

(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
2016 年 9 月 22 日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/148280 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 15/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058727
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 18 日(18.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
62/135,548 2015 年 3 月 19 日(19.03.2015) US
62/247,208 2015 年 10 月 28 日(28.10.2015) US
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 磯貝 明(ISOGAI Akira); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 齋藤 継之(SAITO Tsuguyuki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). ラヴォワン ナタリー(LAVOINE Nathalie); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). ブラス ジュリアン(BRAS Julien); 38410 サンマルタンデュリアージュ シャンルッス道路 2 5 0 0 Saint Martin d'Uriage (FR).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FINE CELLULOSE FIBERS AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 微細セルロース繊維及びその使用

(57) Abstract: Provided is a method for producing fine cellulose fibers, characterized by being provided with a step for using a non-volatile or sparingly volatile primary amine to amidate the carboxy groups of cellulose fibers or fine cellulose fibers having carboxy groups.

(57) 要約: 非揮発性又は難揮発性の第 1 級アミンを用いて、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基をアミド化させる工程を備えることを特徴とする微細セルロース繊維の製造方法。



WO 2016/148280 A1

明 細 書

発明の名称： 微細セルロース繊維及びその使用

技術分野

[0001] 本発明は、微細セルロース繊維及びその使用に関する。より詳細には、微細セルロース繊維の製造方法、樹脂組成物の製造方法、微細セルロース繊維、樹脂組成物及び成形体に関する。本願は、2015年3月19日に米国に出願された仮出願第62/135,548号、及び2015年10月28日に米国に出願された仮出願第62/247,208号に基づき優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

背景技術

[0002] セルロースナノファイバー（微細セルロース繊維）は、植物細胞壁の骨格成分であり、植物繊維をナノサイズまで細かくほぐすことにより得られるものである。セルロースナノファイバーは、軽く、高い強度を有しており、透明材料に加工することができる等の特徴を有しており、その応用が期待されている。

[0003] 当初、セルロースナノファイバーは、多大なエネルギーを消費する機械的なせん断力の負荷により製造されていた。しかしながら、よりエネルギー消費の低い、薬物又は酵素を用いた製造方法が開発されてきた。

[0004] 現在、セルロースナノファイバーの多くは、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシラジカル（TEMPO）等による酸化処理を含む工程により製造されている。セルロースがTEMPOにより酸化されると、微小繊維の表面のC6位のヒドロキシル基がカルボン酸ナトリウムに変換される。これにより、エネルギー消費の低い穏やかな条件下で、浸透圧や静電的な反発力等により微小繊維を個々にほぐし、セルロースナノファイバーを得ることができる。この手法により製造されたセルロースナノファイバーはTEMPO-oxidized cellulose nanofibrils（TOCNs）と呼ばれている。

[0005] しかしながら、T O C N s等のカルボキシ基を有する微細セルロース繊維は、熱分解温度が低いためにその応用が制限されている。セルロースの熱分解温度が約300℃であるのに対し、カルボキシ基を有する微細セルロース繊維の熱分解温度は200～220℃である（例えば、非特許文献1を参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1: Tang H., et al., A transparent, hazy, and strong macroscopic ribbon of oriented cellulose nanofibrils bearing poly(ethylene glycol)., Adv. Mater., 27 (12), 2070-2076, 2015.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明は、カルボキシ基を有する微細セルロース繊維の熱分解温度が低い原因を明らかにし、熱分解温度が高い微細セルロース繊維の製造方法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

[0008] 本発明は以下の態様を含む。

（1）非揮発性又は難揮発性の第1級アミンを用いて、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基をアミド化させる工程を備えることを特徴とする微細セルロース繊維の製造方法。

（2）前記第1級アミンのTmaxが170℃以上である、（1）に記載の微細セルロース繊維の製造方法。

（3）カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維と、非揮発性又は難揮発性の第1級アミンとを混合し、混合物を得る工程と、前記混合物及び樹脂を溶融混練する工程と、を備えることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

（4）前記第1級アミンのTmaxが170℃以上である、（3）に記載の

樹脂組成物の製造方法。

(5) カルボキシ基の一部又は全部がアミド化されている微細セルロース繊維であって、熱分解温度がカルボキシ基を有する微細セルロース繊維よりも高い温度であることを特徴とする微細セルロース繊維。

(6) 熱分解温度が250℃以上である、(5)に記載の微細セルロース繊維。

(7) カルボキシ基及びアミド基の合計に対するアミド基の割合が80モル％以上である、(5)又は(6)に記載の微細セルロース繊維。

(8) (5)～(7)のいずれかに記載の微細セルロース繊維を含有する樹脂組成物。

(9) (8)に記載の樹脂組成物を含有することを特徴とする成形体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、熱分解温度が高い微細セルロース繊維の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実験例1において、分子量1000のPEG-NH₂でTOCNを修飾した試料のフーリエ変換赤外(F T I R)スペクトル分析の代表的な結果を示すグラフである。

[図2]実験例2において、分子量1000のPEG-NH₂でTOCNを修飾した試料の熱質量分析の代表的な結果を示すグラフである。

[図3]実験例3におけるF T I Rスペクトル分析の結果を示すグラフである。

[図4]実験例4における熱質量分析の結果を示すグラフである。

[図5]実験例4における熱質量分析の結果を示すグラフである。

[図6]実験例5における、3-アミノ-1-プロパノール(3AP)及び2-(2-アミノエトキシ)エタノール(22AE)の熱質量分析の結果を示すグラフである。

[図7]実験例5における、PEG-NH₂(分子量2000)及びPNIPAm-NH₂(分子量2500)の熱質量分析の結果を示すグラフである。

[図8]実験例6における熱質量分析の結果を示すグラフである。

[図9]実験例6の熱質量分析において、 $-DTG$ の値を算出した結果を示すグラフである。

[図10]実験例7におけるFTIRスペクトル分析の結果を示すグラフである。

[図11]実験例7における熱質量分析の結果を示すグラフである。

[図12]実験例8におけるFTIRスペクトル分析の結果を示すグラフである。

[図13]実験例8における、2-アミノフルオレンの熱質量分析の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] [微細セルロース繊維の製造方法]

1実施形態において、本発明は、非揮発性又は難揮発性の第1級アミンを用いて、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基をアミド化させる工程を備えることを特徴とする微細セルロース繊維の製造方法を提供する。

[0012] 実施例において後述するように、発明者らは、カルボキシ基を有する微細セルロース繊維の熱分解温度が低い原因が、カルボキシ基の存在にあることを明らかにした。発明者らはまた、本実施形態の製造方法により、熱分解温度が高い微細セルロース繊維を製造することができることを明らかにした。ここで、熱分解温度が高いとは、熱安定性が向上しているといいかえることもできる。

[0013] 実施例において後述するように、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基のアミド化は、例えば、セルロース繊維又は微細セルロース繊維と第1級アミンとを混合し、カルボキシ基とアミノ基の間にイオン結合を形成させた後、常圧下、約150℃で1～4時間加熱すること等により行うことができる。したがって、第1級アミンは、アミド化反応中に反応系に留まることができる化合物であることが好ましい。よ

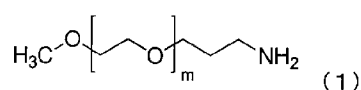
り具体的には、第1級アミンは非揮発性又は難揮発性であり、例えば、常圧下、約150℃で揮発しないか、揮発しにくい化合物であればよい。

[0014] 上記の第1級アミンのTmaxは170℃以上であることが好ましい。本明細書において、Tmaxとは、対象試料を熱重量分析した場合の重量変化の微分値に負の符号をつけた値（-DTG）を、横軸に温度としたグラフに表した場合に、最も大きなピークに対応する温度をいうものとする。具体的には後述する。

[0015] 実施例において後述するように、Tmaxが170℃以上である第1級アミンを用いれば、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基をアミド化しやすい傾向にある。そして、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基がアミド化されることにより、微細セルロース繊維の熱分解温度を向上させることができる。

[0016] 第1級アミンとしては、例えば、沸点が150℃以上である化合物、アミノ基を有する高分子化合物等が挙げられる。また、第1級アミン1分子中のアミノ基の数は特に制限されず、例えばモノアミンであってもよく、ジアミンであってもよく、3以上のアミノ基を有していてもよい。高分子化合物としては、例えばポリマーが挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリオキシアルキレン、ポリアクリルアミド、これらの共重合体等のうち、アミノ基を有するものが挙げられる。より具体的な第1級アミンとしては、例えば、下記式（1）～（4）に示す化合物等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

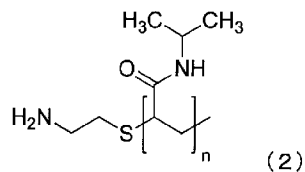
[0017] [化1]



[式（1）中、mは任意の正数を表す。]

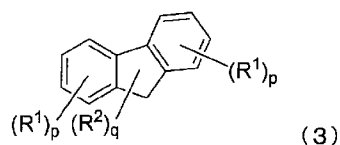
[0018]

[化2]



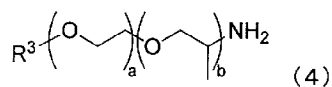
[式(2)中、 n は任意の正数を表す。]

[0019] [化3]



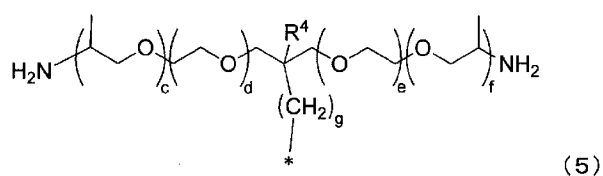
[式(3)中、pはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、qは0～5の整数を表し、R¹はそれぞれ独立に、アミノ基、ハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基を表し、R²は炭素数1～3のアルキル基、-NH又は=Oを表し、少なくとも1つのR¹はアミノ基である。pが2以上の整数である場合、複数存在するR¹はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。]

[0020] [化4]



[式(4)中、R³は水素原子、アミノ基、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 基、又は下記式(5)で表される基を表し、aはエチレンオキシドの平均付加モル数を表す正数を表し、bはプロピレンオキシドの平均付加モル数を表す正数を表し、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドはランダム状又はブロック状に存在する。]

[0021] [化5]



[式(5)中、 R^4 はフェニル基、水素原子、又は炭素数1～3の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を表し、 c 及び e はエチレンオキシドの平均付加モル数を表す0～50の整数を表し、 d 及び f はプロピレンオキシドの平均付加モル数を表す0～50の整数を表し、 g は0又は1であり、 $*$ は結合手を表し、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドはランダム状又はブロック状に存在する。]

[0022] 上記式(1)で表される化合物はメトキシポリエチレンプロピルアミン(PEG-NH₂)である。上記式(1)で表される化合物の分子量は、例えば1000～5000程度であってもよい。また、上記式(2)で表される化合物は末端アミノ化ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)である。上記式(2)で表される化合物の分子量は、例えば1000～5000程度であってもよい。

[0023] 上記式(3)で表される化合物の具体例としては、例えば実施例において後述する2-アミノフルオレン等が挙げられる。上記式(3)で表される化合物は、比較的低分子であるため、セルロース繊維又は微細セルロース繊維と混合しやすい傾向にある。

