(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
2020年3月12日(12.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/050346 A1

(51) 国際特許分類:
D21H 11/20 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08B 5/00 (2006.01) *C08L 1/08* (2006.01)
C08B 15/00 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) *D01F 2/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/034904

(22) 国際出願日： 2019年9月5日(05.09.2019)

(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 2018-166884 2018年9月6日(06.09.2018) JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (**OJI HOLDINGS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 趙 孟晨(**ZHAO Mengchen**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 轟 雄右(**TODOROKI Yusuke**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 野口 裕一(**NOGUCHI Yuichi**); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 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, 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)）

(54) Title: SOLID BODY, SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLID BODY

(54) 発明の名称： 固形状体、シート及び固形状体の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a solid body in which the survival rate of an organic solvent is low and surface smoothness is high. The present invention relates to a solid body containing fibrous cellulose that measures at least 1000 nm in fiber width and has an anionic group, and an organic onium ion as the counterion of the anionic group, wherein solid body has a water absorption rate of 500% or less, and a yellowness of 33 or less as measured by reflected light measurement in conformity with ASTM E313 for pellets produced under prescribed conditions.

(57) 要約：本発明は、有機溶媒の残存率が少なく、かつ表面平滑性の高い固形状体を提供することを課題とする。本発明は、繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンとを含む固形状体であって、固形状体の吸水率が５００％以下であり、かつ、所定条件で作製したペレットのＡＳＴＭ Ｅ３１３に準拠し、反射光測定により測定した黄色度が３３以下である、固形状体に関する。

WO 2020/050346 A1

明　細　書

発明の名称 ： 固形状体、シート及び固形状体の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、固形状体、シート及び固形状体の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、セルロース繊維は、衣料や吸収性物品、紙製品等に幅広く利用されている。セルロース繊維としては、繊維径が１０μｍ以上５０μｍ以下の繊維状セルロースに加えて、繊維径が１μｍ以下の微細繊維状セルロースも知られている。微細繊維状セルロースは、新たな素材として注目されており、その用途は多岐にわたる。例えば、微細繊維状セルロースを含むシートや樹脂複合体、増粘剤の開発が進められている。

[0003]　一般的に、微細繊維状セルロースは水系溶媒中に安定して分散するため、水分散液の状態で提供され、各種用途に使用されることが多い。一方で、微細繊維状セルロースを樹脂と混合して複合体等を製造する際には、微細繊維状セルロースを有機溶媒と混合して使用したいという要望もある。このような要望に応える技術として、有機溶媒を含む分散媒に微細繊維状セルロースを分散させた微細繊維状セルロース含有分散液を製造する技術が検討されている。

[0004]　例えば、特許文献１には、カルボキシ基を有する微細繊維状セルロースに界面活性剤を吸着させた微細繊維状セルロース複合体が開示されている。ここでは、水系溶媒中でセルロース繊維を微細化した後に、微細繊維状セルロースを凝集させ有機溶媒に分散させる方法や、有機溶媒中でセルロース繊維を微細化することで微細繊維状セルロースを得る方法が開示されている。

[0005]　ところで、微細繊維状セルロースを含む樹脂複合体においては、耐水性が要求されることがある。例えば、特許文献２には、アクリル樹脂またはメタクリル樹脂と、セルロースナノファイバーに炭化水素基がアミド結合を介して結合してなるセルロースナノファイバー複合体とを含有する樹脂組成物が

開示されている。ここでは、非吸水性のアクリル樹脂またはメタクリル樹脂を用いることで、樹脂組成物の吸水率を抑えることが検討されている。また、特許文献３には、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースと、ポリオール由来の単位及び含窒素化合物由来の単位を含む重合体とを有するシートが開示されており、吸水率を５０００％以下とすることが検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１１－１４０７３８号公報

特許文献2：特開２０１５－００７１９６号公報

特許文献3：特開２０１８－００９１１６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 微細繊維状セルロースを含む成形体等の固形状体を製造する方法としては、溶融混練法やキャスト法が知られている。また、微細繊維状セルロースを含む固形状体の製造方法としては、水系分散液を多量の有機溶媒中に射出することで固形状体を得る方法も知られている。しかしながら、これらの方法では、得られる固形状体中に有機溶媒が残存したり、得られる固形状体の表面平滑性が低い場合があった。

[0008] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、有機溶媒の残存率が少なく、かつ表面平滑性の高い固形状体を提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンを含む固形状体において、固形状体の吸水率と黄色度を所定値以下とすることにより、有機溶媒の残存率が少なく、かつ表面平滑性の高

い固形状体が得られることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0010] ［１］　繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンとを含む固形状体であって、

固形状体の吸水率が５００％以下であり、かつ、下記条件ａで作製したペレットのＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠し、反射光測定により測定した黄色度が３３．０以下である、固形状体；

（条件ａ）

固形状体を粉砕し粉末とした後、該粉末を坪量が３０００ｇ／m^2となるよう、面圧６００ＭＰａで１分間プレス成形し、黄色度測定用ペレットとする。

［２］　繊維状セルロースにおけるアニオン性基量が、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上である［１］に記載の固形状体。

［３］　固形分濃度が、８０質量％以上である［１］又は［２］に記載の固形状体。

［４］　有機オニウムイオンは、下記（ａ）及び（ｂ）から選択される少なくとも一方の条件を満たす［１］～［３］のいずれかに記載の固形状体；

（ａ）炭素数が５以上の炭化水素基を含む；

（ｂ）総炭素数が１７以上である。

［５］　有機オニウムイオンは、有機アンモニウムイオンである［１］～［４］のいずれかに記載の固形状体。

［６］　成形体である［１］～［５］のいずれかに記載の固形状体。

［７］　さらに樹脂を含む［１］～［６］のいずれかに記載の固形状体。

［８］　繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンとを含むシートであって、

シートの吸水率が５００％以下であり、かつ、下記式ｂで算出される膜厚

１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）が３５．０以下である、シート；

（式ｂ）

膜厚１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）＝シートの黄色度（ＹＩ）×１００（μｍ）／シートの膜厚（μｍ）

但し、上記式ｂにおいて、シートの黄色度（ＹＩ）は、ＪＩＳ　Ｋ　７３７３に準拠して、透過光測定により測定したシートの黄色度である。

［９］　繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンと、非水第１溶媒とを含む組成物を、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項（δｈ）が１２．０ＭＰａ$^{1/2}$以上である第２溶媒に接触させる工程を含む、固形状体の製造方法。

発明の効果

[0011]　本発明によれば、有機溶媒の残存率が少なく、かつ表面平滑性の高い固形状体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、リン酸基を有する繊維状セルロースに対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。

[図2]図２は、カルボキシ基を有する繊維状セルロースに対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013]　以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

[0014]（固形状体）

本発明は、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを含有する固形状体に関する。具体的には、本発明は、繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンとを含む固形状体に関する。そして、固形状体の吸水率

が５００％以下であり、かつ、下記条件ａで作製したペレットのＡＳＴＭＥ３１３に準拠し、反射光測定により測定した黄色度が３３．０以下である。

（条件ａ）

固形状体を粉砕し粉末とした後、該粉末を坪量が３０００ｇ／m^2となるよう、面圧６００ＭＰａで１分間プレス成形し、黄色度測定用ペレットとする。

[0015] 本発明の固形状体は、上記構成を有するものであるため、有機溶媒の残存率が少ない。有機溶媒の残存率は、例えば、固形状体を真空加熱した場合の重量減少率を指標とすることができ、固形状体を真空加熱した場合の重量減少率が小さい場合に、固形状体中の有機溶媒の残存率が低いと判定できる。本発明においては、固形状体における有機溶媒の残存率を低く抑えることができるため、固形状体の引火危険度を低くすることができ、安全性の高い固形状体を得ることができる。引火危険度とは、例えば、日本国の消防法に定める危険物第４類引火性液体の危険等級で判断することができる。例えば、トルエンは第４類第１石油類で特殊引火物についで危険性が高い。メタノールはアルコール類であり、トルエン対比で引火危険度が低い。なお、水は非危険物である。

[0016] 本発明の固形状体は、上記構成を有するものであるため、固形状体の表面平滑性が高い。具体的には、得られる固形状体においては、しわの発生が抑制されており、かつ割れや凹凸の発生も抑制されている。このように、本発明の固形状体においては、その表面性状も良好である。

[0017] 固形状体の吸水率は、以下の方法で測定される値である。まず、固形状体を２３℃、相対湿度５０％の条件で２４時間調湿し、調湿重量を測定する。次いで、調湿重量を測定した後の固形状体を、２４時間イオン交換水に浸漬し、表面に残る余分な水をふき取った後に、湿潤重量を測定する。そして、上記調湿重量、湿潤重量から、固形状体の吸水率（％）を下記式にしたがって算出する。

吸水率（％）＝１００×（湿潤重量－調湿重量）／調湿重量

[0018] 固形状体の吸水率は、５００％以下であればよく、２００％以下であることが好ましく、１００％以下であることがより好ましく、７０％以下であることがさらに好ましい。なお、固形状体の吸水率の下限値は０％であってもよい。固形状体の吸水率を上記範囲内とすることにより、有機溶媒の残存率が少ない固形状体を得ることができる。また、固形状体の吸水率を上記範囲内とすることにより、固形状体の表面平滑性をより効果的に高めることができる。さらに、固形状体の吸水率を上記範囲内とすることにより、固形状体の耐水性を高めることができる。

[0019] 本明細書において固形状体の黄色度は、上記条件ａで作製したペレットのＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠し、反射光測定により測定した黄色度である。具体的には、固形状体を粉砕し粉末とした後、該粉末を坪量が３０００ｇ／m^2となるよう、面圧６００ＭＰａで１分間プレス成形し、ペレットとする。このようにして得られたペレットが黄色度測定用ペレットとなる。黄色度測定用ペレットの黄色度は、ＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠して、反射光測定により測定される。黄色度は、分光測色計を用いて測定され、このような測定装置としては、例えば、Ｓｐｅｃｔｒｏｅｙｅ；Ｇｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ社製の分光測色計を用いることができる。

[0020] 固形状体のＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠し測定された黄色度（$ＹＩ_0$）は、３３．０以下であればよく、３０．０以下であることが好ましく、２７．０以下であることがより好ましく、２５．０以下であることがさらに好ましい。また、固形状体の黄色度（$ＹＩ_0$）の下限値は特に限定されるものではないが、例えば、０．１以上であることが好ましい。固形状体の黄色度を上記範囲内とすることにより、有機溶媒の残存率が少ない固形状体を得ることができる。また、固形状体の黄色度を上記範囲内とすることにより、固形状体の表面平滑性をより効果的に高めることができる。

[0021] なお、本発明は、繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオン

からなる固形状体に関するものであってもよい。本発明においては、このような固形状体であっても、上述した吸水率や黄色度が達成される。すなわち、本発明の固形状体は疎水性の樹脂等を含まない場合であっても、低吸水率かつ低黄色度が達成される。

[0022] 固形状体の吸水率や黄色度は、有機オニウムの種類、有機オニウムの含有量、繊維状セルロースのアニオン性基量、繊維状セルロースの繊維幅、固形状体の製造工程で使用する溶媒種等を適切にコントロールすることによって達成される。中でも、固形状体の吸水率や黄色度を達成するためには、製造方法として、溶媒射出法を採用することが好ましく、この場合、射出側溶媒と射出受側溶媒を適切に選択することが好ましい。

[0023] 本発明の固形状体の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、シート状、粉粒状、糸状等であることが好ましい。なお、固形状体はゲル状体であってもよい。中でも、固形状体は、シート状、ビーズ状（粉粒状）、フィラメント状（糸状）であることが好ましく、シート状であることが特に好ましい。固形状体がビーズ状である場合、ビーズの粒子径は、０．１ｍｍ以上１０ｍｍ以下であることが好ましい。また、固形状体がフィラメント状である場合、フィラメントの幅は０．１ｍｍ以上１０ｍｍ以下であることが好ましく、フィラメントの長さは１ｍｍ以上１００００ｍｍ以下であることが好ましい。

[0024] 固形状体の固形分濃度は、固形状体の全質量に対して、８０質量％以上であることが好ましく、８４質量％以上であることがより好ましく、８８質量％以上であることがさらに好ましい。なお、固形状体の固形分濃度は、１００質量％であってもよい。

[0025] なお、固形状体は水分を含んでいてもよく、固形状体が水分を含む場合、水分含有量は、固形状体の全質量に対して、２０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ましく、１０質量％以下であることがさらに好ましい。なお、固形状体中の水分含有量は、固形状体を水分計（エー・アンド・デイ社製、ＭＳ－７０）に２００ｍｇ載せ、１４０℃で

加熱することで測定することができる。測定された水分量から固形状体中の水分含有量を算出することができる。

[0026] 本発明の固形状体は成形体であることが好ましい。本明細書において成形体とは、所望の形状となるように成形された固形状体である。成形体としては、例えば、シート、ビーズ、フィラメント等を挙げることができる。中でも、成形体は、シート、ビーズ又はフィラメントであることが好ましく、シートであることが特に好ましい。

