

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



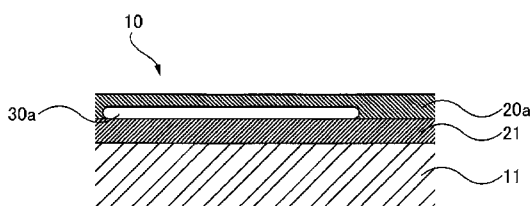
(10) 国際公開番号

WO 2021/187551 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011013
- (22) 国際出願日: 2021年3月18日(18.03.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-049772 2020年3月19日(19.03.2020) JP
特願 2020-057846 2020年3月27日(27.03.2020) JP
- (71) 出願人: 愛媛県 (EHIME PREFECTURE) [JP/JP]; 〒7908570 愛媛県松山市一番町4丁目4-2 Ehime (JP). 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: 中村 健治 (NAKAMURA, Kenji); 〒7908570 愛媛県松山市一番町4丁目4-2 Ehime (JP). 岩井 俊博 (IWAI, Toshihiro); 〒7990492 愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号 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, IT, JO, JP, 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,

(54) Title: AQUEOUS COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性塗料組成物



(57) Abstract: [Problem] The present invention provides an aqueous coating composition in which a coloring base material is unlikely to settle, even after time has passed. [Solution] Said problem is addressed by an aqueous coating composition characterized by: containing a coloring base material and cellulose nanofibers modified using an ester group of a phosphorus oxoacid; and the solids concentration of the liquid surface part being at least 90 after preparation in a polyethylene bottle and resting for 24 hours, where the solids concentration of the liquid surface part immediately after preparation in the polyethylene bottle is considered to be 100.

(57) 要約: 【課題】本発明は、時間を置いても着色基材が沈降し難い水性塗料組成物を提供する。【解決手段】この課題は、着色基材とリンオキソ酸のエステル基で変性されたセルロースナノファイバーとを含有し、ポリビンに調整した直後の液面部分の固形分濃度を100とした場合に、前記ポリビンに調製して24時間静置後の液面部分の固形分濃度が、90以上であることを特徴とする水性塗料組成物によって解決される。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：水性塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、美しい描画や心を楽しませる描画を備えた伝統工芸品、和洋食器、装飾品、インテリア小物等がある。これらの焼物素地への描画は、例えば、水性塗料組成物により行われる。水性塗料で描画された焼物素地は、釉薬をかけた後、焼成して完成品となる。

[0003] 画師が描画する際には、例えば水性塗料組成物を乳鉢に適量注ぎ、筆に含ませて描画する。この水性塗料組成物には顔料等の着色基材が含まれており、乳鉢に注がれた水性塗料組成物を放置しておく、重力によりこの着色基材が水性塗料組成物中で沈殿し、着色基材の相と水相に分離してしまう。分離した水性塗料組成物を用いて描画するとに色ムラや塗りムラが生じることがある。これらを防止するため、例えば、適当な頻度で、乳棒で水性塗料組成物を十分に掻き混ぜて均一にする作業が加わる。

[0004] 分離が生じ難い水性塗料組成物とするには、例えば、増粘剤を添加することが一つの手法として考えられる。増粘剤を添加する技術として、特許文献1がある。特許文献1では、少量で効果を発現する増粘剤（レオロジーコントロール剤）を水性塗料組成物に含ませて、所望の粘度を担保している。しかしながら、粘度が高い水性塗料組成物を筆に含ませて、焼物素地（描画対象物）に描画すると、水性塗料組成物の伸びが悪くなく、描画しづらい。

[0005] 伸びを良くするためには、水や有機溶剤で水性塗料組成物を希釈して使用することも一つの手法であるが、増粘剤の濃度が薄まり粘度が低下してしまうので、希釈した水性塗料組成物は時間が経つと分離してしまう。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-132091号公報

特許文献2：特開2019-1876号公報

特許文献3：特開2019-199671号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明が解決しようとする課題は、時間を置いても着色基材が沈降し難い水性塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 発明者は鋭意研究を重ね、リンオキソ酸によりエステル化されたセルロースナノファイバーが極めて高い分散性と、分散された状態が長時間継続するという性質を備えることに着目した。このセルロースナノファイバーを水性塗料組成物に含有することで、着色基材が長時間分散した状態が持続されることを知見した。この知見を踏まえて課題を解決した態様が次記に示すものである。

(第1の態様)

着色基材とリンオキソ酸のエステル基で変性されたセルロースナノファイバーとを含有し、

ポリビンに調整した直後の液面部分の固形分濃度を100とした場合に、前記ポリビンに調製して24時間静置後の液面部分の固形分濃度が、90以上である、

ことを特徴とする水性塗料組成物。

[0009] リンオキソ酸のエステル基で変性されたセルロースナノファイバーは優れた粘度を有し、それゆえ、沈降せず分散状態が維持される。また、着色基材はセルロースナノファイバーに付着したり、セルロースナノファイバー相互で形成される隙間に留まったりして分散した状態が維持される。よって、本態様の水性塗料組成物は、着色基材が長時間沈降しない状態が維持されるものとなる。

[0010] (第2の態様)

前記セルロースナノファイバーが2～4質量%含まれ、

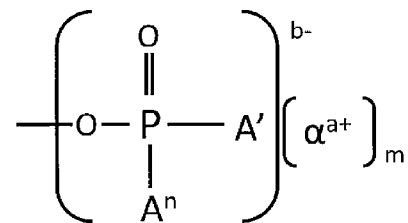
前記セルロースナノファイバーは、化学パルプを解繊して得られたセルロースナノファイバーを有するものであり、

前記化学パルプを解繊した得られたセルロースナノファイバーは、セルロース繊維のヒドロキシ基の一部が、下記構造式(1)に示す官能基で置換されてリンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバー(A)を有する、

第1の態様の水性塗料組成物。

[構造式(1)]

[化1]



構造式(1)において、a, b, m, nは自然数である。

A₁, A₂, ..., A_n及びA'のうち少なくとも1つはOであり、残りはR, OR, NHR、及び、なしのいずれかである。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、芳香族基、及びこれらの誘導基のいずれかである。αは有機物又は無機物からなる陽イオンである。

[0011] セルロースナノファイバーは、例えば、機械パルプや化学パルプを解繊して得ることができる。その中でも化学パルプは、リグニン含有量が少なく、純度が相対的に高いため、解繊が容易であることを発明者は知見している。純度が高いと、解繊したときに繊維径及び繊維長の分散が小さい、すなわち繊維径及び繊維長のばらつきが小さいセルロースナノファイバーとなる。織

維径及び繊維長のばらつきが小さいセルロースナノファイバーは水性塗料組成物中への分散性に優れるので、定着性が良く垂れにくく、かつ伸びのよい水性塗料組成物となる。また、セルロースナノファイバー（A）は相対的に高い粘度を有するので、分散した状態が維持され、沈降しにくい。よって、着色基材も、長時間、沈降せず安定的に分散した状態が維持される。

[0012] （第3の態様）

前記セルロース繊維のヒドロキシ基の一部が、カルバメート基で置換されて、カルバメートが導入されている、

第2の態様に記載の水性塗料組成物。

[0013] 本態様のセルロースナノファイバーは、リンオキソ酸のエステルが導入されたものとカルバメートが導入されたものを含む。リンオキソ酸のエステルとカルバメートの相互作用により水性塗料組成物のせん断力が大きくなり粘度が向上する。高い粘度により、水性塗料組成物に分散したセルロースナノファイバーが沈降しづらくなり、長時間、優れた分散性が維持される。

[0014] （第4の態様）

前記セルロースナノファイバー（A）は、セルロース繊維のヒドロキシ基のうち2箇所以上、前記構造式（1）に示す官能基で置換されてリンオキソ酸のエステルが導入されたものである、

第2の態様の水性塗料組成物。

[0015] リンオキソ酸のエステル基は極性を有するので、水素結合が容易に起こると推測される。水素結合した状態では、セルロースナノファイバーは、自由な移動が抑制され、沈降しにくくなる。本態様ではリンオキソ酸のエステルが2箇所以上導入されているので、水素結合が起こる部位が相対的に多く、セルロースナノファイバーの自由な移動がより抑制される。

[0016] （第5の態様）

レーザー回折法により測定される擬似粒度分布において体積基準での累積50%径（D50）と累積90%径（D90）の比（D50/D90）が0.50～1である、

第1の態様の水性塗料組成物。

[0017] 比(D50/D90)が1に近いほど、水性塗料組成物に含まれる固形分全体の擬似粒度のばらつきが少なく、固形分全体の擬似粒度が揃っていると見える。固形分全体の擬似粒度が揃っているほど、固形分が長時間、分散した状態が維持される。

発明の効果

[0018] 本発明によると、時間を置いても着色基材が沈降し難い水性塗料組成物となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]素地とこの素地を覆う釉薬層と描画の説明図である。

[図2]製造手順を例示した図である。

[図3]製造手順を例示した図である。

[図4]粒度分布を表した図である。

[図5]沈降の具合に関する試験の結果を表した図である。

[図6]沈降の具合に関する試験の結果を表した図である。

[図7]沈降の具合に関する試験の結果を表した図である。

[図8]沈降の具合に関する試験の結果を表した図である。

[図9]沈降の具合に関する試験の結果を表した図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明を実施するための形態を次記に説明する。なお、本実施の形態は本発明の一例である。本発明の範囲は、本実施の形態の範囲に限定されない。

[0021] 本実施形態の水性塗料組成物は、着色基材とセルロースナノファイバーとを有し、前記セルロースナノファイバーはリンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバー(A)を有し、レーザー回折法により測定される擬似粒度分布曲線において単一のピークを有するものである。以下各組成物について詳述する。

[0022] (着色基材)

着色基材は、焼物素地を着色する物質であり、基材の種類により様々な色

を呈するものである。焼物素地に水性塗料組成物で絵付けをする方法として、上絵付けと下絵付けがある。下絵付けとは、絵付けを施釉前に行うものであり、一例に次記の手法で行うことができる。素焼された焼物素地に着色基材を含む水性塗料組成物等で絵柄を描画し、その後釉薬をかけ焼成する。下絵付けは、複数回焼成をしてもよいが、二次焼成を行わない場合は、手間がかからず製造コストが安価なものとなる。一部の顔料等の着色基材は釉薬に溶け込むなど釉薬と反応する。この反応により、描画がにじんだり、ぼやけたりすることがある。釉薬に対して難反応性の顔料である、金属塩化物や硝酸化合物の着色基材を用いることで、上記反応が抑制され、にじみやぼやけを避けることができる。なお、意図的に描画をにじませたりぼやかしたりする場合もある。

[0023] 上絵付けは、一例に次記の手法で行うことができる。まず、素焼された焼物素地に釉薬をかけ、高温焼成し、釉薬層を形成させる。この釉薬層が形成された焼物素地を釉薬層成形体という。この釉薬成形体の表面に、筆等で水性塗料組成物を使用して絵柄を描画する。次に描画された焼物素地を低温焼成する。低温で焼成する場合には、着色基材として、着色顔料を用いることが好ましい。この顔料の色としては、様々な色、例えば赤色、青色、黄色、その他の色や、金彩を用いることができる。