[0024] 上記式(4)で表される化合物の具体例としては、HUNTSMAN社製のJeffamine M-2070、Jeffamine M-2005、Jeffamine M-1000、Surfoamine B200、Surfoamine L100、Surfoamine L200、Surfoamine L207、Surfoamine L300、XTJ-501、XTJ-506、XTJ-507、XTJ-508；BASF社製のM3000、Jeffamine ED-900、Jeffamine ED-2003、Jeffamine D-2000、Jeffamine D-4000、XTJ-510、Jeffamine T-3000、Jeffamine T-5000、XTJ-502、XTJ-509、XTJ-510等が挙げられる。

[0025] [樹脂組成物の製造方法]

1 実施形態において、本発明は、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維と、非揮発性又は難揮発性の第1級アミンとを混合し、混合物を得る工程と、前記混合物及び樹脂を溶融混練する工程と、を備えることを特徴とする樹脂組成物の製造方法を提供する。

[0026] 従来の微細セルロース繊維は熱分解温度が低いため、樹脂との溶融混練温度で分解してしまい、所望の特性を有する樹脂組成物を得ることができない場合があった。また、微細セルロース繊維の分解の過程で二酸化炭素等のガスを発生してしまい、樹脂組成物の製造に支障が生じる場合があった。

[0027] これに対し、本実施形態の製造方法によれば、微細セルロース繊維の有利な特性により改質された樹脂組成物を製造することができる。本実施形態の製造方法をより詳細に説明する。まず、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維と、非揮発性又は難揮発性の第1級アミンとを混合し、混合物を得る。この過程において、セルロース繊維又は微細セルロース繊維に含まれるカルボキシ基と第1級アミンが有するアミノ基とがイオン結合を形成する。

[0028] 続いて、上記の混合物及び樹脂を溶融混練する工程において、上記のカルボキシ基とアミノ基が加熱されて反応し、アミド結合を形成する。この結果、微細セルロース繊維の熱分解温度が上昇し、樹脂との溶融混練温度で分解することなく樹脂と溶融することが可能になる。

[0029] 本実施形態の製造方法によれば、樹脂組成物の製造工程において、同時に微細セルロース繊維の熱分解温度を向上させることができるため、樹脂組成物の製造を効率よく行うことができる。

[0030] 樹脂としては、特に制限されず、例えば、ポリカーボネート樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂（HIPS）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレンーアクリルゴム共重合体（ASA樹脂）

、アクリロニトリル-エチレンプロピレン系ゴム-スチレン共重合体（AES樹脂）等のスチレン系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテル樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0031] 本実施形態の製造方法において、第1級アミンの T_{max} は 170°C 以上であることが好ましい。 T_{max} については上述したものと同様である。第1級アミンの T_{max} が 170°C 以上であることにより、微細セルロース繊維の熱分解温度を向上させやすくなる傾向にある。

[0032] [微細セルロース繊維]

1実施形態において、本発明は、カルボキシ基の一部又は全部がアミド化されている微細セルロース繊維であって、熱分解温度がカルボキシ基を有する微細セルロース繊維よりも高い温度であることを特徴とする微細セルロース繊維を提供する。

[0033] 本実施形態の微細セルロース繊維は、熱分解温度が向上しているため、様々な用途に応用することが容易である。本実施形態の微細セルロース繊維は、例えば熱分解温度が 250°C 以上であってもよく、 280°C 以上であってもよく、 290°C 以上であってもよい。

[0034] また、本実施形態の微細セルロース繊維において、カルボキシ基及びアミド基の合計に対するアミド基の割合は80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることが好ましく、100モル%であることが特に好ましい。微細セルロース繊維中のカルボキシ基及びアミド基の量は、例えば、フーリエ変換赤外（FTIR）スペクトル分析により測定することができる。

[0035] [樹脂組成物及び成形体]

1実施形態において、本発明は、上記の微細セルロース繊維を含有する樹

脂組成物を提供する。本実施形態の樹脂組成物は微細セルロース繊維により改質されており、例えば強度の向上、軽量化等の優れた特性を示すことができる。

[0036] 1 実施形態において、本発明は、上記の樹脂組成物を含有することを特徴とする成形体を提供する。本実施形態の成形体は、材料である樹脂組成物が微細セルロース繊維により改質されているため、優れた特性を示すことができる。

実施例

[0037] 次に実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0038] [材料及び方法]

(材料)

一度も乾燥されていない、針葉樹晒しクラフトパルプ（日本製紙株式会社製）を使用した。当該パルプは約90%のセルロース及び約10%のヘミセルロースを含有していた。2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル（TEMPO）、臭化ナトリウム、1.77M次亜塩素酸ナトリウム溶液及び水素化ホウ素ナトリウムは和光純薬工業株式会社より購入した。ポリエチレングリコール（PEG 20H、2000g/mol）、分子量1000（10H）、2000（20H）、5000（50H）のメトキシポリエチレングリコールプロピルアミン（PEG-NH₂、化学式： $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ）は日油株式会社より購入した。ポリエチレングリコール（PEG 200H、 $2 \times 10^4 \text{ g/mol}$ ）は和光純薬工業株式会社より購入した。ポリエチレンオキシド（PEO 10000H、 $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ）はシグマアルドリッチ社より購入した。

[0039] (TOCNs)

TOCNsは、セルロース1gあたり10mmolのNaClOを用いたTEMPO/NaBr/NaClO系により調製した。TEMPOによる酸

化はpH10で4時間行った。脱イオン水による洗浄後、TEMPOにより酸化されたセルロース（TOC）を、水中、pH10の条件下で NaBH_4 （パルプ1gあたり0.1g）で還元し、残存したアルデヒド及びケトンをヒドロキシ基に変換した。その後、ろ過及び遠心を行い脱イオン水で十分に洗浄した。

[0040] 得られたTOCを導電率滴定で測定した結果、 1.56 mmol/g のカルボキシ基を含有していた。TOCを100mLの水に0.1%w/wで懸濁し、ダブルシリンダー型のホモジナイザー（型式「ヒストコロン」、マイクロテック・ニチオン社）を用いて、室温、10000rpmで2分間ホモジナイズした。

[0041] 続いて、懸濁液を300Wの超音波ホモジナイザー（型式「US-300T」、プローブチップの直径26mm、19.5kHz、株式会社日本精機製作所）を用いて約70%の出力で10分間超音波処理した。

[0042] 続いて、9000rpmで20分間遠心し、懸濁液に含まれる線維化されなかった画分を除去し、TOCN懸濁液を得た。

[0043] 続いて、TOCN懸濁液に1M塩酸を添加して30分間攪拌し（pH1以下）、遊離のカルボキシ基を有するTOCNsを得た。

[0044] （TOCNsの修飾）

TOCNsへのPEG-NH₂のカップリングは、室温で水系溶媒中で実施した。TOCNsのカルボキシ基とPEG-NH₂のプロトン化したアミン基との間のイオン結合の形成は、0.1wt%のTOCN懸濁液及びPEG-NH₂を異なるカルボキシ基：アミンのモル比、すなわち、1：1、1：2及び1：4で混合することにより実施した。懸濁液は、室温で2時間懸濁した。反応後、洗浄工程は行わなかった。

[0045] （解析）

修飾したTOCN懸濁液をペトリ皿にキャストし、40℃に設定したオーブン中で3～4日乾燥させることにより、修飾したTOCNフィルムを作製した。

[0046] フィルムのフーリエ変換赤外（FTIR）スペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計（型式「FT/IR-6100」、JASCO社）を用いてトランスミッションモード、 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 、解像度 4 cm^{-1} で測定した。

[0047] フィルムの熱重量分析（TGA）は、示差熱天秤（型式「TG8120」、株式会社リガク）により実施した。少なくとも 2 mg のフィルム試料をプラチナパンにセットした。PEG-NH₂粉末については、臭化カリウムと混合して細かく破碎してKBrペレットを作製して測定を行った。

[0048] 熱質量分析は、窒素雰囲気下で $30\sim600^\circ\text{C}$ 、加熱レート2、5又は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で行った。加熱によるイオン結合のアミド結合への変換は、TGA及びFTIRスペクトルにより解析した。フィルムサンプルは、まず、窒素雰囲気下で、TGAを用いて 150°C で2又は4時間加熱した。続いて、完全に乾燥したことが確認されたフィルムを臭化カリウムと混合して細かく破碎し、KBrペレットを作製した。

[0049] 続いて、得られたKBrペレットを用いて、上記の条件下でFTIRスペクトル解析を行った。1試料につき少なくとも3回の測定を行い再現性を確認した。

[0050] [実験例1]

分子量 1000 （ 10H ）、 2000 （ 20H ）及び 5000 （ 50H ）のPEG-NH₂を $0.1\text{ wt}\%$ の水系溶媒中に懸濁したTOCN分散液と混合した。カルボキシ基とアミンのモル比を $1:1\sim1:4$ に変化させた。混合液のpHは、添加したPEG-NH₂の量に依存して $7\sim9$ であった。TOCNの調製に使用した、TEMPOにより酸化されたセルロース（TOC）のカルボキシ基の含有量は、 1.56 mmol/g であった。2時間攪拌した後、各懸濁液を用いてキャスト法により透明なTOCN/PEG-NH₂フィルムを作製した。

[0051] 図1は、一例として、分子量 1000 のPEG-NH₂でTOCNを修飾した試料のFTIRスペクトル分析の代表的な結果を示すグラフである。図1

中、TOCNは、PEG-NH₂を混合していないTOCNの結果を示し、TOCN/PEG-NH₂（完全変換）は、COOH基が完全にCOO⁻基に変換した試料の結果を示し、TOCN/PEG-NH₂（不完全変換）は、約COOH基の20～25%が残存している試料の結果を示す。その結果、図1に示すように、TOCNのFTIRスペクトルには、セルロースのピークに加えて1720 cm⁻¹のCOOH基（プロトン化したカルボキシ基）のピークが検出された。

[0052] PEG-NH₂と混合した結果、TOCNのCOOH基のピークは1600 cm⁻¹にシフトした。また、1600 cm⁻¹のピークは、COO⁻基（カルボキシ基）に対応することが明らかとなった。

[0053] したがって、TOCNのCOOH基のほぼすべてが、アンモニウム塩型の構造であるCOO⁻基に変換したことが明らかとなった。これは、TOCNとPEG-NH₂との間にイオン結合が形成された結果である。

[0054] この結果から、上記の方法により、イオン結合の形成によるTOCNへのPEG-NH₂のカップリングが成功したことが確認された。

[0055] [実験例2]

続いて、実験例1のTOCN/PEG-NH₂フィルム試料の熱重量分析（TGA）を行った。図2は、一例として、分子量1000のPEG-NH₂でTOCNを修飾した試料の熱質量分析の代表的な結果を示すグラフである。図2中、TOCNは、PEG-NH₂を混合していないTOCNの結果を示し、TOCN/PEG-NH₂（完全変換）は、COOH基が完全にCOO⁻基に変換した試料の結果を示し、TOCN/PEG-NH₂（不完全変換）は、約COOH基の20～25%が残存している試料の結果を示す。また、-DTGは、重量変化の微分値に負の符号をつけた値である。-DTGのピークにおける温度をT_{max}とする。

[0056] また、表1に、解析した各サンプルにおける、試料の重量が3%減少した温度（T_{3%}）、試料の重量が5%減少した温度（T_{5%}）、試料の重量が10%減少した温度（T_{10%}）、及びT_{max}の値をまとめた。

