化反応に供給してもよい。このような物質を反応槽に供給することにより、種々の複合粒子を合成することができ、また、形状的にも繊維状粒子などを合成することができる。

[0021] 本発明においては、繊維の他にも、炭酸化反応には直接的に関与しないが、生成物である無機粒子に取り込まれて複合粒子を生成するような物質を用いることができる。本発明においては、パルプ繊維を始めとする繊維を使用するが、それ以外にも無機粒子、有機粒子、ポリマーなどを含む溶液中で無機粒子を合成することによって、さらにこれらの物質が取り込まれた複合粒子を製造することが可能である。

[0022] 複合化するセルロース繊維の繊維長は特に制限されないが、例えば、平均繊維長が0.1 μm ～15 mm程度とすることができ、1 μm ～12 mm、100 μm ～10 mm、500 μm ～8 mmなどとしてもよい。

[0023] 複合化するセルロース繊維は、繊維表面の15%以上が無機粒子で被覆されるような量で使用すれば特に制限されないが、例えば、セルロース繊維と無機粒子の重量比を、5/95～95/5とすることができ、10/90～90/10、20/80～80/20、30/70～70/30、40/60～60/40などとしてもよい。

[0024] 本発明に係るセルロース繊維の複合体は、繊維表面の15%以上が無機粒子で被覆されており、このような面積率でセルロース繊維表面が被覆されていると無機粒子に起因する特徴が大きく生じるようになる一方、セルロース

繊維表面に起因する特徴が小さくなる。

[0025] 無機粒子

本発明において、セルロース繊維と複合化する無機粒子は特に制限されないが、水に不溶性または難溶性の無機粒子であることが好ましい。無機粒子の合成を水系で行う場合があり、また、複合体を水系で使用することもあるため、無機粒子が水に不溶性または難溶性であると好ましい。

[0026] ここで言う無機粒子とは、金属もしくは金属化合物のことを言う。また金属化合物とは、金属の陽イオン（例えば、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} など）と陰イオン（例えば、 O^{2-} 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 $\text{Si}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} など）がイオン結合によって結合してできた、一般に無機塩と呼ばれるものを言う。これら無機粒子の合成法は気液法と液液法のいずれでも良い。気液法の一例としては炭酸ガス法があり、例えば水酸化マグネシウムと炭酸ガスを反応させることで、炭酸マグネシウムを合成することができる。液液法の例としては、酸（塩酸、硫酸など）と塩基（水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなど）を中和によって反応させたり、無機塩と酸もしくは塩基を反応させたり、無機塩同士を反応させたりする方法が挙げられる。例えば、水酸化バリウムと硫酸を反応させることで硫酸バリウムを得たり、硫酸アルミニウムと水酸化ナトリウムを反応させることで水酸化アルミニウムを得たり、炭酸カルシウムと硫酸アルミニウムを反応させることでカルシウムとアルミニウムが複合化した無機粒子を得ることができる。また、このようにして無機粒子を合成する際、反応液中に任意の金属や金属化合物を共存させることもでき、この場合はそれらの金属もしくは金属化合物が無機粒子中に効率よく取り込まれ、複合化できる。例えば、炭酸カルシウムにリン酸を添加してリン酸カルシウムを合成する際に、二酸化チタンを反応液中に共存させることで、リン酸カルシウムとチタンの複合粒子を得ることができる。

[0027] 硫酸バリウム（ BaSO_4 ）で表されるバリウムイオンと硫酸イオンからなるイオン結晶性の化合物であり、板状あるいは柱状の形態であることが多く

、水には難溶性である。純粋な硫酸バリウムは無色の結晶であるが、鉄、マンガン、ストロンチウム、カルシウムなどの不純物を含むと黄褐色または黒灰色を呈し、半透明となる。天然の鉱物としても得られるが、化学反応によって合成することもできる。特に、化学反応による合成品は医薬用（X線造影剤）に用いられるほか、化学的に安定な性質を応用して塗料、プラスチック、蓄電池等に広く使用されている。

[0028] 本発明においては、繊維の存在下で、溶液中で硫酸バリウムを合成することによって、硫酸バリウムと繊維の複合体を製造することができる。例えば、酸（硫酸など）と塩基を中和によって反応させたり、無機塩と酸もしくは塩基を反応させたり、無機塩同士を反応させたりする方法が挙げられる。例えば、水酸化バリウムと硫酸もしくは硫酸アルミニウムを反応させることで硫酸バリウムを得たり、硫酸塩の含まれる水溶液中に塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させることができる。硫酸バリウムと繊維との複合体は、放射線遮蔽材として好適に使用することができる。

[0029] 本発明の複合体は、一つの好ましい態様において、セルロース繊維の存在下で無機粒子を合成することによって得ることができる。セルロース繊維表面が、無機粒子の析出における好適な場となるため、無機粒子とセルロース繊維との複合体を合成しやすいためである。

[0030] 一つの好ましい態様として、本発明の複合体における無機粒子の平均一次粒子径を、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以下とすることができるが、平均一次粒子径が $500\ \text{nm}$ 以下の無機粒子や平均一次粒子径が $200\ \text{nm}$ 以下の無機粒子、さらには平均一次粒子径が $100\ \text{nm}$ 以下の無機粒子、平均一次粒子径が $50\ \text{nm}$ 以下の無機粒子を用いることができる。また、無機粒子の平均一次粒子径は $10\ \text{nm}$ 以上とすることも可能である。なお、平均一次粒子径は電子顕微鏡写真から算出することができる。

[0031] また、本発明の複合体における無機粒子は、微細な一次粒子が凝集した二次粒子の形態を取ることもあり、熟成工程によって用途に応じた二次粒子を生成させることができるし、粉碎によって凝集塊を細かくすることもできる

。粉碎の方法としては、ボールミル、サンドグラインダーミル、インパクトミル、高圧ホモジナイザー、低圧ホモジナイザー、ダイノームル、超音波ミル、カンダグラインダ、アトライタ、石臼型ミル、振動ミル、カッターミル、ジェットミル、離解機、叩解機、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。

[0032] 本発明によって得られた複合体は、種々の形状で用いることができ、例えば、粉体、ペレット、モールド、水性懸濁液、ペースト、シート、その他の形状にして用いることができる。また、複合体を主成分として他の材料と共にモールドや粒子・ペレットなどの成形体にすることもできる。乾燥して粉体にする場合の乾燥機についても特に制限はないが、例えば、気流乾燥機、バンド乾燥機、噴霧乾燥機などを好適に使用することができる。

[0033] 本発明によって得られた複合体は、種々の用途に用いることができ、例えば、紙、繊維、セルロース系複合材料、フィルター材料、塗料、プラスチックやその他の樹脂、ゴム、エラストマー、セラミック、ガラス、タイヤ、建築材料（アスファルト、アスベスト、セメント、ボード、コンクリート、れんが、タイル、合板、繊維板など）、各種担体（触媒担体、医薬担体、農薬担体、微生物担体など）、吸着剤（不純物除去、消臭、除湿など）、しわ防止剤、粘土、研磨材、改質剤、補修材、断熱材、防湿材、撥水材、耐水材、遮光材、シーラント、シールド材、防虫剤、接着剤、インキ、化粧品、医用材料、ペースト材料、変色防止剤、食品添加剤、錠剤賦形剤、分散剤、保形剤、保水剤、濾過助材、精油材、油処理剤、油改質剤、電波吸収材、絶縁材、遮音材、防振材、半導体封止材、放射線遮断材、化粧品、肥料、飼料、香料、塗料・接着剤用添加剤、難燃材料、衛生用品（使い捨ておむつ、生理用ナプキン、失禁者用パッド、母乳パッドなど）等のあらゆる用途に広く使用することができる。また、前記用途における各種充填剤、コーティング剤などに用いることができる。本発明の複合体は、製紙用途に適用してもよく、例えば、印刷用紙、新聞紙、インクジェット用紙、PPC用紙、クラフト紙、上質紙、コート紙、微塗工紙、包装紙、薄葉紙、色上質紙、キャストコー

ト紙、ノンカーボン紙、ラベル用紙、感熱紙、各種ファンシーペーパー、水溶紙、剥離紙、工程紙、壁紙用原紙、不燃紙、難燃紙、積層板原紙、プリンテッドエレクトロニクス用紙、バッテリー用セパレータ、クッション紙、トレーシングペーパー、含浸紙、ODP用紙、建材用紙、化粧材用紙、封筒用紙、テープ用紙、熱交換用紙、化繊紙、滅菌紙、耐水紙、耐油紙、耐熱紙、光触媒紙、化粧紙（脂取り紙など）、各種衛生紙（トイレットペーパー、ティッシュペーパー、ワイパー、おむつ、生理用品等）、たばこ用紙、板紙（ライナー、中芯原紙、白板紙など）、紙皿原紙、カップ原紙、ベーキング用紙、研磨紙、合成紙などが挙げられる。すなわち、本発明によれば、一次粒子径が小さくかつ粒度分布の狭い無機粒子と繊維との複合体を得ることができるため、 $1\mu\text{m}$ 超の粒子径を有していた従来の無機填料とは異なった特性を発揮させることができる。更には、単に無機粒子を繊維に単に配合した場合と異なり、無機粒子を繊維と複合体化しておく、無機粒子がシートに歩留まりだけでなく、凝集せずに均一に分散したシートを得ることができる。本発明における無機粒子は、好ましい態様において、繊維の外表面・ルーメンの内側に定着するだけでなく、マイクロフィブリルの内側にも生成することが電子顕微鏡観察の結果から明らかとなっている。

[0034] また、本発明によって得られる複合体を使用する際には、一般に無機填料及び有機填料と呼ばれる粒子や、各種繊維を併用することができる。例えば、無機填料として、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム）、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、クレー（カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン）、タルク、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、二酸化チタン、ケイ酸ナトリウムと珪酸から製造されるシリカ（ホワイトカーボン、シリカ／炭酸カルシウム複合体、シリカ／二酸化チタン複合体）、白土、ベントナイト、珪藻土、硫酸カルシウム、ゼオライト、脱墨工程から得られる灰分を再生して利用する無機填料および再生する過程でシリカや炭酸カルシウムと複合体を形成した無機填料などが挙げられる。炭酸カルシウム－シリ

カ複合物としては、炭酸カルシウムおよび／または軽質炭酸カルシウムシリカ複合物以外に、ホワイトカーボンのような非晶質シリカを併用しても良い。有機填料としては、尿素ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子、アクリルアミド複合体、木材由来の物質（微細繊維、ミクロフィブリル繊維、粉体ケナフ）、変性不溶化デンプン、未糊化デンプンなどが挙げられる。繊維としては、セルロースなどの天然繊維はもちろん、石油などの原料から人工的に合成される合成繊維、さらには、レーヨンやリヨセルなどの再生繊維（半合成繊維）、さらには無機繊維などを制限なく使用することができる。天然繊維としては上記の他にウールや絹糸やコラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維やアルギン酸繊維等の複合糖鎖系繊維等が挙げられる。セルロース系の原料としては、パルプ繊維（木材パルプや非木材パルプ）、バクテリアセルロース、ホヤなどの動物由来セルロース、藻類が例示され、木材パルプは、木材原料をパルプ化して製造すればよい。木材原料としては、アカマツ、クロマツ、トドマツ、エゾマツ、ベニマツ、カラムツ、モミ、ツガ、スギ、ヒノキ、カラムツ、シラベ、トウヒ、ヒバ、ダグラスファー、ヘムロック、ホワイトファー、スプルース、バルサムファー、シーダ、パイン、メルクシマツ、ラジアータパイン等の針葉樹、及びこれらの混合材、ブナ、カバ、ハンノキ、ナラ、タブ、シイ、シラカバ、ハコヤナギ、ポプラ、タモ、ドロヤナギ、ユーカリ、マングローブ、ラワン、アカシア等の広葉樹及びこれらの混合材が例示される。木材原料をパルプ化する方法は、特に限定されず、製紙業界で一般に用いられるパルプ化法が例示される。木材パルプはパルプ化法により分類でき、例えば、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイド法等の方法により蒸解した化学パルプ；リファイナー、グラインダー等の機械力によってパルプ化して得られる機械パルプ；薬品による前処理の後、機械力によるパルプ化を行って得られるセミケミカルパルプ；古紙パルプ；脱墨パルプ等が挙げられる。木材パルプは、未晒（漂白前）の状態であってもよいし、晒（漂白後）の状態であってもよい。非木材由来のパルプとしては、綿、ヘンプ、

サイザル麻、マニラ麻、亜麻、藁、竹、バガス、ケナフ、サトウキビ、トウモロコシ、稲わら、楮（こうぞ）、みつまた等が例示される。木材パルプ及び非木材パルプは、未叩解及び叩解のいずれでもよい。また、これらセルロース原料はさらに処理を施すことで粉末セルロースなどの微粉碎セルロース、酸化セルロースなどの化学変性セルロース、およびセルロースナノファイバー：CNF（ミクロフィブリル化セルロース：MFC、TEMPO酸化CNF、リン酸エステル化CNF、カルボキシメチル化CNF、機械粉碎CNF）として使用することもできる。合成繊維としてはポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維、半合繊維としてはレーヨン、アセテートなどが挙げられ、無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維などが挙げられる。以上について、これらは単独でも２種類以上の組み合わせで用いても構わない。

[0035] 本発明の複合体を構成する無機粒子の平均粒子径や形状等は、電子顕微鏡による観察により確認することができる。さらに、無機粒子を合成する際の条件を調整することによって、種々の大きさや形状を有する無機粒子を繊維と複合体化することができる。

[0036] 本発明に係る複合体の製造方法は、繊維を含む溶液において無機粒子を合成することを必須とするものである。例えば、繊維と無機粒子の前駆体を含む溶液を開放型の反応槽中で攪拌、混合して複合体を合成しても良いし、繊維と無機粒子の前駆体を含む水性懸濁液を反応容器内に噴射することによって合成してもよい。後述するが、無機物の前駆体の水性懸濁液を反応容器内に噴射する際に、キャビテーション気泡を発生させ、その存在下で無機粒子を合成してもよい。

[0037] 無機粒子の前駆体の一方がアルカリ性の場合、あらかじめ繊維をアルカリ性前駆体の溶液に分散させておくと繊維を膨潤させることができるため、効率よく無機粒子と繊維の複合体を得ることができる。混合後１５分以上攪拌することで繊維の膨潤を促進してから反応を開始することもできるが、混合後すぐに反応を開始してもよい。また、硫酸アルミニウム（硫酸バンド、ポ

り塩化アルミニウム等)のようにセルロースと相互作用しやすい物質を無機粒子の前駆体の一部として用いる場合には、硫酸アルミニウム側をあらかじめ繊維と混合しておくことで、無機粒子が繊維に定着する割合を向上させられることもある。

[0038] 本発明においては、反応容器内にキャビテーション気泡を生じさせるような条件で液体を噴射してもよいし、キャビテーション気泡を生じさせないような条件で噴射してもよい。また、反応容器はいずれの場合においても压力容器であることが好ましい。なお、本発明における压力容器とは0.005 MPa以上の圧力をかけることのできる容器のことである。キャビテーション気泡を生じさせないような条件の場合、压力容器内の圧力は、静圧で0.005 MPa以上0.9 MPa以下であることが好ましい。

[0039] (キャビテーション気泡)

本発明に係る複合体を合成する場合、キャビテーション気泡の存在下で無機粒子を析出させることができる。本発明においてキャビテーションとは、流体の流れの中で圧力差により短時間に泡の発生と消滅が起きる物理現象であり、空洞現象とも言われる。キャビテーションによって生じる気泡(キャビテーション気泡)は、流体の中で圧力がごく短時間だけ飽和蒸気圧より低くなったとき、液体中に存在する100ミクロン以下のごく微小な「気泡核」を核として生じる。

[0040] 本発明においてキャビテーション気泡は、公知の方法によって反応容器内に発生させることができる。例えば、流体を高圧で噴射することによってキャビテーション気泡を発生させること、流体内で高速で攪拌することによってキャビテーションを発生させること、流体内で爆発を生じさせることによってキャビテーションを発生させること、超音波振動子によってキャビテーションを発生させること(バイブトラリー・キャビテーション)などが考えられる。

