(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
2019年1月17日(17.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/013147 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/025816

(22) 国際出願日： 2018年7月9日(09.07.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-135605 2017年7月11日(11.07.2017) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP). 日本製紙株式会社 (**NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大松 一喜 (**DAIMATSU, Kazuki**); 〒3003294 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 安井 未央 (**YASUI, Mio**); 〒7920015 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 金野晴男 (**KONNO, Haruo**); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 高市賢志 (**TAKAICHI, Satoshi**); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

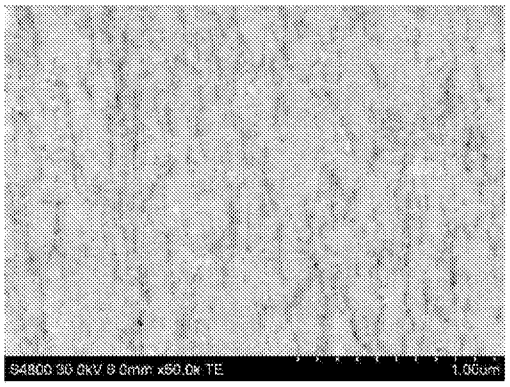
(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (**FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5300005 大阪府大

(54) **Title:** AQUEOUS RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称： 水性樹脂組成物及び成形体

［図1］

(b)



(57) **Abstract:** This aqueous resin composition contains resin particles, nanofibers, and an aqueous medium. The light transmittance of a resin emulsion in which the concentration of the resin particles is 30 mass% is 80% or more at a wavelength of 600 nm, and 40% or more at a wavelength of 400 nm. The nanofibers have an average aspect ratio of 10 or more and an average fiber diameter of 1-500 nm.

(57) 要約：水性樹脂組成物は、樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体とを含む。樹脂粒子の濃度が３０質量％である樹脂エマルションの光線透過率が、波長６００ｎｍにおいて８０％以上であるとともに、波長４００ｎｍにおいて４０％以上である。ナノファイバーは、平均アスペクト比が１０以上であるとともに、平均繊維径が１ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

WO 2019/013147 A1

［続葉有］

阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

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

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 水性樹脂組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ナノファイバーを含有する水性樹脂組成物及び成形体に関する。

背景技術

[0002] セルロースナノファイバー等のナノファイバーは、樹脂等の他の材料と複合化した複合材料として用いることにより、機械的特性等を向上できることが知られている（例えば、特許文献１、２等）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第５９７６２４９号公報

特許文献2：特許第５７３３７６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、透明性に優れ、線膨張率が低い成形体を得ることができるナノファイバーを含有する水性樹脂組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下に示す水性樹脂組成物及び成形体を提供する。

〔１〕 樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体とを含む水性樹脂組成物であって、

前記樹脂粒子の濃度が３０質量％である樹脂エマルションの光線透過率が、波長６００ｎｍにおいて８０％以上であるとともに、波長４００ｎｍにおいて４０％以上であり、

前記ナノファイバーは、平均アスペクト比が１０以上であるとともに、平均繊維径が１ｎｍ以上５００ｎｍ以下である、水性樹脂組成物。

[0006] 〔２〕 前記樹脂粒子は、１次粒子径が１ｎｍ以上６０ｎｍ以下である、

〔１〕に記載の水性樹脂組成物。

[0007] 〔３〕 前記樹脂粒子は、ポリウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、アクリロニトリル－スチレン共重合体系樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体系樹脂、エポキシ系樹脂、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも１種以上の粒子である、〔１〕又は〔２〕に記載の水性樹脂組成物。

[0008] 〔４〕 前記ナノファイバーは、有機ナノファイバー、無機ナノファイバー、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも１種以上のファイバーである、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0009] 〔５〕 前記ナノファイバーは、セルロースナノファイバーを含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0010] 〔６〕 前記樹脂粒子及び前記ナノファイバーは、負電荷を有する、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0011] 〔７〕 前記樹脂粒子は、前記樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$が、－２０ｍＶ以下であり、

前記ナノファイバーは、前記ナノファイバーを含む評価用試料（S_f）のゼータ電位ζ_{fiber}が、－２０ｍＶ以下であり、

前記ゼータ電位$\zeta_{particle}$及び前記ゼータ電位ζ_{fiber}は、下記式（１）の関係を満たす、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の水性樹脂組成物。

[0012] $$0.930 \leqq \zeta_{particle} / \zeta_{fiber} \leqq 1.600 \quad (1)$$

〔８〕 〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の水性樹脂組成物を用いて作製された成形体。

[0013] 〔９〕 厚み３００μｍのフィルム形状とした場合の光線透過率が、波長４００ｎｍにおいて５０％以上であるとともに、波長６００ｎｍにおいて８５％以上である、〔８〕に記載の成形体。

[0014] 〔１０〕 樹脂粒子とナノファイバーとを含む成形体であって、

２５０μｍ^{2}の領域を走査型電子顕微鏡で観察したときに、１μｍ^{2}以上の前記ナノファイバーの凝集体が１個以下であり、

４μｍ^{2}の領域を走査型電子顕微鏡で観察したときに、前記ナノファイバー間の距離が１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下である、成形体。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、透明性に優れ、線膨張率が低い成形体を得ることができるナノファイバーを含有する水性樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例２で得たフィルム状の成形体から得た観察用サンプルの電子顕微鏡画像であり、（ａ）は、倍率５０００倍の電子顕微鏡画像であり、（ｂ）は、倍率５００００倍の電子顕微鏡画像である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の水性樹脂組成物は、樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体とを含み、

樹脂粒子の濃度が３０質量％である樹脂エマルションの光線透過率は、波長６００ｎｍにおいて８０％以上であるとともに、波長４００ｎｍにおいて４０％以上であり、

ナノファイバーは、平均アスペクト比が１０以上であるとともに、平均繊維径が１ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

[0018] （水性樹脂組成物）

水性樹脂組成物は、樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体とを含む。水性樹脂組成物に含まれる樹脂粒子は、水性樹脂組成物の固形分１００質量部中、１質量部以上であることが好ましく、２質量部以上であることがより好ましく、３質量部以上であることがより好ましく、また、通常９９質量部以下であり、９７質量部以下であることが好ましい。

[0019] （樹脂粒子）

樹脂粒子は、樹脂粒子の濃度が３０質量％である樹脂エマルション（以下、「樹脂エマルション（Ａ）」ということがある。）において、波長６００ｎｍにおける光線透過率が８０％以上であり、８３％以上であることが好ましく、８５％以上であることがより好ましく、８７％以上であることがさら

に好ましく、通常１００％未満である。また、樹脂粒子は、樹脂エマルション（Ａ）において、波長４００ｎｍにおける光線透過率が４０％以上であり、４５％以上であることが好ましく、５０％以上であることがさらに好ましく、通常１００％未満である。樹脂エマルション（Ａ）が上記範囲であることにより、水性樹脂組成物を用いて作製された成形体の光線透過率を向上することができ、線膨張率を低減することができる。光線透過率は、後述の実施例で説明する測定方法によって測定することができる。

[0020] 水性樹脂組成物に含まれる樹脂粒子は、１次粒子径（平均粒子径）の下限値が１ｎｍ以上であり、５ｎｍ以上であることが好ましく、８ｎｍ以上であることがより好ましく、１０ｎｍ以上であることがさらに好ましく、また、上限値が６０ｎｍ以下であり、５５ｎｍ以下であることが好ましく、５０ｎｍ以下であることがより好ましい。樹脂粒子の１次粒子径を小さくすることにより、水性樹脂組成物を用いて得られる成形体の光線透過率を向上し、線膨張率を低減させやすい。樹脂粒子の１次粒子径は、水性樹脂組成物中における樹脂粒子について、動的光散乱式粒径分布測定装置（ＦＰＡＲ－１０００、大塚電子（株）製）を用いて測定された値である。