[0024] 着色基材には、上記で示した着色顔料のほかに、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ複合体に金属酸化物を固溶させたもの、又はこれらの複合化合物を固溶させたものを含めることができる。この金属酸化物としては、特に限定されないが、酸化コバルト、酸化鉄、酸化銅、酸化マンガン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化スズ等を例示できる。また、着色基材には、ジルコニウム、ケイ素、プラセオジウム、バナジウム、チタン、アンチモン、亜鉛、マンガン、コバルト、ニッケル、アルミニウム、銅、鉛、カドミウム又はその化合物、クロム又はその化合物（例えば、オキサイド・オブ・クロミウム、ビリジアン、コバルトターコイズ）を例示できる。また、着色基材には、セラミック顔料を含めることができる。

[0025] セラミック顔料は、耐熱性、対候性、耐薬品性に優れ、主に酸化物や複合酸化物、ケイ酸塩等からなるものがある。しかしながら、これらに限られるものではない。セラミック顔料としては、スピネル系の固溶体やアンチモンズグレーやジルコングレー、プラセオジム黄、バナジウムズ黄（ $Sn-V$ 系及び $Sn-Ti-V$ 系等がある）、バナジウムジルコニウム黄、ピーコック、ビクトリアグリーン、クロムグリーン（ $Al-Cr$ 系）、紺青、海碧、 $Co-Zn-Si$ 系、 $Co-Si$ 系、バナジウムジルコニウム青、クロムズライラック、ライラック、クロムズピンク、陶試紅、サーモンピンク、クロムアルミナピンク、ファイアーレッドを例示することができる。

[0026] 本形態による着色基材の平均粒子径は、例えば、 $1\mu m\sim 20\mu m$ 、好ましくは、 $5\mu m\sim 10\mu m$ とするとよい。 $20\mu m$ を超えると、水性塗料組成物を薄く塗った場合に描画部分に着色基材による凹凸が発生し、見た目の色合いが均一にならないことがある。また、 $1\mu m$ 未満だと、水性塗料組成物における着色基材の分散性が不十分となる場合があり、塗りムラの原因となる。また、着色基材がセルロースナノファイバーを介して適度に水性塗料組成物中に分散されたものとするためには、着色基材の粒子径分布とセルロースナノファイバーの擬似粒度分布が近似している方がよい。当該範囲 $1\mu m\sim 20\mu m$ を上回ったり、下回ったりすると、セルロースナノファイバーの径とのズレが大きくなり、分散性が良くなり、水性塗料組成物が二相に分離し易くなる。

[0027] なお、焼物素地の、特に表面の主成分がケイ酸やケイ酸化合物（例えば、ガラスその他の固溶体）である場合は、上記、釉薬層成形体の製造を省略して、この焼物素地に筆等で水性塗料組成物を使用して絵柄を描画してもよい。この場合、描画された後の焼物素地を低温焼成する。

[0028] （セルロースナノファイバー）

セルロースナノファイバーは、セルロース繊維の水素結合点を増やし、もって成形体の強度を向上する役割を有する。セルロースナノファイバーは、原料パルプを解繊（微細化）することで得ることができ、化学処理、機械処

理等公知の処理手法で製造することができる。

- [0029] セルロースナノファイバーの原料パルプとしては、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・綿・麻・じん皮繊維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）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。なお、以上の各種原料は、例えば、セルロース系パウダーなどと言われる粉砕物の状態等であってもよい。
- [0030] ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、木材パルプを使用するのが好ましい。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）、サルファイトパルプ（SP）、溶解パルプ等（DP）等の化学パルプ、機械パルプ（TMP）の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。
- [0031] 機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ（SGP）、加圧ストーングランドパルプ（PGW）、リファイナーグランドパルプ（RGP）、ケミグランドパルプ（CGP）、サーモグランドパルプ（TGP）、グランドパルプ（GP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）、リファイナーメカニカルパルプ（RMP）、晒サーモメカニカルパルプ（BTMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。
- [0032] セルロースナノファイバーの解繊に先立っては、化学的手法によって前処理することもできる。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）、TEMPO触媒による酸化（酸化処理）、リン酸エステル化（化学的処理）等を例示することができる。
- [0033] 解繊に先立って酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、保水度を比較的低くでき、かつ均質性を高くすることができる。この点、セルロースナノファイバーの保水度が高過ぎると、水性塗料組成物がよく伸びにくくなる。これ

はおそらく、水性塗料組成物が水分を多く含むため、水分子相互の水素結合により水分子が凝集して液滴化しやすくなることによるものと推測される。

[0034] 原料パルプを酵素処理や酸処理、酸化処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの非晶領域が分解され、結果、微細化処理のエネルギーを低減することができ、セルロース繊維の均一性や分散性を向上することができる。セルロース繊維の分散性は、例えば、成形体の均質性向上に資する。ただし、前処理は、セルロースナノファイバーのアスペクト比を低下させるため、過度の前処理は避けるのが好ましい。

[0035] 特に、機械パルプを解繊して得たセルロースナノファイバーを有する水性塗料組成物で描画対象物（例えば、焼物素地が釉薬層で覆われた釉薬層成形素地や、焼物素地）に描画すると、この水性塗料組成物は伸びがよく、描画対象物への密着性が良く、塗りムラが発生しづらいものとなる。従来の水性塗料組成物には、粘度を高め、密着性を良くするため、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤を組成に加えたものがある。カルボキシメチルセルロースは水性塗料組成物の粘度を高めるが、釉薬を塗布した際に水溶性のため溶出し、焼成後のひび割れの原因となる。

[0036] セルロースナノファイバーは、水や有機溶剤等の液体に混入させ、分散させて分散液とすることができる。

[0037] 描画時における水性塗料組成物の密着性や伸びの観点からは、機械パルプを使用するのが好ましく、着色基材の本来の色あいを発揮させるには晒機械パルプを使用するのがより好ましく、BTMPを使用するのが特に好ましい。描画するときの水性塗料組成物の密着性がよい。描画するときの水性塗料組成物の密着性がよいと、乾燥後に水性塗料組成物が被塗布物から剥がれにくくなり、描画作業を効率的に行い易くなる。

[0038] 水性塗料組成物中に含まれるセルロースナノファイバーは、機械パルプを解繊して得たものや化学パルプを解繊して得たものを好適に用いることができる。特に化学パルプとしては、セルロース繊維にリンオキソ酸類及びリンオキソ酸金属塩類の少なくともいずれか一方を含む添加物を添加して、セル

ローズ繊維のヒドロキシ基の一部がリンオキソ酸でエステル化されたパルプを解繊して得たものや、セルローズ繊維のヒドロキシ基の一部がカルバメート基で置換されてカルバメートが導入されたパルプを解繊して得たもの、セルローズ繊維のヒドロキシ基の一部がリンオキソ酸でエステル化され、かつ他のヒドロキシ基の一部がカルバメート基で置換されてカルバメートが導入されたパルプを解繊して得たものを用いてもよい。

[0039] これらのセルローズナノファイバーは、水性塗料組成物に固形分基準で2～4質量%、好ましくは3～4質量%含まれるとよい。4質量%を超えると、セルローズナノファイバーの濃度が高く、セルローズナノファイバー間の相互作用が強く働き、高粘度となり、水性塗料組成物の伸びが不十分となる。2質量%を下回ると、長時間沈降しにくいものの、描画したときに描画部分から水性塗料組成物が外側に垂れてしまう懸念がある。

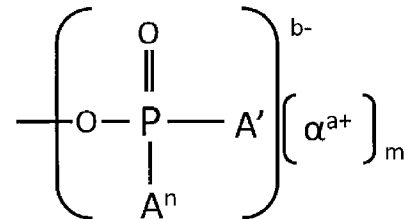
[0040] 化学パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーからなる分散液と、機械パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーからなる分散液を比較すると化学パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーからなる分散液の方が粘性が高いことを発明者は知見している。化学パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーと機械パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーとの比率（質量比）を調整することで、粘度が相対的に高い水性塗料組成物とすることができる。

[0041] 水性塗料組成物が機械パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーと化学パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーを含む場合、機械パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーと化学パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーとの質量比が1～9：1、特に1～3：1である態様は好ましい。質量比が9：1を上回ると、機械パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーを相対的に多く用いることになるため、コストがかかる。質量比が1：1を下回ると、描画部分から水性塗料組成物が外側に垂れにくくなるが、機械パルプを解繊して得たセルローズナノファイバーの濃度が低いので、このセルローズナノファイバーが備える分散性の効果が弱まる

。[0042] 解繊に先立ってリンオキソ酸によるエステル化（化学的処理）を施すと、繊維原料を微細化でき、製造されるセルロースナノファイバーは、アスペクト比が大きく強度に優れ、光透過度及び粘度が高いものとなる。リンオキソ酸によるエステル化は、特許文献3（特開2019-199671号公報）に掲げる手法で行うことができる。リンオキソ酸によりエステル化されたセルロースナノファイバー（A）の一例を次記に示す。セルロース繊維のヒドロキシ基の一部が、下記構造式（1）に示す官能基で置換されてリンオキソ酸でエステル化されており、構造式（1）に示す官能基の導入量が、セルロース繊維1gあたり2mmolを超えるセルロースナノファイバーを例示できる。当該官能基の導入量の上限はセルロース繊維1gあたり3.4mmolである。この上限を超えると、セルロースナノファイバーが水に溶けやすくなるおそれがある。

〔構造式（1）〕

[化1]



構造式（1）において、a, b, m, nは自然数である。

A1, A2, …, AnおよびA'のうち少なくとも1つはOであり、残りはR、OR、NHR、及び、なしのいずれかである。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、芳香族基、及びこれらの誘導基のいずれかである。αは有機物又は無機物からなる陽イオンである。

- [0043] また、前記セルロースナノファイバー（A）は、セルロース繊維のヒドロキシ基のうち2箇所以上、前記構造式（1）に示す官能基で置換されてリンオキソ酸のエステルが導入されたものであってもよい。水素結合等によるセルロースナノファイバーの相互作用により、粘度が向上する。
- [0044] セルロース繊維は、 β -グルコースを一構成単位として、 β -グルコースが複数重合した構造を形成している。重合された一つのセルロース繊維において、リンオキソ酸のエステル基は、ある特定の β -グルコースで置換され、別の β -グルコースでは置換されていなくてもよい。また、ある特定の β -グルコースにおいて複数個所に、リンオキソ酸のエステル基が置換されて導入されていてもよい。
- [0045] このリンオキソ酸によりエステル化されたセルロースナノファイバーは光透過度及び粘度が極めて高いものである。
- [0046] リンオキソ酸によるエステル化の反応は、セルロース繊維に、リンオキソ酸類及びリンオキソ酸金属塩類の少なくともいずれか一方を含む添加物（A）からなるpH3.0未満の溶液を添加し、加熱し、解繊することで進行する。
- [0047] 添加物（A）としては、例えば、リン酸、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸二水素リチウム、リン酸三リチウム、リン酸水素二リチウム、ピロリン酸リチウム、ポリリン酸リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウム、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素アンモニウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等の亜リン酸化合物等を使用することができる。これらの添加物は、それぞれを単独で