[0041] 特に本発明においては、キャビテーション気泡の発生と制御が容易なため、流体を高圧で噴射することによってキャビテーション気泡を発生させるこ

とが好ましい。この態様では、ポンプなどを用いて噴射液体を圧縮し高速でノズルなどを介して噴射することによって、ノズル近傍での極めて高いせん断力と急激な減圧による液体自体の膨張と同時にキャビテーション気泡が発生する。流体噴流による方法は、キャビテーション気泡の発生効率が高く、より強力な崩壊衝撃力を持つキャビテーション気泡を発生させることができる。本発明においては、無機粒子を合成する際に制御されたキャビテーション気泡を存在させるものであって、流体機械に自然発生的に生じる制御不能の害悪をもたらすキャビテーション気泡と明らかに異なる。

[0042] 本発明においては、原料などの反応溶液をそのまま噴射液体として用いてキャビテーションを発生させることもできるし、反応容器内に何らかの流体を噴射してキャビテーション気泡を発生させることもできる。流体噴流が噴流をなす流体は、流動状態であれば液体、気体、粉体やパルプ等の固体の何れでもよく、またそれらの混合物であってもよい。更に必要であれば上記の流体に、新たな流体として、炭酸ガスなど、別の流体を加えることができる。上記流体と新たな流体は、均一に混合して噴射してもよいが、別個に噴射してもよい。

[0043] 液体噴流とは、液体または液体の中に固体粒子や気体が分散あるいは混在する流体の噴流であり、パルプや無機粒子の原料スラリーや気泡を含む液体噴流のことをいう。ここで云う気体は、キャビテーションによる気泡を含んでいてもよい。

[0044] キャビテーションは液体が加速され、局所的な圧力がその液体の蒸気圧より低くなったときに発生するため、流速及び圧力が特に重要となる。このことから、キャビテーション状態を表わす基本的な無次元数、キャビテーション数 (Cavitation Number) σ は次の数式 1 のように定義される (加藤洋治編「新版キャビテーション・基礎と最近の進歩」、槇書店、1999年)。

[0045] [数1]

$$\sigma = \frac{p_{\infty} - p_v}{\frac{1}{2} \rho U_{\infty}^2} \quad (1)$$

[0046] ここで、キャビテーション数が大きいということは、その流れ場がキャビテーションを発生し難い状態にあるということを示す。特にキャビテーション噴流のようなノズルあるいはオリフィス管を通してキャビテーションを発生させる場合は、ノズル上流側圧力 p_1 、ノズル下流側圧力 p_2 、試料水の飽和蒸気圧 p_v から、キャビテーション数 σ は下記式 (2) のように書きかえることができ、キャビテーション噴流では、 p_1 、 p_2 、 p_v 間の圧力差が大きく、 $p_1 \gg p_2 \gg p_v$ となることから、キャビテーション数 σ はさらに以下の数式 2 のように近似することができる (H. Soyama, J. Soc. Mat. Sci. Japan, 47(4), 381, 1998)。

[0047] [数2]

$$\sigma = \frac{p_2 - p_v}{p_1 - p_2} \approx \frac{p_2}{p_1} \quad (2)$$

[0048] 本発明におけるキャビテーションの条件は、上述したキャビテーション数 σ が 0.001 以上 0.5 以下であることが望ましく、0.003 以上 0.2 以下であることが好ましく、0.01 以上 0.1 以下であることが特に好ましい。キャビテーション数 σ が 0.001 未満である場合、キャビテーション気泡が崩壊する時の周囲との圧力差が低いため効果が小さくなり、0.5 より大である場合は、流れの圧力差が低くキャビテーションが発生し難くなる。

[0049] また、ノズルまたはオリフィス管を通じて噴射液を噴射してキャビテーションを発生させる際には、噴射液の圧力 (上流側圧力) は 0.01 MPa 以上 30 MPa 以下であることが望ましく、0.7 MPa 以上 20 MPa 以下であることが好ましく、2 MPa 以上 15 MPa 以下がより好ましい。上流側圧力が 0.01 MPa 未満では下流側圧力との間で圧力差を生じ難く作用効果は小さい。また、30 MPa より高い場合、特殊なポンプ及び圧力容器を必要とし、消費エネルギーが大きくなることからコスト的に不利である。一方、容器内の圧力 (下流側圧力) は静圧で 0.005 MPa 以上 0.9 M

Pa以下が好ましい。

また、容器内の圧力と噴射液の圧力との比は0.001～0.5の範囲が好ましい。

[0050] 本発明において、キャビテーション気泡が発生しないような条件で噴射液を噴射して無機粒子を合成することもできる。具体的には、噴射液の圧力（上流側圧力）を2MPa以下、好ましくは1MPa以下とし、噴射液の圧力（下流側圧力）を開放し、0.05MPa以下とすることがより好ましい。

[0051] 噴射液の噴流の速度は1m/秒以上200m/秒以下の範囲であることが望ましく、20m/秒以上100m/秒以下の範囲であることが好ましい。噴流の速度が1m/秒未満である場合、圧力低下が低く、キャビテーションが発生し難いため、その効果は弱い。一方、200m/秒より大きい場合、高圧を要し特別な装置が必要であり、コスト的に不利である。

[0052] 本発明におけるキャビテーション発生場所は、無機粒子を合成する反応容器内に発生させればよい。また、ワンパスで処理することも可能であるが、必要回数だけ循環することもできる。さらに複数の発生手段を用いて並列で、あるいは順列で処理することができる。

[0053] キャビテーションを発生させるための液体の噴射は、大気開放の容器の中でなされても良いが、キャビテーションをコントロールするために圧力容器の中でなされるのが好ましい。

[0054] 液体噴射によってキャビテーションを発生させる場合、反応溶液の固形分濃度は30重量%以下であることが好ましく、20重量%以下がより好ましい。このような濃度であると、キャビテーション気泡を反応系に均一に作用させやすくなるためである。また、反応溶液である消石灰の水性懸濁液は、反応効率の点から、固形分濃度が0.1重量%以上であることが好ましい。

[0055] 本発明において例えば炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合体を合成する場合、反応液のpHは、反応開始時は塩基性側であるが炭酸化反応が進行するにしたがって中性に変化する。したがって、反応液のpHをモニターすることによって反応を制御することができる。

[0056] 本発明では、液体の噴射圧力を高めることで、噴射液の流速が増大し、これに伴って圧力が低下し、より強力なキャビテーションが発生させることができる。また、反応容器内の圧力を加圧することで、キャビテーション気泡が崩壊する領域の圧力が高くなり、気泡と周囲の圧力差が大きくなるため気泡は激しく崩壊し衝撃力を大きくすることができる。更には導入する炭酸ガスの溶解と分散を促進することができる。反応温度は0℃以上90℃以下であることが好ましく、特に10℃以上60℃以下であることが好ましい。一般には、融点と沸点の中間点で衝撃力が最大となると考えられることから、水性溶液の場合、50℃前後が好適であるが、それ以下の温度であっても、蒸気圧の影響を受けないため、上記の範囲であれば高い効果が得られる。

[0057] 本発明においては、界面活性剤を添加することでキャビテーションを発生させるために必要なエネルギーを低減することができる。使用する界面活性剤としては、公知または新規の界面活性剤、例えば、脂肪酸塩、高級アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸などのアルキレンオキシド付加物などの非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これらの単一成分からなるものでも、2種以上の成分の混合物でも良い。添加量は噴射液及び／または被噴射液の表面張力を低下させるために必要な量であればよい。

[0058] 無機粒子とセルロース繊維との複合体の合成

本発明の一つの態様において、セルロース繊維を含む溶液中で無機粒子を合成することによって複合体を合成することができるが、無機粒子の合成方法は、公知の方法によることができる。炭酸カルシウムを合成する場合であれば、例えば、炭酸ガス法、可溶性塩反応法、石灰・ソーダ法、ソーダ法などによって炭酸カルシウムを合成することができ、好ましい態様において、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する。

[0059] 一般に、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを製造する場合、カルシウム源として石灰（ライム）が使用され、生石灰CaOに水を加えて消石灰Ca

(OH)₂を得る消和工程と、消石灰に炭酸ガスCO₂を吹き込んで炭酸カルシウムCaCO₃を得る炭酸化工程とによって炭酸カルシウムが合成される。この際、生石灰に水を加えて調製した消石灰の懸濁液をスクリーンに通して、懸濁液中に含まれる低溶解性の石灰粒を除去してもよい。また、消石灰を直接カルシウム源としてもよい。本発明において炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する場合、キャビテーション気泡の存在下で炭酸化反応を行えばよい。

[0060] 一般に、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを製造する際の反応容器（炭酸化反応機：カーボネーター）として、ガス吹き込み型カーボネーターと機械攪拌型カーボネーターが知られている。ガス吹き込み型カーボネーターでは、消石灰懸濁液（石灰乳）を入れた炭酸化反応槽に炭酸ガスを吹き込み、消石灰と炭酸ガスとを反応させるが、単純に炭酸ガスを吹き込むだけでは気泡の大きさを均一かつ微細に制御することが難しく、反応効率の点からは制限がある。一方、機械攪拌型カーボネーターでは、カーボネーター内部に攪拌機を設け、その攪拌機の近くに炭酸ガスを導入することによって、炭酸ガスを細かな気泡とし、消石灰と炭酸ガスとの反応効率を向上させている（『セメント・セッコウ・石灰ハンドブック』技報堂出版、1995年、495頁）。

[0061] しかし、機械攪拌型カーボネーターのように、炭酸化反応槽内部に設けた攪拌機で攪拌を行う場合、反応液の濃度が高かったり炭酸化反応が進むと反応液の抵抗が大きく十分な攪拌が困難になるため炭酸化反応を的確に制御することが難しかったり、十分な攪拌を行うには攪拌機に相当な負荷がかかりエネルギー的に不利となることがあった。また、ガスの吹込口がカーボネーターの下部にあり、攪拌をよくするために攪拌機の羽根がカーボネーターの底部の近くに設置されている。溶解性が低いライムスクリーン残渣は沈降が速いために、常に底部に滞留しており、ガス吹込口を塞いだり、攪拌機のバランスを崩したりする。さらに、従来の方法では、カーボネーターに加えて、攪拌機や、カーボネーターに炭酸ガスを導入するための設備が必要であり

、設備面でもコストがかかるものであった。そして、機械攪拌型カーボネーターでは、攪拌機の近くに供給した炭酸ガスを攪拌機によって細かくすることによって消石灰と炭酸ガスとの反応効率を向上させるものの、反応液の濃度が高い場合などは十分に炭酸ガスを微細化できず、炭酸化反応の面でも、生成する炭酸カルシウムの形態等を正確に制御することが難しいことがあった。本発明においては、キャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成することによって、効率的に炭酸化反応を進行させ、均一な炭酸カルシウム微粒子を製造することが可能になる。特に噴流キャビテーションを用いることで、羽根などの機械的な攪拌機なしに、十分な攪拌を行うことができる。本発明においては、従来からの公知の反応容器を用いることができ、もちろん、上述したようなガス吹き込み型カーボネーターや機械攪拌型カーボネーターを問題なく使用することができ、これらの容器にノズルなどを用いた噴流キャビテーションを組合せても良い。

[0062] 炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する場合、消石灰の水性懸濁液の固形分濃度は、好ましくは0.1～40重量%、より好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは1～20重量%程度である。固形分濃度が低いと反応効率が低く、製造コストが高くなり、固形分濃度が高すぎると流動性が悪くなり、反応効率が落ちる。本発明においては、キャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成するため、固形分濃度の高い懸濁液（スラリー）を用いても、反応液と炭酸ガスを好適に混合することができる。

[0063] 消石灰を含む水性懸濁液としては、炭酸カルシウム合成に一般に用いられるものを使用でき、例えば、消石灰を水に混合して調製したり、生石灰（酸化カルシウム）を水で消和（消化）して調製することができる。消和する際の条件は特に制限されないが、例えば、CaOの濃度は0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、温度は20～100℃、好ましくは30～100℃とすることができる。また、消和反応槽（スレーカー）での平均滞留時間も特に制限されないが、例えば、5分～5時間とすることができ、2時間以内とすることが好ましい。当然であるが、スレーカーはバッチ式であっても

連続式であってもよい。なお、本発明においては炭酸化反応槽（カーボネーター）と消和反応槽（スレーカー）とを別々にしてもよく、また、1つの反応槽を炭酸化反応槽および消和反応槽として用いてもよい。

[0064] 本発明においては、懸濁液の調製などに水を使用するが、この水としては、通常の水道水、工業用水、地下水、井戸水などを用いることができる他、イオン交換水や蒸留水、超純水、工業廃水、炭酸化工程で得られた炭酸カルシウムスラリーを分離・脱水する際に得られる水を好適に用いることができる。

[0065] また本発明においては、反応槽の反応液を循環させて使用することができる。このように反応液を循環させて、反応液と炭酸ガスとの接触を増やすことにより、反応効率を上げ、所望の無機粒子を得ることが容易になる。

[0066] 本発明においては、二酸化炭素（炭酸ガス）などのガスが反応容器に吹き込まれ、反応液と混合することができる。本発明によれば、ファン、ブロワなどの気体供給装置がなくとも炭酸ガスを反応液に供給することができ、しかも、キャビテーション気泡によって炭酸ガスが微細化されるため反応を効率よく行うことができる。

[0067] 本発明において、二酸化炭素を含む気体の二酸化炭素濃度に特に制限はないが、二酸化炭素濃度が高い方が好ましい。また、インジェクターに導入する炭酸ガスの量に制限はなく適宜選択することができるが、例えば、消石灰1kgあたり100～10000L／時の流量の炭酸ガスを用いると好ましい。

[0068] 本発明の二酸化炭素を含む気体は、実質的に純粋な二酸化炭素ガスでもよく、他のガスとの混合物であってもよい。例えば、二酸化炭素ガスの他に、空気、窒素などの不活性ガスを含む気体を、二酸化炭素を含む気体として用いることができる。また、二酸化炭素を含む気体としては、二酸化炭素ガス（炭酸ガス）の他、製紙工場の焼却炉、石炭ボイラー、重油ボイラーなどから排出される排ガスを二酸化炭素含有気体として好適に用いることができる。その他にも、石灰焼成工程から発生する二酸化炭素を用いて炭酸化反応を

行うこともできる。

[0069] 本発明の複合体を製造する際には、さらに公知の各種助剤を添加することができる。例えば、キレート剤を添加することができ、具体的には、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などのポリヒドロキシカルボン酸、シュウ酸などのジカルボン酸、グルコン酸などの糖酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸などのポリリン酸のアルカリ金属塩、グルタミン酸、アスパラギン酸などのアミノ酸およびこれらのアルカリ金属塩、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリルなどのケトン類、ショ糖などの糖類、ソルビトールなどのポリオールが挙げられる。また、表面処理剤としてパルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、脂環族カルボン酸、アビエチン酸等の樹脂酸、それらの塩やエステルおよびエーテル、アルコール系活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル類、アミド系やアミン系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム、長鎖アルキルアミノ酸、アミノオキサイド、アルキルアミン、第四級アンモニウム塩、アミノカルボン酸、ホスホン酸、多価カルボン酸、縮合リン酸などを添加することができる。また、必要に応じ分散剤を用いることもできる。この分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アクリル酸-マレイン酸共重合体アンモニウム塩、メタクリル酸-ナフトキシポリエチレングリコールアクリレート共重合体、メタクリル酸-ポリエチレングリコールモノメタクリレート共重合体アンモニウム塩、ポリエチレングリコールモノアクリレートなどがある。これらを単独または複数組み合わせで使用することができる。また、添加のタイミングは合成反応の前でも後でも良い。このような添加剤は、無機粒子に対して、好ましくは0.001~20%、より好ましくは0.1~10%の量で添加することができる。

[0070] 本発明において複合体を合成する場合、反応条件は特に制限されず、用途

に応じて適宜設定することができる。例えば、合成反応の温度は0～90℃とすることができ、10～70℃とすることが好ましい。反応温度は、反応液の温度を温度調節装置によって制御することができ、温度が低いと反応効率が低下しコストが高くなる一方、90℃を超えると粗大な無機粒子が多くなる傾向がある。

