

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168393 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) *C08L 5/04* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) *C08L 39/00* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006618

(22) 国際出願日: 2018年2月23日(23.02.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-051543 2017年3月16日(16.03.2017) JP

(71) 出願人: 大王製紙株式会社 (DAIO PAPER CORPORATION) [JP/JP]; 〒7990492 愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号 Ehime (JP).

(72) 発明者: 酒井 謙 維 (SAKAI, Kanetada); 〒5090295 岐阜県可児市土田500番地 大王製紙株式会社可児工場内 Gifu (JP). 佐々木 寛人 (SASAKI, Hiroto); 〒7990492 愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社三島工場内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人永井国際特許事務所 (NAGAI INTERNATIONAL PATENT BUREAU); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目2番6号 日本橋通り二丁目ビル5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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CELLULOSE NANOFIBER FILM

(54) 発明の名称: セルロースナノファイバーフィルムの製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for manufacturing a cellulose nanofiber film which can be easily peeled off from a substrate and has an excellent appearance without complicating manufacturing steps. [Solution] The present invention provides a method for manufacturing a cellulose nanofiber film, wherein: one or more additives selected from among glycerin, sorbitol, polyvinyl acetamide-based compound are added to a dispersion of cellulose nanofibers to obtain a coating liquid; and the coating liquid is defoamed, applied to a resin substrate, and then dried to thereby make a film shape.

(57) 要約: 【課題】基材から容易に剥離することができ、外観が優れたものになるが、製造工程は複雑にならないセルロースナノファイバーフィルムの製造方法を提供する。【解決手段】セルロースナノファイバーフィルムの製造方法について、セルロースナノファイバーの分散液に、グリセリン、ソルビトール、及びポリビニルアセトアミド系化合物の中から選択した1種以上の添加剤を添加して塗工液を得、この塗工液を脱泡し、樹脂基材に塗工し、乾燥させてフィルム状にする。

WO 2018/168393 A1

明 細 書

発明の名称：セルロースナノファイバーフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースナノファイバーフィルムの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 現在、木材パルプの繊維径をナノオーダーまで微細化したセルロースナノファイバー（以下、CNFともいう）は、製紙用途のほか、化粧品、日用品、樹脂補強材料、蓄電素子セパレータ、機能性フィルター、低CTE基材フィルム、バイオ・メディカル用基材材料等の用途への応用が検討されている。

[0003] 一方、CNFは、紙基材等に塗工することで、フィルム状にすることができる。しかし、CNFは、低固形分濃度でもゲル状の構造となり、非常に高い粘性を示す。したがって、CNFから所望のフィルムを得るのは難しい。

[0004] 例えば、特許文献1は、「ナノフィブリル化セルロースの懸濁液を、直接プラスチックの支持体の材料の表面に貼付および拡散し、それによって、ナノフィブリル化セルロースが、前記支持体の材料上に膜を形成することを特徴とする」CNFフィルム（膜）の製造方法を提案する。しかし、同提案は、得られた膜を支持体から剥離する点（剥離容易性）について検討していない。また、同提案は、得られた膜の外観を優れたものにするという点、例えば、シワや割れ等が存在しないものにするという点についても検討していない。

[0005] また、例えば、特許文献2は、段落0042以降に示すように、「(1)セルロースミクロフィブリル0.05重量%以上0.5重量%以下、大気圧下での沸点範囲が50℃以上200℃以下の油性化合物0.5重量%以上10重量%以下、及び水85重量%以上99.5重量%以下を含む水系分散液であって、該油性化合物が水相に分散したエマルジョンである水系分散液を

調製する水系分散液調製工程、（２）セルロースマイクロフィブリルの濃度（固形分濃度）及び油性化合物の濃度を特定範囲に濃縮制御し、濃縮組成物を得る抄紙工程、（３）濃縮組成物を加熱することによって、該濃縮組成物から油性化合物及び水を蒸発させて除去する乾燥工程、の３つの工程を含むセルロースシートの製造方法」を提案する。しかし、この提案の製造工程は複雑であり、製造コストが嵩む。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特表２０１５－５０２８３５号公報

特許文献２：特開２０１２－０３６５２９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする主たる課題は、基材から容易に剥離することができ、外観が優れたものになるが、製造工程は複雑にならないセルロースナノファイバーフィルムの製造方法を提案することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段は、

セルロースナノファイバーの分散液に、グリセリン、ソルビトール、及びポリビニルアセトアミド系化合物の中から選択した１種以上の添加剤を添加して塗工液を得、

この塗工液を脱泡し、樹脂基材に塗工し、乾燥させてフィルム状にする、ことを特徴とするセルロースナノファイバーフィルムの製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明によると、基材から容易に剥離することができ、外観が優れたものになるが、製造工程は複雑にならないセルロースナノファイバーフィルムの製造方法になる。

発明を実施するための形態

[0010] 次に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、以下の実施形態は、本発明の一例である。以下の実施形態には、本発明の趣旨を逸脱しない限り、種々の変更を加えることができる。

[0011] 本形態のセルロースナノファイバー（CNF）フィルムの製造方法においては、CNFの水溶液に、グリセリン、ソルビトール、及びポリビニルアセトアミド系化合物の中から選択した1種以上の添加剤を添加して塗工液を得、この塗工液を脱泡し、樹脂基材に塗工し、乾燥させてフィルム状にする。好ましくは、CNFの水溶液に、更にアルギン酸塩及びポリアミドエピクロロヒドリン系化合物を添加する。以下、順に説明する。