又は複数を組み合わせて使用することができる。ただし、リンオキソ酸類の一部又は全部としては、ホスホン酸類を使用するのが好ましい。ホスホン酸類を使用すると、セルロース繊維の黄変化が防止されるので、着色基材の本来の色あいを備えた水性塗料組成物となる。

[0048] リンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバーは、水性塗料組成物に固形分基準で2～4質量%、好ましくは3～4質量%含まれるとよい。4質量%を超えると、セルロースナノファイバーの濃度が高く、セルロースナノファイバー間の相互作用が強く働き、高粘度となり、水性塗料組成物の伸びが不十分となり、均一な色合いで描画することが困難なものとなる。2質量%を下回ると、長時間沈降しにくいものの、描画したときに描画部分から水性塗料組成物が外側に垂れてしまう懸念がある。

[0049] (カルバメート化)

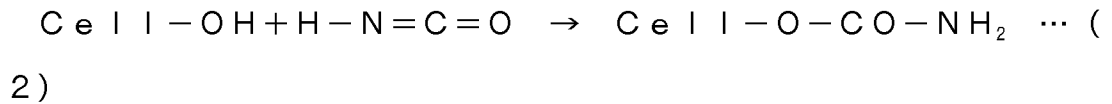
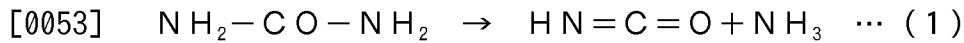
リンオキソ酸でエステル化されたセルロース繊維には、セルロース繊維のヒドロキシ基の一部がカルバメート基で置換されて、カルバメートが導入されたものを含めることもできる。

[0050] カルバメート基で置換するために用いる添加物(B)は、尿素及び尿素誘導体の少なくともいずれか一方を含む。この添加物としては、例えば、尿素、チオ尿素、ビウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素等を使用することができる。これらの尿素又は尿素誘導体は、それぞれを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、尿素を使用するのが好ましい。

[0051] 上記、添加物(B)は、加熱されると、下記の反応式(1)に示すようにイソシアン酸及びアンモニアに分解される。そして、イソシアン酸は反応性が高く、下記の反応式(2)に示すようにセルロースの水酸基及びカルバメートを形成する。したがって、セルロース繊維に添加物(B)を添加するとカルバメートの導入が進む。

[0052] 添加物(B)の添加量は、添加物(A)1molに対して、好ましくは0.01～100mol、より好ましくは0.2～20molである。添加量

が0.01mol未満であると、カルバメートの導入が進まないおそれがある。他方、添加量が100molを超えても、尿素の添加による効果が頭打ちとなるおそれがある。



なお、C e l lは、セルロース分子を指す。

[0054] リンオキソ酸によるエステルへの導入やカルバメートの導入には、特に限定されなく公知のパルプを適宜用いることができるが、針葉樹晒クラフトパルプや広葉樹晒クラフトパルプを用いるとよく、針葉樹晒クラフトパルプが好適である。針葉樹晒クラフトパルプや広葉樹晒クラフトパルプはヘミセルラーゼ系酵素により分解が容易になされ、その後の解繊処理も容易である。

[0055] ヘミセルラーゼ系酵素としては、例えば、キシランを分解する酵素であるキシラナーゼ (xylanase)、マンナンを分解する酵素であるマンナーゼ (mannase)、アラバンを分解する酵素であるアラバナーゼ (arabanase) 等を使用することができる。また、ペクチンを分解する酵素であるペクチナーゼも使用することができる。

[0056] セルロース繊維の解繊は、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、各種バクテリア等の中から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、セルロース繊維の解繊は、水流、特に高圧水流で微細化する装置・方法を使用する方が好ましい。この装置・方法によると、得られるセルロース微細繊維の寸法均一性、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、セルロース繊維を均一に微細化するのが難しく、場合によっては、一部に解れない繊維塊が残ってしまうおそれがある。

[0057] セルロース繊維の解繊に使用する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等が存在する。また、高圧水流で微細化する装置としては、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\ Nanovater（登録商標）等が存在する。また、セルロース繊維の解繊に使用する高速回転式ホモジナイザーとしては、エムテック社製のクリアミックス-11S等が存在する。

[0058] 本発明者等は、回転する砥石間で磨砕する方法と、高圧水流で微細化する方法とで、それぞれセルロース繊維を解繊し、得られた各繊維を顕微鏡観察した場合に、高圧水流で微細化する方法で得られた繊維の方が、繊維幅が均一であることを知見している。

[0059] 高圧水流による解繊は、セルロース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50 μ m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って、パルプ繊維が解繊される。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、所望の繊維幅とするために繰り返し解繊（ノズルから噴出）する必要がある。

[0060] 高圧水流によって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以上の圧力でセルロース繊維のスラリーを噴出する能力を有するホモジナイザーをいう。セルロース繊維を高圧ホモジナイザーで処理すると、セルロース繊維同士の衝突、圧力差、マイクロキャビテーションなどが作用し、セルロース繊維の解繊が効果的に生じる。したがって、解繊の処理回数を減らすことができ、セルロース微細繊維の製造効率を高めることができる。

[0061] 高圧ホモジナイザーとしては、セルロース繊維のスラリーを一直線上で対

向衝突させるものを使用するのが好ましい。具体的には、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）である。この装置においては、加圧されたセルロース繊維のスラリー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、セルロース繊維のスラリーは合流部で衝突し、衝突したセルロース繊維のスラリー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。このような対向衝突型の高圧ホモジナイザーを用いると高圧ホモジナイザーから与えられる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、より効率的にセルロース繊維を解繊することができる。

[0062] 原料パルプの解繊は、得られるセルロースナノファイバーの平均繊維径、平均繊維長、保水度、擬似粒度分布のピーク値、水性塗料組成物のB型粘度が、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。

[0063] 擬似粒度分布において体積基準での累積50%径（D50）と累積90%径（D90）の比（D50/D90）が0.5～1である水性塗料組成物の態様は、着色基材が沈降し難く、着色基材が分散した状態が維持されるので、好ましい。

[0064] セルロースナノファイバーの平均繊維径（平均繊維幅。単繊維の直径平均。）は、1～200nm、好ましくは2～100nm、さらに好ましくは3～80nm、特に好ましくは3～60nmである。平均繊維径が1nmを下回るセルロースナノファイバーは製造に高コストを要する。他方、セルロースナノファイバーの平均繊維径が200nmを上回ると、水素結合点の増加効果が得られないおそれがある。分散液中のセルロースナノファイバーはゲル化して粘度を有するが、特に、平均繊維径が100nm以下だと、ゲル化したセルロースナノファイバーは、静置粘度が相対的に高いため、沈降が抑制され、着色基材も沈降が抑制される。

[0065] セルロースナノファイバーの平均繊維径は、例えば、原料パルプの選定、

前処理、解繊等によって調整することができる。

[0066] セルロースナノファイバー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%のセルロースナノファイバーの水分散液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3,000倍~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。

[0067] セルロースナノファイバーの平均繊維長（単繊維の長さ）は、好ましくは200~1300 μm 、より好ましくは200~1000 μm 、特に好ましくは200~800 μm である。セルロースナノファイバーの平均繊維長が200 μm を下回ると、水性塗料組成物中においてセルロースナノファイバーが均一に分散しづらくなるおそれがある。分散性の低下は、垂れにくさと伸びの良さの点で不具合をもたらす原因となる。

[0068] 他方、セルロースナノファイバーの平均繊維長が1300 μm を上回ると、繊維相互が絡み易くなり、繊維と着色基材との付着度合が比較的小さいと推測され、結果、水性塗料組成物で描画する際に、掠れが発生しやすくなる。

[0069] セルロースナノファイバーの平均繊維長は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等によって調整することができる。

[0070] セルロースナノファイバーの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。

[0071] セルロースナノファイバーは、アスペクト比が100~300、好ましく

は100~250、より好ましくは100~200であるとよい。この範囲のアスペクト比を有するセルロースナノファイバーは、細長く、相互に立体的に絡み合ったり、水素結合したりして分散した状態（すなわち、三次元ネットワーク）が維持されると推測される。アスペクト比が300を上回ると、セルロースナノファイバー相互の絡みつきが多く、伸びの良くない水性塗料組成物とある。アスペクト比が100を下回ると、いわゆる、三次元ネットワーク構造が長期間維持しにくく、着色基材が短時間のうちに沈降するおそれがある。

[0072] セルロースナノファイバーの保水度は、例えば150%以上とするとよく、好ましくは200%、より好ましくは220%、さらに好ましくは250%である。セルロースナノファイバーの保水度が150%を下回ると、セルロースナノファイバーの分散性が悪化し、ひいてはセルロースナノファイバーに付着する着色基材の分散性も悪化するおそれがある。

[0073] 他方、セルロースナノファイバーの保水度は、例えば500%以下とするとよい。500%を上回ると、セルロースナノファイバー自体の保水力が高いため、水分子相互による液滴化が生じ、素地又は釉薬層において水性塗料組成物による薄膜形成がしづらくなる。

[0074] セルロースナノファイバーの保水度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等によって調整することができる。

[0075] セルロースナノファイバーの保水度は、JAPAN TAPPI No. 26 (2000) に準拠して測定した値である。

[0076] セルロースナノファイバーの擬似粒度分布における体積基準での累積50%径（以下、D50、中位径ともいう。）は、1~20 μ m、より好ましくは5~15 μ mとするとよい。中位径が上記サイズであることで、セルロースナノファイバーが水性塗料組成物に適度に分散され、水性塗料組成物による均質な描画を行うことができる。中位径が20 μ mを上回ると、セルロースナノファイバーが水性塗料組成物に均一に分散し難くなる。中位径が1 μ mを下回るセルロースナノファイバーの製造は、技術的に困難な面がある。

- [0077] 機械パルプを解繊して得たセルロースナノファイバーの擬似粒度分布の中位径と、リンオキソ酸によりエステル化されたセルロースナノファイバーの擬似粒度分布の中位径とがどちらも5～20 μm であると、セルロースナノファイバー全体としての擬似粒度がほぼ揃い、セルロースナノファイバー全体が偏り少なく分散するので、色ムラなく描画でき好ましい。
- [0078] 本実施形態の水性塗料組成物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、1種又は複数種のパルプから解繊されたセルロースナノファイバーは、繊維長及び繊維径の均一性が高く、水性塗料組成物中におけるセルロースナノファイバーの分散性が優れたものとなる。ピーク値は、ISO-13320(2009)に準拠して測定した値である。セルロースナノファイバーは、水分散状態でレーザー回折法により測定される擬似粒度分布曲線において単一のピークを有することが好ましい。このように、一つのピークを有するセルロースナノファイバーは、十分な微細化が進行しており、セルロースナノファイバーとしての良好な物性を発揮することができ、得られる水性塗料組成物による描画が均一化され好ましい。「擬似粒度分布曲線」とは、粒度分布測定装置（例えば堀場製作所の粒度分布測定装置「LA-960S」）を用いて測定される体積基準粒度分布を示す曲線を意味する。
- [0079] 擬似粒度分布曲線において単一のピークを有する構成となっている形態の水性塗料組成物は好ましい。この形態では、水性塗料組成物に含まれる固形分（具体的には、着色基材、セルロースナノファイバー）全体の粒度のばらつきが少ない。粒度のばらつきが少ないので、セルロースナノファイバーが水性塗料組成物中において偏在しにくく水性塗料組成物全体に分散し易いものとなると推測される。
- [0080] 機械パルプを解繊して得たセルロースナノファイバーとカルボキシル化セルロース微細繊維を有する水性塗料組成物では、擬似粒度分布曲線におけるピーク値が複数となる。この水性塗料組成物を調製後、長時間静置すると着色基材の相と液相が分離する。この水性塗料組成物が二相に分離する作用機

