

(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
2022年4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/071306 A1

(51) 国際特許分類:

C08B 11/12 (2006.01) *A61L 9/01* (2006.01)
C08B 15/05 (2006.01) *D01F 2/28* (2006.01)
D21H 11/20 (2006.01)

〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/035605

(22) 国際出願日: 2021年9月28日(28.09.2021)

(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 2020-163563 2020年9月29日(29.09.2020) JP
特願 2020-163571 2020年9月29日(29.09.2020) JP
特願 2021-156541 2021年9月27日(27.09.2021) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (**NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大石 正 淳 (**OISHI, Masatoshi**); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 工藤 まどか (**KUDO, Madoka**); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 和才 昌史 (**WASAI, Masafumi**); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中谷 徹 (**NAKATANI, Toru**); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 蜷川 幸司 (**NINAGAWA, Koji**);

(74) 代理人: 山本 修, 外 (**YAMAMOTO, Osamu et al.**); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) **Title:** COPPER-CARRYING CARBOXYMETHYLATED CELLULOSE FIBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維及びその製造方法

(57) **Abstract:** Copper-carrying carboxymethylated cellulose fibers according to the present invention are obtained by causing carboxymethylated cellulose fibers having an average fiber diameter of 1 μ m or more to hold copper particles or copper ions such that the contained amount of the copper particles or copper ions becomes 40 mg/g or more. The concentration of the CM cellulose fibers in a mixture when causing same to hold copper is set to 20 mass% or more. Alternatively, when causing the fibers to hold copper, a copper sulfate aqueous solution is used. The obtained copper-carrying carboxymethylated cellulose fibers have deodorizing properties, anti-microbial properties, anti-viral properties, and anti-allergenic properties.

(57) 要約: 平均繊維径が1 μ m以上のカルボキシメチル化セルロース繊維に対し、銅イオン又は銅粒子の含有量が40 mg/g以上となるように銅イオン又は銅粒子を担持させて、銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維とする。銅を担持させる際の混合物中のCM化セルロース繊維の濃度を、20質量%以上とする。あるいは、銅を担持させる際に、硫酸銅水溶液を用いる。得られた銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維は、消臭性、抗菌性、抗ウイルス性、及び抗アレルギー性を有する。

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：

銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、銅を担持したカルボキシメチル化セルロース繊維に関する。より詳細には、消臭、抗菌、抗ウイルス、抗アレルギー機能を有する銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維に関し、また、これを含有する製品に関する。また、本発明は、銅を担持したカルボキシメチル化セルロース繊維を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 消臭機能を有する繊維に関して、種々の検討が行われている。例えば、天然セルロースなどの親水性高分子の内部にゼオライトなどの無機多孔結晶を含有させ、そこに銀や銅などの金属を担持させた織物、不織布または紙が報告されている（特許文献1）。また、吸収性物品の吸収コアを被覆するコアラップシートとして、表面にカルボキシル基又はカルボキシレート基を有する酸化セルロース繊維にA g、A u、C uなどから選ばれる1種以上の金属粒子を担持してなる金属担持セルロース繊維を含む薄葉紙を用いたことが報告されている（特許文献2）。

[0003] また、カルボキシメチル化セルロース繊維に対し、A g、A u、C uなどから選ばれる1種以上の金属イオンを含有してなる金属イオン含有セルロース繊維も報告されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4 1 4 9 0 6 6号

特許文献2：特開2 0 1 5 － 4 3 9 4 0号公報

特許文献3：特開2 0 1 9 － 1 9 9 5 1 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、特許文献1に記載の繊維は、ゼオライトがセルロース繊維内に物理的に担持されているため、ゼオライトが脱落しやすく、十分に消臭機能が発現しない問題があるとともに、繊維の形状（径、長さ）のコントロールすることができない問題を有する。また、特許文献2に記載の繊維は、消臭機能を有する成分の脱落はなく、その形状をコントロールすることは可能であるが、繊維に残留する薬品が安全性に影響する懸念がある。
- [0006] これらに対し、特許文献3に記載の繊維は、消臭性と安全性に優れた繊維である。本発明は、特許文献3に記載の繊維をさらに改良し、消臭力をさらに高めた繊維を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上のカルボキシメチル化セルロース繊維に対し、銅イオンまたは銅粒子を 40mg/g 以上担持させて銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維とすることにより、消臭性が高められた繊維を得ることができることを見出した。さらに、この繊維は、消臭性が高いだけでなく、抗菌性、抗ウイルス性、及び抗アレルギー性も有していることを見出し、本発明に至った。
- [0008] また、本発明者らは、カルボキシメチル化セルロース繊維と、銅源となる物質と、水とを混合し、その際、混合物中のカルボキシメチル化セルロース繊維の濃度を20質量%以上とすることで、上記の消臭性が高いだけでなく、抗菌性、抗ウイルス性、及び抗アレルギー性も有する繊維を製造することができることを見出した（製法1）。この方法により得られた繊維は、濃度が高いため、種々の物品に配合して物品に消臭性等の機能を持たせる際に、従来の繊維に比べて、少量の配合でも高い機能を与えることができるという利点を有する。
- [0009] また、本発明者らは、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上のカルボキシメチル化セルロース繊維の懸濁液に硫酸銅溶液を添加することによって、消臭性が高いだけでなく、抗菌性、抗ウイルス性、及び抗アレルギー性も有する繊維を製

造することができることを見出した（製法２）。この方法では、製造時に用いる金属製の器具の腐食が生じないという利点を得られる。本発明は、以下を含む。

〔１〕銅イオンまたは銅粒子を担持したカルボキシメチル化セルロース繊維であって、

カルボキシメチル化セルロース繊維の平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、

カルボキシメチル化セルロース繊維に対し、銅イオンまたは銅粒子の含有量が 40 mg/g 以上である、

銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。

〔２〕前記カルボキシメチル化セルロース繊維のカルボキシメチル置換度が 0.30 以上である、〔１〕に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。

〔３〕前記カルボキシメチル化セルロース繊維を 1% （ w/v ）水分散液とした際のＢ型粘度（ 25°C 、 30 rpm ）が $10\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、

〔１〕または〔２〕に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。

〔４〕カルボキシメチル化セルロース繊維に対し、銅イオンまたは銅粒子の含有量が 50 mg/g 以上である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。

〔５〕〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維を含有する製品。

〔６〕銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の含有量が $0.1\sim 10$ 質量％である、〔５〕に記載の製品。

〔７〕前記製品がシート状である、〔５〕または〔６〕に記載の製品。

〔８〕銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の製造方法であって、

カルボキシメチル化セルロース繊維と銅源と水とを混合して、カルボキシメチル化セルロース繊維に銅を担持させる工程を含み、

担持させる工程におけるカルボキシメチル化セルロース繊維と銅源と水とからなる混合物中のカルボキシメチル化セルロース繊維の濃度が、 20 質量

%以上であり、

カルボキシメチル化セルロース繊維の平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、

カルボキシメチル化セルロース繊維に対する銅の担持量が $40\ \text{mg/g}$ 以上であり、

銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である、前記方法。

[9] 前記担持させる工程が、攪拌下で、前記カルボキシメチル化セルロース繊維に、銅イオンを含有する水溶液を添加することを含む、[8]に記載の方法。

[10] 前記銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の体積基準のメジアン径が $5\ \text{nm}$ 以下である、[8] 又は [9] に記載の方法。

[11] 銅の担持量が $40\ \text{mg/g}$ 以上である銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の製造方法であって、

平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以上のカルボキシメチル化セルロース繊維の懸濁液に硫酸銅溶液を添加して、カルボキシメチル化セルロース繊維に銅を担持させる工程を含む、前記方法。

[12] 前記銅を担持させる工程の前に、

水を主とする溶媒下でセルロースをマーセル化剤で処理して、マーセル化セルロースを得る工程、及び

水と有機溶媒との混合溶媒下でマーセル化セルロースをカルボキシメチル化剤と反応させて、カルボキシメチル化セルロース繊維を得る工程、をさらに含む、[11] に記載の方法。

[13] 前記カルボキシメチル化セルロース繊維を 1% (w/v) 水分散液とした際のB型粘度 (25°C 、 $30\ \text{rpm}$) が $10\sim 50\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である、[11] または [12] に記載の方法。

[14] カルボキシメチル化セルロース繊維における無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度が、 0.30 以上である、[11] ～ [13] のいずれか1項に記載の方法。

〔15〕前記銅を担持させる工程において、前記硫酸銅溶液の添加の前に、前記カルボキシメチル化セルロース繊維の懸濁液のpHをpH8～10に調整することをさらに含む、〔11〕～〔14〕のいずれか1項に記載の方法。

