

(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
2012 年 1 月 19 日(19.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/008314 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 11/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065089
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)
- (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 2010-160965 2010 年 7 月 15 日(15.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榊原 誠 (SAKAKIBARA, Makoto) [JP/JP]; 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人 大谷特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBOXYMETHYL CELLULOSE

(54) 発明の名称: カルボキシメチルセルロースの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing carboxymethyl cellulose, in which after starting material pulp is subjected to a crushing treatment using a crusher, cellulose in the material obtained by the crushing treatment is reacted with a monohaloacetic acid or a salt thereof and an alkaline agent at 40 to 100°C, the method comprising a step of mixing the monohaloacetic acid or a salt thereof and/or the alkaline agent with the starting material pulp before or during the crushing treatment of the starting material pulp. According to this method, carboxymethyl cellulose, the aqueous solution of which has a high viscosity, can be efficiently produced.

(57) 要約: 原料パルプを粉砕機により粉砕処理した後に、得られた粉砕処理物中のセルロースを、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と 40 ~ 100°C で反応させるカルボキシメチルセルロースの製造方法であって、該モノハロ酢酸もしくはその塩、及び/又はアルカリ剤を、該原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に該原料パルプと混合する工程を有する、カルボキシメチルセルロースの製造方法に関する。この方法によれば、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを効率的に製造することができる。



WO 2012/008314 A1

明 細 書

発明の名称：カルボキシメチルセルロースの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カルボキシメチルセルロースの製造方法に関する。

背景技術

[0002] カルボキシメチルセルロース（以下、「CMC」ともいう）は、増粘剤、分散剤、乳化剤、保護コロイド剤、安定化剤等として広範に利用されている。このCMCは、工業的には、セルロースを大量のアルカリ水で処理してアルカリセルロースとして活性化（アルセル化）した後、含水有機溶媒中に分散させてモノハロ酢酸と反応させる溶媒法により製造されている。

特許文献1には、カルボキシメチルセルロース又はその塩類の製造方法であって、セルロースとアルカリとを温度20～50℃で反応させてアルカリセルロースを生成させる工程と、アルカリセルロースとモノクロ酢酸との反応によりカルボキシメチルセルロースを生成させる工程とで構成されているカルボキシメチルセルロース又はその塩類の製造方法により、1重量%水溶液の粘度が20～1000（mPa・s）であるカルボキシメチルセルロースが開示されている。

特許文献2には、結晶化度が50%以下の低結晶性の粉末セルロースを、塩基の存在下、有機ハライド化合物と反応させる、セルロース誘導体の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-34301号公報

特許文献2：国際公開2009/063856号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1及び2に開示された方法では、水溶液粘度の高

い、増粘剤として有用なカルボキシメチルセルロースを簡便に製造することが難しい。

本発明は、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを効率よく製造する方法に関する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、原料パルプを粉砕機により粉砕処理した後に、得られた粉砕処理物中のセルロースを、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と40～100℃で反応させるカルボキシメチルセルロースの製造方法であって、該モノハロ酢酸もしくはその塩、及び／又はアルカリ剤を、該原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に該原料パルプと混合する工程を有する、カルボキシメチルセルロースの製造方法に関する。

発明の効果

[0006] 本発明の方法によれば、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを効率的に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明は、原料パルプを粉砕機により粉砕処理した後に、得られた粉砕処理物中のセルロースを、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と40～100℃で反応させるカルボキシメチルセルロースの製造方法であって、該モノハロ酢酸もしくはその塩、及び／又はアルカリ剤を、該原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に原料パルプと混合することにより、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを効率よく、且つ簡便に製造できる。

これは、モノハロ酢酸もしくはその塩、及び／又はアルカリ剤を、該原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に原料パルプと混合させることで、これらのモノハロ酢酸もしくはその塩、及び／又はアルカリ剤が原料パルプの粉砕衝撃の緩衝剤として働いて、原料パルプを構成するセルロースの重合度の低下を抑制しつつ原料パルプを粉砕することができ、その結果、得られるカルボキシメチルセルロースの水溶液粘度を高くすることができると考えられる。更に、原料パルプを構成するセルロースを構成する無水グルコース単位

と、モノハロ酢酸もしくはその塩、及び／又はアルカリ剤との接触率を高めることができ、反応効率も向上すると考えられる。

[0008] 本発明は、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを製造する観点から、モノハロ酢酸もしくはその塩、及び／又はアルカリ剤を、原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に該原料パルプと混合する工程を有するが、下記工程１と工程２とを有することが好ましい。

工程１：原料パルプをモノハロ酢酸又はその塩と混合し、粉砕機により粉砕処理する工程（以下、「粉砕処理工程」ともいう）

工程２：工程１で得られた粉砕処理物中のセルロースを、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と４０～１００℃で反応させ、カルボキシメチルセルロースを得る工程（以下、「反応工程」ともいう）

以下、本発明の各工程、及び用いる各成分について詳細に説明する。

[0009] [原料]

（原料パルプ）

本発明に用いることができる原料パルプとしては、コットンリンター、稲わらパルプ、木材パルプが挙げられ、具体的には、リンターパルプ、針葉樹材を主としたＮ材パルプ、広葉樹材を主としたＬ材パルプ等を用いることができる。

原料パルプの形状に特に限定はないが、本発明の製造方法においては、原料パルプの重合度が高いほど、高重合度のカルボキシメチルセルロースを得ることができる。一方、原料パルプの重合度は、粉砕等の処理によって低下する。よって、高重合度のカルボキシメチルセルロースを得る観点から、原料パルプの形状はチップ状が好ましい。原料パルプの形状をチップ状にするには、シュレッダー（例えば、株式会社明光商会製、商品名：「MSX2000-IVP440F」）やシートペレタイザー（例えば、株式会社ホーライ製、商品名：「SGG-220-3X3」）を用いることができる。チップの径としては、長径（１片のチップの内、最長の長さ）の１００個の数平均で、０．６～１００mmが好ましく、０．８～３０mmが更に好ましく、