[0057] その結果、図2及び表1に示すように、TOCNへのPEG-NH₂のカップリングはTOCNの熱安定性を向上させた。より具体的には、TOCNへのPEG-NH₂のカップリングにより、未修飾のTOCNと比較してTmaxが80～90℃上昇した。また、加熱レート2、5、10℃/分のいずれの条件で実験した場合においても同様の傾向が認められた。

[0058] なお、発明者らが実験した結果、PEG-NH₂（10H、20H及び50H）のみの試料の熱分解温度は300～350℃であった。

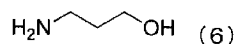
[0059] [表1]

	TOCN ／PEG モル比	TOCN ／PEG 質量比	T _{3%}	T _{5%}	T _{10%}	Tmax
TOCNs	100:0	100:0	200	215	235	295
TOCN／PEG-NH ₂ 10H	1:1	36:64	210	225	255	345
TOCN／PEG-NH ₂ 20H	1:1	24:76	227	240	277	360
TOCN／PEG-NH ₂ 50H	1:1	11:89	245	265	315	373
TOCN／PEG 20H	—	14:86	195	205	220	365
TOCN／PEG-NH ₂ 20H	1:2	14:86	250	285	322	370
TOCN／PEG-NH ₂ 20H	1:4	7:93	300	330	360	395

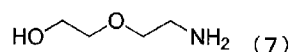
[0060] [実験例3]

TOCNに第1級アミンをCOOH: NH₂のモル比が1:1となるように混合し、実験例1と同様にしてTOCNのフィルムを作製し、イオン結合の形成を検討した。第1級アミンとしては、3-アミノ-1-プロパノール（3AP、下記式（6））、2-（2-アミノエトキシ）エタノール（22AE、下記式（7））、PEG-NH₂（分子量2000、下記式（8））及びPNIPAm-NH₂（分子量2500、下記式（9））を使用した。

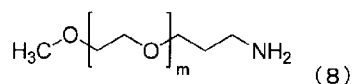
[0061] [化6]



[0062] [化7]

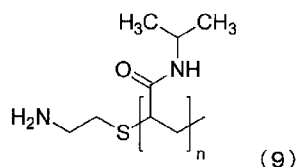


[0063] [化8]



[式(1)中、mは分子量2000となる正数を表す。]

[0064] [化9]



[式(2)中、nは分子量2500となる正数を表す。]

[0065] 続いて、実験例1と同様にして、各フィルムのFTIRスペクトル分析を行った。図3は、FTIRスペクトル分析の結果を示すグラフである。図3中、TOCNはTOCNのみのフィルムの結果であり、TOCN/3APはTOCNと3-アミノ-1-プロパノールを混合して作製したフィルムの結果であり、TOCN/22AEはTOCNと2-(2-アミノエトキシ)エタノールを混合して作製したフィルムの結果であり、TOCN/PEG-NH₂はTOCNとPEG-NH₂を混合して作製したフィルムの結果であり、TOCN/PNIPAm-NH₂はTOCNとPNIPAm-NH₂を混合して作製したフィルムの結果である。

[0066] その結果、図3に示すように、PNIPAm-NH₂以外のいずれの第1級アミンを使用した場合においても、TOCNのカルボキシ基とアミンとの間でイオン結合が形成されたことが確認された。なお、PNIPAm-NH₂を用いた場合においては、ピークの重なりにより、イオン結合の形成をFTIRスペクトルの結果化から確認することはできなかった。

[0067] [実験例4]

実験例3の各フィルムについて、実験例2と同様にして熱質量分析を行った。図4は、TOCNのみのフィルム(TOCN)、TOCNと3-アミノ-1-プロパノールを混合して作製したフィルム(TOCN/3AP)、T

OCNと2-(2-アミノエトキシ)エタノールを混合して作製したフィルム(TOCN/22AE)の熱質量分析の結果を示すグラフである。加熱レートは2℃/分で測定した。また、図5は、TOCNのみのフィルム(TO CN)、TOCNとPEG-NH₂を混合して作製したフィルム(TO CN/PEG-NH₂)、TOCNとPNIPAm-NH₂を混合して作製したフィルム(TO CN/PNIPAm-NH₂)の熱質量分析の結果を示すグラフである。加熱レートは2℃/分で測定した。

[0068] その結果、第1級アミンとして3-アミノ-1-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノールを用いた場合においては、TOCNの熱安定性の向上は認められなかった。これに対し、第1級アミンとしてPEG-NH₂、PNIPAm-NH₂を使用した場合においてはTOCNのみのフィルムと比較して熱安定性の向上が認められた。

[0069] [実験例5]

実験例2と同様にして、3-アミノ-1-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、PEG-NH₂(分子量2000)及びPNIPAm-NH₂(分子量75,111)の熱質量分析を行い、T_{max}を測定した。図6は、3-アミノ-1-プロパノール(3AP)及び2-(2-アミノエトキシ)エタノール(22AE)の熱質量分析の結果を示すグラフである。加熱レートは2℃/分で測定した。また、図7は、PEG-NH₂(分子量2000)及びPNIPAm-NH₂(分子量2500)の熱質量分析の結果を示すグラフである。加熱レートは2℃/分で測定した。

[0070] その結果、3-アミノ-1-プロパノールのT_{max}は約100℃であり、2-(2-アミノエトキシ)エタノールのT_{max}は約160℃であることが明らかとなった。また、PEG-NH₂(分子量2000)及びPNIPAm-NH₂(分子量2500)のT_{max}は、いずれも約370℃であることが明らかとなった。

[0071] [実験例6]

TOCNに、アミノ基を有しないポリエチレングリコール(PEG 20

OH、分子量20000）及びアミノ基を有しないポリオキシエチレン（PEO 10000H、分子量1000000）を、モル比がそれぞれ1：2となるように混合し、実験例1と同様にしてTOCNのフィルムを作製した。

[0072] 続いて、実験例2と同様にして、PEG 200Hのみ、PEO 10000Hのみ、及び作製した各フィルムの熱質量分析を行った。加熱レートは2℃／分で測定した。

[0073] 図8は、熱質量分析の結果を示すグラフである。また、図9は、-DTGの値を算出した結果を示すグラフである。図8及び図9中、PEGはPEG 200Hのみの結果を示し、PEOはPEO 10000Hのみの結果を示し、TOCN／PEGはTOCNとPEG 200Hを混合して作製したフィルムの結果を示し、TOCN／PEOはTOCNとPEO 10000Hを混合して作製したフィルムの結果を示す。その結果、いずれのフィルムにおいても熱安定性の向上は認められなかった。この結果は、TOCNの熱安定性を向上させるためにはアミノ基の存在が必要であることを示す。

[0074] [実験例7]

TOCNにPNIPAm-NH₂（分子量2500）をCOOH：NH₂のモル比が1：0.25、1：0.5及び1：1となるように混合し、実験例1と同様にしてTOCNのフィルムを作製し、イオン結合の形成を検討した。

[0075] 図10は、FTIRスペクトル分析の結果を示すグラフである。その結果、COOH：NH₂のモル比が1：0.25及び1：0.5の試料においては、COOH基のピークが認められた。この結果は、COOH基とアミンとのイオン結合が不十分であり、COOH基が残存していることを示す。

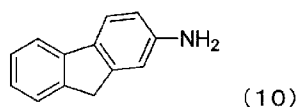
[0076] 続いて、各フィルムについて、実験例2と同様にして熱質量分析を行った。図11は、熱質量分析の結果を示すグラフである。加熱レートは2℃／分で測定した。その結果、COOHに対するNH₂のモル比が上昇するにつれて、220～230℃付近に存在する-DTGのピークが減少することが明ら

かとなった。この結果は、TOCNの熱安定性を向上させるためには、COOH基を完全にアミンとイオン結合させることが重要であることを示す。

[0077] [実験例8]

TOCNに2-アミノフルオレン(2AF)を混合し、水系溶媒の代わりに水：イソプロパノールの1：1(質量比)混合液を使用した点以外は実験例1と同様にしてTOCNのフィルム(TOCN/2AF)を作製した。また、作製したフィルムの一部を窒素雰囲気下、150℃で4時間加熱した。2-アミノフルオレンの化学式を下記式(10)に示す。

[0078] [化10]



[0079] 続いて、実験例1と同様にして、TOCNフィルム、TOCN/2AFフィルム(加熱前)及びTOCN/2AFフィルム(加熱後)のFTIRスペクトル分析を行った。図12は、FTIRスペクトル分析の結果を示すグラフである。その結果、図12に示すように、TOCN/2AFフィルム(加熱前)では、 1720 cm^{-1} のCOOH基のピークの一部が 1600 cm^{-1} のCOO⁻基のピークにシフトしたことが明らかとなった。これは、2-アミノフルオレンとの混合により、TOCNのカルボキシ基と2-アミノフルオレンのアミノ基がイオン結合を形成したことを示す。

[0080] 更に、TOCN/2AFフィルム(加熱後)では、 1600 cm^{-1} のCOO⁻基のピークが 1550 cm^{-1} 及び 1650 cm^{-1} の2つのピークにシフトしたことが明らかとなった。また、 1550 cm^{-1} 及び 1650 cm^{-1} のピークは、いずれもアミド結合のピークであることが明らかとなった。この結果は、2-アミノフルオレンをTOCNの熱安定性の向上に使用できることを示す。

[0081] [実験例9]

実験例2と同様にして、2-アミノフルオレン(粉末)の熱質量分析を行

い、 T_{max} を測定した。図13は、2-アミノフルオレンの熱質量分析の結果を示すグラフである。加熱レートは $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定した。その結果、2-アミノフルオレンの T_{max} は約 232°C であることが明らかとなった。