[0021] 樹脂粒子は、この樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$が、－２０ｍＶ以下であることが好ましく、－２５ｍＶ以下であることがより好ましく、－３０ｍＶ以下であることがさらに好ましい。ゼータ電位は、分散安定性の指標として知られており、一般にその絶対値が大きいほど分散安定性に優れていることを示す。

[0022] 樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$と、後述するナノファイバーを含む評価用試料（S_f）のゼータ電位ζ_{fiber}とは、下記式（１）：

$$0.930 \leqq \zeta_{particle} / \zeta_{fiber} \leqq 1.600 \quad (1)$$

の関係にあることが好ましい。$\zeta_{particle} / \zeta_{fiber}$で表されるゼータ電位の比の値は、式（１）に示すように０．９３０以上であることが好ましく、０．９５０以上であることがより好ましく、０．９６０以上であることがさらに好ましく、０．９７０以上であることがさらにより好ましい。また、上記ゼータ

電位の比の値は、式（１）に示すように１．６００以下であることが好ましく、１．５００以下であることがより好ましく、１．４００以下であることがさらに好ましく、１．３００以下であることがさらにより好ましい。

[0023] 上記ゼータ電位の比の値が上記の範囲内であることにより、水性樹脂組成物を用いて得られる成形体の光線透過率を向上し、線膨張率を低減させやすい。この理由は次のように考えられる。すなわち、上記したゼータ電位の比の値が上記の範囲内であることにより、水性媒体中に樹脂粒子とナノファイバーとを分散させたときの、樹脂粒子の電荷とナノファイバーの電荷とを同程度の大きさとすることができると考えられる。これにより、樹脂粒子とナノファイバーとの間に適度な反発力が生じるため、水性樹脂組成物中において樹脂粒子とナノファイバーとが凝集しにくく、両者の分散安定性を向上することができ、成形体の光線透過率を向上し、線膨張率を低減させやすくなると考えられる。樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）の調製方法、及び、評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$は、後述の実施例で説明する測定方法によって測定することができる。

[0024] 樹脂粒子は負電荷を有することが好ましい。樹脂粒子に負電荷を付与する方法としては、樹脂粒子をなすモノマー成分として、アニオン性の置換基を有するモノマーを用いる方法；樹脂粒子が水等の分散媒に分散したものである場合、樹脂エマルションを得る際に乳化剤等の界面活性剤が用いられると樹脂粒子表面に界面活性剤が吸着した状態にあるため、この界面活性剤として負電荷を有する界面活性剤を用いて樹脂粒子に負電荷を付与する方法；等を挙げることができる。これにより、後述するように、樹脂粒子が負電荷を有し、ナノファイバーが負電荷を有することにより、樹脂粒子とナノファイバーとの間に斥力が働くため、水性樹脂組成物中においてナノファイバー及び樹脂成分の分散安定性を高めることができると考えられる。

[0025] 樹脂粒子は、ポリウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、アクリロニトリル－スチレン共重合体系樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体系樹脂、エポキシ系樹脂、及びこれらの混合物からなる群より選

ばれる少なくとも１種以上の粒子であることが好ましい。樹脂粒子は、ポリウレタン系樹脂であることがより好ましい。「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルから選択される少なくとも一方を意味する。「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリロイルオキシ基」、「（メタ）アクリロイル基」等というときについても同様である。

[0026] ポリウレタン系樹脂は、ポリイソシアナート化合物とポリオール化合物と、さらに必要に応じて他の化合物とを反応させることで得ることができる。ポリウレタン系樹脂の樹脂粒子を樹脂エマルションとして得る場合には、公知のアセトン法、プレポリマーミキシング法、ケチミン法、ホットメルトディスパージョン法等によって上記の化合物を反応させて得ることができる。

[0027] ポリイソシアナート化合物としては、通常のポリウレタンの製造に使用される、分子内にイソシアナート基を２個以上有する有機ポリイソシアナート化合物が挙げられる。例えば、１，４－テトラメチレンジイソシアナート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアナート（ＨＤＩ）、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、３－イソシアナートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアナート、メチルシクロヘキシル－２，４－ジイソシアナート、メチルシクロヘキシル－２，６－ジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート（ＸＤＩ）、１，３－ビス（イソシアナート）メチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、トランスシクロヘキサン－１，４－ジイソシアナート、リジンジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート類；２，４－トルイレンジイソシアナート（ＴＤＩ）、２，６－トルイレンジイソシアナート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアナート（ＭＤＩ）、１，５’－ナフテンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、ジフェニルメチルメタンジイソシアナート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアナート、４，４’－ジベンジルジイソシアナート、１，３－フェニレンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート類；リジンエステルトリイソシアナート、トリフェニルメタントリイ

ソシアナート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアナート、１，８－イソシアナート４，４－イソシアナートメチルオクタン、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアナート、ビシクロヘプタントリイソシアナート、トリメチロールプロパンとトルイレンジイソシアナートとのアダクト体、トリメチロールプロパンと１，６－ヘキサメチレンジイソシアナートとのアダクト体等のトリイソシアナート類等が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0028] ポリオール化合物としては、通常のポリウレタンの製造に使用される、分子内に水酸基を２個以上有する化合物が挙げられる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルポリオール類；アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸等のジカルボン酸類と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，９－ノナンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，３－プロパンジオール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオール化合物とから得られるポリエステルポリオール類；ポリカプロラクトンポリオール、ポリβ－メチル－δ－バレロラクトン等のポリラクトン系ポリエステルポリオール類；ポリブタジエンポリオール又はその水添物、ポリカーボネートポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリアクリル酸エステルポリオール等が挙げられる。

[0029] ポリウレタン系樹脂は、水性媒体中での分散安定性を向上させるために、分子内に親水基を有することが好ましい。親水性基としては、アニオン性基

、カチオン性基、ノニオン性基のいずれであってもよいが、上記したように樹脂粒子が負電荷を有することが好ましい場合には、アニオン性基であることが好ましい。アニオン性基としては、スルホニル基、カルボキシ基等が好ましく、通常、中和剤によって中和されることが好ましい。中和剤としては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の３級アミン化合物；水酸化ナトリウム等の無機アルカリ化合物；アンモニア等が挙げられる。

[0030] （メタ）アクリル系樹脂は、（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートモノマーを主な構成モノマーとする樹脂である。

[0031] （メタ）アクリレートモノマーとしては、分子内に１個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する単官能（メタ）アクリレートモノマー、分子内に２個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する２官能（メタ）アクリレートモノマー、分子内に３個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。

[0032] 単官能（メタ）アクリレートモノマーの一例は、アルキル（メタ）アクリレートである。アルキル（メタ）アクリレートの具体例を挙げると、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、ベンジル（メタ）アクリレートのようなアラルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレートのようなテルペンアルコールの（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートのようなテトラヒドロフルフリル構造を有する（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレートのようなアルキル基部位にシクロアルキル基を有する（メタ）アクリレート；Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートのようなアミノアルキ

ル（メタ）アクリレート；２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートのようなアルキル部位にエーテル結合を有する（メタ）アクリレートも単官能（メタ）アクリレートモノマーとして用いることができる。