発明の効果

〔0010〕 本発明により、消臭性が高いだけでなく、抗菌、抗ウイルス、抗アレルギー機能を有する、銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維を提供することができる。本発明の繊維は、例えば、紙、不織布、フィルム、各種樹脂などに配合することにより、上記の効果を有する各種製品を製造することができる。本発明の繊維は、例えば、マスク、ウェットまたはドライのワイプ用シートなどの衛生材料や、紙、不織布などの日用品、各種化粧品に配合して上記効果を付与するのに好適である。銅の担持量を40mg/g以上とした本発明の繊維は、銅の担持量が多いため、少量の配合で製品に効果を付与することができるという利点がある。これにより、製品のコストアップを抑制し、また、製品が元々有する物性（強度、耐久性、色味など）をできる限り維持しながら、上記の効果を有する製品を製造することができる。

〔0011〕 また、銅を担持させる工程におけるカルボキシメチル化セルロース繊維と銅源と水とからなる混合物中のCM化セルロースの濃度を20質量%以上とする本発明の製造方法（製法1）では、得られる銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の濃度が高いため、少量の配合で各種製品に高い効果を付与することができるという利点がある。濃度の低い繊維を用いる場合には、各種製品において所望の効果を達成するためには、製品に対して多量の繊維を配合することが必要となる。しかし、製品や用途によっては、繊維の多量の配合には対応できない場合があり、結果として、消臭性の高い製品を製造することが難しいことがあった。本発明の製造方法により得られる濃度の高い金属担持CM化セルロース繊維は、少量の配合でも高い効果を付与することができるので、上記のような理由で製造することが難しかった各種製品に適用するのに有利である。濃度の高い繊維は、濃度の低い繊維に比べて、濃縮

にかかるコストや時間を低減させることができる。また、濃縮の必要がない場合には、濃縮の際に発生し得る歩留まりの低下を回避することができる。このような繊維は、例えば、フィルム、各種樹脂等の油系の製品、セラミックス、塗料等に配合して上記効果を付与するのに好適である。

[0012] また、硫酸銅溶液を用いる本発明の製造方法（製法２）は、製造時に用いる金属製の器具を腐食しにくいという利点も有する。

発明を実施するための形態

[0013] ＜カルボキシメチル化セルロース繊維＞

カルボキシメチル化セルロース繊維（以下、「カルボキシメチル」を「CM」と略すことがある。）は、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基の一部がCM基とエーテル結合した構造を有する繊維である。CM化セルロースは、塩の形態をとっていてもよい。CM化セルロースの塩としては、例えばCM化セルロースのナトリウム塩などの金属塩などが挙げられる。

[0014] 本発明に用いるCM化セルロース繊維は、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上の繊維であることが好ましい。平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上のCM化セルロース繊維を用いることで、得られる銅担持CM化セルロース繊維の平均繊維径を $1\mu\text{m}$ 以上とすることができる。パルプ由来のセルロースを原料とし、平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上であるCM化セルロース繊維をCM化パルプと呼ぶことがある。

[0015] CM化セルロース繊維の平均繊維径の上限は特に限定されない。通常 $100\mu\text{m}$ 程度である。したがって、CM化セルロース繊維の平均繊維径は、好ましくは $1\sim100\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10\sim100\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $30\sim90\mu\text{m}$ である。CM化セルロース繊維の平均繊維長は、特に限定されないが、通常 $0.1\sim10\text{mm}$ 程度である。CM化セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長は、光学顕微鏡やマイクロスコプ等を用い、ランダムに選んだ200本の繊維について解析し、平均を算出することにより、測定することができる。

[0016] CM化セルロース繊維は、高圧ホモジナイザーのような解繊装置を用いる

ことにより、平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の繊維（セルロースナノファイバー（CNF））と呼ばれることがある）とすることもできるが、本発明ではCM化セルロース繊維として、CNFではなく、平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の繊維を用いる。CM化セルロース繊維として平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の繊維を用いて、平均繊維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の銅担持CM化セルロース繊維を製造することにより、繊維を各種製品に配合しやすいという利点が得られる。また、平均繊維径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすると、製造時や輸送時のコストを低減することができ、また、銅担持CM化セルロース繊維としたときの歩留まりもよい。

[0017] <CM化セルロース繊維の原料>

CM化セルロース繊維は、一般に、セルロースをアルカリで処理（マーセル化）した後、得られたマーセル化セルロース（アルカリセルロースともいう。）を、CM化剤（エーテル化剤ともいう。）と反応させることにより製造することができる。本発明に用いるCM化セルロース繊維を製造するためのセルロース原料の種類は、特に限定されない。セルロースは、D-グルコピラノース（単に「グルコース残基」、「無水グルコース」ともいう。）が $\beta-1,4$ 結合で連なった構造の多糖であり、一般に起源、製法等から、天然セルロース、再生セルロース、微細セルロース、非結晶領域を除いた微結晶セルロース等に分類されるが、本発明では、これらのセルロースのいずれも、CM化セルロース繊維の原料として用いることができる。

[0018] 天然セルロースとしては、晒パルプ又は未晒パルプ；リントー、精製リントー；酢酸菌等の微生物によって生産されるセルロース等が例示される。晒パルプ又は未晒パルプの原料は特に限定されず、例えば、木材、木綿、わら、竹、麻、ジュート、ケナフ等が挙げられる。また、晒パルプ又は未晒パルプの製造方法も特に限定されず、例えば、機械的方法、化学的方法、あるいはその中間で二つを組み合わせた方法が挙げられる。製造方法により分類される晒パルプ又は未晒パルプとしては、例えば、メカニカルパルプ（サーモメカニカルパルプ（TMP）、碎木パルプ）、ケミカルパルプ（針葉樹未漂白サルファイトパルプ（NUSP）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（NBS

P)等の亜硫酸パルプ；針葉樹未漂白クラフトパルプ（N U K P）、針葉樹漂白クラフトパルプ（N B K P）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（L U K P）、広葉樹漂白クラフトパルプ（L B K P）等のクラフトパルプ）等が挙げられる。さらに、製紙用パルプの他に溶解パルプを用いてもよい。溶解パルプは、化学的に精製されたパルプであり、主として薬品に溶解して使用され、人造繊維、セロハンなどの主原料となる。

[0019] 再生セルロースとしては、セルロースを銅アンモニア溶液、セルロースザンテート溶液、モルフォリン誘導体など何らかの溶媒に溶解し、改めて紡糸されたものが例示される。微細セルロースとしては、上記天然セルロースや再生セルロース等のセルロース系素材を、解重合処理（例えば、酸加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル処理等）して得られるものや、前記セルロース系素材を、機械的に処理して得られるものが例示される。

[0020] <CM化セルロース繊維の製法>

CM化セルロース繊維は、一般に、上記のようなセルロース原料をアルカリで処理（マーセル化）した後、得られたマーセル化セルロース（アルカリセルロースともいう。）を、CM化剤（エーテル化剤ともいう。）と反応させること（CM化）により製造することができる。一般には、マーセル化及びCM化の両方を水を溶媒として行う方法（水媒法）と、マーセル化及びCM化の両方を有機溶媒下又は有機溶媒と水との混合溶媒下で行う方法（溶媒法）が用いられる。

[0021] 本発明に用いるCM化セルロース繊維としては、通常の水媒法または溶媒法で製造したものを用いてもよい。しかし、以下に記載するようなマーセル化を水を主とする溶媒下で行い、その後、CM化を水と有機溶媒との混合溶媒下で行う方法を用いて製造されたCM化セルロース繊維は、本発明にしたがって銅を担持させた際により高い効果を示すため、好ましい。

[0022] マーセル化を水を主とする溶媒下で行うとは、マーセル化の際に用いる溶媒を、水を50質量%より高い割合で含む溶媒とすることをいう。水を主と

する溶媒中の水の割合は、好ましくは55質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上である。最も好ましくは水を主とする溶媒は、水が100質量%（すなわち、水）である。水を主とする溶媒中の水以外の（水と混合して用いることができる）溶媒としては、後段のCM化の際の溶媒として用いられる有機溶媒が挙げられる。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、*n*-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール等のアルコールや、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ならびに、ジオキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、ジクロロメタンなどを挙げることができ、これらの単独または2種以上の混合物を水に50質量%未満の量で添加して用いることができる。水を主とする溶媒中の有機溶媒は、好ましくは45質量%以下であり、さらに好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは0質量%である。

[0023] マーセル化剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物が挙げられ、これらのいずれか1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。マーセル化剤は、これに限定されないが、これらのアルカリ金属水酸化物を、例えば、1～60質量%、好ましくは2～45質量%、より好ましくは3～25質量%の水溶液として反応器に添加することができる。マーセル化剤の使用量は、一実施形態において、セルロース100g（絶乾）に対して0.1モル以上2.5モル以下であることが好ましく、0.3モル以上2.0モル以下であることがより好ましく、0.4モル以上1.5モル以下であることがさらに好ましい。

