

(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7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/138159 A1**

(51) 国際特許分類:

*D06M 13/292* (2006.01) *D21H 15/02* (2006.01)  
*D21H 11/18* (2006.01) *C08B 5/00* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050806

(22) 国際出願日: 2019年12月25日(25.12.2019)

(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 2018-248489 2018年12月28日(28.12.2018) 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).

(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))

(72) 発明者: 今村 優作 (**IMAMURA Yusaku**);  
〒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, 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,

(54) **Title:** FIBROUS CELLULOSE, FIBROUS CELLULOSE-CONTAINING SUBSTANCE, MOLDED BODY, AND  
METHOD FOR PRODUCING FIBROUS CELLULOSE

(54) 発明の名称: 繊維状セルロース、繊維状セルロース含有物、成形体及び繊維状セルロースの製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a fibrous cellulose which has a phosphorus  
oxoacid group and which exhibits excellent heat resistance. The present invention relates to a fibrous cellulose containing  
a phosphoric acid group and a phosphorus acid group. In addition, the present invention relates to a method for producing a  
fibrous cellulose, the method including a step for mixing a cellulose raw material with a phosphoric acid group-containing  
compound and/or a salt thereof, a phosphorus acid group-containing compound and/or a salt thereof, and urea and/or a  
urea derivative so as to obtain a cellulose raw material having a phosphoric acid group and a phosphorus acid group.

(57) 要約: 本発明は、リンオキソ酸基を有する繊維状セルロースであって、耐熱性に優れた繊維状セル  
ロースを提供することを課題とする。本発明は、リン酸基及び亜リン酸基を含む繊維状セルロースに  
関する。また、本発明は、セルロース原料に対し、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リ  
ン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、尿素及び／又は尿素誘導体とを混合し、リン酸基及び亜リ  
ン酸基を有するセルロース原料を得る工程を含む繊維状セルロースの製造方法に関する。

WO 2020/138159 A1

## 明 細 書

発明の名称：

繊維状セルロース、繊維状セルロース含有物、成形体及び繊維状セルロースの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、繊維状セルロース、繊維状セルロース含有物、成形体及び繊維状セルロース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 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の繊維状セルロースに加えて、繊維径が $1\mu\text{m}$ 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] 微細繊維状セルロースは、従来のセルロース繊維を機械処理することで製造可能であるが、セルロース繊維同士は水素結合により、強く結合している。したがって、単純に機械処理を行うのみでは、微細繊維状セルロースを得るまでに膨大なエネルギーが必要となる。より小さな機械処理エネルギーで微細繊維状セルロースを製造するためには、機械処理と合わせて、化学処理や生物処理といった前処理を行うことが有効であることが知られている。特に、化学処理により、セルロース表面のヒドロキシ基に親水性の官能基（例えば、カルボキシ基、カチオン基、リン酸基など）を導入すると、イオン同士の電氣的な反発が生じ、かつイオンが水和することで、特に水系溶媒への分散性が著しく向上する。このため、化学処理を施さない場合に比べて微細化のエネルギー効率が高くなる。

[0004] 例えば、特許文献1及び2には、リン酸基が、セルロースのヒドロキシ基とエステルを形成したリン酸化微細繊維状セルロースが開示されている。ま

た、特許文献3には、セルロース繊維のヒドロキシ基の一部に亜リン酸のエステルが導入されてなるセルロース微細繊維及びその製造方法が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-189698号公報

特許文献2：国際公開第2014/185505号

特許文献3：特開2018-141249号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロースが知られている。ここで、本発明者らが、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロースについて検討を進めたところ、従来のリンオキシ酸基を有する繊維状セルロースにおいては、耐熱性に改善の余地があることが分かった。

[0007] 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、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロースであって、耐熱性に優れた繊維状セルロース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

[0008] 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、繊維状セルロースにリン酸基及び亜リン酸基の両方を導入することにより、繊維状セルロースの耐熱性を高め得ることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0009] [1] リン酸基及び亜リン酸基を含む繊維状セルロース。

[2] 繊維状セルロースにおける第1解離酸量をA1とし、繊維状セルロースにおける総解離酸量をA2とした場合、 $A1/A2$ の値が0.51以上0.97以下であり、A2とA1の差が $0.04\text{ mmol/g}$ 以上である[1]に記載の繊維状セルロース。

〔３〕 〔１〕又は〔２〕に記載の繊維状セルロースを含む繊維状セルロース含有物。

〔４〕 〔１〕又は〔２〕に記載の繊維状セルロース、もしくは、〔３〕に記載の繊維状セルロース含有物から形成される成形体。

〔５〕 シート状である〔４〕に記載の成形体。

〔６〕 セルロース原料に対し、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、尿素及び／又は尿素誘導体とを混合し、リン酸基及び亜リン酸基を有するセルロース原料を得る工程を含む繊維状セルロースの製造方法。

〔７〕 セルロース原料を得る工程では、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩のモル比率が０．０１：９９．９９～９９．９９：０．０１となるように混合する〔６〕に記載の繊維状セルロースの製造方法。

### 発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロースであって、耐熱性に優れた繊維状セルロースを得ることができる。

### 図面の簡単な説明

〔００１１〕 〔図１〕図１は、リンオキシ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

〔図２〕図２は、R（％）（製造時のリンオキシ酸基導入工程における、リン酸と亜リン酸の添加量のうち亜リン酸が占めるモル比率）に対するTd10（℃）（１０％重量減温度）の関係を示したグラフである。

〔図３〕図３は、R（％）（製造時のリンオキシ酸基導入工程における、リン酸と亜リン酸の添加量のうち亜リン酸が占めるモル比率）に対するWL（％）（３００℃加熱後重量減少率）の関係を示したグラフである。

### 発明を実施するための形態

〔００１２〕 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。

[0013] (繊維状セルロース)

本発明はリン酸基及び亜リン酸基を含む繊維状セルロースに関する。本明細書においては、リン酸基はリン酸基に由来する置換基であってもよい。また、亜リン酸基は亜リン酸基に由来する置換基であってもよい。すなわち、本発明の繊維状セルロースは、リン酸基またはリン酸基に由来する置換基（単にリン酸基ともいう）、及び、亜リン酸基又は亜リン酸基に由来する置換基（単に亜リン酸基ともいう）の両方を含む繊維状セルロースである。

[0014] 本発明の繊維状セルロースは、上記構成を有するものであるため、耐熱性に優れている。ここで、繊維状セルロースの耐熱性は、繊維状セルロースの10%重量減温度もしくは300℃加熱後重量減少率で評価することができる。10%重量減温度及び300℃加熱後重量減少率は、示差熱重量同時測定装置を用いて測定される値である。具体的には、まず、繊維状セルロースを23℃、相対湿度50%の環境下で2日間以上、恒量となるまで風乾する。この時、繊維状セルロースの風乾物の固形分濃度が90質量%以上となるまで風乾を行う。次いで、得られた繊維状セルロースの風乾物5～10mgを、窒素雰囲気下で下記温度プログラムの通り昇温させ、1秒間に1度、重量を測定する。

<温度プログラム>

1. 50℃で5分間保持
2. 50℃→100℃へ昇温（昇温速度：10℃/分）
3. 100℃で10分間保持
4. 100℃→600℃へ昇温（昇温速度：10℃/分）

そして、110℃での重量を基準として、重量が10%減少した時点の温度を10%重量減温度（Td10）（℃）とする。なお、10%重量減温度（Td10）（℃）は、その値が高い程、耐熱性が高いことを意味する。

また、110℃での重量をW110（g）とし、300℃での重量をW300（g）とした際に、下記式で算出される値を300℃加熱後重量減少率

(WL) (%)とする。300℃加熱後重量減少率(WL) (%)はその絶対値が低い程、耐熱性が高いことを意味する。

$$300^{\circ}\text{C}\text{加熱後重量減少率}(\%) = ((W_{300} - W_{110}) / W_{110}) \times 100$$

[0015] 本発明の繊維状セルロースにおいて、繊維状セルロースの繊維幅が1000nm以下の場合、10%重量減温度(Td10) (℃)は、282.00℃以上であることが好ましく、283.00℃以上であることがより好ましく、283.50℃以上であることがさらに好ましい。なお、亜リン酸基とリン酸基の合計モル質量に対する亜リン酸基のモル比率が50%以上の場合であって、繊維状セルロースの繊維幅が1000nm以下の場合、10%重量減温度(Td10) (℃)は、281.50℃以上であることが好ましく、282.00℃以上であることがより好ましい。

[0016] また、繊維状セルロースの繊維幅が1000nmより大きい場合、10%重量減温度(Td10) (℃)は、303.00℃以上であることが好ましく、303.50℃以上であることがより好ましく、304.00℃以上であることがさらに好ましい。なお、亜リン酸基とリン酸基の合計モル質量に対する亜リン酸基のモル比率が50%以上の場合であって、繊維状セルロースの繊維幅が1000nmより大きい場合、10%重量減温度(Td10) (℃)は、299.50℃以上であることが好ましく、300.00℃以上であることがより好ましく、301.00℃以上であることがさらに好ましい。