[0033] さらに、アルキル部位に水酸基を有する単官能アルキル（メタ）アクリレートや、アルキル部位にカルボキシル基を有する単官能アルキル（メタ）アクリレートも用いることができる。アルキル部位に水酸基を有する単官能アルキル（メタ）アクリレートの具体例は、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－又は３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレートを含む。アルキル部位にカルボキシル基を有する単官能アルキル（メタ）アクリレートの具体例は、２－カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ω－カルボキシ－ポリカプロラクトン（ｎ≒２）モノ（メタ）アクリレート、１－［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］フタル酸、１－［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］ヘキサヒドロフタル酸、１－［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］コハク酸（２－アクリロイルオキシエチルサクシネート、Ａ－ＳＡ）、４－［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］トリメリット酸、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシ－Ｎ’，Ｎ’－ジカルボキシメチル－ｐ－フェニレンジアミンを含む。

[0034] ２官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ハロゲン置換アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、脂肪族ポリオールのジ（メタ）アクリレート、水添ジシクロペンタジエン又はトリシクロデカンジアルカノールのジ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコール又はジオキサンジアルカノールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェ

ノールＡ又はビスフェノールＦのアルキレンオキシド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡ又はビスフェノールＦのエポキシジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0035] ２官能（メタ）アクリレートモノマーのより具体的な例を挙げれば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、シリコーンジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのジ（メタ）アクリレート、２，２－ビス［４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシシクロヘキシル］プロパン、水添ジシクロペンタジエニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、１，３－ジオキサン－２，５－ジイルジ（メタ）アクリレート〔別名：ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート〕、ヒドロキシピバルアルデヒドとトリメチロールプロパンとのアセタール化合物〔化学名：２－（２－ヒドロキシ－１，１－ジメチルエチル）－５－エチル－５－ヒドロキシメチル－１，３－ジオキサン〕のジ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0036] ３官能以上の多官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、グリセリン

トリ（メタ）アクリレート、アルコキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の３官能以上の脂肪族ポリオールのポリ（メタ）アクリレート；３官能以上のハロゲン置換ポリオールのポリ（メタ）アクリレート；グリセリンのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート；１，１，１－トリス［（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシ］プロパン；トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0037] （メタ）アクリルアミドモノマーは、好ましくはＮ－位に置換基を有する（メタ）アクリルアミドであり、そのＮ－位の置換基の典型的な例はアルキル基であるが、（メタ）アクリルアミドの窒素原子とともに環を形成していてもよく、この環は、炭素原子及び（メタ）アクリルアミドの窒素原子に加え、酸素原子を環構成員として有してもよい。さらに、その環を構成する炭素原子には、アルキルやオキソ（＝Ｏ）のような置換基が結合していてもよい。

[0038] Ｎ－置換（メタ）アクリルアミドの具体例は、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｉ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｉ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヘキシル（メタ）アクリルアミドのようなＮ－アルキル（メタ）アクリルアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミドのようなＮ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミドを含む。また、Ｎ－位の置換基は水酸

基を有するアルキル基であってもよく、その例として、Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド等がある。さらに、上述のＮ－位の置換基が環を形成する場合として、５員環又は６員環を形成するＮ－置換（メタ）アクリルアミドを挙げることができ、その具体例としては、Ｎ－アクリロイルピロリジン、３－（メタ）アクリロイル－２－オキサゾリジノン、４－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピペリジン等がある。

[0039] アクリロニトリル－スチレン共重合体系樹脂は、アクリロニトリルと、スチレン系モノマーとを構成モノマーとする樹脂である。アクリロニトリル－スチレン共重合体系樹脂は、共重合体をなす全モノマー１００質量部に対し、アクリロニトリルが２５～７５質量部、スチレン系モノマーが７５～２５質量部であることが好ましい。

[0040] スチレン系モノマーの具体例としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、ニトロスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、アセトキシスチレン、ｐ－ジメチルアミノメチルスチレン等がある。

[0041] アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体系樹脂は、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン系モノマーを構成モノマーとする樹脂である。アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体系樹脂は、共重合体をなす全モノマー１００質量部に対し、アクリロニトリルが２０～４０質量部、ブタジエンが２５～５０質量部、スチレン系モノマーが２５～５０質量質量部であることが好ましい。スチレン系モノマーとしては、上記した具体例に挙げたものを用いることができる。

[0042] エポキシ系樹脂は、一分子あたりグリシジル基が２個以上有する化合物であれば特に限定されない。具体的には、ビスフェノールＡ、ビスフェノール

Ｆ、１，１’－ビス（３－ｔ－ブチル－６－メチル－４－ヒドロキシフェニル）ブタン、テトラメチルビフェノール、ナフタレンジオール等の二価フェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物、ｐ－オキシ安息香酸、ｍ－オキシ安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族カルボン酸から誘導されるグリシジルエステル化合物、あるいはトリグリシジルイソシアヌレート等を挙げることができる。また、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール等のフェノール類とホルムアルデヒドの反応生成物であるノボラック樹脂から誘導されるノボラック系エポキシ樹脂、フロログリシン、トリス－（４－ヒドロキシフェニル）－メタン、１，１，２，２，－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）等の３価以上のフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化合物等を挙げることができる。これらの中から１種類乃至２種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0043] 樹脂粒子を樹脂エマルションとして得る場合、樹脂エマルションは、塊状重合法、溶液重合法、塊状懸濁重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法により製造することができる。

[0044] （ナノファイバー）

ナノファイバーは、平均アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）が１０以上であり、通常１００００以下である。また、ナノファイバーは、平均繊維径の下限値が１ｎｍ以上であり、２ｎｍ以上であることが好ましく、また、上限値が５００ｎｍ以下であり、２００ｎｍ以下であることが好ましく、５０ｎｍ以下であることがより好ましい。ナノファイバーの平均繊維長は、０．０１μｍ以上であることが好ましく、０．１μｍ以上であることがより好ましく、０．２μｍ以上であることがさらに好ましく、また、１００μｍ以下であることが好ましく、２０μｍ以下であることがより好ましく、４μｍ以下であることがさらに好ましい。平均アスペクト比は、得られた平均繊維長及び平均繊維径に基づいて算出する。

[0045] ナノファイバーの平均繊維長は、次のようにして算出することができる。ナノファイバーをマイカ切片上に固定し、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用い

て、マイカ切片上に固定された２００本の繊維長を測定し、長さ（加重）平均繊維長を算出する。なお、繊維長の測定は、画像解析ソフトＷｉｎＲＯＯＦ（三谷商事社製）を用いて、任意の長さの範囲で行う。

[0046] また、ナノファイバーの平均繊維径は、次のようにして算出することができる。ナノファイバーの濃度が０．００１質量％となるように希釈したナノファイバー分散液を調製する。この希釈分散液をマイカ製試料台に薄く延ばし、加熱乾燥させて観察用試料を作製する。この観察用試料を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）によって観察して形状像の断面高さを計測し、加重平均繊維径を算出することができる。

[0047] ナノファイバーとしては、例えば、セルロースナノファイバー等の天然高分子系ナノファイバー、ポリアミド樹脂ナノファイバー等合成高分子系ナノファイバー等の有機ナノファイバー；水酸化アルミニウムナノファイバー、アルミナナノファイバー、シリカナノファイバー、ケイ酸アルミニウムナノファイバー、チタニアナノファイバー、ジルコニアナノファイバー、カーボンナノファイバー等の無機ナノファイバー；これらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも１種以上のファイバーであることが好ましい。ナノファイバーは、セルロースナノファイバー及び水酸化アルミニウムナノファイバーのうち少なくとも一方を含むことがより好ましい。