序は明らかではないが次のように推測される。カルボキシル化セルロース微細繊維、セルロース繊維の一構成単位であるグルコースのC 6位の水酸基が選択的にアルデヒド基及びカルボキシ基に変性されたものであり、グルコースの電荷に偏りが生じている。そのため、セルロース繊維間の相互作用においても偏りが生じ、均一な分散が維持され難い。

[0081] これに対して、リンオキソ酸によりエステル化されたセルロースナノファイバーは、セルロース繊維の一構成単位であるグルコースの6つのC原子のうちいずれか一つ以上がランダムにリンオキソ酸によりエステル化されたものである。よって、エステル化されたグルコース群全体では電荷の偏りが緩和される。そのため、均一な分散が長時間維持される。

[0082] セルロースナノファイバーの粒径における最頻値、及び擬似粒度分布の中心径は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等によって調整することができる。

[0083] 解繊して得られたセルロースナノファイバーは、必要により、着色基材と混合するのに先立って水系媒体中に分散して分散液としておくことができる。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。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。

[0084] （粘度）

セルロースナノファイバーの分散液は、液体全体に分散する性質を有する。しかしながら、セルロースナノファイバーの分散液については、しばらく放置するとセルロースナノファイバーの相と水相に分離して、両相間の界面が現れ、この界面が下がる場合がある。この相が分離する現象は、粘度が関与するものと推測される。セルロースナノファイバーの分散液は粘度を備える。セルロースナノファイバーの原材料や加工手段、物性等により、粘度は異なる。

[0085] 例えば、機械パルプを解繊して得たセルロースナノファイバーは相対的に

粘度が低く、化学パルプを解繊して得たセルロースナノファイバーは相対的に粘度が高いことが知見されている。また、リンオキソ酸のエステルやカルバメートが導入されたセルロースナノファイバーは、電荷の偏りが局所的にあり、分散液中の水や有機溶剤と水素結合を容易に形成するので、粘度の高いものとなると考えられる。

[0086] また、特定の原料から同一の製造工程で得られたセルロースナノファイバーの分散液であっても、セルロースナノファイバーの濃度により粘度が異なり、高濃度ほど高粘度となる。なお、粘度はB型粘度により評価できる。

[0087] (水性塗料組成物)

本実施形態の水性塗料組成物では、セルロースナノファイバーに着色基材が付着されているものと推測される。そのため、セルロースナノファイバーが適度に水性塗料組成物中に分散していることで、着色基材も分散性に優れたものとなる。そして、着色基材の分散が長時間持続するためには、リンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバーによる高粘度の付与が効果的である。例えば、着色基材とリンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバーとの混合比が1 : 0.005~0.045、好ましくは1 : 0.010~0.045である形態を例示できる。この混合比を上回ってリンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバーが含まれていると、着色基材に対してセルロースナノファイバー量が多すぎて、塗料全体における着色基材の分散性に偏りが生じる。また、この混合比を下回ってリンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバーが含まれていると、セルロースナノファイバーが少なく、水性塗料組成物全体における着色基材の分散性が良くなく、描画する際に色ムラの原因となる。

[0088] 水性塗料組成物を構成するセルロースナノファイバーのB型粘度は、固形分濃度2.0質量%分散液で、例えば、600cP以上、より好ましくは700cP以上、特に好ましくは800cP以上であると好ましい。B型粘度が600cP未満だと、水性塗料組成物が描画された箇所から当該箇所以外

の箇所に予期せずに流れ出ることがある。また、水性塗料組成物のB型粘度は2000cP以下とするとよい。B型粘度が2000cPを超えると、塗料を描画する際、塗料の伸びが悪くなり、塗リムラや掠れの原因となる。なお、分散液の溶媒は水を用いた。

[0089] 本実施形態の水溶性塗料組成物を構成するセルロースナノファイバーは、固形分濃度2.0質量%分散液で、ハイシェア粘度の最小値が3.5cP以下、好ましくはせん断速度 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ (1/sec)までの間でハイシェア粘度の最小値が3.3cP以下、より好ましくはせん断速度 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ (1/sec)までの間でハイシェア粘度の最小値が3.0cP以下、さらに好ましくはせん断速度 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$ (1/sec)までの間でハイシェア粘度の最小値が3.5cP以下であるとよい。ハイシェア粘度の最小値が3.5cPを超えると、水性塗料組成物を筆に含ませて描画するときに、水性塗料組成物の伸びが良くなく、描画しづらいものとなる。なお、分散液の溶媒は水を用いた。

[0090] 塗料組成物には、例えば、着色基材、セルロースナノファイバーのほか、珪石粉(SiO₂粉末)や増粘剤を加えることができる。特に増粘剤は、B型粘度とハイシェア粘度を高めるため、過度に添加すべきではないが、適度な添加により、粘度を補助的に高めることが可能である。増粘剤としては公知のものを適宜用いることができるが、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)やキサンタンガム、グアーガム、ペクチン、カラギナンを用いることができる。着色基材やセルロースナノファイバーの種類にもよるが、増粘剤が水性塗料組成物に20~30質量%含まれている形態が好ましい。しかしながら、増粘剤は必ずしも水性塗料組成物に含めなくてもよい。

[0091] (焼物素地)

焼物素地は、公知の素地であれば特に限定されないが、陶器や磁器、ガラス器、珪瑯、土器、素焼物等を例示できる。焼物素地の原料に、例えば、粘土、珪石、長石、及びこれらの混合物を用いることができる。焼物素地をガラス器とする場合は、例えば、ケイ酸、ケイ酸化合物、ホウ酸、ホウ酸化合物

物、リン酸、リン酸化合物、チタン酸、チタン酸化合物、テルル、テルル化合物、アルミナ、アルミナ化合物、並びにこれらの化合物及び混合物を用いてガラス器とすることができる。

[0092] (釉薬)

釉薬は、ガラス質であり、公知の組成を含むが、例えば、灰（媒熔原料）、粘土（接着材）、長石（接着材・媒熔原料・ガラス原料）、けい石（ガラス原料）を含んでよい。灰は、酸化カルシウム等の石灰質を主成分とするものであり、高温で溶けてガラス化したり、媒熔原料として他の成分も溶けやすくして、釉薬の流動性を高める機能がある。さらに、発色成分（銅や鉄分等）が含まれていると発色効果が奏される。

[0093] 釉薬の化学成分は、ケイ酸及びケイ酸化合物、アルミナ及びアルミナ化合物、酸化カリウム及び酸化カリウム化合物、酸化カリウム及び酸化カリウム化合物、酸化ナトリウム及び酸化ナトリウム化合物、酸化鉄及び酸化鉄化合物等であり、その他カドミウム及びカドミウム化合物や鉛及び鉛化合物等が含有されていてもよい。また、換言するとケイ酸及びケイ酸化合物は、焼成された釉薬の主成分であり、釉薬の種類にもよるが、この釉薬のうちのおよそ45～80%を占める。

[0094] 釉薬は、例えば、次記の組成とすることができるが、これに限られるものではない。福島長石35.4wt%、石灰石18.6wt%、朝鮮カオリン17wt%、けい石29wt%に同量の水を加えてボールミルで攪拌した後、ふるいを通して脱鉄し、水を加えて比重を調製したものを釉薬Aとする。さらに、この釉薬A297gに対して3gのCMCを加えて溶解させたものを釉薬Bとする。

[0095] 水性塗料組成物をポリピンに調整した直後の液面部分の固形分濃度を100とした場合に、前記ポリピンに調製して24時間静置後の液面部分の固形分濃度（液面部分の濃度指数）が、90以上、好ましくは95以上である形態は好ましい。液面部分の濃度指数が90未満だと分散安定性に欠け、調整した水性塗料組成物内で組成物が分離しないように適度に攪拌する必要がある。

る。液面部分とは、実施例で用いたポリビンに水性塗料組成物を調製して30 mLとしたときの、液表面から深さ方向に5 mmまでの深さ範囲にある、特に液表面から深さ方向に3 mmにある、水性塗料組成物をいう。

[0096] (製造)

<施釉層形成工程>

水性塗料組成物は、和洋食器、装飾品、インテリア小物等の完成品の基となる素地11に描画することができる。素地11に釉薬をかけて（すなわち、施釉して）、室温～105℃で乾燥させ（製造工程S11）、1200～1300℃で焼成することで、表面が釉薬層で覆われた素地（釉薬層成形素地ともいう。）を得る（製造工程12）。焼成条件は、例えば、950℃まで9時間30分かけて昇温させ、続いて、1250℃まで5時間かけて昇温させる。1250℃を30分間維持し、その後、自然冷却する。完成品は、一例として陶磁器製品や珪瑯製品として利用できる。

[0097] 施釉は、素地表面の全体に行ってもよいし、一部に行ってもよい。貫入を生じることもあるが、素地表面の全体を覆う形態が好ましい。水分は釉薬層に滲入し難い。なお、水などに釉薬を分散させたものを素地にかける場合も施釉に含まれる。

[0098] ガラス器用の素地である場合は、前述の施釉層形成工程を省略して、描画工程から製造することができる。

[0099] <描画工程>

得られた釉薬層成形素地に、水性塗料組成物で図柄30aを描画し、例えば、60～105℃で1時間乾燥して描画成形体を得る（製造工程S13）。

[0100] 描画成形体を施釉（浸漬）し、図柄に釉薬をかけて、例えば、再度60～105℃で1時間乾燥させ（製造工程S21）、1220℃で焼成することで、焼成された水性塗料組成物が釉薬で被覆されて、釉薬層20aが形成される。すなわち、釉薬層20aは焼成された水性塗料組成物が釉薬で被覆されてなるものであり、釉薬層20aで描画成形体が被覆されて、釉薬層成形

体が形成される（製造工程S22）。焼成条件は、例えば、950℃まで9時間30分かけて昇温させ、続いて、1220℃まで5時間かけて昇温させる。1220℃を30分間維持し、その後、自然冷却する。なお、この釉薬層成形体を完成品とすることもできるが、釉薬層成形体に、さらに釉薬層が1層以上重なった、複数層からなる完成品を製造することができる。