[0071] また、本発明において反応はバッチ反応とすることもでき、連続反応とすることもできる。一般に、反応後の残存物を排出する便利さから、バッチ反応工程を行うことが好ましい。反応のスケールは特に制限されないが、100L以下のスケールで反応させてもよいし、100L超のスケールで反応させてもよい。反応容器の大きさは、例えば、10L～100L程度とすることもできるし、100L～1000L程度としてもよい。

[0072] さらに、反応は、例えば、反応液のpHをモニターすることにより制御することができ、反応液のpHプロファイルに応じて、炭酸カルシウムの炭酸化反応であれば、例えばpH9未満、好ましくはpH8未満、より好ましくはpH7のあたりに到達するまで反応を行うことができる。

[0073] 一方、反応液の電導度をモニターすることにより反応を制御することも出来る。炭酸カルシウムの炭酸化反応であれば、例えば電導度が1mS/cm以下に低下するまで炭酸化反応を行うことが好ましい。

[0074] さらにまた、単純に反応時間によって反応を制御することができ、具体的には、反応物が反応槽に滞留する時間を調整して制御することができる。その他、本発明においては、反応槽の反応液を攪拌したり、反応を多段反応とすることによって反応を制御することもできる。

[0075] 本発明においては、反応生成物である複合体が懸濁液として得られるため、必要に応じて、貯蔵タンクに貯蔵したり、濃縮、脱水、粉碎、分級、熟成、分散などの処理を行うことができる。これらは公知の工程によることができ、用途やエネルギー効率などを考慮して適宜決定すればよい。例えば濃縮・脱水処理は、遠心脱水機、沈降濃縮機などを用いて行われる。この遠心脱水機の例としては、デカンター、スクリュードカンターなどが挙げられる。

濾過機や脱水機を用いる場合についてもその種類に特に制限はなく、一般的なものを使用することができるが、例えば、フィルタープレス、ドラムフィルター、ベルトプレス、チューブプレス等の加圧型脱水機、オリバーフィルター等の真空ドラム脱水機などを好適に用いて炭酸カルシウムケーキとすることができる。粉碎の方法としては、ボールミル、サンドグラインダーミル、インパクトミル、高圧ホモジナイザー、低圧ホモジナイザー、ダイノミル、超音波ミル、カンダグラインダ、アトライタ、石臼型ミル、振動ミル、カッターミル、ジェットミル、離解機、叩解機、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。分級の方法としては、メッシュ等の篩、アウトワード型もしくはインワード型のスリットもしくは丸穴スクリーン、振動スクリーン、重量異物クリーナー、軽量異物クリーナー、リバースクリーナー、篩分け試験機等が挙げられる。分散の方法としては、高速ディスペルザー、低速ニーダーなどが挙げられる。

[0076] 本発明によって得られた複合体は、完全に脱水せずに懸濁液の状態で填料や顔料に配合することもできるが、乾燥して粉体とすることもできる。この場合の乾燥機についても特に制限はないが、例えば、気流乾燥機、バンド乾燥機、噴霧乾燥機などを好適に使用することができる。

[0077] 本発明によって得られる複合体は、公知の方法によって改質することが可能である。例えば、ある態様においては、その表面を疎水化し、樹脂などとの混和性を高めたりすることが可能である。

[0078] 複合体の成形物

本発明に係る複合体を用いて、適宜、成形物（体）を製造することも可能である。例えば、本発明によって得られた複合体をシート化すると、高灰分のシートを容易に得ることができる。また、得られたシートを貼り合せて多層シートとすることもできる。シート製造に用いる抄紙機（抄造機）としては、例えば長網抄紙機、丸網抄紙機、ギャップフォーマ、ハイブリッドフォーマ、多層抄紙機、これらの機器の抄紙方式を組合せた公知の抄造機などが挙げられる。抄紙機におけるプレス線圧、後段でカレンダー処理を行う場合

のカレンダー線圧は、いずれも操業性や複合体シートの性能に支障を来さない範囲内で定めることができる。また、形成されたシートに対して含浸や塗布により澱粉や各種ポリマー、顔料およびそれらの混合物を付与しても良い。

[0079] シート化の際には湿潤および／または乾燥紙力剤（紙力増強剤）を添加することができる。これにより、複合体シートの強度を向上させることができる。紙力剤としては例えば、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン樹脂、植物性ガム、ラテックス、ポリエチレンイミン、グリオキサール、ガム、マンノガラクトランポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルアミン、ポリビニルアルコール等の樹脂；上記樹脂から選ばれる2種以上からなる複合ポリマー又は共重合ポリマー；澱粉及び加工澱粉；カルボキシメチルセルロース、グアーガム、尿素樹脂等が挙げられる。紙力剤の添加量は特に限定されない。

[0080] また、填料の繊維への定着を促したり、填料や繊維の歩留を向上させるために、高分子ポリマーや無機物を添加することもできる。例えば凝結剤として、ポリエチレンイミンおよび第三級および／または四級アンモニウム基を含む改質ポリエチレンイミン、ポリアルキレンイミン、ジシアンジアミドポリマー、ポリアミン、ポリアミン／エピクロヒドリン重合体、並びにジアルキルジアリル第四級アンモニウムモノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドとアクリルアミドの重合体、モノアミン類とエピハロヒドリンからなる重合体、ポリビニルアミン及びビニルアミン部を持つ重合体やこれらの混合物などのカチオン性のポリマーに加え、前記ポリマーの分子内にカルボキシル基やスルホン基などのアニオン基を共重合したカチオンリッチな両イオン性ポリマー、カチオン性ポリマーとアニオン性または両イオン性ポリマーとの混合物などを用いることができる。また歩留剤として、カチオン性またはアニオン

性、両性ポリアクリルアミド系物質を用いることができる。また、これらに加えて少なくとも一種以上のカチオンやアニオン性のポリマーを併用する、いわゆるデュアルポリマーと呼ばれる歩留りシステムを適用することもでき、少なくとも一種類以上のアニオン性のベントナイトやコロイダルシリカ、ポリ珪酸、ポリ珪酸もしくはポリ珪酸塩ミクロゲルおよびこれらのアルミニウム改質物などの無機微粒子や、アクリルアミドが架橋重合したいわゆるマイクロポリマーといわれる粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の有機系の微粒子を一種以上併用する多成分歩留りシステムであってもよい。特に単独または組合せで使用するポリアクリルアミド系物質が、極限粘度法による重量平均分子量が 200 万ダルトン以上である場合、良好な歩留りを得ることができ、好ましくは、 500 万ダルトン以上であり、更に好ましくは 1000 万ダルトン以上 3000 万ダルトン未満の上記アクリルアミド系物質である場合に非常に高い歩留りを得ることが出来る。このポリアクリルアミド系物質の形態はエマルジョン型でも溶液型であっても構わない。この具体的な組成としては、該物質中にアクリルアミドモノマーユニットを構造単位として含むものであれば特に限定はないが、例えば、アクリル酸エステル 4 級アンモニウム塩とアクリルアミドとの共重合物、あるいはアクリルアミドとアクリル酸エステルを共重合させた後、 4 級化したアンモニウム塩が挙げられる。該カチオン性ポリアクリルアミド系物質のカチオン電荷密度は特に限定されない。

その他、目的に応じて、濾水性向上剤、内添サイズ剤、 pH 調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤、嵩高剤、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカなどの無機粒子（いわゆる填料）等が挙げられる。各添加材の使用量は特に限定されない。

[0081] シート化以外の成形法を用いることも可能であり、例えば、パルプモールドと呼ばれるように鋳型に原料を流し込んで吸引脱水・乾燥させる方法や、樹脂や金属などの成形物の表面に塗り広げて乾燥後、基材から剥離する方法などによって、種々の形状を有する成形物を得ることができる。また、樹脂を混ぜてプラスチック様に成形することもできるし、シリカやアルミナ等の

鉱物を添加し、焼成することでセラミック様に成形することもできる。以上
に示した配合・乾燥・成形において、1種類の複合体のみを用いることもで
きるし、2種類以上の複合体を混合して用いることもできる。2種類以上の
複合体を用いる場合は、予めそれらを混合したものを用いることもできるし
、それぞれを配合・乾燥・成形したものを後から混合することもできる。

[0082] また、複合体の成形物に後からポリマーなどの各種有機物や顔料などの各
種無機物を付与しても良い。

実施例

[0083] 以下、具体的な実験例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は
下記の実験例に限定されるものではない。また、本明細書において特に記載
しない限り、濃度や部などは重量基準であり、数値範囲はその端点を含むも
のとして記載される。

[0084] 実験 1 - 1 : 複合体の合成

(1) 炭酸カルシウム粒子とセルロース繊維との複合体

水酸化カルシウム（消石灰： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、300g）と針葉樹晒クラフ
トパルプ（NBKP、カナダ標準濾水度CSF：215mL、300g）を
含む水性懸濁液30Lを準備した。この水性懸濁液を、40L容の密閉装置
に入れ、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んでキャビテーションを発生させ、
炭酸ガス法によって炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を合成し、サン
プルAを得た。反応温度は約25℃、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源と
し、炭酸ガスの吹き込み量は12L/minであり、反応液のpHが約7に
なった段階で反応を停止した（反応前のpHは約12.8）。

[0085] 複合体の合成においては、図1に示すように反応溶液を循環させて反応容
器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させ
た。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5mm）を介して高圧で反応溶液
を噴射してキャビテーション気泡を発生させ、噴流速度は約70m/sであ
り、入口圧力（上流圧）は7MPa、出口圧力（下流圧）は0.3MPaだ
った。

[0086] 複合体の繊維：無機粒子の重量比は45：55であった。ここで、重量比は、複合体を525℃で約2時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から求めた複合体の灰分に基づいて算出した（JIS P 8251：2003）。

[0087] （2）硫酸バリウム粒子とセルロース繊維との複合体

1%のパルプスラリー（LBKP/NBKP=8/2、500g）と水酸化バリウム八水和物（和光純薬、5.82g）をスリーワンモーター（1000rpm）で混合後、硫酸（和光純薬、2.1g）を滴下した。滴下終了後、そのまま30分間攪拌を継続してサンプル1を得た。なお、用いた混合パルプの平均繊維長をファイバーテスター（Lorentzen & Wettre社）で測定したところ、1.21mmであった。

[0088] 得られた複合体スラリー（固形分換算で3g）をろ紙で吸引濾過した後、残渣をオーブンで乾燥し（105℃、2時間）、灰分を測定したところ、複合体の繊維：無機粒子の重量比は56：44であった。

[0089] （3）硫酸バリウム粒子とアラミド繊維との複合体（参考例）

繊維分として0.8%のアラミド繊維（トワロンRD-1094、帝人、625g）のスラリーを用いた他は、サンプル1（実験2）と同様に合成してサンプル2を得た。

[0090] 得られた複合体スラリー（固形分換算で3g）をろ紙で吸引濾過した後、残渣をオーブンで乾燥し（105℃、2時間）、灰分を測定したところ、複合体の繊維：無機粒子の重量比は55：45であった。

[0091] （4）カルシウムとアルミニウムの複合粒子とセルロース繊維との複合体

1%のサンプルAのスラリー500gをスリーワンモーター（1000rpm）で攪拌しながら、塩化アルミニウム六水和物（和光純薬、3.3g）の水溶液（濃度3%）を添加した。この時、pHが7で一定になるように、水酸化ナトリウム（和光純薬）を適宜加えた。塩化アルミニウム六水和物を添加終了後、そのまま30分間攪拌を継続して、サンプル3を得た。

[0092] 得られた複合体スラリー（固形分換算で3g）をろ紙で吸引濾過した後、

残渣をオーブンで乾燥し（１０５℃、２時間）、灰分を測定したところ、複合体の繊維：無機粒子の重量比は５２：４８であった。

[0093] （５）水酸化アルミニウム粒子とセルロース繊維との複合体

１％のパルプスラリー（ＬＢＫＰ／ＮＢＫＰ＝８／２、５００ｇ）と硫酸アルミニウム水溶液（ $Al_2(SO)_4$ 換算で１１ｇ）をスリーワンモーター（１０００rpm）で混合後、水酸化ナトリウム（和光純薬、１５．４ｇ）の水溶液（濃度５％）を滴下した。滴下終了後、そのまま３０分間攪拌を継続してサンプル５を得た。

[0094] 得られた複合体スラリー（固形分換算で３ｇ）をろ紙で吸引濾過した後、残渣をオーブンで乾燥し（１０５℃、２時間）、灰分を測定したところ、複合体の繊維：無機粒子の重量比は５８：４２であった。

[0095] ＜複合体の評価＞

得られた複合体サンプルをそれぞれエタノールで洗浄後、電子顕微鏡によって観察をした。その結果、いずれのサンプルにおいても繊維表面を無機物質が覆い、自己定着している様子が観察された。

[0096] 得られた複合体の電子顕微鏡写真を図２～６に示す。図２は、キャビテーションで処理した針葉樹パルプ繊維と炭酸カルシウム微粒子との複合体（サンプルＡ）の電子顕微鏡写真である。図２から明らかなように、得られた複合体（炭酸カルシウムとセルロース繊維の複合体、サンプルＡ）を電子顕微鏡で観察したところ、一次粒径が３０～９０nm（平均一次粒子径：約８０nm）の炭酸カルシウムがパルプ繊維表面を覆っている複合体が生じていることを確認できた。複合体においては、パルプ繊維上に炭酸カルシウムが自己定着している様子が観察された。また、複合体における無機粒子の平均一次粒子径は、サンプル１が約０．５μm、サンプル２が約０．８μm、サンプル３が約０．０１μm（１０nm）、サンプル４が約１μmであった。

[0097] また、得られた複合体について、繊維表面の被覆率を測定した。被覆率は、電子顕微鏡にて撮影した画像について、無機物が存在する個所を（白）、繊維が存在する個所を（黒）となるように二値化処理し、画像全体に対する

白色部分、すなわち無機物が存在する部分の割合（面積率）を算出して測定した。被覆率の測定には、画像処理ソフト（Image J、アメリカ国立衛生研究所）を使用した。

[0098] 被覆率は、サンプルAが約25%、サンプル1が約50%、サンプル2が約40%、サンプル3が約100%、サンプル4が約30%であった。

[0099] 実験1-2：複合体シートの製造と評価

上記実験で得られた複合体をろ紙で吸引濾過した残渣を、水道水を用いて濃度約0.2%のスラリーを調製した。このスラリーをJIS P 8220-1：2012に規定される標準離解機で5分間離解後、JIS P 8222：1998に準じて150メッシュのワイヤーを用いて坪量60g/m²の手抄きシートを作製した。

[0100] 得られた手抄きシートについて、電子顕微鏡観察と灰分測定を行った。図7～図11に結果を示すが、手抄きシートの表面を電子顕微鏡にて観察したところ、繊維表面に無機物質がしっかりと自己定着している様子が観察された。

[0101] 実験2-1：炭酸カルシウム微粒子とパルプ繊維との複合体の合成

水酸化カルシウム（消石灰：Ca(OH)₂、1250g）と広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP、カナダ標準濾水度CSF：460mL、平均繊維長：0.8mm、1250g）を含む水性懸濁液100Lを準備した。この水性懸濁液を、500L容のキャビテーション装置に入れ、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ガス法によって炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を合成した。反応温度は約25℃、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は12L/minであり、反応液のpHが約7になった段階で反応を停止した（反応前のpHは約12.8）。

[0102] 複合体の合成においては、図1に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させ、噴流速度は約70m/sであ

り、入口圧力（上流圧）は7 MPa、出口圧力（下流圧）は0.3 MPaだった。

[0103] 得られた生成物（サンプルB）を電子顕微鏡で観察したところ、一次粒径が60～90 nmの炭酸カルシウムがパルプ繊維表面を覆っている複合体が生じていることを確認できた（図12）。複合体においては、パルプ繊維上に炭酸カルシウムが自己定着している様子が観察された。

[0104] 複合体の繊維：無機粒子の重量比は44：56であった。この重量比は、複合体を525℃で約2時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から求めた灰分に基づいて算出した（JIS P 8251：2003）。