[0012] (CNF)

CNF（セルロース微細繊維）は、セルロース繊維（原料繊維）を解繊（微細化）することで得られる。

[0013] 原料繊維としては、例えば、植物由来の繊維、動物由来の繊維、微生物由来の繊維等を使用することができる。これらの繊維は、必要により、単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。ただし、原料繊維としては、植物由来の繊維（植物繊維）を使用するのが好ましく、植物繊維の一種であるパルプ繊維を使用するのがより好ましい。原料繊維がパルプ繊維であると、CNFの物性を調節するのが容易である。

[0014] 植物繊維としては、例えば、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ、バガス等を原料とする非木材パルプ、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ（DIP）等を使用することができる。これらの植物繊維は、単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。

[0015] 木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ（LKP）、針葉樹クラフトパルプ（NKP）等の化学パルプ、機械パルプ（TMP）、古紙パルプ（DIP）等を使用することができる。これらの木材パルプは、単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。

[0016] 広葉樹クラフトパルプ（LKP）は、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであっ

てもよい。針葉樹クラフトパルプ（NK P）は、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹末晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。古紙パルプ（D I P）は、雑誌古紙パルプ（MD I P）であっても、新聞古紙パルプ（ND I P）であっても、段古紙パルプ（WP）であっても、その他の古紙パルプであってもよい。

[0017] 原料繊維は、解繊するに先立って、必要により、叩解等の前処理を施すことができる。この前処理は、物理的手法又は化学的手法によって、好ましくは物理的手法及び化学的手法によって、行うことができる。解繊するに先立って物理的手法や化学的手法によって前処理することで、解繊の回数を大幅に減らすことができ、解繊に必要なエネルギーを大幅に削減することができる。

[0018] 物理的手法による前処理としては、叩解を採用するのが好ましい。原料繊維を叩解しておく、原料繊維が切り揃えられるため、繊維同士が絡み合っ、て凝集するとの問題が解決される。このような観点から、叩解は、原料繊維のフリーネスが120 m l以下となるまで行うのが好ましく、110 m l以下となるまで行うのがより好ましく、100 m l以下となるまで行うのが特に好ましい。なお、フリーネスは、J I S P 8 1 2 1-2（2012）に準拠して測定した値である。

[0019] 叩解は、例えば、リファイナーやビーター等を使用することができる。

[0020] 化学的手法による前処理としては、例えば、酸による多糖の加水分解（酸処理）、酵素による多糖の加水分解（酵素処理）、アルカリによる多糖の膨潤（アルカリ処理）、酸化剤による多糖の酸化（酸化処理）、還元剤による多糖の還元（還元処理）等を採用することができる。

[0021] 前処理としての物理的手法及び化学的手法は、同時に行うことも、別々に行うこともできる。

[0022] 前処理としては、以上のほか、例えば、リン酸エステル化処理、アセチル化処理、シアノエチル化処理等の薬品処理を行うこともできる。

[0023] 原料繊維は、叩解等の前処理を施した後、解繊（微細化）する。この解繊により、原料繊維がマイクロフィブリル化し、CNF（セルロースナノファイバー）になる。

[0024] 原料繊維の解繊は、例えば、高圧ホモジナイザー、高圧均質化装置等のホモジナイザー、グラインダー、摩砕機等の石臼式摩擦機、コニカルリファイナー、ディスクリファイナー等のリファイナー、各種装置等の中から1種又は2種以上の手段を選択使用して行うことができる。ただし、原料繊維の解繊は、水流、特に高圧水流で解繊する装置・方法を使用して行うのが好ましい。この装置・方法によると、得られるCNFの寸法均一性、分散均一性が非常に高いものとなる。これに対し、例えば、回転する砥石間で磨砕するグラインダーを使用すると、繊維を均一に解繊するのが難しく、一部に解れない繊維塊が残ってしまい、目的とする効果が得られないおそれがある。この点、本発明者等は、高圧水流で解繊する方法と、回転する砥石間で磨砕する方法とで、それぞれパルプ繊維を解繊し、得られた各繊維を顕微鏡観察する試験を行った。結果、高圧水流で解繊する方法で得られた繊維の方が、繊維幅が均一になることを知見した。

[0025] 高圧水流で解繊する装置としては、例えば、株式会社スギノマシンのスターバースト（登録商標）や、吉田機械興業株式会社のナノヴェイタ\ Nano v a t e r（登録商標）等が存在する。また、グラインダーとしては、例えば、増幸産業株式会社のマスコロイダー（登録商標）等が存在する。

[0026] 次に、高圧水流で解繊する方法について、詳細に説明する。

高圧水流による解繊は、原料繊維の分散液を増圧機で、例えば30MPa以上、好ましくは100MPa以上、より好ましくは150MPa以上、特に好ましくは220MPa以上に加圧し（高圧条件）、細孔直径50μm以上のノズルから噴出させ、圧力差が、例えば30MPa以上、好ましくは80MPa以上、より好ましくは90MPa以上となるように減圧する（減圧条件）方式で行うと好適である。この圧力差で生じるへき開現象により、原料繊維が解繊される。高圧条件の圧力が低い場合や、高圧条件から減圧条件