[0101] 素地がガラス器用の素地である場合は、素地に、水性塗料組成物で図柄30aを描画し、例えば、60～105℃で1時間乾燥して描画成形体を得る（製造工程S33）。

[0102] 描画成形体を施釉（浸漬）し、図柄に釉薬をかけて、例えば、再度60～105℃で1時間乾燥させ（製造工程S41）、580～780℃で焼成することで、焼成された水性塗料組成物が釉薬で被覆されて、釉薬層20aが形成される。すなわち、釉薬層20aは焼成された水性塗料組成物が釉薬で被覆されてなるものであり、釉薬層20aで描画成形体が被覆されて、釉薬層成形体が形成される（製造工程S42）。焼成条件は、例えば、550℃まで5時間30分かけて昇温させ、続いて、780℃まで5時間かけて昇温させる。780℃を30分間維持し、その後、自然冷却する。なお、この釉薬層成形体を完成品とすることもできるが、釉薬層成形体に、さらに釉薬層が1層以上重なった、複数層からなる完成品を製造することができる。

[0103] セルロースナノファイバーはその主な化学組成が有機物であり、僅かに無機物も含まれる。焼成する工程でセルロースナノファイバーの有機分は消失する。

[0104] 従来、釉薬層成形体の表面、すなわち釉薬層の表面は非常に滑らかであり、この表面に水性塗料組成物で描画したとしても、表面が水性塗料組成物をはじき、水性塗料組成物が同表面に定着しづらいものであった。しかしながら、セルロースナノファイバーが含有された塗料は、同表面に定着し易いので、同表面からはじかれにくく、かつ、乾燥後には、親水性となるため、釉薬を容易にかけることができる。よって、この水性塗料組成物の描画とそれに続く釉薬層による被覆を行うことが可能となる。

[0105] 釉薬層の表面に描く方法としては、上絵付けが知られているが、図柄表面に釉薬層が形成できないため、耐久性に劣り、例えば、完成品が和洋食器である場合、食洗器の繰り返し洗浄などで容易に退色してしまうことが知られている。

実施例

[0106] (水性塗料組成物の調製)

顔料(日陶顔料工業(株)グリーンM-142) 1.0g、セルロースナノファイバー分散液、水を混合して水性塗料組成物、比較例1~比較例5及び実施例1~実施例3を製造した。セルロースナノファイバー分散液は、BTMPセルロースナノファイバー水分散液(機械パルプ漂白品)、LBKPセルロースナノファイバー水分散液(広葉樹パルプ由来の化学パルプ漂白品)、亜リン酸エステル化セルロースナノファイバー、カルボキシル化セルロース微細繊維から1種又は2種以上選択して混合量を変化させて、混合したものを使用した。各組成物の混合量は表1に示すとおりである。BTMPセルロースナノファイバーについては、ナイヤガラビーター又はシングルディスクリファイナーで微細繊維の割合が80%以上まで叩解処理して処理物を得て、その処理物を高圧ホモジナイザーで10~20回循環させて微細化処理して、得たものが3~4質量%になるように水でメスアップして調製した。LBKPセルロースナノファイバーについては、ナイヤガラビーター又はシングルディスクリファイナーで微細繊維の割合が80%以上まで叩解処理して処理物を得て、その処理物を高圧ホモジナイザーで3~4回循環させて微細化処理して調整した。亜リン酸エステル化セルロースナノファイバーについては、亜リン酸及び尿素を含む水に化学パルプを含浸させ、170℃で2時間反応させて生成物を得た。この生成物を水洗浄して高圧ホモジナイザーで2~3回循環させて微細化処理して調整した。なお、亜リン酸エステル化セルロースナノファイバーは亜リン酸エステル化法により製造されたセルロースナノファイバー分散液である。

[0107]

[表1]

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 塗料組成物の固形分率 (質量%) | 1.5 | 1.4 | 1.2 | 1.1 | 1.0 | - | 1.3 | 1.0 | 0.8 |
| BTMPセルローズナノファイバー | 質量% | 0.2 | 0.3 | 0.5 | - | - | - | - | - |
| LBKPセルローズナノファイバー | 質量% | - | - | - | - | - | 0.1 | 0.3 | 0.4 |
| 逆リン酸エステル化セルローズナノファイバー | 質量% | - | - | - | 0.3 | - | - | - | - |
| カルボキシ化セルローズ微細繊維 | 質量% | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 23.1 | 30.0 | 23.1 | 23.1 | 23.1 |
| 顔料 | 質量% | 75.4 | 75.4 | 75.4 | 75.4 | 70.0 | 75.5 | 75.6 | 75.7 |
| 水 | | | | | | | | | |

[0108] (評価試験)

比較例1～比較例6、及び実施例1～実施例3について、沈降の具合、液面部分の固形分濃度、粒度分布の評価試験をした。結果を図4～図9に示す。比較例1をa1、比較例2をa2、比較例3をa3、比較例4をa4、比較例5をa5、比較例6をa6、実施例1をb1、実施例2をb2、実施例

3をb3と符号を付した。

[0109] <沈降の具合その1>

比較例1～比較例4、及び実施例1～実施例3それぞれを100mLビーカー又はポリビン（アズワン社の製品「ラボランスクリュー管瓶」、容量30mL、内径30mm×長さ65mm）を用いて30mL調製した。これら試験例及び実施例を室温で静置して10分後、60時間後、130時間後における着色基材の界面の沈降の程度を評価した。結果について、10分後の沈降の具合を図5、60時間後の沈降の具合を図6、130時間後の沈降の具合を図7、表2に示した。評価基準は以下のとおりである。

○：水性塗料組成物が着色基材の相50のみであり、泡の相51や液相52が確認されなかった。

△：水塗料組成物が着色基材の相50と、泡の相51及び／又は液相52とに分離し、水性塗料組成物の液面から下に5mm未満の間に、着色基材の相50の界面が生じた。

×：水塗料組成物が着色基材の相50と、泡の相51及び／又は液相52とに分離し、水性塗料組成物の液面から5mm以上、下に着色基材の相50の界面が生じた。

なお、水性塗料組成物は着色基材の相50と泡の相51と液相52を有する。

[0110] [表2]

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| 10分後 | × | × | × | × | ○ | ○ | ○ |
| 60時間後 | × | × | × | × | ○ | ○ | ○ |
| 130時間後 | × | × | × | × | △ | ○ | ○ |

[0111] 静置してから10分後では、比較例1～比較例4の液面付近に泡の相51が見られ、着色基材の相50と分離していることがわかる。実施例1～実施例3に泡の相51は確認されなかった。静置してから60時間後では、比較

例 1 ～ 比較例 4 について、泡の相 5 1 は液相 5 2 に変わり、着色基材の相 5 0 と液相 5 2 の間に界面が生じていた。なお、着色基材の相 5 0 が下の相であり、液相 5 2 が上の相である。静置してから 1 3 0 時間後では、比較例 1 ～ 比較例 4 で着色基材の相 5 0 と液相 5 2 に分離して、界面が生じていた。実施例 1 で着色基材の相 5 0 と液相 5 2 にわずかに分離して、界面が生じていた。描画作業において水性塗料組成物を乳鉢やパレットに入れてから 1 3 0 時間静置することは想定されにくく、1 3 0 時間経過前に描画作業を終えらるため、実施例 1 は着色基材が長時間分散した状態が持続すると評価してよい。

[0112] <沈降の具合その 2>

比較例 5、及び実施例 2 それぞれを上記ポリビン内で調製した。これら試験例及び実施例を室温で静置して 1 6 時間後における着色基材の界面の沈降の程度を評価した。結果を図 8、表 5 に示した。評価基準は<沈降の具合その 1>と同様である。

[0113] [表5]

| | 実施例2 | 比較例5 |
|-------|------|------|
| 16時間後 | ○ | × |

[0114] 静置してから 1 6 時間後、実施例 5 では、着色基材の相 5 0 と泡の相 5 1 の間に界面が生じていた。

[0115] <沈降の具合その 3>

実施例 2 と水とを 1 : 1 で希釈したもの試験例 c 1、この実施例 2 と水とを 1 : 2 で希釈したもの試験例 c 2、この実施例 2 と水とを 1 : 3 で希釈したもの試験例 c 3 について、室温で静置して 2 4 時間後における着色基材の界面の沈降の程度を評価した。結果を図 9、表 6 に示した。評価基準は<沈降の具合その 1>と同様である。

[0116]

[表6]

| | 試験例c1 | 試験例c2 | 試験例c3 |
|-------|-------|-------|-------|
| 24時間後 | ○ | ○ | × |

[0117] 試験例c2、試験例c3では着色基材の相50と泡の相51の間に界面が生じていた。

[0118] <固形分濃度指数>

上記、ポリビンに調製して、比較例1～比較例4、実施例1～実施例3それぞれについて、調製直後と室温で24時間静置後に、ピペット先端を液表面から3mmの深さまで液面部分を波立たせないように挿入して液体を1mL採取して、固形分濃度を測定した。固形分濃度は、JIS P 8225:2003に準拠して測定した。得られた、水性塗料組成物における調製直後の固形分濃度と24時間静置後の固形分濃度の濃度結果、及び24時間静置後の液面部分の濃度指数を表3に示す。ここで、液面部分の濃度指数は、水性塗料組成物をポリビンに調整した直後の液面部分の固形分濃度を100とした場合に、前記水性塗料組成物をポリビンに調製して24時間静置後の液面部分の固形分濃度をいい、以下の式(1)で求めた値である。

[式(1)]

$$24\text{時間静置後の液面部分の濃度指数} = (\text{水性塗料組成物における}24\text{時間静置後の表面部分の固形分濃度(質量\%)} / \text{水性塗料組成物における調製直後の表面直後の固形分濃度(質量\%)}) \times 100$$

[0119]

[表3]

| 固形分濃度 | 単位 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|-----------|-----|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 24時間静置後 | 質量% | 0.6 | 0.5 | 0.2 | 0.9 | 34.8 | 34.2 | 35.6 |
| 調製直後 | 質量% | 35.4 | 35.4 | 35.4 | 35.3 | 35.8 | 35.2 | 35.8 |
| 液面部分の濃度指数 | - | 1.69 | 1.41 | 0.56 | 2.55 | 97.21 | 97.16 | 99.44 |

[0120] <粒子径分布>

比較例及び実施例について粒子径分布を測定した。結果を図4及び表4に示す。

[0121] 図4においてa1が比較例1を、a3が比較例3を、a5が比較例5を、a6が比較例6を、b2が実施例2を、それぞれ示す。図4の縦軸の頻度(%)は、例えば、比較例1の全粒子の数を100%とした場合において、比較例1の特定の粒子径(μm)における粒子の数(%)を表す。頻度(%)は、比較例3、比較例5、比較例6、及び実施例2についても同様である。

[0122] [表4]

| | 粒径単位 | 比較例6 | 比較例1 | 比較例3 | 実施例2 | 比較例5 |
|---------|-------------------|------|-------|-------|-------|--------|
| D50 | (μm) | 9.1 | 10.8 | 12.4 | 7.4 | 229.3 |
| D10 | (μm) | 5.0 | 5.7 | 6.0 | 4.0 | 11.2 |
| D90 | (μm) | 15.8 | 25.3 | 49.1 | 14.4 | 571.9 |
| 最大径 | (μm) | 44.9 | 262.3 | 200.0 | 152.5 | 1167.7 |
| D50/D90 | - | 0.58 | 0.43 | 0.25 | 0.51 | 0.40 |