[0017] また、本発明の繊維状セルロースにおいて、繊維状セルロースの繊維幅が1000nm以下の場合、300℃加熱後重量減少率(WL) (%)の絶対値は、18.10以下であることが好ましく、17.00以下であることがより好ましく、16.00以下であることがさらに好ましい。なお、亜リン酸基とリン酸基の合計モル質量に対する亜リン酸基のモル比率が50%以上の場合であって、繊維状セルロースの繊維幅が1000nm以下の場合、300℃加熱後重量減少率(WL) (%)の絶対値は、18.50以下である

ことが好ましく、18.30以下であることがより好ましく、18.10以下であることがさらに好ましい。

[0018] また、繊維状セルロースの繊維幅が1000nmより大きい場合、300℃加熱後重量減少率(WL)(%)の絶対値は、9.20以下であることが好ましく、9.00以下であることがより好ましく、8.80以下であることがさらに好ましい。なお、亜リン酸基とリン酸基の合計モル質量に対する亜リン酸基のモル比率が50%以上の場合であって、繊維状セルロースの繊維幅が1000nmより大きい場合、300℃加熱後重量減少率(WL)(%)の絶対値は、10.20以下であることが好ましく、10.10以下であることがより好ましく、10.00以下であることがさらに好ましい。このように、本発明の繊維状セルロースは、300℃程度までの温度にさらされた場合であってもその熱分解が抑制される。このため、本発明の繊維状セルロースは、300℃程度までの温度帯で使用されるシートや、樹脂複合体等に好ましく用いられる。

[0019] 本発明の繊維状セルロースの繊維幅は特に限定されるものではなく、1000nmより大きくてもよく、1000nm以下であってもよい。また、繊維幅が1000nmよりも大きいセルロース繊維と、繊維幅が1000nm以下のセルロース繊維が混在していてもよい。例えば、透明性に優れたシートを製造する場合には、繊維状セルロースの繊維幅は、1000nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましく、8nm以下であることがさらに好ましい。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又はCNFと呼ぶこともある。

[0020] 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、1000nmより大きくてもよく、1000nm以下であってもよい。例えば、繊維状セルロースの平均繊維幅が1000nmより大きい場合は、1μmより大きく50μm以下であることが好ましく、1μmより大きく40μm以下であること

がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より大きく $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。また、繊維状セルロースの平均繊維幅が $1000\text{ nm}$ 以下の場合、 $2\text{ nm}$ 以上 $1000\text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{ nm}$ 以上 $100\text{ nm}$ 以下であることがより好ましく、 $2\text{ nm}$ 以上 $50\text{ nm}$ 以下であることがさらに好ましく、 $2\text{ nm}$ 以上 $10\text{ nm}$ 以下であることが特に好ましい。なお、繊維状セルロースは、単繊維状のセルロースであってもよいが、本明細書における繊維状セルロースには、単繊維状のセルロースの繊維集合体も含まれる。

[0021] 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处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 $20\text{ 本} \times 2 \times 3 = 120\text{ 本}$ 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。

[0022] 繊維状セルロースの繊維長は、特に限定されないが、繊維幅が $1000\text{ nm}$ より大きい場合、繊維長はたとえば $0.1\text{ mm}$ 以上であることが好ましく

、0.6 mm以上であることがより好ましい。また、繊維長は50 mm以下であることが好ましく、20 mm以下であることがより好ましい。繊維幅が1000 nm以下の場合、繊維長はたとえば0.1  $\mu$ m以上であることが好ましい。また、繊維長は、1000  $\mu$ m以下であることが好ましく、800  $\mu$ m以下であることがより好ましく、600  $\mu$ m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。

[0023] 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CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 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、 $2\theta = 14^\circ$  以上  $17^\circ$  以下付近と  $2\theta = 22^\circ$  以上  $23^\circ$  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。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)。

[0024] 繊維状セルロースの軸比 (繊維長/繊維幅) は、特に限定されないが、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、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。

[0025] 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

をとともに有している。特に、結晶領域と非結晶領域をとともに有し、かつ軸比が高い繊維状セルロースは、後述する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。

[0026] 本発明の繊維状セルロースはリン酸基及び亜リン酸基を有する。繊維状セルロースにおけるリンオキソ酸基（リン酸基及び亜リン酸基を含む）の導入量は、たとえば繊維状セルロース1 g（質量）あたり0.10 mmol/g以上であることが好ましく、0.20 mmol/g以上であることがより好ましく、0.50 mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00 mmol/g以上であることが特に好ましい。また、繊維状セルロースにおけるリンオキソ酸基の導入量は、たとえば繊維状セルロース1 g（質量）あたり5.20 mmol/g以下であることが好ましく、3.65 mmol/g以下であることがより好ましく、3.00 mmol/g以下であることがさらに好ましい。ここで、単位mmol/gは、リンオキソ酸基対イオンが水素イオン（H<sup>+</sup>）であるときの繊維状セルロースの質量1 gあたりの置換基量を示す。リンオキソ酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの耐熱性をより効果的に高めることができる。

[0027] 繊維状セルロースに対するリンオキソ酸基（リン酸基及び亜リン酸基を含む）の導入量は、たとえば中和滴定法により測定することができる。中和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pHの変化を求めることにより、導入量を測定する。

[0028] 図1は、リンオキソ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpH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オキソ酸基の導入量は、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pHの変化を観察し、図1

の上側部に示すような滴定曲線を得る。図1の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットしており、図1の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対するpHの増分（微分値）（ $1/\text{mmol}$ ）をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分（pHのアルカリ滴下量に対する微分値）が極大となる点が二つ確認される。これらのうち、アルカリを加えはじめて、先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第1解離酸量と等しくなり、第1終点から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第2解離酸量と等しくなり、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの総解離酸量と等しくなる。そして、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量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、リンオキソ酸基導入手量（ $\text{mmol/g}$ ）となる。なお、単にリンオキソ酸基導入手量（またはリンオキソ酸基量）と言った場合は、第1解離酸量のことを表す。

なお、図1において、滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼び、第1終点から第2終点までの領域を第2領域と呼ぶ。例えば、リンオキソ酸基がリン酸基の場合であって、このリン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上、リンオキソ酸基における弱酸性基量（本明細書では第2解離酸量ともいう）が低下し、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、リンオキソ酸基における強酸性基量（本明細書では第1解離酸量ともいう）は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。また、リンオキソ酸基が亜リン酸基の場合は、リンオキソ酸基に弱酸性基が存在しなくなるため、第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなるか、第2領域に必要としたアルカリ量はゼロとなる場合もある。この場合、滴定曲線において、pHの増分が極大となる点は一つとなる。

[0029] なお、滴定法によるリンオキソ酸基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液 1 滴の滴下量が多すぎる場合や、滴定間隔が短すぎる場合、本来より低いリンオキソ酸基量となるなど正確な値が得られないことがある。適切な滴下量、滴定間隔としては、例えば、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液を 5 ~ 30 秒に 10 ~ 50  $\mu$ L ずつ滴定するなどが望ましい。また、繊維状セルロース含有スラリーに溶解した二酸化炭素の影響を排除するため、例えば、滴定開始の 15 分前から滴定終了まで、窒素ガスなどの不活性ガスをスラリーに吹き込みながら測定するなどが望ましい。

[0030] 繊維状セルロースにおける第 1 解離酸量 ( $\text{mmol/g}$ ) を  $A_1$  とし、繊維状セルロースにおける総解離酸量 ( $\text{mmol/g}$ ) を  $A_2$  とした場合、 $A_1/A_2$  の値は 0.51 以上であることが好ましく、0.64 以上であることがより好ましく、0.70 以上であることがさらに好ましい。また、 $A_1/A_2$  の値は 0.97 以下であることが好ましく、0.8 以下であることがより好ましく、0.75 以下であることがさらに好ましい。さらに、 $A_2$  と  $A_1$  の差は、0.04  $\text{mmol/g}$  以上であることが好ましく、0.2  $\text{mmol/g}$  以上であることがより好ましく、0.4  $\text{mmol/g}$  以上であることがさらに好ましい。なお、 $A_2$  と  $A_1$  の差は、1.5  $\text{mmol/g}$  以下であることが好ましい。ここで、繊維状セルロースにおける第 1 解離酸量 ( $A_1$ ) は、上述した滴定曲線において、滴定開始から第 1 終点までに必要としたアルカリ量 ( $\text{mmol}$ ) を、滴定対象スラリー中の固形分 ( $\text{g}$ ) で除した値である。すなわち、第 1 解離酸量 ( $A_1$ ) は第 1 段階で電離し、中和される酸の物質質量 ( $\text{mmol}$ ) を滴定対象スラリー中の固形分 ( $\text{g}$ ) で除した値である。また、繊維状セルロースにおける総解離酸量 ( $A_2$ ) は滴定開始から第 2 終点までに必要としたアルカリ量 ( $\text{mmol}$ ) を、滴定対象スラリー中の固形分 ( $\text{g}$ ) で除した値である。すなわち、総解離酸量 ( $A_2$ ) は全段階で電離し、中和される全ての酸の物質質量 ( $\text{mmol}$ ) を滴定対象スラリー中の固形分 ( $\text{g}$ ) で除した値である。このため、 $A_1/A_2$  の値が 1 に近いほど弱酸量 (リンオキソ酸基における弱酸性基数など) が少ないことを意味