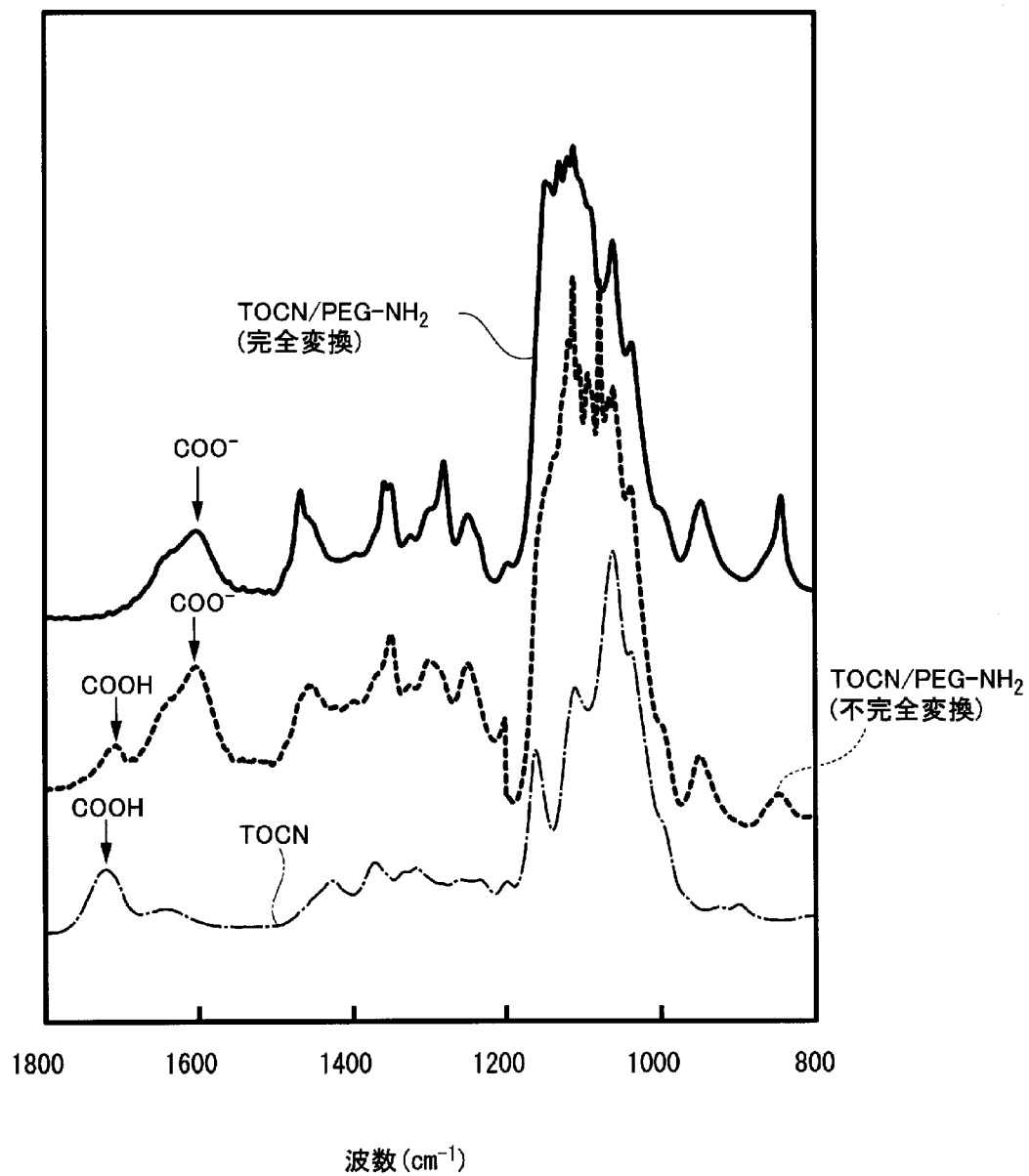
産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、熱分解温度が高い微細セルロース繊維の製造方法を提供することができる。

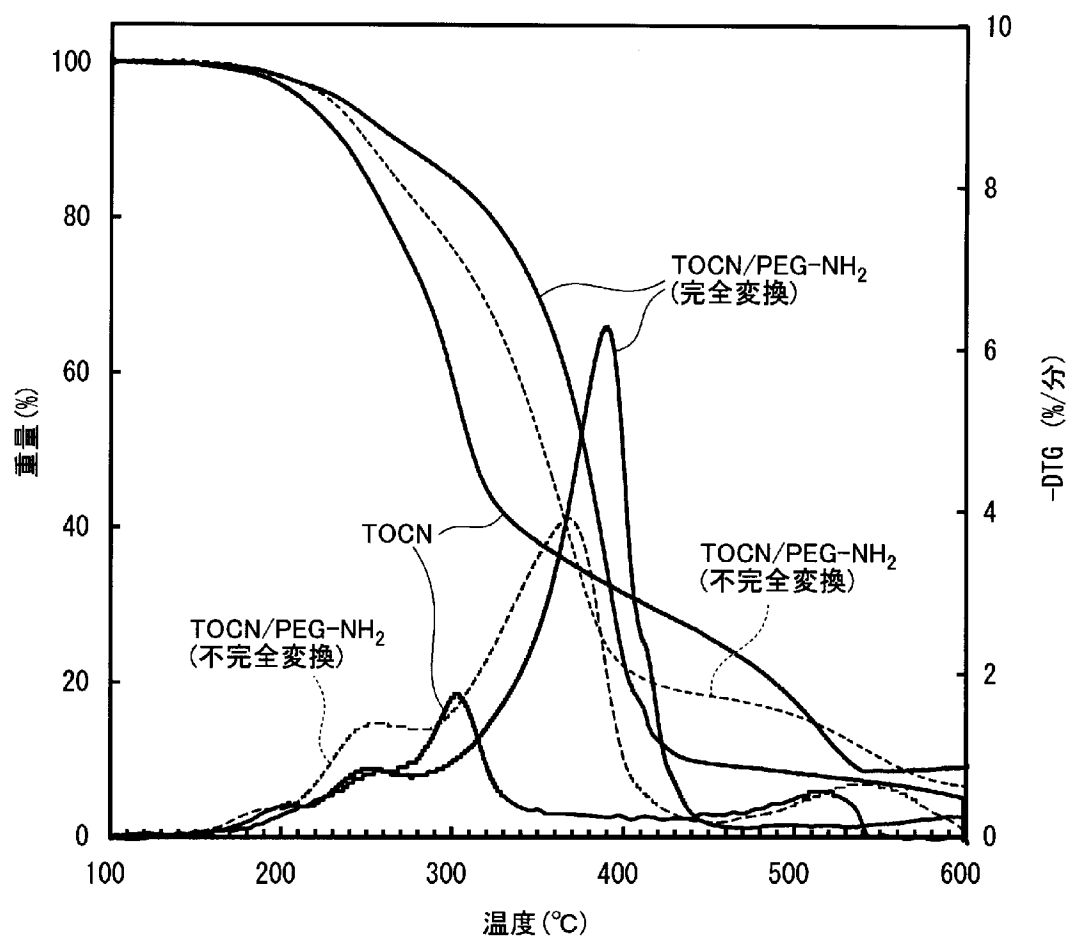
請求の範囲

- [請求項1] 非揮発性又は難揮発性の第1級アミンを用いて、カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基をアミド化させる工程を備えることを特徴とする微細セルロース繊維の製造方法。
- [請求項2] 前記第1級アミンの T_{max} が 170°C 以上である、請求項1に記載の微細セルロース繊維の製造方法。
- [請求項3] カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維と、非揮発性又は難揮発性の第1級アミンとを混合し、混合物を得る工程と、
前記混合物及び樹脂を熔融混練する工程と、
を備えることを特徴とする樹脂組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記第1級アミンの T_{max} が 170°C 以上である、請求項3に記載の樹脂組成物の製造方法。
- [請求項5] カルボキシ基の一部又は全部がアミド化されている微細セルロース繊維であって、熱分解温度がカルボキシ基を有する微細セルロース繊維よりも高い温度であることを特徴とする微細セルロース繊維。
- [請求項6] 熱分解温度が 250°C 以上である、請求項5に記載の微細セルロース繊維。
- [請求項7] カルボキシ基及びアミド基の合計に対するアミド基の割合が80モル%以上である、請求項5又は6に記載の微細セルロース繊維。
- [請求項8] 請求項5～7のいずれか一項に記載の微細セルロース繊維を含有する樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載の樹脂組成物を含有することを特徴とする成形体。

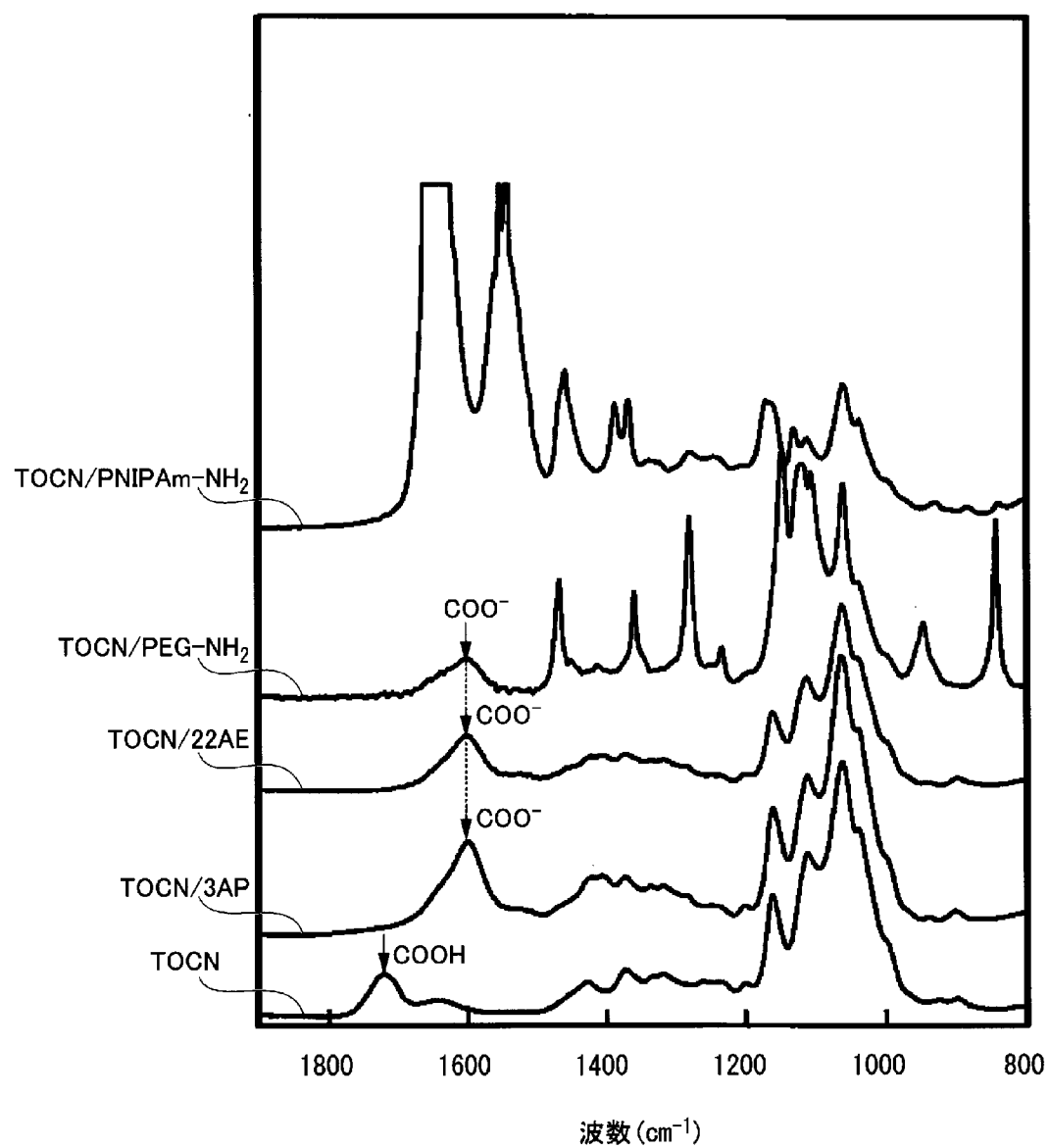
[図1]



