

(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  
2024年8月22日(22.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/171889 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 1/02 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)  
C08J 3/12 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)  
C08K 5/103 (2006.01) C09D 7/43 (2018.01)  
C08K 5/1545 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)

県草加市弁天四丁目18番6号 楠本化成株式会社研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 東田 潔 (TOHDA, Kiyoshi); 〒1020073  
東京都千代田区九段北3-2-2 ユニコビル  
8階 P D I 特許商標事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/003880

(22) 国際出願日: 2024年2月6日(06.02.2024)

(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 2023-022039 2023年2月15日(15.02.2023) JP

(71) 出願人: 楠本化成株式会社 (KUSUMOTO CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目11番13号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(72) 発明者: 丸山 翔(MARUYAMA, Sho); 〒3400004 埼玉県草加市弁天四丁目18番6号 楠本化成株式会社研究所内 Saitama (JP). 西山 広徳(NISHIYAMA, Hironori); 〒3400004 埼玉

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: POWDER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND RHEOLOGY CONTROL AGENT FOR WATER BASED COATING

(54) 発明の名称: 粉体組成物とその製造方法、および水系コーティング用レオロジーコントロール剤

(57) Abstract: Provided are: a high solid content cellulose nanofiber (CNF)-containing powder composition that has excellent redispersibility and pseudoplasticity providing effect with respect to aqueous resins; a method for producing the composition; and a rheology control agent for water based coating. This CNF-containing powder composition contains a substrate and composite nonionic CNFs which are nonionic CNFs that are composited with hydroxypropyl cellulose or carboxymethyl cellulose. The substrate is at least one selected from the group consisting of sugars, sucrose fatty acid esters having an HLB of 11 or more, and nonionic water-soluble polymers having, when made into a 2% aqueous solution, a viscosity of 5 mPa·s or less at 25°C and 1000 s<sup>-1</sup>. When the total mass of the substrate and the composite nonionic CNFs contained in the powder composition is defined as 100 mass%, the contained amount of the composite nonionic CNFs is 5-80 mass% and the contained amount of the substrate is 20-95 mass%.

(57) 要約: 水性樹脂に対する優れた再分散性および擬塑性付与効果を有する高固形分のセルロースナノファイバー (CNF) 含有粉体組成物とその製造方法、および水系コーティング用レオロジーコントロール剤を提供する。ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性CNFである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有するCNF含有粉体組成物であって、前記基質は、糖類、HLBが11以上のショ糖脂肪酸エステル、および25°C、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa·s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、前記粉体組成物中に含まれる前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの含有量は5~80質量%であり、前記基質の含有量は20~95質量%である。

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, ME, 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：

粉体組成物とその製造方法、および水系コーティング用レオロジーコントロール剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、粉体組成物とその製造方法、および水系コーティング用レオロジーコントロール剤に関する。

### 背景技術

[0002] セルロースナノファイバー（以下、「CNF」と記載する場合がある。）は、高擬塑性付与、顔料分散安定化、物性（塗膜強度等）強化などの効果が期待できるバイオマス（植物由来）原料である。CNFの中でも、ヒドロキシプロピルセルロース（以下、「HPC」と記載する場合がある。）やカルボキシメチルセルロース（以下、「CMC」と記載する場合がある。）と複合化した細菌発酵により製造されるバクテリアナノセルロース（以下、「BNC」と記載する場合がある。）は、水性樹脂への分散性に優れ、木質由来のCNFよりも高い擬塑性付与効果、物性強化性能を有する。

[0003] 一方、HPCやCMCと複合化したBNCを含むCNFは、通常、水分散液の形態で用いられ、その固形分濃度は1～3%と低い。そのため、水性樹脂組成物にこのようなCNFを配合する場合には、水性樹脂に持ち込まれる水の量が、水性樹脂組成物に配合することができる水重量の上限値を超えてしまい、設計した樹脂固形分の達成が不可能となり、CNFの配合化そのものを断念せざるを得ないケースが多かった。また、CNFの固形分濃度が低いと、CNF固形分あたりの輸送費が嵩むだけでなく、水分の存在によりカビが発生しやすいなど貯蔵性にも課題があった。

