

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7608134号
(P7608134)

(45)発行日 令和7年1月6日(2025.1.6)

(24)登録日 令和6年12月20日(2024.12.20)

(51)国際特許分類

D 2 1 H	11/18 (2006.01)	F I	D 2 1 H	11/18
D 2 1 J	1/00 (2006.01)		D 2 1 J	1/00

請求項の数 10 (全24頁)

(21)出願番号 特願2020-200476(P2020-200476)
 (22)出願日 令和2年12月2日(2020.12.2)
 (65)公開番号 特開2022-88181(P2022-88181A)
 (43)公開日 令和4年6月14日(2022.6.14)
 審査請求日 令和5年11月24日(2023.11.24)

(73)特許権者 591008199
 ピューテック株式会社
 愛知県豊田市梅坪町九丁目30番地3
 (73)特許権者 390029148
 大王製紙株式会社
 愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号
 (74)代理人 110002321
 弁理士法人永井国際特許事務所
 (72)発明者 澤田知人
 愛知県豊田市梅坪町9-30-3 ピュ
 テック株式会社
 (72)発明者 宇野 正志
 愛媛県松山市小栗5丁目31番1号 ヤ
 マセイ株式会社内
 (72)発明者 藤田 和男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロース纖維の湿潤シート及び成形体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

パルプと、平均纖維径が10000nm以下のセルロース微細纖維を有し、
 含水率が60質量%以上であり、厚みが0.8mm以上、10mm以下である、
 ことを特徴とする湿潤シート。

【請求項2】

前記セルロース微細纖維が、セルロースナノファイバーと当該セルロースナノファイバーよりも平均纖維径が大であるミクロフィブリル化セルロースのうちの少なくとも一方からなる、

請求項1に記載の湿潤シート。

10

【請求項3】

以下に示す式1から求まる厚み変化率が0.4以下である、
 請求項1又は請求項2に記載の湿潤シート。

[式1]

厚み変化率 = ((厚み方向に100kPaの圧力を1秒間加えた後の湿潤シートの厚み) - (厚み方向に100kPaの圧力を5秒間加えた後の湿潤シートの厚み)) ÷ (厚み方向に100kPaの圧力を1秒間加えた後の湿潤シートの厚み)

【請求項4】

前記セルロース微細纖維の固形分濃度が10質量%以上である、
 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の湿潤シート。

20

【請求項 5】

湿潤シートを加熱及び加圧して成形体を得る加熱加圧工程を備え、

前記湿潤シートは、パルプと、平均纖維径が 1 0 0 0 0 n m 以下のセルロース微細纖維を有し、含水率が 6 0 質量 % 以上であり、厚みが 0 . 8 m m 以上、 1 0 m m 以下となるものである、

ことを特徴とする成形体の製造方法。

【請求項 6】

パルプと、平均纖維径が 1 0 0 0 0 n m 以下のセルロース微細纖維を混合してスラリーを調成する調成工程と、

対向する 2 枚の網状シートで前記スラリーを挟んで加圧して脱水し、当該スラリーを湿潤シートに形成する形成工程と、

前記湿潤シートを加熱及び加圧して成形体を得る加熱加圧工程を備え、

前記湿潤シートは、含水率が 6 0 質量 % 以上であり、厚みが 0 . 8 m m 以上、 1 0 m m 以下となるものである、

ことを特徴とする成形体の製造方法。

【請求項 7】

前記セルロース微細纖維が、セルロースナノファイバーと当該セルロースナノファイバーよりも平均纖維径が大であるミクロフィブリル化セルロースのうちの少なくとも一方からなる、

請求項 5 又は請求項 6 に記載の成形体の製造方法。

【請求項 8】

以下に示す式 1 から求まる厚み変化率が 0 . 4 以下である、

請求項 5 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の成形体の製造方法。

[式 1]

厚み変化率 = ((厚み方向に 1 0 0 k P a の圧力を 1 秒間加えた後の湿潤シートの厚み) - (厚み方向に 1 0 0 k P a の圧力を 5 秒間加えた後の湿潤シートの厚み)) ÷ (厚み方向に 1 0 0 k P a の圧力を 1 秒間加えた後の湿潤シートの厚み)

【請求項 9】

前記セルロース微細纖維の固形分濃度が 1 0 質量 % 以上である、

請求項 5 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の成形体の製造方法。

【請求項 10】

前記形成工程は、実質加熱しないで行う工程である、

請求項 6 に記載の成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、セルロース纖維の湿潤シート及び成形体の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、物質をナノレベルまで微細化し、物質単体が持つ性状とは異なる、新たな物性を得ることを目的としたナノテクノロジーが注目されている。セルロース系原料についてもナノテクノロジーが応用され、パルプから化学処理、粉碎処理等を行ってナノレベルに解纖して得られるセルロース微細纖維は、強度、弾性等に優れ各種用途への活用が期待される。特に、セルロース微細纖維をスラリー化して、乾燥・成形処理して製造される成形体は、高強度性を有し、かつ再利用可能な有機性の資源であるので、汎用性に富む材料として有用である。例えば、特許文献 1 は、「蒸気透過手段を使用してなる型にセルロースナノファイバー (C N F) 含有スラリーを充填し、 C N F 含有スラリーに荷重を加えて濃縮することを特徴とする C N F の成形方法」を提案している。同文献は、「乾燥条件の調整が容易で収縮やひび割れが無く安定的に高度な 3 次元構造の C N F 成形物を高い生産性で得ることができる C N F の成形方法及びその成形方法によって得られる C N F 成形体を提

10

20

30

40

50

供することを目的とする」ものであるとしている。

【0003】

しかしながら、同文献による方法で、3次元形状の成形体を製造する場合、スラリーを乾燥させる場合において厚みの異なる部位があると、均一に荷重が掛からないから当該部位で乾燥性に差が生じて破断する結果を招く。また、スラリーは形状が不安定であり、取り扱いが容易ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2016-94683号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決する主たる課題は、成形体を製造する上で破断し難く、形状が安定しており、加工する上での取り扱いが容易な湿潤シート及び、当該湿潤シートから製造される成形体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

スラリーは水分を多量に含むため、形状が定まりにくい。このスラリーを乾燥させる場合、特許文献1では、多孔質体にスラリーを乗せ、スラリーの上部を別の多孔質体で覆い、この2つの多孔質体でスラリーに圧力を加えて押しつぶした状態で、乾燥させる手法を探っている。この手法では、スラリーに対して、重力方向に圧力を掛ける場合は、厚み差が少ない成形体が成形されるが、重力方向以外の方向に圧力をかける場合は、自重によりスラリーに濃度の偏りが発生するので、厚み差が少くない成形体が成形される。また、濃度の偏りのあるスラリーを乾燥させると、収縮率の差により、破断が発生する。

20

【0007】

発明者等は、鋭意研究を重ね、破断が発生し難い成形体を成形するには、成形体の原料をシート状とするのが好ましいとする考えに至った。シート状であれば、スラリーのような濃度の偏りが発生し難く、圧力を掛ける向きがどの方向であっても、収縮率の差がほんないので、破断が発生し難い成形体を成形することができる。以上の点を考慮して、上記課題を解決した発明の態様が、次に示すものである。

30

(第1の態様)

パルプと、平均纖維径が10000nm以下のセルロース微細纖維を有し、含水率が60質量%以上であり、厚みが0.8mm以上、10mm以下である、ことを特徴とする湿潤シート。

【0008】

セルロース微細纖維のみからなる湿潤シートからは、十分な脱水性を備えた成形体を得ることができない場合がある。しかしながら、パルプとセルロース微細纖維を有する湿潤シートであれば、成形された成形体が十分な脱水性を有したものとなる。また、当該湿潤シートは、有形であり、含水率が60質量%以上、かつ厚みが上記範囲なので、変形が容易であり、安定した形状に加工できる。さらに、湿潤シートは、パルプやセルロース微細纖維が、スラリーのように湿潤シート内で自由に移動する事なく、固定されたものとなっている。また、湿潤シートは、成形体を製造する際に、スラリーの流動に起因する破断が発生し難く、嵩張り具合が相対的に大きくなないので加工する上での取り扱いが容易なものとなっている。

40

【0009】

(第2の態様)

前記セルロース微細纖維が、セルロースナノファイバーと当該セルロースナノファイバーよりも平均纖維径が大であるミクロフィブリル化セルロースのうちの少なくとも一方からなる、

50

第 1 の態様の湿潤シート。

【0010】

湿潤シートに用いるセルロース微細纖維は、セルロースナノファイバーであってもいいし、ミクロフィブリル化セルロースであってもよし、セルロースナノファイバーとミクロフィブリル化セルロースが混合されたものであってもよい。また、湿潤シートは、パルプのみでは保水性が不十分であるが、優れた保水性を有するセルロースナノファイバーとミクロフィブリル化セルロースのうちの少なくとも一方が含まれているため、保水性が備わったものとなっている。