[0027] 本発明の固形状体は、シートであることが好ましい。すなわち、本発明は、繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンとを含むシートに関するものであってもよい。ここで、シートの吸水率は５００％以下であり、かつ、下記式ｂで算出される膜厚１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）は３５以下である。さらに、シートの吸水率は５００％以下であり、かつ、上記条件ａで作製したペレットのＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠し測定した黄色度（YI_0）が３３以下であることが好ましい。

（式ｂ）

膜厚１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）＝シートの黄色度（ＹＩ）×１００（μｍ）／シートの膜厚（μｍ）

但し、上記式ｂにおいて、シートの黄色度（ＹＩ）は、ＪＩＳ　Ｋ　７３７３に準拠して、透過光測定により測定したシートの黄色度である。シートの黄色度（ＹＩ）の測定装置としては、例えば、スガ試験機株式会社製のＣｏｌｏｕｒ　Ｃｕｔｅ　ｉを挙げることができる。

[0028] シートの吸水率は、５００％以下であればよく、２００％以下であることが好ましく、１００％以下であることがより好ましく、７０％以下であることがさらに好ましい。なお、シートの吸水率の下限値は０％であってもよい。シートの吸水率を上記範囲内とすることにより、有機溶媒の残存率が少なく、かつ表面平滑性の高いシートを得ることができる。また、シートの吸水率を上記範囲内とすることにより、シートの表面平滑性をより効果的に高め

ることができる。

[0029] シートの黄色度（YI_{100}）は、３５以下であればよく、３２以下であることが好ましく、２８以下であることがより好ましく、２４以下であることがさらに好ましい。また、シートの黄色度（YI_{100}）の下限値は特に限定されるものではないが、例えば、０．１以上であることが好ましい。シートの黄色度を上記範囲内とすることにより、有機溶媒の残存率が少ないシートを得ることができる。また、シートの吸水率を上記範囲内とすることにより、シートの表面平滑性をより効果的に高めることができる。

[0030] （繊維状セルロース）

本発明の固形状体は、繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースを含む。アニオン性基を有する繊維状セルロースの繊維幅は、１００ｎｍ以下であることが好ましく、８ｎｍ以下であることがより好ましい。なお、繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば電子顕微鏡観察などにより測定することが可能である。なお、本明細書において、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを微細繊維状セルロースと呼ぶこともある。

[0031] 繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば電子顕微鏡観察などにより測定することが可能である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば１０００ｎｍ以下である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば２ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましく、２ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることがより好ましく、２ｎｍ以上５０ｎｍ以下であることがさらに好ましく、２ｎｍ以上１０ｎｍ以下であることがとくに好ましい。繊維状セルロースの平均繊維幅を２ｎｍ以上とすることにより、セルロース分子として水に溶解することを抑制し、繊維状セルロースによる強度や剛性、寸法安定性の向上という効果をより発現しやすくすることができる。なお、繊維状セルロースは、たとえば単繊維状のセルロースである。

[0032] 繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば電子顕微鏡を用いて以下のようにして測定される。まず、濃度０．０５質量％以上０．１質量％以下の繊

維状セルロースの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてＴＥＭ観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のＳＥＭ像を観察してもよい。次いで、観察対象となる繊維の幅に応じて１０００倍、５０００倍、１００００倍あるいは５００００倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。但し、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

（１）観察画像内の任意箇所に一本の直線Ｘを引き、該直線Ｘに対し、２０本以上の繊維が交差する。

（２）同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Ｙを引き、該直線Ｙに対し、２０本以上の繊維が交差する。

上記条件を満足する観察画像に対し、直線Ｘ、直線Ｙと交差する繊維の幅を目視で読み取る。このようにして、少なくとも互いに重なっていない表面部分の観察画像を３組以上得る。次いで、各画像に対して、直線Ｘ、直線Ｙと交差する繊維の幅を読み取る。これにより、少なくとも２０本×２×３＝１２０本の繊維幅を読み取る。そして、読み取った繊維幅の平均値を、繊維状セルロースの平均繊維幅とする。

[0033] 繊維状セルロースの繊維長は、とくに限定されないが、たとえば０．１μｍ以上１０００μｍ以下であることが好ましく、０．１μｍ以上８００μｍ以下であることがより好ましく、０．１μｍ以上６００μｍ以下であることがさらに好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制できる。また、繊維状セルロースのスラリー粘度を適切な範囲とすることも可能となる。なお、繊維状セルロースの繊維長は、たとえばＴＥＭ、ＳＥＭ、ＡＦＭによる画像解析より求めることができる。

[0034] 繊維状セルロースはＩ型結晶構造を有していることが好ましい。ここで、繊維状セルロースがＩ型結晶構造を有することは、グラファイトで単色化したＣｕＫα（λ＝１．５４１８Å）を用いた広角Ｘ線回折写真より得られる

回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、２θ＝１４°以上１７°以下付近と２θ＝２２°以上２３°以下付近の２箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。微細繊維状セルロースに占めるＩ型結晶構造の割合は、たとえば３０％以上であることが好ましく、４０％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い。これにより、耐熱性と低線熱膨張率発現の点でさらに優れた性能が期待できる。結晶化度については、Ｘ線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求められる（Ｓｅａｇａｌら、Ｔｅｘｔｉｌｅ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｊｏｕｒｎａｌ、２９巻、７８６ページ、１９５９年）。

[0035] 繊維状セルロースの軸比（繊維長／繊維幅）は、とくに限定されないが、たとえば２０以上１００００以下であることが好ましく、５０以上１０００以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、微細繊維状セルロースを含有するシートを形成しやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば繊維状セルロースを水分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

[0036] 本実施形態における繊維状セルロースは、たとえば結晶領域と非結晶領域をともに有している。とくに、結晶領域と非結晶領域をともに有し、かつ軸比が高い微細繊維状セルロースは、後述する微細繊維状セルロースの製造方法により実現されるものである。

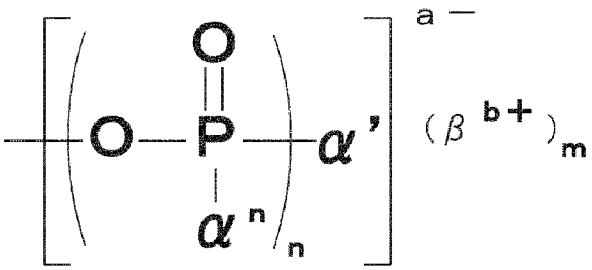
[0037] 繊維状セルロースはアニオン性基を有する。アニオン性基としては、たとえばリン酸基またはリン酸基に由来する置換基（単にリン酸基ということもある）、カルボキシ基またはカルボキシ基に由来する置換基（単にカルボキシ基ということもある）、およびスルホン基またはスルホン基に由来する置換基（単にスルホン基ということもある）から選択される少なくとも１種であることが好ましく、リン酸基およびカルボキシ基から選択される少なくとも１種であることがより好ましく、リン酸基であることがとくに好ましい。リン酸基は、カルボキシ基等と比較して、１分子あたりのアニオン性基数が多いため、より多くの有機オニウムイオンを対イオンとして有し得る。これ

により、固形状体の吸水率や黄色度を好ましい範囲に調整しやすくなるものと考えられる。

[0038] リン酸基又はリン酸基に由来する置換基は、たとえば下記式（１）で表される置換基であり、リンオキソ酸基またはリンオキソ酸に由来する置換基として一般化される。

リン酸基は、たとえばリン酸からヒドロキシ基を取り除いたものにあたる、２価の官能基である。具体的には－PO_3H_2で表される基である。リン酸基に由来する置換基には、リン酸基の塩、リン酸エステル基などの置換基が含まれる。なお、リン酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮合した基（たとえばピロリン酸基）として繊維状セルロースに含まれていてもよい。また、リン酸基は、たとえば、亜リン酸基（ホスホン酸基）であってもよく、リン酸基に由来する置換基は、亜リン酸基の塩、亜リン酸エステル基などであってもよい。

[0039] [化1]



（１）

[0040] 式（１）中、ａ、ｂ及びｎは自然数である（ただし、ａ＝ｂ×ｍである）。α^1，α^2，・・・，α^n及びα'のうちａ個がO^-であり、残りはＲ，ＯＲのいずれかである。なお、各αｎ及びα’の全てがO^-であっても構わない。Ｒは、各々、水素原子、飽和－直鎖状炭化水素基、飽和－分岐鎖状炭化水素基、飽和－環状炭化水素基、不飽和－直鎖状炭化水素基、不飽和－分岐鎖状炭化水素基、不飽和－環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。なお、β^{b+}の少なくとも一部は後述する有機オニウムイオンである。

[0041] 飽和－直鎖状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、又はｎ－ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和－分岐鎖状

炭化水素基としては、ｉ－プロピル基、又はｔ－ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和－環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和－直鎖状炭化水素基としては、ビニル基、又はアリル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和－分岐鎖状炭化水素基としては、ｉ－プロペニル基、又は３－ブテニル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和－環状炭化水素基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられるが、特に限定されない。芳香族基としては、フェニル基、又はナフチル基等が挙げられるが、特に限定されない。

[0042] また、Ｒにおける誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖又は側鎖に対し、カルボキシ基、ヒドロキシ基、又はアミノ基などの官能基のうち、少なくとも１種類が付加又は置換した状態の官能基が挙げられるが、特に限定されない。また、Ｒの主鎖を構成する炭素原子数は特に限定されないが、２０以下であることが好ましく、１０以下であることがより好ましい。Ｒの主鎖を構成する炭素原子数を上記範囲とすることにより、リン酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透を容易にし、微細セルロース繊維の収率を高めることもできる。

[0043] β^{b+}は有機物又は無機物からなる１価以上の陽イオンである。有機物からなる１価以上の陽イオンとしては、脂肪族アンモニウム、又は芳香族アンモニウムが挙げられ、β^{b+}の少なくとも一部は後述する有機オニウムイオンである。また、無機物からなる１価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、若しくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、若しくはマグネシウム等の２価金属の陽イオン、又は水素イオン等が挙げられるが、特に限定されない。これらは１種又は２種類以上を組み合わせて適用することもできる。有機物又は無機物からなる１価以上の陽イオンとしては、βを含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、又はカリウムのイオンが好ましいが、とくに限定されない。

[0044] 繊維状セルロースにおけるアニオン性基の導入量（アニオン性基量）は、

たとえば繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましく、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましく、１．００ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがとくに好ましい。また、繊維状セルロースにおけるアニオン性基の導入量は、たとえば繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり５．２０ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、３．６５ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、３．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好ましい。ここで、単位ｍｍｏｌ／ｇは、アニオン性基の対イオンが水素イオン（H^+）であるときの繊維状セルロースの質量１ｇあたりの置換基量を示す。アニオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、繊維状セルロースの安定性を高めることが可能となる。さらに、アニオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースが含み得る有機オニウムイオンの含有量を適切な範囲とすることができ、これにより、繊維状セルロースの有機溶媒に対する分散性を効果的に高めることができる。

[0045] 繊維状セルロースに対するアニオン性基の導入量は、たとえば伝導度滴定法により測定することができる。伝導度滴定法による測定では、得られた繊維状セルロースを含有するスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを加えながら伝導度の変化を求めることにより、導入量を測定する。

[0046] 図１は、リン酸基を有する繊維状セルロースに対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するリン酸基の導入量は、たとえば次のように測定される。まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら電気伝導度の変化を観察し、図１に示すような滴定曲線を得る。図１に示すように、最初は急激に電気伝導度が低下する（以下、「第１領域」という）。その後、わずかに伝導度が上昇を始める（以下、「第２領域」

という）。さらにその後、伝導度の増分が増加する（以下、「第３領域」という）。なお、第２領域と第３領域の境界点は、伝導度の２回微分値、すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。このように、滴定曲線には、３つの領域が現れる。このうち、第１領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の強酸性基量と等しく、第２領域で必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の弱酸性基量と等しくなる。リン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上弱酸性基が失われ、第１領域に必要としたアルカリ量と比較して第２領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、強酸性基量は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。このため、単にリン酸基導入量（またはリン酸基量）または置換基導入量（または置換基量）と言った場合は、強酸性基量のことを表す。したがって、上記で得られた滴定曲線の第１領域で必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を滴定対象スラリー中の固形分（ｇ）で除して得られる値が、リン酸基導入量（ｍｍｏｌ／ｇ）となる。

[0047] 図２は、カルボキシ基を有する繊維状セルロースに対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら電気伝導度の変化を観察し、図２に示すような滴定曲線を得る。滴定曲線は、図２に示すように、電気伝導度が減少した後、伝導度の増分（傾き）がほぼ一定となるまでの第１領域と、その後に伝導度の増分（傾き）が増加する第２領域に区分される。なお、第１領域、第２領域の境界点は、伝導度の２回微分値、すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。そして、滴定曲線の第１領域で必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を、滴定対象の微細繊維状セルロース含有スラリー中の固形分（ｇ）で除して得られる値が、カルボキシ基の導入量（ｍｍｏｌ／ｇ）