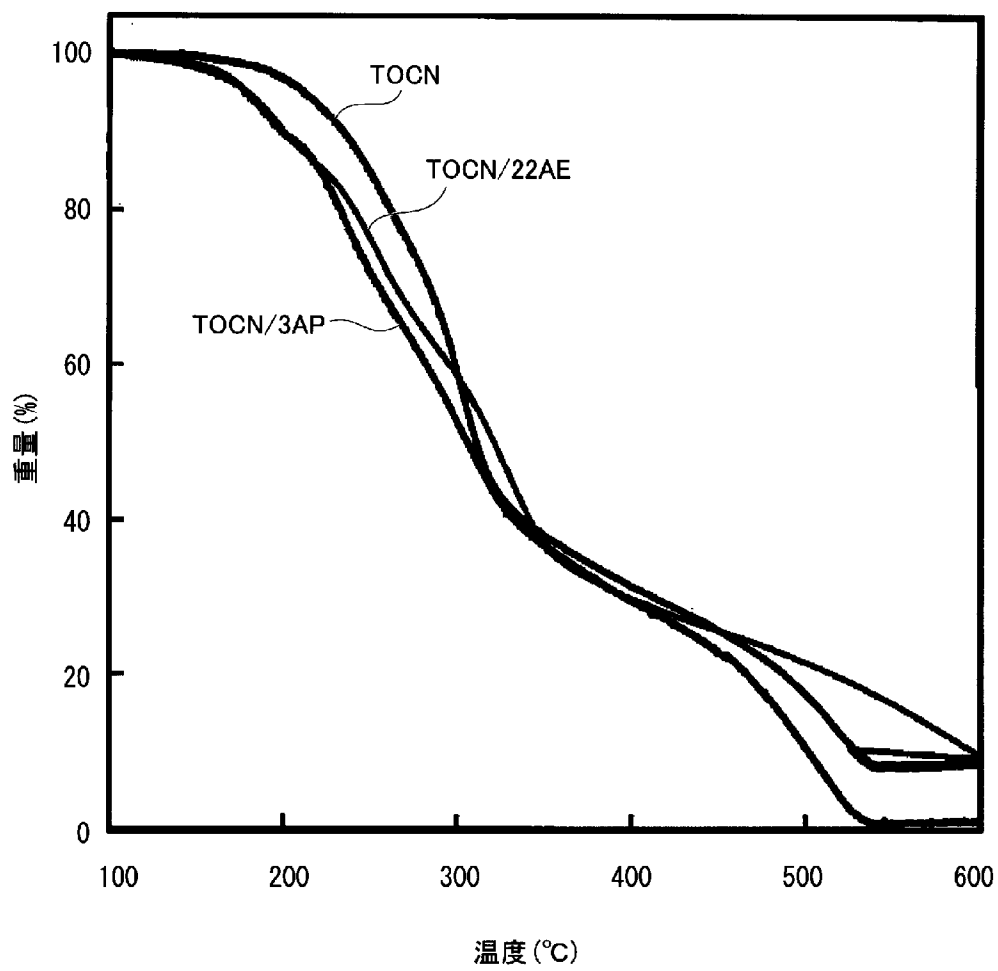
[図2]



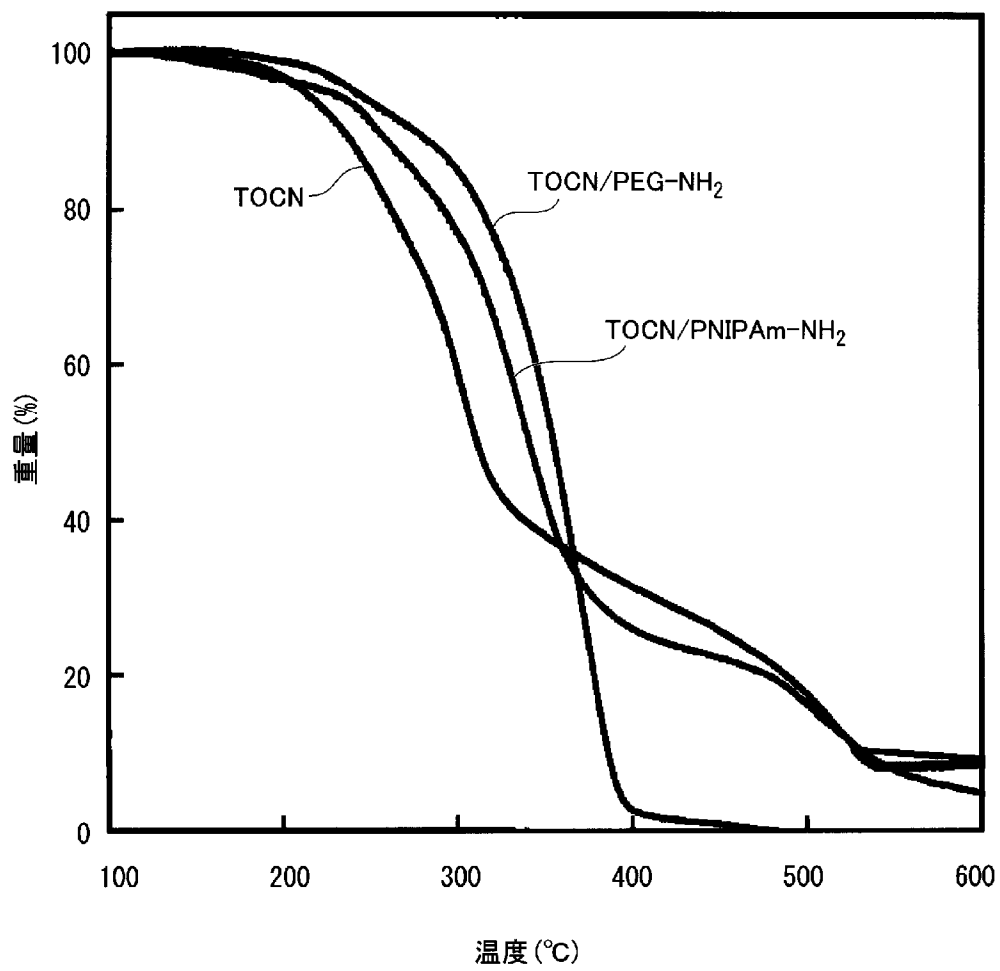
[図3]



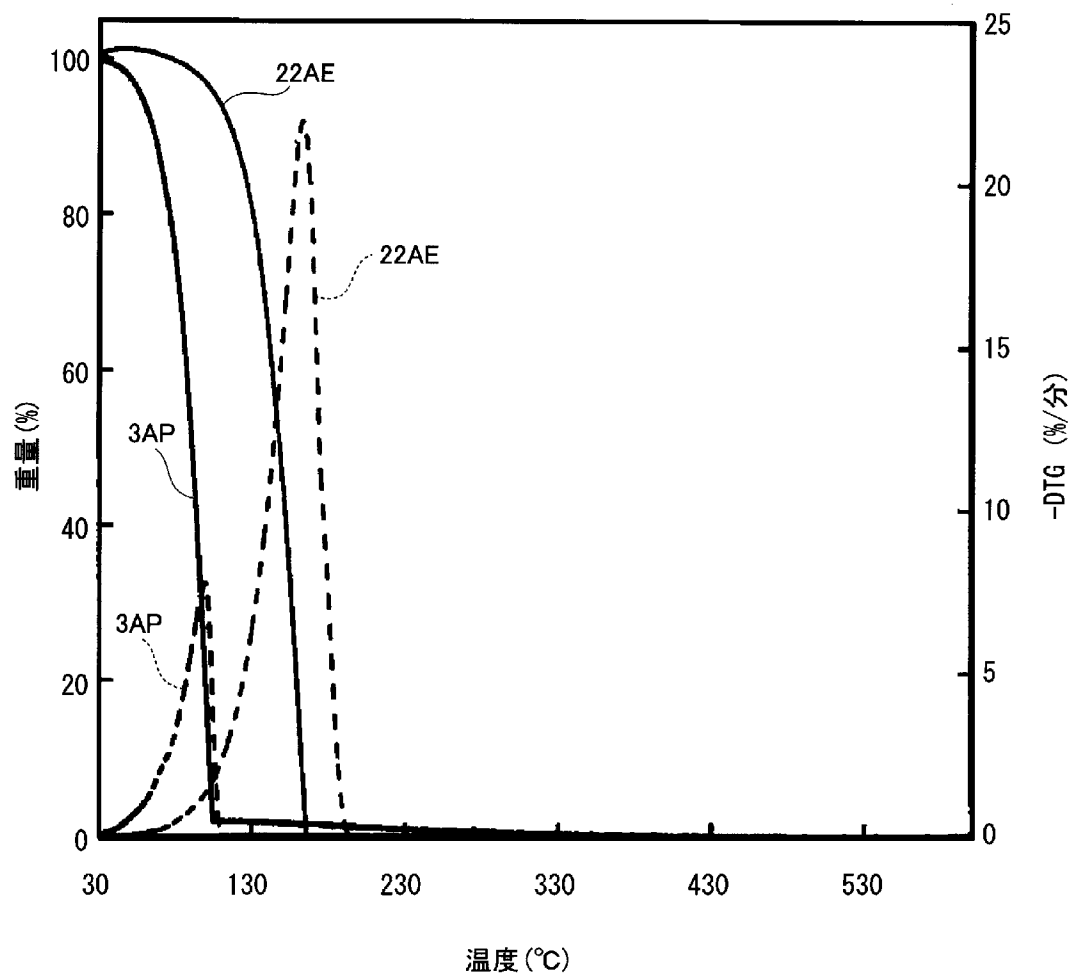
[図4]



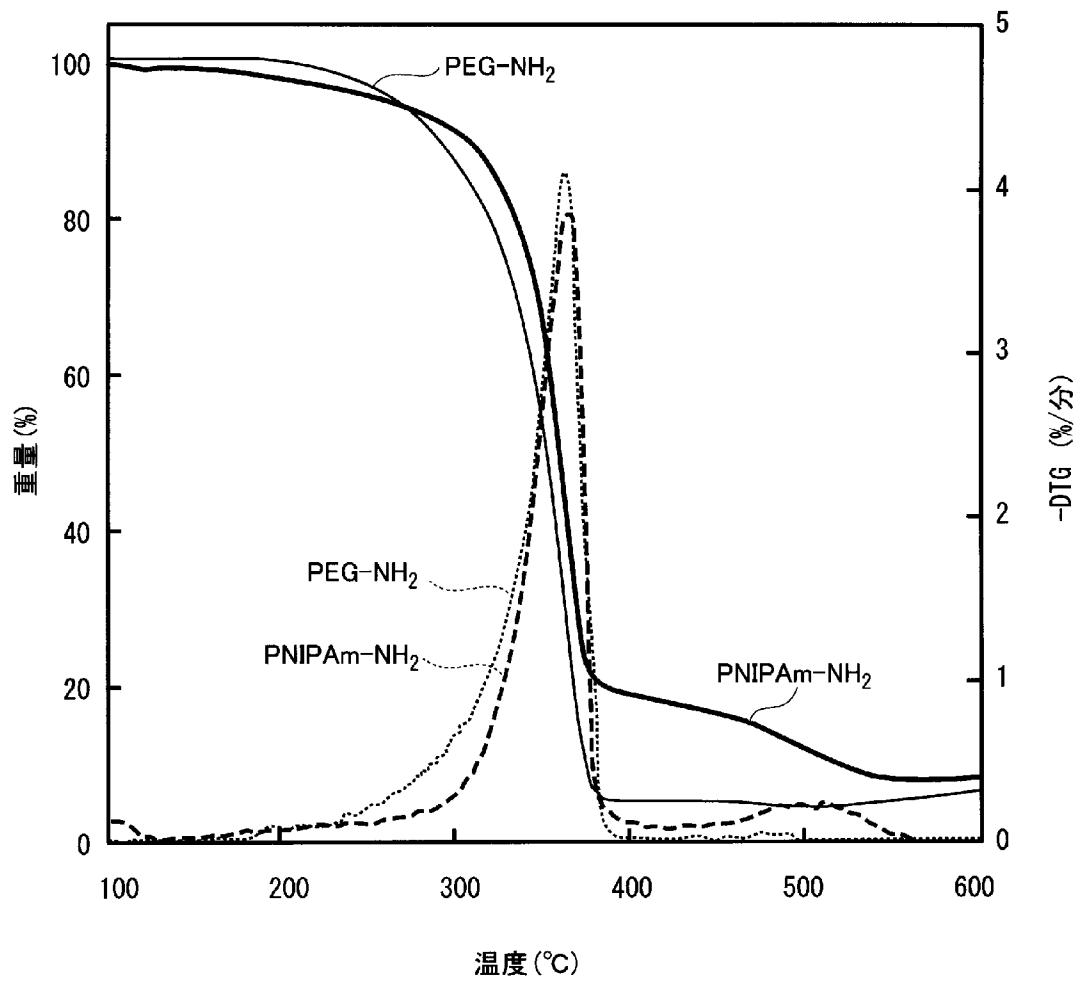
[図5]