[0024] マーセル化の際の水を主とする溶媒の量は、原料の攪拌混合が可能な量で

あればよく特に限定されないが、セルロース原料に対し、1.5～20質量倍が好ましく、2～10質量倍であることがより好ましい。

[0025] マーセル化処理は、セルロース原料と水を主とする溶媒とを混合し、反応器の温度を0～70℃、好ましくは10～60℃、より好ましくは10～40℃に調整して、マーセル化剤の水溶液を添加し、15分～8時間、好ましくは30分～7時間、より好ましくは30分～3時間攪拌することにより行う。これによりマーセル化セルロース（アルカリセルロース）を得る。

[0026] マーセル化の際のpHは、9以上が好ましく、これによりマーセル化反応を進めることができる。該pHは、より好ましくは11以上であり、更に好ましくは12以上であり、13以上でもよい。pHの上限は特に限定されない。

[0027] マーセル化は、温度制御しつつ上記各成分を混合攪拌することができる反応機を用いて行うことができ、従来からマーセル化反応に用いられている各種の反応機を用いることができる。例えば、2本の軸で攪拌し、上記各成分を混合するようなバッチ型攪拌装置は、均一混合性と生産性の両観点から好ましい。

[0028] マーセル化セルロースに対し、CM化剤（エーテル化剤ともいう。）を添加することにより、CM化セルロース繊維を得る。CM化剤としては、モノクロロ酢酸、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸メチル、モノクロロ酢酸エチル、モノクロロ酢酸イソプロピルなどが挙げられる。これらのうち、入手しやすさという点でモノクロロ酢酸またはモノクロロ酢酸ナトリウムが好ましい。CM化剤は、セルロースの無水グルコース単位当たり、0.5～1.5モルの範囲で添加することが好ましい。上記範囲の下限はより好ましくは0.6モル以上、さらに好ましくは0.7モル以上であり、上限はより好ましくは1.3モル以下、さらに好ましくは1.1モル以下である。CM化剤は、これに限定されないが、例えば、5～80質量%、より好ましくは30～60質量%の水溶液として反応器に添加することができるし、溶解せず、粉末状態で添加することもできる。

[0029] マーセル化剤とCM化剤のモル比（マーセル化剤／CM化剤）は、カルボキシメチル化剤としてモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムを使用する場合では、0.9～2.45が一般的に採用される。その理由は、0.9未満であるとCM化反応が不十分となる可能性があり、未反応のモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムが残って無駄が生じる可能性があること、及び2.45を超えると過剰のマーセル化剤とモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムによる副反応が進行してグリコール酸アルカリ金属塩が生成する恐れがあるため、不経済となる可能性があることにある。CM化反応におけるマーセル化セルロースの濃度は、特に限定されないが、CM化剤の有効利用率を高める観点から、1～40%（w／v）であることが好ましい。

[0030] CM化剤を添加すると同時に、あるいはCM化剤の添加の前または直後に、反応器に有機溶媒または有機溶媒の水溶液を適宜添加し、又は減圧などによりマーセル化処理時の水以外の有機溶媒等を適宜削減して、水と有機溶媒との混合溶媒を形成することができる。上述の通り、CM化反応の際には、溶媒として、水と有機溶媒との混合溶媒を用いることが好ましい。有機溶媒の添加または削減のタイミングは、マーセル化反応の終了後からCM化剤を添加した直後までの間であればよく、特に限定されないが、例えば、CM化剤を添加する前後30分以内が好ましい。

[0031] CM化反応時の混合溶媒中に用いられる有機溶媒としては、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、n-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール等のアルコールや、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ならびに、ジオキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、ジクロロメタンなどを挙げることができ、これらの単独または2種以上の混合物と水との混合物をCM化の際の溶媒として用いることが好ましい。これらの有機溶媒の中では、水との相溶性に優れることから、炭素数1～4の一価アルコールが好ましく、炭素数1～3の一価アルコールがさらに好ましい。

- [0032] CM化の際の混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水と有機溶媒との総和に対して有機溶媒が20～99質量%であることが好ましく、30～99質量%であることがより好ましく、40～99質量%であることがさらに好ましく、45～99質量%であることがさらに好ましく、50～99質量%であることがさらに好ましい。
- [0033] CM化の際の反応媒（セルロースを含まない、水と有機溶媒等との混合溶媒）は、マーセル化の際の反応媒よりも、水の割合が少ない（言い換えれば、有機溶媒の割合が多い）ことが好ましい。本範囲を満たすことで、得られるCM化セルロース繊維のCM置換度を高くしながら結晶化度も高めに維持することができるようになり、本発明の効果が高まり、また、CM化セルロース繊維を効率よく製造することができるようになる。また、CM化の際の反応媒が、マーセル化の際の反応媒よりも水の割合が少ない（有機溶媒の割合が多い）場合、マーセル化反応からCM化反応に移行する際に、マーセル化反応終了後の反応系に所望の量の有機溶媒を添加するという簡便な手段でCM化反应用の混合溶媒を形成させることができるという利点も得られる。
- [0034] 水と有機溶媒との混合溶媒を形成し、マーセル化セルロースにCM化剤を投入した後、温度を好ましくは10～40℃の範囲で一定に保ったまま15分～4時間、好ましくは15分～1時間程度攪拌する。マーセル化セルロースを含む液とCM化剤との混合は、反応混合物が高温になることを防止するために、複数回に分けて、または、滴下により行うことが好ましい。CM化剤を投入して一定時間攪拌した後、必要であれば昇温して、反応温度を30～90℃、好ましくは40～90℃、さらに好ましくは60～80℃として、30分～10時間、好ましくは1時間～4時間、エーテル化（CM化）反応を行い、CM化セルロース繊維を得る。
- [0035] CM化の際には、マーセル化の際に用いた反応器をそのまま用いてもよく、あるいは、温度制御しつつ上記各成分を混合攪拌することが可能な別の反応器を用いてもよい。
- [0036] 反応終了後、残存するアルカリ金属塩を鉱酸または有機酸で中和してもよ

い。また、必要に応じて、副生する無機塩、有機酸塩等を含水メタノールで洗浄して除去し、乾燥、粉砕、分級してもよい。乾式粉砕で用いる装置としてはハンマーミル、ピンミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミル等が例示される。湿式粉砕で用いる装置としてはホモジナイザー、マスコロイダー、パールミル等の装置が例示される。

[0037] <CM化セルロース繊維のカルボキシメチル置換度>

CM置換度（エーテル化度ともいう。）とは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基のうちCMエーテル基に置換されているものの割合（1つのグルコース残基当たりのCMエーテル基の数）を示す。なお、CM置換度はDSと略することがある。

[0038] CM化セルロース繊維のCM置換度は、担持させる銅の効果を発揮させる観点から、0.01以上が好ましく、0.05以上がさらに好ましく、0.10以上がさらに好ましく、0.20以上がさらに好ましく、0.30以上が特に好ましい。また、繊維としての形状を維持させる観点からは、0.60以下が好ましく、0.50以下が好ましく、0.40以下がさらに好ましい。CM置換度は、反応させるCM化剤の量、マーセル化剤の量、水と有機溶媒の組成比率をコントロールすること等によって調整することができる。特に、繊維としての形状を維持しながらCM置換度が0.30以上となるCM化セルロース繊維は、例えば、上述した製法（マーセル化時に水を主とする溶媒を用い、CM化時に水と有機溶媒との混合溶媒を用いる方法）により得ることができる。

[0039] CM置換度の測定方法は以下の通りである：

試料約2.0gを精秤して、300mL共栓付き三角フラスコに入れる。硝酸メタノール1000mLに特級濃硝酸100mLを加えた液100mLを加え、3時間振盪して、CM化セルロースの塩（CMC）をH-CMC（水素型CM化セルロース）に変換する。その絶乾H-CMCを1.5～2.0g精秤し、300mL共栓付き三角フラスコに入れる。80%メタノール15mLでH-CMCを湿潤し、0.1N-NaOHを100mL加え、室

温で3時間振盪する。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1 N-H₂SO₄で過剰のNaOHを逆滴定し、次式によってCM置換度（DS値）を算出する。

$$A = [(100 \times F' - 0.1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4 \text{ (mL)} \times F) \times 0.1] / (H - \text{CMCの絶乾質量 (g)})$$

$$\text{CM置換度} = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

F' : 0.1 N-H₂SO₄のファクター

F : 0.1 N-NaOHのファクター。

[0040] <CM化セルロース繊維の粘度>

本発明に用いるCM化セルロース繊維は、1%（w/v）水分散液とした際のB型粘度（25℃、30rpm）が10～50mPa・sであることが好ましく、16～40mPa・sであることがさらに好ましい。粘度が著しく低い、もしくは著しく高いと、紙やフィルムへの内添、もしくは外添（塗工）て使用する場合の加工適性が劣化し、また、塗工が可能な装置に制限が発生することがある。CM化セルロース繊維のB型粘度の測定は、BL型粘度計（東機産業社製）を用いて、25℃、30rpmの条件で1号ローターを用いて測定することができる。