への圧力差が小さい場合には、解繊効率が下がり、所望の繊維径とするために噴出を繰り返す必要が生じるおそれがある。

[0027] 高圧水流で解繊する装置としては、高圧ホモジナイザーを使用するのが好ましい。高圧ホモジナイザーとは、例えば10MPa以上、好ましくは100MPa以上の圧力で原料繊維の分散液を吐出することができるホモジナイザーである。原料繊維を高圧ホモジナイザーで処理すると、原料繊維同士の衝突、圧力差、マイクロキャビテーション等が作用し、解繊が効果的に生じる。したがって、解繊の回数を減らすことができ、CNFの製造効率を高めることができる。なお、前処理によって原料繊維が十分に柔軟化されていると、高圧ホモジナイザーによって効果的に解繊することができる。したがって、解繊の回数を減らすことができ、生産性を高めることができる。

[0028] 高圧ホモジナイザーとしては、原料繊維の分散液を一直線上で対向衝突させるものを使用するのが好ましい。このような装置としては、例えば、対向衝突型高圧ホモジナイザー（マイクロフルイダイザー／MICROFLUIDIZER（登録商標）、湿式ジェットミル）が存在する。この装置においては、加圧された原料繊維の分散液が合流部で対向衝突するように2本の上流側流路が形成されている。また、原料繊維の分散液は、合流部で衝突し、衝突した原料繊維の分散液は下流側流路から流出する。上流側流路に対して下流側流路は垂直に設けられており、上流側流路と下流側流路とでT字型の流路が形成されている。この装置を使用すると、当該装置のエネルギーが衝突エネルギーに最大限に変換されるため、より効率的に原料繊維を解繊することができる。

[0029] 原料繊維の解繊は、得られるCNFの平均繊維径、平均繊維長、保水度、結晶化度、擬似粒度分布のピーク値、パルプ粘度が、以下に示すような所望の値又は評価となるように行うのが好ましい。ただし、原料繊維が所定の繊維径（平均繊維径）になるまで解繊するのがより好ましい。原料繊維が所定の繊維径になるまで解繊することで、CNFの保水度を低く抑えることができる。結果、塗工液の塗工性を向上させることができる。

[0030] (平均繊維径)

CNFの平均繊維径(単繊維の直径平均)は、例えば4~500nm、好ましくは6~300nm、より好ましくは10~100nmである。CNFの平均繊維径は、例えば、原料繊維の選定、前処理、解砕等によって調整することができる。

[0031] CNFの平均繊維径の測定方法は、次のとおりである。

まず、固形分濃度0.01~0.1質量%のCNFの水分散液100mlをテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール100mlで1回、t-ブタノール20mlで3回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する繊維の幅に応じて5,000倍、10,000倍又は30,000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡SEM画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通過する直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計100本の繊維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均繊維径とする。

[0032] (平均繊維長)

CNFの平均繊維長(単繊維の長さ)は、例えば1~5000 μ m、好ましくは10~3000 μ m、より好ましくは100~1000 μ mである。CNFの平均繊維長は、例えば、原料繊維の選定、前処理、解繊等によって調整することができる。平均繊維長の測定方法は、平均繊維径の場合と同様にして、各繊維の長さを目視で計測する。計測値の中位長を平均繊維長とする。

[0033] (保水度)

CNFの保水度は、例えば300~500%、好ましくは350~480%、より好ましくは380~450%である。CNFの保水度は、例えば、原料繊維の選定、前処理、解繊等によって調整することができる。保水度は、JAPAN TAPPI No. 26(2000)に準拠して測定した値である。

[0034] (結晶化度)

CNFの結晶化度は、例えば50～90%、好ましくは55～88%、より好ましくは60～85%である。CNFの結晶化度は、例えば、原料繊維の選定、前処理、解繊等によって調整することができる。結晶化度は、JIS-K0131(1996)の「X線回折分析通則」に準拠して、X線回折法により測定した値である。この点、CNFは、非晶質部分と結晶質部分とを有しており、結晶化度はCNF全体における結晶質部分の割合を意味している。

[0035] (ピーク値)

CNFの擬似粒度分布曲線におけるピーク値は、1つのピークであるのが好ましい。1つのピークである場合、CNFは、繊維長及び繊維径の均一性が高く、乾燥性に優れる。

[0036] CNFのピーク値は、例えば5～25 μ m、好ましくは7～23 μ m、より好ましくは10～20 μ mである。CNFのピーク値は、例えば、原料繊維の選定、前処理、解繊等によって調整することができる。ピーク値は、ISO-13320(2009)に準拠して測定した値である。より詳細には、まず、粒度分布測定装置(株式会社セイシン企業のレーザー回折・散乱式粒度分布測定器)を使用してCNFの水分散液の体積基準粒度分布を調べる。次に、この分布からCNFの中位径を測定する。この中位径をピーク値とする。

[0037] (パルプ粘度)

CNFのパルプ粘度は、例えば1.5～7.0cps、好ましくは1.8～6.8cps、より好ましくは2.0～6.5cpsである。CNFのパルプ粘度は、例えば、原料繊維の選定、前処理、解繊等によって調整することができる。パルプ粘度は、JIS-P8215(1998)に準拠して測定した値である。パルプ粘度が高いほどセルロースの重合度が高いことを意味する。

[0038] (CNFの分散液)

解繊して得られたCNFは、水系媒体中に分散して分散液にする。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましい（水溶液）。ただし、水系媒体は、一部が水と相溶性を有する他の液体であってもよい。この他の液体としては、例えば、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。