[0048] セルロースナノファイバーをなすセルロースは、多数のβ－グルコースの縮合重合により、β－グルコースの１位の水酸基と４位の水酸基とが結合したβグルコース単位を有する。セルロースナノファイバーとしては、カルボキシレート基を有するセルロースナノファイバー、カルボキシレート基を有しないセルロースナノファイバー、及びこれらの混合物を挙げることができる。

[0049] カルボキシレート基含有セルロースナノファイバーとしては、ＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－１－オキシルラジカル）等のニトロキシラジカル種を触媒とする酸化反応によって、セルロースのミクロフィブリル表面のβ－グルコース単位の６位がカルボキシル基（－ＣＯＯ

Ｈ）又はカルボキシナトリウム基（－ＣＯＯＮａ）に酸化されたもの（以下、「酸化セルロースナノファイバー」ということがある。）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等を挙げることができる。ＣＭＣは、セルロースのミクロフィブリル表面のβ－グルコース単位の２位、３位、６位の少なくともいずれかの位置の水酸基が、カルボキシメチル基（－CH_2－ＣＯＯＨ）又はカルボキシメチルナトリウム基（－CH_2－ＣＯＯＮａ）に置換されたものである。また、カルボキシレート基を有しないセルロースナノファイバーは、化学処理を行わず、物理処理のみで微細化することによって得ることができる。

[0050] セルロースナノファイバーは、還元型酸化セルロースナノファイバーであってもよい。還元型酸化セルロースナノファイバーは、例えば、上記した酸化セルロースナノファイバーを還元処理することによって得ることができる。この還元処理により、β－グルコース単位の２位及び３位にケトン基を有する酸化セルロースナノファイバーや、このケトン基に加えてβ－グルコース単位の６位にアルデヒド基を有する酸化セルロースナノファイバーにおける、ケトン基及び／又はアルデヒド基の少なくとも一部をアルコール性水酸基に変換した還元型酸化セルロースナノファイバーが得られる。なお、上記のケトン基は、酸化セルロースナノファイバーを得る際の酸化反応の副反応により生成するものであり、上記のアルデヒド基は、酸化反応の条件によって生成するものである。還元型酸化セルロースナノファイバーにおけるケトン基の量、又は、ケトン基及びアルデヒド基の量は、還元工程前の酸化セルロースナノファイバーにおける上記量よりも少なくなる。還元型酸化セルロースナノファイバーは、例えば、特開２０１７－２１３５号公報に記載の方法によって製造することができる。

[0051] ポリアミド樹脂ナノファイバー、水酸化アルミニウムナノファイバー、アルミナナノファイバー、シリカナノファイバー、ケイ酸アルミニウムナノファイバー、チタニアナノファイバー、ジルコニアナノファイバーは、例えば、公知のエレクトロスピニング法等によって製造したものを用いることがで

きる。また、カーボンナノファイバーは、例えば、遷移金属のナノ粒子を触媒として用いて、炭化水素からＣＶＤ法によって製造する方法等の公知の方法によって製造したものを用いることができる。

[0052] ナノファイバーは負電荷を有することが好ましい。負電荷を有するナノファイバーとしては、カルボキシレート基含有セルロースナノファイバーや、ナノファイバーに公知の方法によって負電荷を導入したものを挙げることができる。ナノファイバーが負電荷を有し、樹脂粒子が負電荷を有することにより、ナノファイバーと樹脂粒子との間に斥力が働くため、水性樹脂組成物中においてナノファイバー及び樹脂成分の分散安定性を高めることができると考えられる。

[0053] ナノファイバーを含む評価用試料（S_f）のゼータ電位ζ_{fiber}は、－２０ｍＶ以下であることが好ましく、－２３ｍＶ以下であることがより好ましく、－２５ｍＶ以下であることがさらに好ましく、－３０ｍＶ以下であることがさらにより好ましい。ナノファイバーを含む評価用試料（S_f）のゼータ電位ζ_{fiber}と、樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$とは、上記した式（１）の関係にあることが好ましい。ナノファイバーの水分散体のｐＨは、水酸化ナトリウム水溶液等によって調整することができる。ナノファイバーを含む評価用試料（S_f）、及び、評価用試料（S_f）ゼータ電位ζ_{fiber}は、後述の実施例で説明する測定方法によって測定することができる。

[0054] （水性媒体）

水性媒体は、水単独、又は、水を主成分とし水と混和性のある成分を含む混合溶媒である。混和性のある成分としては、アルコール系溶媒等の有機溶媒を挙げることができる。なお、「主成分」とは、溶媒をなす成分のうち最も含有量（質量％）の多い成分をいう。

[0055] （その他の成分）

水性樹脂組成物には、必要に応じて一般的な添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、金属不活性剤、難燃剤、可塑剤、難燃助剤、耐光性改良剤、スリップ剤、無機充填剤、有機充填剤、強化材

、顔料や染料等の着色剤、離型剤、抗菌剤、抗かび剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を、単独で又は２種以上を混合して添加することができる。

[0056] （水性樹脂組成物の製造方法）

水性樹脂組成物は、樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体とを混合することによって得ることができる。樹脂粒子は、水性媒体に分散した樹脂エマルションの形態であってもよく、ナノファイバーは、水性媒体に分散したナノファイバー分散体の形態であってもよい。この場合、樹脂エマルションに用いる水性媒体と、ナノファイバー分散体に用いる水性媒体とは、同じであってもよく異なっていてもよい。水性樹脂組成物は、例えば、ナノファイバー分散体に、樹脂エマルション又は樹脂粒子を添加する方法、樹脂エマルションにナノファイバー又はナノファイバー分散体を添加する方法等を挙げることができるが、ナノファイバーの水分散体に樹脂エマルジョンを添加することが好ましい。樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体との混合は、公知の撹拌機を使用して行うことができ、例えば、ホモミキサー、ホモジナイザー、リファイナー、ビーター、グラインダー、超音波装置等によって行うことができる。

[0057] 樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体とを撹拌するときの温度は、１０℃以上であることが好ましく、３０℃以上であることがより好ましく、５０℃以上であることがさらに好ましく、６０℃以上であることが最も好ましく、また、９０℃以下であることが好ましく、８５℃以下であることがより好ましい。また、上記した３成分の撹拌は、通常１００ｒｐｍ以上であり、３００ｒｐｍ以上であることが好ましく、５００ｒｐｍ以上であることがより好ましく、１０００ｒｐｍ以上であることがさらに好ましく、また、通常１００００ｒｐｍ以下であり、７０００ｒｐｍ以下であることが好ましく、５０００ｒｐｍ以下であることがより好ましく、４０００ｒｐｍ以下であることがさらに好ましい。

[0058] （成形体）

成形体は、水性樹脂組成物を用いて作製することができる。成形体は、例えば、水性樹脂組成物を乾燥し、水性媒体を除去して得ることができる。

[0059] また、成形体は、樹脂粒子とナノファイバーとを含み、

樹脂粒子の濃度が３０質量％である樹脂エマルションの光線透過率は、波長６００ｎｍにおいて８０％以上であるとともに、波長４００ｎｍにおいて４０％以上であり、

ナノファイバーは、平均アスペクト比が１０以上であるとともに、平均繊維径が１ｎｍ以上５０ｎｍ以下であるものであってもよい。樹脂粒子は、１次粒子径が１ｎｍ以上６０ｎｍ以下であることが好ましい。樹脂粒子及びナノファイバーの説明については、上記した説明と同様である。

[0060] 成形体は、粒子状、顆粒状、ペレット状、フィルム状、板状、球状、円柱状、角柱状、円錐状、角錐状等の所望の形状に成形した成形体とすることができる。成形体は、例えば、水性樹脂組成物を基板表面にスプレー等により塗布し、乾燥してフィルム状の成形体を形成する方法、水性樹脂組成物を成形型に投入し、乾燥して所定形状の成形体を形成する方法、水性樹脂組成物を脱揮押出機に投入して製膜してフィルム状の成形体を形成する方法等によって作製することができる。