する。また、A 2とA 1の差が大きいほど、亜リン酸基に対するリン酸基の導入量が多いことを意味する。本発明の実施形態では、A 1及びA 2を上記条件を満たす値とすることにより、繊維状セルロースの耐熱性をより効果的に高めることができる。

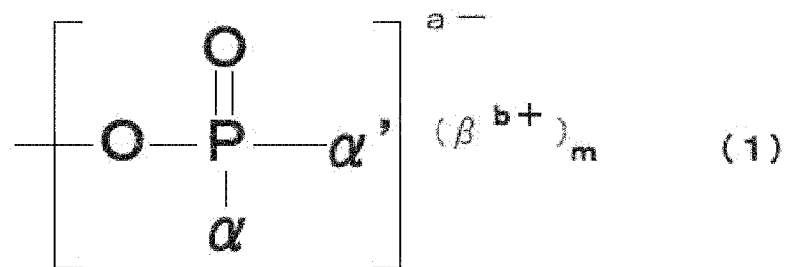
[0031] なお、 $A 1 / A 2$ の値は、リン酸基が縮合した場合、亜リン酸基が存在する場合、どちらの場合でも1に近づく。 $A 1 / A 2$ が1に近づく要因が、リン酸基の縮合か、亜リン酸基の存在か、どちらに因るものか判断する方法としては、例えば、酸加水分解などのリン酸の縮合構造を切断する処理を行ってから上記の滴定操作を行う方法、酸化処理などの亜リン酸基をリン酸基へ変換する処理を行ってから上記の滴定操作を行う方法などが挙げられる。

[0032] 繊維状セルロースは、リンオキソ酸基としてリン酸基及び亜リン酸基の両方を有する。ここで、リン酸基はリン酸基に由来する置換基であってもよく、亜リン酸基は亜リン酸基に由来する置換基であってもよい。リン酸基に由来する置換基は、リン酸基の塩やリン酸エステル基であってもよい。また、亜リン酸基に由来する置換基は、亜リン酸基の塩であってもよい。

[0033] リン酸基及び亜リン酸基は同一のセルロース分子鎖（セルロース単繊維）に存在してもよい。例えば、セルロースを構成する基本構造である2つのグルコースユニットのうち、1つのグルコースにリン酸基が導入されており、他方のグルコースに亜リン酸基が導入されていてもよい。また、本発明の繊維状セルロースは、リン酸基を有するセルロース分子鎖（セルロース単繊維）と、亜リン酸基を有するセルロース分子鎖（セルロース単繊維）の繊維集合体であってもよい。なお、本発明の繊維状セルロースは、リン酸基及び亜リン酸基の両方を有するセルロース分子鎖（セルロース単繊維）と、リン酸基を有するセルロース分子鎖（セルロース単繊維）と、亜リン酸基を有するセルロース分子鎖（セルロース単繊維）の3種単繊維の繊維集合体であってもよい。

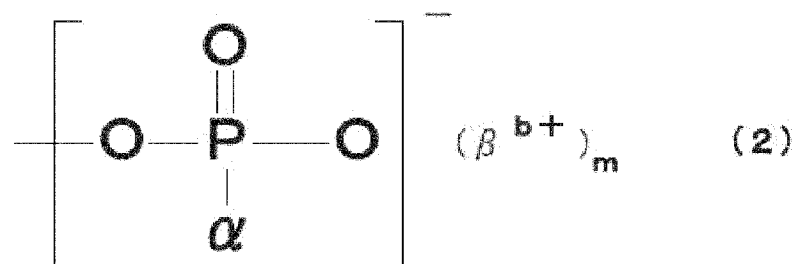
[0034] 本明細書において、リン酸基は、例えば、下記式（1）で表される置換基であり、亜リン酸基は、例えば、下記式（2）で表される置換基である。

[0035] [化1]



[0036] 式(1)中、 $a$ 及び $b$ は自然数であり、 $m$ は任意の数である(ただし、 $a = b \times m$ である)。 $\alpha$ 及び $\alpha'$ のうち $a$ 個が $\text{O}^-$ であり、残りは $\text{OR}$ である。ここで、 $R$ は、水素原子、飽和一直鎖状炭化水素基、飽和一分岐鎖状炭化水素基、飽和一環状炭化水素基、不飽和一直鎖状炭化水素基、不飽和一分岐鎖状炭化水素基、不飽和一環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。なお、式(1)における $\alpha$ は、セルロース分子鎖に由来する基であってもよい。

[0037] [化2]



[0038] 式(2)中、 $b$ は自然数であり、 $m$ は任意の数であり、 $b \times m = 1$ である。 $\alpha$ は、水素原子、飽和一直鎖状炭化水素基、飽和一分岐鎖状炭化水素基、飽和一環状炭化水素基、不飽和一直鎖状炭化水素基、不飽和一分岐鎖状炭化水素基、不飽和一環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。中でも、 $\alpha$ は水素原子であることが特に好ましい。なお、式(2)における $\alpha$ には、セルロース分子鎖に由来する基は含まれない。

[0039] 式(2)の $\alpha$ 、もしくは、式(1)の $R$ で表される飽和一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。飽和一分岐鎖状炭化水素基としては、 $i$

ープロピル基、又は $t$ -ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和一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。不飽和一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。不飽和一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。不飽和一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。

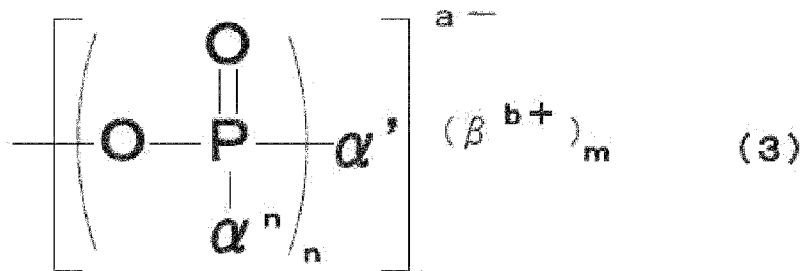
[0040] また、式(2)の $\alpha$ 、もしくは、式(1)のRにおける誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖又は側鎖に対し、カルボキシ基、ヒドロキシ基、又はアミノ基などの官能基のうち、少なくとも1種類が付加又は置換した状態の官能基が挙げられるが、特に限定されない。また、Rの主鎖を構成する炭素原子数は特に限定されないが、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。Rの主鎖を構成する炭素原子数を上記範囲とすることにより、リンオキシ酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透性を高めることもできる。

[0041] 式(1)及び(2)における $\beta^{+}$ 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、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、 $\beta$ 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、特に限定されない。

[0042] また、本発明の繊維状セルロースは、縮合リンオキシ酸基を有していても

よく、縮合リンオキソ酸基としては、例えば、下記式（３）で表される置換基を挙げることができる。

[0043] [化3]



[0044] 式（３）中、 $a$  及び  $b$  は自然数であり、 $m$  は任意の数であり、 $n$  は 2 以上の自然数である（ただし、 $a = b \times m$  である）。 $\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^n$  及び  $\alpha'$  のうち  $a$  個が  $\text{O}^-$  であり、残りは  $\text{R}$  又は  $\text{OR}$  のいずれかである。ここで、 $\text{R}$  は、水素原子、飽和一直鎖状炭化水素基、飽和一分岐鎖状炭化水素基、飽和一環状炭化水素基、不飽和一直鎖状炭化水素基、不飽和一分岐鎖状炭化水素基、不飽和一環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。なお、式（３）における  $\alpha$  は、セルロース分子鎖に由来する基であってもよい。

[0045] 式（３）における各基の具体的例示は、式（１）における各基の具体的例示と同様であり、また、式（３）における  $\beta^{\text{b}+}$  の具体的例示は、式（１）における  $\beta^{\text{b}+}$  の具体的例示と同様である。

[0046] 繊維状セルロースにおける、リン酸基と亜リン酸基のモル比率（リン酸基：亜リン酸基）は、 $0.01 : 99.99 \sim 99.99 : 0.01$  であることが好ましく、 $1 : 99 \sim 99 : 1$  であることがより好ましく、 $10 : 90 \sim 90 : 10$  であることがさらに好ましい。すなわち、上記式（１）で表される置換基と、上記式（２）で表される置換基のモル比率（式（１）：式（２））は、 $0.01 : 99.99 \sim 99.99 : 0.01$  であることが好ましく、 $1 : 99 \sim 99 : 1$  であることがより好ましく、 $10 : 90 \sim 90 : 10$  であることがさらに好ましい。なお、繊維状セルロースにおける、リン酸基と亜リン酸基のモル比率は、繊維状セルロースの製造方法のリンオキシ

酸基導入工程におけるリン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩のモル比率と同じ比率となる。リン酸基と亜リン酸基のモル比率を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの耐熱性をより効果的に高めることができる。