【0011】

(第3の態様)

10

以下に示す式1から求まる厚み変化率が0.4以下である、

第1又は第2の態様の湿潤シート。

[式1]

$$\text{厚み変化率} = ((\text{厚み方向に } 100 \text{ kPa の圧力を } 1 \text{ 秒間加えた後の湿潤シートの厚み}) - (\text{厚み方向に } 100 \text{ kPa の圧力を } 5 \text{ 秒間加えた後の湿潤シートの厚み})) \div (\text{厚み方向に } 100 \text{ kPa の圧力を } 1 \text{ 秒間加えた後の湿潤シートの厚み})$$

【0012】

第1の態様に加え、厚み変化率が0.4以下であるので、本態様の湿潤シートが厚み方向に変形し難く、成形体を製造する上で、厚み方向の変形に伴う破断が発生し難い、という効果が奏される。また、当該湿潤シートは、厚み方向の変形が生じ難いので、加圧及び加熱した際にも、部分的な凹凸ができにくく、均質な成形体を製造することができる。

20

【0013】

(第4の態様)

前記セルロース微細纖維の固形分濃度が10質量%以上である、

第1～第3の態様のいずれかの態様の湿潤シート。

【0014】

セルロース微細纖維が含まれた成形体は、強度が相対的に大きなものとなる。本態様の湿潤シートはセルロース微細纖維が上記濃度含まれているので、当該湿潤シートから十分な強度の成形体を製造できる。

【0015】

30

(第5の態様)

湿潤シートを加熱及び加圧して成形体を得る加熱加圧工程を備え、

前記湿潤シートは、パルプと、平均纖維径が10000nm以下のセルロース微細纖維を有し、含水率が60質量%以上であり、厚みが0.8mm以上、10mm以下となるものである、

ことを特徴とする成形体の製造方法。

【0016】

パルプやセルロース微細纖維は、湿潤シートを形成する材料であり、スラリーを形成する材料のように自由に移動するものではない。スラリーであれば、加工する際に、自重でスラリー全体の形状が変形するが、本態様は、湿潤シートなので湿潤シートを形成するパルプやセルロース微細纖維が、湿潤シート内で固定され、濃度に偏りが発生し難いので、加工する際に破断が発生し難く、均質な成形体を製造できる。

40

【0017】

(第6の態様)

パルプと、平均纖維径が10000nm以下のセルロース微細纖維を混合してスラリーを調成する調成工程と、

対向する2枚の網状シートで前記スラリーを挟んで加圧して脱水し、当該スラリーを湿潤シートに形成する形成工程と、

前記湿潤シートを加熱及び加圧して成形体を得る加熱加圧工程を備え、

前記湿潤シートは、含水率が60質量%以上であり、厚みが0.8mm以上、10mm

50

以下となるものである、

ことを特徴とする成形体の製造方法。

【0018】

本態様では、加工工程でスラリーをシート状に加工して湿潤シートが得られる。湿潤シートは、シート状であり、自重で形状が変化し難く、また、パルプやセルロース微細纖維の一部を零したり、欠損させたりして原料をロスすることは稀であり、また、取り扱いが容易である。

【0019】

(第7の態様)

前記セルロース微細纖維が、セルロースナノファイバーと当該セルロースナノファイバーよりも平均纖維径が大であるミクロフィブリル化セルロースのうちの少なくとも一方からなる、

第5又は第6の態様の成形体の製造方法。

【0020】

第2の態様と同様の効果を奏する。

【0021】

(第8の態様)

以下に示す式1から求まる厚み変化率が0.4以下である、

第5～第7の態様のいずれかの態様の成形体の製造方法。

[式1]

厚み変化率 = ((厚み方向に100kPaの圧力を1秒間加えた後の湿潤シートの厚み) - (厚み方向に100kPaの圧力を5秒間加えた後の湿潤シートの厚み)) ÷ (厚み方向に100kPaの圧力を1秒間加えた後の湿潤シートの厚み)

【0022】

第3の態様と同様の効果を奏する。

【0023】

(第9の態様)

前記セルロース微細纖維の固形分濃度が10質量%以上である、

第5～第8の態様のいずれかの態様の成形体の製造方法。

【0024】

第4の態様と同様の効果を奏する。

【0025】

(第10の態様)

前記形成工程は、実質加熱しないで行う工程である、

第6の態様の成形体の製造方法。

【0026】

加熱して水分を気化させると、湿潤シート内で局的に含水率が変化し、湿潤シート全体として含水率にムラが発生する場合がある。実質加熱しないことで、水分の蒸発に伴う気化が起こり難くなるので、セルロース微細纖維の濃度の偏りを防止できる。

【発明の効果】

【0027】

本発明によると、成形体を製造する上で破断し難く、形状が安定しており、加工するまでの取り扱いが容易な湿潤シート及び、当該湿潤シートから製造される成形体の製造方法となる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】湿潤シートの製造方法の説明図である。

【図2】湿潤シート及び成形体の製造方法の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

10

20

30

40

50

次に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、本実施の形態は本発明の一例である。本発明の範囲は、本実施の形態の範囲に限定されない。

【0030】

本形態の湿潤シートは、パルプと、平均纖維径が10000nm以下のセルロース微細纖維を有し、含水率が60質量%以上であり、厚みが0.5mm以上、10mm以下となるものである。セルロース微細纖維は、セルロースナノファイバー（以下、「CNF」）をいう場合がある。）と当該セルロースナノファイバーよりも平均纖維径が大であるミクロフィブリル化セルロース（以下、「MFC」）をいう場合がある。）のうちの少なくとも一方からなる。以下、パルプ、セルロースナノファイバー、ミクロフィブリル化セルロース、湿潤シートについて説明する。

10

【0031】

（パルプ）

パルプは、湿潤シートに備わり、湿潤シートの脱水性を向上させる役割を有する。湿潤シートに含まれるパルプの量を調節することで、湿潤シートの含水率を所望の範囲内にすることができる。また、湿潤シートにおけるパルプとセルロース微細纖維の含有割合を調節することで、成形体としたときの強度を所望の範囲内にすることができます。

【0032】

本形態に用いるパルプは、後述するセルロースナノファイバーの原料パルプの中から、1種又は2種以上を選択して用いることができる。その中でも特に、パルプとしては、リグニンを含有するパルプを使用するのが好ましく、機械パルプを使用するのがより好ましく、B T M Pを使用するのが特に好ましい。これらのパルプを使用すると、セルロース纖維スラリーの脱水性がより向上する。また、本形態に用いるパルプをセルロース微細纖維に用いるパルプと同じものとすると好ましい。このように出発原料を同じにすると、両者は親和性に富み、スラリーを加圧して湿潤シートを得る工程でセルロース微細纖維の流出を抑制でき、脱水が容易になされ当該工程に費やす時間が短くて済む。

20

【0033】

上記パルプは未叩解パルプであってもよいし、叩解パルプであってもよい。未叩解パルプを用いると、脱水効率を高めることができる。叩解パルプを用いると、セルロース微細纖維がパルプに絡まりやすくなり、セルロースナノファイバーやミクロフィブリル化セルロースの流出を抑制することができ、かつ、水素結合点が相対的に多いので、得られる成形体の高強度化等を図ることができる。

30

【0034】

パルプの叩解の程度は、フリーネスで測定でき、パルプのフリーネスは、例えば、200~800ml、好ましくは350~780ml、より好ましくは400~750mlとするとよい。パルプのフリーネスが800mlを上回ると、湿潤シートは、脱水性が向上するが、成形体等に加工する際に、破断し易くなり、また、纖維が剛直になってパルプとセルロース微細纖維とが一体化せず、密度が向上しないおそれがある。

【0035】

他方、パルプのフリーネスが200mlを下回ると、湿潤シートの脱水性が十分に向上しないおそれがあり、また、パルプ纖維自体の剛直性が低下し、湿潤シートがシート形状を維持できなくなるおそれがある。

40

【0036】

パルプのフリーネスは、JIS P 8121-2(2012)に準拠して測定した値である。

【0037】

パルプは、どの種類のパルプを選定するか、また解纖等の程度によりパルプの平均纖維径を調整することができる。

【0038】

パルプの平均纖維径（平均纖維幅。単纖維の直径平均。）は、好ましくは10超~100μm、より好ましくは10超~80μm、特に好ましくは10超~60μmにするとよ

50

い。パルプの平均纖維径が当該範囲内であれば、パルプの含有率を後述の範囲内として、湿潤シートの脱水性がより向上する。

【0039】

パルプの平均纖維径は、バルメット社製の纖維分析計「F S 5」によって測定することができる。纖維分析計「F S 5」は、希釈したセルロース纖維が纖維分析計内部の測定セルを通過する際の画像分析により高い精度でセルロース纖維の長さ、幅を測定できる。