[0004] これらの点を解決する方法として、CNFの水分散液を乾燥（水を蒸発）させて高固形分化する方法が考えられる。しかし、CNFの水分散液をそのまま乾燥させてしまうと、乾燥過程でCNFが凝集するため、水やその他の

媒体に再分散できない。また、凝集した状態では、CNFが有する高擬塑性付与、物性強化などの性能が発揮されない。さらに、凝集したCNFが存在する水分散液を添加した塗料を塗装すると、凝集したCNF自体が、CNFを含有する塗膜の欠陥の原因となってしまう。このような問題に対して、水に再分散可能なCNFの乾燥体が種々提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、ヒドロキシプロピルセルロースと複合化したバクテリアナノセルロース、ヒドロキシエチルセルロースと複合化したバクテリアナノセルロース、カルボキシメチルセルロースと複合化したバクテリアナノセルロースにヒドロキシエチルセルロースまたはヒドロキシプロピルセルロースを添加して恒温槽で乾燥させたバクテリアナノセルロース複合化粉末が開示されている。

[0006] 特許文献2には、バクテリアセルロースと、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等を含み、低剪断混合で20℃の水性媒体に再分散可能な粉末配合物が開示されている。この粉末配合物は、バクテリアセルロースの水性懸濁液にカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の第3の成分を加えた後に、バクテリアセルロースを乾燥させ、粉碎する方法により製造される。

[0007] 特許文献3には、バクテリアナノセルロースの水分散液に有機溶剤を添加したのちに、分散液から水および有機溶剤を除去してバクテリアナノセルロースを乾燥させる分散性バクテリアナノセルロース乾燥物の製造方法が開示されている。乾燥方法としては、加熱乾燥、通風乾燥、凍結乾燥等が挙げられている。

[0008] 特許文献4には、熱可塑性樹脂、セルロース繊維、水溶性樹脂、変性オレフィン樹脂を含む樹脂組成物が開示されている。本文献の実施例には、機械解繊したセルロースナノファイバーと水性樹脂と水を含む混合物を噴霧乾燥し、乾燥した混合物を熱可塑性樹脂等と熔融混練することが記載されている。

[0009] 特許文献5には、セルロースナノファイバー乾燥体と、酸変性ポリプロピ

レンと、ポリオレフィン系樹脂とを有する樹脂組成物が開示されている。本文献の実施例には、機械解繊したセルロースナノファイバーとオレイン酸を混合し、噴霧乾燥したのちにポリオレフィン系樹脂と混合することが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2021-126054号公報
- [0011] 特許文献2：特表2022-517739号公報
- [0012] 特許文献3：国際公開第2018/038055号パンフレット
- [0013] 特許文献4：特表2012-236906号公報
- [0014] 特許文献5：特開2019-131774号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0015] しかしながら、特許文献1～5のいずれも、水、水性樹脂を含まない水性媒体または熱可塑性樹脂類に対する再分散性を有するCNF乾燥体またはその製造方法を開示しているに過ぎず、水性樹脂または水性樹脂を含有する組成物中で再分散可能なCNF乾燥体は、開示されていない。
- [0016] そこで、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、水性樹脂に対する優れた再分散性および擬塑性付与効果を有する高固形分のセルロースナノファイバー含有粉体組成物とその製造方法、およびセルロースナノファイバー含有粉体組成物を用いた水系コーティング用レオロジーコントロール剤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

- [0017] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、HPCまたはCMCと複合化させたノニオン性CNF（複合化ノニオン性CNF）と特定の基質とを所定の割合で混合し、この混合物を噴霧乾燥することにより、水性樹脂に対する優れた再分散性および擬塑性付与効果を有する高固形

分のCNF乾燥体が見出され、この知見に基づいて本発明を完成させた。

[0018] すなわち、本発明は、ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有するセルロースナノファイバー含有粉体組成物であって、前記基質は、糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa · s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、前記粉体組成物中に含まれる前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの含有量は5～80質量%であり、前記基質の含有量は20～95質量%である、粉体組成物である。

