

(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6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/121952 A1

(51) 国際特許分類:

B28C 7/16 (2006.01) *D21H 11/18* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01) *D21H 11/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047748

(22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)

(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 2018-232042 2018年12月11日(11.12.2018) JP
特願 2018-247161 2018年12月28日(28.12.2018) JP
特願 2019-061348 2019年3月27日(27.03.2019) JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP];

〒1040061 東京都中央区銀座四丁目7番5号 Tokyo (JP).

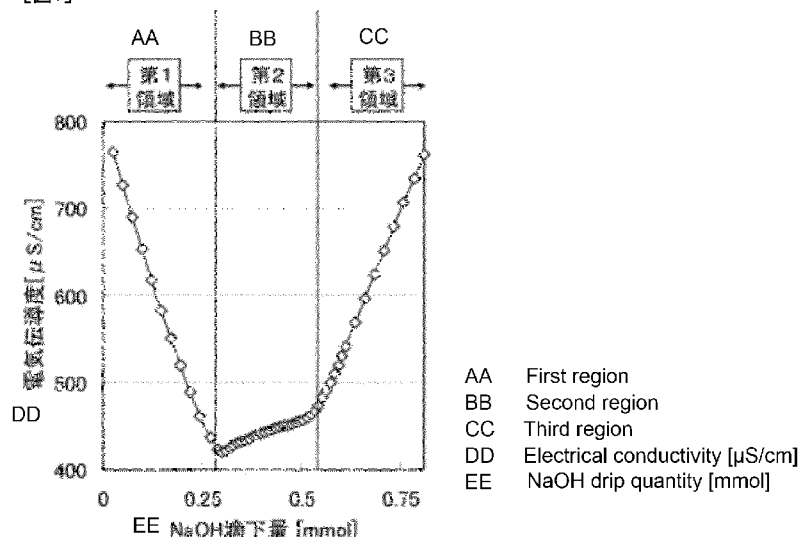
(72) 発明者: 田中 利奈(TANAKA, Rina); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 堤 ▲ 祥 ▼ 行(TSUTSUMI, Yoshiyuki); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 山本 浩己(YAMAMOTO, Hiroki); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門 E Sビル7階 Tokyo (JP).

(54) Title: FIBROUS CELLULOSE

(54) 発明の名称: 繊維状セルロース

[図1]



(57) Abstract: Provided is fibrous cellulose that is used for manufacturing a primer for concrete pump pumping, said primer having superior dispersion stability and pumpability and containing a calcium carbonate powder. Fibrous cellulose that is used for mixing with a calcium carbonate powder to manufacture a primer for concrete pump pumping, wherein the fibrous cellulose includes microfibrinous modified cellulose that has ionic groups and has a fiber width of 1000 nm or less.

(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))

(57) 要約: 分散安定性および圧送性に優れた、炭酸カルシウム粉末を含有するコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために使用される繊維状セルロースを提供すること。炭酸カルシウム粉末と混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために用いられる繊維状セルロースであって、該繊維状セルロースが、イオン性基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下である微細繊維状変性セルロースを含む、繊維状セルロース。

明 細 書

発明の名称： 繊維状セルロース

技術分野

[0001] 本発明は、繊維状セルロース、とくに、炭酸カルシウム粉末と混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために用いられる繊維状セルロースに関する。

背景技術

[0002] 建築物の基礎工事やコンクリート製建築物の建設工事では、コンクリートを所定の場所に打ち込む作業が実施される。

近年では、コンクリートポンプ車を用いて、ホッパーに供給されたコンクリートを所定の打設場所に搬送する方法が広く採用されている。この方法では、コンクリートポンプ車を用いてホッパー内のコンクリートを配管内に圧送し、配管を通してコンクリートを目的の打設場所に搬送する。そして、コンクリートポンプと配管を用いてコンクリートを圧送する場合、ホッパー内に水と圧送用先行剤としてのセメントと混ぜたセメントペーストやモルタルを圧送用先行剤として予め充填しておき、この圧送用先行剤を最初に配管内に送り込み、その後、ホッパー内に生コンクリートを流し込みながら生コンクリートを連続的に配管内に送り込んで圧送する。このように、圧送用先行剤を先に送り込むのは、何も処理せずに硬化前の生コンクリート（流動コンクリート）を導入すると、コンクリートを構成する成分のうち、モルタル分（セメントペースト）だけがポンプや配管内部の表面に付着し、それとともにモルタル分を失ったコンクリートの先端部が次第に分離して配管を閉塞させてしまうことがあるからである。

[0003] セメントペーストやモルタルを圧送用先行剤として用いる方法では、輸送中やコンクリート打ち込み先での待機中にその硬化反応が進行するため、コンクリート打ち込み作業の綿密な管理計画を立てる必要がある。また、この方法は圧送用先行剤であるセメントペーストやモルタルなどによる所要の効

果を得るためにその使用量を多く設定する必要があり、さらに、圧送用先行剤に使用したセメントペーストやモルタルは廃棄の必要があるため、経済性に欠くだけでなく、セメントペーストやモルタルがコンクリートの品質に悪影響を与える可能性が高い。

- [0004] 特許文献1には、少量の使用でコンクリートの圧送をなめらかに開始することができるコンクリートポンプ用圧送開始剤を実現することを目的として、吸水性樹脂を含むコンクリートポンプ用圧送開始剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2000-34461号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1に記載された圧送用先行剤では、吸水性樹脂を使用するなど、経済性に劣り、また、使用条件によっては、吸水性樹脂の吸水が十分に行われないなど、問題があった。

本発明は、分散安定性および圧送性に優れた、炭酸カルシウム粉末を含有するコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために使用される繊維状セルロースを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者等は、イオン性基で置換され、かつ繊維幅が1000nm以下である微細繊維状変性セルロースを含有する繊維状セルロースを採用することにより、上記の課題が解決されることを見出した。

すなわち、本発明は、以下の<1>～<10>に関する。

<1> 炭酸カルシウム粉末と混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために用いられる繊維状セルロースであって、該繊維状セルロースが、イオン性基を有し、かつ繊維幅が1000nm以下である微細繊維状変性セルロースを含む、繊維状セルロース。

<2> 前記繊維状セルロースが、さらに、繊維幅が $10\mu\text{m}$ 以上であるパルプ繊維および繊維幅が $1,000\text{nm}$ 以下であり、イオン性基を有しない微細繊維状セルロースよりなる群から選択される少なくとも1つを含む、<1>に記載の繊維状セルロース。

<3> 前記繊維状セルロースが、繊維幅が $10\mu\text{m}$ 以上であるパルプ繊維を含有し、前記微細繊維状変性セルロースに対する前記パルプ繊維の質量比（パルプ繊維／微細繊維状変性セルロース）が、 $30/70$ 以上 $90/10$ 以下である、<2>に記載の繊維状セルロース。

<4> 前記繊維状セルロースが、前記イオン性基を有しない微細繊維状セルロースを含有し、前記微細繊維状変性セルロースに対する前記イオン性基を含有しない微細繊維状セルロースの質量比（イオン性基を含有しない微細繊維状セルロース／微細繊維状変性セルロース）が、 $30/70$ 以上 $90/10$ 以下である、<2>に記載の繊維状セルロース。

<5> 前記繊維状セルロースの粘度（固形分濃度 0.4% 分散液、 23°C ）が、 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上である、<1>～<4>のいずれかに記載の繊維状セルロース。

<6> 前記繊維状セルロースの下記式（1）で表されるチクソトロピックインデックス（TI値）が 30 以上である、<1>～<5>のいずれかに記載の繊維状セルロース。

TI値

$$= (\text{せん断速度 } 1 / \text{s} \text{ における粘度}) / (\text{せん断速度 } 1000 / \text{s} \text{ における粘度}) \quad (1)$$

上記粘度は、 23°C 、固形分濃度 0.4% 分散液での粘度である。

<7> 前記コンクリートポンプ圧送用先行剤の固形分中の炭酸カルシウム粉末の含有量が、 50 質量%以上である、<1>～<6>のいずれかに記載の繊維状セルロース。

<8> 前記炭酸カルシウム粉末 100 質量部に対する繊維状セルロースの混合量が 0.0001 質量部以上 100 質量部以下である、<1>～<7>

＞のいずれかに記載の繊維状セルロース。

＜９＞ 前記炭酸カルシウム粉末が、多孔質炭酸カルシウム粉末を含有する、＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の繊維状セルロース。

＜１０＞ さらに顔料、酸化防止剤、およびｐＨ調整剤から選択される少なくとも１つと混合する、＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の繊維状セルロース。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、分散安定性および圧送性に優れた、炭酸カルシウム粉末を含有するコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために使用される繊維状セルロースを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図１]図１は、リン酸基を有する繊維状セルロースに対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度との関係を示すグラフである。

[図２]図２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。

[図３]図３は、カルボキシ基を有する繊維状セルロースに対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度との関係を示すグラフである。

[図４]図４は、カルボキシ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。

発明を実施するための形態

[0010] [繊維状セルロース]

本発明の繊維状セルロースは、炭酸カルシウム粉末と混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために用いられ、該繊維状セルロースが、イオン性基を有し、かつ繊維幅が１０００ｎｍ以下である微細繊維状変性セルロース（以下、単に「微細繊維状変性セルロース」または「変性ＣＮＦ」ともいう）を含有する。また、繊維状セルロースは、前記変性ＣＮＦに加え、繊維幅が１０μｍ以上であるパルプ繊維（以下、単に「パルプ繊維」ともいう）および繊維幅が１０００ｎｍ以下であり、イオン性基を有しない微細

繊維状セルロース（以下、「微細繊維状未変性セルロース」または「未変性CNF」ともいう）よりなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。なお、微細繊維状変性セルロースおよび微細繊維状未変性セルロースを総称して、「微細繊維状セルロース」ともいう。

本発明の繊維状セルロースを、炭酸カルシウムを含有する圧送用先行剤に添加することにより、分散安定性に優れ、かつ、圧送性に優れるコンクリートポンプ圧送用先行剤（以下、「圧送用先行剤」または「先行剤」ともいう）が得られる。また、繊維状セルロースが、さらに、パルプ繊維および未変性CNFよりなる群から選択される少なくとも1つを含有することにより、該繊維状セルロースを分散液とした場合に、分散液の粘度が低く、使用時のハンドリング性に優れる繊維状セルロースとすることができる。

上記の効果が得られる詳細な理由は不明であるが、一部は以下のように推定される。

微細繊維状変性セルロース（変性CNF）を含有する繊維状セルロースは、水に添加してスラリー状とすることによって、高い増粘効果および高い粒子分散効果を発揮する。一方で、該スラリーは、チクソトロピー性を有し、せん断応力を受けた場合に粘度が低下する。

本発明の繊維状セルロースは、炭酸カルシウムと混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤とすると、先行剤として実際に配管内に圧送する場合には圧送用先行剤は水を含有するため、これにより、炭酸カルシウムに対して高い分散安定性を付与するとともに、優れた圧送性が得られるものと考えられる。とくに、微細繊維状セルロースがイオン性基を有することにより、炭酸カルシウムに対する高い分散安定性と、優れた圧送性が得られたものと考えられる。

また、実使用時においては、本発明の繊維状セルロースは、均一な圧送先行剤を調製する観点、および調製時間を短縮する観点から、固体または粉末の状態で添加するのではなく、分散液で添加することが好ましい。変性CNFを含有する分散液の粘度は、パルプ繊維や未変性CNFのみを含有する分

分散液の粘度に比べて高くなる傾向にある。本発明の繊維状セルロースが、変性CNFに加えて、パルプ繊維および未変性CNFよりなる群から選択される少なくとも1つを含有することにより、その理由は未解明であるものの、驚くべきことに、分散安定性や圧送性を損なうことなく、変性CNFの使用量を低減できることを見出した。これにより、分散液の粘度を低減することができ、実使用時のハンドリング性に優れた繊維状セルロースが得られた。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