[0123] 表4において、擬似粒度分布が累積10%径をD10、累積50%径をD50、累積90%径をD90で表した。

[0124] 比較例5では、ピーク値が2つとなった。

[0125] 本発明は、上記の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。

[0126] セルロースナノファイバーの形態は、粉末、ペースト、スラリー等のような形態でも適用可能であり、セルロースナノファイバーを分散させる媒体は、水に限らず、有機溶媒その他の流動体を適宜適用可能である。

[0127] (その他)

- ・ハイシェア粘度は、調整した水性塗料組成物について、温度25℃の粘度を、ハイシェア粘度計（SMT社、製品「PM-9000HV」）を使用し、Eボブを用いて、せん断速度を変化させて測定した。ハイシェア粘度は、試料を特定のせん断速度の状態にして、安定した時点の数値を測定値とした。ハイシェア粘度とは、特定のせん断速度（1/sec）で流れる流体の粘度（cP）をいう。一般的に非ニュートン流体は、ずり速度（せん断速度）により粘度が異なる性質を有する。ハイシェア粘度を測定することで、同非ニュートン流体におけるずり速度に応じた粘度が得られる。

- ・遠心分離機は、HITACHI冷却遠心分離機CR22Nを使用した。

- ・顔料その他の平均粒子径はJIS Z 8825:2013に準拠して測定した値である。

- ・室温とは、一般的な家屋内の温度をいうが、例えば、1~30℃、より好ましくは15~25℃をいう。

・ B型粘度（固形分濃度は適宜調整する。）は、J I S - Z 8 8 0 3（2 0 1 1）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（又は水分散液）を攪拌し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。B型粘度は25℃で測定した。

産業上の利用可能性

[0128] 本発明は、伝統工芸品、和洋食器、装飾品、インテリア小物等に描画する水性塗料組成物として利用可能である。

符号の説明

[0129] 1 0 完成品
1 1 素地
2 0 a 釉薬層
2 1 釉薬層
3 0 a 第1図柄

請求の範囲

[請求項1] 着色基材とリンオキソ酸のエステル基で変性されたセルロースナノファイバーとを含有し、

ポリビンに調整した直後の液面部分の固形分濃度を100とした場合に、前記ポリビンに調製して24時間静置後の液面部分の固形分濃度が、90以上である、

ことを特徴とする水性塗料組成物。

[請求項2] 前記セルロースナノファイバーが2～4質量%含まれ、

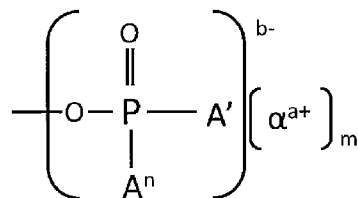
前記セルロースナノファイバーは、化学パルプを解繊して得られたセルロースナノファイバーを有するものであり、

前記化学パルプを解繊した得られたセルロースナノファイバーは、セルロース繊維のヒドロキシ基の一部が、下記構造式(1)に示す官能基で置換されてリンオキソ酸のエステルが導入されたセルロースナノファイバー(A)を有する、

第1の態様の水性塗料組成物。

[構造式(1)]

[化1]



構造式(1)において、a, b, m, nは自然数である。

A₁, A₂, …, A_n及びA'のうち少なくとも1つはOであり、残りはR, OR, NHR、及び、なしのいずれかである。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、芳香族基、及びこれらの誘導基のいずれかである。α

は有機物又は無機物からなる陽イオンである。

[請求項3] 前記セルロース繊維のヒドロキシ基の一部が、カルバメート基で置換されて、カルバメートが導入されている、

請求項2に記載の水性塗料組成物。

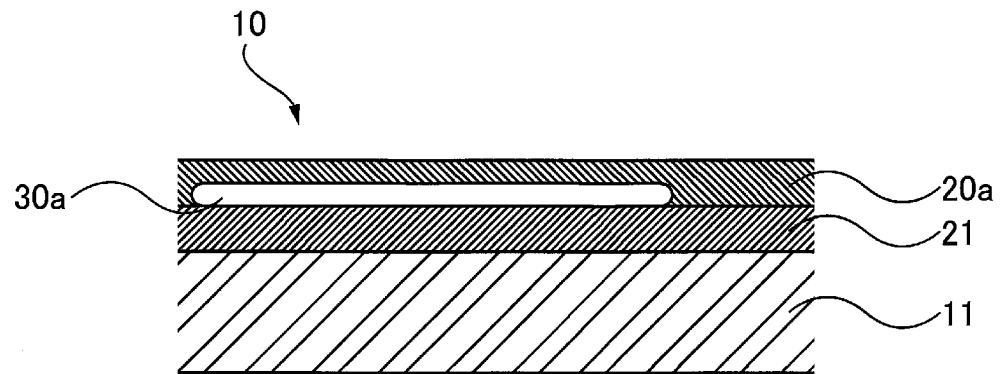
[請求項4] 前記セルロースナノファイバー（A）は、セルロース繊維のヒドロキシ基のうち2箇所以上、前記構造式（1）に示す官能基で置換されてリンオキソ酸のエステルが導入されたものである、

請求項2に記載の水性塗料組成物。

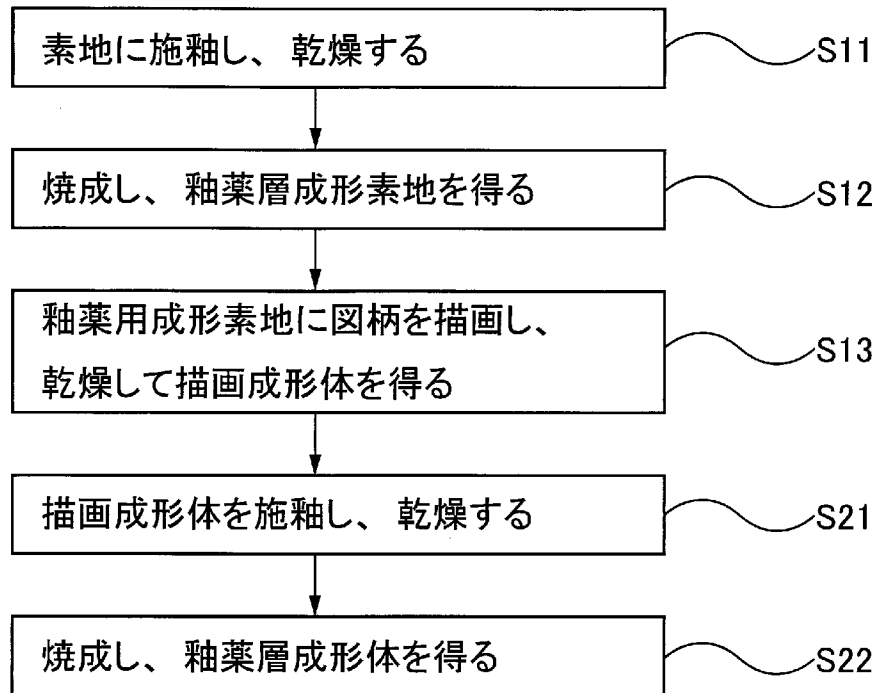
[請求項5] レーザー回折法により測定される擬似粒度分布において体積基準での累積50%径（D50）と累積90%径（D90）の比（D50/D90）が0.5～1である、

請求項1に記載の水性塗料組成物。

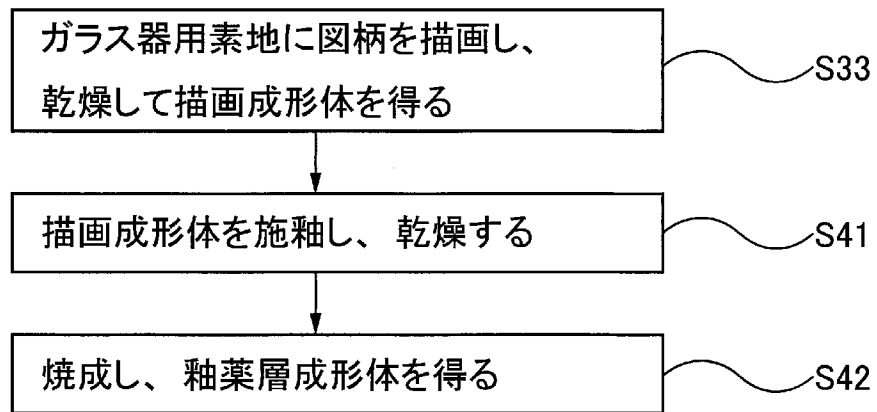
[図1]



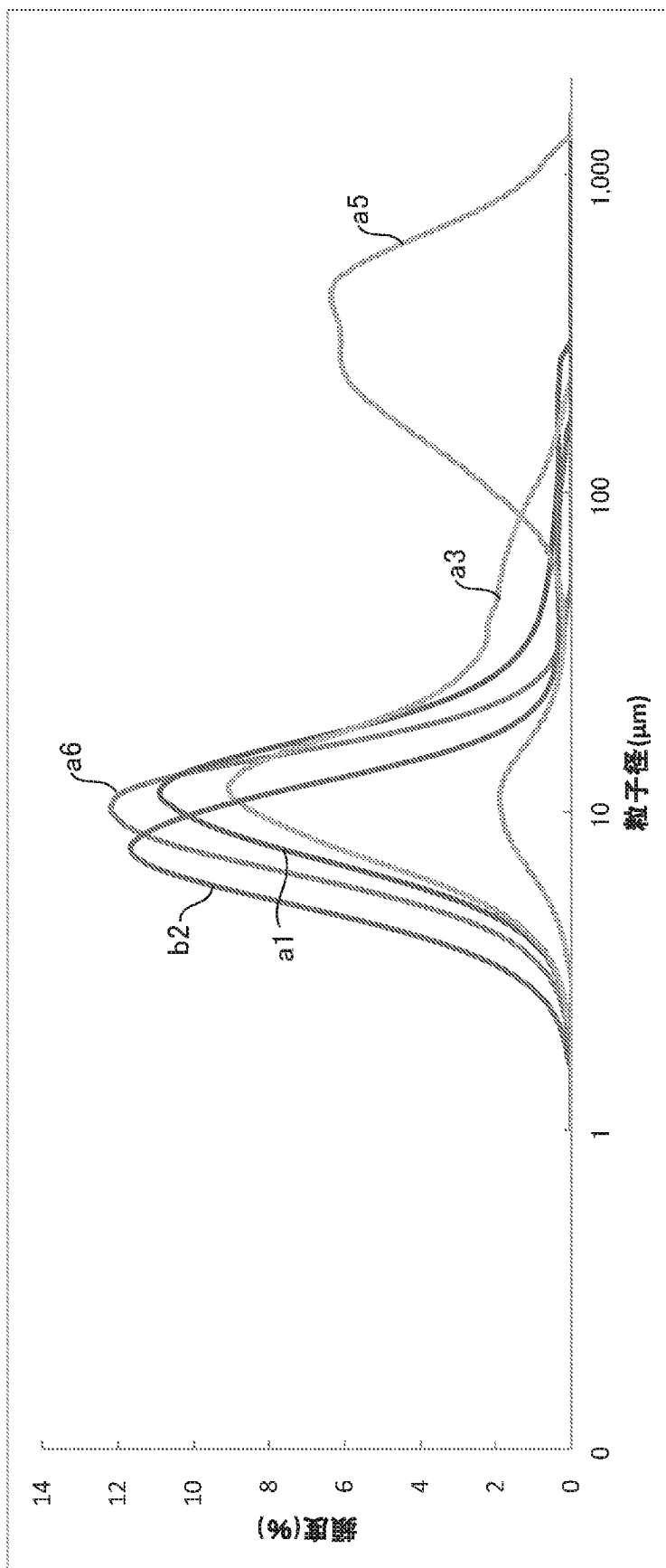
[図2]