[0039] 分散液は、主成分、好ましくは1.0質量%以上がCNFとなるように調整するのが好ましい。また、分散液の固形分濃度は、取扱いが容易であることから、1.0質量%以上にするのが好ましい。

[0040] CNFの濃度を2質量%（w/w）とした場合における分散液のB型粘度は、塗工性の観点から、3500cps以下であるのが好ましい。B型粘度は、固形分濃度2.0質量%のCNFの分散液について、JIS-Z8803（2011）の「液体の粘度測定方法」に準拠して測定した値である。B型粘度は分散液を攪拌させたときの抵抗トルクであり、高いほど攪拌に必要なエネルギーが多くなることを意味する。

[0041] 以上のようにして得たCNFの水溶液には、以下で示す添加剤を添加する。本形態においては、添加剤を添加するのみで、基材から容易に剥離することができ、外観が優れたものになるCNFフィルムを得ることができるので、製造工程が複雑になるおそれがない。以下、添加剤について、順に説明する。

[0042] （グリセリン）

グリセリン（グリセロール）とは、3価のアルコールである。グリセリンは、例えば、油脂の加水分解によって脂肪酸と共に得られる。本明細書において、グリセリンには、グリセリンの誘導体も含む。

[0043] 添加剤としてグリセリンを添加すると、CNFフィルムに柔軟性を付与できるため、乾燥時の収縮シワや割れを軽減できる。（良好な外観が得られる。）

[0044] グリセリンとしては、化学修飾していないグリセリンを使用するのが好ましい。化学修飾していないグリセリンを使用すると、CNFの分散性が向上する。また、化学修飾していないグリセリンを使用すると、得られるCNF

フィルムに柔軟性が付与される。これは、化学修飾していないグリセリンが結晶化し難いことによる。

[0045] グリセリンの添加割合は、塗工液全量に対して、1. 0～10. 0質量%とするのが好ましく、2. 0～10. 0質量%とするのがより好ましく、3. 0～10. 0質量%とするのが特に好ましい。添加割合が1. 0質量%未満であると、CNFフィルムに柔軟性がなく、乾燥時に収縮シワや割れが起こる可能性がある。他方、添加割合が10. 0質量%を超えると、樹脂基材からCNFフィルムが剥離できなくなる可能性がある。上記現象は、CNFフィルムの濡れ性及びCNF水溶液の水酸基価が影響していると推測される。また、添加割合が10. 0質量%を超えると、グリセリンの凝集を原因として得られるCNFフィルムに微小物が発生するおそれがある。

[0046] (ソルビトール)

ソルビトールとは、グルコースの糖アルコールの一種である。本明細書において、ソルビトールには、ソルビトールの誘導体も含む。

[0047] 添加剤としてソルビトールを添加すると、CNF水溶液の流動性改善及び他の添加剤との相溶性が向上する。（凝集物が低減し良好な外観が得られる。）また、添加剤としてソルビトールを添加すると、CNFフィルムの強度向上が図れ、樹脂基材からの剥離時にCNFフィルムの破断が防止でき、剥離性が向上する。

[0048] ソルビトールとしては、化学修飾していないソルビトールを使用するのが好ましい。化学修飾していないソルビトールを使用すると、水酸基を有する他の添加剤との相溶性が向上する。

[0049] ソルビトールの添加割合は、塗工液全量に対して、1. 0～10. 0質量%とするのが好ましく、2. 0～10. 0質量%とするのがより好ましく、3. 0～10. 0質量%とするのが特に好ましい。添加割合が1. 0質量%未満であると、CNF水溶液の流動性が悪化して塗工性に難が生じる可能性がある。（外観不良）

[0050] 他方、添加割合が10. 0質量%を超えると、CNF水溶液の濡れ性（水

酸基価)が高くなり、樹脂基材からCNFフィルムが剥離出来なくなる可能性がある。(剥離の困難化)

[0051] (ポリビニルアセトアミド系化合物)

添加剤としてポリビニルアセトアミド系化合物を添加すると、他の添加剤との相溶性が向上する。(凝集物が低減し良好な外観が得られる。)また、添加剤としてポリビニルアセトアミド系化合物を添加すると、CNF水溶液のせん断応力を低下することができ、CNFフィルムの製膜を均一にすることが可能である。(良好な外観が得られる。)

[0052] ポリビニルアセトアミド系化合物としては、重量平均分子量が5000～2000000のポリ-N-ビニルアセトアミドを使用するのが好ましい。ポリ-N-ビニルアセトアミドは、N-ビニルアセトアミドを主モノマーとする親水性・親アルコール性のポリマーである。上記、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC法)により測定した値である。

[0053] ポリビニルアセトアミド系化合物の添加割合は、塗工液全量に対して、1.0～10.0質量%とするのが好ましく、2.0～10.0質量%とするのがより好ましく、3.0～10.0質量%とするのが特に好ましい。添加割合が1.0質量%未満であると、他の添加剤との相溶性が悪く、凝集物が発生する可能性がある。(CNFフィルムの外観不良)他方、添加割合が10.0質量%を超えると、CNF水溶液のせん断応力が低下し過ぎて、製膜を均一にできない可能性がある。(CNFフィルムの外観不良)