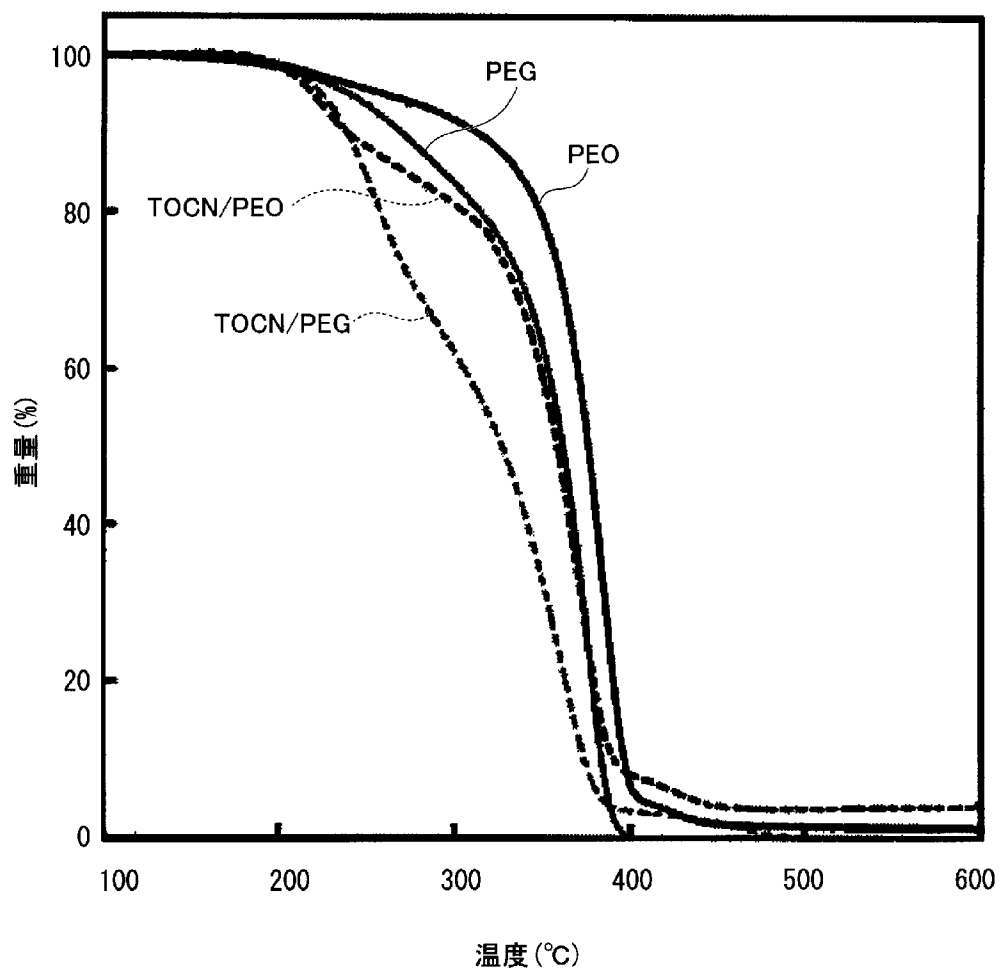
[図6]



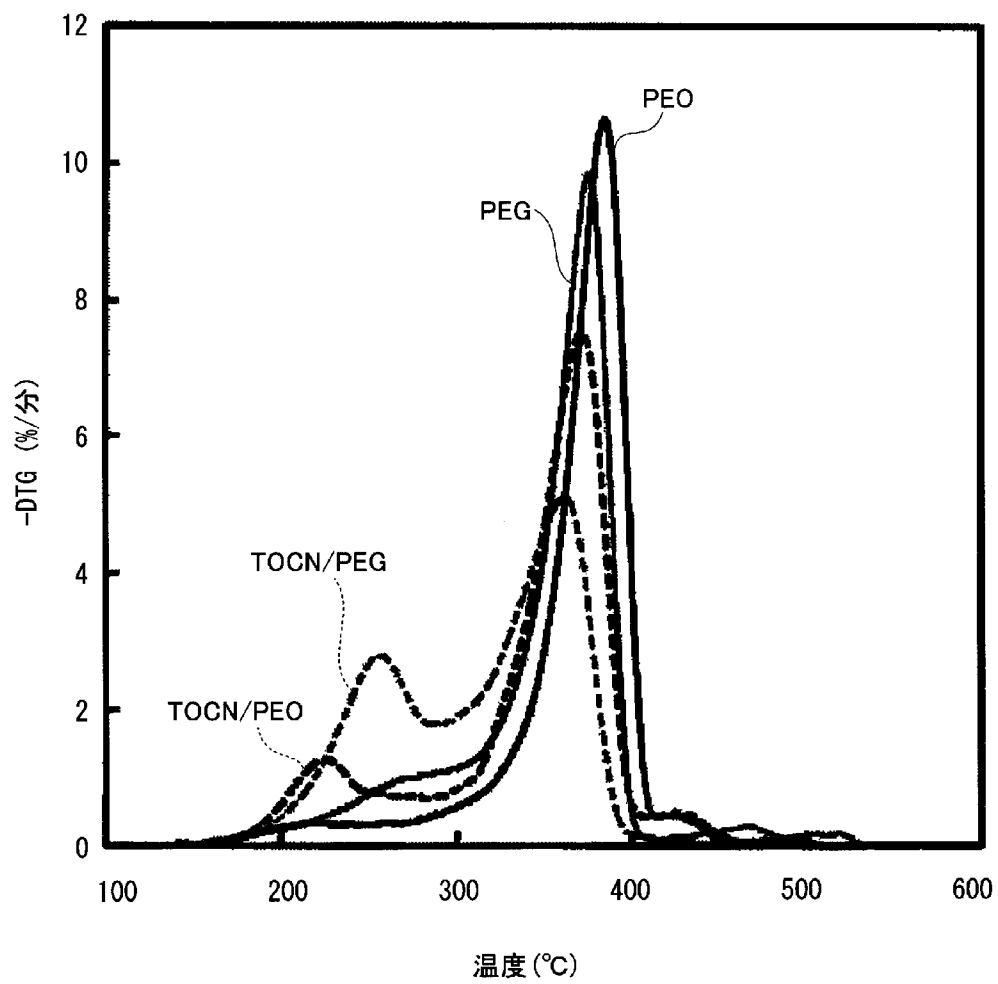
[図7]



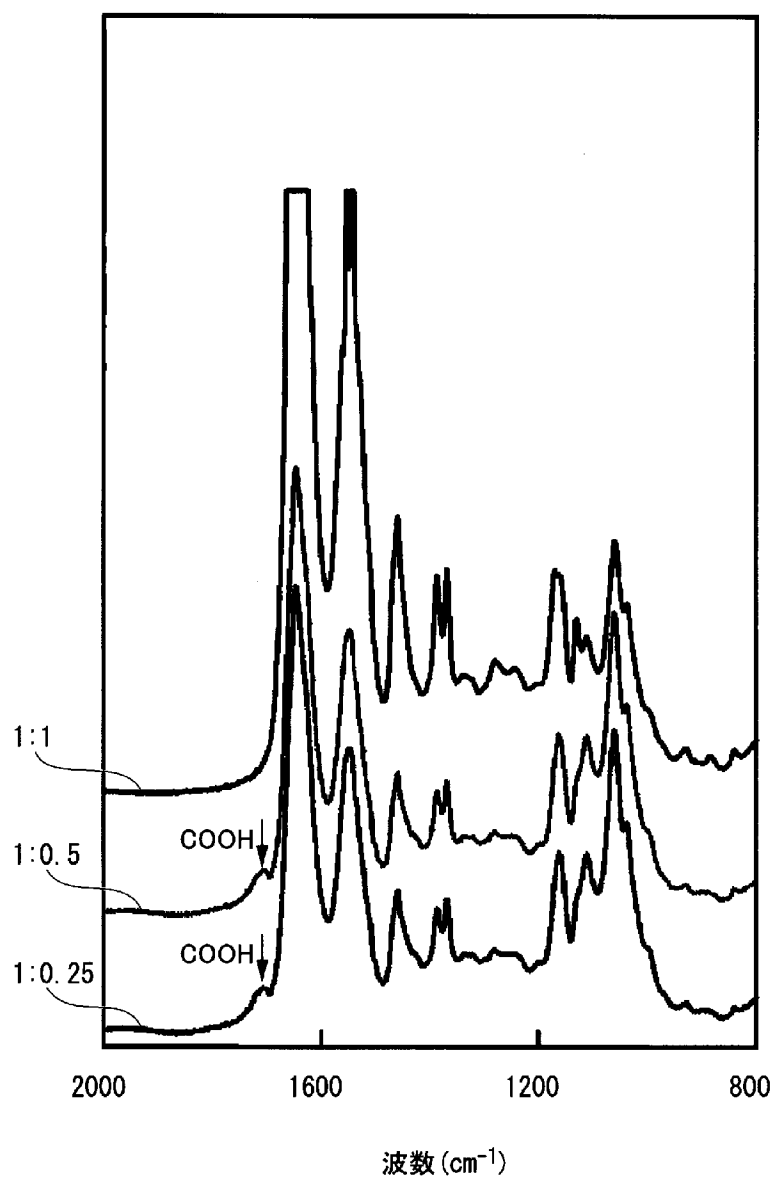
[図8]