[0011] <微細繊維状変性セルロース>

本発明の繊維状セルロースは、微細繊維状変性セルロース（変性CNF）を含有し、該微細繊維状変性セルロースは、繊維幅が1,000nm以下の繊維状セルロースであり、かつ、イオン性基で置換されている（イオン性基を有する）。なお、繊維状セルロースおよび微細繊維状変性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。

[0012] 変性CNFの繊維幅は、100nm以下であることが好ましく、30nm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。また、繊維幅は2nm以上であることが好ましい。

変性CNFの平均繊維幅は、たとえば1000nm以下である。変性CNFの平均繊維幅は、たとえば2nm以上1000nm以下であることが好ましく、2nm以上100nm以下であることがより好ましく、2nm以上50nm以下であることがさらに好ましく、2nm以上10nm以下であることがとくに好ましい。変性CNFの平均繊維幅を2nm以上とすることにより、セルロース分子として水に溶解することを抑制し、変性CNFによる分散安定性や圧送性の向上という効果をより発現しやすくすることができる。なお、変性CNFは、たとえば単繊維状のセルロースである。

[0013] 変性CNF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%以下の変性CNFの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてTEM観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合に

は、ガラス上にキャストした表面のSEM像を観察してもよい。次いで、観察対象となる繊維の幅に応じて1000倍、5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。ただし、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

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

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

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

[0014] 変性CNFの繊維長は、とくに限定されないが、たとえば0.1 μ m以上1000 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上800 μ m以下であることがより好ましく、0.1 μ m以上600 μ 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、変性CNFの結晶領域の破壊を抑制できる。また、変性CNF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、変性CNF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。

[0015] 変性CNFはI型結晶構造を有していることが好ましい。ここで、変性CNF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 α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 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° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

変性CNF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、分散安定性および圧送性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）。

[0016] 変性CNFの軸比（繊維長／繊維幅）は、とくに限定されないが、たとえば20以上10000以下であることが好ましく、50以上1000以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、炭酸カルシウム粉末の高い分散安定性が得られやすく、また、変性CNFの水分散体を作製した際に十分な増粘性が得られやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば繊維状セルロースを水分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

[0017] 本実施形態における変性CNFは、たとえば結晶領域と非結晶領域をともに有している。とくに、結晶領域と非結晶領域をともに有し、かつ軸比が高い変性CNFは、後述する微細繊維状変性セルロースの製造方法により実現されるものである。

[0018] 本実施形態における変性CNFは、イオン性基を有する。変性CNFがイオン性基を有することで、分散媒（水）中における繊維の分散性を向上させ、解繊処理における解繊効率を高めることができる。また、炭酸カルシウム粉末と混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造した場合に、炭酸カルシウムの水中での分散性を向上させるとともに、圧送性の向上に寄与する。

イオン性基としては、たとえばアニオン性基およびカチオン性基のいずれか一方または双方を含むことができる。本実施形態においては、イオン性基としてアニオン性基を有することがとくに好ましい。

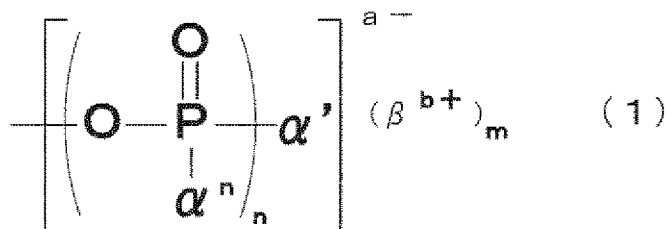
また、変性CNFは、イオン性基に加え、非イオン性基が導入されていてもよく、非イオン性基としては、アルキル基およびアシル基が例示される。

[0019] イオン性基としてのアニオン性基としては、たとえばリンオキソ酸基またはリンオキソ酸基に由来する基（単にリンオキソ酸基ということもある）、カルボキシ基またはカルボキシ基に由来する基（単にカルボキシ基ということもある）、およびスルホン基またはスルホン基に由来する基（単にスルホン基ということもある）から選択される少なくとも1種であることが好ましく、リンオキソ酸基およびカルボキシ基から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、リンオキソ酸基であることがとくに好ましい。

[0020] リンオキソ酸基またはリンオキソ酸基に由来する基は、たとえば下記式（1）で表される基であり、リンオキソ酸基またはリンオキソ酸に由来する基として一般化される。

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

[0021] [化1]



[0022] 式（1）中、 a 、 b および n 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）。 α^1 、 α^2 、 $\dots$ 、 α^n および α' のうち a 個が O^- であり、残りは R 、 OR のいずれかである。なお、各 α^n および α' の全てが O^- であっても構わない。 R は、各々、水素原子、飽和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 α は、セルロース分子鎖に由来する基であってもよい。

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、または*n*-ブチル基等が挙げられるが、とくに限定されない。飽和一分岐鎖状炭化水素基としては、*i*-プロピル基、または*t*-ブチル基等が挙げられるが、とくに限定されない。飽和一環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、またはシクロヘキシル基等が挙げられるが、とくに限定されない。

不飽和一直鎖状炭化水素基としては、ビニル基、またはアリル基等が挙げられるが、とくに限定されない。不飽和一分岐鎖状炭化水素基としては、*i*-プロペニル基、または3-ブテニル基等が挙げられるが、とくに限定されない。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、とくに限定されない。芳香族基としては、フェニル基、またはナフチル基等が挙げられるが、とくに限定されない。

[0023] また、Rにおける誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖または側鎖に対し、カルボキシ基、ヒドロキシ基、またはアミノ基などの官能基のうち、少なくとも1種類が付加または置換した状態の官能基が挙げられるが、とくに限定されない。また、Rの主鎖を構成する炭素原子数はとくに限定されないが、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、リンオキソ酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透を容易にし、変性CNFの収率を高めることもできる。

[0024] β^{b+} は有機物または無機物からなる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、また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、も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、もしくはマグネシウム等の2価金属の陽イオン、または水素イオン等が挙げられるが、とくに限定されない。これらは1種または2種類以上を組

み合わせて適用することもできる。有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、 β を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、またはカリウムのイオンが好ましいが、とくに限定されない。

[0025] 変性CNFにおけるイオン性基の導入量は、たとえば変性CNF 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以上であることがよりさらに好ましい。また、変性CNFにおけるイオン性基の導入量は、たとえば変性CNF 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、3.50 mmol/g以下であることがさらに好ましく、3.00 mmol/g以下であることがよりさらに好ましい。イオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、変性CNFの安定性を高めることが可能となる。また、イオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、変性CNFを含有する繊維状セルロースが、分散安定性や圧送性の向上に対して良好な特性を発揮することができる。

ここで、単位mmol/gにおける分母は、イオン性基の対イオンが水素イオン（ H^+ ）であるときの変性CNFの質量を示す。

[0026] 繊維状セルロースに対するイオン性基の導入量は、たとえば伝導度滴定法により測定することができる。伝導度滴定法による測定では、得られた繊維状セルロースを含有するスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを加えながら伝導度の変化を求めることにより、導入量を測定する。

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

繊維状セルロースに対するリン酸基の導入量は、たとえば次のように測定される。なお、以下の測定方法は、変性CNFに限定されず、変性CNFを製造する際のイオン性基導入繊維や、イオン性基が導入されたパルプ繊維に

対する測定についても同様に適用される。

まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら電気伝導度の変化を観察し、図1に示すような滴定曲線を得る。図1に示すように、最初は急激に電気伝導度が低下する（以下、「第1領域」という）。その後、わずかに伝導度が上昇を始める（以下、「第2領域」という）。さらにその後、伝導度の増分が増加する（以下、「第3領域」という）。なお、第2領域と第3領域の境界点は、伝導度の2回微分値、すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。このように、滴定曲線には、3つの領域が現れる。このうち、第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の強酸性基量と等しく、第2領域で必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の弱酸性基量と等しくなる。リン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上弱酸性基が失われ、第1領域に必要としたアルカリ量と比較して第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、強酸性基量は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。このため、単にリン酸基導入量（またはリン酸基量）または置換基導入量（または置換基量）と言った場合は、強酸性基量のことを表す。従って、上記で得られた滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（ mmol ）を滴定対象スラリー中の固形分（ g ）で除して得られる値が、リン酸基導入量（ mmol/g ）となる。

[0027] また、変性CNFに対するイオン性基の導入量は、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、得られた変性CNF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。

図2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。変性CNF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。なお、以下の説明

において、変性CNFに対する測定方法について説明するが、変性CNFを製造する際のイオン性基導入繊維や、イオン性基が導入されたパルプ繊維に対する測定についても同様である。

まず、変性CNF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2の上側部に示すような滴定曲線を得る。図2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2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変性CNF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変性CNF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変性CNF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量（ mmol/g ）となる。なお、単にリンオキソ酸基導入量（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2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。たとえば、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の一つとなる。

[0028] 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、たとえば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を5～30秒に10～50 μ Lずつ滴定するなどが望ましい。また、変性CNF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、たとえば、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。

[0029] なお、上述のリンオキソ酸基導入量(mmol/g)は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量を示すことから、酸型の繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量(以降、リンオキソ酸基量(酸型)と呼ぶ)を示している。一方で、リンオキソ酸基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである変性CNF繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量(以降、リンオキソ酸基量(C型))を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

$$\text{リンオキソ酸基量(C型)} = \text{リンオキソ酸基量(酸型)} / \{1 + (W - 1) \times A / 1000\}$$

A [mmol/g] : 繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基由来の総アニオン量(リンオキソ酸基の強酸性基量と弱酸性基量を足した値(リンオ

キソ酸基の総解離酸量))

W : 陽イオンCの1価あたりの式量 (たとえば、Naは23、Alは9)

[0030] 図3は、カルボキシ基を有する繊維状セルロースに対するNaOH滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。

繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。なお、以下の測定方法は、変性CNFに限定されず、変性CNFを製造する際のイオン性基導入繊維や、イオン性基が導入されたパルプ繊維に対する測定についても同様に適用される。

まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら電気伝導度の変化を観察し、図3に示すような滴定曲線を得る。なお、必要に応じて、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。滴定曲線は、図3に示すように、電気伝導度が減少した後、伝導度の増分(傾き)がほぼ一定となるまでの第1領域と、その後に伝導度の増分(傾き)が増加する第2領域に区分される。なお、第1領域、第2領域の境界点は、伝導度の2回微分値、すなわち伝導度の増分(傾き)の変化量が最大となる点で定義される。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量(mmol)を、滴定対象の繊維状セルロース含有スラリー中の固形分(g)で除して得られる値が、カルボキシ基の導入量(mmol/g)となる。

[0031] 図4は、カルボキシ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。

変性CNFに対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。なお、以下の説明において、変性CNFに対する測定方法について説明するが、変性CNFを製造する際のイオン性基導入繊維や、イオン性基が導入されたパルプ繊維に対する測定についても同様である。

まず、変性CNF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4に示すような滴定曲線を得る。なお、必要に応じて、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。

図4に示されるように、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）が極大となる点が一つ観測される。この増分の極大点を第1終点と呼ぶ。ここで、図4における滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼ぶ。第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象の変性CNF含有スラリー中の固形分（g）で除すことで、カルボキシ基の導入量（mmol/g）を算出する。

[0032] なお、滴定法による置換基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液の滴定間隔が短すぎる場合、本来より低い置換基量となることがあるため、適切な滴定間隔、たとえば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を5～30秒に10～50μLずつ滴定するなどが望ましい。

[0033] なお、上述のカルボキシ基導入量（mmol/g）は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量であることから、酸型の繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（酸型）と呼ぶ）を示している。一方で、カルボキシ基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（C型））を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