[0047] 繊維状セルロースが亜リン酸基を置換基として有することは、繊維状セルロースを含有する分散液について赤外線吸収スペクトルの測定を行い、 $1210\text{ cm}^{-1}$ 付近に亜リン酸基の互変異性体であるホスホン酸基の $\text{P}=\text{O}$ に基づく吸収を観察することで確認できる。また、繊維状セルロースがリン酸基を置換基として有することは、繊維状セルロースを含有する分散液について赤外線吸収スペクトルの測定を行い、 $1230\text{ cm}^{-1}$ 付近にリン酸基の $\text{P}=\text{O}$ に基づく吸収を観察することで確認できる。また、繊維状セルロースが亜リン酸基やリン酸基を置換基として有することは、NMRを用いて化学シフトを確認する方法や、元素分析に滴定を組み合わせる方法などでも確認できる。

[0048] なお、繊維状セルロースは上述したようなリン酸基及び亜リン酸基に加えて、他のアニオン性基を有していてもよい。このようなアニオン性基としては、例えば、パルプが元来含むカルボキシ基等を挙げることができる。

[0049] (繊維状セルロースの製造方法)

繊維状セルロースの製造方法は、セルロース原料に対し、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、尿素及び／又は尿素誘導体とを混合し、リン酸基及び亜リン酸基を有するセルロース原料を得る工程を含む。なお、以下では、リン酸基及び亜リン酸基を有するセルロース原料を得る工程を、リンオキソ酸基導入工程ともいう。

[0050] <セルロース原料>

繊維状セルロースは、セルロースを含む繊維原料（セルロース原料）から製造される。セルロースを含む繊維原料としては、特に限定されないが、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、特に限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ（L B K P）、針葉樹クラフトパルプ（N B K P）、サルファイトパルプ（S P）、溶解パルプ（D P）、ソーダパルプ（A P）、未晒しクラフトパルプ（U K P）および酸素漂白クラフトパルプ（O K P）等の化学パルプ、セミケミカルパルプ（S C P）およびケミグラウンドウッドパルプ（C G P）等の半化学パルプ、碎木パルプ（G P）およびサーモメカニカルパルプ（T M P、B C T M P）等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえばコットンリント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、特に限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施形態のパルプは上記の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、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。

[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] <リンオキソ酸基導入工程>

リンオキソ酸基導入工程は、セルロース原料に対し、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、尿素及び／又は尿素誘導体とを混合し、リン酸基及び亜リン酸基を有するセルロース原料を得る工程である。リンオキソ酸基導入工程では、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩、並びに亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩が反応することで、リン酸基及び亜リン酸基を含むリンオキソ酸基を導入することができる。こ

の工程により、リン酸基及び亜リン酸基を導入したセルロース原料が得られることとなる。なお、本明細書においては、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩、並びに、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩を含む化合物群を化合物Aと呼ぶことがあり、尿素及び／又は尿素誘導体を化合物Bと呼ぶことがある。

[0053] 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、特に限定されないが、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、特に限定されないが、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。

[0054] 本実施形態で使用する化合物Aは、少なくともリン酸基を有する化合物及び／又はその塩、並びに、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩とを含む。リン酸基を有する化合物としてはリン酸を挙げることができ、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。また、リン酸基を有する化合物として無水リン酸（五酸化二リン）を用いてもよい。リン酸基

を有する化合物の塩としては、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。なお、リン酸として、リン酸が脱水反応により2分子以上縮合した脱水縮合リン酸（例えばピロリン酸、ポリリン酸等）を用いてもよい。亜リン酸基を有する化合物としては亜リン酸を挙げることができ、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。亜リン酸基を有する化合物の塩としては、亜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、リンオキソ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、リン酸及び亜リン酸、リン酸もしくは亜リン酸のナトリウム塩、リン酸もしくは亜リン酸のカリウム塩、または、リン酸もしくは亜リン酸のアンモニウム塩が好ましく用いられる。

[0055] 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。なお、上記化合物Aの添加量は、リン酸及び亜リン酸の合計添加量である。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、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。

[0056] リン酸基及び亜リン酸基を導入したセルロース原料を得る工程では、化合物Aとして混合するリン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩のモル比率（リン酸：亜リン酸）は0.01：99.99～99.99：0.01であることが好ましく、1：99～99：1であることがより好ましく、10：90～90：10であること

がさらに好ましい。化合物Aとして混合する各化合物の割合を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの耐熱性をより効果的に高めることができる。

[0057] 本実施形態で使用する化合物Bは、上述のとおり尿素及び／又は尿素誘導体である。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、特に限定されないが、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] リンオキソ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、リンオキソ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、たとえば攪拌乾燥装置、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、高周波乾燥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を混練又は攪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オキソ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プン等が挙げられる。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、リンオキソ酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

[0064] リンオキソ酸基導入工程は、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回以上のリンオキソ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オキソ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、リンオキソ酸基導入工程を2回行う場合が挙げられる。

[0065] <洗浄工程>

本実施形態における繊維状セルロースの製造方法においては、必要に応じてリンオキソ酸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リンオキソ酸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、特に限定されない。

[0066] <アルカリ処理工程>

繊維状セルロースを製造する場合、リンオキソ酸基導入工程と、後述する解繊維処理工程との間に、リンオキソ酸基導入繊維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、リンオキソ酸基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

[0067] 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。

[0068] 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リンオキソ酸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、たとえばリンオキソ酸基導入繊維の絶乾質量に対して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。

[0069] 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、リンオキソ酸基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、リンオキソ酸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リンオキソ酸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。

[0070] <酸処理工程>

繊維状セルロースを製造する場合、リンオキソ酸基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、リンオキソ酸基導入繊維に対して酸処理を行ってもよい。例えば、リンオキソ酸基導入工程、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。

[0071] 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

ユウ酸、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特に好ましい。

[0072] 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120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、たとえばリンオキシ酸基導入繊維の絶乾質量に対して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。

[0073] <解繊処理工程>

繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを製造する場合、繊維状セルロースの製造方法は、解繊処理工程を含んでもよい。解繊処理工程は、リン酸基及び亜リン酸基を有するセルロース原料（リンオキシ酸基導入繊維）に微細化処理を施し、繊維幅が1000nm以下であり、かつリン酸基及び亜リン酸基を有する繊維状セルロースを得る工程である。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。

[0074] 解繊処理工程においては、たとえばリンオキシ酸基導入繊維を、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、特に限定されないが、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。

[0075] 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、リンオキソ酸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リンオキソ酸基導入繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

[0076] （繊維状セルロース含有物）

本発明は、上述した繊維状セルロースを含む繊維状セルロース含有物に関するものであってもよい。繊維状セルロース含有物は、上述した繊維状セルロースに加えて、さらに溶媒や後述するような任意成分を含んでいることが好ましい。

[0077] 繊維状セルロース含有物が含み得る溶媒としては、水が挙げられる。また、溶媒は有機溶媒であってもよい。有機溶媒としては、例えば、アルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、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）等が挙げられる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-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、エチレングリコール、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等が挙げられる。エーテル類としては、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、エチレングリコールモノ  $t$ -ブチルエーテル等が挙げられる。なお、溶媒は、水と有機溶媒の混合溶媒であってもよい。

[0078] 繊維状セルロース含有物は、液状であってもよく、固形状やゲル状であってもよい。繊維状セルロース含有物が液状である場合、繊維状セルロース含有物は、繊維状セルロース含有スラリーであってもよい。繊維状セルロースの繊維幅が  $1000\text{ nm}$  以下である場合、上述した解繊処理工程で得られる微細繊維状セルロース含有スラリーが繊維状セルロース含有物であってもよい。なお、微細繊維状セルロース含有スラリーを濃縮したり、乾燥した後に、溶媒に再分散させることで微細繊維状セルロース含有スラリーとしてもよく、この場合は、再分散液が繊維状セルロース含有物となる。

[0079] 繊維状セルロースの繊維幅が  $1000\text{ nm}$  以下である場合、微細繊維状セルロース含有スラリーのヘーズは、 $25\%$  以下であることが好ましく、 $20\%$  以下であることがより好ましく、 $15\%$  以下であることがさらに好ましく、 $10\%$  以下であることが一層好ましく、 $5\%$  以下であることが特に好ましい。微細繊維状セルロース含有スラリーのヘーズは、 $0\%$  であってもよい。微細繊維状セルロース含有スラリーのヘーズは、微細繊維状セルロース含有スラリーの固形分濃度が  $0.2$  質量% となるように希釈した後に、JIS K 7136 に準拠して測定する。ヘーズの測定にはヘーズメータを用い、光路長  $1\text{ cm}$  の液体用ガラスセルに分散液を充填する。なお、ゼロ点測定は、同ガラスセルに入れたイオン交換水で行う。

[0080] 繊維状セルロースの繊維幅が  $1000\text{ nm}$  以下である場合、微細繊維状セルロース含有スラリーの粘度は、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上であることが好ましく、 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上であることがより好ましく、 $4000\text{ mPa}$