[0105] 実験2-2：リン酸カルシウムとパルプ繊維との複合体の合成

（1）サンプル5（図13）：サンプルB（595 mL、濃度4.2％）にリン酸（東ソー社製、濃度10％、57 g）を添加して攪拌し、リン酸カルシウムとパルプの複合体を得た。複合体の繊維：無機粒子の重量比は44：56、被覆率は約40％だった。

（2）サンプル6（図14）：サンプルB（595 mL、濃度4.2％）に、二酸化チタン（堺化学工業社製、SSP-25、1.4 g）およびリン酸（東ソー社製、濃度10％、57 g）を添加して攪拌し、チタンが組み込まれたリン酸カルシウムとパルプの複合体を得た。複合体の繊維：無機粒子の重量比は44：56、被覆率は約50％だった。

（3）サンプル7（図15）：リン酸の濃度を60％、リン酸の添加量9.5 gとした以外は、上記（1）と同様に複合体を合成した。複合体の繊維：無機粒子の重量比は42：58、被覆率は約40％だった。

（4）サンプル8（図16）：リン酸の濃度を60％、リン酸の添加量9.5 gとした以外は、上記（2）と同様に複合体を合成した。複合体の繊維：無機粒子の重量比は42：58、被覆率は約50％であった。

[0106] 実験3：炭酸マグネシウム微粒子と繊維との複合体の合成

<実験3-1（図17）>

水酸化マグネシウム 140 g（和光純薬）と広葉樹晒クラフトパルプ 140 g（LBKP、CSF：370 ml、平均繊維長：0.75 mm）を含む水性懸濁液を準備した。この水性懸濁液 14 L を、45 L 容のキャビテーション装置に入れ、反応溶液を循環させながら、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ガス法によって炭酸マグネシウム微粒子と繊維との複合体を合成した。反応温度は約 36℃、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は 4 L/min とした。反応液の pH が約 7.8 になった段階で CO₂ の導入を停止し（反応前の pH は約 9.5）、その後 30 分間、キャビテーションの発生と装置内でのスラリーの循環を続け、サンプル 3-1 を得た。

[0107] 複合体の合成においては、図 1 に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5 mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させたが、噴流速度は約 70 m/s であり、入口圧力（上流圧）は 7 MPa、出口圧力（下流圧）は 0.3 MPa だった。

[0108] <実験 3-2（図 18）>

実験 3-1 で炭酸ガスの吹き込みを停止した後、すぐに 70℃ の温浴中に移し、キャビテーションをかけずに反応溶液を攪拌機で 30 分間攪拌した他は、実験 3-1 と同様にして、炭酸マグネシウムと繊維の複合体を合成した（サンプル 3-2）。

[0109] <実験 3-3（図 19）>

反応容器に 3 L のステンレス製容器を用い、パルプの仕込み量を 20 g、炭酸ガスの吹き込み量を 0.57 L/min とし、炭酸化反応を 35℃ のウォーターバス中でスリーワンモーターで攪拌（800 rpm）しながら行った以外は、実験 1-2 と同様に実験した（サンプル 3-3）。

[0110] <実験 3-4（図 20）>

入口圧力を 1.8 MPa とした以外は、実験 3-1 と同様にして炭酸マグ

ネシウムと繊維の複合体を合成した（サンプル 3-4）。

[0111] <実験 3-5（図 21）>

入口圧力を 1.8 MPa とした以外は、実験 3-2 と同様にして炭酸マグネシウムを合成した（サンプル 3-5）。

[0112] <実験 3-6（図 22）>

炭酸ガスの吹き込みを停止した後、30 分間キャビテーションを続け続ける代わりに反応溶液中に水酸化ナトリウム（0.4 mol 品を 150 mL）を添加した以外は、実験 3-4 と同様に実験した（サンプル 3-6）。

[0113] <複合体の評価>

得られた複合体の電子顕微鏡写真を図 17～22 に示す。図から明らかなように、いずれの場合にも、繊維表面に多数の炭酸マグネシウム粒子が析出していた。炭酸マグネシウムの一次粒子の多くは鱗片状であり、一次粒子径（長軸径）が 0.1～3 μm 程度であった。

[0114] 複合体を含む反応溶液を濾紙で吸引濾過して観察したところ、繊維と炭酸カルシウム微粒子との複合体は安定して存在しており、繊維から炭酸マグネシウム微粒子が脱落することもなかった。

[0115] また、これらの複合体の繊維：無機粒子の重量比を測定したところ、45：55 であり、原料（パルプ・水酸化マグネシウム）の仕込み比から計算された理論値（47：53）とほぼ一致した。ここで、この重量比は、複合体を 525℃で約 2 時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から求めた灰分に基づいて算出した（JIS P 8251：2003）。被覆率は、サンプル 9-1 が約 100%、サンプル 9-2 が約 100%、サンプル 9-3 が約 100%、サンプル 9-4 が約 100%、サンプル 9-5 が約 100%、サンプル 9-6 が約 100%であった。

[0116] 実験 4：シリカおよび／またはアルミナの微粒子と繊維との複合体の合成
(実験 4-1：サンプル C、図 23)

繊維として広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP、CSF：460 mL、平均繊維長：0.76 mm）を用いた他は、実験 1-1 と同様にして複合体を

合成した。電子顕微鏡による観察の結果、一次粒径が40～100nmの炭酸カルシウムが繊維表面に自己定着していた。複合体の繊維：無機粒子の重量比は17：83、被覆率は100%であった。

[0117] (実験4-2：サンプル4-1、図24)

水酸化カルシウム280gと広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP、カナダ標準濾水度CSF：460mL、平均繊維長：0.8mm)70gを混合し、水道水を加えて14Lにした。珪酸ナトリウム(SiO_2 換算で約30%)400gを添加した後、混合物を反応容器に投入した。その後の手順や反応条件は実験1と同様であるが、pHが約6.7となった段階で反応を停止した。

[0118] 電子顕微鏡観察の結果、シリカと思われる一次粒子径20～50nm程度の粒子が炭酸カルシウムの表面に析出している様子が観察された。また、複合体の繊維：無機粒子の重量比は27：73、被覆率は100%であった。

[0119] (実験4-3：サンプル4-2、図25)

実験4-2においてpHが約6.7となった後、さらに硫酸アルミニウム水溶液(アルミナ換算0.8%)を添加してpHが6.2になるまで反応させた。

[0120] 電子顕微鏡観察の結果、シリカと思われる一次粒子径20～50nm程度の粒子が炭酸カルシウムの表面に析出している様子が観察された。また、複合体の繊維：無機粒子の重量比は30：70、被覆率は30%であった。

[0121] (実験4-4：サンプル4-3、図26)

サンプルCの複合体スラリー1kg(濃度2.9%)に珪酸ナトリウム(SiO_2 換算で約30%)29gを加えてラボミキサーで攪拌し、硫酸水溶液(10%)41gを添加して複合体を合成した。

[0122] 電子顕微鏡観察の結果、一次粒子形80nm程の炭酸カルシウムとともに同程度のサイズのシリカが繊維(LBKP)上に存在することが確認できた。蛍光X線でシリカ(SiO_2)と炭酸カルシウム(CaCO_3)の存在比を分析したところ、シリカと炭酸カルシウムの両方が存在していることが確認

された（表２）。また、複合体の繊維：無機粒子の重量比は 70：30、被覆率は 15％であった。

[0123] [表1]

蛍光X線分析			
サンプルC6		サンプルC8	
SiO ₂	CaCO ₃	SiO ₂	CaCO ₃
16.8	83.2	16.3	83.7

[0124] 実験５：炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体の合成

＜炭酸カルシウム・繊維複合体の合成＞

水酸化カルシウム（消石灰：Ca(OH)₂、和光純薬、2重量％）と繊維（0.5％）を含む水性懸濁液を準備した。この水性懸濁液 9.5 L を、45 L 容のキャビテーション装置に入れ、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ガス法によって炭酸カルシウム微粒子と繊維との複合体を合成した。反応温度は約 25℃、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は 12 L/min であり、反応液の pH が約 7 になった段階で反応を停止した（反応前の pH は約 12.8）。

[0125] 複合体の合成においては、図 1 に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5 mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させたが、噴流速度は約 70 m/s であり、入口圧力（上流圧）は 7 MPa、出口圧力（下流圧）は 0.3 MPa だった。

[0126] この実験においては、炭酸カルシウム微粒子と複合体を形成させる繊維として、以下の 4 種を使用した。それぞれの繊維の詳細を以下に示す。

（１）セルロースナノファイバー（TEMPO 酸化パルプ）

（２）サーモメカニカルパルプ（TMP）

（３）表面をマイクロフィブリル化した麻パルプ繊維

（セルロースナノファイバー） N-オキシル化合物で酸化処理した NB

KPをナイヤガラビーターでCSFが100mL未満になるまで約15分叩解して、セルロースナノファイバーを得た。得られた繊維の平均繊維長は0.84mm、平均繊維幅は35.0 μ m、ファイン分（長さ加重）は12.3%、カールは9.2%であった（電子顕微鏡写真を図27に示す）。

[0127] （サーモメカニカルパルプ） CSFが約400mLまで叩解したサーモメカニカルパルプ（TMP）

（表面をミクロフィブリル化した麻パルプ繊維） 麻パルプに対してCSFが100mLより低くなるまでキャビテーション処理を行って、表面がミクロフィブリル化した麻パルプを得た。

[0128] <複合体の評価>

得られた複合体の電子顕微鏡写真を図28～30に示す。図28は、TEMPO酸化パルプと炭酸カルシウム微粒子との複合体の電子顕微鏡写真である。図28から明らかのように、この複合体でも繊維表面に多数の炭酸カルシウム微粒子が析出しており（被覆率：40%）、炭酸カルシウム微粒子の一次粒子径は40～100nm程度（平均：80nm程度）であった。

[0129] また、TMPを用いた場合（図29、被覆率：80%）、麻パルプを用いた場合（図30、被覆率：100%）でも、一次粒径が40～80nmの炭酸カルシウムが繊維表面を覆い、自己定着している様子が観察された。

[0130] 複合体を含む反応溶液を濾紙で吸引濾過して観察したところ、繊維と炭酸カルシウム微粒子との複合体は安定して存在しており、繊維から炭酸カルシウム微粒子が脱落することもなかった。

[0131] また、これらの複合体の灰分を測定したところ、複合体の繊維：無機粒子の重量比は18：82程度であり、原料（パルプ・水酸化カルシウム）の仕込み比から計算された理論値（18：82）と一致した。ここで、複合体の重量比は、複合体を525℃で約2時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から求めた灰分に基づいて算出した（JIS P 8251：2003）。

[0132] 実験6：複合体の合成

<複合体の合成>

(1) 炭酸カルシウム粒子とパルプ繊維との複合体 (サンプル 6-1)

水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)、消石灰) 300 g と針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP、カナダ標準濾水度 CSF : 215 mL) 300 g を含む水性懸濁液 30 L を準備した。この水性懸濁液を、40 L 容の密閉装置に入れ、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んでキャビテーションを発生させ、炭酸ガス法によって炭酸カルシウム微粒子とパルプ繊維との複合体を合成し、サンプル 6-1 を得た。反応温度は約 25 °C、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は 12 L/min であり、反応液の pH が約 7 になった段階で反応を停止した (反応前の pH は約 12.8)。

[0133] 複合体の合成においては、図 1 に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル (ノズル径 : 1.5 mm) を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させ、噴流速度は約 70 m/s であり、入口圧力 (上流圧) は 7 MPa、出口圧力 (下流圧) は 0.3 MPa だった。

[0134] 得られた複合体の繊維 : 無機粒子の重量比は 45 : 55 であった。ここで、重量比は、複合体を 525 °C で約 2 時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から求めた複合体の灰分に基づいて算出した (JISP 8251 : 2003)。

[0135] (2) 炭酸カルシウム粒子と粉末セルロースとの複合体 (サンプル 6-2)

針葉樹晒クラフトパルプを粉末セルロース (KC フロック W-06 MG、日本製紙製) に替えた以外は、(1) と同様にして複合体を製造した。得られた複合体 (サンプル 6-2) の繊維 : 無機粒子の重量比は 43 : 57 であった。

[0136] (3) 炭酸カルシウム粒子と粉末セルロースとの複合体 (サンプル 6-3)

針葉樹晒クラフトパルプを粉末セルロース（KCフロック、W-400G、日本製紙製）に替えた以外は、（１）と同様にして複合体を製造した。得られた複合体（サンプル６－３）の繊維：無機粒子の重量比は４３：５７であった。

[0137] （４）炭酸マグネシウム粒子と粉末セルロースとの複合体（サンプル６－４）

水酸化マグネシウム（和光純薬）３００ｇと粉末セルロース（KCフロック、W-400Y、日本製紙製）３００ｇを含む水性懸濁液を準備した。この水性懸濁液を、４０Ｌ容の密閉装置に入れ、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んでキャビテーションを発生させ、炭酸マグネシウム微粒子と粉末セルロースとの複合体を合成した。反応温度は約２５℃、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は１２Ｌ／minであり、反応液のpHが約８になった段階で反応を停止した（反応前のpHは約９．５）。

[0138] 複合体の合成においては、図１に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：１．５mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させ、噴流速度は約７０m／sであり、入口圧力（上流圧）は７MPa、出口圧力（下流圧）は０．３MPaだった。得られた複合体（サンプル６－４）の繊維：無機粒子の重量比は４５：５５であった。

[0139] （５）炭酸カルシウム粒子と粉末セルロースとの複合体（サンプル６－５）

針葉樹晒クラフトパルプを粉末セルロース（KCフロック、W-06MG、日本製紙製）に替え、水酸化カルシウムの投入量を１５０ｇとした以外は、サンプル６－１と同様に合成した。反応終了後のスラリーに水酸化カルシウム１５０ｇを追加し、同条件でもう一度炭酸ガスを吹き込みさらに反応を行うことで複合体を得た。得られた複合体（サンプル６－５）の繊維：無機粒子の重量比は４４：５６であった。

[0140] (6) サンプル 6-6

針葉樹晒クラフトパルプを粉末セルロース (KCブロック、W-100G K、日本製紙社製) に変更し、水酸化カルシウム (消石灰: $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 84 g と粉末セルロース 450 g を含む水性懸濁液 30 L を用いた以外は、(1) と同様にして複合体を製造した。得られた複合体 (サンプル 6-6) の繊維: 無機粒子の重量比は 85:15 であった。

[0141] (7) サンプル 6-7

水酸化カルシウム (消石灰: $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 225 g と粉末セルロース 450 g を含む水性懸濁液 30 L を用いた以外は、サンプル 6-6 と同様にして複合体を製造した。得られた複合体 (サンプル 6-7) の繊維: 無機粒子の重量比は 61:39 であった。

[0142] <複合体の評価>

得られたサンプルをそれぞれエタノールで洗浄後、電子顕微鏡観察をした。図 31~35 に示されるように、いずれのサンプルにおいても繊維表面を無機物質が覆い、自己定着している様子が観察された。サンプル 6-1~サンプル 6-3 の炭酸カルシウムの 1 次粒子径は 20~90 nm、サンプル 6-5 は 200~500 nm 程度であった。サンプル 6-4 の炭酸マグネシウムの 1 次粒子径は長径約 0.5~1 μm であった。

[0143] また、粉末セルロース、および、サンプル 6-4、6-6、6-7 を直系 3.8 ミリ、長さ 25 ミリのステンレスパイプに詰め 5 kg/cm² の圧力で 5 分間圧縮してペレット化し (絶乾 4 g)、試験前の白色度・色相を測定した。その後、得られたペレットを電気炉で 200℃、10 分加熱し、試験後の白色度・色相を測定することにより、熱による退色性を評価した。結果を表に示す。

[0144] 炭酸カルシウムと粉末セルロースとの複合体から成るペレット (サンプル 6-6、6-7) および炭酸マグネシウムと粉末セルロースとの複合体から成るペレット (サンプル 6-4) は、粉末セルロースのみのペレットに比べて、白色度、色相の変化が少なかった。また、複合体は炭酸カルシウムを多

く含むほど白色度、色相の変化が少なく、炭酸カルシウムを含むものよりも炭酸マグネシウムを含むものの方が色の変化が小さかった。以上のことから、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムと粉末セルロースの複合体は変色抑制効果があることを確認できた。

[0145] [表2]