カルボキシ基量（C型）

$$= \text{カルボキシ基量 (酸型)} / \{ 1 + (W - 1) \times (\text{カルボキシ基量 (酸型)}) / 1000 \}$$

W : 陽イオンCの1価あたりの式量 (たとえば、Naは23、Alは9)

[0034] <微細繊維状未変性セルロース>

本発明の繊維状セルロースは、上述した変性CNFに加え、さらに、パルプ繊維および未変性CNFから選択される少なくとも1つを含有してもよい。

未変性CNFの繊維幅、平均繊維幅、繊維長、結晶構造、軸比の好ましい範囲は、変性CNFの繊維幅、平均繊維幅、繊維長、結晶構造、軸比の好ましい範囲とそれぞれ同じである。また、変性CNFと同様の方法により測定される。

[0035] <微細繊維状変性セルロースおよび微細繊維状未変性セルロースの製造方法>

(セルロースを含む繊維原料)

変性CNFおよび未変性CNF (総称して、微細繊維状セルロースともいう) は、セルロースを含む繊維原料から製造される。

セルロースを含む繊維原料としては、とくに限定されないが、入手しやすく安価である点からパルプを用いることが好ましい。パルプとしては、たとえば木材パルプ、非木材パルプ、および脱墨パルプが挙げられる。木材パルプとしては、とくに限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ (LBKP)、針葉樹クラフトパルプ (NBKP)、サルファイトパルプ (SP)、溶解パルプ (DP)、ソーダパルプ (AP)、未晒しクラフトパルプ (UKP) および酸素漂白クラフトパルプ (OKP) 等の化学パルプ、セミケミカルパルプ (SCP) およびケミグラウンドウッドパルプ (CGP) 等の半化学パルプ、碎木パルプ (GP) およびサーモメカニカルパルプ (TMP、BCTMP) 等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、とくに限定されないが、たとえばコットンリンターおよびコットンリント等の綿

系パルプ、麻、麦わら、竹、およびバガス等の非木材系パルプが挙げられる。脱墨パルプとしては、とくに限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施態様のパルプは上記の1種を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

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

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。

[0036] 上述のようなイオン性基を導入した変性CNFを得るためには、上述したセルロースを含む繊維原料にイオン性基を導入するイオン性基導入工程、洗浄工程、アルカリ処理工程（中和工程）、解繊処理工程をこの順で有することが好ましく、洗浄工程の代わりに、または洗浄工程に加えて、酸処理工程を有していてもよい。イオン性基導入工程としては、リンオキシ酸基導入工程およびカルボキシ基導入工程が例示される。

また、イオン性基を有しない微細繊維状セルロースを得るためには、上述したセルロースを含む繊維原料を解繊処理すればよい。

以下、それぞれについて説明する。

[0037] （イオン性基導入工程）

〔リンオキシ酸基導入工程〕

リンオキシ酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と

反応することで、リンオキソ酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも1種の化合物（以下、「化合物A」ともいう）を、セルロースを含む繊維原料に作用させる工程である。この工程により、リンオキソ酸基導入繊維が得られることとなる。

[0038] 本実施形態に係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と化合物Aの反応を、尿素およびその誘導体から選択される少なくとも1種（以下、「化合物B」ともいう）の存在下で行ってもよい。一方で、化合物Bが存在しない状態において、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を行ってもよい。

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

[0039] 本実施態様で使用する化合物Aとしては、リン原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、リン酸もしくはその塩、亜

リン酸もしくはその塩、脱水縮合リン酸もしくはその塩、無水リン酸（五酸化二リン）などが挙げられるが、とくに限定されない。リン酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば100%リン酸（正リン酸）や85%リン酸を使用することができる。亜リン酸としては、たとえば99%亜リン酸（ホスホン酸）が挙げられる。脱水縮合リン酸は、リン酸が脱水反応により2分子以上縮合したものであり、たとえばピロリン酸、ポリリン酸等を挙げることができる。リン酸塩、亜リン酸塩、脱水縮合リン酸塩としては、リン酸、亜リン酸または脱水縮合リン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。

これらのうち、リン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、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、またはリン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、またはリン酸二水素アンモニウムがより好ましい。

[0040] 繊維原料に対する化合物Aの添加量は、とくに限定されないが、たとえば化合物Aの添加量をリン原子量に換算した場合において、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量が0.5質量%以上100質量%以下となることが好ましく、1質量%以上50質量%以下となることがより好ましく、2質量%以上30質量%以下となることがさらに好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。一方で、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記上限値以下とすることにより、収率向上の効果とコストのバランスをとることができる。

[0041] 本実施態様で使用する化合物Bは、上述のとおり尿素およびその誘導体から選択される少なくとも1種である。化合物Bとしては、たとえば尿素、ビウレット、1-フェニル尿素、1-ベンジル尿素、1-メチル尿素、および1-エチル尿素などが挙げられる。

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

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

[0042] 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、とく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。

[0043] 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等を添加または混合した後、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。

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等を含浸等の方法により添加した後、加熱する方法や、ニードー

等で繊維原料と化合物A等を混練また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等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等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。

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および化合物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、たと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、軸比の高い微細繊維状セルロースを得ることが可能となる。

[0044] 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。

[0045] リンオキソ酸基導入工程は、少なくとも1回行えばよいが、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。

[0046] 繊維原料に対するリンオキソ酸基の量は、たとえば繊維状セルロース1g（質量）あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上で

あることがさらに好ましく、 1.00 mmol/g 以上であることがとくに好ましい。また、繊維原料に対するリン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。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、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状変性セルロースの安定性を高めることができる。

[0047] 〔カルボキシ基導入工程〕

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

[0048] カルボン酸由来の基を有する化合物としては、とくに限定されないが、たとえばマレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の誘導体としては、とくに限定されないが、たとえばカルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては、とくに限定されないが、たとえばマレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物としては、とくに限定されないが、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、とくに限定されないが、たとえばジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等のカルボキシ

基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が、アルキル基、フェニル基等の置換基により置換されたものが挙げられる。

[0049] カルボキシ基導入工程において、TEMPO酸化処理を行う場合には、たとえばその処理をpHが6以上8以下の条件で行うことが好ましい。このような処理は、中性TEMPO酸化処理ともいう。中性TEMPO酸化処理は、たとえばリン酸ナトリウム緩衝液（pH＝6.8）に、繊維原料としてパルプと、触媒としてTEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）等のニトロキシラジカル、犠牲試薬として次亜塩素酸ナトリウムを添加することで行うことができる。さらに次亜塩素酸ナトリウムを共存させることによって、酸化の過程で発生するアルデヒドを、効率的にカルボキシ基まで酸化することができる。

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

[0050] 繊維原料に対するカルボキシ基の導入量は、置換基の種類によっても変わるが、たとえばTEMPO酸化によりカルボキシ基を導入する場合、繊維状セルロース1g（質量）あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.90mmol/g以上であることがとくに好ましい。また、2.5mmol/g以下であることが好ましく、2.20mmol/g以下であることがより好ましく、2.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。その他、置換基がカルボキシメチル基である場合、繊維状セルロース1g（質量）あたり5.8mmol/g以下であってもよい。

[0051] （洗浄工程）

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

[0052] (アルカリ処理工程)

微細繊維状変性セルロースを製造する場合、イオン性基導入工程と、後述する解繊処理工程との間に、イオン性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、とくに限定されないが、たとえばアルカリ溶液中に、イオン性基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、とくに限定されず、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。

[0053] アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、とくに限定されないが、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イオン性基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、とくに限定されないが、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、とくに限定されないが、たとえばイオン性基導入繊維の絶対乾燥質量に対して100質量%以上10

0000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。

[0054] 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、イオン性基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、イオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄してもよい。アルカリ処理工程の後であって解繊処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行ったイオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

[0055] (酸処理工程)

変性CNFを製造する場合、イオン性基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、イオン性基導入繊維に対して酸処理を行ってもよい。たとえば、イオン性基導入工程、酸処理、アルカリ処理および解繊処理をこの順で行ってもよい。

酸処理の方法としては、とくに限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中にイオン性基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、とくに限定されないが、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、とくに限定されないが、たとえば0以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい。

酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸または硫酸を用いることがとくに好ましい。

[0056] 酸処理における酸溶液の温度は、とくに限定されないが、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、とくに限定されないが、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、とくに限定されないが、たとえばイオン性基導入繊維の絶対乾燥質量に対して100質量%以上100000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

[0057] (解繊処理工程)

イオン性基導入繊維を解繊処理工程で解繊処理することにより、変性CNFが得られる。また、イオン性基を導入していない繊維を解繊処理することにより、未変性CNFが得られる。

解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、とくに限定されないが、たとえば高速解繊機、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、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、粉碎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。

[0058] 解繊処理工程においては、たとえばイオン性基導入繊維またはイオン性基を導入していない繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、および極性有機溶媒などの有機溶媒から選択される1種または2種以上を使用することができる。極性有機溶媒としては、とくに限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン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。

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、イオン性基導入繊維またはイオン性基を導入していない繊維を分散媒に分散させて得たスラリー中には、たとえば水素結合性のある尿素などのイオン性基導入繊維やイオン性基を導入していない繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

[0059] なお、本発明において、変性CNFおよび未変性CNFとして、市販品を使用することもできる。変性CNFの市販品としては、アウロ・ヴィスコ（王子ホールディングス（株）製、リン酸基導入変性CNF）、レオクリスタ（第一工業製薬（株）製、カルボキシ基導入変性CNF）、セレンピア（日本製紙（株）製、カルボキシメチル基導入変性CNF、またはカルボキシ基導入変性CNF）、未変性CNFの市販品としては、Binfinity（スギノマシン（株）製）等が例示される。

[0060] ＜パルプ繊維＞

本発明の繊維状セルロースは、繊維状セルロースとして、繊維幅が $10\mu\text{m}$ 以上であるパルプ繊維を含有してもよい。

パルプ繊維は、繊維幅が $10\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。

パルプ繊維の繊維幅が上記範囲内であると、炭酸カルシウム粉末の分散安

定性を損なうことなく繊維状セルロースの分散液の粘度を低下させることができる。

なお、パルプ繊維は、その表面に幅 1, 000 nm 以下の枝状部を有するものを含む。

パルプ繊維は、イオン性基を有していてもよく、イオン性基を有してなくてもよい。

パルプ繊維は、上述したセルロースを含む繊維原料を叩解処理して使用してもよい。

パルプ繊維の繊維幅は、カヤーニ繊維長測定機（カヤーニオートメーション社、FS-200 形）を用いて測定することができる。

[0061] パルプ繊維は、イオン性基を有していることが好ましく、イオン性基としては、変性 CNF で例示したイオン性基が同様に例示され、好ましい範囲も同様である。解繊工程を有しない以外は、変性 CNF 同様の方法により、イオン性基を有するパルプ繊維を製造することができる。

[0062] <繊維状セルロースの物性>

（変性 CNF、未変性 CNF、およびパルプ繊維の含有割合）

本発明の繊維状セルロースは、変性 CNF を含有し、さらに、パルプ繊維および未変性 CNF よりなる群から選択される少なくとも 1 つを含有することが好ましい。

本発明の繊維状セルロースは、変性 CNF のみを含有していてもよく、変性 CNF と未変性 CNF とを含有していてもよく、変性 CNF とパルプ繊維とを含有していてもよく、変性 CNF と未変性 CNF とパルプ繊維とを含有していてもよい。

これらの中でも、変性 CNF のみを含有するか、変性 CNF とパルプ繊維とを含有するか、または変性 CNF と未変性 CNF とを含有することが好ましく、変性 CNF のみを含有するか、または変性 CNF とパルプ繊維とを含有することがより好ましく、より粘度の低い分散液が得られる観点からは、変性 CNF とパルプ繊維とを含有することがさらに好ましい。