【0040】

パルプ、及びセルロース微細纖維の平均纖維径を前述の範囲とした場合において、湿潤シート中におけるパルプの含有率（固形分濃度）は、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.5～12質量%、特に好ましくは1.0～8質量%である。当該含有率が0.1質量%を下回ると、湿潤シートの脱水に時間がかかり、生産性の低下をもたらすおそれがある。また、当該含有率（固形分濃度）が20質量%を上回ると、湿潤シートから成形体等を製造する場合において、セルロース微細纖維等の含有率が相対的に減るため、当該成形体等の強度が担保されないおそれがある。

10

【0041】

（セルロースナノファイバー）

次に、湿潤シートに含まれるセルロースナノファイバーについて以下に詳述する。セルロースナノファイバーは、セルロース纖維の水素結合点を多数有し、水や有機溶剤等の媒体に混ぜると、分散して、三次元ネットワーク構造を形成する性質があるとされている。この三次元ネットワーク構造は、セルロースナノファイバーが相互に三次元ネットワーク構造の骨格となって形成され、表現が難しいが例えば、ジャングルジムのような立体格子状（ただし、立体格子は、規則的な配列であっても、不規則な配列であってもよい）の形態となると推測される。このセルロースナノファイバーで形成された立体格子の内部は、空隙となる。

20

【0042】

セルロースナノファイバーは、例えば、植物由来の原料パルプを解纖（微細化）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の原料パルプとしては、例えば、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス・綿・麻・じん皮纖維等を原料とする非木材パルプ、茶古紙、封筒古紙、雑誌古紙、チラシ古紙、段ボール古紙、上白古紙、模造古紙、更上古紙、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ（D I P）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。なお、以上の各種原料は、例えば、セルロース系パウダーなどと言われる粉碎物の状態等であってもよい。

30

【0043】

ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、木材パルプを使用するのが好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ（L K P）、針葉樹クラフトパルプ（N K P）等の化学パルプ、機械パルプ（T M P）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0044】

広葉樹クラフトパルプは、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプは、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。

40

【0045】

機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ（S G P）、加圧ストーングランドパルプ（P G W）、リファイナーグランドパルプ（R G P）、ケミグランドパルプ（C G P）、サーモグランドパルプ（T G P）、グランドパルプ（G P）、サーモメカニカルパルプ（T M P）、ケミサーモメカニカルパルプ（C T M P）、リファイナーメカニカルパルプ（R M P）、漂白サーモメカニカルパルプ（B T M P）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0046】

50

湿潤シート、成形体の製造には、高い強度を備えた方がよいとの観点からは、化学パルプを使用するのが好ましく、LKP及びNKPを使用するのがより好ましい。

【0047】

セルロースナノファイバーの原料パルプとミクロフィブリル化セルロースの原料パルプは、それぞれ異なるものを使用してもよいが、同一の原料パルプにすると、原料コストを低減でき好ましい。

【0048】

セルロースナノファイバーは、解纖するに先立って、前処理を施してもよい。例えば、前処理として、原料パルプを機械的に予備叩解したり、原料パルプを化学的に変性処理してもよい。予備叩解の手法は特に限定されず、公知の手法を用いることができる。

10

【0049】

化学的手法による原料パルプの前処理としては、例えば、酸（例えば、硫酸等）による多糖の加水分解（酸処理）、酵素による多糖の加水分解（酵素処理）、アルカリによる多糖の膨潤（アルカリ処理）、酸化剤（例えば、オゾン等）による多糖の酸化（酸化処理）、還元剤による多糖の還元（還元処理）、TEMPO触媒による酸化（酸化処理）、リン酸エステル化やカルバメート化等によるアニオン化（アニオン処理）、カチオン化（カチオン処理）等を例示することができる。

【0050】

アルカリ処理をすると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの水酸基が一部解離し、分子がアニオン化することで分子内及び分子間水素結合が弱まり、容易に解纖してセルロース繊維の分散が促進される。

20

【0051】

アルカリ処理に使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の有機アルカリ等を例示できる。製造コストの観点からは、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

【0052】

酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、セルロースナノファイバーの保水度を低く、結晶化度を高くすることができ、かつ均質性を高くすることができる。この点、セルロースナノファイバーの保水度が低いと脱水し易くなり、湿潤シートの脱水性が向上する。

30

【0053】

原料パルプを酵素処理や酸処理、酸化処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの非晶領域が分解され、結果、微細化処理のエネルギーを低減することができ、セルロース微細繊維の均一性や分散性を向上することができる。セルロース繊維の分散性は、例えば、セルロース繊維スラリーから成形体等を製造する場合等において、当該成形体等の均質性に資する。ただし、前処理を行うと、セルロースナノファイバーの平均繊維径が小さくなり、結果、セルロースナノファイバーのアスペクト比を低下させるため、過度の前処理は避けるのが好ましい。

【0054】

アニオン化により、アニオン性官能基が導入されて変性されたセルロースナノファイバーとしては、リンオキソ酸によりエステル化されたセルロースナノファイバーやカルバメート化されたセルロースナノファイバー、ピラノース環の水酸基が直接カルボキシル基に酸化されたセルロースナノファイバー等を例示できる。

40

【0055】

アニオン性官能基が導入されて変性されたセルロースナノファイバーは、相対的に高い分散性を有する。これは、アニオン性官能基により電荷の偏りが局所的に発生し、このアニオン性官能基が分散液中の水や有機溶剤と水素結合を容易に形成することによるものと推測される。

【0056】

50

アニオン化の一例である、リンオキソ酸によるエステル化をセルロース繊維に施すと、繊維原料を微細化でき、製造されるセルロースナノファイバーは、アスペクト比が大きく強度に優れ、光透過度及び粘度が高いものとなる。リンオキソ酸によるエステル化は、例えば、特開2019-199671号公報に掲げる手法で行うことができる。

【0057】

リンオキソ酸によるエステル化の反応は、セルロース繊維に、リンオキソ酸類及びリンオキソ酸金属塩類の少なくともいずれか一方を含む添加物からなるpH3.0未満の溶液を添加し、加熱することで進行する。

【0058】

添加物としては、例えば、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素ニアンモニウム、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、リン酸二水素リチウム、リン酸三リチウム、リン酸水素ニリチウム、ピロリン酸リチウム、ポリリン酸リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素ニナトリウム、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、リン酸二水素カリウム、リン酸水素ニカリウム、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、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素アンモニウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等の亜リン酸化合物等を使用することができる。これらの添加物は、それぞれを単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。ただし、リンオキソ酸類の一部又は全部としては、ホスホン酸類を使用するのが好ましい。ホスホン酸類を使用すると、セルロース繊維の黄変化が防止されるので、成形体の色に影響が及び難く好ましい。

10

20

【0059】

セルロース繊維は、グルコースを一構成単位として、グルコースが複数重合した構造を形成している。重合された一つのセルロース繊維において、リンオキソ酸のエステル基は、ある特定のグルコースで置換され、別のグルコースでは置換されていなくてもよい。また、ある特定のグルコースにおいて複数個所に、リンオキソ酸のエステル基が置換されて導入されていてもよい。

【0060】

カチオン処理によりカチオン性官能基が導入されたセルロースナノファイバーとしては、アンモニウム（例えば四級アンモニウム）、ホスホニウム、スルホニウム等のカチオンを有する基が導入されたセルロースナノファイバーを例示できるが、この限りではない。

30

【0061】

カチオンを有する基の導入手法は、例えば、セルロース繊維に反応物と触媒を溶媒下で反応させる手法を挙げることができる。反応温度が10以上、90以下、反応時間10分以上、10時間以下であれば導入が促進される。反応物としては、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムハイドライド又はこれらのハロヒドリン型等を例示できる。触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を例示できる。溶媒としては、水やアルコールを用いることができ、アルコールとしては、炭素数4以下のアルコールを例示できる。

40

【0062】

反応物は、好ましくはセルロース繊維100質量%に対して5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であればよい。触媒は、好ましくはセルロース繊維100質量%に対して0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上であればよい。

【0063】

セルロース繊維に対するカチオン性置換基の導入量は、反応物や触媒の有無、溶媒の種類により調整可能である。セルロース繊維のグルコース（例えばグルコピラノース環）を一構成単位とすると、一構成単位あたり、カチオン性置換基が0.01~0.4個導入されているとよい。この範囲を下回ると、カチオン性官能基を導入したことによる効果、すなわち容易な繊維の解纖効果が乏しい。この範囲を上回ると、セルロースナノファイバー