・s以上であることがさらに好ましく、10000 mPa・s以上であることが特に好ましい。なお、微細繊維状セルロース含有スラリーの粘度の上限値は特に限定されるものではないが、40000 mPa・sであることが好ましい。なお、上記粘度は、微細繊維状セルロース含有スラリーを固形分濃度が0.2質量%となるように希釈した後に、ディスペンサーにて1500 rpmで攪拌し、スラリーを十分に均一にし、23℃、相対湿度50%の環境下に24時間静置した後にB型粘度計を用いて測定した値である。測定条件は、23℃の条件とし、3 rpmで3分間回転させた際の、2分30秒経過後から回転終了までの粘度の平均値を測定する。なお、測定装置としては、BLOCK FIELD社製のデジタル粘度計DV-2Tを用いることができる。

[0081] 本発明の繊維状セルロース含有物が固形状であることが好ましい。この場合、その形態は特に限定されるものではないが、例えば、シート状物や粉粒物であることが好ましく、粉粒物であることがより好ましい。ここで、粉粒物は、粉状及び／又は粒状の物質である。なお、粉状物質は、粒状物質よりも小さいものをいう。一般的には、粉状物質は粒子径が1 nm以上0.1 mm未満の微粒子をいい、粒状物質は、粒子径が0.1 mm以上10 mm以下の粒子をいうが、特に限定されない。なお、本明細書においては、粉粒物は粉体と呼ぶこともある。本明細書における粉粒物の粒子径はレーザー回折法を用いて測定・算出することができる。具体的には、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置（Microtrac 3300 EX II、日機装株式会社）を用いて測定した値とする。

[0082] 繊維状セルロース含有物の全質量に対する繊維状セルロースの含有量は50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。なお、繊維状セルロース含有物の全質量に対する繊維状セルロースの含有量の上限値は99.9質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であることがさらに好ましい。

[0083] なお、繊維状セルロース含有物の全質量に対する繊維状セルロースの含有量は50質量%未満であっても構わない。この場合であって、たとえば、繊維状セルロース以外の組成物が水である場合は、繊維状セルロース含有物から水を適切な方法で除去することによって得られる固形物が、優れた耐熱性を示すことになる。

[0084] <任意成分>

繊維状セルロース含有物は、さらに任意成分を含んでいてもよい。任意成分としては、例えば、消泡剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、安定剤、界面活性剤、防腐剤等を挙げることができる。また、繊維状セルロース含有スラリーは、任意成分として、親水性高分子、親水性低分子、有機イオン等を含んでいてもよい。

[0085] 親水性高分子は、親水性の含酸素有機化合物（但し、上記セルロース繊維は除く）であることが好ましく、含酸素有機化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサ이드、カゼイン、デキストリン、澱粉、変性澱粉、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル化ポリビニルアルコール等）、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸塩類、アクリル酸アルキルエステル共重合体、ウレタン系共重合体、セルロース誘導体（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）等が挙げられる。

[0086] 親水性低分子は、親水性の含酸素有機化合物であることが好ましく、多価アルコールであることがさらに好ましい。多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール等が挙げられる。

[0087] 有機イオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオンやテトラアルキルホスホニウムイオンを挙げることができる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルア

ンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、トリブチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルエチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオンが挙げられる。テトラアルキルホスホニウムイオンとしては、例えばテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、およびラウリルトリメチルホスホニウムイオンが挙げられる。また、テトラプロピルオニウムイオン、テトラブチルオニウムイオンとして、それぞれテトラ $n$ -プロピルオニウムイオン、テトラ $n$ -ブチルオニウムイオンなども挙げることができる。

[0088] (成形体)

本発明は、上述した繊維状セルロース、もしくは、上述した繊維状セルロース含有物から形成される成形体に関するものであってもよい。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や、シート状に抄紙された固形状体をいう。成形体としては、例えば、シート（紙を含む）、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い。成形体がビーズ状である場合、ビーズの粒子径は、0.1 mm以上10 mm以下であることが好ましい。また、成形体がフィラメント状である場合、フィラメントの幅は0.1 mm以上10 mm以下であることが好ましく、フィラメントの長さは1 mm以上10000 mm以下であることが好ましい。

[0089] 中でも、成形体はシート状であることが好ましい。成形体がシートである場合、シートの厚みは、特に限定されないが、たとえば5  $\mu$ m以上であることが好ましく、10  $\mu$ m以上であることがより好ましく、20  $\mu$ m以上であることがさらに好ましい。またシートの厚みの上限値は、特に限定されない

が、たとえば $1000\mu\text{m}$ とすることができる。シートの厚みは、たとえば触針式厚さ計（マール社製、ミリトン1202D）で測定することができる。

[0090] 繊維状セルロースの繊維幅が $1000\text{nm}$ よりも大きい場合には、シートは紙であってもよい。また、シートは不織布であってもよい。本発明の繊維状セルロースは水や塩分含有水溶液の吸水性に優れており、かつ繊維の離解性にも優れているため、シートや不織布は各種衛生用紙や吸収性物品の構成部材として用いられてもよい。

[0091] 繊維状セルロースの繊維幅が $1000\text{nm}$ 以下である場合には、シートは高透明なシートとすることもできる。このような場合、シートのヘーズは、たとえば2%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。一方で、シートのヘーズの下限値は、特に限定されず、たとえば0%であってもよい。ここで、シートのヘーズは、たとえばJIS K 7136に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて測定される値である。

[0092] シートの全光線透過率は、たとえば85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、91%以上であることがさらに好ましい。一方で、シートの全光線透過率の上限値は、特に限定されず、たとえば100%であってもよい。ここで、シートの全光線透過率は、たとえばJIS K 7361に準拠し、ヘーズメータ（村上色彩技術研究所社製、HM-150）を用いて測定される値である。

[0093] シートの坪量は、特に限定されないが、たとえば $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることがさらに好ましい。また、シートの坪量は、特に限定されないが、たとえば $200\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $180\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。ここで、シートの坪量は、たとえばJIS P 8124に準拠し、算出することができる。

[0094] シートの密度は、特に限定されないが、たとえば $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であ

ることが好ましく、 $0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であることがさらに好ましい。また、シートの密度は、特に限定されないが、たとえば $5.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であることがより好ましい。ここで、シートの密度は、 $50 \text{ mm}$ 角のシートを $23^\circ\text{C}$ 、 $50\% \text{ RH}$ 条件下で $24$ 時間調湿した後、シートの厚みおよび質量を測定することにより算出することができる。

[0095] シート中における繊維状セルロースの含有量は、たとえばシートの全質量に対して、 $0.5$ 質量%以上であることが好ましく、 $1$ 質量%以上であることがより好ましく、 $5$ 質量%以上であることがさらに好ましく、 $10$ 質量%以上であることが特に好ましい。一方で、シート中における繊維状セルロースの含有量の上限値は、特に限定されず、シートの全質量に対して $100$ 質量%であってもよく、 $95$ 質量%であってもよい。

[0096] シートは、繊維状セルロース含有スラリーに含まれ得る任意成分を含んでいてもよい。また、シートには、水や有機溶媒が含まれていてもよい。

[0097] (繊維状セルロース含有シートの製造方法)

成形体がシートである場合、シートの製造方法は、後述するように、繊維状セルロース含有スラリーを基材上に塗工する塗工工程、または当該スラリーを抄紙する抄紙工程を含むことが好ましい。

[0098] <塗工工程>

塗工工程では、たとえば繊維状セルロース含有スラリー（以下、単にスラリーともいう）を基材上に塗工し、これを乾燥して形成されたシートを基材から剥離することによりシートを得ることができる。また、塗工装置と長尺の基材を用いることで、シートを連続的に生産することができる。

[0099] 塗工工程で用いる基材の材質は、特に限定されないが、繊維状セルロース含有スラリー（スラリー）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、特に限定されない。たとえばポ

リプロピレン、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。

[0100] 塗工工程において、スラリーの粘度が低く、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、特に限定されないが、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、たとえばポリプロピレン板、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を用いることができる。スラリーを基材に塗工する塗工機としては、特に限定されないが、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。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特に好ましい。

[0101] スラリーを基材へ塗工する際のスラリー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。塗工温度が上記下限値以上であれば、スラリーをより容易に塗工できる。塗工温度が上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発を抑制できる。

[0102] 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<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下となるように、より好ましくは20g/m<sup>2</sup>以上180g/m<sup>2</sup>以下となるように、スラリー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、強度に優れたシートが得られる。

[0103] 塗工工程は、上述のとおり、基材上に塗工したスラリーを乾燥させる工程を含む。スラリーを乾燥させる工程は、特に限定されないが、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。

[0104] 非接触の乾燥方法としては、特に限定されないが、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、特に限定されないが、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。

[0105] 加熱乾燥法における加熱温度は、特に限定されないが、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。

[0106] <抄紙工程>

抄紙工程は、抄紙機によりスラリーを抄紙することにより行われる。抄紙工程で用いられる抄紙機としては、特に限定されないが、たとえば長網式、円網式、傾斜式等の連続抄紙機、またはこれらを組み合わせた多層抄き合わせ抄紙機等が挙げられる。抄紙工程では、手抄き等の公知の抄紙方法を採用してもよい。