本発明の繊維状セルロースが、変性CNFおよびパルプ繊維を含有する場合、すなわち、未変性CNFを含有せずに、変性CNFおよびパルプ繊維を含有する場合、変性CNFに対するパルプ繊維の質量比（パルプ繊維／変性CNF）は、炭酸カルシウム粉末の分散安定性、圧送性、および繊維状セルロースの分散液の粘度を低くする観点から、好ましくは30／70以上、より好ましくは40／60以上、さらに好ましくは50／50以上であり、そして、好ましくは90／10以下、より好ましくは80／20以下、さらに好ましくは70／30以下である。なお、上記の場合、少量、たとえば、繊維状セルロースの固形分中の1質量%以下の未変性CNFを含有することを排除するものではない。

また、本発明の繊維状セルロースが、変性CNFおよび未変性CNFを含有する場合、すなわち、パルプ繊維を含有せずに、変性CNFおよび未変性CNFを含有する場合、繊維状セルロース中の変性CNFに対する未変性CNFの質量比（未変性CNF／変性CNF）は、炭酸カルシウム粉末の分散安定性、圧送性、および繊維状セルロースの分散液の粘度を低くする観点から、好ましくは30／70以上、より好ましくは40／60以上、さらに好ましくは50／50以上であり、そして、好ましくは90／10以下、より好ましくは80／20以下、さらに好ましくは70／30以下である。なお、上記の場合、少量、たとえば、繊維状セルロースの固形分中の1質量%以下のパルプ繊維を含有することを排除するものではない。

[0063] 本発明の繊維状セルロースが、変性CNF、パルプ繊維および未変性CNFを含有する場合、繊維状セルロース中の変性CNFに対するパルプ繊維および未変性CNFの合計の質量比（（パルプ繊維＋未変性CNF）／変性CNF）は、炭酸カルシウムの分散安定性、圧送性、および繊維状セルロースの分散液の粘度を低くする観点から、好ましくは30／70以上、より好ましくは40／60以上、さらに好ましくは50／50以上であり、そして、好ましくは90／10以下、より好ましくは80／20以下、さらに好ましくは70／30以下である。

[0064] (粘度)

本発明において、繊維状セルロースが変性CNFのみを含有する場合、繊維状セルロースを固形分濃度が0.4% (0.4質量%) に調整した分散液 (スラリー) の23℃における粘度は、炭酸カルシウム粉末の分散安定性をより向上させる観点から、好ましくは500 mPa・s以上、より好ましくは 1.0×10^3 mPa・s以上であり、さらに好ましくは 3×10^3 mPa・s以上、よりさらに好ましくは 5.0×10^3 mPa・s以上であり、同様の観点から、好ましくは 1×10^5 mPa・s以下、より好ましくは 7×10^4 mPa・s以下、さらに好ましくは 5×10^4 mPa・s以下、よりさらに好ましくは 3.5×10^4 mPa・s以下、よりさらに好ましくは 2.5×10^4 mPa・s以下、よりさらに好ましくは 1.5×10^4 mPa・s以下である。

上記の粘度は、繊維状セルロースの固形分濃度を0.4%に調整したスラリーを1500 rpmで5分間、ディスペーサーにて攪拌した後、測定前に23℃、相対湿度50%の環境下に24時間静置した後、B型粘度計を用いて23℃、回転数3 rpmの条件で測定する。より具体的には、たとえばB型粘度計であるBLOCKFIELD社製、アナログ粘度計TLVTを用いることができる。測定条件は、たとえば液温23℃にて、粘度計の回転数は3 rpmにて測定を行い、測定開始から3分のときの粘度値を当該分散液の粘度とする。なお、上記分散液は、繊維状セルロースが完全に溶解していてもよく、分散状態であってもよい。

[0065] また、本発明において、繊維状セルロースが、変性CNFに加えて、未変性CNFおよびパルプ繊維よりなる群から選択される少なくとも1つを含有する場合、繊維状セルロースを固形分濃度が0.4% (0.4質量%) に調整した分散液 (スラリー) の23℃における粘度は、実使用時におけるハンドリング性を良好にする観点、および炭酸カルシウム粉末の分散安定性をより向上させる観点から、好ましくは100 mPa・s以上、より好ましくは125 mPa・s以上であり、さらに好ましくは150 mPa・s以上であ

り、同様の観点から、好ましくは3, 000 mPa・s以下、より好ましくは2, 000 mPa・s以下、さらに好ましくは1, 500 mPa・s以下、よりさらに好ましくは1, 000 mPa・s以下、よりさらに好ましくは500 mPa・s以下である。

上記の粘度は、繊維状セルロースの固形分濃度を0.4%に調整したスラリーを1500 rpmで5分間、ディスペーサーにて攪拌した後、測定前に23℃、相対湿度50%の環境下に24時間静置した後、B型粘度計を用いて23℃、回転数3 rpmの条件で測定する。より具体的には、たとえばB型粘度計であるBLOCKFIELD社製、アナログ粘度計TLVTを用いることができる。測定条件は、たとえば液温23℃にて、粘度計の回転数は3 rpmにて測定を行い、測定開始から3分のときの粘度値を当該分散液の粘度とする。なお、上記分散液は、繊維状セルロースが完全に溶解していてもよく、分散状態であってもよい。

なお、上記分散液の溶媒は、水性媒体であることが好ましく、水の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

なお、本発明の繊維状セルロースが、変性CNF、パルプ繊維、および未変性CNF以外の成分、たとえば、後述する顔料、酸化防止剤、pH調整剤等を含有する場合には、変性CNF、パルプ繊維および未変性CNFのみを含有する状態での粘度が上記範囲内であることが好ましい。または、変性CNF、パルプ繊維、および未変性CNF以外の成分を含有するが、その他の成分を除去することが困難である場合には、変性CNF、パルプ繊維、および未変性CNFの合計の固形分が0.4%に調整した分散液の粘度が、上記の範囲であることが好ましい。

[0066] (T I 値)

本発明において、繊維状セルロースの下記式(1)で表されるチクソトロピックインデックス(T I 値)は、より圧送性に優れる先行剤を得る観点から、好ましくは30以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは60

以上、よりさらに好ましくは75以上、よりさらに好ましくは90以上である。

そして、上限はとくに限定されないが、繊維状セルロースの入手容易性および先行剤の分散安定性の観点から、好ましくは600以下、より好ましくは500以下、さらに好ましくは400以下、よりさらに好ましくは350以下である。

TI値

$$= (\text{せん断速度 } 1 / \text{s} \text{ における粘度}) / (\text{せん断速度 } 1000 / \text{s} \text{ における粘度}) \quad (1)$$

上記粘度は、23℃、固形分濃度0.4%分散液での粘度である。

TI値は、実施例に記載の方法により測定される。

繊維状セルロースが、変性CNFのみを含有する場合に、TI値が上記範囲内であることがとくに好ましい。

[0067] [コンクリートポンプ圧送用先行剤]

本発明の繊維状セルロースは、炭酸カルシウム粉末と混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために使用される。

本発明において、コンクリートポンプ圧送用先行剤は、通常粉末状またはペースト状であり、使用前に水を加えて分散し、これにより得られる分散液として、コンクリートポンプのホッパー内に投入される。なお、「コンクリートポンプ圧送用先行剤」は、粉末状の状態のみを意味するものではなく、水中に分散された分散液となっているものをも意味する。

従って、本発明において、繊維状セルロースがウェットパウダー状等の粉末状であり、炭酸カルシウムと混合して、全体として粉末状である圧送用先行剤として存在するものであってもよく、繊維状セルロースが分散液の状態（スラリー状）であり、炭酸カルシウム粉末を含む粉末を水分散液とする際に、繊維状セルロースを含有する分散液（スラリー）を添加して、炭酸カルシウムと混合して、先行剤（分散液）としてもよい。

[0068] 本発明において、炭酸カルシウム粉末100質量部に対する繊維状セルロ

ースの混合量は、分散安定性および圧送性に優れる先行剤を得る観点から、好ましくは0.0001質量部以上、より好ましくは0.001質量部以上、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは100質量部以下、より好ましくは10質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下、よりさらに好ましくは0.1質量部以下、より好ましくは0.05質量部以下、よりさらに好ましくは0.03質量部以下、よりさらに好ましくは0.02質量部以下である。

なお、繊維状セルロースの混合量は、乾燥した繊維状セルロースとしての混合量を意味する。

[0069] 本発明において、先行剤は、少なくとも炭酸カルシウム粉末を含有する。

先行剤の固形分中の炭酸カルシウム粉末の含有量は、分散性および圧送性に優れる観点、並びにコンクリート配管の閉塞を抑制する観点から、好ましくは50質量%、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上であり、そして、好ましくは99.9質量%以下である。

[0070] 炭酸カルシウム粉末としては、沈降性炭酸カルシウムのような軽質炭酸カルシウム粉末であってもよく、また、石灰石を粉砕した重質炭酸カルシウム粉末であってもよく、とくに限定されないが、先行剤として優れた性能を得る観点から、粒子径が小さな炭酸カルシウム粉末であることが好ましい。また、粒度調整や成分調整を行った炭酸カルシウム粉末を使用してもよい。

これらの中でも、先行剤として優れた性能を発揮する観点から、多孔質炭酸カルシウム粉末を含有することが好ましい。多孔質炭酸カルシウムとしては、たとえば、生コンスラッジを粒度調整および成分調整して得られた多孔質炭酸カルシウムが挙げられる。

さらに、炭酸カルシウム粉末として、沈降性炭酸カルシウムのように、粒子形状が均一な微粉末炭酸カルシウムを含有してもよい。

[0071] 本発明において、先行剤は、炭酸カルシウム粉末および繊維状セルロースに加えて、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、炭酸カルシウム粉末以外の無機粉体、吸水性樹脂、水溶性樹脂、顔料、酸化防止剤、pH調整剤などが例示される。本発明において、繊維状セルロースは、顔料、酸化防止剤、およびpH調整剤よりなる群から選択される少なくとも1つと混合することがより好ましい。

上記炭酸カルシウム粉末以外の無機粉体としては、水酸化カルシウム、ハイドロタルサイト、酸化カルシウムなどが例示される。また、顔料としては、無機顔料および有機顔料のいずれでもよい。顔料を含有することにより、排出される先行剤の視認性を向上させ、先行剤の排出終了をモニターすることが容易となる。有機顔料としては、視認性の観点から、有機系蛍光顔料がとくに好ましい。

また、酸化防止やpH調整を目的として、エリソルビン酸等の酸化防止剤やpH調整剤を添加してもよい。酸化防止剤、pH調整剤等を添加することにより、先行剤の分散性をより改善するとともに、配管中の腐食や、コンクリートに混入した時の影響が低減される。

実施例

[0072] 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。従って、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。

[0073] 各実施例および比較例で使用した繊維状セルロースは次の製造例により、製造したものをを用いた。

(製造例1-1)

(リン酸基導入パルプの作製)

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分93質量％、坪量208g/m²シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700mL）を使用した。この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水

溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム 45 質量部、尿素 120 質量部、水 150 質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを 165℃の熱風乾燥機で 200 秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸基導入パルプ（以下、「リン酸化パルプ」ともいう）を得た。次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ 100 g（絶乾質量）に対して 10 L 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に攪拌した後、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。

次いで、洗浄後のリン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、洗浄後のリン酸化パルプを 10 L のイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pH が 12 以上 13 以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン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酸化パルプを得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

これにより得られたリン酸化パルプに対し 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、1230 cm^{-1} 付近にリン酸基に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は、1.45 mmol/g だった。また、得られたリン酸化パルプを供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