[0054] また、グリセリン、ソルビトール、及びポリビニルアセトアミド系化合物の合計添加割合は、8.0～12.0質量%とするのが好ましく、8.5～11.5質量%とするのがより好ましく、8.8～11.3質量%とするのが特に好ましい。合計添加割合が8.0質量%未満であると、CNFフィルムの外観を損ねる可能性がある。他方、添加割合が12.0質量%を超えると、樹脂基材からCNFフィルムを剥離することができない可能性がある。

[0055] (アルギン酸塩)

アルギン酸とは、褐藻類から得られる粘り気の強い酸性多糖類である。アルギン酸塩とは、その塩である。添加剤としてアルギン酸塩を添加すると、CNFフィルムの強度を向上することができる。

[0056] アルギン酸塩としては、アルギン酸ナトリウム及びアルギン酸カリウムの少なくとも、

いずれか一方を使用するのが好ましい。これらのアルギン酸塩を使用すると、アルギン酸塩自体が持つ被膜性により、強度がより向上し易い。

[0057] アルギン酸塩の添加割合は、塗工液全量に対して、1.0～6.0質量%とするのが好ましく、2.0～6.0質量%とするのがより好ましく、3.0～6.0質量%とするのが特に好ましい。添加割合が1.0質量%未満であると、CNFフィルムが目的とする強度が得られない可能性がある。（剥離の困難化）他方、添加割合が6.0質量%を超えると、CNFフィルムが強固となるため、乾燥時の収縮シワが発生する可能性がある。（外観不良）

[0058] （ポリアミドエピクロロヒドリン系化合物）

添加剤としてポリアミドエピクロロヒドリン系化合物を添加すると、CNFフィルムの湿潤強度を向上することができる。

[0059] ポリアミドエピクロロヒドリン系化合物の添加割合は、塗工液全量に対して、0.1～2.0質量%とするのが好ましく、0.3～2.0質量%とするのがより好ましく、0.5～2.0質量%とするのが特に好ましい。添加割合が0.1質量%未満であると、目的とするCNFフィルムの湿潤強度が得られない可能性がある。（用途の減縮や剥離の困難化）他方、添加割合が2.0質量%を超えると、添加剤が凝集する可能性がある。（外観不良）

[0060] （その他の添加剤）

CNFの分散液には、必要により、例えば、酸化防止剤、腐食防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、重合禁止剤、無機又は有機の充填剤、金属粉、顔料、染料、帯電防止剤、可塑剤、難燃剤等を添加することができる。

[0061] （塗工液）

CNFの分散液に各種添加剤を添加して得た塗工液は、塗工性の観点から、固形分濃度を0.5～2.0質量%とするのが好ましい。また、塗工液のB型粘度は、同様の理由から、500～3500cpsとするのが好ましい。塗工液の固形分濃度やB型粘度を以上の範囲に調製する方法としては、添加剤を添加する際に水等を加えて希釈する方法、粘度を調整する他の添加剤を加える方法等が存在する。

[0062] (脱泡工程)

塗工液の脱泡方法としては、例えば、羽根付き攪拌機等で攪拌した後、自然脱泡（静置）し、あるいは攪拌真空脱泡する方法が存在する。しかし、CNFは、高剪断力の条件化でチキソトロピー性を示すため、自然脱泡や攪拌真空脱泡では気泡が完全に消失しないおそれがある。そこで、気泡を完全に消失させるために、塗工液を薄い膜状にし、気泡を弾かせるのが好ましい。この気泡を弾かせる方法としては、塗工液を容器に投入し、当該容器を公転させながら当該容器内の塗工液を自転させる（遊星回転）方法によるのが好ましい。この方法においては、遠心力によって塗工液中の比重の重い液体が外側へ移動し、かつ、当該液体中に混入する気泡が内側へ押し出されて液体と分離され、もって脱泡される。また、塗工液を投入した容器は、公転作用を受けながら自転作用を受けるため、容器内の塗工液にはラセン状の流れ（渦流）が発生し、この渦流によって攪拌される。なお、脱泡工程においては、塗工液の性質（特に、粘度）に応じて、公転数及び自転数を適宜に変更することができる。また、容器の公転中に当該容器の自転方向を正逆変更することができる。

[0063] (樹脂基材)

樹脂基材としては、例えば、光学樹脂シート、弾性樹脂シート、高分子樹脂シート等を使用することができる。高分子樹脂シートとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン等からなるプラスチックシートを使用することができる。また、高分子樹脂シートとしては、適宜のシート

にシリコン化合物やフッ素化合物等の離型剤を塗布したシートも使用することができる。

[0064] 樹脂基材の厚さは、 $10 \sim 75 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。樹脂基材の厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満であると、柔軟性が高くなり過ぎ、乾燥時に樹脂基材にシワや割れが生じて、得られるCNFフィルムにシワや割れが形成される（外観の低下）おそれがある。他方、樹脂基材の厚さが $75 \mu\text{m}$ を超えると、乾燥時における樹脂基材とCNFフィルムとの収縮差を原因として、得られるCNFフィルムにシワや割れが形成される（外観の低下）おそれがある。

[0065] (塗工)

樹脂基材に対する塗工液の塗工方式は、連続方式であっても、バッチ方式であってもよい。連続方式としては、例えば、塗工液を塗工装置に連続的に供給し、当該塗工装置に取り付けたダイ等の吐出手段によって塗工液を樹脂基材上に薄く（薄層に）押し出す方法や、ロールコーター、ナイフコーター、ロールナイフコーター、リバースコーター、グラビアコーター等を使用して塗工する方法等を例示することができる。バッチ方式としては、例えば、塗工液を樹脂基材上に流延し、アプリケーター、マイヤーバー、ナイフコーター等を使用して薄層を形成する方法等を例示することができる。