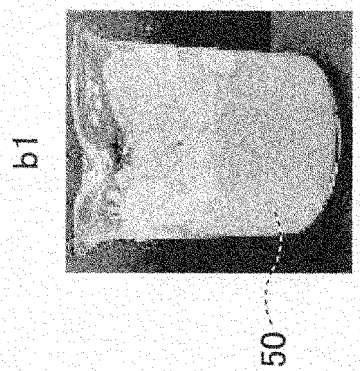
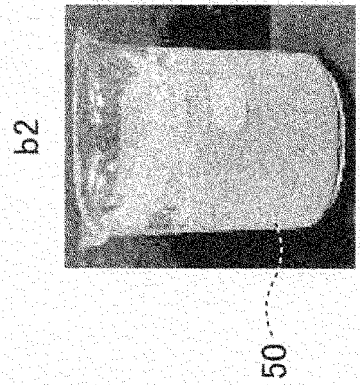
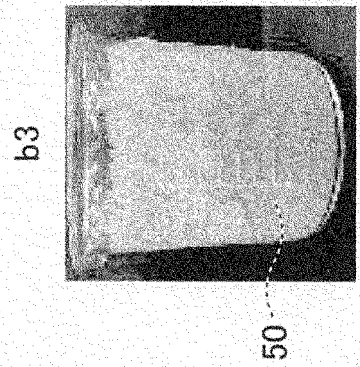
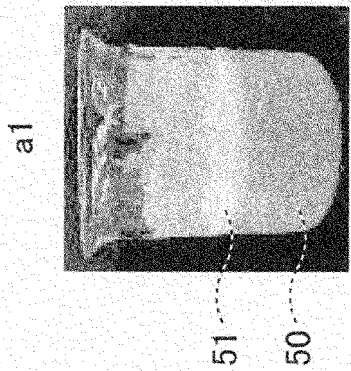
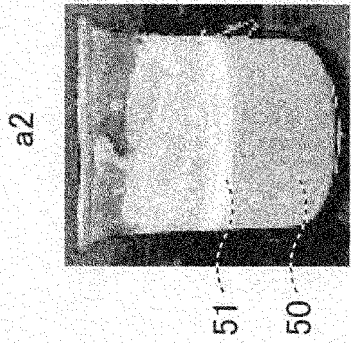
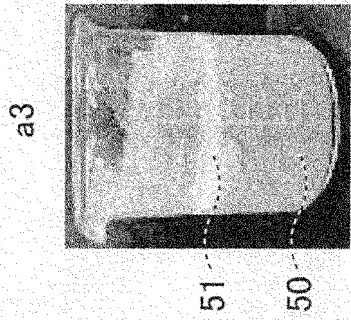
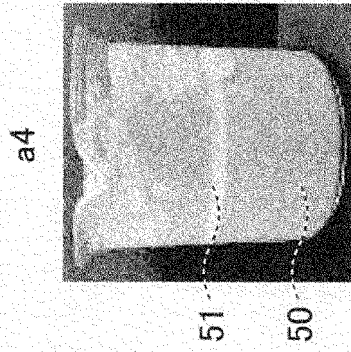
[図3]



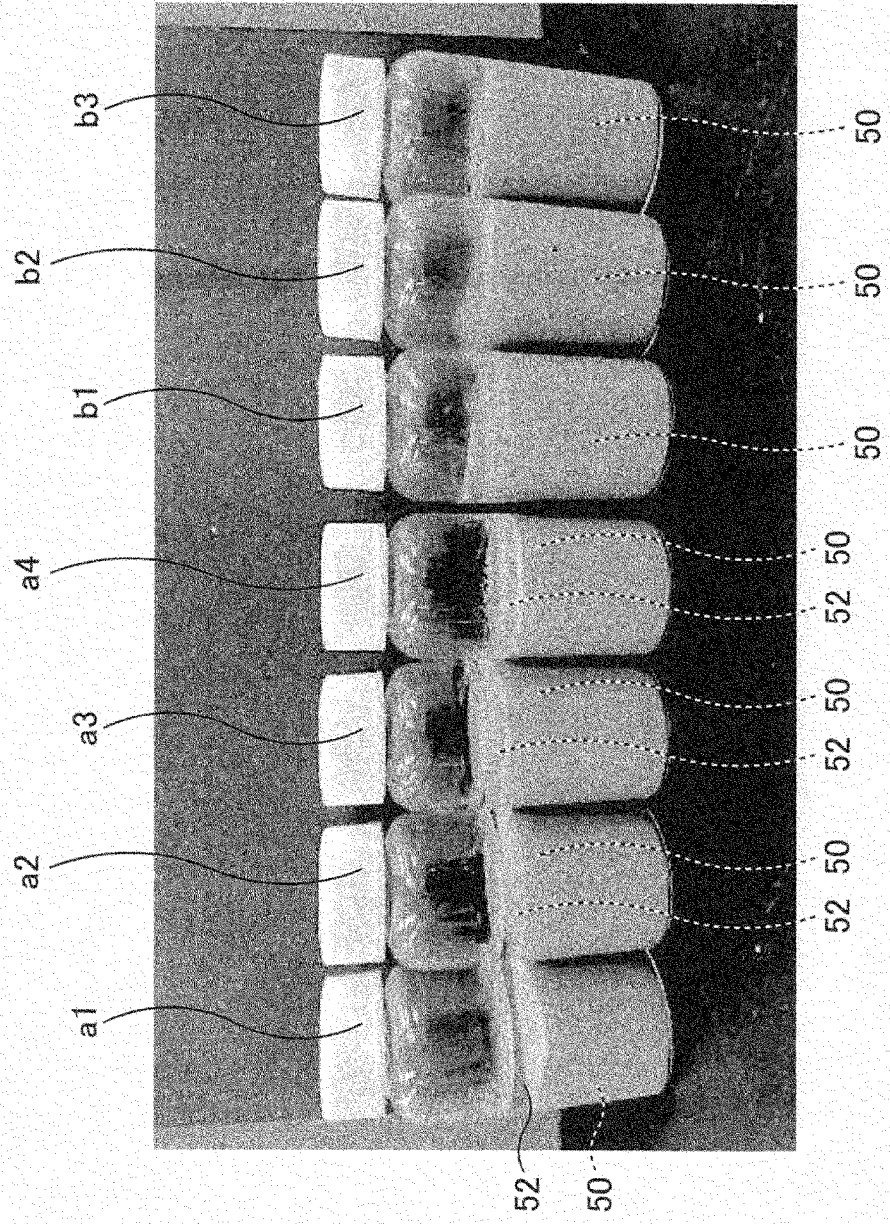
[図4]



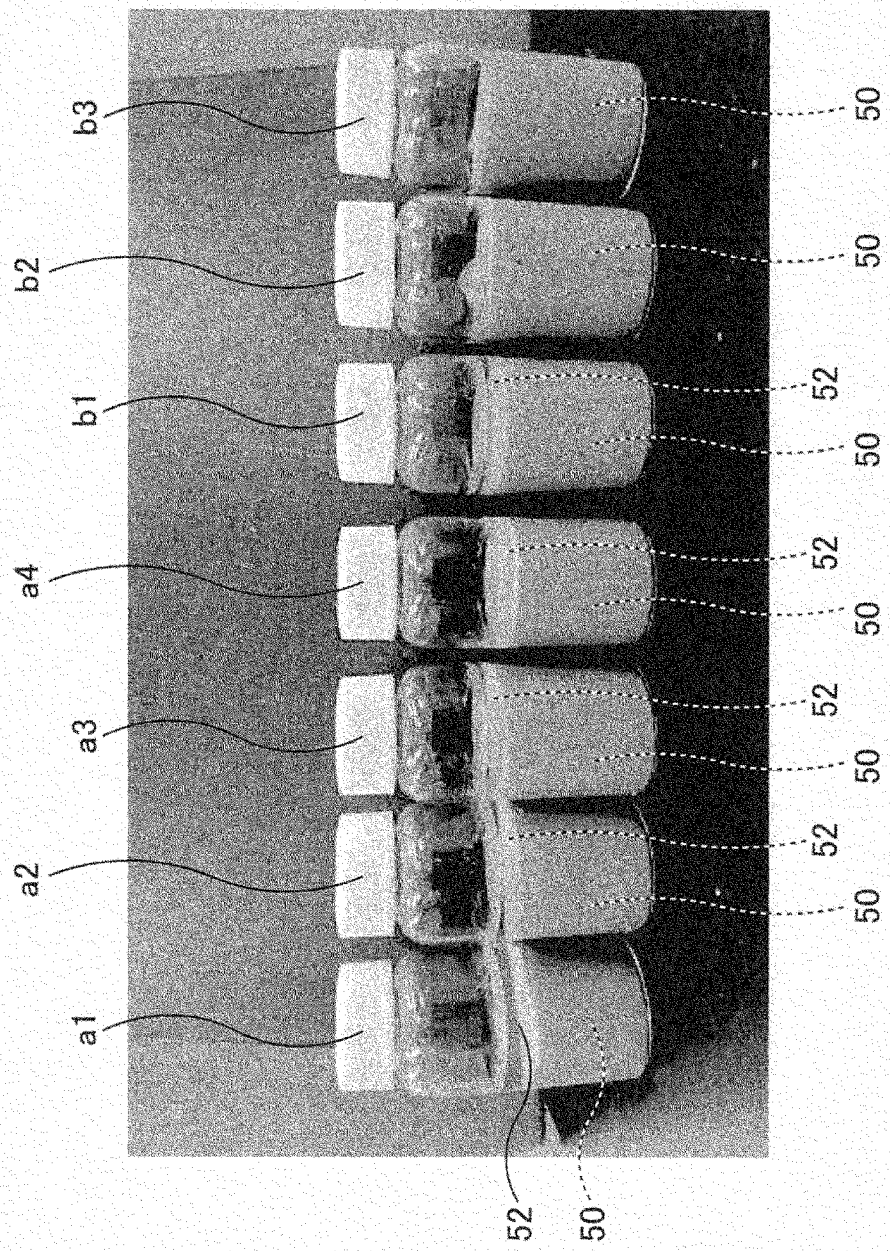
[図5]