[0074]（繊維状セルロース分散液の作製）

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で 200 MPa の圧力にて 1 回処理し、微細繊維

状変性セルロースを含む繊維状セルロース分散液 1-1 を得た。X線回折により、この微細繊維状変性セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状変性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、3～5 nmであった。

なお、後述する測定方法で測定される繊維状セルロースのリン酸基量（強酸性基量）は1.45 mmol/g、重合度は680であった。

[0075]（製造例 1-2）

製造例 1-1 において、繊維状セルロースの重合度が590となるように湿式微粒化装置で200 MPaの圧力にて2回処理した以外は、製造例 1-1 と同様に行い繊維状セルロース分散液 1-2 を得た。

[0076]（製造例 1-3）

製造例 1-1 において、繊維状セルロースの重合度が499となるように湿式微粒化装置で200 MPaの圧力にて4回処理した以外は、製造例 1-1 と同様に行い繊維状セルロース分散液 1-3 を得た。

[0077]（製造例 1-4）

製造例 1-1 において、繊維状セルロースの重合度が459となるように湿式微粒化装置で200 MPaの圧力にて6回処理した以外は、製造例 1-1 と同様に行い繊維状セルロース分散液 1-4 を得た。

[0078]（製造例 1-5）

（リン酸基導入パルプの作製）

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208 g/m²シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700 mL）を使用した。この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム45質量部、尿素120質量部、水150質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを165℃の熱風乾燥機で200秒加熱し、パルプ中

のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸基導入パルプ（リン酸化パルプ）を得た。次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ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。洗浄後のリン酸化パルプに対して、さらに上記リン酸化処理、上記洗浄処理をこの順に1回ずつ行った。

次いで、洗浄後のリン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以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン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酸化パルプを得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

これにより得られたリン酸化パルプに対し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、1230 cm^{-1} 付近にリン酸基に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は、2.00 mmol/g だった。また、得られたリン酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースI型結晶を有していることが確認された。

[0079]（繊維状セルロース分散液の作製）

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて1回処理し、微細繊維状変性セルロースを含む繊維状セルロース分散液1-5を得た。X線回折に

より、この微細繊維状変性セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状変性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、3～5 nmであった。

なお、後述する測定方法で測定される繊維状セルロースのリン酸基量（強酸性基量）は2.00 mmol/g、重合度は625であった。

[0080]（製造例1-6）

製造例1-5において、繊維状セルロースのリン酸基量が2.00 mmol/g、重合度が536となるように湿式微粒化装置で200 MPaの圧力にて2回処理した以外は、製造例1-1と同様に行い繊維状セルロース分散液1-6を得た。

[0081]（製造例1-7）

製造例1-5において、繊維状セルロースのリン酸基量が2.00 mmol/g、重合度が482となるように湿式微粒化装置で200 MPaの圧力にて4回処理した以外は、製造例1-5と同様に行い繊維状セルロース分散液1-7を得た。

[0082]（製造例1-8）

製造例1-5において、繊維状セルロースのリン酸基量が2.00 mmol/g、重合度が444となるように湿式微粒化装置で200 MPaの圧力にて6回処理した以外は、製造例1-5と同様に行い繊維状セルロース分散液1-8を得た。

[0083]（製造例1-9）

（亜リン酸基導入パルプの作製）

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

次いで、得られた亜リン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、亜リン酸化パルプ100 g（絶乾質量）に対して10 L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に攪拌した後、

濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。濾液の電気伝導度が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

次いで、洗浄後の亜リン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、洗浄後の亜リン酸化パルプを 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づつ添加することにより、 pH が 12 以上 13 以下の亜リン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該亜リン酸化パルプスラリーを脱水して、中和処理が施された亜リン酸化パルプを得た。次いで、中和処理後の亜リン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

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

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

[0084]（繊維状セルロース分散液の作製）

得られた亜リン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量 % のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で 200MPa の圧力にて 6 回処理し、微細繊維状変性セルロースを含む繊維状セルロース分散液 1-9 を得た。 X 線回折により、この微細繊維状変性セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状変性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。

なお、後述する測定方法で測定される繊維状セルロースの亜リン酸基量（強酸性基量）は 1.80mmol/g 、重合度は 430 であった。

[0085]（製造例 1-10）

(カルボキシ基導入パルプの作製)

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 208 g/m²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。この原料パルプに対して TEMP O 酸化処理を次のようにして行った。

まず、乾燥質量 100 質量部相当の上記原料パルプと、TEMP O（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル）1.6 質量部と、臭化ナトリウム 10 質量部とを、水 10,000 質量部に分散させた。次いで、13 質量％の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0 g のパルプに対して 10 mmol になるように加えて反応を開始した。反応中は 0.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH を 10 以上 10.5 以下に保ち、pH に変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

次いで、得られたカルボキシ基導入パルプ（以下、「TEMP O 酸化パルプ」ともいう）に対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、TEMP O 酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、5,000 質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。濾液の電気伝導度が 100 μ S/cm 以下となった時点で、洗浄終了とした。

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

[0086]（繊維状セルロース分散液の作製）

得られた TEMP O 酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量％のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で 200 MPa の圧力にて 6 回処理し、微細繊維状変性セルロースを含む繊維状セルロース分散液 1-10 を得た。

なお、後述する測定方法で測定される繊維状セルロースのカルボキシ基量

は 1.80 mmol/g、重合度は 336 であった。

[0087] <測定方法>

(繊維状セルロース分散液のイオン性基量の測定)

繊維状セルロースのイオン性基量は、対象となる微細繊維状変性セルロースを含む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、上記微細繊維状変性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）製、コンディショニング済）を加え、振とう処理を行った後、目開き 90 μm 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微細繊維状セルロース含有スラリーに、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液を、30 秒に 1 回、50 μL ずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測することにより行った。イオン性基量（mmol/g）は、計測結果のうち図 1 または 3 に示す第 1 領域に相当する領域において必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象スラリー中の固形分（g）で除して算出した。

[0088] (繊維状セルロースの重合度の測定)

繊維状セルロースの重合度は、Tappi T230 に従い測定した。すなわち、測定対象の繊維状セルロースを分散媒に分散させて測定した粘度度（ η_1 とする）、および分散媒体のみで測定したブランク粘度（ η_0 とする）を測定したのち、比粘度（ η_{sp} ）、固有粘度（ $[\eta]$ ）を下記式に従って測定した。

$$\eta_{sp} = (\eta_1 / \eta_0) - 1$$

$$[\eta] = \eta_{sp} / (c (1 + 0.28 \times \eta_{sp}))$$

ここで、式中の c は、粘度測定時の繊維状セルロースの濃度を示す。

さらに、下記式から繊維状セルロースの重合度 (DP) を算出した。

$$DP = 1.75 \times [\eta]$$

この重合度は粘度法によって測定された平均重合度であることから、「粘度平均重合度」と称されることもある。

[0089] (繊維状セルロース分散液の粘度の測定)

繊維状セルロース分散液の粘度は、次のように測定した。まず、繊維状セルロース分散液を固形分濃度が 0.4% となるようにイオン交換水により希釈した後に、ディスパーザーにて 1,500 rpm で 5 分間攪拌した。次いで、これにより得られた分散液の粘度を B 型粘度計 (BLOCK FIELD 社製、アナログ粘度計 T-LVT) を用いて測定した。測定条件は、回転速度 3 rpm とし、測定開始から 3 分後の粘度値を当該分散液の粘度とした。また、測定対象の分散液は測定前に 23℃、相対湿度 50% の環境下に 24 時間静置した。測定時の分散液の液温は 23℃ であった。

[0090] (レオメーターによる繊維状セルロース分散液の粘度の測定)

繊維状セルロース分散液をイオン交換水で固形分濃度 0.4% に希釈した後、レオメーター (HAKE 社製、RheoStress 6000) を用いて粘度を測定した。なお、せん断速度については、下記の条件で変化させた。

測定温度: 23℃

測定治具: コーンプレート (直径 40 mm、角度 1°)

せん断速度: 0.001 ~ 1000 sec^{-1}

データ点数: 100 点

データ分布: Log 間隔

測定時間: 5 分

[0091] (T_I 値の算出)

粘度をレオメーターにより測定し、せん断速度 1 sec^{-1} の条件で測定した粘度の値 (η_1) を、せん断速度 1,000 sec^{-1} の条件で測定した粘度

の値 (η_2) で除して得られる値を、チキソトロピックインデックス値 (TI 値) とした。

すなわち、TI 値は下記式で定義した。

$$\text{TI 値} = \eta_1 / \eta_2$$

η_1 : せん断速度 1 s e c^{-1} の条件で測定した粘度

η_2 : せん断速度 $1,000 \text{ s e c}^{-1}$ の条件で測定した粘度

[0092] (モデル圧送用先行剤の作製)

(実施例 1-1)

多孔質炭酸カルシウム 100 質量部、水 200 質量部を混合し、そこへ繊維状セルロース分散液 1-1 を固形分として 0.015 質量部添加し、よく混合し、モデル圧送用先行剤を作製した。

[0093] (実施例 1-2 ~ 1-10)

繊維状セルロース分散液 1-1 の代わりに、上記製造例 1-2 ~ 1-10 により得られた繊維状セルロース分散液 1-2 ~ 1-10 をそれぞれ使用した以外は、実施例 1-1 と同様にして、モデル圧送用先行剤を作製した。

[0094] (比較例 1-1)

繊維状セルロース分散液 1-1 の代わりに、繊維状セルロース分散液 1-11 ((株)スギノマシン製、IMa-10002) を使用した以外は、実施例 1-1 と同様にして、モデル圧送用先行剤を作製した。

[0095] (比較例 1-2)

グアーガム (東京化成工業 (株) 製) を使用した以外は、実施例 1-1 と同様にして、モデル圧送用先行剤を作製した。

[0096] (参考例 1-1)

繊維状セルロース分散液 1-1 の代わりに、水を使用した以外は実施例 1-1 と同様にして、モデル圧送用先行剤を作製した。

[0097] <評価方法>

(分散安定性評価)

実施例 1-1 ~ 1-10、比較例 1-1 および 1-2、並びに参考例 1-

1 のモデル圧送用先行剤を固形分濃度 1 % となるようにイオン交換水で希釈し、10 mL スクリューバイアル瓶（アズワン（株）製）に分取して 5 分間静置した。バイアル瓶底面から液面までの距離は 3 cm とした。以下の評価基準で分散安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

A：分離することなく、良好な分散安定性を示す

B：若干の分離はあるものの、使用上問題ない分散安定性を示す

C：著しい分離が見られ、使用できない

また、実施例 1-1 および比較例 1-1 について、スクリュー瓶内の液面と分離によって生じる水との界面の間の距離を計測した。結果を表 2 に示す。

。

[0098] [表1]

表1

		繊維状セルロース					実施例										比較例		参考 例 1-1
		イオン 性基	導用量 (mmol/g)	重合度 (-)	粘度 (mPa・s)	TI値 (-)	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-1	1-2	
繊維状 セル ロース (質量 部)	1-1	リン酸	1.45	680	21,500	92	0.015												
	1-2	リン酸	1.45	590	29,000	255		0.015											
	1-3	リン酸	1.45	499	18,000	261			0.015										
	1-4	リン酸	1.45	459	10,000	160				0.015									
	1-5	リン酸	2.00	625	28,100	161					0.015								
	1-6	リン酸	2.00	536	31,400	328						0.015							
	1-7	リン酸	2.00	482	14,100	261							0.015						
	1-8	リン酸	2.00	444	8,000	183								0.015					
	1-9	亜リン酸	1.80	430	10,000	252									0.015				
	1-10	カルボキシ	1.80	336	11,000	158										0.015			
	1-11	-	0	-	436	24											0.015		
グアーガム(質量部)			-		300	20												0.015	
炭酸カルシウム(質量部)							100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水(質量部)							200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
評価	分散安定性						A	B	A	A	B	B	A	A	B	B	C	C	C