となる。

[0048] なお、上述のカルボキシ基導入量（ｍｍｏｌ／ｇ）は、カルボキシ基の対イオンが水素イオン（H^+）であるときの繊維状セルロースの質量１ｇあたりの置換基量（以降、カルボキシ基量（酸型）と呼ぶ）を示している。一方で、カルボキシ基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンＣに置換されている場合は、分母を当該陽イオンＣが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンＣが対イオンである繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（Ｃ型））を求めることができる。

すなわち、下記計算式によってカルボキシ基導入量を算出する。

カルボキシ基導入量（Ｃ型）＝カルボキシ基量（酸型）／[１＋（Ｗ－１）×（カルボキシ基量（酸型））／１０００]

Ｗ：陽イオンＣの１価あたりの式量（例えば、Ｎａは２３、ＡｌはＯ）

[0049] なお、滴定法による置換基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液の滴定間隔が短すぎる場合、本来より低い置換基量となることがあるため、適切な滴定間隔、例えば、０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を３０秒に５０μＬずつ滴定するなどが望ましい。

[0050] ＜微細繊維状セルロースの製造工程＞

＜繊維原料＞

微細繊維状セルロースは、セルロースを含む繊維原料から製造される。セルロースを含む繊維原料としては、とくに限定されないが、入手しやすく安価である点からパルプを用いることが好ましい。パルプとしては、たとえば木材パルプ、非木材パルプ、および脱墨パルプが挙げられる。木材パルプとしては、とくに限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）、針葉樹クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）、サルファイトパルプ（ＳＰ）、溶解パルプ（ＤＰ）、ソーダパルプ（ＡＰ）、未晒しクラフトパルプ（ＵＫＰ）および酸素漂白クラフトパルプ（ＯＫＰ）等の化学パルプ、セミケミカルパルプ（ＳＣＰ）およびケミグラウンドウッドパルプ（ＣＧＰ）等の半化学

パルプ、砕木パルプ（ＧＰ）およびサーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ、ＢＣＴＭＰ）等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、とくに限定されないが、たとえばコットンリンターおよびコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わらおよびバガス等の非木材系パルプが挙げられる。脱墨パルプとしては、とくに限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施態様のパルプは上記の１種を単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いてもよい。

上記パルプの中でも、入手のしやすさという観点からは、たとえば木材パルプおよび脱墨パルプが好ましい。また、木材パルプの中でも、セルロース比率が大きく解繊処理時の微細繊維状セルロースの収率が高い観点や、パルプ中のセルロースの分解が小さく軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる観点から、たとえば化学パルプがより好ましく、クラフトパルプ、サルファイトパルプがさらに好ましい。なお、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを用いると粘度が高くなる傾向がある。

[0051] セルロースを含む繊維原料としては、たとえばホヤ類に含まれるセルロースや、酢酸菌が生成するバクテリアセルロースを利用することもできる。また、セルロースを含む繊維原料に代えて、キチン、キトサンなどの直鎖型の含窒素多糖高分子が形成する繊維を用いることもできる。

[0052] ＜リン酸基導入工程＞

微細繊維状セルロースがリン酸基を有する場合、微細繊維状セルロースの製造工程は、リン酸基導入工程を含む。リン酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、リン酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも１種の化合物（以下、「化合物Ａ」ともいう）を、セルロースを含む繊維原料に作用させる工程である。この工程により、リン酸基導入繊維が得られることとなる。

[0053] 本実施形態に係るリン酸基導入工程では、セルロースを含む繊維原料と化合物Ａの反応を、尿素及びその誘導体から選択される少なくとも１種（以下、「化合物Ｂ」ともいう）の存在下で行ってもよい。一方で、化合物Ｂが存

在しない状態において、セルロースを含む繊維原料と化合物Ａの反応を行ってもよい。

[0054] 化合物Ａを化合物Ｂとの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態、湿潤状態またはスラリー状の繊維原料に対して、化合物Ａと化合物Ｂを混合する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料を用いることが好ましく、特に乾燥状態の繊維原料を用いることが好ましい。繊維原料の形態は、とくに限定されないが、たとえば綿状や薄いシート状であることが好ましい。化合物Ａおよび化合物Ｂは、それぞれ粉末状または溶媒に溶解させた溶液状または融点以上まで加熱して溶融させた状態で繊維原料に添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、溶媒に溶解させた溶液状、特に水溶液の状態で添加することが好ましい。また、化合物Ａと化合物Ｂは繊維原料に対して同時に添加してもよく、別々に添加してもよく、混合物として添加してもよい。化合物Ａと化合物Ｂの添加方法としては、とくに限定されないが、化合物Ａと化合物Ｂが溶液状の場合は、繊維原料を溶液内に浸漬し吸液させたのちに取り出してもよいし、繊維原料に溶液を滴下してもよい。また、必要量の化合物Ａと化合物Ｂを繊維原料に添加してもよいし、過剰量の化合物Ａと化合物Ｂをそれぞれ繊維原料に添加した後に、圧搾や濾過によって余剰の化合物Ａと化合物Ｂを除去してもよい。

[0055] 本実施態様で使用する化合物Ａとしては、リン原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物が挙げられ、具体的には、リン酸もしくはその塩、亜リン酸もしくはその塩、脱水縮合リン酸もしくはその塩、無水リン酸（五酸化二リン）などが挙げられるが、特に限定されない。リン酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば１００％リン酸（正リン酸）や８５％リン酸を使用することができる。亜リン酸としては、たとえば９９％亜リン酸（ホスホン酸）が挙げられる。脱水縮合リン酸は、リン酸が脱水反応により２分子以上縮合したものであり、例えばピロリン酸、ポリリン酸等を挙げることができる。リン酸塩、亜リン酸塩、脱水縮合リン

酸塩としては、リン酸、亜リン酸または脱水縮合リン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。これらのうち、リン酸基の導入の効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、またはリン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、またはリン酸二水素アンモニウムがより好ましい。

[0056] 繊維原料に対する化合物Ａの添加量は、特に限定されないが、たとえば化合物Ａの添加量をリン原子量に換算した場合において、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量が０．５質量％以上１００質量％以下となることが好ましく、１質量％以上５０質量％以下となることがより好ましく、２質量％以上３０質量％以下となることがさらに好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。一方で、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記上限値以下とすることにより、収率向上の効果とコストのバランスをとることができる。

[0057] 本実施態様で使用する化合物Ｂは、上述のとおり尿素及びその誘導体から選択される少なくとも１種である。化合物Ｂとしては、たとえば尿素、ビウレット、１－フェニル尿素、１－ベンジル尿素、１－メチル尿素、および１－エチル尿素などが挙げられる。

反応の均一性を向上させる観点から、化合物Ｂは水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性をさらに向上させる観点からは、化合物Ａと化合物Ｂの両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。

[0058] 繊維原料（絶乾質量）に対する化合物Ｂの添加量は、とくに限定されないが、たとえば１質量％以上５００質量％以下であることが好ましく、１０質量％以上４００質量％以下であることがより好ましく、１００質量％以上３５０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0059] セルロースを含む繊維原料と化合物Ａの反応においては、化合物Ｂの他に、たとえばアミド類またはアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、たとえばホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、たとえばメチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、特にトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

[0060] リン酸基導入工程においては、繊維原料に化合物Ａ等を添加又は混合した後、当該繊維原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リン酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、たとえば５０℃以上３００℃以下であることが好ましく、１００℃以上２５０℃以下であることがより好ましく、１３０℃以上２００℃以下であることがさらに好ましい。また、加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば撹拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置を用いることができる。

[0061] 本実施形態に係る加熱処理においては、たとえば薄いシート状の繊維原料に化合物Ａを含浸等の方法により添加した後、加熱する方法や、ニーダー等で繊維原料と化合物Ａを混練又は撹拌しながら加熱する方法を採用することができる。これにより、繊維原料における化合物Ａの濃度ムラを抑制して、繊維原料に含まれるセルロース繊維表面へより均一にリン酸基を導入することが可能となる。これは、乾燥に伴い水分子が繊維原料表面に移動する際、溶存する化合物Ａが表面張力によって水分子に引き付けられ、同様に繊維原料表面に移動してしまう（すなわち、化合物Ａの濃度ムラを生じてしまう）ことを抑制できることに起因するものと考えられる。

[0062] また、加熱処理に用いる加熱装置は、たとえばスラリーが保持する水分、及び化合物Ａと繊維原料中のセルロース等が含む水酸基等との脱水縮合（リン酸エステル化）反応に伴って生じる水分、を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましい。このような加熱装置としては、例えば送風方式のオーブン等が挙げられる。装置系内の水分を常に排出することにより、リン酸エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもできる。このため、軸比の高い微細繊維状セルロースを得ることが可能となる。

[0063] 加熱処理の時間は、たとえば繊維原料から実質的に水分が除かれてから１秒以上３００分以下であることが好ましく、１秒以上１０００秒以下であることがより好ましく、１０秒以上８００秒以下であることがさらに好ましい。本実施形態では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、リン酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

[0064] リン酸基導入工程は、少なくとも１回行えば良いが、２回以上繰り返して行うこともできる。２回以上のリン酸基導入工程を行うことにより、繊維原料に対して多くのリン酸基を導入することができる。本実施形態においては、好ましい態様の一例として、リン酸基導入工程を２回行う場合が挙げられる。

[0065] 繊維原料に対するリン酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましく、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましく、１．００ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがとくに好ましい。また、繊維原料に対するリン酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり５．２０ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、３．６５ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、３．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好ましい。リン酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。さらに、リン酸基の導入量を上記範囲内

とすることにより、繊維状セルロースが含み得る有機オニウムイオンの含有量を適切な範囲とすることができ、これにより、繊維状セルロースの有機溶媒に対する分散性を効果的に高めることができる。

[0066] ＜カルボキシ基導入工程＞

微細繊維状セルロースがカルボキシ基を有する場合、微細繊維状セルロースの製造工程は、カルボキシ基導入工程を含む。カルボキシ基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、オゾン酸化やフェントン法による酸化、ＴＥＭＰＯ酸化処理などの酸化処理やカルボン酸由来の基を有する化合物もしくはその誘導体、またはカルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物もしくはその誘導体によって処理することにより行われる。

[0067] カルボン酸由来の基を有する化合物としては、特に限定されないが、たとえばマレイン酸、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、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。また、カルボン酸由来の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、たとえばカルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシ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、たとえばマレイミド、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。

[0068] カルボン酸由来の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、たとえば無水マレイン酸、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。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、特に限定されないが、たと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、アルキル基、フェニル基等の置換基により置換されたものが挙げられる。

[0069] カルボキシ基導入工程において、ＴＥＭＰＯ酸化処理を行う場合には、た

とえばその処理をｐＨが６以上８以下の条件で行うことが好ましい。このような処理は、中性ＴＥＭＰＯ酸化処理ともいう。中性ＴＥＭＰＯ酸化処理は、例えばリン酸ナトリウム緩衝液（ｐＨ＝６．８）に、繊維原料としてパルプと、触媒としてＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル）等のニトロキシラジカル、犠牲試薬として次亜塩素酸ナトリウムを添加することで行うことができる。さらに亜塩素酸ナトリウムを共存させることによって、酸化の過程で発生するアルデヒドを、効率的にカルボキシ基まで酸化することができる。

[0070] また、ＴＥＭＰＯ酸化処理は、その処理をｐＨが１０以上１１以下の条件で行ってもよい。このような処理は、アルカリＴＥＭＰＯ酸化処理ともいう。アルカリＴＥＭＰＯ酸化処理は、たとえば繊維原料としてのパルプに対し、触媒としてＴＥＭＰＯ等のニトロキシラジカルと、共触媒として臭化ナトリウムと、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより行うことができる。

[0071] 繊維原料に対するカルボキシ基の導入量は、置換基の種類によっても変わるが、たとえばＴＥＭＰＯ酸化によりカルボキシ基を導入する場合、微細繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがより好ましく、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがさらに好ましく、０．９０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることがとくに好ましい。また、２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、２．２０ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、２．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好ましい。その他、置換基がカルボキシメチル基である場合、微細繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり５．８ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。さらに、カルボキシ基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースが含み得る有機オニウムイオンの含有量を適切な範囲とすることができ、これにより、繊維状セルロースの有機溶媒に対する分散性を効果的に高めることができる。

[0072] ＜洗浄工程＞

本実施形態における微細繊維状セルロースの製造方法においては、必要に応じてアニオン性基導入繊維に対して洗浄工程を行うことができる。洗浄工程は、たとえば水や有機溶媒によりアニオン性基導入繊維を洗浄することにより行われる。また、洗浄工程は後述する各工程の後に行われてもよく、各洗浄工程において実施される洗浄回数は、とくに限定されない。

[0073] ＜アルカリ処理工程＞

微細繊維状セルロースを製造する場合、アニオン性基導入工程と、後述する解繊処理工程との間に、繊維原料に対してアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法としては、特に限定されないが、例えばアルカリ溶液中に、アニオン性基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