50

の過度な膨潤、溶解が生じるおそれがある。

【0064】

セルロース纖維の解纖は、以下に示す解纖装置・方法により行うことができる。当該解纖は、例えば、高圧ホモジナイザー、高圧均質化装置等のホモジナイザー、グラインダー、摩碎機等の石臼式摩擦機、コニカルリファイナー、ディスクリファイナー等のリファイナー、各種バクテリア等の中から1種又は2種以上の手段を選択使用して行うことができる。ただし、セルロース纖維の解纖は、水流、特に高圧水流で微細化する装置・方法を使用して行うのが好ましい。この装置・方法によると、得られるセルロースナノファイバーの寸法均一性、分散均一性が非常に高いものとなる。これに対し、例えば、回転する砥石間で磨碎するグラインダーを使用すると、セルロース纖維を均一に微細化するのが難しく、場合によっては、一部に解れない纖維塊が残ってしまうおそれがある。

10

【0065】

セルロース纖維の解纖に使用するグラインダーとしては、例えば、増幸産業株式会社のマスコロイダー等が存在する。また、高圧水流で微細化する装置としては、例えば、株式会社スギノマシンのスターバースト（登録商標）や、吉田機械興業株式会社のナノヴェイタ＼Nanovater（登録商標）等が存在する。また、セルロース纖維の解纖に使用する高速回転式ホモジナイザーとしては、エムテクニック社製のクリアミックス-11S等が存在する。

20

【0066】

本発明者等は、回転する砥石間で磨碎する方法と、高圧水流で微細化する方法とで、それぞれセルロース纖維を解纖し、得られた各纖維を顕微鏡観察した場合に、高圧水流で微細化する方法で得られた纖維の方が、纖維幅が均一であることを知見している。

【0067】

高圧水流による解纖は、セルロース纖維の分散液を増圧機で、例えば30 MPa以上、好ましくは100 MPa以上、より好ましくは150 MPa以上、特に好ましくは220 MPa以上に加圧し（高圧条件）、細孔直径50 μm以上のノズルから噴出させ、圧力差が、例えば30 MPa以上、好ましくは80 MPa以上、より好ましくは90 MPa以上となるように減圧する（減圧条件）方式で行うと好適である。この圧力差で生じるべき開現象によって、パルプ纖維が解纖される。高圧条件の圧力が低い場合や、高圧条件から減圧条件への圧力差が小さい場合には、解纖効率が下がり、所望の纖維幅とするために繰り返し解纖（ノズルから噴出）する必要が生じる。

30

【0068】

高圧水流によって解纖する装置としては、高圧ホモジナイザーを使用するのが好ましい。高圧ホモジナイザーとは、例えば10 MPa以上、好ましくは100 MPa以上の圧力でセルロース纖維のスラリーを噴出する能力を有するホモジナイザーをいう。セルロース纖維を高圧ホモジナイザーで処理すると、セルロース纖維同士の衝突、圧力差、マイクロキャビテーションなどが作用し、セルロース纖維の解纖が効果的に生じる。したがって、解纖の処理回数を減らすことができ、セルロースナノファイバーの製造効率を高めることができる。

30

【0069】

高圧ホモジナイザーとしては、セルロース纖維のスラリーを一直線上で対向衝突させるものを使用するのが好ましい。具体的には、例えば、対向衝突型高圧ホモジナイザー（マイクロフルイダイザー／MICROFLUIDIZER（登録商標）、湿式ジェットミル）である。この装置においては、加圧されたセルロース纖維のスラリーが合流部で対向衝突するように2本の上流側流路が形成されている。また、セルロース纖維のスラリーは合流部で衝突し、衝突したセルロース纖維のスラリーは下流側流路から流出する。上流側流路に対して下流側流路は垂直に設けられており、上流側流路と下流側流路とでT字型の流路が形成されている。このような対向衝突型の高圧ホモジナイザーを用いると高圧ホモジナイザーから与えられるエネルギーが衝突エネルギーに最大限に変換されるため、より効率的にセルロース纖維を解纖することができる。

40

50

【0070】

解纖して得られたセルロースナノファイバーは、ミクロフィブリル化セルロースやパルプと混合するのに先立って水系媒体中に分散して分散液としておくことができる。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましい（水分散液）。ただし、水系媒体は、一部が水と相溶性を有する他の液体であってもよい。他の液体としては、例えば、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。

【0071】

原料パルプの解纖は、得られるセルロースナノファイバーの物性等が、以下に示すような所望の値又は評価となるように行うのが好ましい。

【0072】

10

<平均纖維径>

セルロースナノファイバーの平均纖維径（平均纖維幅。単纖維の直径平均。）は、下限が10nm以上、好ましくは15nm以上、より好ましくは20nm以上である。セルロースナノファイバーの平均纖維径の上限は100nm以下、好ましくは90nm以下、より好ましくは80nm以下である。セルロースナノファイバーの平均纖維径が下限である10nm未満だと湿潤シートの脱水性が低下するおそれがある。セルロースナノファイバーの平均纖維径を上限である100nm以下とすると、セルロース纖維の微細化が十分になされており、湿潤シートが緻密な構造となり、物性に優れたものとなる。

【0073】

20

湿潤シートに含まれるセルロース微細纖維は、セルロースナノファイバーのみでもよいし、ミクロフィブリル化セルロースのみでもよいし、セルロースナノファイバーとミクロフィブリル化セルロースの両方であってもよい。セルロース微細纖維の脱水性は、ミクロフィブリル化セルロースのほうが、セルロースナノファイバーよりも優れている。セルロースナノファイバーとミクロフィブリル化セルロースの配合割合を調整することで、所望の脱水性が備わる湿潤シートとすることができる。湿潤シートの脱水性を相対的に高いものとしたいときは、ミクロフィブリル化セルロースの配合割合を上げるとよく（この場合、セルロースナノファイバーの配合割合を0としてもよい。）、当該脱水性を相対的に低いものとしたいときは、ミクロフィブリル化セルロースの配合割合を下げるとよい（この場合、ミクロフィブリル化セルロースの配合割合を0としてもよい。）。

【0074】

30

セルロースナノファイバーの平均纖維径は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等によって調整することができる。

【0075】

セルロースナノファイバーの平均纖維径の測定方法は、次のとおりである。

まず、固体分濃度0.01～0.1質量%のセルロースナノファイバーの水分散液100mlをテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール100mlで1回、t-ブタノール20mlで3回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する纖維の幅に応じて3,000倍～30,000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡SEM画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通過する直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計100本の纖維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均纖維径とする。

40

【0076】

<平均纖維長>

セルロースナノファイバーの平均纖維長（単纖維の長さの平均）は、例えば0.3～2000μm、好ましくは0.4～200μm、より好ましくは0.5～20μmである。平均纖維長が0.3μm未満であると、濾水性や乾燥性が低下し、またセルロースナノファイバー相互の三次元ネットワーク構造が形成されにくくなり、補強効果が低下するおそれがある。平均纖維長が2000μmを上回ると、セルロース纖維相互の絡み合いが多くなり、均質な三次元ネットワーク構造が形成され難い。

50

【 0 0 7 7 】

平均纖維長は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等で任意に調整可能である。

【 0 0 7 8 】

セルロースナノファイバーの平均纖維長の測定方法は、平均纖維径の場合と同様にして、各纖維の長さを目視で計測する。計測値の中位長を平均纖維長とする。

【 0 0 7 9 】

< アスペクト比 >

湿潤シートから成形体等を製造する場合において、当該成形体等の延性をある程度保持しつつ強度を向上させることが好ましい。この観点より、セルロースナノファイバーのアスペクト比は、下限が3以上、好ましくは6以上、より好ましくは10以上であり、上限が、150000以下、好ましくは120000以下、より好ましくは100000以下であるとよい。セルロースナノファイバーのアスペクト比が3未満だと、セルロースナノファイバーは、纖維状としての性質が期待されない。セルロースナノファイバーのアスペクト比が150000を超えると、調成されたセルロース纖維スラリーの粘性が高く、湿潤シートの製造が困難になるおそれがある。

10

【 0 0 8 0 】

なお、アスペクト比とは、セルロースナノファイバーの平均纖維長を同セルロースナノファイバーの平均纖維幅で除した値である。アスペクト比が大きいほど纖維中において引っかかりが生じる箇所が多くなるため補強効果が上がるが、他方で引っかかりが多い分、成形体等の延性が低下するものと考えられる。

20

【 0 0 8 1 】

< 擬似粒度分布曲線 >

セルロースナノファイバーの擬似粒度分布曲線におけるピーク値は、1つのピークであるのが好ましい。1つのピークである場合、セルロースナノファイバーは、纖維長及び纖維径の均一性が高く、緻密な立体構造を形成しやすく、製造される成形体が物性の優れたものとなる。また、セルロース纖維スラリーの乾燥性、脱水性に優れる。