[0107] 抄紙工程は、スラリーをワイヤーにより濾過、脱水して湿紙状態のシートを得た後、このシートをプレス、乾燥することにより行われる。スラリーを濾過、脱水する際に用いられる濾布としては、特に限定されないが、たとえば繊維状セルロースは通過せず、かつ濾過速度が遅くなりすぎないものであ

ることがより好ましい。このような濾布としては、特に限定されないが、たとえば有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしては特に限定されないが、たとえばポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。本実施形態においては、たとえば孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるポリテトラフルオロエチレンの多孔膜や、孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられる。

[0108] シート化工程において、スラリーからシートを製造する方法は、たとえば繊維状セルロースを含むスラリーを無端ベルトの上面に吐出し、吐出されたスラリーから分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させてシートを生成する乾燥セクションとを備える製造装置を用いて行うことができる。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

[0109] 抄紙工程において用いられる脱水方法としては、特に限定されないが、たとえば紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられる。これらの中でも、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、さらにロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、抄紙工程において用いられる乾燥方法としては、特に限定されないが、たとえば紙の製造で用いられている方法が挙げられる。これらの中でも、シリンドラードライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどを用いた乾燥方法がより好ましい。

[0110] （用途）

本発明の繊維状セルロースは、増粘剤や粒子分散安定剤として使用することができる。また、本発明の繊維状セルロースと溶媒を混合することで、繊維状セルロース含有スラリーとしたり、該スラリーから繊維状セルロースが均一に分散したシートを形成することもできる。また、本発明の繊維状セル

ロースは、樹脂成分を含む有機溶媒との混合に好ましく用いることもできる。本発明の繊維状セルロースと、樹脂成分を含む有機溶媒を混合することで、繊維状セルロースが均一に分散した樹脂複合体を形成することができる。同様に繊維状セルロース再分散スラリーを用いて製膜し、各種フィルムとして使用することができる。

[0111] また、本発明の繊維状セルロースは、例えば、補強剤や添加剤として、セメント、塗料、インク、潤滑剤などに使用することができる。また、繊維状セルロースを基材上に塗工することで得られる成形体は、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も適している。

## 実施例

[0112] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0113] <製造例 1>

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 245 g/m<sup>2</sup>シート状、離解して J I S P 8121 に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が 700 ml）を使用した。

[0114] この原料パルプに対してリンオキシ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、亜リン酸（ホスホン酸）及び尿素の混合水溶液を添加して、リン酸 28.5 質量部、亜リン酸（ホスホン酸）7.9 質量部、尿素 120 質量部、水 150 質量部となるように調製し、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 250 秒加熱し、パルプ中のセルロースにリンオキシ酸基を導入し、リンオキシ酸化パルプを得た。

[0115] 次いで、得られたリンオキシ酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄

処理は、リンオキシ酸化パルプ100g（絶乾質量）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攪拌した後、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 $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

[0116] 次いで、洗浄後のリンオキシ酸化パルプに対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のリンオキシ酸化パルプを10Lのイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら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以下のリンオキシ酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リンオキシ酸化パルプスラリーを脱水して、中和処理が施されたリンオキシ酸化パルプを得た。次いで、中和処理後のリンオキシ酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行い、リンオキシ酸化パルプ（中和済み）を得た。

[0117] 得られたリンオキシ酸化パルプ（中和済み）にイオン交換水を添加後、攪拌し、固形分濃度が0.3質量%のスラリーにした。このスラリーを、高圧ホモジナイザー（株式会社美粒製、BERYU MINI）を用いて、150MPaの条件で3回処理し、微細繊維状セルロース含有スラリーを得た。

[0118] <製造例2>

リン酸、亜リン酸及び尿素の混合水溶液において、リン酸及び亜リン酸（ホスホン酸）の添加量を、リン酸19.0質量部、亜リン酸（ホスホン酸）15.9質量部に変更した以外は、製造例1と同様にして、リンオキシ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロース含有スラリーを得た。

[0119] <製造例3>

リン酸、亜リン酸及び尿素の混合水溶液において、リン酸及び亜リン酸（ホスホン酸）の添加量を、リン酸9.5質量部、亜リン酸（ホスホン酸）23.8質量部に変更した以外は、製造例1と同様にして、リンオキシ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロース含有スラリーを得た。

[0120] <製造例4>

リン酸、亜リン酸及び尿素の混合水溶液において、リン酸及び亜リン酸（

ホスホン酸)の添加量を、リン酸 1.1 質量部、亜リン酸 (ホスホン酸) 30.8 質量部に変更した以外は、製造例 1 と同様にして、リンオキシ酸化パルプ (中和済み) 及び微細繊維状セルロース含有スラリーを得た。

[0121] <製造例 5>

リン酸、亜リン酸及び尿素の混合水溶液において、リン酸の添加量を 37.9 質量部に変更し、亜リン酸を添加しなかった以外は、製造例 1 と同様にして、リンオキシ酸化パルプ (中和済み) 及び微細繊維状セルロース含有スラリーを得た。

[0122] <製造例 6>

リン酸、亜リン酸及び尿素の混合水溶液において、亜リン酸の添加量を 31.7 質量部に変更し、リン酸を添加しなかった以外は、製造例 1 と同様にして、リンオキシ酸化パルプ (中和済み) 及び微細繊維状セルロース含有スラリーを得た。

[0123] <製造例 7>

製造例 5 で得たリンオキシ酸化パルプ (中和済み) と、製造例 6 で得たリンオキシ酸化パルプ (中和済み) にイオン交換水を添加後、リンオキシ酸化パルプの質量比が 1 : 1 となるよう混合し、濾過脱水して、(混合)リンオキシ酸化パルプを得た。また、製造例 5 で得た微細繊維状セルロース含有スラリーと、製造例 6 で得た微細繊維状セルロース含有スラリーとを、微細繊維状セルロースの質量が 1 : 1 となるよう混合し、(混合)微細繊維状セルロース含有スラリーとした。

[0124] <赤外線吸収スペクトルの測定>

製造例 1 ~ 6 で得られたリンオキシ酸化パルプ (中和済み) 及び微細繊維状セルロースに対し 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、製造例 1 ~ 3、製造例 5 で得られたリンオキシ酸化パルプ (中和済み) 及び微細繊維状セルロースでは  $1230\text{ cm}^{-1}$  付近にリン酸基の  $\text{P}=\text{O}$  に基づく吸収が観察され、セルロースにリン酸基が付加されていることが確認された。また、製造例 1 ~ 4、製造例 6 では、 $1210\text{ cm}^{-1}$  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、セルロースに亜リン酸基（ホスホン酸基）が付加されていることが確認された。

[0125] ＜X線回折分析＞

製造例 1～6 で得られたリンオキソ酸化パルプ（中和済み）を供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$  以上  $17^\circ$  以下付近と  $2\theta = 22^\circ$  以上  $23^\circ$  以下付近の 2 箇所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。また、製造例 1～6 で得られた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。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、 $3\sim 5\text{ nm}$  であった。

[0126] ＜実施例 1＞

製造例 1 で得た微細繊維状セルロース含有スラリーについて、後述する方法によりセルロースに導入された第 1 解離酸量及び総解離酸量を測定した。また、製造例 1 で得たリンオキソ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロースのそれぞれについて、後述する方法により 10% 重量減温度及び  $300^\circ\text{C}$  加熱後重量減少率を測定した。

[0127] ＜実施例 2＞

製造例 2 で得た微細繊維状セルロース含有スラリーについて、実施例 1 と同様にして、セルロースに導入された第 1 解離酸量、総解離酸量を測定した。また、製造例 2 で得たリンオキソ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロースのそれぞれについて、実施例 1 と同様にして、10% 重量減温度及び  $300^\circ\text{C}$  加熱後重量減少率を測定した。

[0128] ＜実施例 3＞

製造例 3 で得た微細繊維状セルロース含有スラリーについて、実施例 1 と同様にして、セルロースに導入された第 1 解離酸量、総解離酸量を測定した。また、製造例 3 で得たリンオキソ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロースのそれぞれについて、実施例 1 と同様にして、10% 重量減温度

及び300℃加熱後重量減少率を測定した。

[0129] <実施例4>

製造例4で得た微細繊維状セルロース含有スラリーについて、実施例1と同様にして、セルロースに導入された第1解離酸量、総解離酸量を測定した。また、製造例4で得たリンオキソ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロースのそれぞれについて、実施例1と同様にして、10%重量減温度及び300℃加熱後重量減少率を測定した。

[0130] <実施例5>

製造例7で得た（混合）微細繊維状セルロース含有スラリーについて、実施例1と同様にして、セルロースに導入された第1解離酸量、総解離酸量を測定した。また、製造例7で得た（混合）リンオキソ酸化パルプ（中和済み）及び（混合）微細繊維状セルロースのそれぞれについて、実施例1と同様にして、10%重量減温度及び300℃加熱後重量減少率を測定した。

[0131] <比較例1>

製造例5で得た微細繊維状セルロース含有スラリーについて、実施例1と同様にして、セルロースに導入された第1解離酸量、総解離酸量を測定した。また、製造例5で得たリンオキソ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロースのそれぞれについて、実施例1と同様にして、10%重量減温度及び300℃加熱後重量減少率を測定した。