[0074] アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。本実施形態においては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムをアルカリ化合物として用いることが好ましい。また、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水または有機溶媒のいずれであってもよい。中でも、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水、またはアルコールに例示される極性有機溶媒などを含む極性溶媒であることが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であることがより好ましい。アルカリ溶液としては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液が好ましい。

[0075] アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば５℃以上８０℃以下であることが好ましく、１０℃以上６０℃以下であることがより好ましい。アルカリ処理工程におけるアニオン性基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば５分以上３０分以下であることが好ましく、１０分以上２０分以下であることがより好ましい。アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえばアニオン性基導入繊維の絶対乾燥質量に対して１００質量％以上１０００００質量％以下であることが好ましく、１０００質量％以上１

０００００質量%以下であることがより好ましい。

[0076] アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の使用量を減らすために、アニオン性基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、アニオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄してもよい。アルカリ処理工程の後であって解繊処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行ったアニオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

[0077] ＜酸処理工程＞

微細繊維状セルロースを製造する場合、アニオン性基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、繊維原料に対して酸処理を行ってもよい。例えば、アニオン性基導入工程、酸処理、アルカリ処理及び解繊処理をこの順で行ってもよい。

[0078] 酸処理の方法としては、特に限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中に繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、特に限定されないが、たとえば１０質量%以下であることが好ましく、５質量%以下であることがより好ましい。また、使用する酸性液のｐＨは、特に限定されないが、たとえば０以上４以下であることが好ましく、１以上３以下であることがより好ましい。酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸または硫酸を用いることがとくに好ましい。

[0079] 酸処理における酸溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば５℃以上１００℃以下が好ましく、２０℃以上９０℃以下がより好ましい。酸処理における酸溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば５分以上１２

０分以下が好ましく、１０分以上６０分以下がより好ましい。酸処理における酸溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえば繊維原料の絶対乾燥質量に対して１００質量％以上１０００００質量％以下であることが好ましく、１０００質量％以上１００００質量％以下であることがより好ましい。

[0080] ＜解繊処理＞

アニオン性基導入繊維を解繊処理工程で解繊処理することにより、微細繊維状セルロースが得られる。解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、特に限定されないが、たとえば高速解繊機、グラインダー（石臼型粉砕機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉砕機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモミキサー、超音波分散機、またはビーターなどを使用することができる。上記解繊処理装置の中でも、粉砕メディアの影響が少なく、コンタミネーションのおそれが少ない高速解繊機、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザーを用いるのがより好ましい。

[0081] 解繊処理工程においては、たとえばアニオン性基導入繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、および極性有機溶媒などの有機溶媒から選択される１種または２種以上を使用することができる。極性有機溶媒としては、とくに限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン性極性溶媒等が好ましい。アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）等が挙げられる。エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル

エーテル等が挙げられる。エステル類としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）等が挙げられる。

[0082] 解繊処理時の微細繊維状セルロースの固形分濃度は適宜設定できる。また、アニオン性基導入繊維を分散媒に分散させて得たスラリー中には、例えば水素結合性のある尿素などのアニオン性基導入繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

[0083] （有機オニウムイオン）

本発明の固形状体は、繊維状セルロースが有するアニオン性基の対イオンとして、有機オニウムイオンを含む。本発明においては、少なくとも一部の有機オニウムイオンは、繊維状セルロースの対イオンとして存在しているが、固形状体中には、遊離した有機オニウムイオンが存在していてもよい。なお、有機オニウムイオンは、繊維状セルロースと共有結合を形成するものではない。

[0084] 有機オニウムイオンは、下記（ａ）及び（ｂ）から選択される少なくとも一方の条件を満たすものであることが好ましい。

（ａ）炭素数が５以上の炭化水素基を含む。

（ｂ）総炭素数が１７以上である。

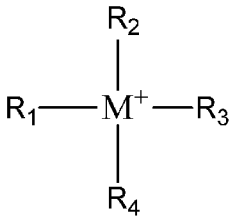
すなわち、繊維状セルロースは、炭素数が５以上の炭化水素基を含む有機オニウムイオン、及び総炭素数が１７以上の有機オニウムイオンから選択される少なくとも一方を、アニオン性基の対イオンとして含むことが好ましい。有機オニウムイオンを、上記（ａ）及び（ｂ）から選択される少なくとも一方の条件を満たすものとすることにより、有機溶媒に対する繊維状セルロースの分散性をより効果的に高めることができる。

[0085] 炭素数が５以上の炭化水素基は、炭素数が５以上のアルキル基又は炭素数が５以上のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が６以上のアルキル基又は炭素数が６以上のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数が

７以上のアルキル基又は炭素数が７以上のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素数が１０以上のアルキル基又は炭素数が１０以上のアルキレン基であることが特に好ましい。中でも、有機オニウムイオンは炭素数が５以上のアルキル基を有するものであることが好ましく、炭素数が５以上のアルキル基を含み、かつ総炭素数が１７以上の有機オニウムイオンであることがより好ましい。

[0086] 有機オニウムイオンは、下記一般式（Ａ）で表される有機オニウムイオンであることが好ましい。

[0087] [化2]



一般式（Ａ）

[0088] 上記一般式（Ａ）中、Ｍは窒素原子又はリン原子であることが好ましく、R_1～R_4は、それぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。但し、R_1～R_4の少なくとも１つは、炭素数が５以上の有機基であるか、R_1～R_4の炭素数の合計が１７以上であることが好ましい。

中でも、Ｍは、窒素原子であることが好ましい。すなわち、有機オニウムイオンは有機アンモニウムイオンであることが好ましい。また、R_1～R_4の少なくとも１つは、炭素数が５以上のアルキル基であり、かつR_1～R_4の炭素数の合計が１７以上であることが好ましい。

[0089] このような有機オニウムイオンとしては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、オクチルジメチルエチルアンモニウム、ラウリルジメチルエチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、メチルトリ－ｎ－オクチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、ｎ－オクチルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、ヘキサデシルアンモニウム、

ステアリルアンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチルドデシルアンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチルテトラデシルアンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチルヘキサデシルアンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｎ－オクタデシルアンモニウム、ジヘキシルアンモニウム、ジ（２－エチルヘキシル）アンモニウム、ジ－ｎ－オクチルアンモニウム、ジデシルアンモニウム、ジドデシルアンモニウム、ジデシルメチルアンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジドデシルメチルアンモニウム、ポリオキシエチレンドデシルアンモニウム、アルキルジメチルベンジルアンモニウム、ジ－ｎ－アルキルジメチルアンモニウム、ベヘニルトリメチルアンモニウム、テトラフェニルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、アセトニルトリフェニルホスホニウム、アリルトリフェニルホスホニウム、アミルトリフェニルホスホニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ジフェニルプロピルホスホニウム、トリフェニルホスホニウム、トリシクロヘキシルホスホニウム、トリ－ｎ－オクチルホスホニウム等を挙げることができる。なお、アルキルジメチルベンジルアンモニウム、ジ－ｎ－アルキルジメチルアンモニウムにおけるアルキル基として、炭素数が８以上１８以下の直鎖アルキル基が挙げられる。

[0090] なお、一般式（Ａ）に示した通り、有機オニウムイオンの中心元素は合計４つの基または水素と結合している。上述した有機オニウムイオンの名称で、結合している基が４つ未満である場合、残りは水素原子が結合して有機オニウムイオンを形成している。例えば、Ｎ，Ｎ－ジドデシルメチルアンモニウムであれば、名称からドデシル基が２つ、メチル基が１つ結合していると判断できる。この場合、残りの１つには水素が結合し、有機オニウムイオンを形成している。

[0091] 有機オニウムがＯ原子を含む場合、Ｏ原子に対するＣ原子の質量比率（Ｃ／Ｏ比）は大きいほど好ましく、例えば、Ｃ／Ｏ＞５であることが好ましい。Ｃ／Ｏ比を５よりも大きくすることにより、繊維状セルロース含有スラリーに、有機オニウムイオンまたは、中和により有機オニウムイオンを形成する化合物を添加した際に、繊維状セルロース濃縮物が得られやすくなる。

[0092] 有機オニウムイオンの分子量は、２０００以下であることが好ましく、１８００以下であることがより好ましい。有機オニウムイオンの分子量を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースのハンドリング性を高めることができる。また、有機オニウムイオンの分子量を上記範囲内とすることにより、固形状体における繊維状セルロースの含有率が低下してしまうことを抑制できる。

[0093] 有機オニウムイオンの含有量は、固形状体の全質量に対して１．０質量％以上であることが好ましく、１．５質量％以上であることがより好ましく、２．０質量％以上であることがさらに好ましい。また、有機オニウムイオンの含有量は固形状体の全質量に対して９０質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましい。

[0094] また、固形状体における有機オニウムイオンの含有量は、繊維状セルロース中に含まれるアニオン性基量に対して、０．５倍モル量から２倍モル量であることが好ましいが、特に限定されない。なお、有機オニウムイオンの含有量は、有機オニウムイオンに典型的に含まれる原子を追跡することで測定することができる。具体的には、有機オニウムイオンがアンモニウムイオンの場合は窒素原子を、有機オニウムイオンがホスホニウムイオンの場合はリン原子の量を測定する。なお、繊維状セルロースが有機オニウムイオン以外に、窒素原子やリン原子を含む場合は、有機オニウムイオンのみを抽出する方法、例えば、酸による抽出操作などを行ってから、目的の原子の量を測定すれば良い。

[0095] 有機オニウムイオンは、上述したとおり、疎水性を発揮するイオンであることが好ましい。すなわち、本発明における繊維状セルロースは、有機オニウムイオンを有することにより疎水性を発揮し、その結果、固形状体の吸水率を所望の範囲とすることが容易となる。

[0096] （任意成分）

本発明の固形状体は、さらに樹脂を含むものであってもよい。本発明の固形状体が樹脂を含むものであっても、固形状体の吸水率は５００％以下であ

り、かつ、上記条件ａで作製したペレットのＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠し、反射光測定により測定した黄色度は３３．０以下となる。

[0097]　樹脂の種類は特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を挙げることができる。

[0098]　樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、塩素系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、アルコール系樹脂、セルロース誘導体、これらの樹脂の前駆体を挙げることができる。なお、セルロース誘導体としては、たとえば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどを挙げることができる。

[0099]　本発明の固形状体は、樹脂として、樹脂の前駆体を含んでいてもよい。樹脂の前駆体の種類は特に限定されるものではないが、たとえば、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の前駆体を挙げることができる。熱可塑性樹脂の前駆体とは、熱可塑性樹脂を製造するために使用されるモノマーや分子量が比較的低いオリゴマーを意味する。また、熱硬化性樹脂の前駆体とは、光、熱、硬化剤の作用によって重合反応または架橋反応を起こして熱硬化性樹脂を形成しうるモノマーや分子量が比較的低いオリゴマーを意味する。

[0100]　本発明の固形状体は、樹脂として、上述した樹脂種とは別にさらに水溶性高分子を含んでいてもよい。水溶性高分子としては、たとえば、合成水溶性高分子（例えば、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、メタクリル酸アルキル・アクリル酸コポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、イソプレングリコール、ヘキシレングリコール、１，３－ブチレングリコール、ポリアクリルアミドなど）、増粘多糖類（例えば、キサンタンガム、グアーガム、タマリンドガム、カラギーナン、ローカストビーンガム、クインスシード、アルギン酸、プルラン、カラギーナ

ン、ペクチンなど）、カチオン化デンプン、生デンプン、酸化デンプン、エーテル化デンプン、エステル化デンプン、アミロース等のデンプン類、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン等のグリセリン類等、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸の金属塩等を挙げることができる。

[0101] 固形状体中に含まれる樹脂の含有量は、固形状体中に含まれる固形分の全質量に対して、４０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることがさらに好ましい。また、固形状体中に含まれる樹脂の含有量は、固形状体中に含まれる固形分の全質量に対して、１質量％以上であってもよい。なお、樹脂は固形状体中に実質的に含有されなくてもよい。樹脂が実質的に含まれない状態とは、固形状体中に含まれる固形分の全質量に対する樹脂の含有量が、１質量％未満の場合をいう。

[0102] 固形状体は、さらに他の任意成分を含有していてもよい。任意成分としては、例えば吸湿剤を挙げることができる。吸湿剤としては、例えば、シリカゲル、ゼオライト、アルミナ、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール水溶性酢酸セルロース、ポリエチレングリコール、セピオライト、酸化カルシウム、ケイソウ土、活性炭、活性白土、ホワイトカーボン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、吸水性ポリマー等が挙げられる。

[0103] さらに、任意成分としては、界面活性剤、有機イオン、カップリング剤、無機層状化合物、無機化合物、レベリング剤、防腐剤、消泡剤、有機系粒子、潤滑剤、帯電防止剤、紫外線防御剤、染料、顔料、安定剤、磁性粉、配向促進剤、可塑剤、分散剤、架橋剤等を挙げることができる。

[0104] 固形状体中に含まれる任意成分の含有量は、固形状体中に含まれる固形分の全質量に対して、４０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0105] なお、固形状体における有機溶媒の含有量は、固形状体中に含まれる固形分の全質量に対して、４．５質量％以下であることが好ましく、２質量％以