[0061] 成形体は、単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。多層構造を有する成形体では、水性樹脂組成物を用いて作製された層を複数積層したものであってもよく、水性樹脂組成物を用いて作製された層と水性樹脂組成物以外の他の樹脂組成物を用いた層とを積層したものであってもよい。多層構造の成形体を製造する際には、ディッピング法、スプレー法、スピンコート法、バーコート法等によって他の層を形成してもよく、共押出し法により多層構造の成形体を製造してもよい。

[0062] 成形体は、厚み３００μｍのフィルム形状とした場合の波長４００ｎｍにおける光線透過率が５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましく、７０％以上であることがさらに好ましい。また、成形体は、厚み３００μｍのフィルム形状とした場合の波長６００ｎｍにおける光

線透過率が８５％以上であることが好ましく、８７％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましい。これにより、光線透過率に優れた成形体を得ることができる。成形体の光線透過率は、成形体の厚み方向の光線透過率を分光光度計を用いて測定することができる。

[0063] 上記の成形体は、室温～２００℃の範囲で測定した線膨張率が小さいため、温度変化を伴う環境下において使用された場合にも、形状変化や寸法変化を抑制することができる。特に、樹脂エマルション（Ａ）の光線透過率が、波長６００ｎｍにおいて８０％以上であるとともに波長４００ｎｍにおいて４０％以上である水性樹脂組成物を用いることにより、光線透過率及び線膨張率に優れる成形体を得ることができる。また、樹脂粒子として１次粒子径が１ｎｍ以上６０ｎｍ以下であるものを用いることにより、高い光線透過率を有し、線膨張率が小さい成形体を製造しやすくなる。さらに、樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$、及び、ナノファイバーを含む評価用試料（S_f）のゼータ電位ζ_{fiber}が－２０ｍＶ以下であるとともに、上記した式（１）の関係を満たす水性樹脂組成物により、高い光線透過率を有し、線膨張率が小さい成形体を製造しやすくなる。

[0064] また、成形体は、２５０μｍ^{2}の領域を走査型電子顕微鏡で観察したときに、１μｍ^{2}以上のナノファイバーの凝集体が１個以下であることが好ましい。ナノファイバーの凝集体の大きさの上限値は、例えば１００μｍ^{2}以下であり、好ましくは５０μｍ^{2}以下である。これよりも大きな凝集体が存在すると、透明性が損なわれることがある。したがって、１００μｍ^{2}超の凝集体は０個であることが好ましく、５０μｍ^{2}超の凝集体は０個であることがより好ましい。

[0065] ナノファイバーの凝集体は、２５０μｍ^{2}の領域を走査型電子顕微鏡で観察したときに、０．７５μｍ^{2}以上の凝集体が１個以下であることが好ましく、０．５０μｍ^{2}以上の凝集体が１個以下であることがより好ましく、０．４０μｍ^{2}以上のナノファイバーの凝集体が１個以下であることがさらに好ましい。この場合の凝集体の大きさの上限値も、上記のとおり、例えば１００μｍ^2

以下であり、好ましくは５０μｍ^{2}以下である。

[0066] 成形体は、４μｍ^{2}の領域を走査型電子顕微鏡で観察したときに、ナノファイバー間の距離が、１０ｎｍ以上であることが好ましく、２０ｎｍ以上であることがより好ましく、また、１０００ｎｍ以下であることが好ましく、８００ｎｍ以下であることがより好ましく、６００ｎｍ以下であることがさらに好ましく、５００ｎｍ以下であることがさらにより好ましく、４００ｎｍ以下であってもよいし、３００ｎｍ以下であってもよい。ナノファイバー間の距離が大きくなると線膨張率を低減しにくくなり、ナノファイバー間の距離が小さすぎると成形体が脆くなることがある。

[0067] さらに、成形体は、樹脂粒子とナノファイバーとを含み、成形体の線膨張率が、温度９０℃以上１００℃以下の範囲において５０ｐｐｍ／Ｋ以下であり、温度１９０℃以上２００℃以下の範囲において７０ｐｐｍ／Ｋ以下であるものであってもよい。成形体の線膨張率は、温度９０℃以上１００℃以下の範囲において４５ｐｐｍ／Ｋ以下であることが好ましく、４０ｐｐｍ／Ｋ以下であることがより好ましく、また、温度１９０℃以上２００℃以下の範囲において、６０ｐｐｍ／Ｋ以下であることが好ましく、５０ｐｐｍ／Ｋ以下であることがより好ましい。成形体の線膨張率は、後述する実施例で説明する測定方法によって測定することができる。

実施例

[0068] 以下の実施例及び比較例では、次のように評価を行った。例中、含有量ないし使用量を表す％及び部は、特に断りのない限り質量基準である。

[0069] ［樹脂エマルションの光線透過率の測定］

樹脂粒子の濃度が３０質量％となるように水に分散した樹脂エマルションを用意した。用意した樹脂エマルションを光路長１ｃｍの石英セルに入れ、波長３００ｎｍ～８００ｎｍにおける光線透過率を分光光度計Ｕ－４１００（（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて測定した。

[0070] ［樹脂粒子の１次粒子径の測定］

動的光散乱式粒径分布測定装置（「ＦＰＡＲ－１０００」大塚電子（株）

製）を用い、水性樹脂組成物中の粒子の１次粒子径が測定できるように水性樹脂組成物を水で希釈して、水性樹脂組成物中の粒子の１次粒子径（平均粒子径）を測定した。

[0071] ［ナノファイバーの平均繊維径（ｎｍ）の測定］

セルロースナノファイバーの濃度が０．００１質量％となるように希釈したセルロースナノファイバー水分散液を調製した。この希釈分散液をマイカ製試料台に薄く延ばし、５０℃で加熱乾燥させて観察用試料を作製した。この観察用試料を原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）で観察して形状像の断面高さを計測し、加重平均繊維径（ｎｍ）を算出した。

[0072] ［ナノファイバーの平均アスペクト比の測定］

ナノファイバーの平均繊維長（ｎｍ）は、次のようにして測定した。セルロースナノファイバーをマイカ切片上に固定し、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて、マイカ切片上に固定された２００本の繊維長を測定し、長さ（加重）平均繊維長を算出した。なお、繊維長の測定は、画像解析ソフトＷｉｎＲＯＯＦ（三谷商事社製）を用いて行った。得られたナノファイバーの平均繊維長（ｎｍ）と上記で測定したナノファイバーの平均繊維径（ｎｍ）とから、ナノファイバーの平均アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）を算出した。

[0073] ［樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$の測定］

（評価用試料（S_p）の準備）

約ｐＨ６の超純水に塩化ナトリウムを加えて１０ｍＭの塩化ナトリウム水溶液を調製した。この塩化ナトリウム水溶液に、０．１Ｎ又は０．０１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、ｐＨを７に調整したｐＨ調整液を得た。このｐＨ調整液１０ｍＬに対し、樹脂粒子の濃度が０．１２質量％となるように樹脂エマルションを混合して調製した電気泳動液を作製し評価用試料（S_p）とした。