1 ～ 1 0 m m がより更に好ましい。

原料パルプを構成するセルロースの平均重合度は、高い水溶液粘度を発現する観点から、好ましくは 1 0 0 0 以上、より好ましくは 1 2 0 0 以上、更に好ましくは 1 5 0 0 以上である。平均重合度の上限は特に制限されないが、入手の容易さの観点から 5 0 0 0 以下が好ましい。

なお、本発明においてセルロースの平均重合度とは、粘度平均重合度のことをいい、具体的には、実施例に記載の方法で測定される。

[0010] セルロースには幾つかの結晶構造が知られており、アモルファス部と結晶部の全量に対する結晶部の割合から、一般に結晶化度が算出される。

本発明において、「セルロースの結晶化度」とは、天然セルロースのⅠ型結晶構造に由来する結晶化度を意味し、粉末 X 線結晶回折スペクトル法による回折強度値から S e g a l 法により算出したもので、下記式 (1) により定義される。

$$\text{セルロースの結晶化度 (\%)} = [(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}] \times 100 \quad (1)$$

〔式中、 $I_{22.6}$ は、X 線回折におけるセルロースⅠ型結晶の格子面 (0 0 2 面) (回折角 $2 \theta = 22.6^\circ$) の回折強度を示し、及び $I_{18.5}$ は、アモルファス部 (回折角 $2 \theta = 18.5^\circ$) の回折強度を示す。〕

通常、パルプの結晶化度を低下させる処理を行うと重合度も低下するため、平均重合度が高く結晶化度の低いパルプを入手することは困難である。よって、原料パルプを構成するセルロースの結晶化度は、高い重合度を維持する観点から、好ましくは 5 0 % を超え 9 5 % 以下、より好ましくは 6 0 ～ 9 5 %、更に好ましくは 7 0 ～ 9 5 %、より更に好ましくは 7 5 ～ 9 5 % である。

[0011] (アルカリ剤)

本発明に用いられるアルカリ剤は、効率的に原料パルプを構成するセルロース分子の水酸基をアルコラート化する観点から、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物が好ましい。アルカリ金属水酸化物の具体例と

しては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、アルカリ土類金属水酸化物の具体例としては水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはアルカリ金属水酸化物、更に好ましくは水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである。

アルカリ剤の形態に限定はない。アルカリ剤としてアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物を用いる場合は、操作上の観点から、水溶液を用いることが好ましい。

アルカリ剤を水溶液の形態で添加する場合の濃度に特に限定はないが、後述する反応工程は水分量の影響を受けるため、アルカリ剤添加後の水分量が反応工程の好適な水分量を超えた場合は、脱水等の操作を行うことが望まれる。よって、アルカリ剤水溶液の濃度は10質量%以上であることが好ましい。一方、入手の容易さの観点から、アルカリ剤水溶液の濃度は75質量%以下が好ましい。以上の観点から、アルカリ剤水溶液の濃度は10～75質量%が好ましく、20～65質量%がより好ましく、30～55質量%が更に好ましい。

[0012] モノハロ酢酸塩を用いる場合、原料パルプを構成するセルロースの無水グルコース単位に対するアルカリ剤のモル当量比（アルカリ剤／無水グルコース単位）は、高い水溶液粘度を発現させる観点から、好ましくは0.3～3、より好ましくは0.5～2、更に好ましくは0.5～1.8、より更に好ましくは0.5～1.5、より更に好ましくは0.5～1.2である。無水グルコース単位のモル数は、セルロースの乾燥重量を無水グルコース単位の分子量162で除した値として求めることができる。

また、モノハロ酢酸を用いる場合、アルカリ剤はモノハロ酢酸の中和に消費されるため、原料パルプを構成するセルロースの無水グルコース単位に対するアルカリ剤のモル当量比（アルカリ剤／無水グルコース単位）は、高い水溶液粘度を発現する観点から、好ましくは0.6～6、より好ましくは1.0～4、更に好ましくは1～3である。

[0013] （モノハロ酢酸又はその塩）

本発明に用いられるモノハロ酢酸におけるハロゲン原子としては、反応性や汎用性及び取り扱い易さの理由から、好ましくはヨウ素原子、臭素原子又は塩素原子、より好ましくは臭素原子又は塩素原子、更に好ましくは塩素原子である。

モノハロ酢酸の塩を形成しうる金属としては、得られるカルボキシメチルセルロースの水溶性、高い水溶液粘度を発現する観点から、好ましくはリチウム、カリウム又はナトリウム、より好ましくはカリウム又はナトリウム、更に好ましくはナトリウムである。

本発明に用いられるモノハロ酢酸又はその塩の具体例としては、モノクロロ酢酸、モノブromo酢酸、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸カリウム等が挙げられ、モノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムが好ましい。

モノハロ酢酸又はその塩は、固体（粉体）のまま使用してもよく、水又は後述する親水性有機溶媒に溶解させて使用してもよい。

原料パルプを構成するセルロースの無水グルコース単位に対するモノハロ酢酸又はその塩のモル当量比（モノハロ酢酸又はその塩／無水グルコース単位）は、高い水溶液粘度を発現する観点から、好ましくは0.3～3、より好ましくは0.5～2.0、更に好ましくは0.5～1.6であり、より更に好ましくは、0.6～1.0である。

[0014] 上記のモノハロ酢酸又はその塩とアルカリ剤とは、各々単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明において使用されるモノハロ酢酸に対するアルカリ剤のモル当量比（アルカリ剤／モノハロ酢酸）は、副反応を抑制しながら効率的に反応させる理由から、好ましくは2～3、より好ましくは2～2.5、更に好ましくは2～2.2、より更に好ましくは2～2.1である。