下であることがより好ましく、１質量％以下であることがさらに好ましい。なお、固形状体における有機溶媒の含有量は、固形状体中に含まれる固形分の全質量に対して、０質量％であってもよい。このように、本発明の固形状体においては、有機溶媒の含有量が少ないことが好ましく、これにより、引火危険度を低減することができる。

[0106] （固形状体の製造方法）

固形状体の製造方法は、繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンと、非水第１溶媒とを含む組成物を、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項（δｈ）が１２．０ＭＰａ$^{1/2}$以上である第２溶媒に接触させる工程を含むことが好ましい。このように、本発明の固形状体の製造方法は、第２溶媒接触工程を含むことが好ましく、これにより、固形状体の吸水率と黄色度を所望の範囲内とすることが容易となる。

[0107] 繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンと、非水第１溶媒とを含む組成物は、微細繊維状セルロース含有スラリーに、有機オニウムイオンまたは、中和により有機オニウムイオンを形成する化合物を添加し、微細繊維状セルロース濃縮物を得る工程と、得られた微細繊維状セルロース濃縮物を非水第１溶媒に分散させて組成物を得る工程とを含むことが好ましい。なお、微細繊維状セルロース濃縮物を得る工程では、有機オニウムイオンは、有機オニウムイオンを含有した溶液として添加することが好ましく、有機オニウムイオンを含有した水溶液として添加することがより好ましい。

[0108] 有機オニウムイオンを含有した水溶液は、通常、有機オニウムイオンと、対イオン（アニオン）を含んでいる。有機オニウムイオンの水溶液を調製する際、有機オニウムイオンと、対応する対イオンが既に塩を形成している場合は、そのまま水に溶解させればよい。有機オニウムイオンの水溶液を調製する際、有機オニウムイオンと、対応する対イオンが既に塩を形成している場合は、水又は熱水に溶解することが好ましい。

[0109] また、有機オニウムイオンは、例えば、ドデシルアミンなどのように、酸によって中和されて始めて生成する場合もある。この場合、有機オニウムイオンは、中和により有機オニウムイオンを形成する化合物と酸との反応により得られる。この場合、中和に使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や乳酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸等の有機酸が挙げられる。濃縮物を得る工程では、中和により有機オニウムを形成する化合物を繊維状セルロース含有スラリーに直接加え、繊維状セルロースが含むアニオン性基を対イオンとして、有機オニウムイオン化させても良い。

[0110] 濃縮物を得る工程における有機オニウムイオンの添加量は、繊維状セルロースの全質量に対し、２質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、５０質量％以上であることがさらに好ましく、１００質量％以上であることが特に好ましい。なお、有機オニウムイオンの添加量は、繊維状セルロースの全質量に対し、１０００質量％以下であることが好ましい。

また、添加する有機オニウムイオンのモル数は、繊維状セルロースが含むアニオン性基の量（モル数）に価数を乗じた値の０．２倍以上であることが好ましく、０．５倍以上であることがより好ましく、１．０倍以上であることがさらに好ましい。なお、添加する有機オニウムイオンのモル数は、繊維状セルロースが含むアニオン性基の量（モル数）に価数を乗じた値の１０倍以下であることが好ましい。

[0111] 有機オニウムイオンを添加し、撹拌を行うと、繊維状セルロース含有スラリー中に凝集物が生じる。この凝集物は、対イオンとして有機オニウムイオンを有する繊維状セルロースが凝集したものである。凝集物が生じた繊維状セルロース含有スラリーを減圧濾過することで、繊維状セルロース濃縮物を回収することができる。

[0112] 得られた繊維状セルロース濃縮物は、イオン交換水で洗浄してもよい。繊維状セルロース濃縮物をイオン交換水で繰り返し洗うことで、繊維状セルロース濃縮物に含まれる余剰な有機オニウムイオン等を除去することができる

。

[0113] 得られた繊維状セルロース濃縮物中のＰ原子の含有量に対するＮ原子の含有量の比（Ｎ／Ｐの値）は１．２よりも大きいことが好ましく、２．０よりも大きいことがより好ましい。また、得られた繊維状セルロース濃縮物中のＰ原子の含有量に対するＮ原子の含有量の比（Ｎ／Ｐの値）は５．０以下であることが好ましい。なお、繊維状セルロース濃縮物中のＰ原子の含有量とＮ原子の含有量は適宜元素分析により算出することができる。元素分析としては、例えば、適当な前処理の後に微量窒素分析やモリブデンブルー法などを行うことができる。なお、繊維状セルロース濃縮物以外の組成物が、Ｐ原子、Ｎ原子を含む場合は、当該組成物と繊維状セルロース濃縮物を適当な方法で分離した後に元素分析を行ってもよい。

[0114] 得られた繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることがさらに好ましい。また、繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は、９９．５質量％以下であることが好ましい。なお、繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度が所望の範囲となるように、繊維状セルロース濃縮物を乾燥する工程を設けてもよい。

[0115] 得られた微細繊維状セルロース濃縮物を非水第１溶媒に分散させて組成物を得る工程は、微細繊維状セルロース濃縮物の再分散工程である。ここで、非水第１溶媒は、水ではない溶媒であることが好ましい。具体的には、非水第１溶媒は有機溶媒であることが好ましく、このような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）、１－ブタノール、ｍ－クレゾール、グリセリン、酢酸、ピリジン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、酢酸エチル、アニリン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、ｐ－キシレン、ジエチルエーテルクロロホルム等を挙げることができる。また、これ

ら有機溶媒を２種類以上混合してなる混合溶媒を用いてもよい。中でも、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、トルエン、メタノールは好ましく用いられる。

[0116] 非水第１溶媒の２５℃における比誘電率は、６０以下であることが好ましく、５０以下であることがより好ましい。本発明で用いられる微細繊維状セルロースは、比誘電率の低い非水第１溶媒中においても優れた分散性を発揮することができるため、非水第１溶媒の２５℃における比誘電率は、４０以下であってもよく、３０以下であってもよく、２０以下であってもよい。

[0117] 非水第１溶媒のハンセン溶解度パラメータ(Ｈａｎｓｅｎ ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ ｐａｒａｍｅｔｅｒ，ＨＳＰ値)のδｐは、５ＭＰａ$^{1/2}$以上２０ＭＰａ$^{1/2}$以下であることが好ましく、１０ＭＰａ$^{1/2}$以上１９ＭＰａ$^{1/2}$以下であることがより好ましく、１２ＭＰａ$^{1/2}$以上１８ＭＰａ$^{1/2}$以下であることがさらに好ましい。また、ＨＳＰ値の水素結合項であるδｈは、５ＭＰａ$^{1/2}$以上４０ＭＰａ$^{1/2}$以下であることが好ましく、５ＭＰａ$^{1/2}$以上３０ＭＰａ$^{1/2}$以下であることがより好ましく、５ＭＰａ$^{1/2}$以上２０ＭＰａ$^{1/2}$以下であることがさらに好ましい。また、δｐが０ＭＰａ$^{1/2}$以上４ＭＰａ$^{1/2}$以下の範囲であり、δｈが０ＭＰａ$^{1/2}$以上６ＭＰａ$^{1/2}$以下の範囲であることを同時に満たすことも好ましい。

[0118] 微細繊維状セルロース濃縮物を非水第１溶媒に分散させる際に用いる分散装置としては、たとえば上記解繊処理において記載した解繊処理装置と同様のものを使用することができる。また、超音波処理を施すことで微細繊維状セルロース濃縮物を有機溶媒中に分散させてもよい。

[0119] 固形状体の製造工程は、組成物を得る工程で得られた組成物を、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項（δｈ）が１２．０ＭＰａ$^{1/2}$以上である第２溶媒に接触させる工程を含むことが好ましい。ハンセン溶解度パラメータの水素結合項（δｈ）が１２．０ＭＰａ$^{1/2}$以上である第２溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）、１－ブタノール、ｍ－クレゾール、グリセリン、酢酸等

を挙げることができる。また、これら溶媒を２種類以上混合してなる混合溶媒を用いてもよい。中でも、第２溶媒は、水及びメタノールから選択される少なくとも１種であることが好ましく、水であることがより好ましい。

[0120] 固形状体の製造方法において用いる非水第１溶媒と第２溶媒は、互いに相溶することが好ましい。また、非水第１溶媒と第２溶媒のハンセン溶解度パラメータの水素結合項（δｈ）の差は、１５ＭＰａ$^{1/2}$以上であることが好ましく、２０ＭＰａ$^{1/2}$以上であることがより好ましく、２５ＭＰａ$^{1/2}$以上であることがさらに好ましい。

[0121] 第２溶媒の２５℃における比誘電率は、１８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、６０以上であることがさらに好ましい。また、第２溶媒のハンセン溶解度パラメータ(Ｈａｎｓｅｎ ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ ｐａｒａｍｅｔｅｒ，ＨＳＰ値)のδｐは、５ＭＰａ$^{1/2}$以上２０ＭＰａ$^{1/2}$以下であることが好ましく、１０ＭＰａ$^{1/2}$以上２０ＭＰａ$^{1/2}$以下であることがより好ましい。また、ＨＳＰ値の水素結合項であるδｈは、１２ＭＰａ$^{1/2}$以上であることが好ましく、２０ＭＰａ$^{1/2}$以上であることがより好ましく、４０ＭＰａ$^{1/2}$以上であることがさらに好ましい。

[0122] 組成物を第２溶媒に接触させる工程では、組成物を第２溶媒中に浸漬させる工程であることが好ましい。この場合、組成物を第２溶媒中に射出したり、滴下したりすることで、組成物を第２溶媒中に浸漬させてもよい。例えば、固形状体がフィラメント状であれば、組成物を第２溶媒中に糸状に射出する工程を含むことが好ましく、固形状体がビーズ状であれば、組成物を第２溶媒中に滴下する工程を含むことが好ましい。また、固形状体がシート状である場合、組成物を第２溶媒中にシート状に射出してもよく、シート成形型において形成したシート前駆体を第２溶媒中に浸漬してもよい。なお、シート前駆体を第２溶媒中に浸漬する場合、シート成形型ごと第２溶媒中に浸漬してもよい。

[0123] 組成物を第２溶媒に接触させる工程では、組成物の全容量に対して４０倍以上の容量の第２溶媒に接触させることが好ましい。すなわち、組成物を第

２溶媒雰囲気下に存在させることが好ましい。また、必要に応じて、第２溶媒を交換したり、循環させたりしてもよい。

[0124] 組成物を第２溶媒に接触させることで、非水第１溶媒が取り除かれて固形状体が形成される。固形状体の製造工程では、組成物を第２溶媒に接触させる工程の後に、該工程で得られた固形状体をさらに第２溶媒中に一定時間以上浸漬させる工程を含むことが好ましい。この場合、固形状体を第２溶媒中に１時間以上浸漬することが好ましく、５時間以上浸漬することがより好ましく、８時間以上浸漬することがさらに好ましい。なお、浸漬時間の上限は特に限定されるものではないが、例えば、１００時間以内であることが好ましい。

[0125] 固形状体を第２溶媒から分離した後には、固形状体を乾燥する工程を設けることが好ましい。乾燥温度は、３０℃以上であることが好ましく、４０℃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い。また、乾燥温度は２００℃以下であることが好ましい。また、乾燥時間は、１分以上１００時間以下であることが好ましい。なお、固形状体を第２溶媒から分離する際には、濾過や遠心分離等を行うことで固形状体を分離してもよい。

[0126] （繊維状セルロース含有組成物）

本発明は、上述した工程を経て得られた固形状体を再度有機溶媒に分散させることで得られる繊維状セルロース含有組成物に関するものであってもよい。繊維状セルロース含有組成物は、さらに樹脂を含むものであってもよい。本発明の固形状体は、有機溶媒及び樹脂との相溶性に優れた繊維状セルロースを用いているため、繊維状セルロース含有組成物から形成される樹脂複合体は、優れた強度を有し、さらに寸法安定性にも優れている。加えて、繊維状セルロース含有組成物から形成される樹脂複合体は透明性にも優れている。

[0127] 繊維状セルロース含有組成物から形成される樹脂複合体は、シートあってもよく、この場合、シートの成形方法は、上述した繊維状セルロース含有組

成物を基材上に塗工する工程を含むことが好ましい。塗工工程で用いる基材の材質は、とくに限定されないが、組成物に対する濡れ性が高いものの方が乾燥時のシートの収縮等を抑制することができて良いが、乾燥後に形成されたシートが容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂製のフィルムや板または金属製のフィルムや板が好ましいが、とくに限定されない。たとえばアクリル、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂のフィルムや板、アルミ、亜鉛、銅、鉄板の金属のフィルムや板、および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレスのフィルムや板、真ちゅうのフィルムや板等を用いることができる。