[0074] （ゼータ電位$\zeta_{particle}$の測定）

評価用試料（S_p）を用いて、下記の測定条件でゼータ電位$\zeta_{particle}$を測定し

た。

・測定装置：Nano Particle Analyzer SZ-100（ＨＯＲＩＢＡ製）

・測定セル：フローセルユニット

・測定法：レーザードップラー法

・平均電場：約１６Ｖ／ｃｍ

・移動度測定：測定セルの下端から、０．１５ｍｍ、０．３２５ｍｍ、０．５ｍｍ、０．６７５ｍｍ、０．８５ｍｍの５ポイントにおいて測定

・積算：移動度測定の各ポイントで３回

・真の移動度：森・岡本の式より計算

・ゼータ電位計算：Smoluchowski法

・測定温度：約２５℃。

[0075] ［ナノファイバーのゼータ電位ζ_{fiber}の測定］

ｐＨ調整液に添加する成分を、樹脂エマルションに代えて、ナノファイバーの濃度が１質量％であるナノファイバーの水分散体として、ナノファイバーの濃度が０．１２質量％となるように調製した電気泳動液を作製したこと以外は、上記（評価用試料（S_p）の準備）と同様の手順で評価用試料（S_f）を得た。得られた評価用試料（S_f）を用いて、上記（ゼータ電位$\zeta_{particle}$の測定）に記載した測定条件でゼータ電位ζ_{fiber}を測定した。

[0076] ［成形体の光線透過率］

作製した厚み３００μｍの成形体を縦５０ｍｍ、横５０ｍｍの大きさにカットし、分光光度計Ｕ－４１００（（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、カットした成形体の厚み方向における波長６００ｎｍ及び４００ｎｍの光線透過率を測定した。

[0077] ［成形体の線膨張率の測定］

作製した厚み３００μｍの成形体を縦２０ｍｍ、横５ｍｍの大きさにカットし、７０℃の真空乾燥オーブンにて２４時間以上真空乾燥した。真空乾燥した成形体について、セイコーインスツル（株）社製 ＴＭＡ６１００型を用い、引張モードにて、９０～１００℃（９０℃以上１００℃以下）及び１

９０～２００℃（１９０℃以上２００℃以下）の範囲における線膨張率を測定した。この際、昇温速度を５℃／ｍｉｎとし、５０ｍＬ／ｍｉｎの流量で窒素を供給しながら窒素雰囲気下で測定を行った。

[0078] ［成形体中のナノファイバーの観察］

作製した厚み３００μｍの成形体を適当な大きさに切り出した切片を、０．５％四酸化ルテニウム水溶液に室温で１２時間浸漬して、成形体中のナノファイバーを染色した後、ミクロトームを用いて厚み約１００ｎｍとなるように成形体の透過電子顕微鏡観察用薄片を作製して、観察用サンプルを得た。観察用サンプルを、電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）（Ｓ－４８００、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、加速電圧３０ｋＶ、倍率５０００倍及び５００００倍の条件で、それぞれ１０視野について撮影を行い、電子顕微鏡画像を得た。得られた電子顕微鏡画像を用いて、次の手順でナノファイバーの凝集体の個数を算出し、ナノファイバー間の距離を測定した。

[0079] （ナノファイバーの凝集体の個数）

倍率５０００倍で、２５０μｍ^{2}の領域を観察した１０視野の電子顕微鏡画像において、面積１μｍ^{2}以上のナノファイバーの凝集体の個数を数えた。なお、凝集体の面積は、電子顕微鏡画像において黒く表れた部分の面積であり、面積の算出にあたっては、この黒く表れた部分が円形状であると仮定し、画像中の黒く表れた部分において最大径及び最小径となる部分の長さを測定し、両者の長さを足し合わせて２で除したものが直径であると仮定して、面積を算出した。

[0080] （ナノファイバー間の距離）

倍率５００００倍で、４μｍ^{2}の領域を観察した１０視野の電子顕微鏡画像のそれぞれに対し、画像中のナノファイバーとして現れた部分の割合が、その添加割合に等しくなるように二値化処理を施した。次いで、二値化処理を施した画像において、ナノファイバーが最も配向している方向に対して直交する線（以下、「直交線」という。）を任意の箇所に、任意の本数引き、そ

れぞれの直交線と交わるナノファイバーについて、各直交線上で隣り合うナノファイバー同士の間の距離を、画像解析ソフトＷｉｎＲＯＯＦ（三谷商事社製）を用いて算出した。このとき、隣り合うナノファイバー同士の間の距離は、ナノファイバーの直交線の方向の長さ（ナノファイバーの幅）の中点間の距離として算出した。１つの直交線上において少なくとも任意の１０箇所を含むようにして、合計１００箇所について隣り合うナノファイバー同士の間の距離を算出し、その平均値をナノファイバー間の距離とした。

[0081] 〔実施例１〕

（ナノファイバーの製造）

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度８５％）５００ｇ（絶乾）をＴＥＭＰＯ（Ｓｉｇｍａ　Ａｌｄｒｉｃｈ社）７８０ｍｇと臭化ナトリウム７５．５ｇとを溶解した水溶液５００ｍｌに加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。次いで次亜塩素酸ナトリウム水溶液を６．０ｍｍｏｌ／ｇになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のｐＨが低下するが、３Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ１０に調整した。次亜塩素酸ナトリウムが消費され、系内のｐＨが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水洗することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は９０％であり、酸化反応に要した時間は９０分、カルボキシル基量は１．６ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0082] 上記の工程で得られた酸化パルプを水で１．０％（ｗ／ｖ）に調整し、超高圧ホモジナイザー（２０℃、１５０ＭＰａ）で３回処理して、カルボキシレート基含有セルロースナノファイバーの水分散体１（以下、「ナノファイバーの水分散体１」ということがある。）を得た。得られた繊維について、上記した手順で、平均繊維径、平均アスペクト比、ゼータ電位ζ_{fiber}を測定した。その結果、平均繊維径が４ｎｍ、平均繊維長５００ｎｍ、平均アスペクト比が１２５、ζ_{fiber}が－３６．３ｍＶであった。

[0083] （水性樹脂組成物の製造）

上記で得られたナノファイバーの水分散体１を温度８０℃で１時間撹拌した後、ナノファイバーの水分散体１の撹拌を行いながら、ウレタン系樹脂の樹脂粒子を含む樹脂エマルション（ａ）（ユーコートＵＷＳ－１４５、三洋化成社製）を滴下した。その後、さらに温度８０℃で１時間撹拌して、室温に冷却して水性樹脂組成物を得た。上記ナノファイバーの水分散体１及び上記樹脂エマルションは、水性樹脂組成物の固形分１００質量部に対して、ナノファイバーが５質量部、樹脂粒子が９５質量部となるように用いた。用いた樹脂エマルション（ａ）の１次粒子径、光線透過率、及びゼータ電位$\zeta_{particle}$を、上記した手順で測定し、$\zeta_{particle}/\zeta_{fiber}$を算出した。その結果を表１及び表２に示す。

[0084] （成形体の製造）

得られた水性樹脂組成物をシャーレに投入し、温度５０℃で水性媒体を除去し、厚み３００μｍのフィルム状の成形体を得た。得られた成形体について、上記した手順で、光線透過率及び線膨張率を測定した。その結果を表２に示す。

[0085] 〔実施例２〕

水性樹脂組成物の固形分１００質量部に対して、ナノファイバーが１０質量部、樹脂粒子が９０質量部となるように、上記ナノファイバーの水分散体１及び上記樹脂ラテックス（ａ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして水性樹脂組成物及び成形体を得た。用いた樹脂エマルションの１次粒子径、光線透過率、及びゼータ電位$\zeta_{particle}$、成形体の光線透過率及び線膨張率を、上記した手順で測定し、$\zeta_{particle}/\zeta_{fiber}$を算出した。その結果を表１及び表２に示す。