[0041] <CM化セルロース繊維の結晶化度>

本発明に用いるCM化セルロース繊維におけるセルロースの結晶化度は、結晶Ⅰ型が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがさらに好ましい。セルロースの結晶性は、マーセル化剤の濃度と処理時の温度、並びにCM化の度合によって制御することができる。マーセル化及びCM化においては高濃度のアルカリが使用されるために、セルロースのⅠ型結晶がⅠⅠ型に変換されやすいが、アルカリ（マーセル化剤）の使用量を調整するなどにより変性の度合いを調整することによって、所望の結晶性を維持させることができる。セルロースⅠ型の結晶化度の上限は特に限定されない。現実的には90%程度が上限となると考えられる。

[0042] 一般に、CM置換度が高いと、繊維の溶解性が高くなり、結晶化度が下が

ることが知られているが、例えば上述した製法（マーセル化時に水を主とする溶媒を用い、CM化時に水と有機溶媒との混合溶媒を用いる方法）を用いることにより、CM置換度が高くまた結晶Ⅰ型の割合も高いCM化セルロース繊維を製造することができる。

[0043] CM化セルロース繊維のセルロースⅠ型の結晶化度の測定方法は、以下の通りである：

試料をガラスセルに乗せ、X線回折測定装置（Lab X XRD-6000、島津製作所製）を用いて測定する。結晶化度の算出はSegal等の手法を用いて行い、X線回折図の $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ の002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出する：

$$X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

X_c = セルロースⅠ型の結晶化度（％）

I_{002c} : $2\theta = 22.6^\circ$ 、002面の回折強度

I_a : $2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度。

[0044] 本発明に用いられるCM化セルロース繊維は、水に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持されることが好ましい。すなわち、CM化セルロース繊維の水分散体を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができ、CM化セルロース繊維をX線回折で測定した際にセルロースⅠ型結晶のピークを観測することができることが好ましい。

[0045] <銅担持CM化セルロース繊維の製法1>

銅担持CM化セルロース繊維の製造方法の一態様（製法1）として、上記のCM化セルロース繊維と、銅源となる物質と、水とを混合することにより、CM化セルロース繊維に銅を担持させる方法が挙げられる。この際、CM化セルロース繊維と銅と水との混合物中のCM化セルロース繊維の濃度を20質量％以上とする。「CM化セルロース繊維に銅を担持させる」とは、CM化セルロース繊維に、銅イオン又は銅粒子を担持、結合、含有、又は配位させることをいう。なお、本発明において、「銅イオンまたは銅粒子を担持

したCM化セルロース繊維」と「銅を担持したCM化セルロース繊維」及び「銅担持CM化セルロース繊維」は同義である。

[0046] CM化セルロース繊維と銅源と水とを混合する方法としては、例えば、予め調製したCM化セルロース繊維の水分散液またはスラリーと銅イオンを含有する水溶液とを混合する方法や、粉体のCM化セルロース繊維に銅イオンを含有する水溶液を混合する方法、CM化セルロース繊維の水分散液またはスラリーに銅の粉末を直接添加し、攪拌機等で混合する方法、あるいは、粉体のCM化セルロース繊維に、銅の粉末と水とを添加して攪拌機等で混合する方法などが挙げられる。混合の際は、攪拌下で行うことが好ましい。攪拌の条件は特に制限されず、CM化セルロース繊維と銅と水とが全体的に混合されるような条件であればよい。

[0047] 銅源として銅イオンを含有する水溶液を用いる場合、その濃度は特に限定されることはなく、所望の効果が得られるように適宜調整してよい。好ましくは、1 gのCM化セルロース繊維に対して、0.50～2.50 mmolの銅となるような濃度であり、さらに好ましくは1 gのCM化セルロース繊維に対して1.00～2.00 mmolの銅となるような濃度である。一般的には、銅イオンを含む水溶液の濃度が高いほど、CM化セルロース繊維に担持される銅の量が高くなる傾向がある。

[0048] CM化セルロース繊維と銅源と水とを接触させる時間は適宜調整してよい。例えば、3分～3時間、好ましくは20分～1時間であってもよい。接触の際には、上記の接触時間にわたり、攪拌を継続することが好ましい。接触させる際の温度は特に限定されないが15～40℃が好ましい。

[0049] CM化セルロース繊維と銅と水とを含む液のpHは特に限定されないが、pHが低いと、銅イオンが結合しにくくなるため、pH6～12が好ましく、pH7～11がさらに好ましく、pH8～10が特に好ましい。

[0050] 製法1においては、CM化セルロース繊維と銅源と水とを含む混合物中のCM化セルロース繊維の固形分濃度は20質量%以上とする。好ましくは、25質量%以上であり、35質量%以上とすることもできる。銅と接触させ

る際のCM化セルロース繊維の濃度を高濃度にするこゝで、得られる銅担持CM化セルロース繊維の濃度も高濃度にするこゝができる。高濃度の銅担持CM化セルロース繊維は、各種製品に配合する際に、少量の配合でも高い効果を付与するこゝができるので、繊維を多量に配合するこゝが難しいような製品に配合する際に有利である。

[0051] 製法1において、銅担持CM化セルロース繊維の平均繊維径は1 μm 以上とする。銅担持CM化セルロース繊維の平均繊維径を1 μm 以上とするこゝにより、繊維を各種製品に配合しやすいという利点を得るこゝができる。また、平均繊維径が過度に小さくないこゝにより、製造時や輸送時のコストを低減するこゝができ、また、歩留まりの向上も期待できる。平均繊維径の上限は特に限定されない。通常100 μm 程度である。したがって、銅担持CM化セルロース繊維の平均繊維径は、好ましくは1～100 μm であり、さらに好ましくは10～100 μm であり、さらに好ましくは30～90 μm である。なお、銅担持CM化セルロース繊維の平均繊維径は、通常、銅を担持する前のCM化セルロース繊維の平均繊維径と同程度であるといえる。

[0052] 銅担持CM化セルロース繊維の平均繊維長は、特に限定されないが、通常0.1～10 mm程度である。銅担持CM化セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長の測定方法は、上述したCM化セルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長の測定方法と同じである。

[0053] 銅担持CM化セルロース繊維の体積基準のメジアン径は5 mm以下、もしくは3 mm以下であるこゝが、加工性が高まるので好ましい。より好ましくは1 mm以下であり、さらに好ましくは200 μm 以下である。メジアン径の下限は特に限定されないが、1 μm 以上程度である。銅担持CM化セルロース繊維の体積基準のメジアン径は、以下の方法で測定するこゝができる：

レーザー散乱法を用いて粒度分布を測定し、体積蓄積分布の積算値が50%となる値を、体積基準のメジアン径とする。測定には、例えば、スペクトリス社製マスターサイザー（登録商標）3000などの装置を用いるこゝができる。

[0054] <銅担持CM化セルロース繊維の製法2>

銅担持CM化セルロース繊維の製造方法の別の態様（製法2）として、上記CM化セルロース繊維に対し、銅イオンを含む水溶液をCM化セルロース繊維に接触させることにより、CM化セルロース繊維に銅を担持させる方法が挙げられる。CM化セルロース繊維中のCM基由来のカルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）は、水溶液中でカルボキシレート基（ $-\text{COO}^-$ ）となり、銅イオンと結合する。銅イオンを含む水溶液としては、これらに限定されないが、錯体、塩化銅などのハロゲン化銅、硝酸銅、硫酸銅、および酢酸銅の水溶液が含まれる。金属製の実験器具を腐食しにくい点から、これらの中では硫酸銅の水溶液を用いることが特に好ましい。

[0055] CM化セルロース繊維のCM基由来のカルボキシレート基のカウンターイオンは特に限定されない。銅イオンはこのカウンターイオンと置換してカルボキシレート基とイオン結合する。

[0056] 銅イオンを含む水溶液を接触させる方法としては、予め調製したCM化セルロース繊維の分散液と銅イオンを含む水溶液とを混合してもよいし、また、CM化セルロース繊維を含む分散液を基材の上に塗布して膜とし、当該膜に銅イオンを含む水溶液を添加して含浸させてもよい。このとき、膜は基板上に固定されたままであってもよいし、基板から剥離された状態であってもよい。

[0057] 銅イオンを含む水溶液の濃度は特に限定されることはなく、所望の効果が得られるように適宜調整してよい。好ましくは、1 gのCM化セルロース繊維に対して、0.50～2.50 mmolの銅となるような濃度であり、さらに好ましくは1 gのCM化セルロース繊維に対して1.00～2.00 mmolの銅となるような濃度である。一般的には、銅イオンを含む水溶液の濃度が高いほど、CM化セルロース繊維に担持される銅の量が高くなる傾向がある。