[0132] <比較例2>

製造例6で得た微細繊維状セルロース含有スラリーについて、実施例1と同様にして、セルロースに導入された第1解離酸量、総解離酸量を測定した。また、製造例6で得たリンオキソ酸化パルプ（中和済み）及び微細繊維状セルロースのそれぞれについて、実施例1と同様にして、10%重量減温度及び300℃加熱後重量減少率を測定した。

[0133] <測定方法>

<第1解離酸量、総解離酸量の測定>

微細繊維状セルロースの第1解離酸量および総解離酸量（微細化前のリン

オキシ酸化パルプの第1解離酸量および総解離酸量もこれと等しい)は、中和滴定法により測定した。具体的には、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(アンバーゼット1024;オルガノ株式会社、コンディショニング済)を加え、1時間振とう処理を行った後、目開き90 $\mu$ m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5秒に10 $\mu$ Lずつ加えながら、スラリーが示すpHの値の変化を計測することにより行った。なお、滴定開始の15分前から窒素ガスをスラリーに吹き込みながら滴定を行った。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分(pHのアルカリ滴下量に対する微分値)が極大となる点が二つ観測される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ(図1)。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の第1解離酸量と等しくなる。また、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の総解離酸量と等しくなる。なお、滴定開始から第1終点までに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)で除した値を第1解離酸量(mmole/g)とした。また、滴定開始から第2終点までに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)で除した値を総解離酸量(mmole/g)とした。

[0134] <10%重量減温度及び300℃加熱後重量減少率の測定>

10%重量減温度及び300℃加熱後重量減少率は、示差熱重量同時測

定装置（セイコーインスツルメンツ株式会社（現株式会社日立ハイテクサイエンス）製、TG/DTA6300）を用いて測定した。具体的には、まず、製造例で得られたリンオキソ酸化パルプ及び微細繊維状セルロースを23℃、相対湿度50%の環境下で2日間以上、恒量となるまで風乾した。この時のリンオキソ酸化パルプ及び微細繊維状セルロースの風乾物の固形分濃度は、全ての製造例について90質量%以上であった。得られたリンオキソ酸化パルプ及び微細繊維状セルロースの風乾物5～10mgを、窒素雰囲気下で下記温度プログラムの通り昇温させ、1秒間に1度、重量を測定した。110℃での重量を基準として、重量が10%減少した時点の温度を10%重量減温度（℃）とした。また、110℃での重量をW110（g）とし、300℃での重量をW300（g）とした際に、下記式で算出される値を300℃加熱後重量減少率（%）とした。

$$300^{\circ}\text{C}\text{加熱後重量減少率}(\%) = ((W300 - W110) / W110) \times 100$$

<温度プログラム>

1. 50℃で5分間保持
2. 50℃→100℃へ昇温（昇温速度：10℃/分）
3. 100℃で10分間保持
4. 100℃→600℃へ昇温（昇温速度：10℃/分）

[0135] 図2は、R（%）（製造時のリンオキソ酸基導入工程における、リン酸と亜リン酸の添加量のうち亜リン酸が占めるモル比率）に対するTd10（℃）（10%重量減温度）の関係を示したグラフである。また、図3はR（%）（製造時のリンオキソ酸基導入工程における、リン酸と亜リン酸の添加量のうち亜リン酸が占めるモル比率）に対するWL（%）（300℃加熱後重量減少率）の関係を示したグラフである。実施例5の結果については、R=0%の繊維状セルロースと、R=100%の繊維状セルロースを、質量比1：1で混合していることから、R=50%とし、図2および図3中に△印のプロットで示した。

[0136] [表1]

|                                        | 実施例1   |        | 実施例2  |        | 実施例3   |        | 実施例4   |        | 実施例5   |        | 比較例1   |        | 比較例2   |        |
|----------------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                        | 製造例1   |        | 製造例2  |        | 製造例3   |        | 製造例4   |        | 製造例7   |        | 製造例5   |        | 製造例6   |        |
| パルプ乾乾質量100質量部に対する<br>亜リン酸添加量<br>[質量部]  | 7.9    |        | 15.9  |        | 23.8   |        | 30.8   |        | -      |        | 0.0    |        | 31.7   |        |
| パルプ乾乾質量100質量部に対する<br>リン酸添加量<br>[質量部]   | 28.5   |        | 19.0  |        | 9.5    |        | 1.1    |        | -      |        | 37.9   |        | 0.0    |        |
| 亜リン酸モル比率 (R)<br>亜リン酸/(リン酸+亜リン酸)<br>[%] | 25     |        | 50    |        | 75     |        | 97     |        | (50)   |        | 0      |        | 100    |        |
| 第1解離酸量A1<br>[mmol/g]                   | 1.64   |        | 1.60  |        | 1.61   |        | 1.60   |        | 1.57   |        | 1.56   |        | 1.60   |        |
| 総解離酸量A2<br>[mmol/g]                    | 2.55   |        | 2.25  |        | 1.97   |        | 1.67   |        | 2.11   |        | 2.61   |        | 1.63   |        |
| 第2解離酸量A2-A1<br>[mmol/g]                | 0.91   |        | 0.65  |        | 0.36   |        | 0.07   |        | 0.54   |        | 1.05   |        | 0.03   |        |
| A1/A2                                  | 0.64   |        | 0.71  |        | 0.82   |        | 0.96   |        | 0.74   |        | 0.59   |        | 0.98   |        |
| 微細化処理の有無                               | 無      | 有      | 無     | 有      | 無      | 有      | 無      | 有      | 無      | 有      | 無      | 有      | 無      | 有      |
| 10%重量減温度(Td10)<br>[°C]                 | 304.34 | 283.87 | 307.4 | 287.61 | 312.17 | 289.06 | 301.17 | 282.16 | 307.27 | 286.97 | 302.42 | 276.78 | 299.38 | 281.39 |
| 300°C加熱後重量減少率(WL)<br>[%]               | -8.75  | -15.50 | -7.83 | -14.48 | -6.30  | -14.90 | -9.91  | -18.08 | -7.70  | -14.89 | -9.31  | -18.15 | -10.31 | -18.60 |

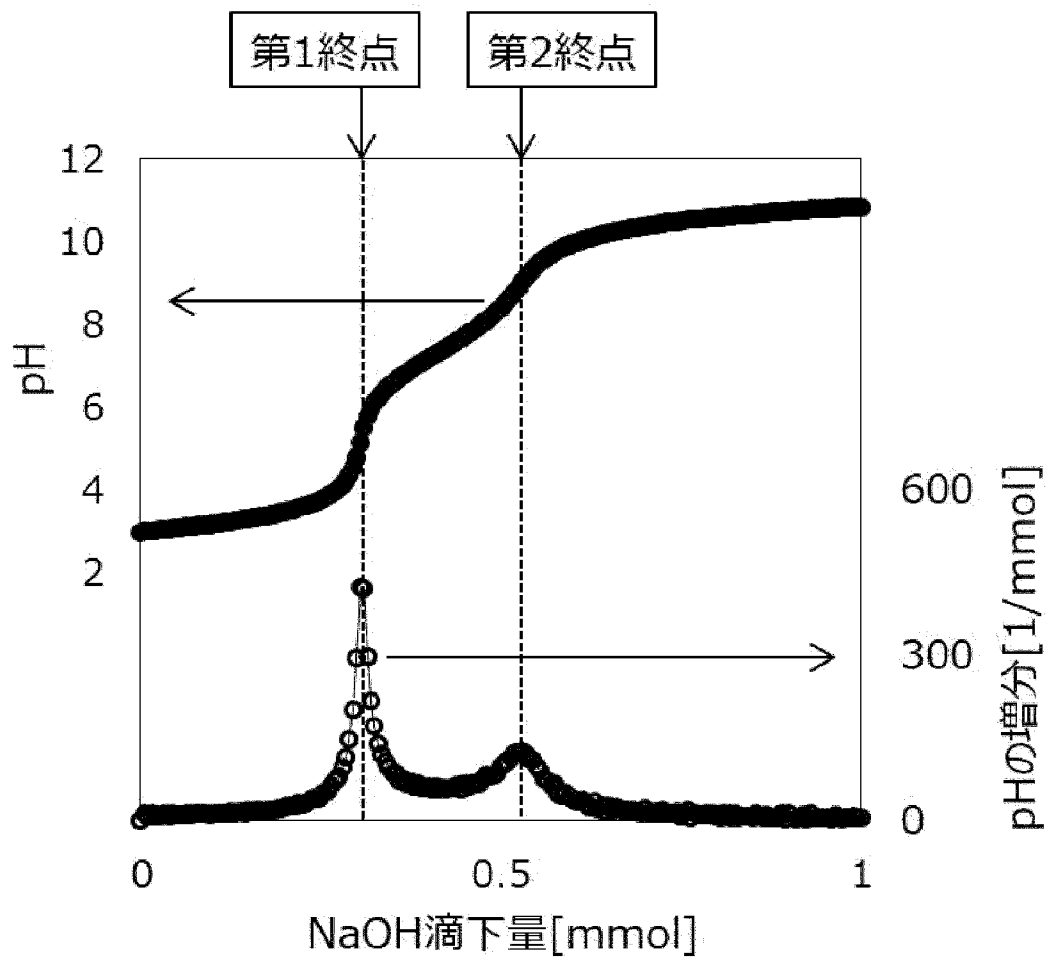
[0137] 比較例で得られたリンオキシ酸化パルプ及び微細繊維状セルロースと比較