		粉末セルロース		サンプル6		サンプル7		サンプル4	
無機粒子		-		炭酸カルシウム		炭酸カルシウム		炭酸マグネシウム	
繊維：無機粒子の重量比		-		85：15		61：39		45：55	
		試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後	試験前	試験後
白色度		91.9	59.4	90.5	71.2	89.6	70.8	92.3	87.2
色相	L*	98.0	89.6	97.6	93.3	97.0	92.7	97.7	97.1
	a*	-0.6	0.1	-0.5	-0.4	-0.3	-0.1	-0.3	-0.8
	b*	2.2	14.5	2.3	10.3	2.2	9.6	1.4	4.1
白色度の変化			32.5		19.3		18.9		5.1
色相の変化	ΔL*		8.3		4.3		4.3		0.6
	Δa*		-0.7		0.0		-0.2		0.5
	Δb*		-12.3		-8.1		-7.4		-2.7
	ΔE		14.9		9.1		8.5		2.8

[0146] 実験7-1：硫酸バリウムと繊維の複合体の合成

<複合体の合成>

(1) サンプル1

1%のパルプスラリー（LBKP/NBKP=8/2、カナダ標準濾水度CSF=約80mL、500g）と水酸化バリウム八水和物（和光純薬、5.82g）をスリーワンモーター（1000rpm）で攪拌しながら混合後、硫酸（和光純薬、2%水溶液を88g）をペリスターポンプで8g/minで滴下した。滴下終了後、そのまま30分間攪拌を継続してサンプル1を得た。なお、用いたパルプスラリー中のパルプの平均繊維長をファイバースター（Lorentzen&Wettre社）で測定したところ、1.21mmであった。

[0147] (2) サンプル2

繊維分として0.8%のアラミド繊維（トワロンRD-1094、帝人、平均繊維長：約1.3mm、625g）のスラリーを用いた他は、サンプル

1と同様に合成してサンプル2を得た。

[0148] (3) サンプル3

1%のパルプスラリー（LBKP、CSF=500mL、平均繊維長：約0.7mm、1300g）と水酸化バリウム八水和物（和光純薬、57g）をスリーワンモーター（800rpm）で攪拌しながら混合後、硫酸アルミニウム（硫酸バンド、77g）をペリスターポンプで2g/minで滴下した。滴下終了後、そのまま30分間攪拌を継続してサンプル3を得た。

[0149] (4) サンプル4

容器（マシンチェスト、容積：4m³）に2%のパルプスラリー（LBKP／NBKP=8／2、CSF=390mL、平均繊維長：約1.3mm、固形分25kg）と水酸化バリウム八水和物（日本化学工業、75kg）を投入して混合後、ペリスターポンプを用いて硫酸アルミニウム（硫酸バンド、98kg）を約500g/minで滴下した。滴下終了後、そのまま30分間攪拌を継続してサンプル4を得た。

[0150] (5) サンプル5

1%のパルプスラリー（LBKP、CSF=490mL、平均繊維長：約0.7mm、1500g）と水酸化バリウム八水和物（和光純薬、140g）を含む水性懸濁液を準備した。この水性懸濁液14Lを、45L容のキャビテーション装置に入れ、反応溶液を循環させながら、反応容器中に硫酸（和光純薬、2%水溶液を1280g）をペリスターポンプで50g/minで滴下した。

[0151] 複合体の合成においては、図1に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させたが、噴流速度は約70m/sであり、入口圧力（上流圧）は7MPa、出口圧力（下流圧）は0.3MPaだった。

[0152] 硫酸滴下終了後、反応容器内の圧力を開放してキャビテーションの発生を

停止させ、そのまま30分間、装置内で反応液を循環させてサンプル5を得た。

[0153] <複合体の評価>

得られた複合体スラリー（固形分換算で3g）について、ろ紙を用いて吸引濾過した後、残渣をオーブンで乾燥し（105℃、2時間）、複合体の繊維：無機粒子の重量比を測定した。

[0154] また、複合体サンプルをそれぞれエタノールで洗浄後、電子顕微鏡によって観察をした（図36～40）。その結果、いずれのサンプルにおいても繊維表面を無機物質が覆い、自己定着している様子が観察された。繊維に定着している硫酸バリウムは板状であり、硫酸バリウム粒子の一次粒子径は、下表のとおりだった。

[0155] [表3-1]

サンプル	繊維	繊維：無機粒子 （重量比）	硫酸Baの 一次粒子径(nm)	硫酸Baの 平均一次粒子径(nm)
1	LBKP/NBKP	56:44	200～1500	500
2	アラミド繊維	56:44	200～2000	800
3	LBKP	62:38	20～800	100
4	LBKP/NBKP	27:73	50～1000	80
5	LBKP	55:45	50～1000	100

[0156] 実験7-2：複合体シートの製造と評価

（1）サンプル1およびサンプル2

実験7-1（1）および実験7-1（2）で得られた複合体（サンプル1およびサンプル2）をろ紙で吸引濾過した残渣を、水道水を用いて濃度約0.2%のスラリーを調製した。このスラリーをJIS P 8220-1：2012に規定される標準離解機で5分間離解後、JIS P 8222：1998に準じて150メッシュのワイヤーを用いて坪量60g/m²の手抄きシートを作製した。

[0157] 得られた手抄きシートについて、電子顕微鏡観察と灰分測定を行った。図41（サンプル1）および図42（サンプル2）に結果を示すが、手抄きシ

ートの表面を電子顕微鏡にて観察したところ、繊維表面に無機物質がしっかりと自己定着している様子が観察された。

[0158] (2) サンプル4

実験7-1(4)で得られた複合体(サンプル5、濃度:1%)に、カチオン性の歩留剤(ND300、ハイモ)とアニオン性の歩留剤(FA230、ハイモ)を対固形分で100ppmずつ添加して紙料スラリーを調製した。次いで、長網抄紙機を用いて、抄速10m/minの条件でこの紙料スラリーからシートを製造した。また、対照として、パルプスラリー(LBK P/NBK P=8/2、CSF=390mL、平均繊維長:1.3mm)にカチオン性歩留剤(ND300、ハイモ)とアニオン性歩留剤(FA230、ハイモ)を対固形分で100ppmずつ添加して、長網抄紙機を用いてシートを製造した。

[0159] 得られた複合体シートについて、電子顕微鏡を用いて観察したところ、紙の表面や内部を硫酸バリウムが密に被覆・充填していることを確認できた(図43)。

[0160] 複合体シートの特性を測定した結果を下表に示す。複合体を原料に用いることで、灰分約67%のシートを抄紙マシンで製造し、得られたシートを連続的に巻取り、ロール化することができた。このときの歩留は、紙料歩留・灰分歩留ともに96%以上と非常に高かった。また、得られた複合体シートは、パルプのみのシートに比べて不透明度や密度、透気抵抗度が高かった。

[0161] <測定方法>

- ・坪量: J I S P 8124:1998
- ・厚さ: J I S P 8118:1998
- ・密度: 厚さ、坪量の測定値より算出
- ・灰分: J I S P 8251:2003
- ・白色度: J I S P 8212:1998
- ・不透明度: J I S P 8149:2000
- ・比散乱係数: T A P P I T 425 (I S O 9416) に規定される式

により算出し

た。

・透気抵抗度：J I S P 8 1 1 7 : 2 0 0 9

・平滑度：J I S P 8 1 5 5 : 2 0 1 0

・L & W曲げこわさ：I S O 2 4 9 3 に準じて、L&W Bending Tester (Lorentzen & Wet

tre社製) で、曲げ角度が15度の曲げこわさを測定した。

・裂断長：J I S P 8 1 1 3 : 2 0 0 6

[0162] [表3-2]

			複合体	K Pのみ
複合体	硫酸バリウム	%	73	-
	LBKP	%	22	80
	NBKP	%	5	20
紙質	坪量	g/m ²	179	144
	密度	g/cm ³	1.12	0.64
	灰分	%	66.9	0.4
	白色度	%	91.5	81.2
	不透明度	%	96.0	92.5
	比散乱係数	m ² /kg	63	38
	透気抵抗度	sec	75	17
	平滑度	sec	11	4
	PPSラフネス	μm	8.7	10.3
	L&W曲げこわさ(補正)	μN・m	21	173
	比引裂き強さ	mN/(g/m ²)	1.9	11.2
	裂断長	km	1.2	5.9
	伸び	mm	0.7	1.5
歩留	紙料歩留	%	97.0	-
	灰分歩留	%	96.5	-

[0163] 実験7-3：複合体シートの放射線遮蔽能力の評価

実験7-2(2)で製造した複合体シートについて、放射線(X線)遮蔽能力を評価した。具体的には、J I S Z 4 5 0 1「X線防護用品の鉛当量試験法」に準じて、透過X線量率および鉛当量を測定した。

[0164] (透過X線量率) J I S Z 4 5 0 1の試験方法に準じた線質および配置でX線を照射し、透過X線量率を測定した。各依頼品および各測定位置

につき5回測定を行い、平均値および標準偏差を求めた。得られた透過線量率から、以下の式で線量減少率を算出した。

線量減少率(%) = (各サンプルの透過線量率 / ブランク(サンプルなし)の透過線量率) × 100

(鉛当量) JIS Z 4501「X線防護用品の鉛当量試験方法」に準じて、透過X線量を測定して鉛当量を求めた。各サンプルの鉛当量は、標準鉛版から減弱率曲線を作成して求めた。減弱率曲線は、厚みの異なる4枚の標準鉛版の減弱率から二次補間で作成した。標準鉛版には、各試験品の減弱率よりも減弱率の大きな2枚、減弱率の小さな2枚を選んだ。

[0165] (測定条件)

- ・ X線装置：エクスロン・インターナショナル社 MG-452型(平滑回路、焦点寸法5.5mm、Be窓)
- ・ X線管電圧および管電流：MG-452型 100kV 12.5mA
付加ろ過版0.25mmCu
- ・ X線管焦点—試料間距離：1500mm
- ・ 試料—測定器間距離：50mm
- ・ 測定器：電離箱照射線量率計 東洋メディック社 RAMTEC-1000D型 A-4プローブ使用
- ・ X線量測定単位：空気衝突カーマ
- ・ X線ビーム：狭いビーム

[0166] [表3-3]

重ね合せ 枚数	坪量 (g/m ²)	紙厚 (mm)	鉛当量 (mm)	線量減少率 (%)
1枚	180	0.16	—	—
10枚	1800	1.6	0.07	44.6
20枚	3600	3.2	0.14	66.3
40枚	7200	6.4	0.31	85.2

[0167] 表に示すように、本シートを10枚重ねあわせるとX線の線量減少率を4.6%、20枚重ねあわせると66.3%、40枚重ねあわせると85.2%にすることができた。また、同様に重ね合せた時の鉛当量は、10枚で

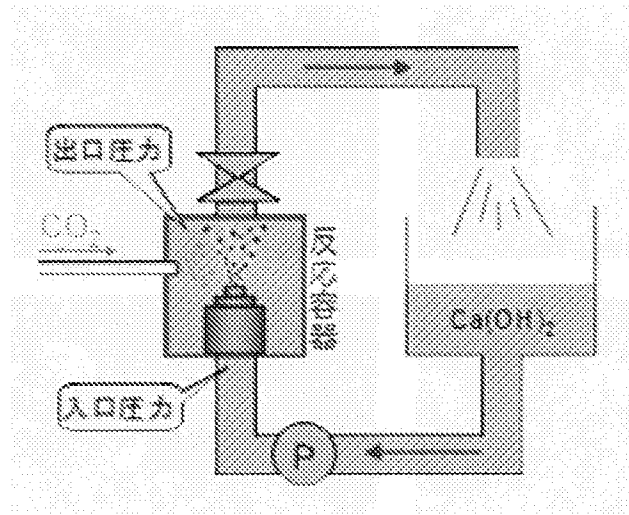
0.07 mm、20枚で0.14 mm、40枚で0.31 mmであった。

請求の範囲

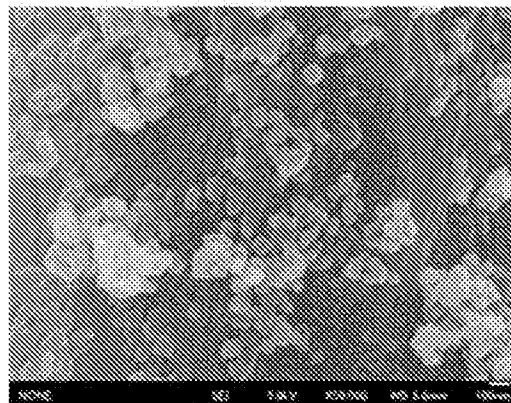
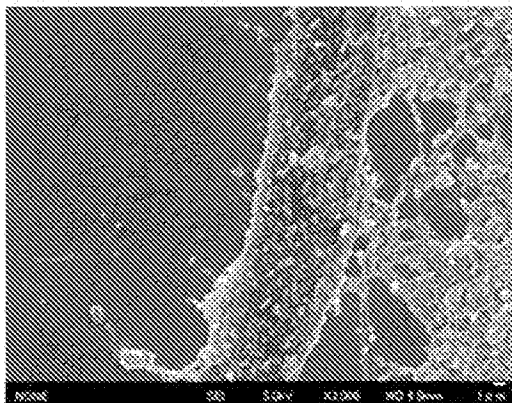
- [請求項1] セルロース繊維と無機粒子の複合体であって、セルロース繊維表面の15%以上が無機粒子によって被覆されている上記複合体。
- [請求項2] 無機粒子の平均一次粒子径が1 μ m以下である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項3] 無機粒子の平均一次粒子径が200nm以下である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項4] 無機粒子の平均一次粒子径が100nm以下である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項5] セルロース繊維と無機粒子の重量比が5/95～95/5である、請求項1～4のいずれかに記載の複合体。
- [請求項6] 無機粒子の少なくとも一部が、カルシウム、ケイ酸、マグネシウム、バリウムまたはアルミニウムの金属塩、あるいはチタン、銅、または亜鉛を含む金属粒子である、請求項1～5のいずれかに記載の複合体。
- [請求項7] 前記セルロース繊維が、木材由来のセルロース繊維である、請求項1～6のいずれかに記載の複合体。
- [請求項8] 前記セルロース繊維が、木材由来のパルプ繊維である、請求項1～7のいずれかに記載の複合体。
- [請求項9] 前記セルロース繊維が、化学パルプである、請求項1～8のいずれかに記載の複合体。
- [請求項10] セルロース繊維が微粉碎セルロースである、請求項1～9のいずれかに記載の複合体。
- [請求項11] 前記無機粒子が硫酸バリウムである、請求項1～10のいずれかに記載の複合体。
- [請求項12] 請求項11に記載の複合体を含む放射線遮蔽材。
- [請求項13] 請求項1～11のいずれかに記載の複合体を製造する方法であって、

繊維の存在下で、溶液中で無機粒子を合成する工程を含む、上記方法。

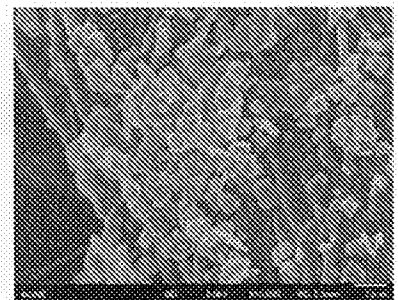
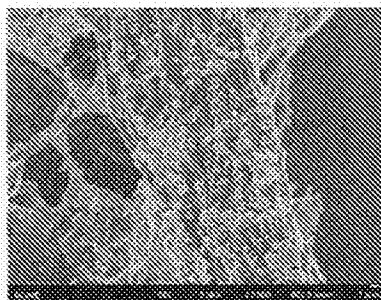
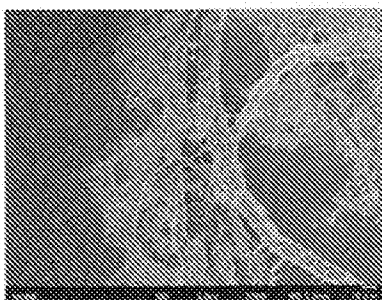
[図1]