[0128] 塗工工程において、組成物の粘度が低く、基材上で展開してしまう場合には、所定の厚みおよび坪量のシートを得るため、基材上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠としては、とくに限定されないが、たとえば乾燥後に付着するシートの端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。このような観点から、樹脂板または金属板を成形したものがより好ましい。本実施形態においては、たとえばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリプロピレン板、ポリカーボネート板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜鉛板、銅板、鉄板等の金属板、およびこれらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を成形したものを用いることができる。

[0129] 組成物を基材に塗工する塗工機としては、とくに限定されないが、たとえばロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。被膜（シート）の厚みをより均一にできることから、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターがとくに好ましい。

[0130] 組成物を基材へ塗工する際の液状組成物の温度および雰囲気温度は、特に限定されないが、たとえば５℃以上８０℃以下であることが好ましく、１０℃以上６０℃以下であることがより好ましく、１５℃以上５０℃以下である

ことがさらに好ましく、２０℃以上４０℃以下であることが特に好ましい。

[0131] 塗工工程においては、シートの仕上がり坪量が好ましくは１０ｇ／m^2以上１００ｇ／m^2以下となるように、より好ましくは２０ｇ／m^2以上６０ｇ／m^2以下となるように、組成物を基材に塗工することが好ましい。坪量が上記範囲内となるように塗工することで、より強度に優れたシートが得られる。

[0132] 塗工工程は、基材上に塗工した組成物を乾燥させる工程を含む。組成物を乾燥させる工程は、とくに限定されないが、たとえば非接触の乾燥方法、もしくはシートを拘束しながら乾燥する方法、またはこれらの組み合わせにより行われる。非接触の乾燥方法としては、とくに限定されないが、たとえば熱風、赤外線、遠赤外線もしくは近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、または真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線または近赤外線による乾燥は、とくに限定されないが、たとえば赤外線装置、遠赤外線装置または近赤外線装置を用いて行うことができる。加熱乾燥法における加熱温度は、とくに限定されないが、たとえば２０℃以上１５０℃以下とすることが好ましく、２５℃以上１０５℃以下とすることがより好ましい。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができる。また、加熱温度を上記上限値以下であれば、加熱に要するコストの抑制および繊維状セルロースの熱による変色の抑制を実現できる。

[0133] （用途）

本発明の固形状体の用途は、特に限定されないが、補強材、内装材、外装材、包装用資材、電子材料、光学材料、音響材料、プロセス材料、輸送機器の部材、電子機器の部材、電気化学素子の部材等の用途に適している。

[0134] 本発明の固形状体がフィラメントである場合は、ロープ、釣り糸、医療用縫合糸などに使用することができる。また、樹脂やゴム、セメントなどに添加し、補強材として使用することができる。また、フィラメントをランダムに積層させることで不織布を形成してもよい。フィラメントを利用した不織

布は、フィルター、電池用セパレータ、ネット、内装材、外装材、包装材、衣料材料、医療材料等の用途に適している。本発明の固形状体がビーズである場合は、吸着剤、研磨剤のほか、樹脂や溶剤に添加して、インキ、塗料、成形体、フィルム、コーティング剤等として使用することができる。

[0135] 本発明の固形状体がシートである場合は、各種のディスプレイ装置、各種の太陽電池、等の光透過性基板の用途に適している。また、電子機器の基板、電気化学素子用セパレータ、家電の部材、各種の乗り物や建物の窓材、内装材、外装材、包装用資材等の用途にも適している。さらに、シートそのものを補強材として使う用途にも適している。

実施例

[0136] 以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は以下の実施例により限定されるものではない。

[0137] ＜製造例１＞

〔微細繊維状セルロース分散液Ａの製造〕

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分９３質量％、坪量２０８ｇ／m^2シート状、離解してＪＩＳ　Ｐ　８１２１に準じて測定されるカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）が７００ｍｌ）を使用した。

[0138] この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ１００質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム４５質量部、尿素１２０質量部、水１５０質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを１６５℃の熱風乾燥機で２００秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸化パルプ１を得た。

[0139] 次いで、得られたリン酸化パルプ１に対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、１００ｇ（絶乾質量）のリン酸化パルプ１に対して１０Ｌのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう撹拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が１００μＳ／ｃｍ以下となった時点で、洗浄終点とした。

[0140] 洗浄後のリン酸化パルプ１に対して、さらに上記リン酸化処理、上記洗浄処理をこの順に１回ずつ行った。

[0141] 次いで、洗浄後のリン酸化パルプ１に対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプ１を１０Ｌのイオン交換水で希釈した後、撹拌しながら１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、ｐＨが１２以上１３以下のリン酸化パルプスラリー１を得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリー１を脱水して、中和処理が施されたリン酸化パルプ１を得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプ１に対して、上記洗浄処理を行った。

[0142] これにより得られたリン酸化パルプ１に対しＦＴ－ＩＲを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、１２３０ｃｍ$^{-1}$付近にリン酸基に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。

[0143] また、得られたリン酸化パルプ１を供試して、Ｘ線回折装置にて分析を行ったところ、２θ＝１４°以上１７°以下付近と２θ＝２２°以上２３°以下付近の２箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースＩ型結晶を有していることが確認された。

[0144] 得られたリン酸化パルプ１にイオン交換水を添加し、固形分濃度が２質量％のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で２００ＭＰａの圧力にて６回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液Ａを得た。

[0145] Ｘ線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースＩ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を、透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、３～５ｎｍであった。なお、後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は、２．００ｍｍｏｌ／ｇだった。

[0146] ＜製造例２＞

〔微細繊維状セルロース分散液Ｂの製造〕

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分９３質量％、坪量２０８ｇ／m^2シート状、離解してＪＩＳ　Ｐ　８１２１に準じて測定されるカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）が７００ｍｌ）を使用した。この原料パルプに対してＴＥＭＰＯ酸化処理を次のようにして行った。

[0147] まず、乾燥質量１００質量部相当の上記原料パルプと、ＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル）１．６質量部と、臭化ナトリウム１０質量部を、水１００００質量部に分散させた。次いで、１３質量％の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、１．０ｇのパルプに対して１０ｍｍｏｌになるように加えて反応を開始した。反応中は０．５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨを１０以上１０．５以下に保ち、ｐＨに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

[0148] 次いで、得られたＴＥＭＰＯ酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、ＴＥＭＰＯ酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、５０００質量部のイオン交換水を注ぎ、撹拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が１００μＳ／ｃｍ以下となった時点で、洗浄終点とした。

[0149] また、得られたＴＥＭＰＯ酸化パルプを供試して、Ｘ線回折装置にて分析を行ったところ、２θ＝１４°以上１７°以下付近と２θ＝２２°以上２３°以下付近の２箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースＩ型結晶を有していることが確認された。

[0150] 得られたＴＥＭＰＯ酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が２質量％のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で２００ＭＰａの圧力にて６回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液Ｂを得た。

[0151] Ｘ線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースＩ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を、透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、３～５ｎｍであった。なお、後述する測定方法で測定されるカルボキシ基量は、１．８０ｍｍｏｌ／ｇだった。

[0152] ＜製造例３＞

〔微細繊維状セルロース分散液Ｃの製造〕

リン酸二水素アンモニウムの代わりに亜リン酸（ホスホン酸）３３質量部を用いた以外は、製造例１と同様に操作を行い、リン酸化パルプ２を得た。

[0153] 次いで、得られたリン酸化パルプ２に対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、１００ｇ（絶乾質量）のリン酸化パルプ２に対して１０Ｌのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう撹拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が１００μＳ／ｃｍ以下となった時点で、洗浄終点とした。

[0154] 次いで、洗浄後のリン酸化パルプ２に対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプ２を１０Ｌのイオン交換水で希釈した後、撹拌しながら１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、ｐＨが１２以上１３以下のリン酸化パルプスラリー２を得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリー２を脱水して、中和処理が施されたリン酸化パルプ２を得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプ２に対して、上記洗浄処理を行った。

[0155] これにより得られたリン酸化パルプ２に対しＦＴ－ＩＲを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、１２１０ｃｍ$^{-1}$付近に亜リン酸基の互変異性体であるホスホン酸基のＰ＝Ｏに基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基（ホスホン酸基）が付加されていることが確認された。

[0156] また、得られたリン酸化パルプ２を供試して、Ｘ線回折装置にて分析を行ったところ、２θ＝１４°以上１７°以下付近と２θ＝２２°以上２３°以下付近の２箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースＩ型結晶を有していることが確認された。

[0157] 得られたリン酸化パルプ２にイオン交換水を添加し、固形分濃度が２質量％のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で２００ＭＰａの圧力にて６回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液Ｃを得た。

[0158] 得られたリン酸化パルプ２の後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は１．５０ｍｍｏｌ／ｇだった。なお、弱酸性基量は、０．１３ｍｍｏｌ／ｇであった。

[0159] ＜製造例４＞

〔微細繊維状セルロース分散液Ｄの製造〕

製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａを、強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット１０２４；オルガノ株式会社、コンディショング済）が充填され、先端に目開き９０μｍのメッシュが配備されたカラムに、ポンプで圧入する操作を繰返し、微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンを水素イオン（H^+）へと変換した。この操作により２．０質量％の酸型微細繊維状セルロース分散液を得た。得られた酸型微細繊維状セルロース分散液１００ｇに５５％のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液３．１０ｇを添加した後、ディスパーザーで２４時間撹拌処理を行い、微細繊維状セルロース分散液Ｄを得た。

[0160] ＜実施例１＞

〔微細繊維状セルロース濃縮物の製造〕

２．４３質量％のＮ，Ｎ－ジドデシルメチルアミン水溶液１００ｇに０．６０ｇの乳酸を添加して事前に中和した後、製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａ　１００ｇに添加し５分間撹拌処理を行ったところ、微細繊維状セルロース分散液中に凝集物が生じた。凝集物が生じた微細繊維状セルロース分散液を減圧濾過することにより、微細繊維状セルロース凝集物を得た。得られた微細繊維状セルロース凝集物をイオン交換水で繰り返し洗うことで、微細繊維状セルロース凝集物に含まれる余剰なＮ，Ｎ－ジドデシルメチルアミン、乳酸及び溶出したイオン等を除去した。得られた微細繊維状セルロース凝集物を３０℃、相対湿度４０％の条件下で乾燥し、微細繊維状セルロース濃縮物を得た。

微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるリン酸基の対イオンは、Ｎ，Ｎ－ジドデシルメチルアンモニウム（ＤＤＭＡ$^+$）となっていた。得られた微細繊

維状セルロース濃縮物の固形分濃度は９５質量％であった。

[0161] 〔微細繊維状セルロース濃縮物の再分散〕

微細繊維状セルロース濃縮物に、微細繊維状セルロースの含有量が２．０質量％となるようＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）（第１溶媒）を添加した。その後、超音波処理装置（ヒールシャー製、ＵＰ４００Ｓ）を用いて超音波処理を１０分間行い、微細繊維状セルロース再分散スラリーを得た。

[0162] 〔微細繊維状セルロース含有フィラメントの製造〕

微細繊維状セルロース再分散スラリーをシリンジ（ニードル径；φ１．５ｍｍ）に充填した後、ニードル先端部をイオン交換水（第２溶媒）で満たした凝固槽中に入れた状態で、充填物を１０ｇ／分でイオン交換水中に射出し、凝固槽中に微細繊維状セルロース射出物を形成した。凝固槽中のイオン交換水を３０分おきに交換する操作を３回繰り返した後、微細繊維状セルロース射出物をさらに１２時間イオン交換水に浸漬させた。浸漬後の微細繊維状セルロース射出物を凝固槽から取り出し、ホットプレート上で７０℃、３０分乾燥させた後、温度を１２０℃に上げてさらに２時間乾燥させ、微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0163] ＜実施例２＞

製造例２で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｂを、微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた。１．３２質量％のＮ，Ｎ－ジドデシルメチルアミン水溶液１００ｇに０．３２ｇの乳酸を添加して中和した後に微細繊維状セルロース分散液Ｂに添加した以外は、実施例１と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セルロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるカルボキシ基の対イオンは、Ｎ，Ｎ－ジドデシルメチルアンモニウム（$DDMA^+$）となっていた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形

分濃度は９１質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（ＹI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0164] ＜実施例３＞

製造例３で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｃを、微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた。１．２０質量％のＮ，Ｎ－ジドデシルメチルアミン水溶液１００ｇに０．３０ｇの乳酸を添加して中和した後に微細繊維状セルロース分散液Ｃに添加した以外は、実施例１と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セルロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるカルボキシ基の対イオンは、Ｎ，Ｎ－ジドデシルメチルアンモニウム（ＤＤＭＡ$^+$）となっていた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は９１質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（ＹI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0165] ＜実施例４＞

１．８３質量％のポリオキシエチレンドデシルアミン（オキシエチレン残基の個数は２）水溶液１００ｇをＮ，Ｎ－ジドデシルメチルアミン水溶液の代わりに用い、第１溶媒としてジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）の代わりに用いた以外は、実施例１と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セルロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるリン酸基の対イオンは、ポリオキシエチレンドデシルアンモニウムイオン（ＰＯＥＤＡ$^+$）となっていた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は９２質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（ＹI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0166] ＜実施例５＞