して、実施例で得られたリンオキソ酸化パルプ及び微細繊維状セルロースでは、 $Td10$ の値が高く、 $WL$ の絶対値が低い傾向が見られ、実施例では耐熱性が向上していることがわかった。

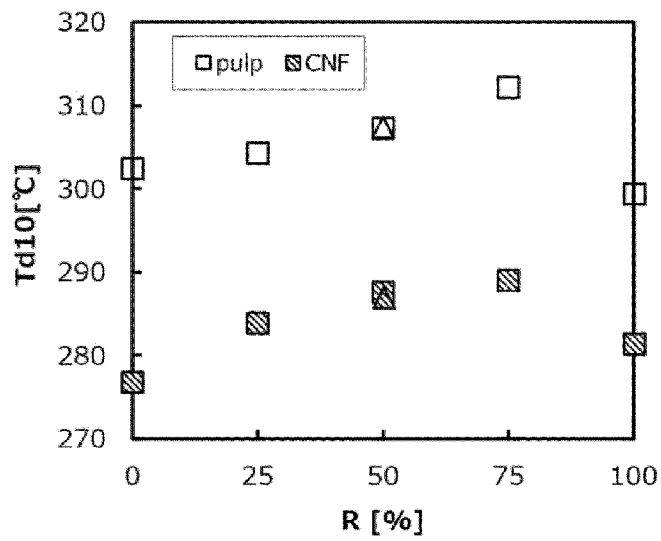
## 請求の範囲

- [請求項1]           リン酸基及び亜リン酸基を含む繊維状セルロース。
- [請求項2]           前記繊維状セルロースにおける第1解離酸量をA1とし、前記繊維状セルロースにおける総解離酸量をA2とした場合、 $A1/A2$ の値が0.51以上0.97以下であり、A2とA1の差が0.04 mmol/g以上である請求項1に記載の繊維状セルロース。
- [請求項3]           請求項1又は2に記載の繊維状セルロースを含む繊維状セルロース含有物。
- [請求項4]           請求項1又は2に記載の繊維状セルロース、もしくは、請求項3に記載の繊維状セルロース含有物から形成される成形体。
- [請求項5]           シート状である請求項4に記載の成形体。
- [請求項6]           セルロース原料に対し、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、尿素及び／又は尿素誘導体とを混合し、リン酸基及び亜リン酸基を有するセルロース原料を得る工程を含む繊維状セルロースの製造方法。
- [請求項7]           前記セルロース原料を得る工程では、リン酸基を有する化合物及び／又はその塩と、亜リン酸基を有する化合物及び／又はその塩のモル比率が0.01 : 99.99～99.99 : 0.01となるように混合する請求項6に記載の繊維状セルロースの製造方法。

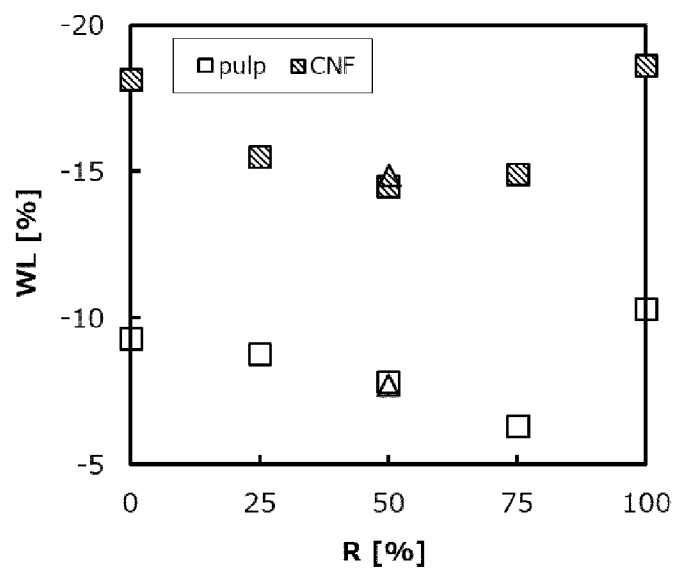
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050806

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. D06M13/292 (2006.01) i, D21H11/18 (2006.01) i, D21H15/02 (2006.01) i, C08B5/00 (2006.01) i

FI: C08B5/00, D06M13/292, D21H11/18, D21H15/02

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. D06M13/292, D21H11/18, D21H15/02, C08B5/00

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/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         | JP 2018-193440 A (DAIO PAPER CORP.) 06 December 2018, examples, paragraphs [0033], [0038] | 1-7                   |
| A         | JP 2018-141249 A (DAIO PAPER CORP.) 13 September 2018, entire text                        | 1-7                   |
| A         | JP 1-110501 A (SOGO YATSUKO KK) 27 April 1989, entire text                                | 1-7                   |
| A         | JP 2002-536507 A (HERCULES, INC.) 29 October 2002, entire text                            | 1-7                   |
| A         | JP 6404415 B2 (DAIO PAPER CORP.) 10 October 2018, entire text                             | 1-7                   |

☐ 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  
02.03.2020

Date of mailing of the international search report  
10.03.2020

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**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050806

| Patent Documents referred to in the Report | Publication Date | Patent Family                                                                          | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| JP 2018-193440 A                           | 06.12.2018       | WO 2018/212012 A1<br>examples, paragraphs<br>[0033], [0038]                            |                  |
| JP 2018-141249 A                           | 13.09.2018       | WO 2018/159473 A1<br>CN 110291249 A                                                    |                  |
| JP 1-110501 A                              | 27.04.1989       | JP 1-110365 A<br>WO 1989/003694 A1                                                     |                  |
| JP 2002-536507 A                           | 29.10.2002       | JP 2013-64134 A<br>US 6602994 B1<br>WO 2000/047628 A2<br>EP 1078008 A2<br>CN 1335856 A |                  |
| JP 6404415 B2                              | 10.10.2018       | KR 10-2001-0042551 A<br>JP 2019-23365 A<br>WO 2019/021619 A1                           |                  |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>D06M 13/292(2006.01)i; D21H 11/18(2006.01)i; D21H 15/02(2006.01)i; C08B 5/00(2006.01)i<br>FI: C08B5/00; D06M13/292; D21H11/18; D21H15/02                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                             |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 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））<br>D06M13/292; D21H11/18; D21H15/02; C08B5/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                             |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 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<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>                                                                                                                                                                               |                                                                             |                                                                       | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2020年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2020年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2020年 |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1922-1996年                                                                  |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1971-2020年                                                                  |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1996-2020年                                                                  |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1994-2020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）<br>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                             |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                             |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                        |           |            |             |            |             |            |             |            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2018-193440 A（大王製紙株式会社）06.12.2018（2018-12-06）<br>実施例、段落 [0033], [0038] 等 | 1-7                                                                   |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2018-141249 A（大王製紙株式会社）13.09.2018（2018-09-13）<br>全文                      | 1-7                                                                   |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 1-110501 A（相互薬工株式会社）27.04.1989（1989-04-27）<br>全文                         | 1-7                                                                   |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2002-536507 A（ハーキュリーズ・インコーポレイテッド）29.10.2002（2002-10-29）<br>全文            | 1-7                                                                   |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 6404415 B2（大王製紙株式会社）10.10.2018（2018-10-10）<br>全文                         | 1-7                                                                   |           |            |             |            |             |            |             |            |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                             |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査を完了した日<br>02.03.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                             | 国際調査報告の発送日<br>10.03.2020                                              |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>早川 裕之 4P 4500<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3492 |           |            |             |            |             |            |             |            |

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/JP2019/050806

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献                       |                 |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-----------------------------------|-----------------|----|-----|
| JP   | 2018-193440 | A  | 06.12.2018 | WO                                | 2018/212012     | A1 |     |
|      |             |    |            | 実施例、段落 [ 0 0 3 3 ], [ 0 0 3 8 ] 等 |                 |    |     |
| JP   | 2018-141249 | A  | 13.09.2018 | WO                                | 2018/159473     | A1 |     |
|      |             |    |            | CN                                | 110291249       | A  |     |
| JP   | 1-110501    | A  | 27.04.1989 | JP                                | 1-110365        | A  |     |
|      |             |    |            | WO                                | 1989/003694     | A1 |     |
| JP   | 2002-536507 | A  | 29.10.2002 | JP                                | 2013-64134      | A  |     |
|      |             |    |            | US                                | 6602994         | B1 |     |
|      |             |    |            | WO                                | 2000/047628     | A2 |     |
|      |             |    |            | EP                                | 1078008         | A2 |     |
|      |             |    |            | CN                                | 1335856         | A  |     |
|      |             |    |            | KR                                | 10-2001-0042551 | A  |     |
| JP   | 6404415     | B2 | 10.10.2018 | JP                                | 2019-23365      | A  |     |
|      |             |    |            | WO                                | 2019/021619     | A1 |     |