[0058] 銅イオンを含む水溶液とCM化セルロース繊維とを接触させる時間は適宜調整してよい。例えば、3分～3時間、好ましくは20分～1時間であって

もよいが、これらに限定されない。接触の際には、上記の接触時間にわたり、攪拌を継続することが好ましい。接触させる際の温度は特に限定されないが15～40℃が好ましい。

[0059] 接触時のCM化セルロース繊維の分散液のpHは特に限定されないが、pHが低いと、カルボキシメチル基に銅イオンが結合しにくくなるため、pH6～12が好ましく、pH7～11がさらに好ましく、pH8～10が特に好ましい。

[0060] 製法2において、接触時のCM化セルロース繊維の懸濁液の固形分濃度（CM化セルロース繊維の濃度）は特に限定されないが、攪拌の効率を考えると、10.0質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がさらに好ましく、3.0質量%以下がさらに好ましい。一方、繊維の固形分濃度が低いと得られる銅担持セルロース繊維の生産量が少なくなるため、製造の効率の観点からは、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がさらに好ましく、1.0質量%以上がさらに好ましい。

[0061] <銅担持CM化セルロース繊維>

CM化セルロース繊維が銅イオン又は銅粒子を含有（又は配位）していることは、走査型電子顕微鏡像及び／又は強酸による抽出液のICP発光分析で確認できる。銅イオンは走査型電子顕微鏡像のみでは存在を確認できないが、走査型電子顕微鏡像と元素マッピングを組み合わせることにより、あるいはICP発光分析を用いることにより確認することができる。また、銅イオンが還元されて銅粒子として存在している場合は、走査型電子顕微鏡像または透過型電子顕微鏡像でも銅粒子を確認することができる。

[0062] 銅イオン又は銅粒子は、CM化セルロース繊維のすべてのCM基に結合している必要はなく、一部のCM基に結合していればよい。銅イオン又は銅粒子が結合していないCM基も、臭い成分であるアンモニア等を中和するなどにより、消臭機能に寄与すると考えられる。

[0063] 本発明の銅担持CM化セルロース繊維の銅イオン又は銅粒子の含有量は、CM化セルロース繊維に対して、40mg/g以上である。この量を担持さ

せることにより、消臭効果が高まり、また、抗菌性、抗ウイルス性、及び抗アレルギー性も発現するようになる。上記含有量は高いほど一般には上記効果が高まるので、好ましくは45 mg/g以上である。上記含有量の上限は特に限定されない。通常、含有量が60 mg/g程度で効果が最大化すると思われるので、含有量の上限は70 mg/g以下程度でよいと考えられる。なお、本発明において、「銅イオンまたは銅粒子の含有量」と、「銅の含有量」、「銅イオンまたは銅粒子の担持量」、及び「銅の担持量」は、同義である。

[0064] 銅担持CM化セルロース繊維に含まれる銅イオンまたは銅粒子の含有量は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0065] <銅担持CM化セルロース繊維を含有する製品>

本発明の銅担持CM化セルロース繊維は、消臭性が高いだけでなく、抗菌、抗ウイルス、抗アレルギー機能を有しており、例えば、紙、不織布、フィルム、各種樹脂などに配合することにより、上記の効果を有する各種製品を製造することができる。本発明の銅担持CM化セルロース繊維を含有する製品としては、特に限定されないが、マスク、ウェットまたはドライのワイプ用シートなどの衛生材料、日用品、各種化粧品などが挙げられる。

[0066] 特に、本発明の製法1では、銅担持CM化セルロース繊維を高い濃度の状態で得ることができる。高濃度の銅担持CM化セルロース繊維は、各種製品に配合する際に、少量の配合でも高い効果を付与することができるため、従来、繊維を多量に配合することが難しかった用途にも有利に適用することができる。例えば、フィルム、各種樹脂等の油系の製品、セラミックス、塗料等に配合するのに有利である。

[0067] 製品の形状は、特に限定されないが、加工のしやすさや、消臭等の効果が発揮しやすい点から、薄膜状、薄板状、フィルム状、織布又は不織布状などの、シート状の形状であることが好ましい。シート状の製品としては、例えば、これらに限定されないが、上述したマスクや、ワイプ用のウェットシートまたはドライシートなどが挙げられる。また、様々な用途への展開を図る

際には、銅担持CM化セルロース繊維を任意の液状媒体に分散させた液状の形状としてもよい。例えば、液状の塗料、分散剤、保形剤等としてもよい。液状であることにより、紙やフィルムへの外添や内添が可能となる。

[0068] 銅担持CM化セルロース繊維の製品への配合量は、用途や目的によって適宜調整可能であり、例えば、最大で60%程度まで配合することが可能である。銅担持CM化セルロース繊維の銅の担持量が多い場合、少量の配合でも製品に効果を付与することができるので、10質量%以下の配合量であってもよく、5質量%以下の配合量であってもよく、2質量%以下の配合量であってもよい。製品への配合量が少ないと、製品のコストアップを抑制することができ、また、製品が元々有する物性（強度、耐久性、色味など）をできる限り維持しながら製品を製造することができるという利点を得られる。製品への配合量の下限は、効果の十分な発現を考慮すると、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。

[0069] 本発明の製法1にしたがうと、銅担持CM化セルロース繊維を濃度の高い状態で得ることができるため、濃縮をあまり行わずに又は濃縮をまったく行うことなく、少量の配合で多くの繊維を各種製品に付与することができる。濃度の高い繊維は、濃度の低い繊維に比べて、濃縮にかかるコストや時間を低減させることができるという利点がある。また、濃縮の際に発生し得る歩留まりの低下を回避することができるという利点もある。

実施例

[0070] [実施例1]

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、水130部と、水酸化ナトリウム20部を水100部に溶解したものとを加え、広葉樹晒クラフトパルプ（日本製紙社製、LBKP）を100℃で60分間乾燥した際の乾燥質量で100部仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつイソプロパノール（IPA）230部と、モノクロ酢酸ナトリウム60部を添加し、30分間攪拌した後、70℃に昇温して90分間CM化反応をさせた。CM化反応時の反応媒中のIPAの

濃度は、50%である。反応終了後、pH7になるまで酢酸で中和、含水メタノールで洗浄、脱液、乾燥、粉碎して、CM置換度が0.34、セルロースI型の結晶化度が70%、1% (w/v) 水分散液とした際のB型粘度 (BL型粘度計 (東機産業社製)、25℃、30rpm) が38 mPa・sのCM化セルロース繊維を得た。製造したCM化セルロース繊維を1000g (固形分95%) を攪拌機 (AT-55、太平洋機工 (株) 製) に投入し、攪拌した状態で硫酸銅5水和物 (富士フィルム和光純薬社製) を水に溶解した5質量%硫酸銅水溶液を1gのCM化セルロース繊維に対して1.00 mmolに相当する硫酸銅となるように50 mL/minで添加した。最終的に、CM化セルロース繊維と硫酸銅水溶液との混合物におけるCM化セルロース繊維の濃度は、27質量%となった。添加終了後、10分間攪拌を続けた。その後、サンプルを回収した。

[0071] [実施例2]

5質量%に調整した硫酸銅水溶液を100 mL/minで添加した以外は、実施例1に記載の方法と同様に実施した。

[0072] [実施例3]

10質量%に調整した硫酸銅水溶液を用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様に実施した。

[0073] [比較例1]

5質量%硫酸銅水溶液を添加しなかった以外は、実施例1と同様に処理した。

[0074] [比較例2]

セルロース繊維のCM化を行わずに、広葉樹晒クラフトパルプを攪拌機に投入した以外は、実施例1と同様に処理した。

[0075] [洗浄、脱水、及び乾燥]

得られた実施例1～3及び比較例1、2の各サンプルを、3倍量の水を用いて洗浄し、遠心脱水機で脱水した。回収したケーキの一部を105℃で2時間乾燥し、以下で用いる乾燥試料とした。

[0076] [平均繊維径の測定]

マイクログラフを用いて、ランダムに選んだ200本の繊維について解析し、繊維径の平均を算出することにより測定した。

[0077] [メジアン径の測定]

スペクトリス社製マスターサイザー（登録商標）3000を用い、レーザー散乱法で粒度分布を測定し、体積蓄積分布の積算値が50%となる値を、メジアン径（体積基準）とした。詳細には、3500rpmで攪拌されている水中の測定部に、散乱強度が10%程度になるように試料を添加して測定を行い、下記の条件にて解析した。

- ・解析：汎用
- ・解析感度：強調
- ・光散乱モデル：Mie理論

[0078] [銅含有量の測定]