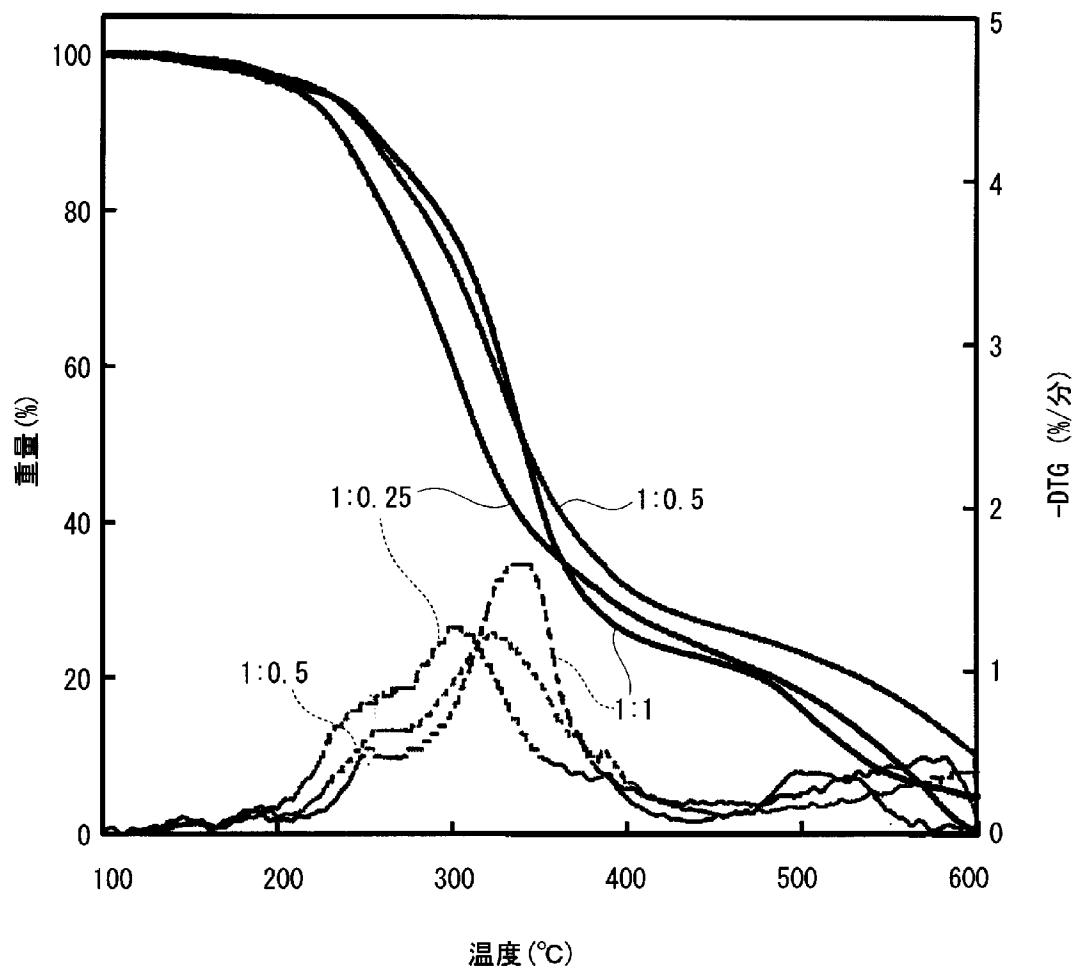
[図9]



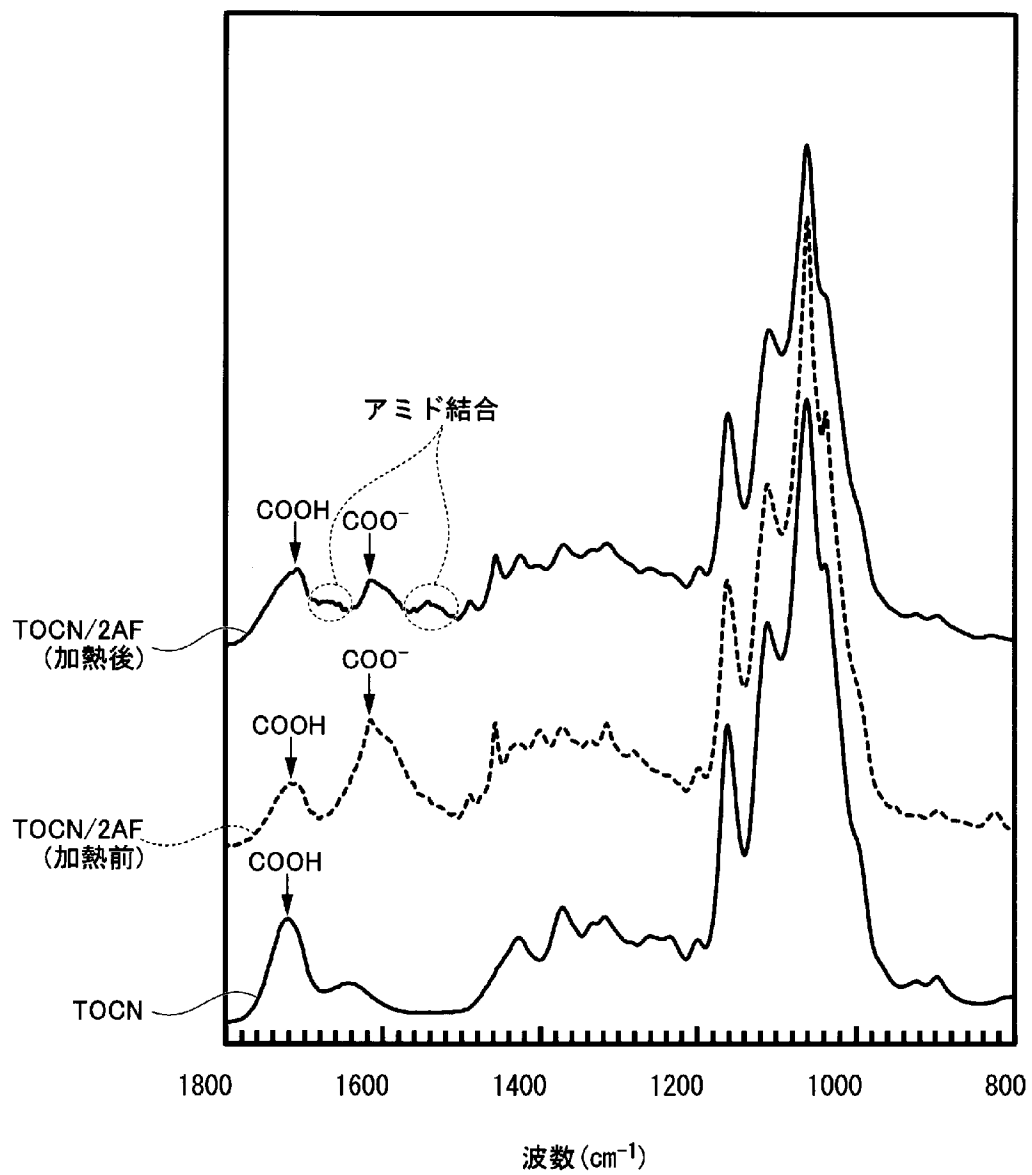
[図10]



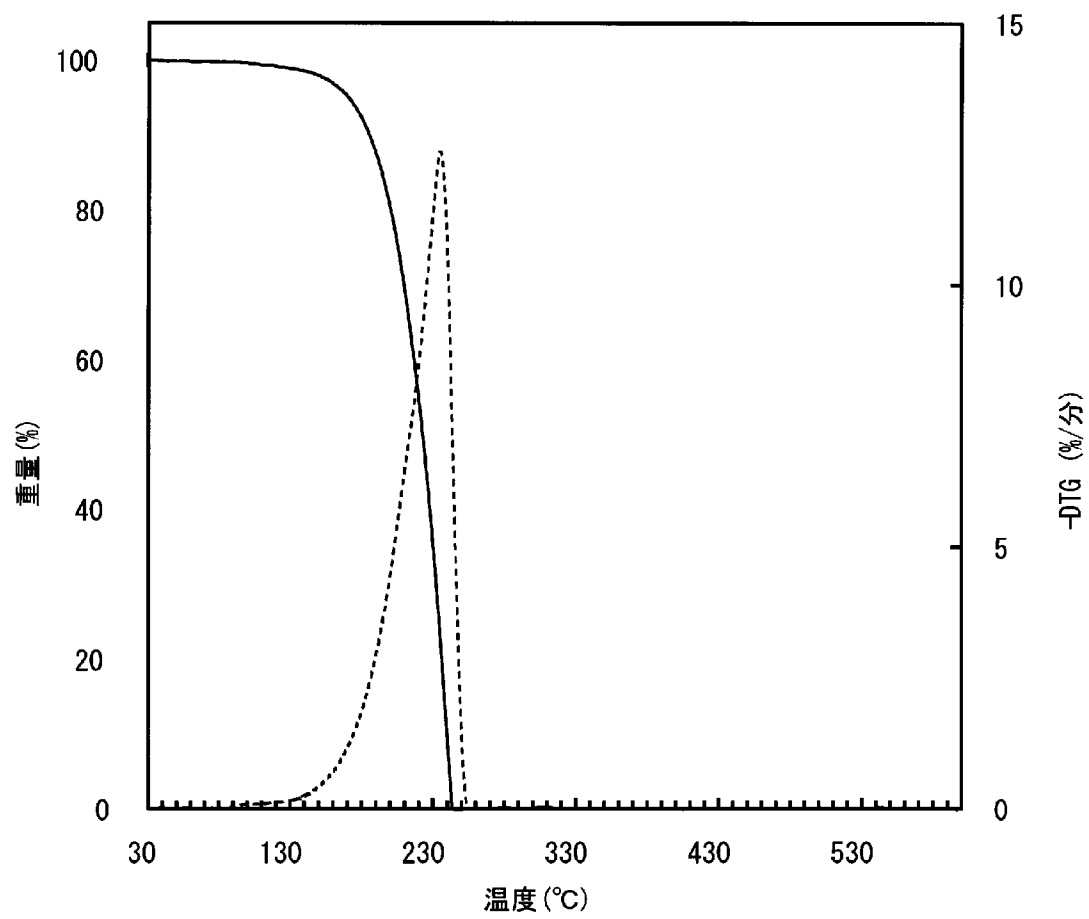
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B15/06(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)

C08B15/06

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

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

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

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.
X	AZZAM, Firas et al., Preparation By Grafting Onto, Characterization, and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals, Biomacromolecules, 2010, Vol.11(12), p.3652-3659	1, 2
X	HARRISSON, Simon et al., Hybrid Rigid/Soft and Biologic/Synthetic Materials: Polymers Grafted onto Cellulose Microcrystals, Biomacromolecules, 2011, Vol.12(4), p.1214-1223	1, 2
X	AROLA, Suvi et al., Immobilization-Stabilization of Proteins on Nanofibrillated Cellulose Derivatives and Their Bioactive Film Formation, Biomacromolecules, 2012, Vol.13(3), p.594-603	1, 2

☒ 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

"I" 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
01 June 2016 (01.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058727

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHU, L. et al., Examination of oxidized cellulose as a macromolecular prodrug carrier: preparation and characterization of an oxidized cellulose-phenylpropanolamine conjugate, International Journal of Pharmaceutics, 2001, Vol.223(1-2), p.35-47	1,2
X	LEUNG, Alfred C. W. et al., Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure, Small, 2011, Vol.7(3), p.302-305	1,2
X	BENKADDOUR, Abdelhaq et al., Grafting of polycaprolactone on oxidized nanocelluloses by click chemistry, Nanomaterials, 2013, Vol.3, p.141-157	1,2
X	BARAZZOUK, Said et al., Amino acid and peptide immobilization on oxidized nanocellulose: spectroscopic characterization, Nanomaterials, 2012, Vol.2, p.187-205	1,2
X	ZHANG, Dan et al., Controlling Deposition and Release of Polyol-Stabilized Latex on Boronic Acid-Derivatized Cellulose, Langmuir, 2010, Vol.26(22), p.17237-17241	1,2
X	WO 2013/099770 A1 (Kao Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), entire text (particularly, claim 6; paragraphs [0171] to [0177], [0185] to [0186]) & JP 2013-151636 A & JP 2013-151661 A & US 2015/0011685 A1 claim 6; paragraphs [0280] to [0294] & EP 2799491 A1 & CN 104024334 A	1,2
X	JP 2014-125607 A (Kao Corp.), 07 July 2014 (07.07.2014), entire text (particularly, examples 1, 2) (Family: none)	1,2
X	JP 2015-000935 A (Kao Corp.), 05 January 2015 (05.01.2015), entire text (particularly, claim 3; example 13) (Family: none)	1,2
P,X	JP 2015-218222 A (Kao Corp.), 07 December 2015 (07.12.2015), entire text (particularly, examples 1 to 5) (Family: none)	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058727

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 2012-021081 A (The University of Tokyo), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text (Family: none)	1,2
A	WO 2013/077354 A1 (The University of Tokyo), 30 May 2013 (30.05.2013), entire text (Family: none)	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058727

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1 and 2

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058727

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

This international application (claims) describes first an invention relating to a process for producing fine cellulose fibers (claims 1-2), secondly an invention relating to a process for producing a resin composition (claims 3-4), and thirdly a product invention relating to fine cellulose fibers and uses thereof (claims 5-9).