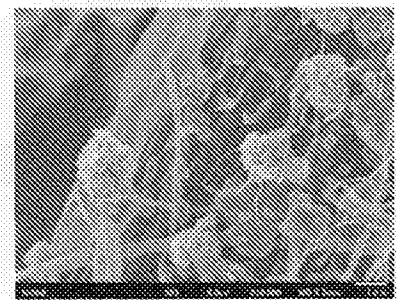
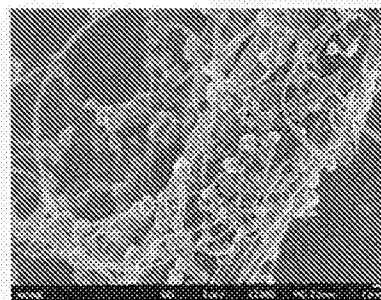
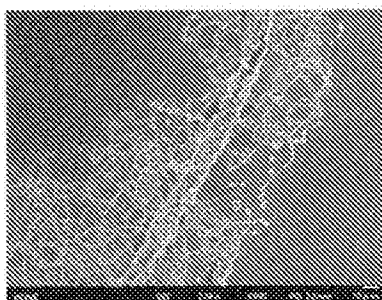
[図2]



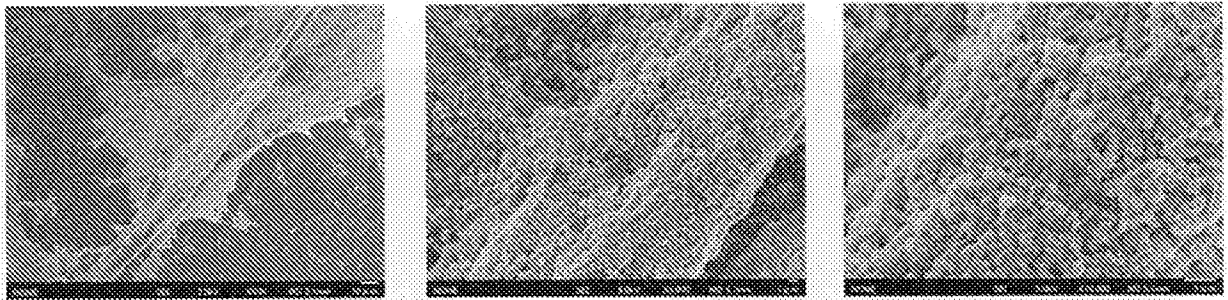
[図3]



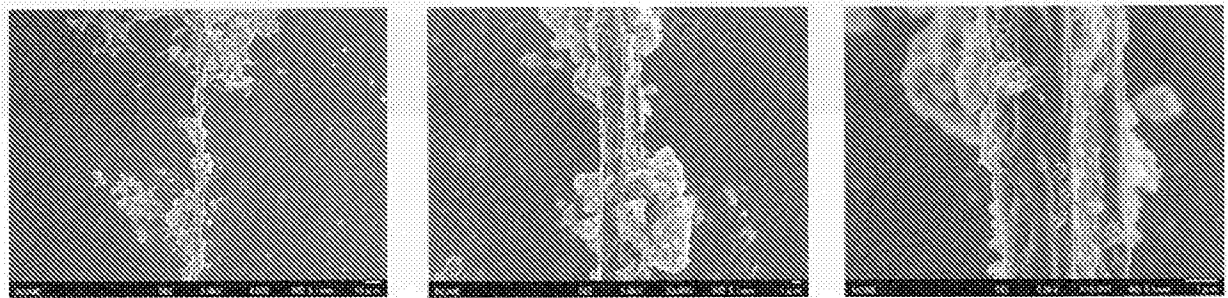
[図4]



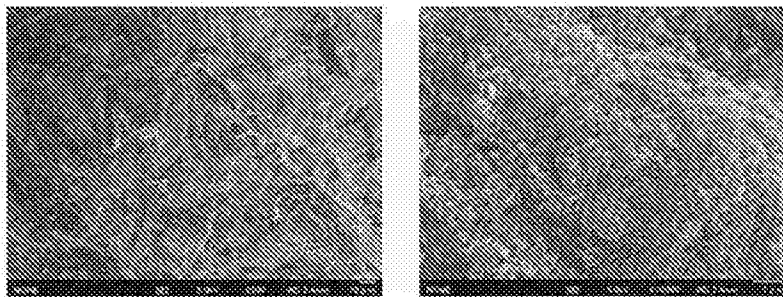
[図5]



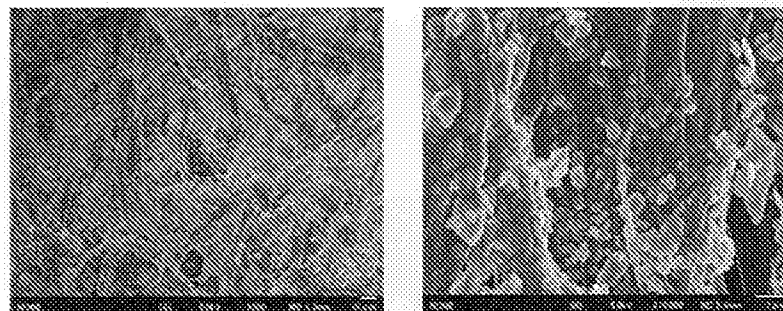
[図6]



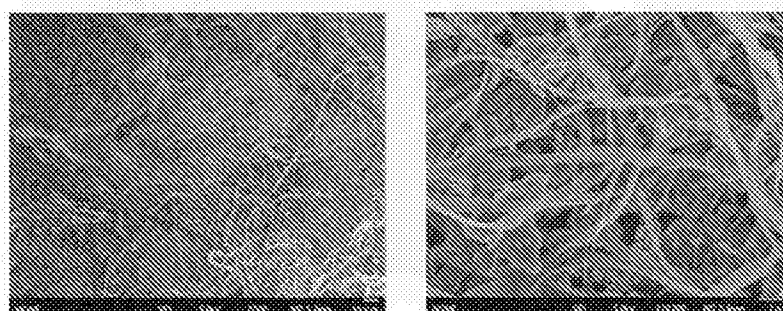
[図7]



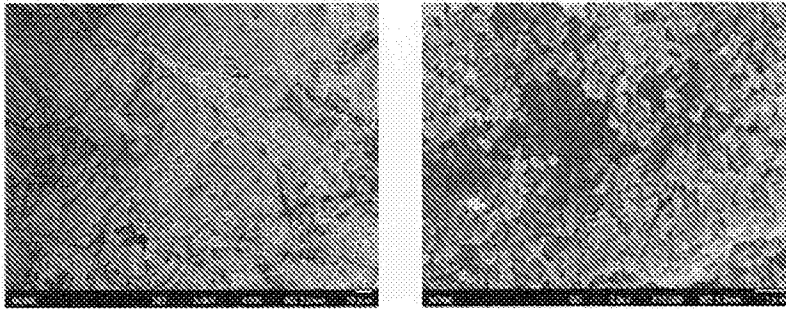
[図8]



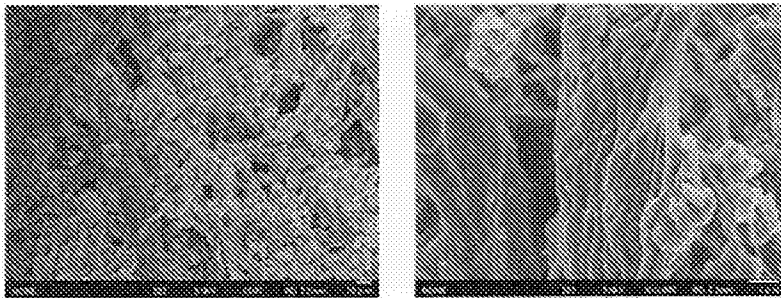
[図9]



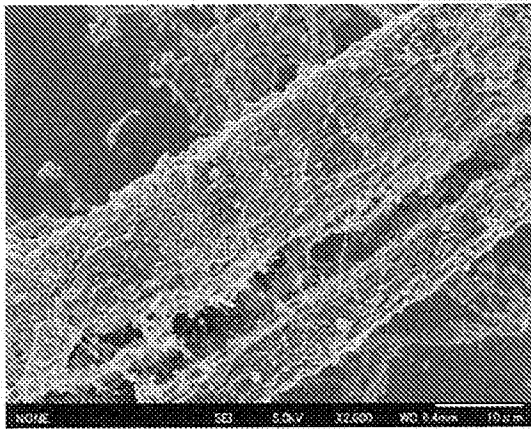
[図10]



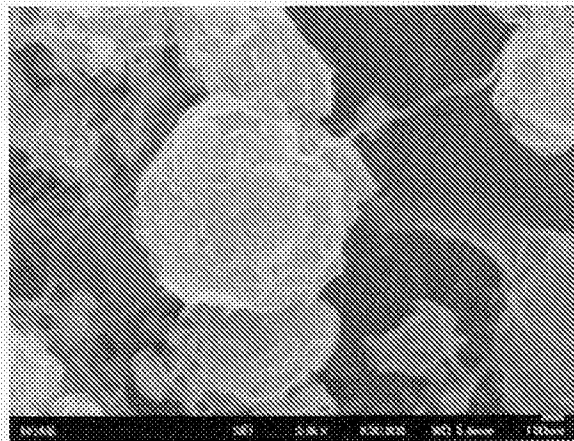
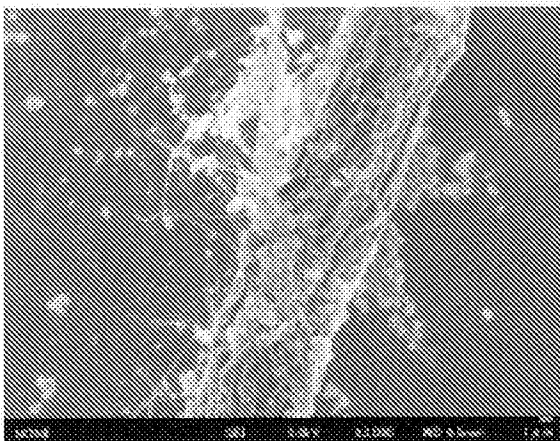
[図11]



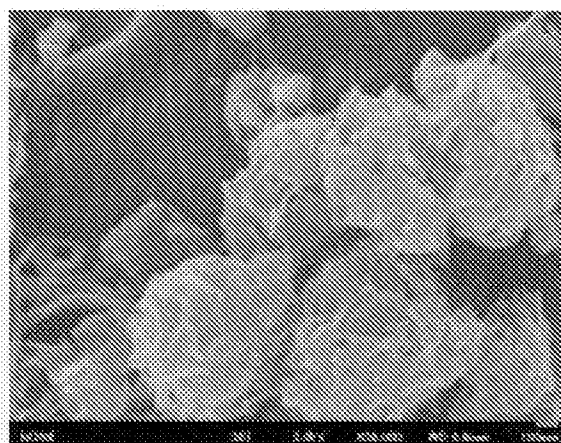
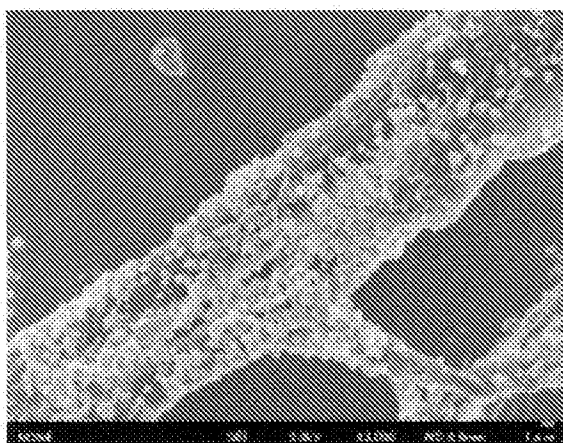
[図12]



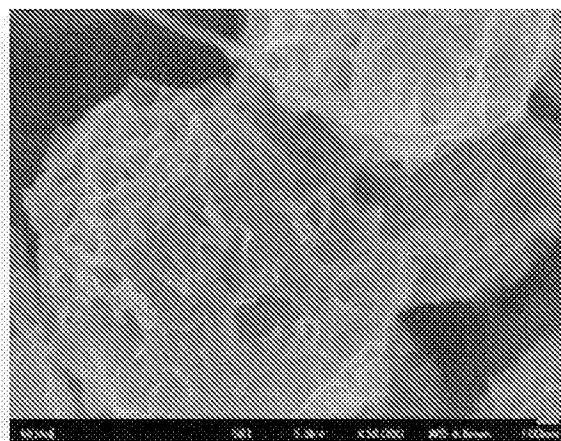
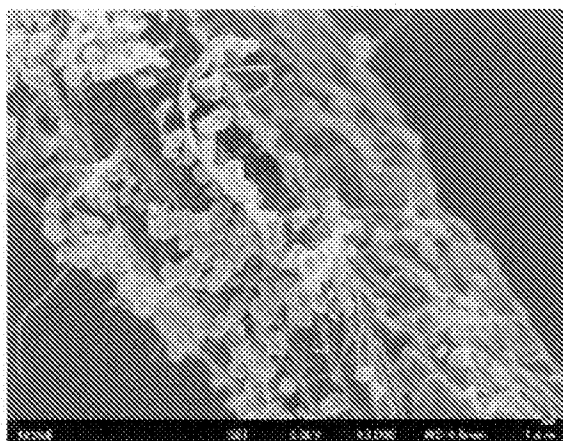
[図13]



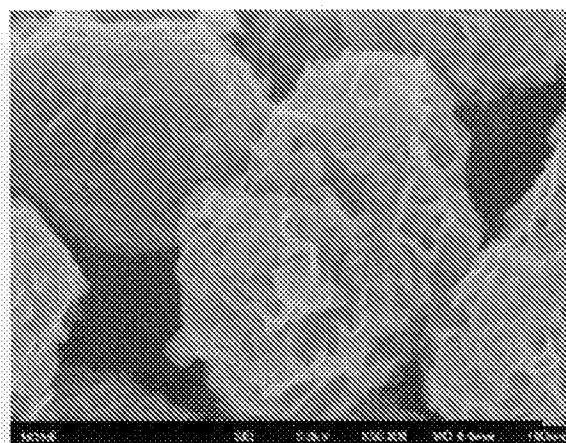
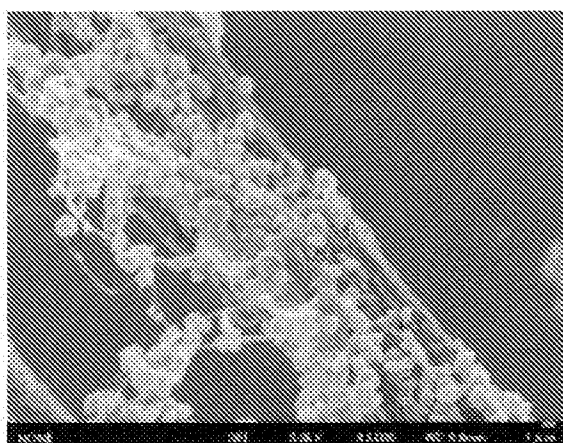
[図14]



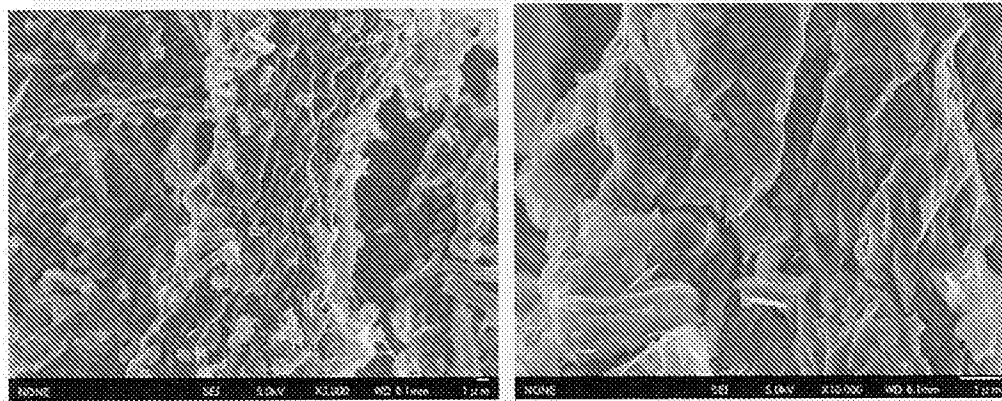
[図15]