乾燥試料約0.1gを50mLビーカーにとった。濃硝酸（微量金属定量用）を別のビーカーに移し替えてからホールピペットで10mL取り、試料の入ったビーカーに入れ30分間静置した。得られたサンプル液をシリンジフィルターに通して繊維分を除去し、ろ過したサンプル液1mLをマイクロピペットで取り、49mLの超純水に加えて攪拌した（50倍希釈）。ICP-OES（島津製作所社製：ICPE-9000）を用いて液中の銅含有量を測定し（単位：ppm）、以下の式より1gのCM化セルローズ繊維中の銅含有量を求めた：

$$\text{Cu担持量(mg/g)} = (\text{Cu量(ppm)} \times 50 \times 10\text{mL}) / \text{パルプ量(g)} / 1000$$

[0079] [シートの製造]

JIS P 8222に基づいて、以下の手順により、坪量が100g/m²程度の手抄きシートを製造した。広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP、日本製紙社製）と針葉樹晒クラフトパルプ（NBKP、日本製紙社製）を8：2の質量比で混合し、シングルディスクリファイナー（SDR）を用いてカ

ナダ標準濾水度を420mlに調整して得たパルプに、実施例1～11及び比較例1～5の各サンプルからの乾燥試料を配合して（配合割合は、固形分の質量比で、パルプ：乾燥試料＝99：1）、水を加えて固形分濃度0.5～0.8%の懸濁液とし、この懸濁液を用いて、シートを製造した。

[0080] [消臭試験]

製造したシート（坪量：約100g/m²）を用いて、消臭特性を評価した。消臭試験に供するシートの大きさは100cm²（10cm×10cm）とした。消臭試験は、SEKマーク繊維製品認証基準（JEC301、繊維評価技術協議会）の方法に基づいて実施し、排泄臭や生ゴミ臭に該当する硫化水素を対象とした。

[0081] 臭気減少率（%）は、以下の式から算出し、70%以上を合格（P）、70%未満を不合格（F）とした。結果として、実施例1～11のサンプルにおいて合格となることが確認された。

$$\text{臭気減少率（\%）} = (S_b - S_m) / S_b \times 100$$

S_b：空試験の平均値

S_m：測定の平均値

[0082] [抗菌試験]

製造したシートを用いて抗菌特性を評価した。抗菌試験に供するシートの重さは0.4gとした。基準として、標準綿布を用いた。抗菌試験は、JIS L 1902に定める菌液吸収法（試験接種菌液を直接試験片上に接種する定量試験方法）にて実施した。試験菌種として黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus* NBRC 12732）と大腸菌（*Escherichia coli* NBRC 3301）の2種類を使用し、18時間培養後の生菌数を混釈平板培養法にて測定した。試験手順を以下に示す。

1. 試験片（上記シート）0.4gをバイアル瓶に入れ、試験菌液0.2ml（0.05%の界面活性剤（Tween80）を含む）を滴下後、バイアル瓶のふたをする。

2. バイアル瓶を37℃で18時間培養する。

3. 洗い出し液 20 ml を加えて試験片から試験菌を洗い出し、洗い出し液中の生菌数を混釈平板培養法又は発光測定法により測定する。

4. 下記の式に従い抗菌活性値を算出する。抗菌活性値が 2.0 以上とは、菌の死滅率が 99% 以上であることを意味する。

$$\text{抗菌活性値} = \{ \log(\text{対照試料の培養後生菌数}) - \log(\text{対照試料の接種直後生菌数}) \} - \{ \log(\text{試験試料の培養後生菌数}) - \log(\text{試験試料の接種直後生菌数}) \}$$

上記の式から、抗菌活性値が 2.0 以上を合格 (P)、2.0 未満を不合格 (F) とした。

[0083] [抗ウイルス試験]

抗ウイルス試験は、JIS L 1922:2016 繊維製品の抗ウイルス性試験方法にて実施した。試験に供したシートの重さは 0.4 g とし、対照試料には標準綿布を用いた。試験ウイルス種としてネコカリシウイルス (Feline calicivirus; Strain: F-9 ATCC VR-782) を使用した。試験手順を以下に示す。

1. 試験片 (上記シート) 0.4 g をバイアル瓶に入れ、試験ウイルス液 0.2 ml を滴下後、バイアル瓶のふたをする。
2. バイアル瓶を 25℃ で 2 時間静置する。
3. 洗い出し液 20 ml を加えて試験片からウイルスを洗い出し、プラーク測定法により感染価を算出する。
4. 次の式によって抗ウイルス活性値 (Mv) を計算する。なお、JIS では、 $Mv \geq 2.0$ で抗ウイルス効果が有り、 $Mv \geq 3.0$ で十分な抗ウイルス効果があると定められている。

$$\text{抗ウイルス活性値 (Mv)} = \log(Vb) - \log(Vc)$$

Mv : 抗ウイルス活性値

$\log(Vb)$: 対照試料の 2 時間作用後の感染価常用対数 (3 検体の平均値)

$\log(Vc)$: 抗ウイルス試料の 2 時間作用後の感染価常用対数 (3 検体

の平均値)

上記の式から、抗ウイルス活性値 (M_v) が 2.0 以上を合格 (P)、2.0 未満を不合格 (F) とした。

[0084] [抗アレルギー試験]

製造したシート (坪量: 約 100 g/m^2) を用いて、抗アレルギー特性を評価した。評価の手順は以下の通りである。

[0085] 0.05% tween 20 を含むリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) に、 100 ng/mL になるように精製 Cry j 1 (生化学バイオビジネス社製) を溶解し、供試液を調製した。室温条件下、 15 mL プラスチックチューブの中に 0.2 g の試験片 (上記シート) を入れ、供試液 1 mL を接触させた。1 時間静置後、試験片を指で搾って供試液を抽出し、 $10000\times g$ で 3 分間遠心させ、上清中のアレルギー濃度 (Cry j 1 濃度) をサンドイッチ ELISA 法で測定した。比較対照として供試液のみも測定を行った。

[0086] アレルギー濃度 (Cry j 1 濃度) は、サンドイッチ ELISA 法により、下記の条件で測定した。

- ・ 1 検体につき $n=2$ (2 well)
- ・ 測定機器: MULTISKAN FC (Thermo)
- ・ 測定波長: 405 nm

失活除去率 (%) は以下の式より算出した。比較例 1 (銅添加なし) を対照として失活除去率を算出した。

「失活除去率 (%)」 = $[1 - (\text{試験サンプルのアレルギー残存量}) / (\text{対照サンプルのアレルギー残存量})] \times 100$

上記の式から、スギ花粉アレルギー (Cry j 1) の失活除去率が 75% 以上を合格 (P)、75% 未満を不合格 (F) とした。

[0087] 結果を表 1 に示す。本発明の製法 1 で得られた実施例 1~3 のサンプルにおいて、消臭性のみならず、抗菌性、抗ウイルス性、抗アレルギー性も高いという結果が得られた。

[0088]

[表1]

製造条件				銅担持CM化セルローズ繊維の評価結果						
	平均 繊維径 μm	銅 添加量 mmol/g	混合物中 繊維 濃度%	平均 繊維径 μm	メシアン径 μm	銅 含有量 mg/g	消臭 試験	抗菌 試験	抗ウイルス 試験	抗 アレルギー 試験
実施例1	15	1.00	27	15	50	55.2	P	5.8	4.2	P
実施例2	15	1.00	27	15	50	53.1	P	5.8	4.2	P
実施例3	15	2.00	40	15	50	52.3	P	5.8	4.2	P
比較例1	15	-	95	15	50	0.0	F	0.3	0.1	F
比較例2	20	1.00	28	20	-	7.8	F	2.8	1.3	F

〔実施例 4〕

回転数を 100 rpm に調節した二軸ニーダーに、水 130 部と、水酸化ナトリウム 20 部を水 100 部に溶解したものとを加え、広葉樹パルプ（日本製紙社製、LBKP）を 100℃60 分間乾燥した際の乾燥質量で 100 部仕込んだ。30℃で 90 分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に攪拌しつつイソプロパノール（IPA）230 部と、モノクロ酢酸ナトリウム 60 部を添加し、30 分間攪拌した後、70℃に昇温して 90 分間 CM 化反応をさせた。CM 化反応時の反応媒中の IPA の濃度は、50% である。反応終了後、pH 7 になるまで酢酸で中和、含水メタノールで洗浄、脱液、乾燥、粉碎して、CM 置換度が 0.34、セルロース I 型の結晶化度が 70%、1%（w/v）水分散液とした際の B 型粘度（BL 型粘度計（東機産業社製）、25℃、30 rpm）が 38 mPa・s の CM 化セルロース繊維を得た。また、銅イオンを含む水溶液として、硫酸銅 5 水和物（富士フィルム和光純薬社製）を水に溶解した 10% 硫酸銅水溶液を調製した。