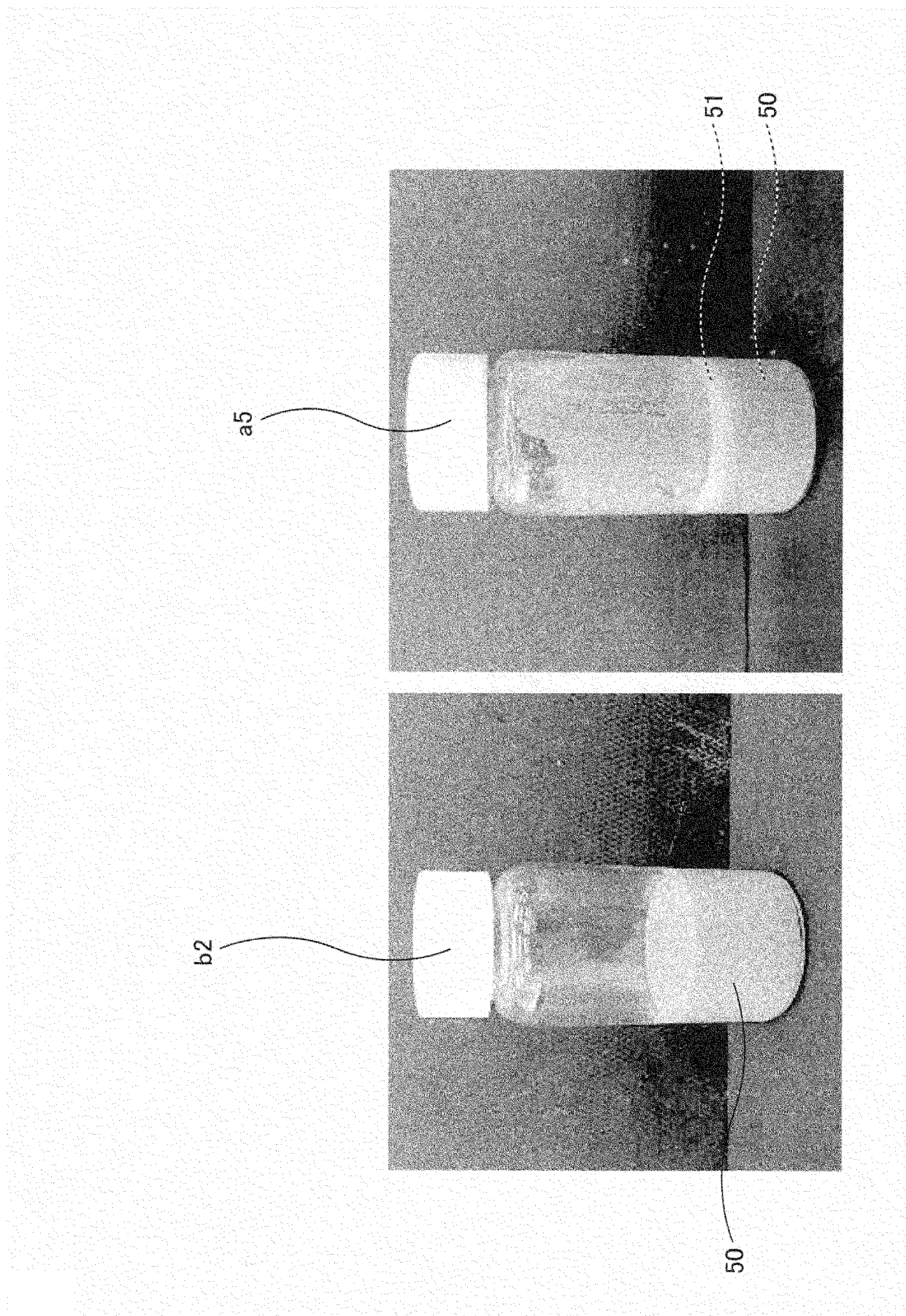
[図6]



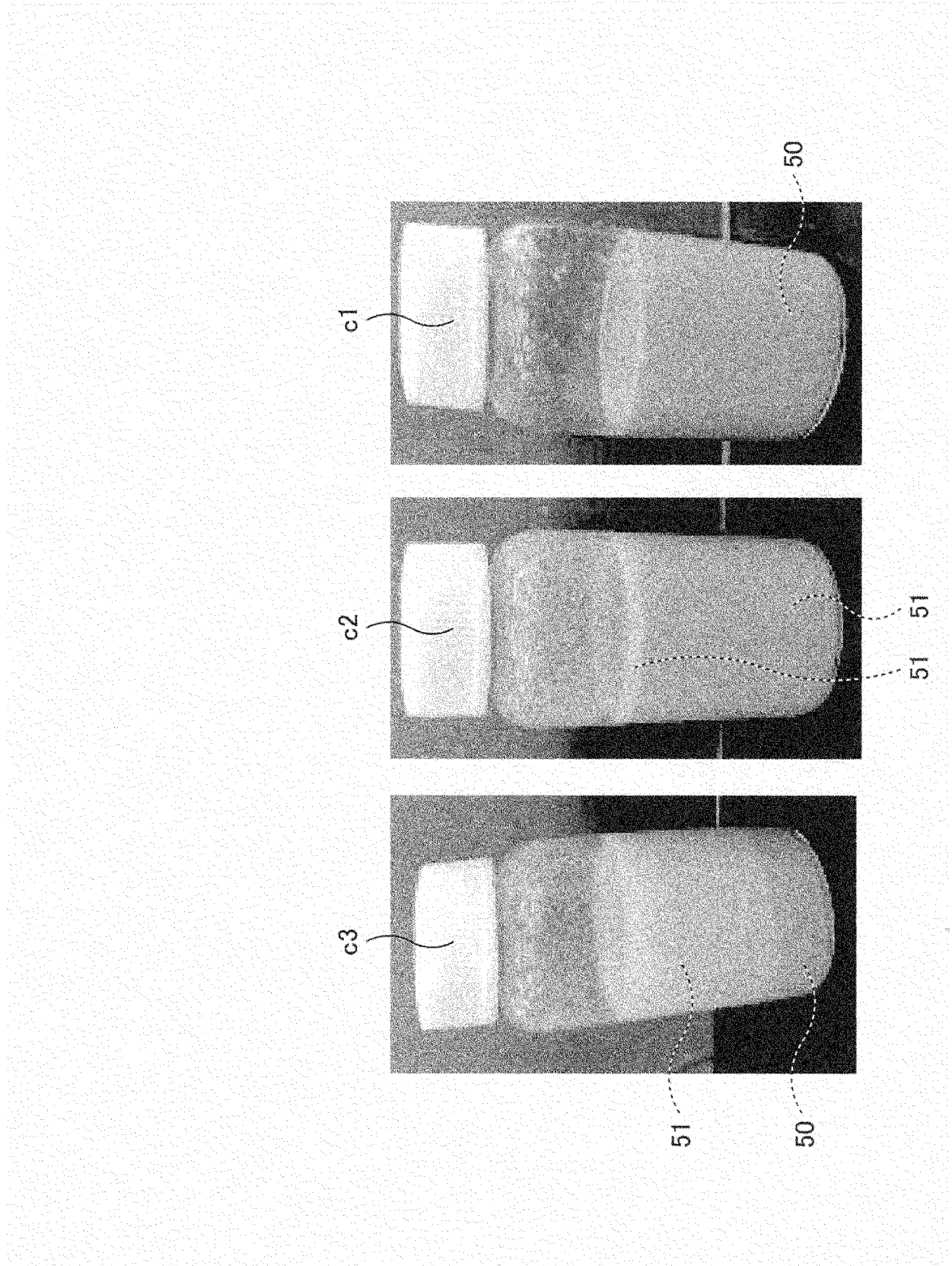
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09D11/00 (2014.01) i

FI: C09D11/00

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. C09D11/00

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 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|--------------|--|-----------------------|
| X | JP 2017-106012 A (OJI HOLDINGS CORP.) 15 June 2017, claims, paragraphs [0013], [0015]-[0018], [0038], [0085], examples | 1-5 |
| A | JP 2017-066272 A (OJI HOLDINGS CORP.) 06 April 2017, claims, examples, comparative examples | 1-5 |
| A | WO 2018/212012 A1 (DAIO PAPER CORP.) 22 November 2018, claims, examples | 1-5 |
| A | JP 2019-172482 A (EHIME PREFECTURE) 10 October 2019, claims, examples | 1-5 |
| E, X E, A | JP 2021-054917 A (EHIME PREFECTURE) 08 April 2021, claims, examples, claims, examples | 1-2, 4-5 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
06.05.2021

Date of mailing of the international search report
18.05.2021

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/JP2021/011013

| Patent Documents referred to in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|--|------------------|---|------------------|
| JP 2017-106012 A | 15.06.2017 | (Family: none) | |
| JP 2017-066272 A | 06.04.2017 | (Family: none) | |
| WO 2018/212012 A1 | 22.11.2018 | US 2020/0063292 A1 claims, examples EP 3626749 A1 CN 110582516 A KR 10-2020-0007780 A CA 3060037 A | |
| JP 2019-172482 A | 10.10.2019 | (Family: none) | |
| JP 2021-054917 A | 08.04.2021 | (Family: none) | |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 11/00(2014.01)i FI: C09D11/00 | | |
|--|---|---|
| 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）） C09D11/00 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 | | |
| 国際調査で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 | JP 2017-106012 A（王子ホールディングス株式会社）15.06.2017（2017-06-15） 特許請求の範囲、段落 [0013]、[0015] - [0018]、[0038]、[0085]、実施例 | 1-5 |
| A | JP 2017-066272 A（王子ホールディングス株式会社）06.04.2017（2017-04-06） 特許請求の範囲、実施例、比較例 | 1-5 |
| A | WO 2018/212012 A1（大王製紙株式会社）22.11.2018（2018-11-22） 請求の範囲、実施例 | 1-5 |
| A | JP 2019-172482 A（愛媛県）10.10.2019（2019-10-10） 特許請求の範囲、実施例 | 1-5 |
| E, X | JP 2021-054917 A（愛媛県）08.04.2021（2021-04-08） 特許請求の範囲、実施例 | 1-2, 4-5 |
| E, A | 特許請求の範囲、実施例 | 3 |
| <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 “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 06.05.2021 | | 国際調査報告の発送日 18.05.2021 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 権限のある職員（特許庁審査官） 松原 宜史 4Z 4162 電話番号 03-3581-1101 内線 3480 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/011013

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|-------------------|------------|--|-----|
| JP 2017-106012 A | 15.06.2017 | (ファミリーなし) | |
| JP 2017-066272 A | 06.04.2017 | (ファミリーなし) | |
| WO 2018/212012 A1 | 22.11.2018 | US 2020/0063292 A1 請求の範囲、実施例 EP 3626749 A1 CN 110582516 A KR 10-2020-0007780 A CA 3060037 A | |
| JP 2019-172482 A | 10.10.2019 | (ファミリーなし) | |
| JP 2021-054917 A | 08.04.2021 | (ファミリーなし) | |