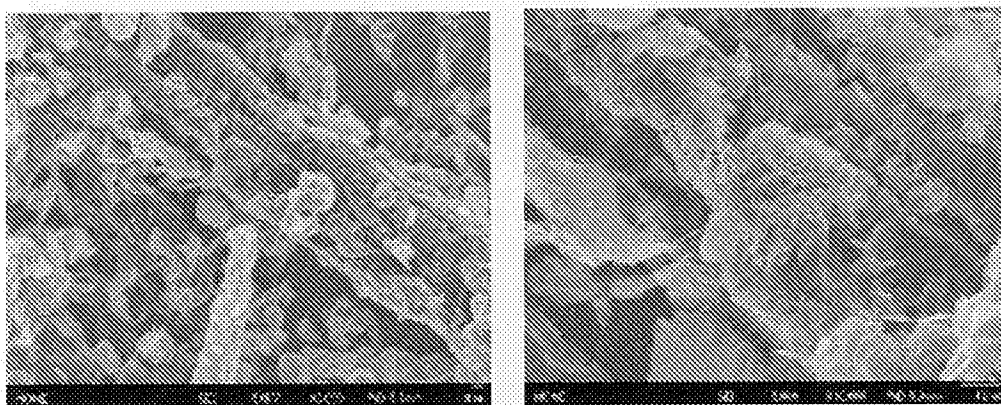
[図16]



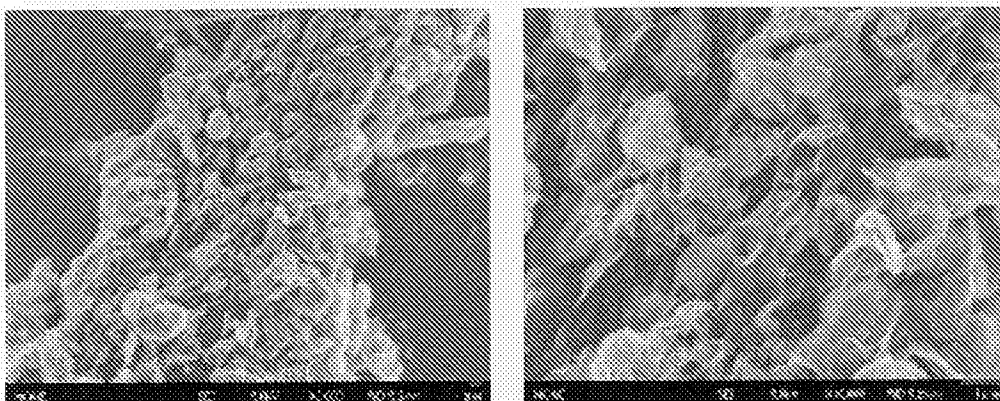
[図17]



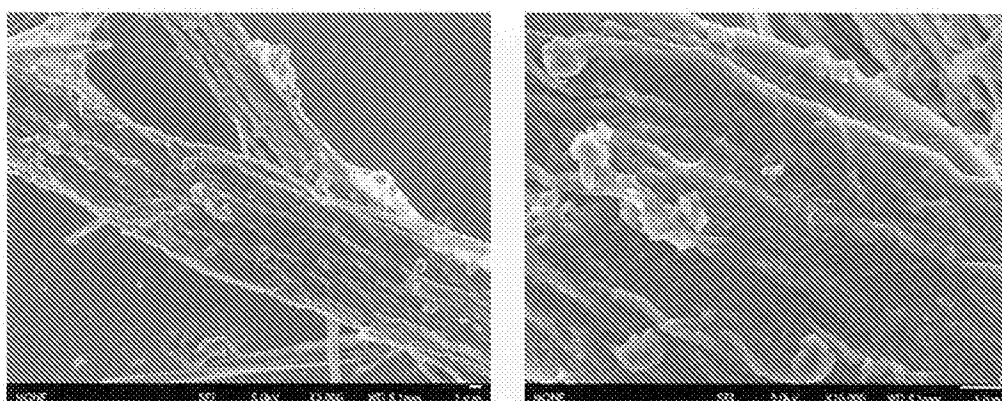
[図18]



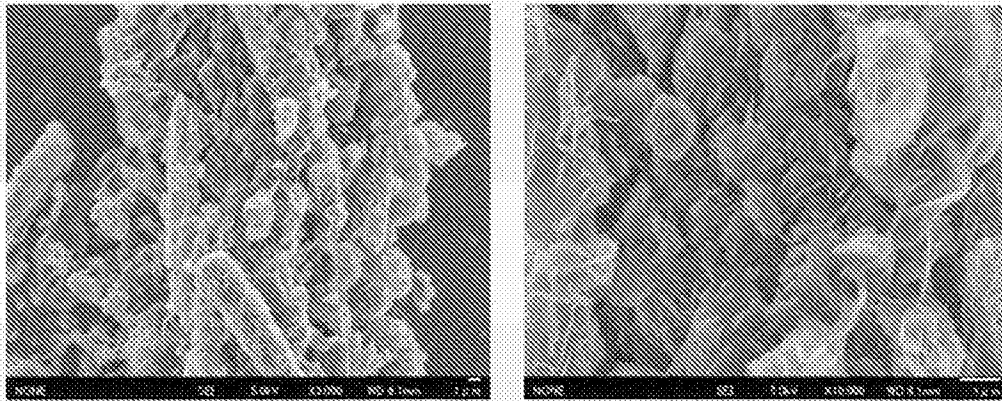
[図19]



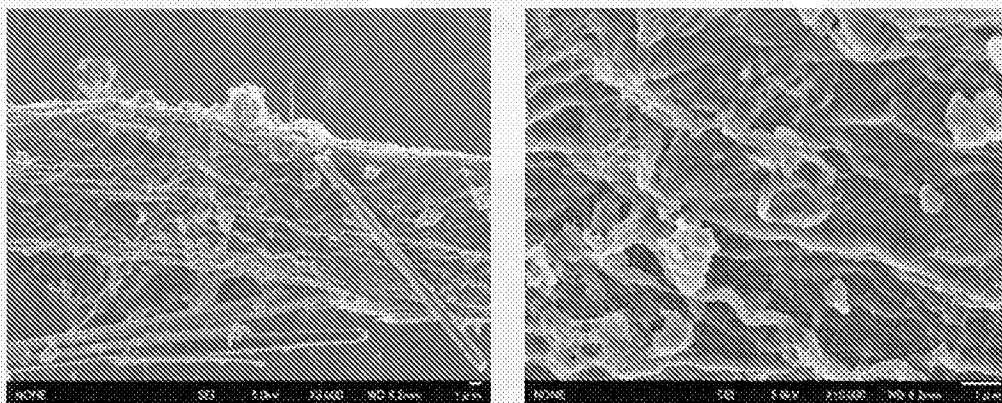
[図20]



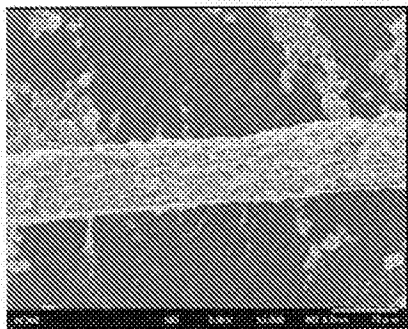
[図21]



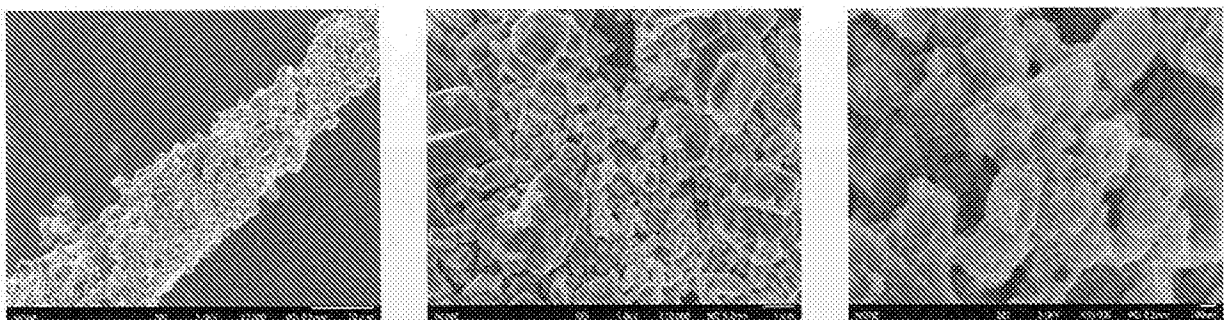
[図22]



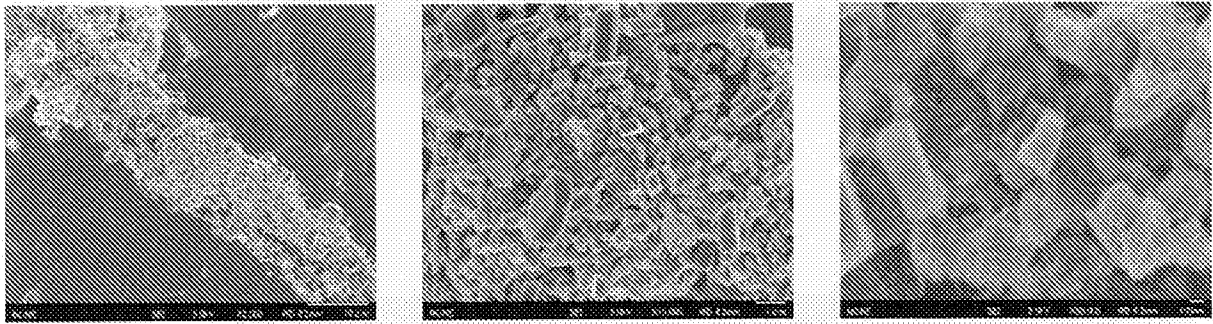
[図23]



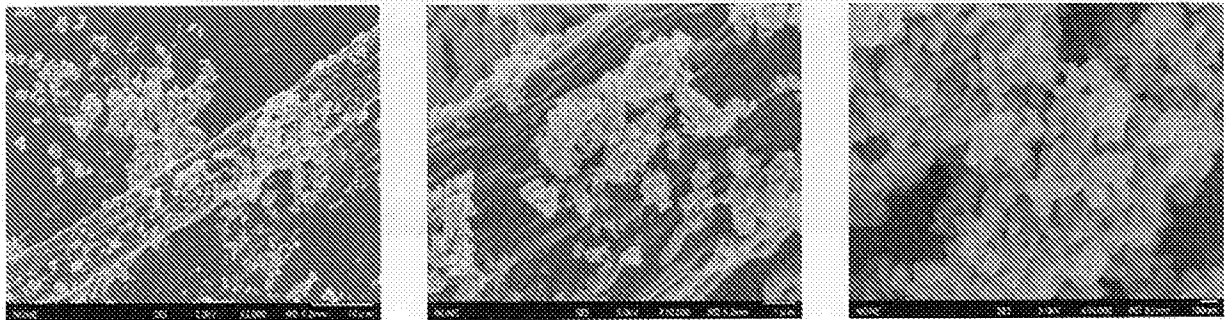
[図24]



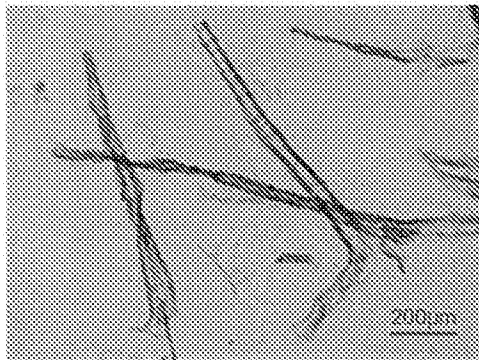
[図25]



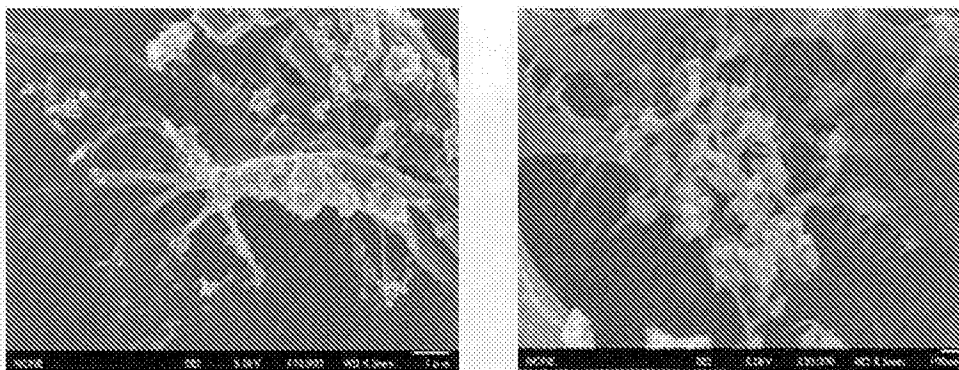
[図26]



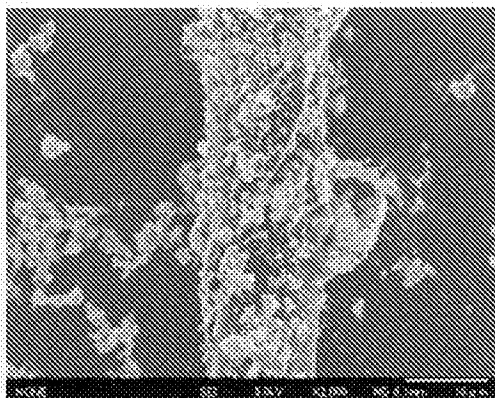
[図27]



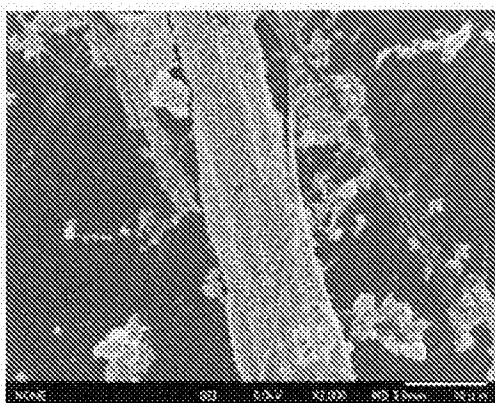
[図28]



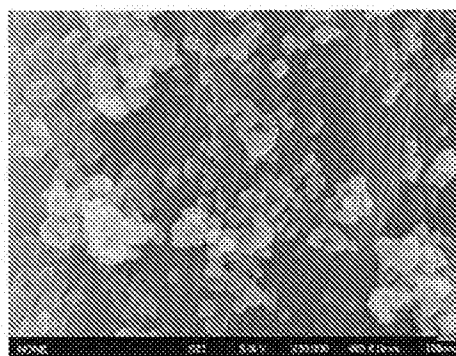
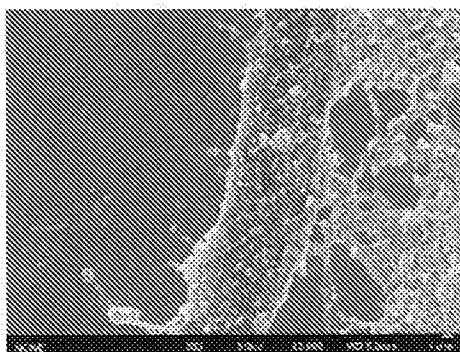
[図29]



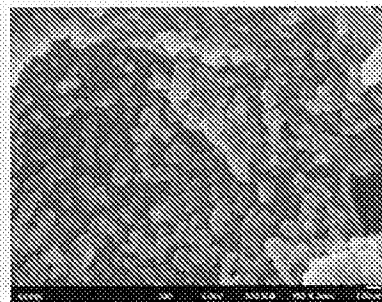
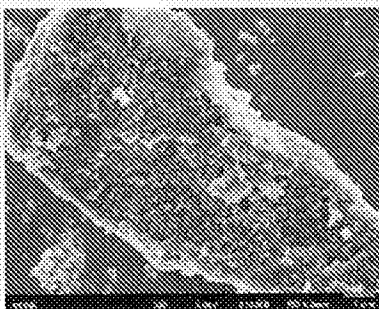
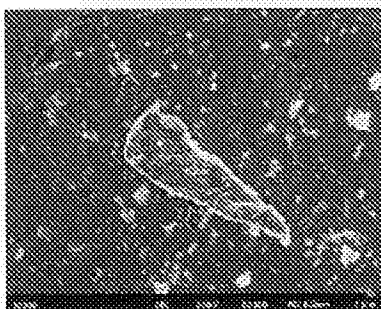
[図30]