[0066] (乾燥)

樹脂基材に塗工した塗工液の乾燥は、例えば、乾燥風を当てる等して行うことができる。塗工液の乾燥は、単独の乾燥工程で行っても、複数の乾燥工程を組み合わせで行ってもよい。

[0067] (CNFフィルム)

塗工液が乾燥して得られたCNFフィルムは、厚さが、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ となるようにするのが好ましく、 $12 \sim 500 \mu\text{m}$ となるようにするのがより好ましく、 $15 \sim 100 \mu\text{m}$ となるようにするのが特に好ましい。厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満であると、目的とする強度が得られない可能性がある。（剥

離の困難化) 他方、厚さが $1000\mu\text{m}$ を超えると、乾燥工程に大規模な装置が必要となり、製造工程が複雑化する可能性がある。CNFフィルムの厚さは、JIS P8118(2014)「紙及び板紙—厚さ、密度及び比容積の試験方法」に準拠して測定した値である。

[0068] 塗工液が乾燥して得られたCNFフィルムは、坪量が $5.0\sim100.0\text{g}/\text{m}^2$ となるようにするのが好ましく、 $10.0\sim80.0\text{g}/\text{m}^2$ となるようにするのがより好ましく、 $20.0\sim60.0\text{g}/\text{m}^2$ となるようにするのが特に好ましい。坪量が $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると、目的とする強度が得られない可能性がある。(剥離の困難化)。他方、坪量が $100.0\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、乾燥工程に大規模な装置が必要となり、製造工程が複雑化する可能性がある。CNFフィルムの坪量は、JIS P8124(2011)「紙及び板紙—坪量測定方法」に準拠して測定した値である。

実施例

[0069] 次に、本発明の実施例について説明する。なお、以下の実施例は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、種々の変更を加えることができる。

[0070] (実施例)

まず、製紙用の広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)を 1.0 質量%水分分散液とした。この水分分散液を、リファイナーを使用してフリーネスが 100ml 以下となるまで叩解し、更に高圧ホモジナイザーを使用して微細化した。このようにして、CNF(平均繊維長 $1,5\mu\text{m}$ 、平均繊維径 39nm 、保水度 280% 、結晶化度 78% 、ピーク値 $20\mu\text{m}$ 、パルプ粘度 3.3cps)を得た。

[0071] 次に、以上のようにして得たCNFの水溶液に、添加剤を添加して塗工液を得た。添加剤の種類及び添加量は、表1に示した。また、得られた塗工液は、倉敷紡績(株)製の攪拌装置(製品名:KK-400W)を使用して、攪拌及び脱泡した。

[0072] 脱泡した塗工液は、PET製の樹脂基材(製品名:E5000、厚み $38\mu\text{m}$)の一方の面に得られるCNFフィルムの厚さが $10\mu\text{m}$ となるように

塗工した。

[0073] 得られたCNFフィルムの物性、評価等について、表1に示した。なお、表中の「質量%」は、CNFフィルムを100質量（絶乾）とした場合の絶乾質量割合である。また、「—」は、未配合であることを示す。さらに、各種添加剤としては、次のものを使用した。

アルギン酸塩：製品名「アルギデラックスM」（株式会社キミカ製）

グリセリン：製品名「精製グリセリン」（坂本薬品工業株式会社製）

ソルビトール：製品名「ソルビットKK（60%）」（MCフードスペシヤリティーズ株式会社製）

ポリビニルアセトアミド系化合物：製品名「GE191-053」（昭和電工株式会社製）

ポリアミドエピクロロヒドリン系化合物：商品名「WS4024」（星光PMC株式会社製）

[0074]（比較例1）

まず、製紙用の広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）に対乾燥パルプ1.0質量%となる量の多糖類加水分解酵素を加え、50℃で5時間反応させた。反応後、105℃で5分間酵素を失活させ、1.0質量%水分散液とした。この水分散液を、リファイナーを使用してフリーネスが100m以下となるまで叩解し、高圧ホモジナイザーを使用して微細化した。このようにして、CNF（平均繊維長1,0μm、平均繊維径40nm、保水度450%、結晶化度70%、ピーク値16μm、パルプ粘度3.0cps）を得た。

[0075] 以上のようにして得たCNFの水溶液は、添加剤を添加することなく、倉敷紡績（株）製の攪拌装置（製品名：KK-400W）を使用して、攪拌及び脱泡した。

[0076] 脱泡した塗工液は、の一方の面に得られるCNFフィルムの厚さが10μmとなるように塗工した。

[0077] 得られたCNFフィルムの物性、評価等について、表1に示した。

[0078]（比較例2, 3）

実施例と同様の方法で得た塗工液を、PET製の樹脂基材（製品名：E5000、厚み $38\mu\text{m}$ ）の一方の面に塗工した。得られたCNFフィルムの物性、評価等について、表1に示した。