[0099]

[表2]

表2

		液面と境界面との距離(mm)	
		実施例1-1	比較例1-1
静置時間(分)	0	0	0
	5	0	6
	30	2	15
	60	2	15
	90	3	15

[0100] [結果]

表1に示すように、実施例1-1、1-3、1-4、1-7、1-8のモデル圧送用先行剤の希釈液では経時に伴う炭酸カルシウムの分離が見られず、良好な分散安定性を示した。また、実施例1-2、1-5、1-6、1-9、1-10では、若干の分離はあるものの、使用上問題ない分散安定性を示した。一方、比較例および参考例では、著しい分離が見られた。

また、表2に示すように、スクリー瓶内の液面と分離によって生じる水との境界面の間の距離は、比較例1-1に比べて実施例1-1で顕著に少なく、長時間静置しても分離を抑制して、高い分散安定性を示することが示された。

上記の結果から、イオン性基で置換された微細繊維状変性セルロースを含有する繊維状セルロースを添加した圧送用先行剤では、炭酸カルシウムの分散安定性が向上することが示された。

[0101] (圧送性評価)

50 mL ディスポシリンジ(テルモ(株)製)に実施例1-1、比較例1-1および1-2、並びに参考例1-1のモデル圧送用先行剤を10g詰め、全量の押出に要した時間を計測した。このときの押出圧力は約0.1 kPaであった。結果を表3に示す。

[0102]

[表3]

表3

	実施例1－1	比較例1－1	比較例1－2	参考例1－1
所要時間(秒)	32	71	64	>120

[0103] [結果]

実施例1－1は所要時間が30秒程度とスムーズに押出せたことを示しており、微粒子の分散安定化に効果的に作用していることが示唆された。一方、比較例1－1および1－2、並びに参考例1－1では、実施例1－1の2倍以上の押出時間が必要であった。

本発明の繊維状セルロースを含有する圧送用先行剤では、分散安定性に優れるとともに、圧送時にはより低い圧力で圧送可能であることが示された。

[0104] 各実施例および比較例で使用した変性CNF、未変性CNFおよびパルプ繊維は以下のとおりである。

[製造例2－1：リン酸基導入パルプ分散液の作製]

(リン酸基導入パルプの作製)

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分93質量％、坪量208g/m²シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700mL）を使用した。この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム45質量部、尿素120質量部、水150質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを165℃の熱風乾燥機で200秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸基導入パルプ（以下、「リン酸化パルプ」ともいう）を得た。次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ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に攪拌した後、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。

次いで、洗浄後のリン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 以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン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酸化パルプを得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

これにより得られたリン酸化パルプに対し FT-IR を用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 1230cm^{-1} 付近にリン酸基に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は、 1.45mmol/g だった。また、得られたリン酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

得られたパルプを、固形分濃度が2質量%となるように希釈したものを使用した。また、パルプ繊維の繊維幅をカヤーニ繊維長測定機（カヤーニオートメーション社製、FS-200）を用いて測定したところ、 $30\mu\text{m}$ であった。

[0105] [製造例2-2：リン酸基を有する微細繊維状変性セルロース分散液の作製]

（リン酸基導入パルプの作製）

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 $208\text{g}/\text{m}^2$ シート状、離解して JIS P 8121 に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が 700mL ）を使用した。この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水

溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム 45 質量部、尿素 120 質量部、水 150 質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを 165℃の熱風乾燥機で 200 秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸基導入パルプ（リン酸化パルプ）を得た。次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ 100 g（絶乾質量）に対して 10 L 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。洗浄後のリン酸化パルプに対して、さらに上記リン酸化処理、上記洗浄処理をこの順に 1 回ずつ行った。

次いで、洗浄後のリン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、洗浄後のリン酸化パルプを 10 L のイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pH が 12 以上 13 以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン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酸化パルプを得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

これにより得られたリン酸化パルプに対し 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、1230 cm^{-1} 付近にリン酸基に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、得られたリン酸化パルプを供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の 2 箇所的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。

[0106]（繊維状セルロース分散液の作製）

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量% のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマ

シン製、スターバースト)で200 MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状変性セルロースを含む変性CNF分散液2-1を得た。X線回折により、この微細繊維状変性セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状変性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、3~5 nmであった。

なお、後述する測定方法で測定される微細繊維状変性セルロースのリン酸基量(第1解離量)は2.00 mmol/g、重合度は444であった。

[0107] (製造例2-3: 亜リン酸基を有する微細繊維状変性セルロース分散液の作製)

(亜リン酸基導入パルプの作製)

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

次いで、得られた亜リン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、亜リン酸化パルプ100 g(絶乾質量)に対して10 L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に攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。濾液の電気伝導度が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

次いで、洗浄後の亜リン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、洗浄後の亜リン酸化パルプを10 Lのイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら1 N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以下の亜リン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該亜リン酸化パルプスラリーを脱水して、中和処理が施された亜リン酸化パルプを得た。次いで、中和処理後の亜リン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

これにより得られた亜リン酸化パルプに対し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、1210 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、パルプ

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。

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

[0108] （微細繊維状変性セルロース分散液の作製）

得られた亜リン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状変性セルロースを含む繊維状セルロース分散液を得た。X線回折により、この微細繊維状変性セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状変性セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5nmであった。

なお、後述する測定方法で測定される繊維状セルロースの亜リン酸基量（第1解離酸量）は1.80mmol/g、重合度は430であった。

[0109] [製造例2-4：カルボキシ基を有する微細繊維状変性セルロース分散液の作製]

（カルボキシ基導入パルプの作製）

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分93質量%、坪量208g/m²シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700mL）を使用した。この原料パルプに対してTEMPO酸化処理を次のようにして行った。

まず、乾燥質量100質量部相当の上記原料パルプと、TEMPO（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）1.6質量部と、臭化ナトリウム10質量部とを、水10,000質量部に分散させた。次いで、13質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0gのパルプに対して10mmolになるように加えて反応を開始した。反応中は0.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10以上10.5以下に保ち、pHに

変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

次いで、得られたカルボキシ基導入パルプ（以下、「TEMPO酸化パルプ」ともいう）に対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、TEMPO酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、5,000質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。濾液の電気伝導度が $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

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

[0110]（繊維状セルロース分散液の作製）

得られたTEMPO酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状変性セルロースを含む繊維状セルロース分散液2-10を得た。

なお、後述する測定方法で測定される繊維状セルロースのカルボキシ基量は $1.80\text{mmol}/\text{g}$ 、重合度は336であった。

[0111] [製造例2-5：微細繊維状未変性セルロース分散液の製造]

針葉樹晒クラフトパルプ（王子製紙（株）製、固形分93質量%、針葉樹クラフトパルプ、坪量 $208\text{g}/\text{m}^2$ シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700mL）にイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて20回処理し、微細繊維状セルロース含有分散液を得た。なお、この分散液に含まれる微細繊維状セルロースの数平均繊維幅は1000nm以下であった。

[0112] [製造例2-6：未変性パルプ繊維2-1分散液の調製]

針葉樹クラフトパルプ（王子製紙（株）製、固形分 93 質量%、坪量 208 g/m²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）を固形分濃度が 2 質量%となるように希釈したものを使用した。また、パルプ繊維の繊維幅をカヤーニ繊維長測定機（カヤーニオートメーション社製、FS-200）を用いて測定したところ、30 μm であった。

[0113] [製造例 2-7：未変性パルプ繊維 2-2 分散液の調製]

針葉樹クラフトパルプ（王子製紙（株）製、固形分 93 質量%、坪量 208 g/m²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）をダブルディスクリファイナーにて変則フリーネスが 100 mL になるまで叩解し、固形分濃度が 2 質量%のパルプ分散液を得た。また、パルプ繊維の繊維幅をカヤーニ繊維長測定機（カヤーニオートメーション社製、FS-200）を用いて測定したところ、15 μm であった。

[0114] <測定方法>

（繊維状セルロース分散液のリンオキソ酸基量の測定）

微細繊維状セルロースのイオン性基量は、対象となる変性 CNF を含む微細繊維状変性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変性 CNF 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、上記変性 CNF 含有スラリーに、体積で 1/10 の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット 1024；オルガノ（株）、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 μm 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変性 CNF 含有スラリーに、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を 5 秒に 10 μL 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）で除した値をリンオキソ酸基量（第1解離酸量）（mmol/g）とした。

なお、リンオキソ酸化パルプについては、リン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製し、このスラリーを、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて6回処理して得られた分散液に対して、上述した方法と同様にアルカリを用いた滴定を行った。

[0115]（繊維状セルロース分散液のカルボキシ基量の測定）

微細繊維状セルロースのカルボキシ基量は、中和滴定法により測定した。微細繊維状セルロースのカルボキシ基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース含有分散液にイオン交換水を添加して、含有量を0.2質量%とし、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、0.2質量%の微細繊維状セルロース含有分散液に体積で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）製、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90μmのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セ

ルコース含有分散液に、0.1 Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、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。水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察すると、図4に示されるような滴定曲線が得られる。図4に示されるように、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）が極大となる点が一つ観測される。この増分の極大点を第1終点と呼ぶ。ここで、図4における滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼ぶ。第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象の微細繊維状セルロース含有分散液中の固形分（g）で除すことで、カルボキシ基の導入量（mmol/g）を算出した。

なお、上述のカルボキシ基導入量（mmol/g）は、カルボキシ基の対イオンが水素イオン（H⁺）であるときの繊維状セルロースの質量1 gあたりの置換基量（以降、カルボキシ基量（酸型）と呼ぶ）を示している。

[0116] （繊維状セルロースの重合度の測定）

繊維状セルロースの重合度は、Tappi T230に従い測定した。すなわち、測定対象の繊維状セルロースを分散媒に分散させて測定した粘度度（ η_1 とする）、および分散媒体のみで測定したブランク粘度（ η_0 とする）を測定したのち、比粘度（ η_{sp} ）、固有粘度（ $[\eta]$ ）を下記式に従って測定した。

$$\eta_{sp} = (\eta_1 / \eta_0) - 1$$

$$[\eta] = \eta_{sp} / (c (1 + 0.28 \times \eta_{sp}))$$

ここで、式中のcは、粘度測定時の繊維状セルロースの濃度を示す。

さらに、下記式から繊維状セルロースの重合度（DP）を算出した。

$$DP = 1.75 \times [\eta]$$

この重合度は粘度法によって測定された平均重合度であることから、「粘度平均重合度」と称されることもある。

[0117] (繊維状セルロースの分散液の粘度の測定)

繊維状セルロースの分散液の粘度は、次のように測定した。まず、繊維状セルロースを固形分濃度が0.4%となるようにイオン交換水により希釈した後に、ディスペンサーにて1,500rpmで5分間攪拌した。次いで、これにより得られた分散液の粘度をB型粘度計(BLOCKFIELD社製、アナログ粘度計TLVT)を用いて測定した。測定条件は、回転速度3rpmとし、測定開始から3分後の粘度値を当該分散液の粘度とした。また、測定対象の分散液は測定前に23℃、相対湿度50%の環境下に24時間静置した。測定時の分散液の液温は23℃であった。

[0118] (モデル圧送用先行剤の作製)

(実施例2-1)

多孔質炭酸カルシウム100質量部、水200質量部を混合し、そこへ変性CNFおよびパルプ繊維を含有する本発明の繊維状セルロースを、固形分が表4に示す添加量となるように添加し、よく混合し、モデル圧送用先行剤を作製した。

リン酸基を有する変性CNFとしては、製造例2-2で作製した分散液を使用した。また、パルプ繊維としては、製造例2-6で作製した未変性パルプ繊維2-1分散液を使用した。