製造例２で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｂを、微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた。乳酸で事前中和した０．９９質量％のポリオキシエチレンドデシルアミン（オキシエチレン残基の個数は２）水溶液１００ｇを微細繊維状セルロース分散液Ｂに添加した以外は、実施例４と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セルロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるカルボキシ基の対イオンは、ポリオキシエチレンドデシルアンモニウムイオン（ＰＯＥＤＡ$^{+}$）となっていた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は９０質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（ＹI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0167] ＜実施例６＞

２．３３質量％のアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド水溶液（アルキル鎖の炭素原子数は８～１８個）１００ｇを、乳酸で中和したＮ，Ｎ－ジドデシルメチルアミン水溶液の代わりに用い、第１溶媒としてメタノールをＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）の代わりに用いた以外は、実施例１と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セルロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるリン酸基の対イオンは、アルキルジメチルベンジルアンモニウム（ＡＤＭＢＡ$^{+}$）となっていた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は８４質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（ＹI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0168] ＜実施例７＞

製造例２で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｂを、微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた。２７質量％のアルキルジメチルベンジルアンモニウム水溶液１００ｇを微細繊維状セルロース分散液Ｂに添加した以外は、実施例６と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セル

ロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるカルボキシ基の対イオンは、アルキルジメチルベンジルアンモニウム（ＡＤＭＢＡ$^{+}$）となっていた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は８１質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（Ｙ$Ｉ_{0}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0169] ＜実施例８＞

３．８６質量％のジ－ｎ－アルキルジメチルアンモニウムクロリド水溶液（アルキル鎖の炭素原子数は１６個又は１８個）１００ｇを、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド水溶液の代わりに用い、第１溶媒としてトルエンをメタノールの代わりに用い、第２溶媒としてメタノールをイオン交換水の代わりに用いた以外は、実施例６と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セルロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるリン酸基の対イオンは、ジ－ｎ－アルキルジメチルアンモニウム（ＤＡＤＭＡ$^{+}$）となっていた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は９１質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（Ｙ$Ｉ_{0}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0170] ＜実施例９＞

製造例２で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｂを、微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた。２．１０質量％のジ－ｎ－アルキルジメチルアンモニウムクロリド水溶液１００ｇを微細繊維状セルロース分散液Ｂに添加した以外は、実施例８と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物、微細繊維状セルロース再分散スラリー、および微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。微細繊維状セルロース濃縮物に含まれるカルボキシ基の対イオンは、ジ－ｎ－アルキルジメチルアンモニウム（ＤＡＤＭＡ$^{+}$）となって

いた。得られた微細繊維状セルロース濃縮物の固形分濃度は８９質量％であった。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0171] ＜比較例１＞

製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａを、微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用い、第２溶媒としてエタノールをイオン交換水の代わりに用いた以外は実施例１と同様にして、微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0172] ＜比較例２＞

製造例４で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｄを、微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用い、第２溶媒としてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）をエタノールの代わりに用いた以外は比較例１と同様にして、微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0173] ＜比較例３＞

製造例２で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｂを、微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた以外は比較例１と同様にして、微細繊維状セルロース含有フィラメントを得た。得られた微細繊維状セルロース含有フィラメントの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0174] ＜実施例１０＞

実施例１と同様にして得た微細繊維状セルロース再分散スラリーをシリンジ（ニードル径；φ１．５ｍｍ）に充填した後、イオン交換水（第２溶媒）で満たした凝固槽に２ｇ／分で滴下し、凝固槽中に微細繊維状セルロース射

出物を形成した。凝固槽中のイオン交換水を３０分おきに交換する操作を３回繰り返した後、微細繊維状セルロース射出物をさらに１２時間イオン交換水に浸漬させた。浸漬後の微細繊維状セルロース射出物を凝固槽から取り出し、ホットプレート上で７０℃、３０分乾燥させた後、温度を１２０℃に上げてさらに２時間乾燥させ、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0175] ＜実施例１１＞

実施例２で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0176] ＜実施例１２＞

実施例３で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0177] ＜実施例１３＞

実施例４で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（YI_0）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0178] ＜実施例１４＞

実施例５で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施

例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0179] ＜実施例１５＞

実施例６で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0180] ＜実施例１６＞

実施例７で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0181] ＜実施例１７＞

実施例８で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用い、第２溶媒としてメタノールをイオン交換水の代わりに用いた以外は、実施例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0182] ＜実施例１８＞

実施例９で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例８で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１７と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0183] ＜比較例４＞

製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａを、実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用い、第２溶媒としてエタノールをイオン交換水の代わりに用いた以外は実施例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0184] ＜比較例５＞

製造例４で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｄを、製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用い、第２溶媒としてテトラヒドロフランをエタノールの代わりに用いた以外は比較例４と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0185] ＜比較例６＞

製造例２で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｂを、製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた以外は比較例４と同様にして、微細繊維状セルロース含有ビーズを得た。得られた微細繊維状セルロース含有ビーズの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0186] ＜実施例１９＞

実施例１と同様にして得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを坪量８０ｇ／ｍ^{2}となるようガラスシャーレに流涎し、ガラスシャーレごとイオン交換水（第２溶媒）で満たした凝固槽に静かに浸漬させた。凝固槽中のイオン交換水を３０分おきに交換する操作を３回繰り返した後、さらに１２時間イオン交換水に浸漬させた後、含水微細繊維状セルロース含有シートを得た。含水微細繊維状セルロースを凝固槽から取り出し、ホットプレート上で７０℃、３０分乾燥させた後、温度を１２０℃に上げてさらに２時間乾燥さ

せ、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_{0}$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0187] ＜実施例２０＞

実施例２で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_{0}$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0188] ＜実施例２１＞

実施例３で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_{0}$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0189] ＜実施例２２＞

実施例４で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_{0}$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0190] ＜実施例２３＞

実施例５で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微

細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0191] ＜実施例２４＞

実施例６で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0192] ＜実施例２５＞

実施例７で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0193] ＜実施例２６＞

実施例８で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用い、第２溶媒としてメタノールをイオン交換水の代わりに用いた以外は、実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0194] ＜実施例２７＞

実施例９で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例８で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、実施例２６と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微

細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0195] ＜比較例７＞

製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａを、実施例１で得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用い、第２溶媒としてエタノールをイオン交換水の代わりに用いた以外は実施例１９と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0196] ＜比較例８＞

製造例４で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｄを、製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用い、第２溶媒としてテトラヒドロフランをエタノールの代わりに用いた以外は比較例７と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0197] ＜比較例９＞

製造例２で得られた微細繊維状セルロース分散液Ｂを、製造例１で得られた微細繊維状セルロース分散液Ａの代わりに用いた以外は比較例７と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0198] ＜比較例１０＞

実施例１と同様にして得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを坪量８０ｇ／ｍ^{2}となるようガラスシャーレに流涎し、ホットプレート上で１２０℃、６時間キャスト乾燥させ、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_0$）、黄色

度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0199] ＜比較例１１＞

実施例２と同様にして得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを実施例１と同様にして得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーの代わりに用いた以外は、比較例１０と同様にして、微細繊維状セルロース含有シートを得た。得られた微細繊維状セルロース含有シートの吸水率、黄色度（ＹＩ$_{0}$）、黄色度（ＹＩ$_{100}$）、表面平滑性、および真空加熱後の重量減少率を後述の方法により測定、評価した。

[0200] ＜評価＞

〔リン酸基量の測定〕

微細繊維状セルロースのリン酸基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液をイオン交換水で含有量が０．２質量％となるように希釈して作製した繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記繊維状セルロース含有スラリーに体積で１／１０の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット１０２４；オルガノ株式会社、コンディショング済）を加え、１時間振とう処理を行った後、目開き９０μｍのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、０．１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を、３０秒に１回、５０μＬずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測することにより行った。リン酸基量（ｍｍｏｌ／ｇ）は、計測結果のうち図１に示す第１領域に相当する領域において必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を、滴定対象スラリー中の固形分（ｇ）で除して算出した。

[0201] 〔カルボキシ基量の測定〕

微細繊維状セルロースのカルボキシ基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液をイオン交換水で含有量が０．２質量％となるように希釈して作製した繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記繊維状セルロース含有スラリーに体積で１／１０の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット１０２４；オルガノ株式会社、コンディショング済）を加え、１時間振とう処理を行った後、目開き９０μｍのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、０．１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を３０秒に１回、５０μＬずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測することにより行った。カルボキシ基量（ｍｍｏｌ／ｇ）は、計測結果のうち図２に示す第１領域に相当する領域において必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を、滴定対象スラリー中の固形分（ｇ）で除して算出した。

[0202]〔固形状体の吸水率の測定〕

固形状体（フィラメント、ビーズ、シート）を２３℃、相対湿度５０％の条件で２４時間調湿し、調湿重量を測定した。次いで、調湿重量を測定した後の固形状体を、２４時間イオン交換水に浸漬し、表面に残る余分な水をふき取った後に、湿潤重量を測定した。上記調湿重量、湿潤重量から、固形状体の吸水率（％）を下記式にしたがって算出した。

吸水率（％）＝１００×（湿潤重量－調湿重量）／調湿重量

[0203]〔固形状体の黄色度（YI_0）の測定〕

固形状体をラボミルサー（ＩＦＭ－８００；岩谷産業株式会社）を用いて５分間粉砕し、粉末状とした。得られた粉末を坪量が３０００ｇ／m^2となるよう、錠剤成形圧縮機（ＢＲＥ－３０；前川試験機製作所）を用いて面圧６００ＭＰａで１分間プレス成形し、黄色度測定用ペレットを得た。得られた

ペレットの黄色度を分光測色計（Ｓｐｅｃｔｒｏｅｙｅ；Ｇｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ社）を用いてＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠して、反射光測定により測定した。

[0204]〔シートの黄色度YI_{100}の算出〕

ＪＩＳ　Ｋ　７３７３に準拠し、Ｃｏｌｏｕｒ　Ｃｕｔｅ　ｉ（スガ試験機株式会社製）を用いて、実施例１９～２７及び比較例７～１１で得られた微細繊維状セルロース含有シートの黄色度（ＹＩ）を、透過光測定により測定した。次いで、下記の換算式を用いて、膜厚１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）を算出した。

膜厚１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）＝シートの黄色度（ＹＩ）×（１００（μｍ））／（シートの膜厚（μｍ））

なお、シートの膜厚は、定圧厚さ測定器（ＰＧ－０２；テクロック社）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　６７８３に準拠して測定した。

[0205]〔固形状体の表面平滑性の評価〕

固形状体の表面平滑性を下記のように、目視で評価した。

○：しわ、割れ、凹凸がない。

×：しわ、割れ、凹凸がある。

[0206]〔固形状体の真空加熱後の重量減少率の測定〕

固形状体を２３℃、相対湿度０％の条件で７２時間調湿し、調湿重量を測定した。次いで、調湿重量を測定した後の固形状体を、１００℃で３時間真空加熱を行った後、加熱後重量を測定した。上記調湿重量、加熱後重量から、重量減少率を算出した。

重量減少率（％）＝１００×（調湿重量－加熱後重量）／調湿重量

[0207]

[表1]

	セルロースの アニオン性基	アニオン性基の対イオンの種類	固形状体作製手法	第1溶媒	第2溶媒	吸水率(%)	固形状体の 黄色度(YI_0)	表面平滑性	真空加熱後の 重量減少率(%)
実施例1	リン酸基	N,N-ｼﾞﾄﾞﾃﾞｼﾙ　ﾒﾁﾙ　ｱﾝﾓﾆｳﾑ	第二溶媒接触法	NMP	水	3.1	15.9	○	0.2
実施例2	カルボキシ基					15.4	27.0	○	0.4
実施例3	(亜)リン酸基					11.2	18.3	○	0.3
実施例4	リン酸基	ﾎﾟﾘｵｷｼｴﾁﾚﾝ　ﾄﾞﾃﾞｼﾙ　ｱﾝﾓﾆｳﾑ		DMSO		18.9	10.2	○	0.4
実施例5	カルボキシ基					37.0	28.7	○	0.6
実施例6	リン酸基	ｱﾙｷﾙｼﾞﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ		メタノール		56.0	7.3	○	0.1
実施例7	カルボキシ基					61.1	10.4	○	0.1
実施例8	リン酸基	ｼﾞ-n-ｱﾙｷﾙｼﾞﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ		トルエン	メタノール	31.4	8.5	○	0.1
実施例9	カルボキシ基					36.2	10.0	○	0.2
比較例1	リン酸基	ﾅﾄﾘｳﾑ		水	エタノール	6788	22.2	×	0.2
比較例2		ﾃﾄﾗﾌﾞﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ			テトラヒドロフラン	＞10000	23.4	×	0.3
比較例3	カルボキシ基	ﾅﾄﾘｳﾑ			エタノール	8624	16.5	×	0.3

[0208] [表2]