また、モノハロ酢酸の塩を用いる場合は、本発明において使用されるモノハロ酢酸塩に対するアルカリ剤のモル当量比（アルカリ剤／モノハロ酢酸塩）は、副反応を抑制しながら効率的に反応させる理由から、好ましくは1～

2、より好ましくは1～1.5、更により好ましくは1～1.1、より更に好ましくは1～1.05である。

[0015] [工程1：粉砕処理工程]

本発明の粉砕処理工程では、原料パルプとモノハロ酢酸又はその塩とを混合し粉砕処理する。本発明においては、好ましくは、原料パルプを、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤の存在下、粉砕機により粉砕処理する。より具体的には、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤を原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に混合し、粉砕処理する。

混合粉砕する方法としては、次の(1)～(4)が挙げられる。

(1) モノハロ酢酸又はその塩、及びアルカリ剤の両方を原料パルプの粉砕処理前に原料パルプと混合し、粉砕処理する方法

(2) モノハロ酢酸又はその塩、及びアルカリ剤の両方を、原料パルプの粉砕処理中に、原料パルプの粉砕途中のものと混合する方法

(3) モノハロ酢酸又はその塩を、原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に混合し、粉砕処理終了後にアルカリ剤を得られた粉砕処理物と混合する方法

(4) モノハロ酢酸もしくはその塩、又はアルカリ剤の一方を、原料パルプの粉砕処理前に原料パルプと混合し、粉砕処理中に他方を原料パルプの粉砕途中のものと混合する方法

[0016] 前記混合粉砕方法は上記(1)～(4)のいずれの方法であってもよいが、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを得る観点から、前記(1)、(2)及び(4)の方法、即ち原料パルプを、モノハロ酢酸又はその塩、及びアルカリ剤の存在下、粉砕機により粉砕処理する工程を有する方法であることが好ましく、前記(4)の方法がより好ましい。

この場合、原料の添加順序及び粉砕処理の順序は特に限定されない。原料パルプにモノハロ酢酸又はその塩を添加し粉砕処理した後、アルカリ剤を添加し、更に粉砕処理してもよく、また、原料パルプにアルカリ剤を添加し粉砕処理した後、モノハロ酢酸又はその塩を添加し、更に粉砕処理してもよい。

。原料パルプとモノハロ酢酸又はその塩とアルカリ剤とを同時に混合し、粉碎処理してもよい。これらの中では、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを得る観点から、原料パルプとモノハロ酢酸又はその塩とを混合し粉碎処理した後、アルカリ剤を添加し更に粉碎処理する方法が好ましい。

[0017] 本発明に用いられる粉碎機としては、化学工学会編「化学工学便覧 改訂六版」843ページの表16・4に示されるものが挙げられる。より具体例には、高圧圧縮ロールミル、ロール回転ミル等のロールミル；リングローラーミル、ローラーレースミル又はボールレースミル等の堅型ローラーミル；転動ボールミル、振動ボールミル、振動ロッドミル、振動チューブミル、遊星ボールミル又は遠心流動化ミル等の容器駆動媒体ミル；塔式粉碎機、攪拌槽式ミル、流通槽式ミル又はアニュラー式ミル等の媒体攪拌式ミル；高速遠心ローラーミルやオングミル等の圧密せん断ミル；乳鉢、石臼等が挙げられる。

これらの中では、生産性の観点から、容器駆動式媒体ミル又は媒体攪拌ミルが好ましく、特に容器駆動式媒体ミルがより好ましく、中でも振動ボールミル、振動ロッドミル又は振動チューブミルが更に好ましい。

処理方法としては、バッチ式、連続式のどちらでもよい。

[0018] 粉碎機及び／又は媒体の材質としては、特に制限はなく、例えば、鉄、ステンレス、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ガラス等が挙げられる。これらの中では、混合及び粉碎の効率の観点から、鉄、ステンレス、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素が好ましく、更に工業的な利用の観点から、鉄又はステンレスがより好ましい。

混合及び粉碎の効率の観点から、用いる粉碎機が振動ミルであって、媒体がロッドの場合には、ロッドの外径としては、好ましくは0.1～100mm、より好ましくは0.5～50mmの範囲である。

ロッドの充填率は、振動ミルの機種により好適な充填率が異なるが、好ましくは10～97%、より好ましくは15～95%の範囲である。ロッドの充填率がこの範囲内であれば、セルロースや反応剤とロッドとの接触頻度が

向上すると共に、媒体の動きを妨げずに、粉碎効率を向上させることができる。ここで、ロッドの充填率とは、振動ミルの攪拌部の容積に対するロッドの見かけの体積をいう。

[0019] 粉碎時間は、粉碎機の大きさ（容積）等、粉碎条件によるが、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを得る観点から、3分～3時間程度が好ましく、5～60分がより好ましく、5～30分が更に好ましい。

粉碎時の温度は、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを得る観点から、好ましくは5℃以上40℃未満、より好ましくは5～38℃であり、更に好ましくは5～35℃である。なお、本発明の目的を損なわない限り、粉碎時に局所的に温度が高くなる部分があってもよい。

[0020] また、重合度の低下を抑制して、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを得る観点から、原料パルプの粉碎処理前に、原料パルプにモノハロ酢酸又はその塩を含浸させる工程を更に有することが好ましい。

含浸方法としては、原料パルプとモノハロ酢酸又はその塩の溶液（溶媒は、水又は親水性有機溶媒液）とを、ヘンシェルミキサー、アンカー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置で混合した後、溶媒を除去する方法を用いることができる。溶媒の除去方法としては、減圧乾燥等による一般的な方法により行うことができる。減圧乾燥時間は、好ましくは6～48時間、より好ましくは8～24時間である。親水性有機溶媒としては、後述するものを用いることができる。