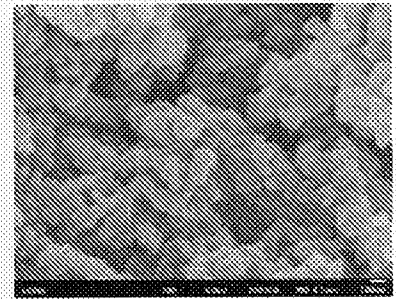
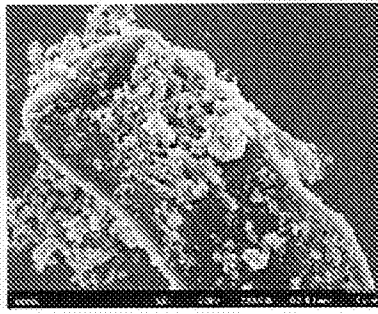
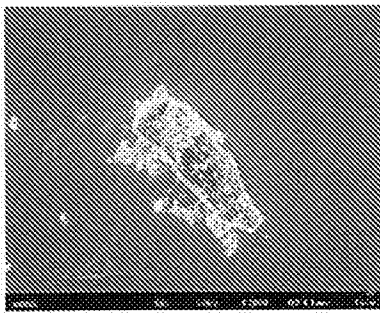
[図31]



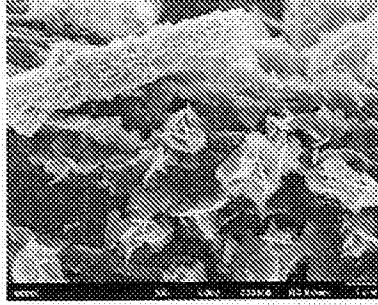
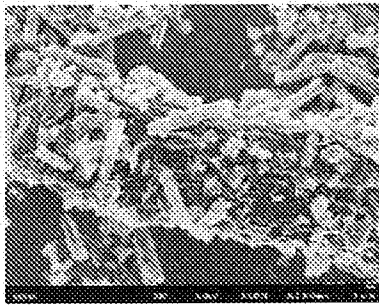
[図32]



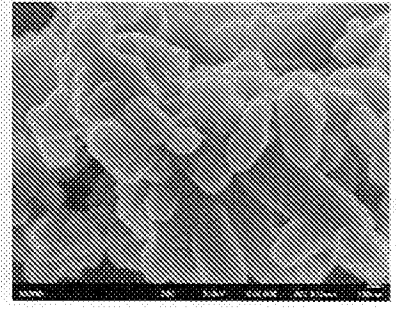
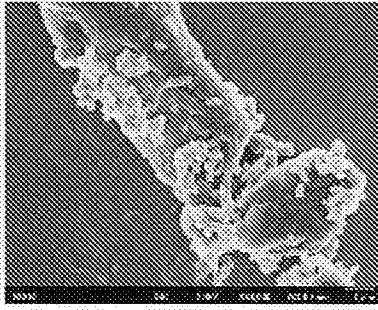
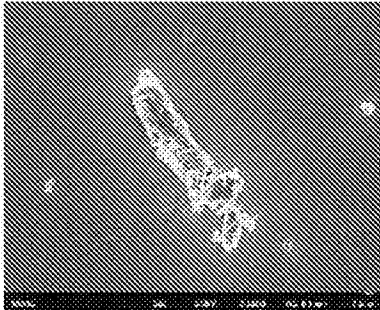
[図33]



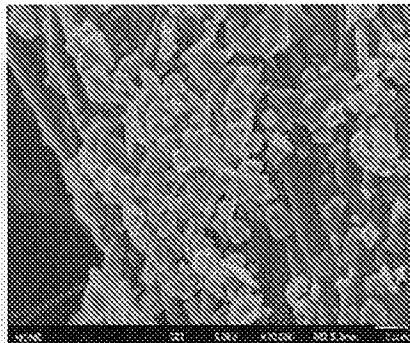
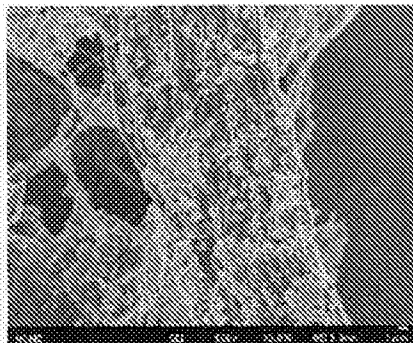
[図34]



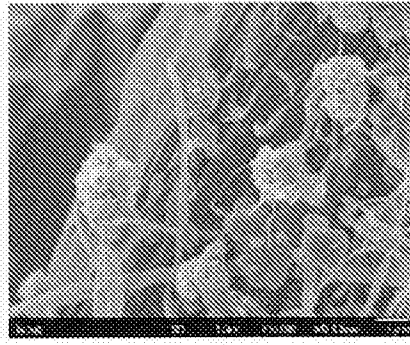
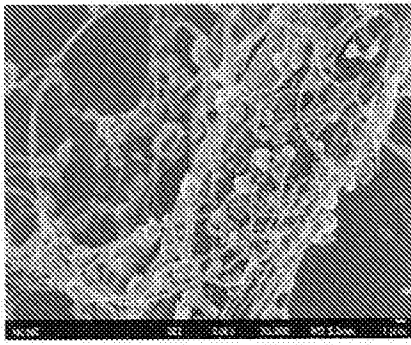
[図35]



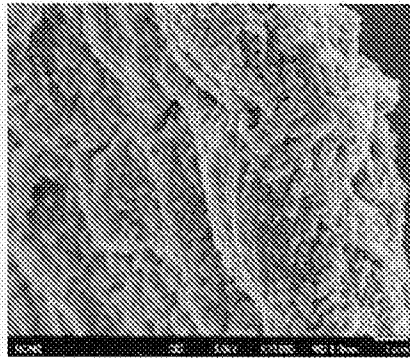
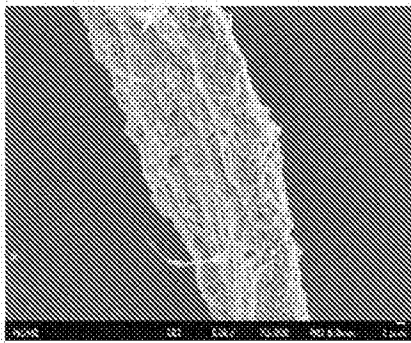
[図36]



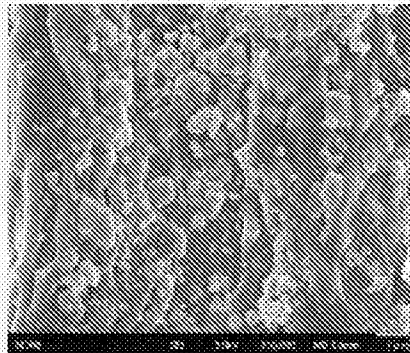
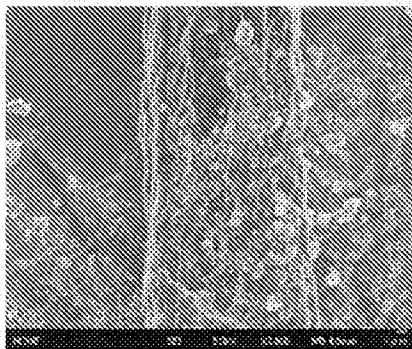
[図37]



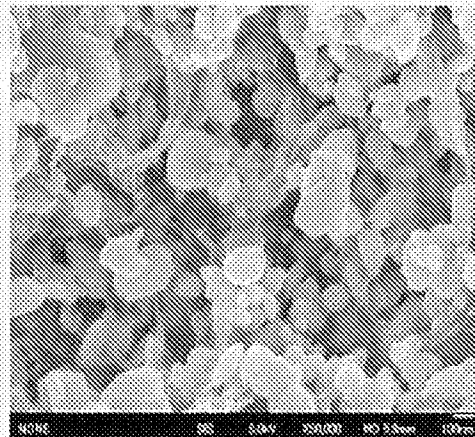
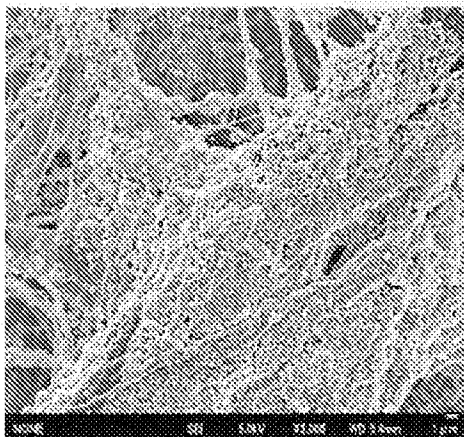
[図38]



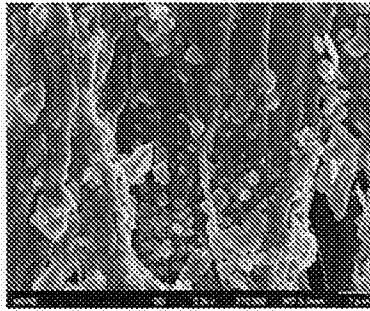
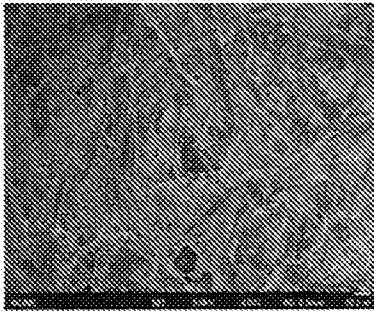
[図39]



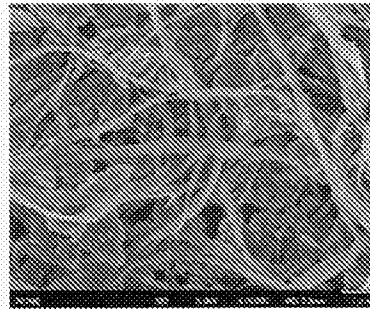
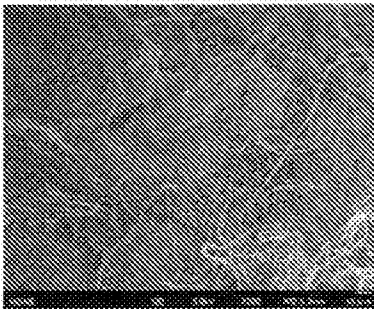
[図40]



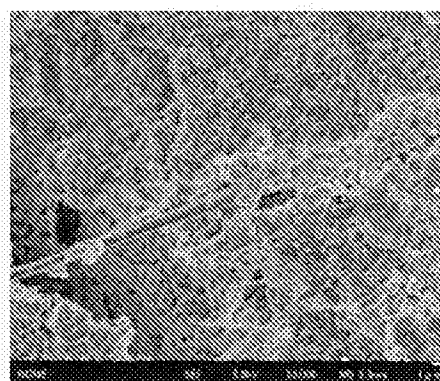
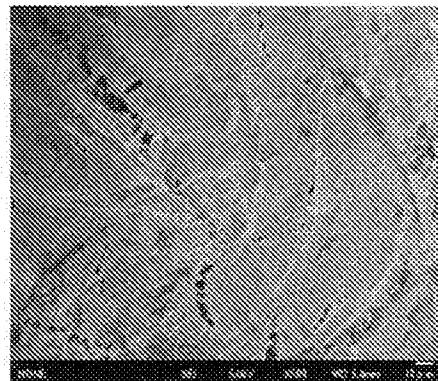
[図41]



[図42]



[図43]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M11/83(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L1/02(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)

D06M10/00-11/84, D06M16/00, D06M19/00-23/18, D06M101/06, D01F2/00, D21F17/00-17/70

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2011-506789 A (Omya Development AG), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0050], [0076], [0087]; examples & US 2010/0331457 A1 claims; paragraphs [0049], [0075], [0086] & WO 2009/074491 A1 & EP 2227597 A1 & DE 102007059736 A & UY 31511 A & AR 69679 A & CA 2708618 A & KR 10-2010-0103818 A & CN 101970752 A & TW 200938689 A & DK 2227597 T & PT 2227597 E & ES 2398678 T & SI 2227597 T & RU 2010128160 A & MY 153601 A	1-10 11-13

☒ 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
09 December 2016 (09.12.16)

Date of mailing of the international search report
20 December 2016 (20.12.16)

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/JP2016/077902

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2013-536329 A (UPM-Kymmene Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims; paragraphs [0023], [0040]; examples; fig. 4b & US 2013/0126116 A1 claims; paragraphs [0034], [0052]; examples; fig. 4b & US 2015/0167244 A1 & WO 2012/022836 A1 & EP 2606181 A1 & FI 20105868 A & CN 103154369 A & RU 2013112360 A & FI 20105868 A0	1, 2, 5-10, 13 3, 4 11, 12
Y	JP 2002-520503 A (Valmet Corp.), 09 July 2002 (09.07.2002), claims; paragraph [0009] & US 6680086 B1 claims; column 2, lines 31 to 52 & US 2004/0074620 A1 & US 2004/0083950 A1 & US 2004/0079503 A1 & US 2004/0096649 A1 & WO 2000/003092 A1 & EP 1099023 A1 & FI 981574 A & AU 5041499 A & CA 2336874 A & FI 981574 A0	3, 4
X Y A	WO 2015/050126 A1 (Chuetsu Pulp & Paper Co., Ltd.), 09 April 2015 (09.04.2015), claims; paragraphs [0023] to [0025], [0038]; paragraph [0043], examples; fig. 4 & JP 2015-71843 A	1-11 12 13
Y	JP 2014-65752 A (Teijin Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims; paragraphs [0012], [0017] (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D06M11/83(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L1/02(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. D06M10/00-11/84, D06M16/00, D06M19/00-23/18, D06M101/06, D01F2/00, D21F17/00-17/70

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2011-506789 A (オムヤ ディベロプメント アーゲー) 2011.03.03, 特許請求の範囲、[0050]、[0076]、[0087]、 実施例 & US 2010/0331457 A1, Claims, [0049], [0075], [0086] & WO 2009/074491 A1 & EP 2227597 A1 & DE 102007059736 A & UY 31511 A & AR 69679 A & CA 2708618 A & KR 10-2010-0103818 A & CN 101970752 A & TW 200938689 A & DK 2227597 T & PT 2227597 E & ES 2398678 T & SI 2227597 T & RU 2010128160 A & MY 153601 A	1-10 11-13

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

09.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 大輔

4 S

6192

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2013-536329 A (ウーペーエムーキュンメネ コーポレイション) 2013.09.19, 特許請求の範囲、[0023]、[0040]、実施例、 図4b & US 2013/0126116 A1, Claims, [0034], [0052], Examples, Fig. 4b & US 2015/0167244 A1 & WO 2012/022836 A1 & EP 2606181 A1 & FI 20105868 A & CN 103154369 A & RU 2013112360 A & FI 20105868 A0	1, 2, 5-10, 13 3, 4 11, 12
Y	JP 2002-520503 A (ヴァルメット コーポレイション) 2002.07.09, 特許請求の範囲、[0009] & US 6680086 B1, Claims, 第2欄第31-52行目 & US 2004/0074620 A1 & US 2004/0083950 A1 & US 2004/0079503 A1 & US 2004/0096649 A1 & WO 2000/003092 A1 & EP 1099023 A1 & FI 981574 A & AU 5041499 A & CA 2336874 A & FI 981574 A0	3, 4
X Y A	WO 2015/050126 A1 (中越パルプ工業株式会社) 2015.04.09, 請求の 範囲、[0023] - [0025]、[0038]、[0043] 実施例、 図4 & JP 2015-71843 A	1-11 12 13
Y	JP 2014-65752 A (帝人株式会社) 2014.04.17, 特許請求の範囲、[0 012]、[0017] (ファミリーなし)	12