[0079] （評価方法）

評価方法は、以下に記載の通りとした。なお、表中の「－」は、測定不可だったことを示す。

[0080] （外観：割れ・シワ）

◎：得られたCNFフィルムに、割れ・シワがない。

○：得られたCNFフィルムに、極く微細なシワが部分的に見られるが、割れはない。

△：線状の割れ・シワがあるが実用上にやや難がある。（最大の割れの長さが5mm未満）

×：線状の割れ・シワがあり、実用上、使用できない。（最大の割れの長さが5mm以上）

[0081] （外観：気泡）

◎：得られたCNFフィルムの10cm角の間に、気泡の混入なし。

○：得られたCNFフィルムの10cm角の間に、1mm大の気泡の混入が1～2個みられる。

△：得られたCNFフィルムの10cm角の間に、1mm大の気泡の混入が3～5個みられ、実用上にやや難がある。

×：得られたCNFフィルムの10cm角の間に、1mm大の気泡の混入が5個を超えてみられ、実用上、使用できない。

[0082] （フィルム強度）

JIS P8113（2006）「紙及び板紙—引張特性の試験方法」に準拠して、測定した測定値である。強度が 2.0N/m 未満であると、樹脂基材からの剥離時にCNFフィルムが破断した。

[0083] （剥離性）

◎：樹脂基材からCNFフィルムが容易に剥離することができる。

○：樹脂基材からC N Fフィルムが剥離する際に、やや難を要する。

△：樹脂基材からC N Fフィルムが剥離する際に、難を要し、C N Fフィルムが一部破断した。

×：樹脂基材からC N Fフィルムが剥離することができなかった。

[0084] [表1]

	CNF 質量%	添加剤					脱泡	フィルム層評価結果		
		アルギン酸塩 質量%	グリセリン 質量%	ソルビトール 質量%	ポリビニルアセト アミド化合物 質量%	ポリアミドエポキシロ ヒドリン系化合物 質量%		外観	強度 N/m	剥離性
実施例1	83.5	5.0	5.0	5.0	1.0	0.5	-	割れ・シワ	気泡	-
実施例2	88.5	-	3.0	3.0	5.0	0.5	有	◎	◎	◎
実施例3	91.0	3.0	-	5.0	-	1.0	有	◎	◎	△
実施例4	86.0	3.0	10.0	-	-	1.0	有	△	○	◎
実施例5	83.5	6.0	5.0	5.0	-	0.5	有	◎	◎	◎
実施例6	84.0	5.0	5.0	5.0	1.0	-	有	○	◎	◎
実施例7	94.0	-	6.0	-	-	-	有	△	△	◎
実施例8	94.0	-	-	6.0	-	-	有	○	△	△
実施例9	95.0	-	-	-	5.0	-	有	○	◎	◎
比較例1	100.0	-	-	-	-	-	有	○	△	×
比較例2	94.0	6.0	-	-	-	-	有	×	△	○
比較例3	83.5	5.0	5.0	5.0	1.0	0.5	無	○	×	◎

[0085] (参考例)

基材A(参考例1)と、実施例1で得られたCNFフィルムを基材Aの片面に積層させたもの(参考例2)とを対比する試験を行った。同様に、基材B(参考例3)と、実施例1で得られたCNFフィルムを基材Bの片面に積層させたもの(参考例4)とを対比する試験を行った。結果を、表2に示した。なお、基材A、基材B、耐油性(キット値)、酸素透過度の詳細は、次のとおりである。

[0086] 基材A: マルチペーパー スーパーホワイトJ(アスクル(株)製)

基材B: 大王製紙社製コピー用紙

キット値: 23℃、湿度50%の条件で測定した平面部の耐油度(TAPPPI UM-557によるキット値)である。

酸素透過度(cc/m²・day・atm): JIS-K-7126-1: 2006「プラスチックフィルム及びシートガス透過度試験方法-1部: 差圧法」に準拠し、GTR社の「GTR-11AET」を使用して25℃で2時間測定したときの値である。

[0087] (考察)

添加剤として、グリセリン、ソルビトール、又はポリビニルアセトアミド系化合物を含み、脱泡工程を経た実験例においては、本発明の効果を奏した。一方、添加剤を添加しなかった比較例1においては、樹脂基材からCNFフィルムを剥離することができなかった。これは、樹脂基材に対する塗工液(フィルム層)の濡れ性が関係していると考えられる。

[0088] [表2]

	基材	耐油性	酸素透過度
		(キット値)	(cc/m ² ・day・atm)
参考例1	基材A	0	-
参考例2	基材A/フィルム層	12	-
参考例3	基材B	-	10 ⁶ ~10 ⁷
参考例4	基材B/フィルム層	-	4.55

産業上の利用可能性

[0089] 本発明は、セルロースナノファイバーフィルムの製造方法として利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] セルロースナノファイバーの分散液に、グリセリン、ソルビトール、及びポリビニルアセトアミド系化合物の中から選択した1種以上の添加剤を添加して塗工液を得、
- この塗工液を脱泡し、樹脂基材に塗工し、乾燥させてフィルム状にする、
- ことを特徴とするセルロースナノファイバーフィルムの製造方法。
- [請求項2] 前記セルロースナノファイバーの分散液に含まれる、
- グリセリンの添加割合が、1.0～10.0質量%であり
- ソルビトールの添加割合が、1.0～10.0質量%であり、
- ポリビニルアセトアミド系化合物の添加割合が、1.0～10.0質量%である
- 請求項1に記載のセルロースナノファイバーフィルムの製造方法。
- [請求項3] 前記セルロースナノファイバーの分散液に含まれる、
- グリセリン、ソルビトール、及びポリビニルアセトアミド系化合物の合計の添加割合が8.0～12.0質量%である請求項2に記載のセルロースナノファイバーフィルムの製造方法。
- [請求項4] 前記塗工液の脱泡は、当該塗工液を容器に投入し、当該容器を公転させながら当該容器内の塗工液を自転させることで行う、
- 請求項1に記載のセルロースナノファイバーフィルムの製造方法。
- [請求項5] 前記セルロースナノファイバーの分散液に、更にアルギン酸塩及びポリアミドエピクロロヒドリン系化合物を添加して前記塗工液を得るとともに、
- 前記アルギン酸塩の添加割合は、1.0～6.0質量%、
- 前記ポリアミドエピクロロヒドリン系化合物の添加割合は、0.5～2.0質量%である、請求項1に記載のセルロースナノファイバーフィルムの製造方法。
- [請求項6] 前記請求項1～5のいずれか1項に記載のセルロースナノファイバ