[0021] （粉碎処理工程における水分量）

本発明において、重合度の低下を抑制して、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースを得る観点から、粉碎処理工程における水分量は、乾燥原料パルプ100重量部に対して10重量部以上であることが好ましい。一方、粉碎効率の観点、及び後述する反応工程における水分量を好適な範囲にする観点から、該水分量は、乾燥原料パルプ100重量部に対して100重量部以下であることが好ましい。以上の観点から、水分量は乾燥原料パルプ100重量部に対して10～100重量部が好ましく、10～90重量部がよ

り好ましく、15～80重量部が更に好ましく、20～60重量部がより更に好ましい。粉碎処理工程における水分量を上記の範囲にすることにより、セルロースの凝集が抑えられ、続く反応工程を良好な粉体状態を維持したまま行うことができ、更に原料の重合度の低下の抑制が可能となる。

[0022] 原料パルプの粉碎処理の終点は、次の工程で粉碎処理物をモノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と反応させる観点から、得られる粉碎物中のセルロース及び／又はカルボキシメチルセルロースのメジアン径が、好ましくは1～800 μm 、より好ましくは10～500 μm 、更に好ましくは10～300 μm 、より更に好ましくは30～250 μm に粉碎されることを目安にすることができる。前記メジアン径の測定方法は、後述する実施例に記載の通りである。

得られた粉碎物は、セルロースを主体とするものであるが、部分的に反応して一部がカルボキシメチルセルロースになっていてもよい。

[0023] [工程2：反応工程]

次に、得られた粉碎処理物中のセルロースを、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と40～100℃で反応させて、カルボキシメチルセルロースを得る。反応方法としては、次の(i)～(ii)が挙げられる。

(i) 原料パルプの粉碎処理前又は粉碎処理中に、モノハロ酢酸又はその塩を混合した場合には、得られた混合粉碎物にアルカリ剤の添加混合を行い、更に必要に応じて追加のモノハロ酢酸又はその塩を添加混合して反応を行う方法。

(ii) 原料パルプの粉碎処理前又は粉碎処理中に、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤を混合した場合には、そのまま反応を行ってもよいが、必要に応じて追加のモノハロ酢酸又はその塩、及び／又はアルカリ剤を添加混合して反応を行うことができる。

[0024] 反応工程では、均一に混合できる混合機を用いることが好ましい。例えば、特開2002-114801号公報の段落[0016]で開示しているような、粉体や樹脂等の高粘度物質の混練に用いられる、いわゆるニーダー等

の混合機を反応装置として使用するのが好ましい。ここで、ニーダー等の混合機としては、攪拌が十分できるものであれば特に限定されないが、例えば化学工学協会編「化学工学便覧」改訂五版（丸善株式会社発行）、917～919頁に記載されている混合機が挙げられる。具体的には、単軸型ニーダーとしては、リボンミキサー、コニーダー、ボテーター、スクリュウ型ニーダー等が挙げられ、二軸型ニーダーとしては、双腕型ニーダー等が挙げられる。これらの混合機は、塩基水溶液の滴下や脱水ができるような部位を備えていることがより好ましい。

反応温度は、副反応を抑制すると共に、セルロースの重合度の低下を抑制しつつ、反応を効率的に進行させる観点から、40～100℃であり、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～70℃である。

反応工程における反応雰囲気は、セルロースの重合度の低下を抑制し、高い水溶液粘度を発現する観点から、不活性ガス雰囲気下で反応を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、好ましくは窒素、ヘリウム又はアルゴン、より好ましくは窒素又はアルゴン、更に好ましくは窒素である。

本発明の方法では、粉碎物の分散性を良好にする観点から、好ましくは1～500rpm、より好ましくは2～200rpm、更に好ましくは5～100rpmで攪拌を行う。

反応時間は、反応スケールにもよるが、好ましくは1～10時間、より好ましくは2～8時間程度である。

反応の終点は、モノハロ酢酸又はその塩の全添加量の95重量%以上が消費された時点を目安とすることができ、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）等で反応の進行状況を確認することができる。

反応終了後、得られた反応物にメタノール等の親水性溶媒の水溶液を添加し、攪拌後にろ過することでNaCl等の塩類を除去することができる。カルボキシメチルセルロースはろ過ケーキ分として得られ、アセトン等で洗浄し、効率よく脱水することができる。

[0025]（親水性有機溶媒）

モノハロ酢酸又はその塩と原料パルプとの混合性を良好にする観点から、粉砕処理工程及び／又は反応工程において親水性有機溶媒を使用してもよい。

親水性有機溶媒としては、原料パルプとモノハロ酢酸又はその塩との反応性の観点から、25℃で水100gに100g以上溶解するものが好ましい。本発明の方法に用いることができる親水性有機溶媒としては、好ましくはイソプロパノール、tert-ブタノール等の2級又は3級の低級アルコール；1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジグリム、トリグリム等のエーテル系溶剤；ジメチルスルホキシド等の親水性極性溶剤が挙げられ、より好ましくはイソプロパノール、tert-ブタノール等の2級又は3級の低級アルコール、更に好ましくはイソプロパノール、tert-ブタノールである。

上記の親水性有機溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0026] 本発明において反応時に用いられる親水性有機溶媒量は、乾燥原料パルプ100重量部に対して、好ましくは200重量部以下、より好ましくは150重量部以下、更に好ましくは100重量部以下、より更に好ましくは50重量部以下、より更に好ましくは30重量部以下である。親水性有機溶媒量を上記の範囲にすることにより、凝集が抑えられ、良好な粉体状態を維持したまま効率よく反応を進行させることができ、高い水溶液粘度のカルボキシメチルセルロースが得られる。

[0027] (反応工程における水分量)

本発明において、アルカリ剤により、効率的にセルロース分子の水酸基をアルコラート化する観点と粉砕物の凝集抑制の観点から、反応工程における水分量は、乾燥原料パルプ100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、より好ましくは10～90重量部、更に好ましくは15～80重量部、より更に好ましくは20～60重量部である。反応工程における水分量を上記の範囲にすることにより、セルロースの凝集が抑えられ、良好な粉体状