【 0 0 8 2 】

セルロースナノファイバーが擬似粒度分布曲線において1つのピークを有する場合、特にセルロースナノファイバーの纖維長及び／又は纖維径のばらつき（分散）が小さいほど、三次元ネットワーク構造が容易に形成され、好ましい。セルロースナノファイバーが擬似粒度分布曲線において1つのピークを有する場合に、同ピークの半値全幅が、例えば250 μm以下、好ましくは200 μm以下、特に好ましくは150 μmである。同ピークの半値全幅が、250 μmを上回ると、十分なセルロース纖維の微細化がされていない可能性があり、成形体が緻密な三次元ネットワーク構造を有していない場合があり、物性の低下を招くおそれがある。同ピークの半値全幅を250 μm以下にするには、例えば、微細化処理の回数を増加する等の手法を挙げることができる。

30

【 0 0 8 3 】

セルロースナノファイバーのピーク値は、例えば下限が1 μm以上、好ましくは3 μm以上、より好ましくは5 μm以上とするとよい。同ピーク値が1 μmを下回る場合は、纖維が過度に解纖されている可能性があり、湿潤シートや成形体等の濾水性や乾燥性に優れないものとなる。

40

【 0 0 8 4 】

セルロースナノファイバーのピーク値は、例えば上限が100 μm以下、好ましくは80 μm以下、より好ましくは60 μm以下とするとよい。同ピーク値が100 μmを上回る場合は、纖維の解纖が不十分である可能性があり、纖維径や纖維長の均一性が劣る場合がある。

【 0 0 8 5 】

セルロースナノファイバーの擬似粒度分布曲線におけるピーク値は、ISO - 13320 (2009) に準拠して測定した値である。測定の一例としては、まず、粒度分布測定装置（株式会社セイシン企業のレーザー回折・散乱式粒度分布測定器）を使用してセルロ

50

ースナノファイバーの水分散液の体積基準粒度分布を調べる。次に、この分布からセルロースナノファイバーの中位径を測定する。この中位径をピーク値とする。

【0086】

セルロースナノファイバーの擬似粒度分布曲線におけるピーク値、及び擬似粒度分布の中位径は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等によって調整することができる。

【0087】

<パルプ粘度>

解纖したセルロースナノファイバーのパルプ粘度は、1 cP 以上であるのが好ましく、2 cP 以上であるのがより好ましい。パルプ粘度が 1 cP 未満だと、セルロースナノファイバーの凝集を十分に抑制することができないおそれがある。

10

【0088】

<B型粘度>

解纖したセルロースナノファイバーは、水に混ぜて水分散液の状態にしておくことができる。このセルロースナノファイバー水分散液は粘度を有し、この粘度は B 型粘度で評価できる。B 型粘度については、特定の原料から同一の製造工程で得られたセルロースナノファイバーの分散液であっても、セルロースナノファイバーの濃度により粘度が異なり、高濃度ほど高粘度となる。セルロースナノファイバーの水分散液（固体分濃度 1 % (w/w)）の B 型粘度は、好ましくは 10 ~ 4000 cP、より好ましくは 80 ~ 3000 cP、特に好ましくは 100 ~ 2000 cP である。B 型粘度が 10 cP を下回る同水分散液は、セルロースナノファイバーの分散性が乏しく、ミクロフィブリル化セルロースやパルプと混ぜ合わせても十分に混じり合わないおそれがある。B 型粘度が 4000 cP を上回る同水分散液は、この水分散液とミクロフィブリル化セルロースやパルプと混ぜ合わせて得られたスラリー或は湿潤シートの脱水性が乏しいものとなる。

20

【0089】

セルロースナノファイバーの分散液の B 型粘度（固体分濃度 1 % (w/w)）は、JIS-Z 8803 (2011) の「液体の粘度測定方法」に準拠して測定した値である。B 型粘度は分散液を攪拌したときの抵抗トルクであり、高いほど攪拌に必要なエネルギーが多くなることを意味する。B 型粘度の測定温度は、25℃ である。

【0090】

<結晶化度>

30

セルロースナノファイバーの結晶化度は、50% 以上であるのが好ましく、55% 以上であるのがより好ましく、60% 以上であるのが特に好ましい。結晶化度が 50% 未満であると、成形体の強度、耐熱性が不十分であるおそれがある。

【0091】

他方、セルロースナノファイバーの結晶化度は、100% 以下であるのが好ましく、90% 以下であるのがより好ましく、85% 以下であるのが特に好ましい。セルロースナノファイバーの結晶化度が上記範囲であれば、セルロース纖維のスラリーから湿潤シート、成形体等を作製する過程において強度が担保される。

【0092】

セルロースナノファイバーの結晶化度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、微細化処理で任意に調整可能である。

40

【0093】

結晶化度は、JIS-K 0131 (1996) の「X 線回折分析通則」に準拠して、X 線回折法により測定した値である。なお、セルロースナノファイバーは、非晶質部分と結晶質部分とを有しており、結晶化度はセルロースナノファイバー全体における結晶質部分の割合を意味する。

【0094】

<保水度>

セルロースナノファイバーの保水度は、例えば、90 ~ 600%、好ましくは 200 ~ 500%、より好ましくは 240 ~ 460% である。セルロースナノファイバーの保水度

50

が90%を下回ると、分散性が悪化し、セルロースナノファイバーとミクロフィブリル化セルロース、パルプが相互に混じり合わないおそれがある。同保水度が600%を上回ると、調成したスラリーが濾水性や乾燥性に乏しいものとなる。

【0095】

セルロースナノファイバーの保水度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等で任意に調整可能である。

【0096】

セルロースナノファイバーの保水度は、JAPAN TAPP I No. 26 (2000)に準拠して測定した値である。

【0097】

湿潤シートにおけるセルロースナノファイバーの含有率（固形分濃度）は、例えば、0~39.6質量%、好ましくは10~38質量%、より好ましくは12~36質量%である。当該含有率の範囲であればセルロースナノファイバーが湿潤シートに適度に分散したものとなり好ましい。また、湿潤シートから成形体等を製造した場合でも、セルロースナノファイバーが成形体等に適度に分散したものとなるので好ましい。当該含有率が39.6質量%を超えると、濾水性や乾燥性が良いものとならない。

10

【0098】

（ミクロフィブリル化セルロース）

次に、湿潤シートに含まれるミクロフィブリル化セルロースについて以下に詳述する。ミクロフィブリル化セルロースは、セルロース纖維の水素結合点を多数有し、脱水性を備え、水や有機溶剤等の媒体に混ぜると分散する。ミクロフィブリル化セルロースは、原料パルプを解纖して製造することができ、セルロースナノファイバーよりも平均纖維径が大である纖維である。

20

【0099】

ミクロフィブリル化セルロースは、例えば、植物由来の原料パルプを解纖（微細化）することで得ることができる。ミクロフィブリル化セルロースの原料パルプとしては、例えば、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス・綿・麻・じん皮纖維等を原料とする非木材パルプ、茶古紙、封筒古紙、雑誌古紙、チラシ古紙、段ボール古紙、上白古紙、模造古紙、更上古紙、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ（DIP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。なお、以上の各種原料は、例えば、セルロース系パウダーなどと言われる粉碎物の状態等であってもよい。

30

【0100】

ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、木材パルプを使用するのが好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ（LKP）、針葉樹クラフトパルプ（NKP）等の化学パルプ、機械パルプ（TMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0101】

広葉樹クラフトパルプは、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプは、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。

40

【0102】

機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ（SGP）、加圧ストーングランドパルプ（PGW）、リファイナーグランドパルプ（RGP）、ケミグランドパルプ（CGP）、サーモグランドパルプ（TGP）、グランドパルプ（GP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）、リファイナーメカニカルパルプ（RMP）、漂白サーモメカニカルパルプ（BTMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0103】

湿潤シート、成形体の製造には、高い強度を備えた方がよいとの観点からは、化学パル

50

プを使用するのが好ましく、LKP 及びNKP を使用するのがより好ましい。

【0104】

原料パルプからミクロフィブリル化セルロースに解纖する手法には、前述したセルロースナノファイバーに解纖する手法を適用できる。しかしながら、ミクロフィブリル化セルロースへの解纖は、セルロースナノファイバーへの解纖ほど、平均纖維径を小さいものとするものではない。

【0105】

解纖して得られたミクロフィブリル化セルロースは、セルロースナノファイバーやパルプと混合するのに先立って水系媒体中に分散して分散液としておくことができる。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましい(水分散液)。ただし、水系媒体は、一部が水と相溶性を有する他の液体であってもよい。他の液体としては、例えば、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。

10

【0106】

原料パルプの解纖は、得られるミクロフィブリル化セルロースの物性等が、以下に示すような所望の値又は評価となるように行うのが好ましい。ミクロフィブリル化セルロースの各種物性の測定方法は、特にこれに反する記載のない限り、セルロースナノファイバーやパルプの場合と同様である。