The invention in claim 1 involves unclear parts as to what specific substances are meant by the wordings "nonvolatile or poorly volatile primary amine" and "cellulose fibers or fine cellulose fibers having carboxy groups". However, documents 1-11 each indicate that a primary amine corresponding to the "nonvolatile or poorly volatile primary amine" was reacted with an oxidized cellulose corresponding to the "cellulose fibers or fine cellulose fibers having carboxy groups" to prepare an oxidized cellulose derivative having amide bonds. The invention in claims 1 and 2 hence lacks novelty in relation to documents 1-11. No special technical feature is considered to be possessed by the invention.

The inventions of claims 3 and 4 are not relevant to inventions which involve all the matters to define the invention in claim 1.

The invention in claim 3 shares, with the invention in claim 1, a technical feature wherein "a nonvolatile or poorly volatile primary amine" and "cellulose fibers or fine cellulose fibers having carboxy groups" are used. However, the technical feature is disclosed in documents 1-11. Consequently, the inventions share no special technical feature.

The inventions of claims 5-9 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

The invention in claim 5 shares, with the invention in claim 1, invention-defining matters which are "amidated" and "fine cellulose". However, such shared matters are disclosed in documents 1-11. Consequently, the inventions share no special technical feature.

As said above, since claim 1 does not have novelty over the documents 1-11 and it is not considered that there is a special technical feature between claim 1 and claims 3, 5, it is considered that three inventions are set forth in claims of this international application.

On the other hand, since the applicant has not paid an additional fee in response to the order for payment of additional fee, this International Searching Authority has prepared an Opinion concerning the inventions of claims 1 and 2.

The wording "the carboxy groups of cellulose fibers or fine cellulose fibers having carboxy groups" in claim 1 of the present invention merely specifies that carboxy groups are present as partial structures in any positions within the cellulose fibers. Consequently, what specific chemical structure the cellulose fibers have cannot be clearly understood.

At the time of the filing of this application, not only poly(uronic acid) (so-called "oxidized cellulose") obtained by oxidizing the hydroxymethyl moiety (6-position hydroxy moiety) of each of the glucose unit frameworks of cellulose with an oxidizing agent such as TEMPO to convert the frameworks into uronic acid frameworks but also substances such as so-called "carboxymethyl cellulose (CMC)" obtained by etherifying hydroxy groups of cellulose with carboxymethyl groups were well-known as "cellulose having carboxy groups".

(Continued to next extra sheet)

Meanwhile, the cellulose fibers for which synthesis examples are specifically shown in the description and with which the problem of providing a process for producing fine cellulose fibers having a high pyrolysis temperature was able to be solved are limited to substances which are the so-called "oxidized cellulose" described above.

Incidentally, there is neither common technical knowledge that "CMC", which is completely different from the "oxidized cellulose" in substitution with functional group structures, has the same physical properties as the "oxidized cellulose", nor common technical knowledge that the "oxidized cellulose" and "CMC" are some of the substances with which the above-mentioned problem of the present invention is solved.

Thus, the description does not clearly and sufficiently describe the invention in claims 1 and 2, which involve embodiments in which the cellulose fibers described in claim 1 are not fibers of the poly(uronic acid) (oxidized cellulose) described above, to such a degree that a person skilled in the art can practice. Since the invention in claims 1 and 2 goes beyond the range supported by the description, the invention is not considered to be described in Detailed Description of the Invention.

The inventions of claims 1 and 2 are unclear as said above, are not fully disclosed in and are not fully supported by the description to such a degree that a person skilled in the art can work said inventions.

Therefore, in this international search, a prior art search was made only for the claimed subject matters in which the substance specified by the wording "the carboxy groups of cellulose fibers or fine cellulose fibers having carboxy groups" in claim 1 is limited to the poly(uronic acid) (oxidized cellulose) described above.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08B15/06 (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. C08B15/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

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
X	AZZAM, Firas et al., Preparation By Grafting Onto, Characterization, and Properties of Thermally Responsive Polymer-Decorated Cellulose Nanocrystals, Biomacromolecules, 2010, Vol.11(12), p.3652-3659	1, 2
X	HARRISSON, Simon et al., Hybrid Rigid/Soft and Biologic/Synthetic Materials: Polymers Grafted onto Cellulose Microcrystals, Biomacromolecules, 2011, Vol.12(4), p.1214-1223	1, 2

☒ 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

01.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三木 寛

4 P

4151

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	AROLA, Suvi et al., Immobilization-Stabilization of Proteins on Nanofibrillated Cellulose Derivatives and Their Bioactive Film Formation, Biomacromolecules, 2012, Vol.13(3), p.594-603	1, 2
X	ZHU, L. et al., Examination of oxidized cellulose as a macromolecular prodrug carrier: preparation and characterization of an oxidized cellulose-phenylpropanolamine conjugate, International Journal of Pharmaceutics, 2001, Vol.223(1-2), p.35-47	1, 2
X	LEUNG, Alfred C. W. et al., Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure, Small, 2011, Vol.7(3), p.302-305	1, 2
X	BENKADDOUR, Abdelhaq et al., Grafting of polycaprolactone on oxidized nanocelluloses by click chemistry, Nanomaterials, 2013, Vol.3, p.141-157	1, 2
X	BARAZZOUK, Said et al., Amino acid and peptide immobilization on oxidized nanocellulose: spectroscopic characterization, Nanomaterials, 2012, Vol.2, p.187-205	1, 2
X	ZHANG, Dan et al., Controlling Deposition and Release of Polyol-Stabilized Latex on Boronic Acid-Derivatized Cellulose, Langmuir, 2010, Vol.26(22), p.17237-17241	1, 2
X	WO 2013/099770 A1 (花王株式会社) 2013.07.04, 全文 (特に、請求項6、段落0171-0177, 0185-0186) & JP 2013-151636 A & JP 2013-151661 A & US 2015/0011685 A1, 請求項6, 段落0280-0294 & EP 2799491 A1 & CN 104024334 A	1, 2
X	JP 2014-125607 A (花王株式会社) 2014.07.07, 全文 (特に、実施例1, 2) (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 2015-000935 A (花王株式会社) 2015.01.05, 全文 (特に、請求項3、実施例13) (ファミリーなし)	1, 2
P, X	JP 2015-218222 A (花王株式会社) 2015.12.07, 全文 (特に、実施例1～5) (ファミリーなし)	1, 2

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 2012-021081 A (国立大学法人 東京大学) 2012. 02. 02, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	WO 2013/077354 A1 (国立大学法人 東京大学) 2013. 05. 30, 全文 (ファミリーなし)	1, 2

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1, 2

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

この国際出願の特許請求の範囲には、第一に、微細セルロース繊維の製造方法に係る発明（請求項1-2）、第二に、樹脂組成物の製造方法に係る発明（請求項3-4）、第三に、微細セルロース繊維とその用途に係る物の発明（請求項5-9）が記載されている。

請求項1に係る発明は、「非揮発性又は難揮発性の第1級アミン」や「カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維」が具体的に如何なる物質を対象としているのか不明瞭な部分が存在するものの、文献1～11には、上記「非揮発性又は難揮発性の第1級アミン」に相当する第1級アミンと、「カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維」に相当する酸化セルロースとを反応させて、アミド結合を有する酸化セルロース誘導体を調製したことが記載されているから、請求項1、2に係る発明は文献1～11に対して新規性を有さず、当該発明について特別な技術的特徴は認められない。

請求項3、4に係る発明は、請求項1に係る発明の発明特定事項を全て含む発明ではない。請求項3に係る発明は、「非揮発性又は難揮発性の第1級アミン」と「カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維」を使用する点で請求項1に係る発明と技術的特徴を共有するものの、前記技術的特徴は文献1～11に開示されているから、特別な技術的特徴を共有する発明ではない。

請求項5-9に係る発明は、請求項1に係る発明の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。請求項5に係る発明は、「アミド化」や「微細セルロース」という発明特定事項が存在する点で、請求項1に係る発明との共通部分はあるものの、前記共通部分は文献1～11に開示されているから、特別な技術的特徴を共有する発明ではない。

以上、請求項1は文献1～11に対して新規性を有さないし、請求項1と請求項3、5の各発明間に特別な技術的特徴も認められないから、この国際出願の特許請求の範囲には、3つの発明が記載されているものと認められる。

一方、出願人は、追加手数料の納付命令書に対して追加手数料を納付しなかったため、国際調査機関は、請求項1、2に係る発明について見解書を作成した。

本発明の請求項1に記載の「カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基」は、セルロース繊維中の任意の位置に、部分構造としてカルボキシ基が存在することが特定されたに過ぎないため、具体的に如何なる化学構造のセルロース繊維が対象となっているのか明確に理解できない。

また、本発明の出願当時、「カルボキシ基を有するセルロース」としては、TEMPO等の酸化剤によって、セルロースの単位骨格であるグルコース中のヒドロキシメチル基部分（6位水酸基部分）が酸化され、ウロン酸骨格に変換されたポリウロン酸（いわゆる「酸化セルロース」）以外にも、例えば、セルロースの水酸基がカルボキシメチル基によってエーテル誘導体化された、いわゆる「カルボキシメチルセルロース（CMC）」といった物質が「カルボキシ基を有するセルロース」として良く知られている。

一方、本明細書中において具体的に合成例が示され、熱分解温度が高い微細セルロース繊維の製造方法の提供という課題を解決できたことが示されているのは、いわゆる、上述の「酸化セルロース」に該当する物質のみである。

他方、上記「酸化セルロース」とは官能基構造が全く異なる形で置換する「CMC」が、「酸化セルロース」と同一の物性を有するという技術常識があったとはいえないし、「酸化セルロース」と「CMC」が、本発明に係る上記課題を解決する一群の物質であるという技術常識もない。

よって、本明細書は、請求項1に記載のセルロース繊維が、上述のポリウロン酸（酸化セルロース）繊維以外の態様を包含する請求項1、2に係る発明について、当業者が実施することができ程度に明確かつ十分に記載したものでないし、また、当該発明は、本明細書において裏付けられた範囲を超える発明を含むものであるから、請求項1、2に係る発明は、発明の詳細な説明に記載したものでない。

請求項1、2に係る発明は、上記の通り明確でなく、本明細書において当業者がその発明を実施することができ程度に明確且十分に開示されておらず、十分に裏付けがなされた発明でもない。

よって、国際調査では、請求項1の「カルボキシ基を有するセルロース繊維又は微細セルロース繊維のカルボキシ基」なる記載で特定される物質について、上述のポリウロン酸（酸化セルロース）に限定して、先行技術文献調査を行った。