態を維持したまま効率よく反応を進行させることができ、生成物の取扱い性にも優れる。

[0028] [カルボキシメチルセルロース]

本発明の方法により、水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースが得られる。得られるカルボキシメチルセルロースは塩であってもよく、塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩又はマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属塩が好ましい。

本発明の方法により得られるカルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液粘度（ナトリウム塩で100モル%中和品）（25℃）は、高い増粘性を発現させる観点から、好ましくは500 mPa・s以上、より好ましくは700 mPa・s以上、更に好ましくは800 mPa・s以上、より更に好ましくは1000 mPa・s以上、より更に好ましくは1100 mPa・s以上、より更に好ましくは1750 mPa・s以上、より更に好ましくは1800 mPa・s以上である。上限は特にないが、取り扱い性の観点から、10000 mPa・s以下が好ましく、5000 mPa・s以下がより好ましい。水溶液粘度の測定方法は、後述する実施例に記載の通りである。なお、高い粘度のカルボキシメチルセルロースを得るには、重合度の高いセルロースを含む原料パルプを用いることが好ましい。

本発明の方法により得られるカルボキシメチルセルロースは、化粧料等の増粘剤として有用である。

実施例

[0029] 製造例で得られたチップ状パルプ及びセルロースの結晶化度、平均重合度及び水分含量、チップ状パルプの粉碎物の粒径、並びに実施例で得られたカルボキシメチルセルロースの置換度及び水溶液粘度の測定は、下記の方法で行った。なお、「%」は「重量%」である。

[0030] (1) 結晶化度の算出

原料パルプ又は粉碎物中のセルロースの結晶化度は、原料パルプ又は粉碎物をサンプルとして用い、サンプルのX線回折強度を、株式会社リガク製の

「Rigaku RINT 2500VC X-RAY diffractometer」(商品名)を用いて以下の条件で測定し、前記式(1)に基づいて算出した。

測定条件は、X線源：Cu/K α -radiation、管電圧：40 kV、管電流：120 mA、測定範囲：回折角 $2\theta = 5 \sim 45^\circ$ で測定した。測定用サンプルは面積 $320 \text{ mm}^2 \times$ 厚さ 1 mm のペレットを圧縮し作製した。X線のスキンスピードは $10^\circ / \text{min}$ で測定した。

[0031] (2) 平均重合度の測定(銅-アンモニア法)

(i) 測定用溶液の調製

メスフラスコ(100 mL)に塩化第一銅0.5 g、25%アンモニア水20~30 mLを加え、完全に溶解した後に、水酸化第二銅1.0 g、及び25%アンモニア水を加えて、メスフラスコの標線の一寸手前までの量とした。これを30~40分攪拌して、完全に溶解した。その後、精秤したパルプ(105℃、20 kPaで12時間減圧乾燥したもの)を加え、メスフラスコの標線まで上記アンモニア水を満たした。空気が入らないように密封し、マグネチックスターラーで12時間攪拌して溶解した。同じように添加するパルプ量を20~500 mgの範囲で変えて、異なる濃度の測定用溶液を調製した。

(ii) 粘度平均重合度の測定

上記(i)で得られた測定用溶液(銅アンモニア水溶液)をウベローデ粘度計に入れ、恒温槽($20 \pm 0.1^\circ \text{C}$)中で1時間静置したのち、液の流下速度を測定した。種々のパルプ濃度(g/dL)の銅アンモニア溶液の流下時間(t (秒))とパルプ無添加の銅アンモニア水溶液の流下時間(t_0 (秒))から、下記式により、それぞれの濃度における還元粘度(η_{sp}/c)を以下の式より求めた。

$$\eta_{sp}/c = (t/t_0 - 1)/c$$

(式中、 c はパルプ濃度(g/dL)である。)

更に、還元粘度を $c = 0$ に外挿して固有粘度 $[\eta]$ (dL/g)を求め、以下の式より粘度平均重合度(DP_v)を求めた。

$$DP_v = 2000 \times [\eta]$$

(式中、2000はセルロースに固有の係数である。)

[0032] (3) 水分含量の測定

パルプ中の水分含量は、ハロゲン水分計（メトラー・トレド株式会社製、商品名：「HG53」）を使用し、150℃にて測定を行った。2gのサンプルを用い、50秒間の重量変化率が1mg以下となる点を測定の終点とした。

(4) 粉碎物の粒径の測定

粒径は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製、商品名：「LA-950V2」）を用いて測定した。測定条件は、粒径測定前に超音波で1分間処理し、測定時の分散媒体として水を用い、体積基準のメジアン径を、温度25℃にて測定した。なお、用いた屈折率は、1.6である。

[0033] (5) カルボキシメチルセルロースの置換度の測定

カルボキシメチルセルロース試料を、マイクロウェーブ湿式灰化装置（PROLABO社製、商品名：「A-300」）を用いて硫酸－過酸化水素で湿式分解した後、原子吸光装置（株式会社日立製作所製、商品名：「Z-6100型」）を用いて原子吸光法によりNa含量（%）を測定し、下記式（2）により置換度を算出した。

$$\text{置換度 (DS)} = (162 \times \text{Na 含量}(\%)) / (2300 - 80 \times \text{Na 含量}(\%))$$

(2)

なお、置換度とは、カルボキシメチルセルロースのセルロース骨格を構成する無水グルコース単位あたりのカルボキシメチル基の平均数をいう。

[0034] (6) 水溶液粘度の測定

カルボキシメチルセルロースの1%水溶液（ナトリウム塩で100モル%中和）を調製し、B型粘度計（東機産業株式会社製、商品名：「TVB-10M」）を使用し、25℃、ローター：No. 3（200～2000mPa・sの測定用）、30rpm、3分間の条件で測定を行った。なお、No.