【0107】

<平均纖維径>

ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維径(平均纖維幅。単纖維の直径平均。)は、100nm超、好ましくは200nm以上、より好ましくは300nm以上である。ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維径の上限は10000nm以下、好ましくは5000nm以下、より好ましくは3000nm以下である。ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維径が100nm以下だと湿潤シートの脱水性が低下するおそれがあるし、セルロースナノファイバーとの区別がつき難くなるので避けるべきである。ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維径が上限である10000nmを超えると、セルロース纖維の微細化が不十分であるおそれがある。

20

【0108】

ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維径は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等によって調整することができる。

30

【0109】

ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維径の測定方法は、次のとおりである。

まず、固体分濃度0.01~0.1質量%のミクロフィブリル化セルロースの水分散液100mlをテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール100mlで1回、t-ブタノール20mlで3回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する纖維の幅に応じて3,000倍~30,000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡SEM画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通過する直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計100本の纖維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均纖維径とする。

40

【0110】

<平均纖維長>

ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維長(単纖維の長さの平均)は、例えば10~1000μm、好ましくは30~700μm、より好ましくは50~500μmである。平均纖維長が30μm未満であると、濾水性や乾燥性が低下し、製造された湿潤シートや成形体等の補強効果が低下するおそれがある。平均纖維長が1000μmを上回ると、セルロース纖維相互の絡み合いが多くなり、分散性が低下する。

【0111】

平均纖維長は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等で任意に調整可能である。

【0112】

50

ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維長の測定方法は、平均纖維径の場合と同様にして、各纖維の長さを目視で計測する。計測値の中位長を平均纖維長とする。

【0113】

<アスペクト比>

湿潤シートから成形体等を製造する場合において、当該成形体等の延性をある程度保持しつつ強度を向上させることができが好ましい。この観点より、ミクロフィブリル化セルロースのアスペクト比は、下限が3以上、好ましくは5以上、より好ましくは10以上であり、上限が、10000以下、好ましくは7000以下、より好ましくは5000以下であるとい。ミクロフィブリル化セルロースのアスペクト比が3未満だと、ミクロフィブリル化セルロースは、纖維状としての性質が期待されない。ミクロフィブリル化セルロースのアスペクト比が10000を超えると、調成されたセルロース纖維スラリーの粘性が高く、湿潤シートの製造が困難になるおそれがある。

10

【0114】

なお、アスペクト比とは、ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維長を同ミクロフィブリル化セルロースの平均纖維幅で除した値である。アスペクト比が大きいほど纖維中にいて引っかかりが生じる箇所が多くなるため補強効果が上がるが、他方で引っかかりが多い分、成形体等の延性が低下するものと考えられる。

【0115】

<擬似粒度分布曲線>

ミクロフィブリル化セルロースの擬似粒度分布曲線におけるピーク値は、1つのピークであるのが好ましい。1つのピークである場合、ミクロフィブリル化セルロースは、纖維長及び纖維径の均一性が高く、緻密な立体構造を形成しやすく、製造される成形体が物性の優れたものとなる。また、セルロース纖維スラリーの乾燥性、脱水性に優れる。

20

【0116】

ミクロフィブリル化セルロースが擬似粒度分布曲線において1つのピークを有する場合、特にミクロフィブリル化セルロースの纖維長及び／又は纖維径のばらつき（分散）が小さいほど、三次元ネットワーク構造が容易に形成され、好ましい。ミクロフィブリル化セルロースが擬似粒度分布曲線において1つのピークを有する場合に、同ピークの半値全幅が、例えば $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}$ である。同ピークの半値全幅が、 $250\text{ }\mu\text{m}$ を上回ると、十分なセルロース纖維の微細化がされていない可能性があり、成形体が緻密な三次元ネットワーク構造を有していない場合があり、物性の低下を招くおそれがある。同ピークの半値全幅を $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするには、例えば、微細化処理の回数を増加する等の手法を挙げることができる。

30

【0117】

ミクロフィブリル化セルロースのピーク値は、例えば下限が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするとよい。同ピーク値が $1\text{ }\mu\text{m}$ を下回る場合は、纖維が過度に解纖されている可能性があり、湿潤シートや成形体等の濾水性や乾燥性に優れないものとなる。

【0118】

ミクロフィブリル化セルロースのピーク値は、例えば上限が $110\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $90\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするとよい。同ピーク値が $110\text{ }\mu\text{m}$ を上回る場合は、纖維の解纖が不十分である可能性があり、纖維径や纖維長の均一性が劣る場合がある。

40

【0119】

ミクロフィブリル化セルロースの擬似粒度分布曲線におけるピーク値は、ISO-13320(2009)に準拠して測定した値である。測定の一例としては、まず、粒度分布測定装置（株式会社セイシン企業のレーザー回折・散乱式粒度分布測定器）を使用してミクロフィブリル化セルロースの水分散液の体積基準粒度分布を調べる。次に、この分布からミクロフィブリル化セルロースの中位径を測定する。この中位径をピーク値とする。

【0120】

50

ミクロフィブリル化セルロースの擬似粒度分布曲線におけるピーク値、及び擬似粒度分布の中位径は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等によって調整することができる。

【0121】

<パルプ粘度>

解纖したミクロフィブリル化セルロースのパルプ粘度は、1 cP以上であるのが好ましく、2 cP以上であるのがより好ましい。パルプ粘度が1 cP未満だと、ミクロフィブリル化セルロースの凝集を十分に抑制することができないおそれがある。

【0122】

<結晶化度>

ミクロフィブリル化セルロースの結晶化度は、45%以上であるのが好ましく、55%以上であるのがより好ましく、60%以上であるのが特に好ましい。結晶化度が45%未満であると、成形体の強度、耐熱性が不十分であるおそれがある。

10

【0123】

他方、ミクロフィブリル化セルロースの結晶化度は、90%以下であるのが好ましく、88%以下であるのがより好ましく、86%以下であるのが特に好ましい。ミクロフィブリル化セルロースの結晶化度が上記範囲であれば、セルロース繊維のスラリーから湿潤シート、成形体等を製造する過程において強度が担保される。

【0124】

ミクロフィブリル化セルロースの結晶化度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、微細化処理で任意に調整可能である。

20

【0125】

結晶化度は、JIS-K0131(1996)の「X線回折分析通則」に準拠して、X線回折法により測定した値である。なお、ミクロフィブリル化セルロースは、非晶質部分と結晶質部分とを有しており、結晶化度はミクロフィブリル化セルロース全体における結晶質部分の割合を意味する。

【0126】

<保水度>

ミクロフィブリル化セルロースの保水度は、例えば、10~500%、好ましくは50~450%、より好ましくは90~400%である。ミクロフィブリル化セルロースの保水度が10%を下回ると、分散性が悪化し、ミクロフィブリル化セルロースとセルロースナノファイバー、パルプが相互に混じり合わないおそれがある。同保水度が500%を上回ると、調成したスラリーが濾水性や乾燥性に乏しいものとなる。

30

【0127】

ミクロフィブリル化セルロースの保水度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解纖等で任意に調整可能である。

【0128】

ミクロフィブリル化セルロースの保水度は、JAPAN TAPP No.26(2000)に準拠して測定した値である。

40

【0129】

ミクロフィブリル化セルロースのフィブリル化率は、0.5%以上であるのが好ましく、1.0%以上であるのがより好ましく、1.5%以上であるのが特に好ましい。また、同フィブリル化率は、10%以下であるのが好ましく、9%以下であるのがより好ましく、8%以下であるのが特に好ましい。フィブリル化率が10%を超えると、水との接触面積が広くなり過ぎるため、脱水が困難になる可能性がある。他方、フィブリル化率が0.5%未満では、フィブリル同士の水素結合が少なく、強硬な三次元ネットワーク構造を形成することができなくなるおそれがある。

【0130】

ミクロフィブリル化セルロースのフリーネスは、200m¹以下が好ましく、150m¹以下がより好ましく、100m¹以下が特に好ましい。ミクロフィブリル化セルロース

50

のフリーネスが 200 ml を超えると、ミクロフィブリル化セルロースは、平均纖維径の上限である 10 μm を超え、強度に関する効果が十分に得られないおそれがある。

【 0 1 3 1 】

ミクロフィブリル化セルロースのフリーネスは、JIS P 8121-2(2012)に準拠して測定した値である。

【 0 1 3 2 】

< 配合率 >

湿潤シートにおけるミクロフィブリル化セルロースの含有率（固形分濃度）は、例えば、0 ~ 39.6 質量%、好ましくは 10 ~ 38 質量%、より好ましくは 12 ~ 36 質量%である。当該含有率の範囲であればミクロフィブリル化セルロースが湿潤シートに適度に分散したものとなり好ましい。また、湿潤シートから成形体等を製造した場合でも、ミクロフィブリル化セルロースが成形体等に適度に分散したものとなるので好ましい。当該含有率が 39.6 質量%を超えると、濾水性や乾燥性が良いものとならない。

10

【 0 1 3 3 】

(濡潤シート)