[0119] (実施例2-2～2-7、および比較例2-1～2-5)

実施例2-1で使用した前記繊維状セルロースを、表4に示す変性CNF、未変性CNF、パルプ繊維の添加量となるように変更した以外は、実施例2-1と同様にして、モデル圧送用先行剤を作製した。

ここで、変性CNF、パルプ繊維、および未変性CNFは、以下の製造例で得られた分散液を、固形分量が各添加量となるように使用した。

- ・変性CNF(イオン性基：リン酸基)：製造例2-2
- ・変性CNF(イオン性基：亜リン酸基)：製造例2-3
- ・変性CNF(イオン性基：カルボキシ基)：製造例2-4
- ・パルプ繊維(未変性、繊維幅=30μm)：製造例2-6

- ・パルプ繊維（未変性、繊維幅＝15 μm ）：製造例2－7
- ・パルプ繊維（リン酸基導入、繊維幅＝30 μm ）：製造例2－1
- ・未変性CNF：製造例2－5

[0120]（参考例2－1）

変性CNFおよびパルプ繊維の代わりに、水を使用した以外は実施例2－1と同様にして、モデル圧送用先行剤を作製した。

[0121] ＜評価方法＞

（分散安定性評価）

実施例、比較例、および参考例のモデル圧送用先行剤を固形分濃度1％となるようにイオン交換水で希釈し、10 mLスクリーバイアル瓶（アズワン（株）製）に分取して5分間静置した。バイアル瓶底面から液面までの距離は3 cmとした。以下の評価基準で分散安定性を評価した。結果を表4に示す。

- A：全く分離することなく、良好な分散安定性を示す
- B：ほぼ分離することなく、良好な分散安定性を示す
- C：若干の分離はあるものの、使用上問題ない分散安定性を示す
- D：経時に伴う分離が認められ、使用できない
- E：著しい分離が認められ、使用できない

なお、比較例2－1～2－3、および2－5では、パルプ繊維が沈降するため、粘度の測定を行うことができなかった。また、参考例2－1については、測定を行わなかった。

また、実施例2－1、2－5、および2－6、並びに比較例2－1について、スクリー瓶内の液面と分離によって生じる水との界面の間の距離を計測した。結果を表5に示す。

[0122]

[表4-1]

表4 (1/2)

	イオン 性基	導入量 (mmol/g)	繊維幅	実施例						
				2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
変性CNF (質量部)	リン酸基	2.00	3~5nm	0.005	0.005			0.005	0.005	0.015
	亜リン酸基	1.80	3~5nm			0.005				
	カルボ キシ基	1.80	3~5nm				0.005			
パルプ 繊維 (質量部)	-	-	30 μ m	0.010		0.010	0.010			
	-	-	15 μ m		0.010					
	リン酸基	1.45	30 μ m					0.010		
未変性 CNF (質量部)	-	-	20nm						0.0100	
炭酸カルシウム(質量部)				100	100	100	100	100	100	100
水(質量部)				200	200	200	200	200	200	200
評価	分散安定性			A	A	A	B	A	A	A
	組成物の 0.4%粘度(mPa・s)			180	420	200	170	400	1,290	8,000

[0123] [表4-2]

表4 (2/2)

	イオン 性基	導入量 (mmol/g)	繊維幅	比較例					参考例 2-1
				2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	
変性CNF (質量部)	リン酸基	2.00	3~5nm						
	亜リン酸基	1.80	3~5nm						
	カルボ キシ基	1.80	3~5nm						
パルプ 繊維 (質量部)	-	-	30 μ m	0.015		0.010		0.010	
	-	-	15 μ m						
	リン酸基	1.45	30 μ m		0.015	0.005			
未変性 CNF (質量部)	-	-	20nm				0.015	0.005	
炭酸カルシウム(質量部)				100	100	100	100	100	100
水(質量部)				200	200	200	200	200	200
評価	分散安定性			E	D	D	C	D	E
	組成物の 0.4%粘度(mPa・s)			-	-	-	436	-	-

[0124] [表5]

表5

		液面と境界面との距離(mm)			
		実施例2-1	実施例2-5	実施例2-6	比較例2-1
静置 時間 (分)	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	10
	30	3	1	0	14
	60	4	1.5	1	15
	90	4	2	1.5	15

[0125] [結果]

表4に示すように、実施例2-1～2-3、2-5、2-6のモデル圧送用先行剤の希釈液では経時に伴う炭酸カルシウムの分離が見られず、良好な分散安定性を示した。また、実施例2-4でも、ほぼ分離することなく、良好な分散安定性を示した。また、実施例2-7のように、変性CNFのみを使用した場合には、良好な分散安定性を示したが、粘度が若干高く、実使用時のハンドリング性の観点では、未変性CNFまたはパルプ繊維との併用が好ましいことが示された。一方、実施例2-1～2-6に示すように、変性CNFに加え、未変性CNFおよびパルプ繊維から選択される少なくとも1つを併用することにより、十分な分散安定性を維持しつつ、繊維状セルローズ分散液の粘度を低減することができ、実使用時におけるハンドリング性が著しく向上した。一方、比較例2-1～2-3、2-5では、十分な分散安定性が得られなかった。また、未変性CNFとパルプ繊維とを併用した比較例2-4では、分散安定性は得られるものの、変性CNFを使用した実施例に比べると、経時的な分散安定性に劣るものであった。

また、表5に示すように、スクリー瓶内の液面と分離によって生じる水との境界面の間の距離は、比較例2-1に比べて実施例2-1、2-5、2-6で顕著に短く、長時間静置しても分離を抑制して、高い分散安定性を示すことが示された。

上記の結果から、変性CNFと、未変性CNFおよびパルプ繊維から選択

される少なくとも1つとを含む繊維状セルロースを添加した圧送用先行剤では、炭酸カルシウムの分散安定性が向上するとともに、該繊維状セルロース分散液の粘度が低く、実使用時のハンドリング性に優れることが示された。

[0126] (圧送性評価)

50 mL ディスポシリンジ (テルモ (株) 製) に実施例 2-1、2-5 および 2-6、比較例 2-1、および 2-2、並びに参考例 2-1 のモデル圧送用先行剤を 10 g 詰め、全量の押出に要した時間を計測した。このときの押出圧力は約 0.1 kPa であった。結果を表 6 に示す。

[0127] [表6]

表6

	実施例 2-1	実施例 2-5	実施例 2-6	比較例 2-1	比較例 2-2	参考例 2-1
所要時間(秒)	54	36	40	>120	>120	>120

[0128] [結果]

実施例 2-1、2-5、2-6 は所要時間が 60 秒以内とスムーズに押出したことを示しており、炭酸カルシウム粉末の分散安定化に効果的に作用していることが示唆された。一方、比較例 2-1 および 2-2 並びに参考例 2-1 では、120 秒以上 (実施例の 2 倍以上) の押出時間が必要であった。

本発明の変性 CNF と、パルプ繊維および未変性 CNF から選択される少なくとも1つとを含む繊維状セルロースを含有する圧送用先行剤では、分散安定性に優れるとともに、圧送時にはより低い圧力で圧送可能であり、さらに、繊維状セルロースを分散液としたときの粘度が低く、実使用時のハンドリング性にも優れることが示された。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の繊維状セルロースにより、分散安定性および圧送性に優れた、炭酸カルシウム粉末を含有するコンクリートポンプ圧送用先行剤を提供することができ、少量の使用で、配管を通してコンクリートの圧送を円滑に開始す

ることが期待される。さらに、変性CNFに加えて、パルプ繊維および未変性CNFよりなる群から選択される少なくとも1つを含有することにより、実使用時のハンドリング性により優れたコンクリートポンプ圧送先行剤を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭酸カルシウム粉末と混合してコンクリートポンプ圧送用先行剤を製造するために用いられる繊維状セルロースであって、
- 該繊維状セルロースが、イオン性基を有し、かつ繊維幅が1000 nm以下である微細繊維状変性セルロースを含む、繊維状セルロース。
- [請求項2] 前記繊維状セルロースが、さらに、繊維幅が10 μm以上であるパルプ繊維および繊維幅が1,000 nm以下であり、イオン性基を有しない微細繊維状セルロースよりなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項1に記載の繊維状セルロース。
- [請求項3] 前記繊維状セルロースが、繊維幅が10 μm以上であるパルプ繊維を含有し、前記微細繊維状変性セルロースに対する前記パルプ繊維の質量比（パルプ繊維／微細繊維状変性セルロース）が、30／70以上90／10以下である、請求項2に記載の繊維状セルロース。
- [請求項4] 前記繊維状セルロースが、前記イオン性基を有しない微細繊維状セルロースを含有し、前記微細繊維状変性セルロースに対する前記イオン性基を含有しない微細繊維状セルロースの質量比（イオン性基を含有しない微細繊維状セルロース／微細繊維状変性セルロース）が、30／70以上90／10以下である、請求項2に記載の繊維状セルロース。
- [請求項5] 前記繊維状セルロースの粘度（固形分濃度0.4％分散液、23℃）が、500 mPa・s以上である、請求項1～4のいずれかに記載の繊維状セルロース。
- [請求項6] 前記繊維状セルロースの下記式（1）で表されるチクソトロピックインデックス（TI値）が30以上である、請求項1～5のいずれかに記載の繊維状セルロース。

TI値

=（せん断速度1／sにおける粘度）／（せん断速度1000／s

における粘度) (1)

上記粘度は、23℃、固形分濃度0.4%分散液での粘度である。

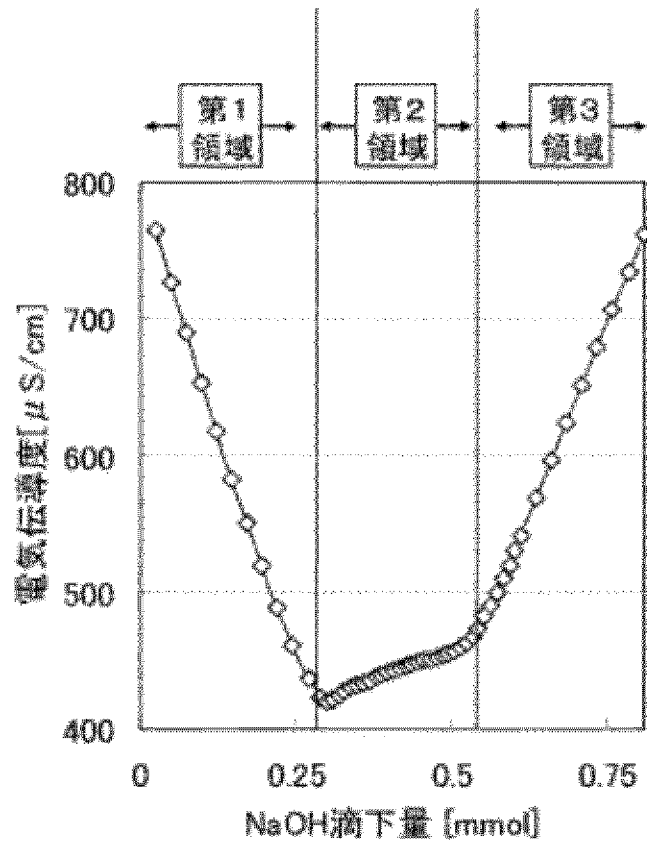
[請求項7] 前記コンクリートポンプ圧送用先行剤の固形分中の炭酸カルシウム粉末の含有量が、50質量%以上である、請求項1～6のいずれかに記載の繊維状セルロース。

[請求項8] 前記炭酸カルシウム粉末100質量部に対する繊維状セルロースの混合量が0.0001質量部以上100質量部以下である、請求項1～7のいずれかに記載の繊維状セルロース。