3で測定した際に、 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満の粘度となる場合は、ローター：No. 1を用い、 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超える場合は、ローター：No. 4を用いる。

[0035] 製造例 1

(チップ状パルプの製造)

市販のコットンリントーパーパルプシート（山東高蜜化纖公司製、商品名：「PCS2400」、結晶化度94%、含水量7.5重量%）をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製、商品名：「SGG-220-3X3」）にかけて3mm角のチップ状（長径（1片のチップの内、最長の長さ）の100個の数平均）にし、チップ状パルプ（結晶化度94%、平均重合度2358、含水量7.3重量%）を得た。

製造例 2

(チップ状パルプの製造)

市販の木材パルプシート（テンベック社製、商品名：「Biofloc HV+」、結晶化度74%、含水量6.7重量%）をシートペレタイザー（株式会社ホーライ製、商品名：「SGG-220-3X3」）にかけて3mm角のチップ状（長径（1片のチップの内、最長の長さ）の100個の数平均）にし、チップ状パルプ（結晶化度74%、平均重合度1506、含水量6.7重量%）を得た。

[0036] 実施例 1

乳鉢に、製造例1で得られたチップ状パルプを乾燥重量として100.0g（0.617mol、無水グルコース単位換算）仕込み、そこへ、30%モノクロロ酢酸ナトリウム（ $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ 、以下「SMCA」ともいう）水溶液167.8g（0.432mol）を添加して攪拌混合した。混合物を60℃、窒素気流下、減圧条件（約70kPa）で12時間乾燥させた後、イオン交換水20.0gを添加して混合し、水分調整を行った。それを、振動ロッドミル（中央化工機株式会社製、商品名：「MB-1」）のポットに断面が直径30mmの円形のロッド13本と共に入れ、振動数1200

c p m、振幅 8 m m、粉碎時間 9 分間の条件で混合粉碎した。更に 49.2 %水酸化ナトリウム水溶液 38.6 g (0.475 m o l) を添加して 9 分間混合粉碎した。得られた粉碎物の粒径は 125 μ m であり、粉碎物の温度は 35 °C 程度であった。

上記で得られた混合粉碎物を 1 L ニーダー（株式会社入江商会製、商品名：「PNV-1 型」）に仕込み、ニーダー内を減圧（約 50 k P a）し、次いで窒素で常圧まで戻す操作を 3 回行って窒素置換した。その後、60 °C に昇温し 3 時間攪拌した。セルロース及びその他の原料由来の水分量の総和は、乾燥原料パルプ 100 重量部に対して 40 重量部であった。

添加した S M C A の 98 重量%以上が消費されていることを確認して、室温まで冷却し、生成物をニーダーから取り出した。次に、生成物を 70 %メタノール水溶液 1000 m L に分散した後、酢酸 2.6 g を加えて余剰の水酸化ナトリウムを中和した。次に、70 %メタノール水溶液 3000 m L を添加し、攪拌することで、副生塩及び未反応物等を溶出させた。得られたスラリーをろ過（東洋濾紙株式会社製、商品名：「定性濾紙 N o. 2」）し、ろ過ケーキを、アセトン 1000 m L で洗浄し、乾燥して、カルボキシメチルセルロース 117 g を得た。得られたカルボキシメチルセルロースの無水グルコース単位当たりの置換度は 0.47 であり、1 %水溶液粘度（25 °C）は 1961 m P a · s であった。結果を表 1 に示す。

[0037] 実施例 2

振動ロッドミル（中央化工機株式会社製、商品名：「MB-1」）のポットに断面が直径 30 m m の円形のロッド 13 本を入れ、そこへ製造例 1 で得られたチップ状パルプを乾燥重量として 100.0 g (0.617 m o l、無水グルコース単位換算)、イオン交換水 12.2 g、及び S M C A 粉末 50.3 g (0.432 m o l) を添加し、振動数 1200 c p m、振幅 8 m m、粉碎時間 6 分間の条件で混合粉碎した。更に 49.3 %水酸化ナトリウム水溶液 38.6 g (0.475 m o l) を添加して 6 分間混合粉碎した。得られた粉碎物の粒径は 189 μ m であり、粉碎物の温度は 35 °C 程度であ

った。得られた粉砕物におけるセルロース及びその他の原料由来の水分量の総和は、乾燥原料パルプ 100 重量部に対して 40 重量部であった。

その後の操作は実施例 1 と同様に行ってカルボキシメチルセルロースを得た。得られたカルボキシメチルセルロースの無水グルコース単位当たりの置換度は 0.46 であり、1%水溶液粘度 (25℃) は 1120 mPa・s であった。結果を表 1 に示す。

[0038] 実施例 3

SMCA 粉末添加後の粉砕時間を 12 分間とした点、水酸化ナトリウム水溶液添加後に粉砕を行わなかった点を除き、実施例 2 と同様の操作を行ってカルボキシメチルセルロースを得た。得られたカルボキシメチルセルロースの無水グルコース単位当たりの置換度は 0.46 であり、1%水溶液粘度 (25℃) は 539 mPa・s であった。結果を表 1 に示す。

実施例 4

チップ状パルプとして製造例 2 で得られたチップ状パルプを用いた点、混合粉砕後における粉砕物におけるセルロース及びその他の原料由来の水分量の総和を、乾燥原料パルプ 100 重量部に対して 40 重量部とするために、混合粉砕前に添加するイオン交換水量を 13.2 g に変更した点を除き、実施例 2 と同様に行ってカルボキシメチルセルロースを得た。得られたカルボキシメチルセルロースの無水グルコース単位当たりの置換度は 0.50 であり、1%水溶液粘度 (25℃) は 801 mPa・s であった。結果を表 1 に示す。