濡潤シートは、セルロースナノファイバーとミクロフィブリル化セルロースの少なくともいわずか一方と、パルプが混合されたセルロース纖維スラリーから製造される。濡潤シートの製造方法は後述する。

【 0 1 3 4 】

特願 2017-190529 号公報等に開示される従来の CNF 成形体は、平面シート状である。この CNF 成形体から所望の 3 次元形状の成形体に変形加工するには、次記の問題点があった。乾燥した状態では 3 次元形状の成形体への変形加工が困難であるので、水に CNF 成形体を含浸させて軟化し、軟化状態で当該 CNF 成形体を変形させる手法を行っていた。この手法では、変形させた CNF 成形体を再度乾燥する工程が加わることになり、生産性の悪化や製造コストの増加を招く。

20

【 0 1 3 5 】

これに対して、本態様の濡潤シートは、有形でありながら、変形が容易であり、所望の形状を一時的に維持することができ、様々な 3 次元形状の成形体の材料として有用である。濡潤シートの各種物性を以下に示す。

30

【 0 1 3 6 】

濡潤シートの含水率は、60 質量%以上、より好ましくは 63 質量%以上、さらに好ましくは 65 質量%以上であるとよい。含水率が 60 質量%を下回ると、濡潤シートの柔軟性が低下し、製造する成形体を所望の形状に成形し難くなる。含水率の上限は、特に限定されないが、90 質量%以下であれば、製造する際に成形体に発生しがちな厚みのムラが抑制され、均質な強度を備えた成形体となり好ましい。

【 0 1 3 7 】

濡潤シートの含水率は JIS P 8203(2010)により測定することができる。

【 0 1 3 8 】

濡潤シートの厚みは、好ましくは 0.5 mm 以上、より好ましくは 0.8 mm 以上、さらに好ましくは 1 mm 以上であるとよく、また、好ましくは、10 mm 以下、より好ましくは 9 mm 以下、さらに好ましくは 8 mm 以下であるとよい。濡潤シートの厚みが 0.5 mm を下回ると、濡潤シートが破れ易いものとなる。濡潤シートの厚みが 10 mm を上回ると、加圧及び加熱して製造された成形体が厚みのムラを有したものになり易い。

40

【 0 1 3 9 】

また、濡潤シートは、厚みが 0.5 mm 以上、10 mm 以下であり、かつ含水率が 60 質量%以上であることが望ましく、厚みが 0.5 mm 以上、10 mm 以下であっても、含水率が 60 質量%を下回ると、濡潤シートをたわませたり、折り曲げたりし難くなるので、成形体を三次元形状に形成しにくくなる。

【 0 1 4 0 】

濡潤シートの厚みは JIS P 8118(2014)により測定することができる。

50

【0141】

厚み変化率は、湿潤シートにおける厚み方向への圧縮のし易さの程度を示すものであり、値が低いほど圧縮されにくく湿潤シートを加熱、加圧して成形体としたとき、厚みのムラが少なく、破断し難いものといえる。湿潤シートは、厚み変化率が高いほど、圧縮され易く、加熱、加圧したときに変形し易いので成形された成形体に破断が見られやすいものとなる。

【0142】

厚み変化率は、次記式(1)に基づき算出できる。

[式(1)]

$$\text{厚み変化率} = ((\text{厚み方向に } 100 \text{ kPa の圧力を } 1 \text{ 秒間加えた後の湿潤シートの厚み}) - (\text{厚み方向に } 100 \text{ kPa の圧力を } 5 \text{ 秒間加えた後の湿潤シートの厚み})) \div (\text{厚み方向に } 100 \text{ kPa の圧力を } 1 \text{ 秒間加えた後の湿潤シートの厚み})$$

10

【0143】

厚み変化率は、適宜調節可能であるが、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.35以下、さらに好ましくは0.3以下であると、厚みのムラが少なくなり、破断し難くなる。

【0144】

厚み変化率の測定は、次記のとおりに行うことができる。湿潤シートの両面全体を、フィルムで覆い、厚み方向に100kPaの圧力を1秒間加え、湿潤シートの厚みを測定する。さらに、厚み方向に100kPaの圧力を5秒間加え、湿潤シートの厚みを測定する。測定は、大気圧下、室温(5~30℃、特に25℃、1atm)の条件で行うことができる。

20

【0145】**<配合比>**

湿潤シートに含まれるパルプとセルロース微細纖維の配合比は、例えば、1:99~50:50、好ましくは5:95~30:70、より好ましくは10:90~20:80とするとよい。また、セルロースナノファイバーとミクロフィブリル化セルロースの配合比は、例えば、100:0~0:100、好ましくは80:20~20:80、より好ましくは70:30~30:70とするとよい。

【0146】

30

<保水性>

湿潤シートは、当該湿潤シートを水系媒体中に分散させ、濃度1.5%の分散液としたときの保水性が、好ましくは250~4000g/m²、より好ましくは500~3000g/m²である。保水性が250g/m²を下回ると湿潤性に乏しく、4000g/m²を超えると湿潤シートは形状を保てなくなるおそれがある。

【0147】**<密度>**

湿潤シートは、湿潤シートを1~50MPa、100~150℃の条件で、脱水・乾燥して高密度化し、成形体としたときの密度が、好ましくは0.8~1.5g/m³、より好ましくは0.9~1.4g/m³、特に好ましくは1.0~1.3g/m³である。当該密度が0.8g/m³を下回ると、成形体を成形する過程で破断し易くなり、1.5g/m³を上回ると加工する上での取り扱いが困難になるおそれがある。

40

【0148】

湿潤シートは、セルロース微細纖維が固形分濃度で0質量%を超える量含まれているものとすることができますが、好ましくは10質量%以上、より好ましくは11質量%以上、さらに好ましくは12質量%以上含まれていると、成形体としたときの強度がより高まったものとなる。また、湿潤シートに含まれるセルロース微細纖維の上限は、特に限定されないが、パルプも含ませる関係上、固形分濃度で例えば、好ましくは39.6質量%以下、より好ましくは38質量%以下であるとよい。

【0149】

50

(湿潤シートの製造方法)

次に、湿潤シート及び成形体の製造方法を説明する。製造方法は、スラリーを調成する調成工程10、湿潤シートを形成する形成工程20、湿潤シートを加熱しつつ加圧する加熱加圧工程30からなる。これら工程を順次説明する。

【0150】

(調成工程)

スラリーの調成工程10では、図2に示すようにパルプPと、セルロース微細纖維(セルロースナノファイバーC及び/又はミクロフィブリル化セルロースM)を、水系媒体Wに混ぜて調成してスラリーSを得る一例である。

【0151】

スラリーに含まれるセルロース纖維(すなわち、パルプP及びセルロース微細纖維の合計量)の固形分濃度は、好ましくは1.0~10.0質量%、より好ましくは1.2~7.0質量%、特に好ましくは1.4~5.0質量%である。セルロース纖維の固形分濃度が1.0質量%を下回ると、流動性が高く、後の形成工程20においてセルロース纖維が流出してしまうおそれがある。

【0152】

他方、スラリーに含まれるセルロース纖維(すなわち、パルプP及びセルロース微細纖維の合計量)の固形分濃度が10.0質量%を上回ると、流動性が著しく低下し、加工性が悪化するため、例えば、湿潤シートを製造する工程において厚みのムラが発生し易くなり、均質な湿潤シートを得ることが困難になるおそれがある。

【0153】

水等の媒体(水系媒体)Wは、全量が水であるのが好ましい。ただし、水系媒体Wは、一部が水と相溶性を有する他の液体であってもよい。他の液体としては、例えば、炭素数3以下の低級アルコール類や、炭素数5以下のケトン類等を使用することができる。

【0154】

セルロース纖維のスラリーは、パルプの含有率を適宜調節することで、保水性が250~4000g/m²となるようになるのが好ましく、500~3000g/m²となるようになるのがより好ましい。保水性は、大きいほどスラリーの脱水がしやすくなるが、保水性が4000g/m²を上回ると分散性が低下し、製造される成形体が均質なものとなり難い。保水性が250g/m²を下回ると脱水工程で十分な脱水がされない又は脱水に長時間を要し生産性の悪化を招く。

【0155】

セルロース纖維のスラリーの保水性は、TAPPIT701pm-01(2001)に準拠して測定した値である。測定手順は、(1)保水性測定用の濾紙(あらかじめ乾燥重量を測定しておく)の上にPCTEフィルターを置いた。(2)前述の(1)を専用の治具で挟み込み、測定試料(スラリー)を投入した。(3)後述の測定条件で測定(処理)した。(4)濾紙からPCTEフィルターを外し、濾紙の重量を測定した。(5)以下の式(2)で保水性を計算した。測定条件は、セルロース纖維のスラリー(濃度1.5質量%、温度30)を保水性測定装置AA-GWR(Kaltec Scientific社製)に投入し、エア圧力1.5kgf/cm²、測定時間30秒であった。