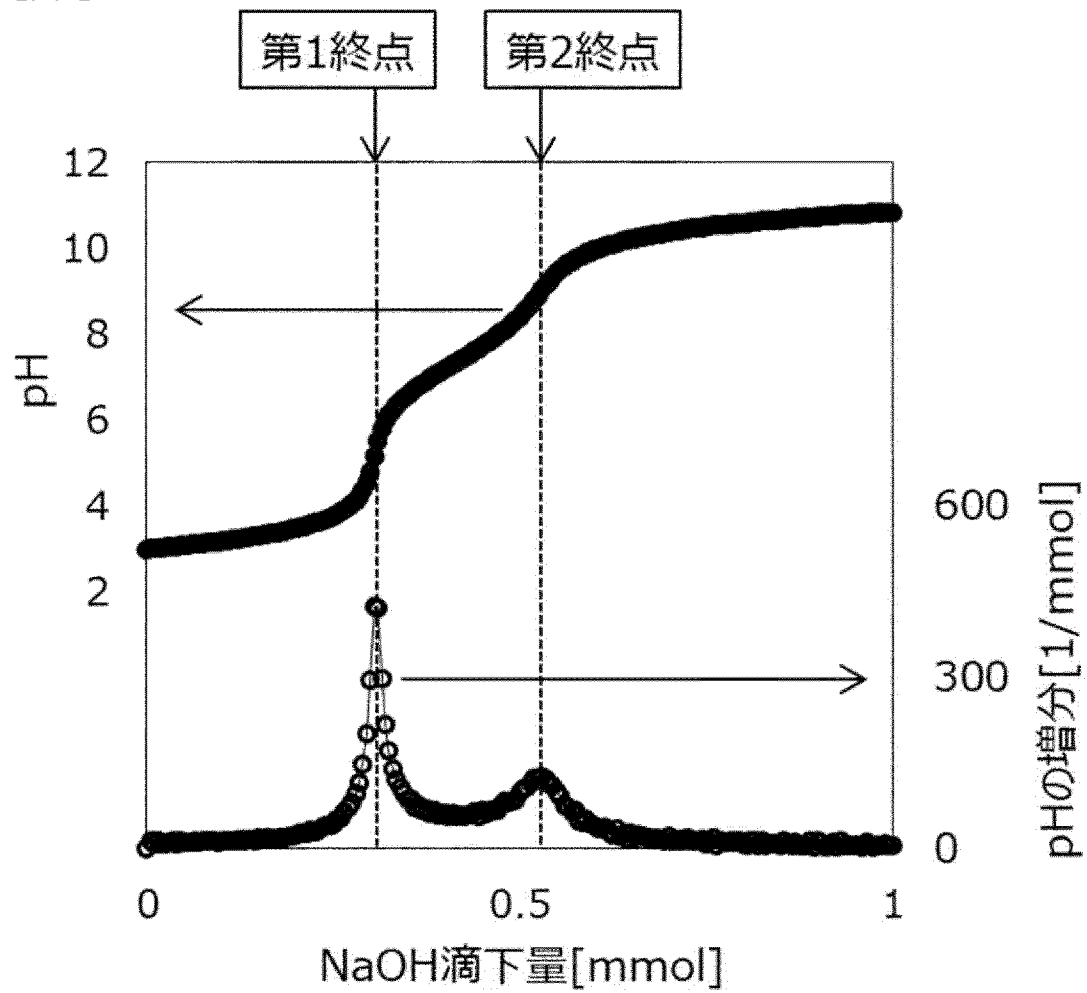
[請求項9] 前記炭酸カルシウム粉末が、多孔質炭酸カルシウム粉末を含有する、請求項1～8のいずれかに記載の繊維状セルロース。

[請求項10] さらに顔料、酸化防止剤、およびpH調整剤から選択される少なくとも1つと混合する、請求項1～9のいずれかに記載の繊維状セルロース。

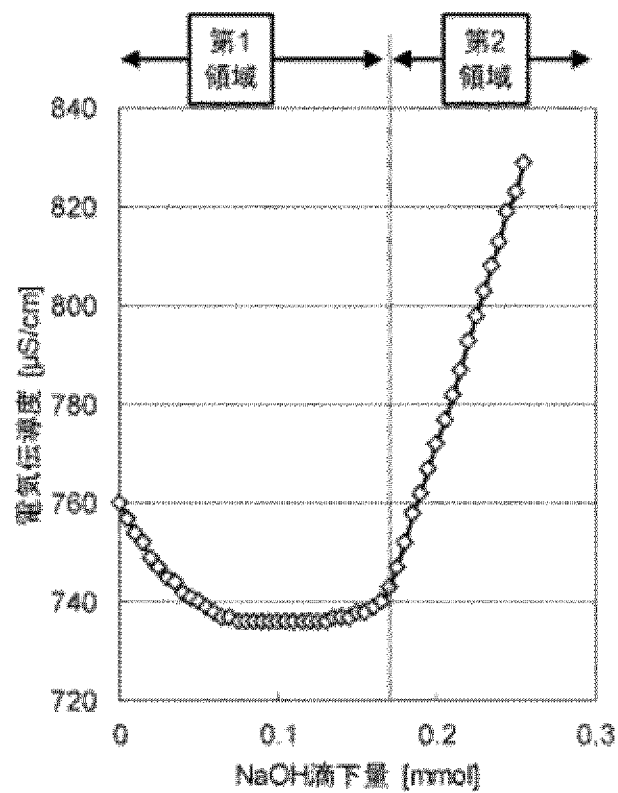
[図1]



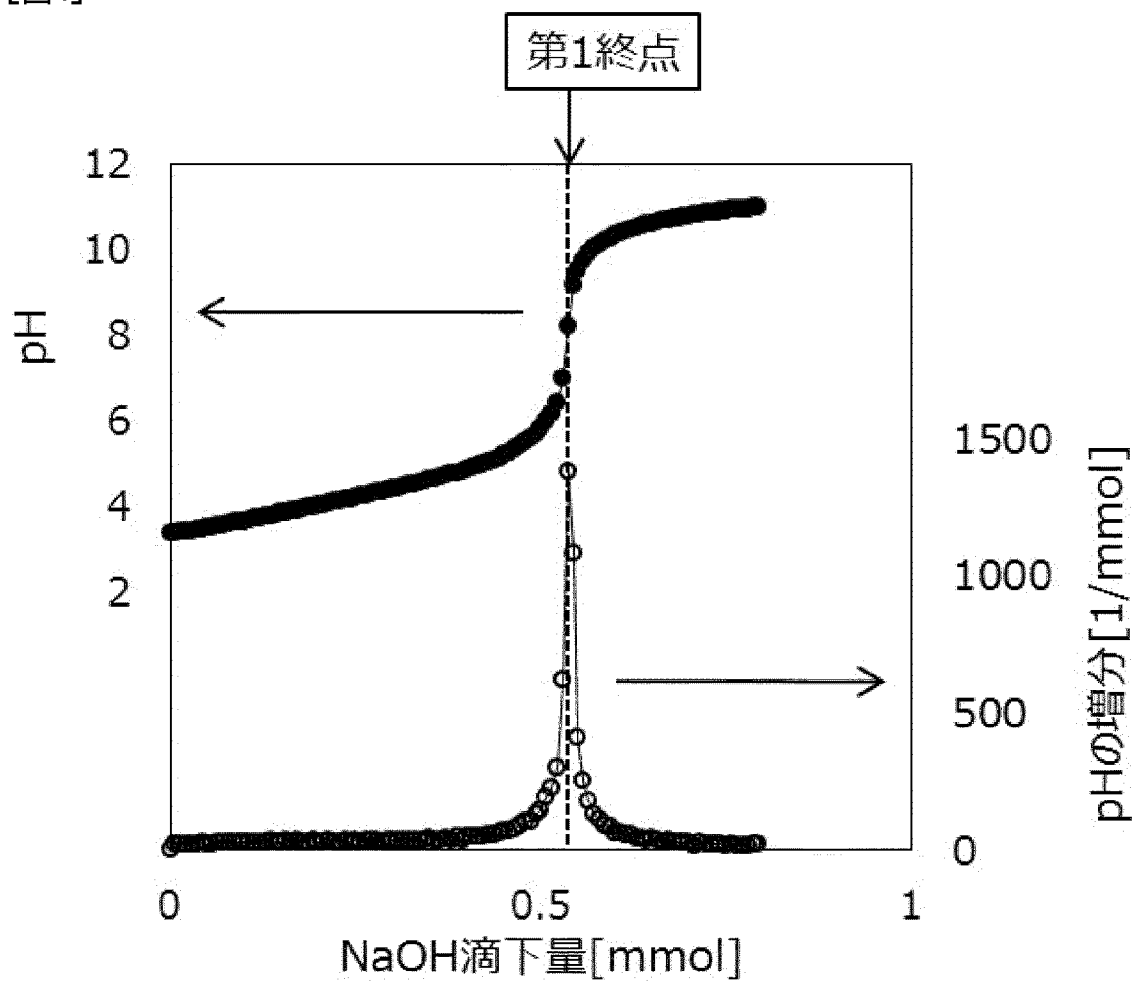
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B28C7/16 (2006.01) i, C09K3/00 (2006.01) n, D21H11/18 (2006.01) i, D21H11/20 (2006.01) i

FI: B28C7/16, D21H11/18, D21H11/20, C09K3/00 Q

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. B28C7/16, C09K3/00, D21H11/18, D21H11/20

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-34461 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 02 February 2000, entire text	1-10
A	JP 2012-96530 A (CHEMIUS JAPAN KK) 24 May 2012, entire text	1-10
A	JP 11-10630 A (AIGAMI SANGYO KK) 19 January 1999, entire text	1-10
A	JP 2017-25235 A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 02 February 2017, entire text	1-10
P, A	JP 2019-123793 A (AKE CITE CO., LTD.) 25 July 2019, entire text	1-10



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
07.02.2020

Date of mailing of the international search report
18.02.2020

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

International application No.

PCT/JP2019/047748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2019-82101 A (KAWABATA KOGYO KK) 30 May 2019, entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047748

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2000-34461 A	02.02.2000	(Family: none)	
JP 2012-96530 A	24.05.2012	(Family: none)	
JP 11-10630 A	19.01.1999	(Family: none)	
JP 2017-25235 A	02.02.2017	(Family: none)	
JP 2019-123793 A	25.07.2019	WO 2019/142726 A1 entire text	
JP 2019-82101 A	30.05.2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B28C 7/16(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)n; D21H 11/18(2006.01)i; D21H 11/20(2006.01)i FI: B28C7/16; D21H11/18; D21H11/20; C09K3/00 Q		
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）） B28C7/16; C09K3/00; D21H11/18; D21H11/20 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 1971-2020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）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-34461 A（住友精化株式会社）02.02.2000（2000-02-02） 全文	1-10
A	JP 2012-96530 A（株式会社ケミウスジャパン）24.05.2012（2012-05-24） 全文	1-10
A	JP 11-10630 A（有限会社相上産業）19.01.1999（1999-01-19） 全文	1-10
A	JP 2017-25235 A（第一工業製薬株式会社）02.02.2017（2017-02-02） 全文	1-10
P, A	JP 2019-123793 A（タケ・サイト株式会社）25.07.2019（2019-07-25） 全文	1-10
P, A	JP 2019-82101 A（有限会社川端工業）30.05.2019（2019-05-30） 全文	1-10
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 手島 理 4T 5083 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2019/047748

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2000-34461	A	02.02.2000	(ファミリーなし)	
JP	2012-96530	A	24.05.2012	(ファミリーなし)	
JP	11-10630	A	19.01.1999	(ファミリーなし)	
JP	2017-25235	A	02.02.2017	(ファミリーなし)	
JP	2019-123793	A	25.07.2019	WO 2019/142726 A1	
				全文	
JP	2019-82101	A	30.05.2019	(ファミリーなし)	