実施例 5

イオン交換水を 12.1 g、SMCA 粉末を 107.8 g (0.926 mol)、アルカリ剤として 49.3%水酸化ナトリウム水溶液量を 39.4 g (0.486 mol) 及びビーズ状水酸化ナトリウム (東ソー株式会社製、商品名「トーソーパール」) 21.4 g (0.535 mol) を用いた点を除き、実施例 2 と同様の操作を行ってカルボキシメチルセルロースを得た。得られたカルボキシメチルセルロースの無水グルコース単位当たりの置換

度は0.79であり、1%水溶液粘度(25℃)は750 mPa・sであった。結果を表1に示す。

[0039] 実施例6

振動ロッドミル(中央化工機株式会社製、商品名:「MB-1」)のポットに断面が直径30 mmの円形のロッド13本を入れ、そこへ製造例1で得られたチップ状パルプを乾燥重量として100.0 g(0.617 mol、無水グルコース単位換算)、49.3%水酸化ナトリウム水溶液38.6 g(0.475 mol)を添加し、振動数1200 cpm、振幅8 mm、粉砕時間6分間の条件で混合粉砕した。更にイオン交換水12.2 g、及びSMCA粉末50.3 g(0.432 mol)を添加して6分間混合粉砕した。得られた粉砕物におけるセルロース及びその他の原料由来の水分量の総和は、乾燥原料パルプ100重量部に対して40重量部であった。

その後の操作は実施例1と同様に行ってカルボキシメチルセルロースを得た。得られたカルボキシメチルセルロースの無水グルコース単位当たりの置換度は0.55であり、1%水溶液粘度(25℃)は891 mPa・sであった。結果を表1に示す。

[0040] 比較例1

振動ロッドミル(中央化工機株式会社製、商品名:「MB-1」)のポットに断面が直径30 mmの円形のロッド13本を入れ、そこへ製造例1で得られたチップ状パルプを乾燥重量として100.0 g(0.617 mol、無水グルコース単位換算)を添加し、振動数1200 cpm、振幅8 mm、粉砕時間12分間の条件で粉砕し、粉末セルロース(結晶化度78%、平均重合度1216、含水量7.3重量%、粒径100 μm)を得た。

1 L ニーダー(株式会社入江商会製、商品名:「PNV-1型」)に、上記で得られた粉末セルロース、イオン交換水12.2 g、及びSMCA粉末50.3 g(0.432 mol)を添加し、1.5時間攪拌した。そこへ49.3%水酸化ナトリウム水溶液38.6 g(0.475 mol)を1時間かけて滴下し、更に30分間攪拌した。ニーダー内を減圧(約50 kPa)

し、次いで窒素で常圧まで戻す操作を3回行って窒素置換した。その後、60℃に昇温し3時間攪拌した。セルロース及びその他の原料由来の水分量の総和は、乾燥粉末セルロース100重量部に対して40重量部であった。

その後の操作は実施例1と同様に中和、洗浄等を行い、カルボキシメチルセルロースを得た。得られたカルボキシメチルセルロースの無水グルコース単位当たりの置換度は0.44であり、1%水溶液粘度(25℃)は343 mPa・sであった。結果を表1に示す。

[0041] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
原料パルプ [°]	平均 重合度	2358	2358	2358	1506	2358	2358
	結晶化度	94%	94%	94%	74%	94%	94%
モノハロ酢酸塩	SMCA ^{*2} 水溶液	SMCA 粉末	SMCA 粉末	SMCA 粉末	SMCA 粉末	SMCA 粉末	SMCA 粉末
モノハロ酢酸塩／無水 グルコース単位 (モル比)	0.70	0.70	0.70	0.70	1.50	0.70	0.70
モノハロ酢酸塩の 混合時期	粉碎 処理前 ^{*3}	粉碎 処理前	粉碎 処理前	粉碎 処理前	粉碎 処理前	粉碎 処理中	粉碎 処理後
NaOH／無水グルコース 単位 (モル比)	0.77	0.77	0.77	0.77	1.65	0.77	0.77
アルカリ剤の 混合時期	粉碎 処理中	粉碎 処理中	粉碎 処理後	粉碎 処理中	粉碎 処理中	粉碎 処理前	粉碎 処理後
全粉碎時間 (min)	18	12	12	12	12	12	12
粉碎物の粒径 (μm)	125	189	142	167	211	171	100
反応時の水分量 (重量部) ^{*1}	40	40	40	40	40	40	40
反応条件	60℃ 3hr	60℃ 3hr	60℃ 3hr	60℃ 3hr	60℃ 3hr	60℃ 3hr	60℃ 3hr
カルボキシメチルセルロース の置換度	0.47	0.46	0.46	0.5	0.79	0.55	0.44
1%水溶液粘度 (mPa・s)	1961	1120	539	801	750	891	343

*1: 乾燥原料パルプ100重量部に対する重量部

*2: SMCA: モノクロ酢酸ナトリウム

*3: モノクロ酢酸ナトリウム水溶液を含浸処理

[0042] 原料パルプを粉碎した粉末セルロースにモノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤を添加して反応させて得られた比較例1のカルボキシメチルセルロースは水溶液粘度が低かった。これに対し、原料パルプの粉碎処理前又は粉碎処理中にモノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤を添加して得られた粉碎処