[0086] また、実施例２で得られた成形体を用い、上記した［成形体中のナノファイバーの観察］の手順にしたがって電子顕微鏡画像を撮影を行った。１０視野から得られた電子顕微鏡画像は、いずれもほぼ同じ画像であることを確認した。得られた電子顕微鏡画像のうち代表的な画像を、図１（ａ）及び（ｂ）（それぞれ倍率は、５０００倍及び５００００倍）に示す。また、上記し

た手順にしたがって算出した直径が１μｍ^{2}以上のナノファイバーの凝集体の個数は０個であり、ナノファイバー間の距離は、１４０ｎｍであった。

[0087] 〔比較例１～４〕

樹脂ラテックスとして表２に示す樹脂ラテックス（ｂ）～（ｅ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、水性樹脂組成物及び成形体を得た。用いた樹脂エマルションの１次粒子径、光線透過率、及びゼータ電位$\zeta_{particle}$、成形体の光線透過率及び線膨張率を、上記した手順で測定し、$\zeta_{particle}/\zeta_{fiber}$を算出した。その結果を表１及び表２に示す。

[0088] 〔実施例３〕

（ナノファイバーの製造）

実施例１で得た「ナノファイバーの水分散体１」のｐＨを、０．５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液を用いてｐＨ１０に調整した後、セルロースナノファイバーの固形分１００質量％に対して２．５質量％の水素化ホウ素ナトリウムを加え、室温（２０～２５℃）で撹拌しながら反応を２４時間行い、還元型セルロースナノファイバー分散体を得た。この還元型セルロースナノファイバー分散体を、１０５℃の恒温乾燥機中で３～４時間乾燥させ、還元型セルロースナノファイバーの乾燥固形物を得た。さらにこの還元型セルロースナノファイバーの乾燥固形物を水に懸濁して、固形分含量が１質量％のスラリーを調製した。得られたスラリーを、ホモミキサーを用いて６０００ｒｐｍで１０分間撹拌し、固形分含量が１質量％の再分散後の還元型セルロースナノファイバー分散体（ナノファイバーの水分散体２）を得た。得られた繊維について、上記した手順で、平均繊維径、平均アスペクト比、ゼータ電位ζ_{fiber}を測定した。その結果、平均繊維径が４ｎｍ、平均繊維長が５００ｎｍ、アスペクト比が１２５、ζ_{fiber}が－４２．７ｍＶであった。

[0089] （水性樹脂組成物の製造）

ナノファイバーの水分散体として、上記で得られた還元されたセルロースナノファイバーの水分散体を用いこと以外は実施例２と同様にして水性樹脂組成物及び成形体を得た。用いた樹脂エマルションの１次粒子径、光線透過

率、及びゼータ電位$\zeta_{particle}$、成形体の光線透過率及び線膨張率を、上記した手順で測定し、$\zeta_{particle}/\zeta_{fiber}$を算出した。その結果を表１及び表２に示す。

[0090] 〔比較例５〕

実施例３で得られた還元されたセルロースナノファイバーの水分散体を用い、樹脂ラテックスとして表２に示す樹脂ラテックス（ｂ）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、水性樹脂組成物及び成形体を得た。用いた樹脂エマルションの１次粒子径、光線透過率、及びゼータ電位$\zeta_{particle}$、成形体の光線透過率及び線膨張率を、上記した手順で測定し、$\zeta_{particle}/\zeta_{fiber}$を算出した。その結果を表１及び表２に示す。

[0091] なお、表１及び表２中の樹脂エマルション（ａ）～（ｅ）は、いずれもウレタン系樹脂を含む樹脂エマルションであり、それぞれ、

樹脂エマルション（ａ）：ユーコートＵＷＳ－１４５、三洋化成社製、アニオン性

樹脂エマルション（ｂ）：スーパーフレックス４６０、第一工業製薬社製、アニオン性

樹脂エマルション（ｃ）：パーマリンＵＡ－１５０、三洋化成社製、アニオン性

樹脂エマルション（ｄ）：スーパーフレックス４２０ＮＳ、第一工業製薬社製、アニオン性

樹脂エマルション（ｅ）：スーパーフレックス３００、第一工業製薬社製、アニオン性を表す。

[0092]

[表1]

	樹脂エマルション				
	種類	1次粒子径 [nm]	600nmの光線透過率[%]	400nmの光線透過率[%]	$\zeta_{particle}$ [mV]
実施例1	(a)	20	96	79	-41.8
実施例2	(a)	20	96	79	-41.8
実施例3	(a)	20	96	79	-41.8
比較例1	(b)	40	46	4.9	-33.6
比較例2	(c)	70	44	1.3	-72.2
比較例3	(d)	10	57	18	-59.7
比較例4	(e)	70	30	11	-10.3
比較例5	(b)	40	46	4.9	-33.6

[0093]

[表2]

	樹脂エマルション		ナノファイバー		水性樹脂組成物	成形体			
	種類	添加量[質量部]	添加量[質量部]	$\xi_{particle}/\xi_{fiber}$	600nmの光線透過率[%]	400nmの光線透過率[%]	線膨張率[ppm／K]	
							90～100℃	190～200℃
実施例1	（a）	95	5	1.152	91	80	35	45
実施例2	（a）	90	10	1.152	91	79	25	40
実施例3	（a）	90	10	0.979	91	87	25	40
比較例1	（b）	95	5	0.926	84	37	30	80
比較例2	（c）	95	5	1.989	70	38	300	300
比較例3	（d）	95	5	1.645	72	40	200	300
比較例4	（e）	95	5	0.284	70	38	200	250
比較例5	（b）	95	5	0.787	85	45	30	75

[0094] 表２に示すように、実施例１～３では、６００ｎｍ及び４００ｎｍにおける光線透過率に優れ、９０～１００℃の範囲及び１９０～２００℃の範囲における線膨張率に優れた成形体が得られることがわかる。また、電子顕微鏡画像（図１（ａ），（ｂ）を参照。）を用いて成形体を観察した結果から、

実施例２で得られた成形体は、成形体中でのナノファイバーの分散性に優れていることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂粒子とナノファイバーと水性媒体とを含む水性樹脂組成物であって、

前記樹脂粒子の濃度が３０質量％である樹脂エマルションの光線透過率が、波長６００ｎｍにおいて８０％以上であるとともに、波長４００ｎｍにおいて４０％以上であり、

前記ナノファイバーは、平均アスペクト比が１０以上であるとともに、平均繊維径が１ｎｍ以上５００ｎｍ以下である、水性樹脂組成物。

[請求項2] 前記樹脂粒子は、１次粒子径が１ｎｍ以上６０ｎｍ以下である、請求項１に記載の水性樹脂組成物。

[請求項3] 前記樹脂粒子は、ポリウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、アクリロニトリル－スチレン共重合体系樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体系樹脂、エポキシ系樹脂、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも１種以上の粒子である、請求項１又は２に記載の水性樹脂組成物。

[請求項4] 前記ナノファイバーは、有機ナノファイバー、無機ナノファイバー、及びこれらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも１種以上のファイバーである、請求項１～３のいずれか１項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項5] 前記ナノファイバーは、セルロースナノファイバーを含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項6] 前記樹脂粒子及び前記ナノファイバーは、負電荷を有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の水性樹脂組成物。