[0089] 温度を 25℃に調整し、500～600 rpm で攪拌している 1000 g の水中に、10 g の上記 CM 化セルロース繊維（固形分 92.7%）を少量ずつ添加した。次に 1 g の CM 化セルロース繊維に対して 1.00 mmol に相当する硫酸銅となるように、送液ポンプを使用して 10% 硫酸銅水溶液を添加した。添加終了後、30 分間攪拌を継続した後に、サンプリングした。

[0090] 〔実施例 5〕

添加終了後 60 分間攪拌を継続した後にサンプリングした以外は、実施例 4 と同様に処理した。

[0091] 〔実施例 6〕

添加終了後 120 分間攪拌を継続した後にサンプリングした以外は、実施例 4 と同様に処理した。

[0092] 〔実施例 7〕

温度 25℃、攪拌速度 500～600 rpm の 1000 g の水中に 10 g

のCM化セルロース繊維を少量ずつ添加した後、10%硫酸銅水溶液を添加する前に、25%NaOH溶液を少量添加してpHを9.0に調整した以外は、実施例4と同様に処理した。

[0093] [実施例8]

添加終了後60分間攪拌を継続した後にサンプリングした以外は、実施例4と同様に処理した。

[0094] [実施例9]

添加終了後120分間攪拌を継続した後にサンプリングした以外は、実施例8と同様に処理した。

[0095] [実施例10]

1gのCM化セルロース繊維に対して1.87mmolに相当する硫酸銅となるように10%硫酸銅水溶液を添加した以外は、実施例8と同様に処理した。

[0096] [実施例11]

添加終了後60分間攪拌を継続した後にサンプリングした以外は、実施例10と同様に処理した。

[0097] [実施例12]

添加終了後120分間攪拌を継続した後にサンプリングした以外は、実施例10と同様に処理した。

[0098] [実施例13]

温度25℃、500～600rpmで攪拌した1000gの水中に、20gのCM化セルロース繊維を少量ずつ添加した以外は、実施例10と同様に処理した。

[0099] [実施例14]

10%硫酸銅水溶液の代わりに、塩化銅5水和物（富士フィルム和光純薬社製）を水に溶解して得た10%塩化銅水溶液を用いた以外は、実施例4と同様に処理した。

[0100] [比較例3]

10%硫酸銅水溶液を添加しなかった以外は、実施例4と同様に処理した。

[0101] [比較例4]

パルプを混ぜることが出来る攪拌機に、パルプ（NBKP（針葉樹晒クラフトパルプ）、日本製紙社製）を乾燥質量で200g、水酸化ナトリウムを乾燥質量で111g加え、パルプ固形分が20%（w/v）になるように水を加えた。その後、30℃で30分攪拌した後にモノクロ酢酸ナトリウムを216g（有効成分換算）添加した。30分攪拌した後に、70℃まで昇温し1時間攪拌した。その後、反応物を取り出して中和、洗浄して、CM置換度が0.25、セルロースI型の結晶化度が69%、1%水分散液とした際のB型粘度が15mPa・sのCM化セルロース繊維を得た。また、銅イオンを含む水溶液として、塩化銅5水和物（富士フィルム和光純薬社製）を水に溶解した10%塩化銅水溶液を調製した。

[0102] 温度25℃、500～600rpmで攪拌している1000gの水中に、10gの上記CM化セルロース繊維（固形分94.3%）を少量ずつ添加した。次いで、25%NaOH溶液を少量添加してpHを8.5に調整した。次に1gのCM化セルロース繊維に対して1.00mmolに相当する塩化銅となるように、送液ポンプを使用して10%塩化銅水溶液を添加した。添加終了後、15分間攪拌を継続した後に、サンプリングした。

[0103] [比較例5]

CM化セルロース繊維に代えて、広葉樹晒クラフトパルプ（日本製紙社製、LBKP、平均繊維長1.3mm、濾水度：450ml）を使用した以外は、実施例4と同様に処理した。

[0104] [比較例6]

比較例4で得られた銅担持CM化セルロース繊維を、140MPaの高圧ホモジナイザーで3回処理し、平均繊維径が3.2nm、1%（w/v）水分散液とした際のB型粘度（BL型粘度計（東機産業社製）、25℃、30rpm）が1400mPa・sの銅担持CM化セルロースのナノファイバー

の分散体を得た。

[0105] [比較例 7]

実施例 4 で得られた銅担持 CM 化セルロース繊維を、140 MPa の高圧ホモジナイザーで 3 回処理し、平均繊維径が 3.1 nm、1% (w/v) 水分散液とした際の B 型粘度 (BL 型粘度計 (東機産業社製)、25℃、30 rpm) が 2900 mPa・s の銅担持 CM 化セルロースのナノファイバーの分散体を得た。

[0106] [各種試験]

上述の [シートの製造] の欄に記載した方法でシートを製造し、上述の [消臭試験] の欄に記載した方法で消臭試験を行った。同様に、[抗菌試験]、[抗ウイルス試験]、及び [抗アレルギー試験] も行った。

[0107] [腐食性]

使用した金属製の実験器具 (葉さじなど) を目視で確認し、変色や腐食がなければ合格 (P)、変色や腐食が確認された場合は不合格 (F) とした。

[0108] 結果を表 2 に示す。本発明の製法 2 で得られた実施例 4 ~ 14 のサンプルにおいて、消臭性のみならず、抗菌性、抗ウイルス性、抗アレルギー性も高いという結果が得られた。また、硫酸銅溶液を用いて CM 化パルプに銅を担持させた実施例 4 ~ 13 では、実験器具の腐食がみられなかった。

[0109] 表 2 の結果より、CM 置換度は高いほど銅の担持量を増加させることができる傾向があり、また、前処理で pH を 9.0 に調整すること、添加する銅の濃度を増加させること、また、銅含有水溶液を添加した後の攪拌時間を増加させることで、銅の担持量を増加させることができることが分かった。

[0110]

[表2]

	製造条件							評価結果							実験 器具の 腐食性
	繊維 種類	平均 繊維径 μm	CM 置換度	B型 粘度 mPa・s	ポリブ タジ 濃度 %	接触時 pH	銅添加量 mmol/g	銅の 種類	接触 時間 min	銅 含有量 mg/g	消臭 試験	抗菌 試験	抗カビ 試験	抗 腐食性 試験	
実施例4	CM化 R ¹ R ²	80	0.34	38	1.0	7.5	1.00	硫酸銅	30	48.4	P	5.6	P	3.6	P
実施例5									60	50.1	P	5.8	P	4.2	P
実施例6									120	51.9	P	5.8	P	4.2	P
実施例7									30	51.3	P	5.8	P	4.2	P
実施例8						9.0	1.87		60	50.9	P	5.8	P	4.2	P
実施例9									120	50.7	P	5.8	P	4.2	P
実施例10									30	59.6	P	5.8	P	4.2	P
実施例11									60	60.8	P	5.8	P	4.2	P
実施例12					2.0				120	59.1	P	5.8	P	4.2	P
実施例13										60.8	P	5.8	P	4.2	P
実施例14					1.0	7.5	1.00		30	45.6	P	5.6	P	3.7	P
比較例3										0.0	F	0.3	F	0.1	F
比較例4										31.3	F	4.7	P	1.7	F
比較例5										4.6	F	3.1	P	0.4	F
比較例6	未変性 R ¹ R ²	100	-	12	1.0	7.5	1.00	硫酸銅		30.3	F	4.7	P		
比較例7	CM化 CNF	0.0032 0.0031	0.25 0.34	1400 2900		8.5 7.5		塩化銅 硫酸銅		30.1	F	4.7	P		

産業上の利用可能性

- [0111] 本発明の銅担持CM化セルロース繊維は、消臭、抗菌、抗ウイルス、及び抗アレルギー性を有することから、紙や不織布、フィルム、樹脂などの素材に配合して、衛生材料を製造するのに好適である。
- [0112] また、本発明の製法1では、銅担持CM化セルロース繊維を濃度の高い状態で得ることができるため、少量の配合で各種製品に上記の各種効果を付与することができるという利点がある。また、濃度の低い繊維を用いる場合に比べて、濃縮にかかるコストや時間を低減させることができ、また、濃縮の際に発生し得る歩留まりの低下を回避することができるという利点もある。このような繊維は、各種樹脂等の油系の製品や、セラミックス、塗料等に配合することもできる。
- [0113] また、本発明の製法2では、製造時に用いる金属製の器具の腐食を抑えることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 銅イオンまたは銅粒子を担持したカルボキシメチル化セルロース繊維であって、
- カルボキシメチル化セルロース繊維の平均繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、
- カルボキシメチル化セルロース繊維に対し、銅イオンまたは銅粒子の含有量が 40 mg/g 以上である、
- 銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。
- [請求項2] 前記カルボキシメチル化セルロース繊維のカルボキシメチル置換度が 0.30 以上である、請求項1に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。
- [請求項3] 前記カルボキシメチル化セルロース繊維を 1% (w/v) 水分散液とした際のB型粘度 (25°C 、 30 rpm) が $10\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、請求項1または2に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。
- [請求項4] カルボキシメチル化セルロース繊維に対し、銅イオンまたは銅粒子の含有量が 50 mg/g 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維を含有する製品。
- [請求項6] 銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の含有量が $0.1\sim 10$ 質量%である、請求項5に記載の製品。
- [請求項7] 前記製品がシート状である、請求項5または6に記載の製品。
- [請求項8] 銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の製造方法であって、
- カルボキシメチル化セルロース繊維と銅源と水とを混合して、カルボキシメチル化セルロース繊維に銅を担持させる工程を含み、
- 担持させる工程におけるカルボキシメチル化セルロース繊維と銅源と水とからなる混合物中のカルボキシメチル化セルロース繊維の濃度