	セルロースの アニオン性基	アニオン性基の対イオンの種類	固形状体作製手法	第1溶媒	第2溶媒	吸水率(%)	固形状体の 黄色度(YI_0)	表面平滑性	真空加熱後の 重量減少率(%)
実施例10	リン酸基	N,N-ｼﾞﾄﾞﾃﾞｼﾙ　ﾒﾁﾙ　ｱﾝﾓﾆｳﾑ	第二溶媒接触法	NMP	水	11.8	16.4	○	0.2
実施例11	カルボキシ基					17.7	27.4	○	0.4
実施例12	(亜)リン酸基					11.7	19.2	○	0.3
実施例13	リン酸基	ﾎﾟﾘｵｷｼｴﾁﾚﾝ　ﾄﾞﾃﾞｼﾙ　ｱﾝﾓﾆｳﾑ		DMSO		21.3	21.4	○	0.4
実施例14	カルボキシ基					39.3	29.6	○	0.5
実施例15	リン酸基	ｱﾙｷﾙｼﾞﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ		ﾒﾀﾉｰﾙ		58.3	7.5	○	0.1
実施例16	カルボキシ基					63.4	11.4	○	0.1
実施例17	リン酸基	ｼﾞ-n-ｱﾙｷﾙｼﾞﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ		ﾄﾙｴﾝ	ﾒﾀﾉｰﾙ	33.7	8.3	○	0.1
実施例18	カルボキシ基					38.5	11.3	○	0.2
比較例4	リン酸基	ﾅﾄﾘｳﾑ		水	ｴﾀﾉｰﾙ	7255	21.4	×	0.2
比較例5		ﾃﾄﾗﾌﾞﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑ			ﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾌﾗﾝ	＞10000	24.5	×	0.6
比較例6	カルボキシ基	ﾅﾄﾘｳﾑ			ｴﾀﾉｰﾙ	9135	17.7	×	0.3

[0209] [表3]

	セルロースの アニオン性基	アニオン性基の対イオンの種類	固形状体作製手法	第1溶媒	第2溶媒	吸水率(%)	固形状体の 黄色度(YI_0)	シートの 黄色度(YI_{100})	表面平滑性	真空加熱後の 重量減少率(%)
実施例19	リン酸基	N,N-ジドデシル　メチル　アンモニウム	第二溶媒接触法	NMP	水	1.1	6.7	2.6	○	0.2
実施例20	カルボキシ基					12.6	15.6	7.8	○	0.4
実施例21	(亜)リン酸基					10.9	13.6	4.0	○	0.3
実施例22	リン酸基	ポリオキシエチレン　ドデシル　アンモニウム		DMSO		13.2	8.5	2.5	○	0.3
実施例23	カルボキシ基					27.0	21.2	23.5	○	0.5
実施例24	リン酸基	アルキルジメチルベンジルアンモニウム		メタノール		47.7	3.6	0.7	○	0.1
実施例25	カルボキシ基					65.7	7.4	2.3	○	0.1
実施例26	リン酸基	ジ-n-アルキルジメチルアンモニウム		トルエン	メタノール	24.4	3.6	1.4	○	0.1
実施例27	カルボキシ基					36.5	5.8	3.9	○	0.2
比較例7	リン酸基	ナトリウム		水	エタノール	5667	19.2	1.8	×	0.2
比較例8		テトラブチルアンモニウム			テトラヒドロフラン	＞10000	21.1	3.2	×	0.3
比較例9	カルボキシ基	ナトリウム			エタノール	6984	13.5	1.1	×	0.2
比較例10	リン酸基	N,N-ジドデシル　メチル　アンモニウム	キャスト法	NMP	-	1.4	33.3	36.1	○	4.8
比較例11	カルボキシ基					13.5	54.7	51.5	○	7.5

[0210] 実施例で得られた固形状体は、真空加熱における重量減少率が低い結果が得られた。これは、固形状体に残存する有機溶媒の含有量が低いことを意味する。すなわち、実施例で得られた固形状体には、有機溶媒の残存量が少なく、引火危険度等が抑えられている。また、実施例で得られた固形状体は、表面平滑性に優れていた。

請求の範囲

[請求項1] 繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、前記アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンとを含む固形状体であって、

前記固形状体の吸水率が５００％以下であり、かつ、下記条件ａで作製したペレットのＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠し、反射光測定により測定した黄色度が３３．０以下である、固形状体；

（条件ａ）

固形状体を粉砕し粉末とした後、該粉末を坪量が３０００ｇ／m^2となるよう、面圧６００ＭＰａで１分間プレス成形し、黄色度測定用ペレットとする。

[請求項2] 前記繊維状セルロースにおけるアニオン性基量が、０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上である請求項１に記載の固形状体。

[請求項3] 固形分濃度が、８０質量％以上である請求項１又は２に記載の固形状体。

[請求項4] 前記有機オニウムイオンは、下記（ａ）及び（ｂ）から選択される少なくとも一方の条件を満たす請求項１～３のいずれか１項に記載の固形状体；

（ａ）炭素数が５以上の炭化水素基を含む；

（ｂ）総炭素数が１７以上である。

[請求項5] 前記有機オニウムイオンは、有機アンモニウムイオンである請求項１～４のいずれか１項に記載の固形状体。

[請求項6] 成形体である請求項１～５のいずれか１項に記載の固形状体。

[請求項7] さらに樹脂を含む請求項１～６のいずれか１項に記載の固形状体。

[請求項8] 繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、前記アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンとを含むシートであって、

前記シートの吸水率が５００％以下であり、かつ、下記式ｂで算出

される膜厚１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）が３５．０以下である、シート；

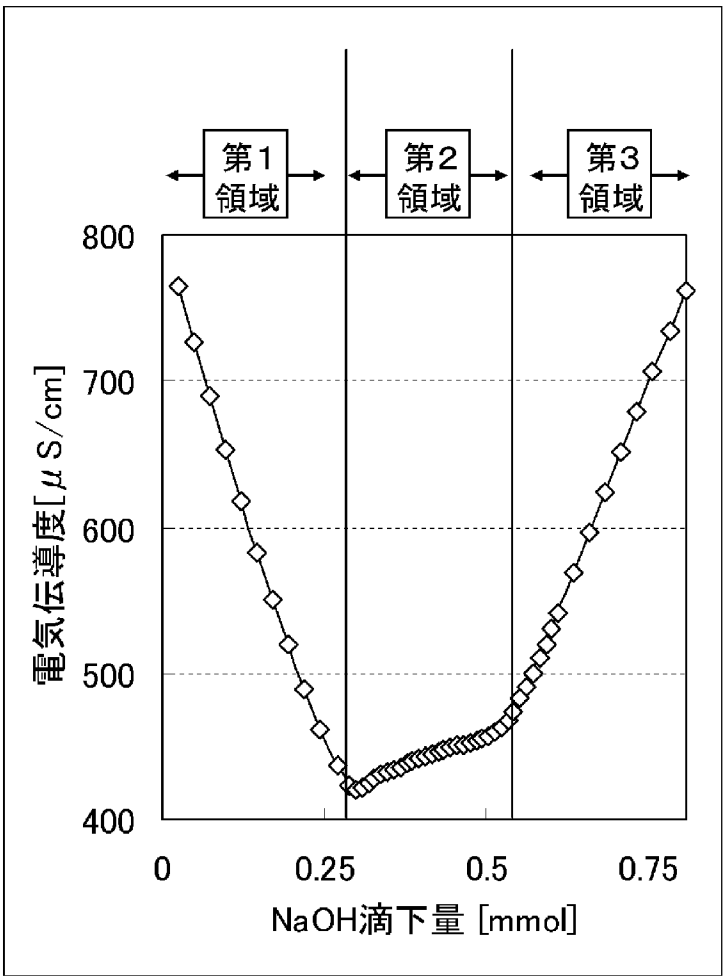
（式ｂ）

膜厚１００μｍ換算のシートの黄色度（YI_{100}）＝シートの黄色度（ＹＩ）×１００（μｍ）／シートの膜厚（μｍ）

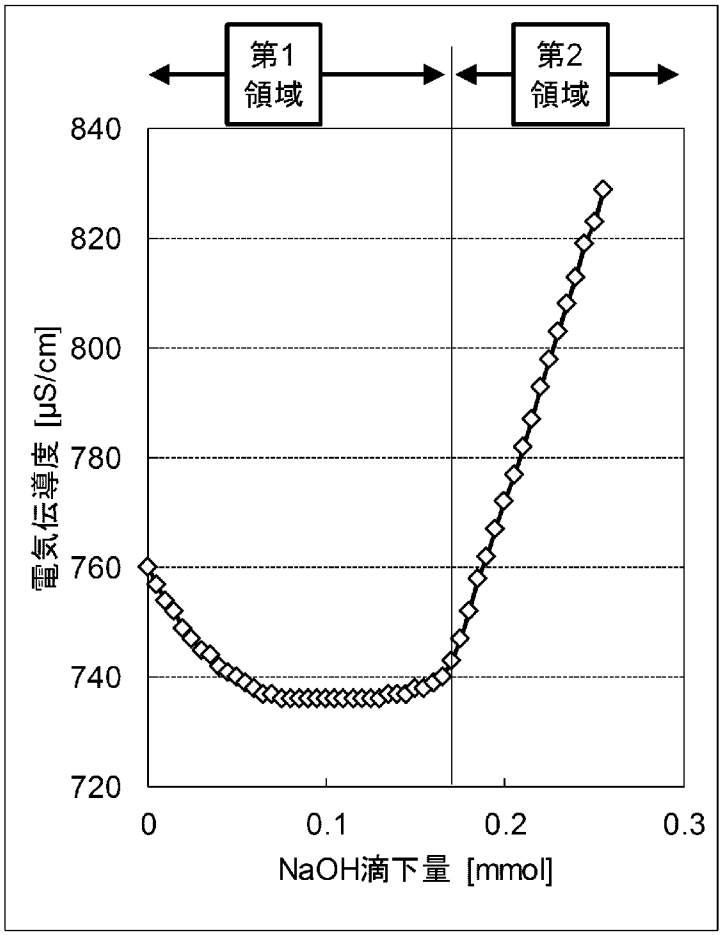
但し、上記式ｂにおいて、シートの黄色度（ＹＩ）は、ＪＩＳ　Ｋ　７３７３に準拠して、透過光測定により測定したシートの黄色度である。

［請求項9］　繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、アニオン性基を有する繊維状セルロースと、前記アニオン性基の対イオンとして有機オニウムイオンと、非水第１溶媒とを含む組成物を、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項（δｈ）が１２．０ＭＰａ$^{1/2}$以上である第２溶媒に接触させる工程を含む、固形状体の製造方法。

[図1]


第1
領域
第2
領域
第3
領域
800
700
600
500
400
電気伝導度[μS/cm]
0
0.25
0.5
0.75
NaOH滴下量 [mmol]

[図2]


第1
領域
第2
領域
840
820
800
780
760
740
720
電気伝導度 [μS/cm]
0
0.1
0.2
0.3
NaOH滴下量 [mmol]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/034904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. D21H11/20(2006.01)i, C08B5/00(2006.01)i, C08B15/00(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, D01F2/00(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. D21H11/20, C08B5/00, C08B15/00, C08J3/12, C08J5/18, C08L1/08, C08L101/00, D01F2/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/138589 A1 (OJI HOLDINGS CORPORATION) 17 August 2017, claims & US 2019/0055697 A1, claims & EP 3415553 A1 & CN 108602971 A & KR 10-2018-0109083 A	1-9
A	JP 2011-47084 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 10 March 2011, example 3, paragraph [0029], claims (Family: none)	1-9

☒ 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 26.09.2019	Date of mailing of the international search report 08.10.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/034904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-77248 A (TEIJIN LTD.) 08 April 2010, example 1, claims (Family: none)	1-9
A	JP 2017-65109 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 06 April 2017, example 5, claim 1 & US 2018/0282946 A1, experimental example 12 & WO 2017/057578 A1 & EP 3358075 A1 & TW 201726383 A & CN 108138446 A & KR 10-2018-0051634 A	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３４９０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. D21H11/20(2006.01)i, C08B5/00(2006.01)i, C08B15/00(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L1/08(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, D01F2/00(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. D21H11/20, C08B5/00, C08B15/00, C08J3/12, C08J5/18, C08L1/08, C08L101/00, D01F2/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2017/138589 A1（王子ホールディングス株式会社）2017.08.17, 特許請求の範囲 & US 2019/0055697 A1 (Claims) & EP 3415553 A1 & CN 108602971 A & KR 10-2018-0109083 A	1-9
A	JP 2011-47084 A（住友ベークライト株式会社）2011.03.10, 実施例３、段落００２９、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

☑ 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 ２６．０９．２０１９	国際調査報告の発送日 ０８．１０．２０１９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４８６６ 春日　淳一 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
A	JP 2010-77248 A (帝人株式会社) 2010.04.08, 実施例１、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2017-65109 A (王子ホールディングス株式会社) 2017.04.06, 実施例５、請求項１ & US 2018/0282946 A1 (Experimental Example 12) & WO 2017/057578 A1 & EP 3358075 A1 & TW 201726383 A & CN 108138446 A & KR 10-2018-0051634 A	1-9