理物を反応させて得られた実施例 1 ～ 6 のカルボキシメチルセルロースは水溶液粘度が高く、増粘剤として有用である。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明の方法により得られる水溶液粘度の高いカルボキシメチルセルロースは、化粧料等の増粘剤として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 原料パルプを粉砕機により粉砕処理した後に、得られた粉砕処理物中のセルロースを、モノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と40～100℃で反応させるカルボキシメチルセルロースの製造方法であって、該モノハロ酢酸もしくはその塩、及び／又はアルカリ剤を、該原料パルプの粉砕処理前又は粉砕処理中に該原料パルプと混合する工程を有する、カルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項2] 粉砕処理前の原料パルプを構成するセルロースの平均重合度が1000～5000である、請求項1に記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項3] 原料パルプとモノハロ酢酸又はその塩とを混合し粉砕処理する工程を有する、請求項1又は2に記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項4] 原料パルプとモノハロ酢酸又はその塩とを混合し粉砕処理した後、アルカリ剤を添加し更に粉砕処理する、請求項1～3のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項5] 粉砕処理前の原料パルプにモノハロ酢酸又はその塩を含浸させる工程を更に有する、請求項1～4のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項6] 原料パルプを構成するセルロースの無水グルコース単位に対するモノハロ酢酸又はその塩のモル当量比（モノハロ酢酸又はその塩／無水グルコース単位）が0.3～3である、請求項1～5のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項7] 粉砕機が容器駆動式媒体ミルである、請求項1～6のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項8] 粉砕処理物をモノハロ酢酸又はその塩及びアルカリ剤と反応させる際、水分量が乾燥原料パルプ100重量部に対して100重量部以下である、請求項1～7のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロー

スの製造方法。

- [請求項9] モノハロ酢酸又はその塩が、モノクロロ酢酸ナトリウム又はモノクロロ酢酸カリウムである、請求項1～8のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項10] アルカリ剤が、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物である、請求項1～9のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項11] モノハロ酢酸に対するアルカリ剤のモル当量比（アルカリ剤／モノハロ酢酸）が2～3である、請求項1～8及び請求項10のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項12] モノハロ酢酸塩に対するアルカリ剤のモル当量比（アルカリ剤／モノハロ酢酸塩）が1～2である、請求項1～10のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。
- [請求項13] 得られたカルボキシメチルセルロースの1重量%水溶液の粘度（25℃）が、500～5000 mPa・sである、請求項1～12のいずれかに記載のカルボキシメチルセルロースの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B11/12 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B11/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 09-065890 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 11 March 1997 (11.03.1997), entire text (particularly, paragraphs [0015], [0021] to [0022]) (Family: none)	1-6, 8-13 7
X Y	JP 09-188703 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 22 July 1997 (22.07.1997), entire text (particularly, paragraphs [0024] to [0029]) (Family: none)	1-6, 8-13 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2011 (15.07.11)

Date of mailing of the international search report
02 August, 2011 (02.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 172175 C1 (Tokyo Kogyo Shikensho Cho), 24 November 1947 (24.11.1947), entire text (particularly, examples 1 to 4) (Family: none)	1-6,8-13 7
X Y	JP 26-004941 B1 (Kogyo Gijutsucho Chokan), 31 August 1941 (31.08.1941), entire text (particularly, examples 1, 2) (Family: none)	1-6,8-13 7
X Y	JP 32-007349 B1 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 September 1957 (09.09.1957), entire text (particularly, examples 1 to 5) (Family: none)	1-6,8-13 7
X Y	JP 35-016597 B1 (Seiji OYA), 31 October 1960 (31.10.1960), entire text (particularly, examples) (Family: none)	1-6,8-13 7
X Y	JP 51-116889 A (Daicel Ltd.), 14 October 1976 (14.10.1976), entire text (particularly, examples 1 to 3) & US 4063018 A	1-6,8-13 7
Y A	JP 35-007597 B1 (Henkel & Co., GmbH), 21 June 1960 (21.06.1960), entire text (particularly, examples) (Family: none)	7 1-6,8-13
Y A	JP 57-031901 A (Shikibo Ltd.), 20 February 1982 (20.02.1982), entire text (particularly, example 6) (Family: none)	7 1-6,8-13
A	JP 31-007047 B1 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 August 1956 (18.08.1956), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 50-100181 A (Hoechst AG.), 08 August 1975 (08.08.1975), entire text & US 4017671 A & GB 1493321 A & DE 2400879 A1 & FR 2256927 A1	1-13
A	JP 53-024415 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 07 March 1978 (07.03.1978), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08B11/12 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08B11/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 09-065890 A（昭和電工株式会社）1997.03.11, 全文（特に、段落 0015, 0021-0022）（ファミリーなし）	1-6, 8-13 7
X Y	JP 09-188703 A（第一工業製薬株式会社）1997.07.22, 全文（特に、段落 0024-0029）（ファミリーなし）	1-6, 8-13 7
X Y	JP 172175 C1（東京工業試験所長）1947.11.24, 全文（特に実施例 1-4）（ファミリーなし）	1-6, 8-13 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

三木 寛

4 P

4 1 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 26-004941 B1 (工業技術廳長官) 1941. 08. 31, 全文 (特に、実施例 1, 2) (ファミリーなし)	1-6, 8-13 7
X Y	JP 32-007349 B1 (工業技術院長) 1957. 09. 09, 全文 (特に、実施例 1 ~ 5) (ファミリーなし)	1-6, 8-13 7
X Y	JP 35-016597 B1 (大矢誠治) 1960. 10. 31, 全文 (特に、実施例) (ファミリーなし)	1-6, 8-13 7
X Y	JP 51-116889 A (ダイセル株式会社) 1976. 10. 14, 全文 (特に、実施例 1 ~ 3) & US 4063018 A	1-6, 8-13 7
Y A	JP 35-007597 B1 (ヘンケル、ウント、コムパニー、ゲゼルシャフト、 ミト、ベシユレンクテル、ハフツング) 1960. 06. 21, 全文 (特に、実施例) (ファミリーなし)	7 1-6, 8-13
Y A	JP 57-031901 A (敷島紡績株式会社) 1982. 02. 20, 全文 (特に、実施例 6) (ファミリーなし)	7 1-6, 8-13
A	JP 31-007047 B1 (工業技術院長) 1956. 08. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 50-100181 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1975. 08. 08, 全文 & US 4017671 A & GB 1493321 A & DE 2400879 A1 & FR 2256927 A1	1-13
A	JP 53-024415 A (山陽国策パルプ株式会社) 1978. 03. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-13