が、20質量%以上であり、

カルボキシメチル化セルロース繊維の平均繊維径が1 μm 以上であり、

カルボキシメチル化セルロース繊維に対する銅の担持量が40 mg / g 以上であり、

銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の平均繊維径が1 μm 以上である、前記方法。

[請求項9] 前記担持させる工程が、攪拌下で、前記カルボキシメチル化セルロース繊維に、銅イオンを含有する水溶液を添加することを含む、請求項8に記載の方法。

[請求項10] 前記銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の体積基準のメジアン径が5 mm以下である、請求項8又は9に記載の方法。

[請求項11] 銅の担持量が40 mg / g 以上である銅担持カルボキシメチル化セルロース繊維の製造方法であって、
平均繊維径が1 μm 以上のカルボキシメチル化セルロース繊維の懸濁液に硫酸銅溶液を添加して、カルボキシメチル化セルロース繊維に銅を担持させる工程を含む、前記方法。

[請求項12] 前記銅を担持させる工程の前に、
水を主とする溶媒下でセルロースをマーセル化剤で処理して、マーセル化セルロースを得る工程、及び
水と有機溶媒との混合溶媒下でマーセル化セルロースをカルボキシメチル化剤と反応させて、カルボキシメチル化セルロース繊維を得る工程、
をさらに含む、請求項11に記載の方法。

[請求項13] 前記カルボキシメチル化セルロース繊維を1% (w / v) 水分散液とした際のB型粘度 (25℃、30 rpm) が10～50 mPa・sである、請求項11または12に記載の方法。

[請求項14] カルボキシメチル化セルロース繊維における無水グルコース単位当

たりのカルボキシメチル置換度が、0.30以上である、請求項11～13のいずれか1項に記載の方法。

[請求項15] 前記銅を担持させる工程において、前記硫酸銅溶液の添加の前に、前記カルボキシメチル化セルロース繊維の懸濁液のpHをpH8～10に調整することをさらに含む、請求項11～14のいずれか1項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/035605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B 11/12(2006.01)n; C08B 15/05(2006.01)i; D21H 11/20(2006.01)i; A61L 9/01(2006.01)i; D01F 2/28(2006.01)i
 FI: C08B15/05; D21H11/20; A61L9/01 B; D01F2/28 Z; C08B11/12

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)

C08B11/12; C08B15/05; D21H11/20; A61L9/01; D01F2/28

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-149102 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 31 August 2017 (2017-08-31) claims 1-5, examples	1-15
Y	JP 2017-149103 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 31 August 2017 (2017-08-31) claims 1-4, examples 1, 2	1-15
Y	JP 2009-201634 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 10 September 2009 (2009-09-10) claims 1-5, paragraphs [0044], [0087], examples	1-15
Y	JP 2003-052746 A (KAO CORP.) 25 February 2003 (2003-02-25) claims 1-5, paragraphs [0027], [0028], examples	1-15
Y	JP 2003-002366 A (NAKATANI, Susumu) 08 January 2003 (2003-01-08) claims 1-11, page 3, left column, lines 24-39	1-15
Y	JP 2000-330326 A (RICOH CO., LTD.) 30 November 2000 (2000-11-30) claims 6, paragraphs [0019], [0052]	1-15
Y	JP 08-333004 A (KOHJIN CO., LTD.) 17 December 1996 (1996-12-17) claims 1, 2, paragraph [0005], examples	1-15

☒ 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

13 October 2021

Date of mailing of the international search report

02 November 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/035605

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-331596 A (KOHJIN CO., LTD.) 19 December 1995 (1995-12-19) claims 1, 2, paragraphs [0006]-[0011], examples 1, 2	1-15
Y	JP 2019-199518 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 21 November 2019 (2019-11-21) paragraph [0013], example 1	1-15
Y	JP 6755067 B1 (TBM CO., LTD.) 16 September 2020 (2020-09-16) paragraph [0067]	1-15
Y	赤田和哉、他、消臭抗菌機能を有するセルロース素材「クリーンスカイ」, Cellulose Communications, 2000, vol. 7(3), pp. 130-133, (AKADA, Kazuya et al.), non-official translation (Cellulose material “Clean Sky” with deodorant and antibacterial function.) pp. 130-133	1-15
A	JP 2015-043940 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 12 March 2015 (2015-03-12) entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/035605

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-149102	A	31 August 2017	(Family: none)	
JP	2017-149103	A	31 August 2017	(Family: none)	
JP	2009-201634	A	10 September 2009	(Family: none)	
JP	2003-052746	A	25 February 2003	(Family: none)	
JP	2003-002366	A	08 January 2003	(Family: none)	
JP	2000-330326	A	30 November 2000	(Family: none)	
JP	08-333004	A	17 December 1996	(Family: none)	
JP	07-331596	A	19 December 1995	(Family: none)	
JP	2019-199518	A	21 November 2019	(Family: none)	
JP	6755067	B1	16 September 2020	(Family: none)	
JP	2015-043940	A	12 March 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08B 11/12(2006.01)n; C08B 15/05(2006.01)i; D21H 11/20(2006.01)i; A61L 9/01(2006.01)i; D01F 2/28(2006.01)i FI: C08B15/05; D21H11/20; A61L9/01 B; D01F2/28 Z; C08B11/12		
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）） C08B11/12; C08B15/05; D21H11/20; A61L9/01; D01F2/28		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
Y	JP 2017-149102 A（凸版印刷株式会社）31.08.2017（2017-08-31） 請求項1-5, 実施例	1-15
Y	JP 2017-149103 A（凸版印刷株式会社）31.08.2017（2017-08-31） 請求項1-4, 実施例1, 2	1-15
Y	JP 2009-201634 A（積水化成工業株式会社）10.09.2009（2009-09-10） 請求項1-5, 段落0044, 0087, 実施例	1-15
Y	JP 2003-052746 A（花王株式会社）25.02.2003（2003-02-25） 請求項1-5, 段落0027, 0028, 実施例	1-15
Y	JP 2003-002366 A（中谷 進）08.01.2003（2003-01-08） 請求項1-11, 第3頁左欄24~39行	1-15
Y	JP 2000-330326 A（株式会社リコー）30.11.2000（2000-11-30） 請求項6, 段落0019, 0052	1-15
Y	JP 08-333004 A（株式会社興人）17.12.1996（1996-12-17） 請求項1, 2, 段落0005, 実施例	1-15
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 13.10.2021		国際調査報告の発送日 02.11.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 三木 寛 4P 4151 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
Y	JP 07-331596 A (株式会社興人) 19.12.1995 (1995 - 12 - 19) 請求項 1, 2, 段落 0 0 0 6 - 0 0 1 1, 実施例 1, 2	1-15
Y	JP 2019-199518 A (日本製紙株式会社) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21) 段落 0 0 1 3, 実施例 1	1-15
Y	JP 6755067 B1 (株式会社TBM) 16.09.2020 (2020 - 09 - 16) 段落 0 0 6 7	1-15
Y	赤田和哉、他、消臭抗菌機能を有するセルロース素材「クリーンスカイ」, Cellulose Communications, 2000, Vol.7(3), p.130-133 p.130-133	1-15
A	JP 2015-043940 A (日本製紙株式会社) 12.03.2015 (2015 - 03 - 12) 全文	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/035605

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-149102	A	31.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-149103	A	31.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	2009-201634	A	10.09.2009	(ファミリーなし)	
JP	2003-052746	A	25.02.2003	(ファミリーなし)	
JP	2003-002366	A	08.01.2003	(ファミリーなし)	
JP	2000-330326	A	30.11.2000	(ファミリーなし)	
JP	08-333004	A	17.12.1996	(ファミリーなし)	
JP	07-331596	A	19.12.1995	(ファミリーなし)	
JP	2019-199518	A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
JP	6755067	B1	16.09.2020	(ファミリーなし)	
JP	2015-043940	A	12.03.2015	(ファミリーなし)	