[式(2)]

$$\text{保水性(g/m}^2\text{)} = (\text{脱水後の濾紙重量} - \text{濾紙乾燥重量}) \times 1250$$

【0156】

(形成工程)

調整されたセルロース纖維のスラリーは形成工程20で、対向する2枚の網状シートで前記スラリーを挟んで加圧して脱水し、当該スラリーを湿潤シートに形成する。形成工程20では、図1を参照しつつ説明すると、台の上に置かれた筒状の型枠13の内部に網状シート12を下から順に積層し、その上にスラリー11を充填する。充填されたスラリー11に上から網状シート14を被せる。なお、型枠13は多孔質部材であると、脱水が促進され、湿潤シートの形成工程20に費やす時間を短縮できる。

10

20

30

40

50

【0157】

スラリー11自らの自重や比較的弱い加圧力で、スラリーが脱水する。この後、スラリーに対する圧力19を段階的又は連続的に高めるとよい。この工程において、スラリー11中の水分は、網状シート12, 14を介して、流出していく。この工程で加える当初の圧力19は非常に弱いため、スラリー11は高粘度に保たれ、セルロース微細纖維の流出を抑えることができる。一方、脱水が進んでスラリー11の濃度が上昇すると、流動性が低下するため、より強い圧力9をスラリー11に加えても、セルロース微細纖維は流出し難い。

【0158】

この形成工程20では、初期の段階で、2.5 kPa以下の圧力19を加えることが好ましい。初期の段階で2.5 kPaを超える圧力を加えると、スラリー11からセルロース微細纖維が流出し易くなる。なお、目開きのより細かい網状シートを用いれば、初期の段階に2.5 kPaを超える圧力を加えてもセルロース微細纖維の流出を抑制できるが、この場合、全体的な脱水効率が低下するおそれがある。この初期の段階での圧力は実質的に大気圧であってよい。また、網状シート14の自重のみによる圧力であってもよい。

10

【0159】

初期の段階の加圧である程度脱水したら、圧力19を高めていくとよい。圧力19を徐々に高め、最終的には、50 kPa以上、好ましくは100 kPa以上、より好ましくは200 kPaの加圧とするのが良い。

【0160】

10分以上、50 kPa以上の圧力で、当該スラリー11を加圧後、型枠13を取り除き、湿潤シートを得ることができる。

20

【0161】

(加熱加圧工程)

加熱加圧工程30では、1~50 MPa、100~150 の条件で、脱水・乾燥、高密度化して、成形体Xとする。

【0162】

以上のようにして得られた成形体Xは、密度が、好ましくは0.8~1.5 g/m³、より好ましくは0.9~1.4 g/m³、特に好ましくは1.0~1.3 g/m³である。成形体Xの密度が0.8 g/m³を下回ると、水素結合点の減少を原因として強度が不十分であるとされるおそれがある。

30

【0163】

成形体Xの密度は、JIS-P-8118:1998に準拠して測定した値である。

【0164】

セルロース纖維のスラリーSには、必要により、例えば、酸化防止剤、腐食防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、分散剤、消泡剤、スライムコントロール剤、防腐剤等の添加剤を添加することができる。

【0165】

本形態の湿潤シートは、3次元形状の成形体の材料として用いることができる。

【実施例】

40

【0166】

次に、本発明の実施例について説明する。

(1) まず、セルロース纖維として原料パルプ(LBKP、水分率97質量%)、セルロースナノファイバー(LBKP、水分率97質量%)を混合し、LBKPセルロースナノファイバーの固形分濃度が3質量%のセルロース纖維のスラリーを調成した。LBKPセルロースナノファイバーは、原料パルプ(水分率97質量%)をリファイナーで予備叩解し、高压ホモジナイザーで解纖して得た。このLBKPセルロースナノファイバーは、固形分基準で濃度3質量%の水分散液であった。得られたLBKPセルロースナノファイバーは、平均纖維径30nm、結晶化度75%であった。このLBKPセルロースナノファイバー水分散液とパルプと攪拌機にて混合した混合物を遠心分離機(HITACHI、

50

冷却遠心分離機 C R 2 2 N) で 8 5 0 0 r p m 、 1 0 分間、遠心分離して濃縮混合物を得た。この濃縮混合物は L B K P セルロースナノファイバーの固形分濃度が 5 質量 % であった。この濃縮混合物に、 L B K P セルロースナノファイバー水分散液、希釈水を加えたものを、自転公転ミキサー（あわとり練太郎）にて 2 0 0 0 r p m 、 3 分間、攪拌・脱泡して固形分濃度が 5 質量 % のスラリーを得た。

(2) 3 0 0 メッシュの金網（下部金網）上に、上記（1）のスラリーを塗工して、そのスラリーの上方から、別の 3 0 0 メッシュの金網（上部金網）をそのスラリーに被せて、金網とスラリーと金網とで構成された積層物とした。

(3) 上部金網と下部金網とで挟まれた当該スラリーを加圧して、湿潤シートを得た。ここで、積層物を下部金網が下、上部金網が上になるように支持台に乗せた。上部金網に 5 k g の重しを 1 0 秒間乗せて得た湿潤シートを試験例 1 、上部金網に 5 k g の重しを 5 分間乗せて得た湿潤シートを試験例 2 、上部金網を下部金網方向に 0 . 4 1 M P a で 5 分間圧力を加えて得た湿潤シートを試験例 3 とした。湿潤シート（試験例 1 ~ 3 ）は、それぞれ長さ 1 0 c m 、幅 1 0 c m 、厚み 0 . 2 c m の試験片とした。

(4) 湿潤シート（試験例 1 ~ 3 ）の試験片それぞれについて、湿潤シートの両面全体を、厚み 0 . 0 4 m m の樹脂フィルムで覆い、被覆物とした。この被覆物を支持台に乗せて、この被覆物に対して、厚み方向に 1 0 0 k P a の圧力を 1 秒間加えて厚みを測定した。加えて、同様に厚み方向に 1 0 0 k P a の圧力を 5 秒間加えて厚みを測定し、厚み変化率を求めた。

(5) また、試験例 1 ~ 3 について、 L B K P セルロースナノファイバーの固形分濃度（質量 % ）を測定した。

【 0 1 6 7 】

上記、結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 8 】

【 表 1 】

	厚み変化率	L B K P セルロースナノファイバーの固形分濃度(質量 %)
試験例1	0.5	7
試験例2	0.32	10
試験例3	0.01	25

【 0 1 6 9 】

（その他）

上記に示す J I S や T A P P I その他の試験、測定方法は特段断りがない場合は、室温、特に 2 5 °C 、大気圧中、特に 1 a t m で行っている。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 7 0 】

本発明は、セルロース繊維の成形体及びその製造方法として利用可能である。

【 符号の説明 】

【 0 1 7 1 】

1 0 調成工程

2 0 湿潤シートの形成工程

3 0 加熱加圧工程

S スラリー

P パルプ

W 水等の媒体

10

20

30

40

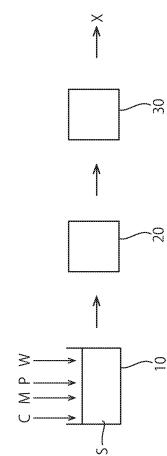
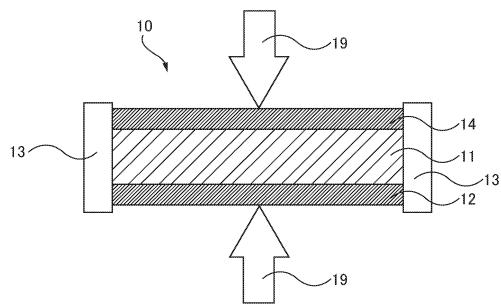
50

X 成形体

【図面】

【図1】

【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

愛媛県松山市小栗 5 丁目 3 1 番 1 号 ヤマセイ株式会社内

(72)発明者 三好 隆裕

愛媛県四国中央市三島紙屋町 5 番 1 号 大王製紙株式会社内

(72)発明者 今井 貴章

愛媛県四国中央市三島紙屋町 5 番 1 号 大王製紙株式会社内

審査官 塩治 雅也

(56)参考文献 特開 2020 - 059962 (JP, A)

特開 2012 - 111063 (JP, A)

特表 2018 - 534393 (JP, A)

米国特許出願公開第 2019 / 0047273 (US, A1)

特開 2019 - 183350 (JP, A)

国際公開第 2020 / 071120 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

D 21 B 1 / 00 - 1 / 38

D 21 C 1 / 00 - 11 / 14

D 21 D 1 / 00 - 99 / 00

D 21 F 1 / 00 - 13 / 12

D 21 G 1 / 00 - 9 / 00

D 21 H 11 / 00 - 27 / 42

D 21 J 1 / 00 - 7 / 00