ーフィルムの製造方法で得られるセルロースナノファイバーフィルムが、

J I S P 8 1 1 3 (2 0 0 6) に準じた強度が 2.0 N/m 以上であることを、

特徴とするセルロースナノファイバーフィルムの製造方法。

[請求項7]

前記請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のセルロースナノファイバーフィルムの製造方法で得られるセルロースナノファイバーフィルムが、

10 cm 角の間に、 1 mm 大の気泡の混入が 5 個未満であることを、
特徴とするセルロースナノファイバーフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J5/18 (2006.01) i, C08K5/053 (2006.01) i, C08L1/02 (2006.01) i, C08L5/04 (2006.01) i, C08L39/00 (2006.01) i, C08L77/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08J5/18, C08K5/053, C08L1/02, C08L5/04, C08L39/00, C08L77/00

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	CN 102604139 B (NORTHEAST FORESTRY UNIVERSITY) 20 November 2013, claims, examples (Family: none)	1, 6-7 4 2-3
Y A	CN 104479368 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 April 2015, claims, paragraphs [0019], [0024]-[0027], [0032]-[0042], examples (Family: none)	1, 4, 6-7 2-3



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
01.05.2018

Date of mailing of the international search report
15.05.2018

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/JP2018/006618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	CN 103254469 A (CHINA INTERNATIONAL TOURISM & TRADE CO., LTD.) 21 August 2013, claims, paragraphs [0005], [0013], examples (Family: none)	1, 4, 6-7 2-3
X Y A	JP 2017-48293 A (SUGINOMACH LTD.) 09 March 2017, claims, paragraphs [0026], [0031], examples (Family: none)	1, 4, 6-7 5 2-3
Y A	JP 8-100388 A (RICOH KK) 16 April 1996, claims, paragraphs [0011], [0012] & US 5738759 A, claims, column 8, line 60 to column 9, line 51	5 2-3
Y A	JP 2014-118521 A (KAO CORPORATION) 30 June 2014, claims, paragraphs [0015], [0032], [0035]-[0038], examples (Family: none)	1, 4, 6-7 2-3
Y A	JP 2015-124212 A (MENICON NECT KK) 06 July 2015, claims, paragraphs [0002], [0012], [0043]-[0052], [0058], [0079], examples (Family: none)	1, 4, 6-7 2-3
A	JP 10-316825 A (TOKO YAKUHHIN KOGYO KK) 02 December 1998, entire text (Family: none)	1-7
P, A	JP 2017-101184 A (DAIO PAPER CORPORATION) 08 June 2017, entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, C08K5/053(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L5/04(2006.01)i, C08L39/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18, C08K5/053, C08L1/02, C08L5/04, C08L39/00, C08L77/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	CN 102604139 B (NORTHEAST FORESTRY UNIVERSITY) 2013. 11. 20, 請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1, 6-7 4 2-3
Y A	CN 104479368 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY) 2015. 04. 01, 請求の範囲, 段落 0019, 0024-0027, 0032-0042, 実施例（ファミリーなし）	1, 4, 6-7 2-3

☒ 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

01.05.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

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）

加賀 直人

4 F

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
Y A	CN 103254469 A (CHINA INTERNATIONAL TOURISM & TRADE CO., LTD.) 2013. 08. 21, 請求の範囲, 段落 0005, 0013, 実施例(ファミリーなし)	1, 4, 6-7 2-3
X Y A	JP 2017-48293 A (株式会社スギノマシン) 2017. 03. 09, 請求の範囲, 段落 0026, 0031, 実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 6-7 5 2-3
Y A	JP 8-100388 A (株式会社リコー) 1996. 04. 16, 請求の範囲, 段落 0011-0012 & US 5738759 A 請求の範囲, 8 欄 60 行-9 欄 51 行	5 2-3
Y A	JP 2014-118521 A (花王株式会社) 2014. 06. 30, 請求の範囲, 段落 0015, 0032, 0035-0038, 実施例 (ファミリーなし)	1, 4, 6-7 2-3
Y A	JP 2015-124212 A (株式会社メニコンネクト) 2015. 07. 06, 請求の 範囲, 段落 0002, 0012, 0043-0052, 0058, 0079, 実施例 (ファミリーな し)	1, 4, 6-7 2-3
A	JP 10-316825 A (東光薬品工業株式会社) 1998. 12. 02, 全文 (ファ ミリーなし)	1-7
P, A	JP 2017-101184 A (大王製紙株式会社) 2017. 06. 08, 全文 (ファミ リーなし)	1-7