[請求項7] 前記樹脂粒子は、前記樹脂粒子を含む評価用試料（S_p）のゼータ電位$\zeta_{particle}$が、－２０ｍＶ以下であり、

前記ナノファイバーは、前記ナノファイバーを含む評価用試料（S_f）のゼータ電位ζ_{fiber}が、－２０ｍＶ以下であり、

前記ゼータ電位$\zeta_{particle}$及び前記ゼータ電位ζ_{fiber}は、下記式（１）の関係を満たす、請求項１～６のいずれか１項に記載の水性樹脂組成物。

$$0.930 \leqq \zeta_{particle} / \zeta_{fiber} \leqq 1.600 \quad (1)$$

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の水性樹脂組成物を用いて作製された成形体。

[請求項9] 厚み３００μｍのフィルム形状とした場合の光線透過率が、波長４００ｎｍにおいて５０％以上であるとともに、波長６００ｎｍにおいて８５％以上である、請求項８に記載の成形体。

[請求項10] 樹脂粒子とナノファイバーとを含む成形体であって、

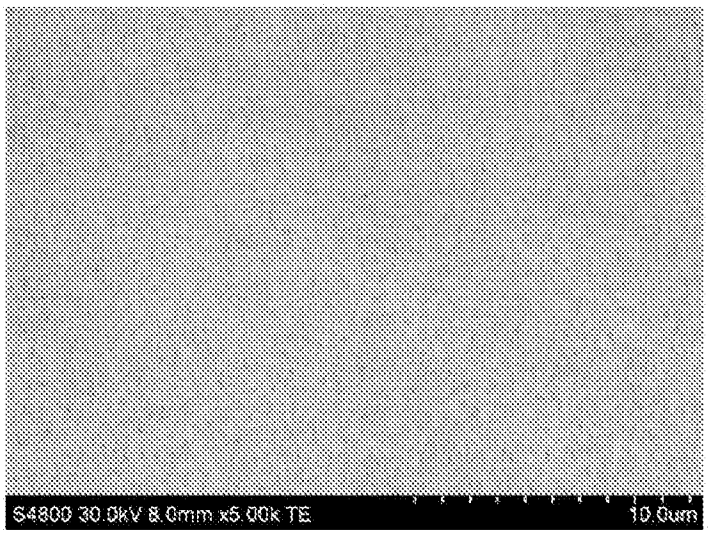
２５０μｍ^{2}の領域を走査型電子顕微鏡で観察したときに、１μｍ^{2}以上の前記ナノファイバーの凝集体が１個以下であり、

４μｍ^{2}の領域を走査型電子顕微鏡で観察したときに、前記ナノファイバー間の距離が１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下である、成形体。

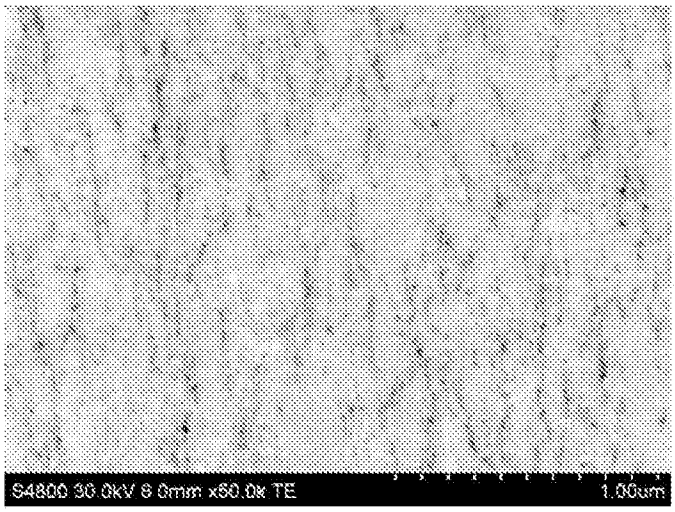
[図1]

FIG.1

(a)


S4800 30.0kV 8.0mm x5.00k TE
10.0um

(b)


S4800 30.0kV 8.0mm x50.0k TE
1.00um

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/025816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08K7/02(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)
Int.Cl. C08L101/00, C08K7/02

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

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

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

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 2017-43647 A (DKS CO., LTD.) 02 March 2017, claims, paragraphs [0046], [0050], [0052], examples (Family: none)	1-7 8-10
X A	JP 2017-43648 A (DKS CO., LTD.) 02 March 2017, claims, paragraphs [0041], [0045], [0047], examples (Family: none)	1-7 8-10

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 August 2018 (30.08.2018)	11 September 2018 (11.09.2018)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/025816

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-43750 A (DKS CO., LTD.) 02 March 2017, claims, paragraphs [0046], [0050], [0052], examples (Family: none)	1-7 8-10
X A	JP 2017-43571 A (DKS CO., LTD.) 02 March 2017, claims, paragraphs [0041], [0045], [0047], examples (Family: none)	1-7 8-10
X A	JP 2017-115047 A (DKS CO., LTD.) 29 June 2017, examples (Family: none)	10 1-9
A	JP 6-218878 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 August 1994, entire text & US 5306550 A, entire text & DE 4121085 A & FR 2663942 A	1-10
A	JP 2012-51991 A (NAGOYA UNIVERSITY) 15 March 2012, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2013-104045 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 30 May 2013, entire text, all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 5733761 B2 (DKS CO., LTD.) 10 June 2015, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2016-148044 A (DIC CORPORATION) 18 August 2016, entire text & US 2017/0051150 A1, entire text	1-10
A	JP 5976249 B1 (DKS CO., LTD.) 23 August 2016, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2016-188353 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04 November 2016, entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2017/006997 A1 (DKS CO., LTD.) 12 January 2017, entire text & KR 10-2018-0027441 A & CN 107849359 A	1-10
A	JP 2017-25283 A (DKS CO., LTD.) 02 February 2017, entire text (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２５８１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L101/00(2006.01)i, C08K7/02(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.　C08L101/00, C08K7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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 2017-43647 A（第一工業製薬株式会社）2017.03.02, 特許請求の範囲, ［００４６］, ［００５０］, ［００５２］, 実施例（ファミリーなし）	1-7 8-10
X A	JP 2017-43648 A（第一工業製薬株式会社）2017.03.02, 特許請求の範囲, ［００４１］, ［００４５］, ［００４７］, 実施例（ファミリーなし）	1-7 8-10

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．０８．２０１８	１１．０９．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	９１２１
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	藤井　勲 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７		

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 A	JP 2017-43750 A (第一工業製薬株式会社) 2017.03.02, 特許請求の範囲, ［００４６］, ［００５０］, ［００５２］, 実施例 (ファミリーなし)	1-7 8-10
X A	JP 2017-43571 A (第一工業製薬株式会社) 2017.03.02, 特許請求の範囲, ［００４１］, ［００４５］, ［００４７］, 実施例 (ファミリーなし)	1-7 8-10
X A	JP 2017-115047 A (第一工業製薬株式会社) 2017.06.29, 実施例 (ファミリーなし)	10 1-9
A	JP 6-218878 A (工業技術院長) 1994.08.09, 全文 & US 5306550 A, 全文 & DE 4121085 A & FR 2663942 A	1-10
A	JP 2012-51991 A (国立大学法人名古屋大学) 2012.03.15, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-104045 A (住友精化株式会社) 2013.05.30, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5733761 B2 (第一工業製薬株式会社) 2015.06.10, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2016-148044 A (ＤＩＣ株式会社) 2016.08.18, 全文 & US 2017/0051150 A1, 全文	1-10
A	JP 5976249 B1 (第一工業製薬株式会社) 2016.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2016-188353 A (三洋化成工業株式会社) 2016.11.04, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2017/006997 A1 (第一工業製薬株式会社) 2017.01.12, 全文 & KR 10-2018-0027441 A & CN 107849359 A	1-10
A	JP 2017-25283 A (第一工業製薬株式会社) 2017.02.02, 全文 (ファミリーなし)	1-10