[0019] 本発明の一態様において、本発明の前記複合化ノニオン性CNFがバクテリアナノセルロースであってもよい。

[0020] 本発明の粉体組成物の他の態様において、前記ノニオン性水溶性ポリマーが、2%水溶液の全光線透過率が80%以上のポリマーであってもよい。

[0021] 本発明の粉体組成物の他の態様において、前記糖類が、単糖または二糖であってもよい。

[0022] 本発明の粉体組成物の他の態様において、前記粉体組成物が、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質とを含有する分散液を噴霧乾燥造粒することにより得られる粉体であってもよい。

[0023] 本発明の粉体組成物の他の態様において、前記粉体組成物が、水系コーティング用のレオロジーコントロール剤として使用されてもよい。

[0024] また、本発明は、ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有するセルロースナノファイバー含有粉体組成物の製造方法であって、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質とを含有する分散液をスプレードライにより乾燥粒子とする噴霧乾燥造粒工程を含

み、前記基質は、糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa・s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、前記分散液中において、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの配合量は5～80質量%であり、前記基質の配合量は20～95質量%である、粉体組成物の製造方法である。

[0025] 本発明の粉体組成物の製造方法の一態様において、前記複合化ノニオン性CNFがバクテリアナノセルロースであり、前記噴霧乾燥造粒工程において、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質に水を添加することにより前記分散液としてもよい。

[0026] 本発明の粉体組成物の製造方法の他の態様において、前記ノニオン性水溶性ポリマーが、2%水溶液の全光線透過率が80%以上のポリマーであってもよい。

[0027] 本発明の粉体組成物の製造方法の他の態様において、前記糖類が、単糖または二糖であってもよい。

[0028] また、本発明は、ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有し、前記基質は糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa・s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの含有量は5～80質量%であり、前記基質の含有量は20～95質量%である、水系コーティング用レオロジーコントロール剤である。

### 発明の効果

[0029] 本発明によれば、水性樹脂に対する優れた再分散性および擬塑性付与効果を有する高固形分のCNF乾燥体を提供することが可能となる。

## 発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

[0031] [粉体組成物]

本発明の粉体組成物は、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC：Hydroxypropyl Cellulose）またはカルボキシメチルセルロース（CMC：Carboxymethyl Cellulose）と複合化したノニオン性セルロースナノファイバー（以下、「複合化ノニオン性CNF」と記載する。）と、基質とを含有するCNF含有粉体組成物である。本発明の粉体組成物は、高固形分のCNF乾燥体であり、水性樹脂に対する分散性が高く（優れた再分散性を有し）、かつ、高い擬塑性付与効果を奏する。

[0032] 本発明における「固形分（CNF濃度）」とは、粉体組成物全体の質量を100質量%とした場合の粉体組成物中におけるCNFの質量比率のことを意味する。また、本発明における「高固形分」とは、上記固形分が5質量%以上であることを意味する。本発明の粉体組成物における固形分は、好ましくは10質量%以上である。なお、上述したように、従来のCNFの水分散液の固形分は1～3質量%である。

[0033] 本発明において「分散性が高い」とは、溝の最大深さが100 $\mu$ m、1目盛りの間隔が10 $\mu$ mのグラインドゲージにて測定した粒子度が90 $\mu$ m以下であり、かつ、CNF乾燥体（本発明の粉体組成物もCNF乾燥体の一種である。）を水性樹脂に分散させた分散体の目視観察で分散不良物が確認されないことを意味している。一方、「分散性が低い（本発明の粉体組成物が有する分散性として不十分である）」とは、上記グラインドゲージにて測定した粒子度が100 $\mu$ m以上であるか、または、上記分散体の目視観察で分散不良物が確認されることを意味している。上記粒子度が30 $\mu$ m以下であると、特に分散性が高く好適である。なお、分散不良物とは、水性樹脂を含む組成物において目視可能なサイズの未分散の粒子または塊のことを意味する。

[0034] また、本発明における「粒子度」とは、溝の最大深さが100 $\mu\text{m}$ 、1目盛りの間隔が10 $\mu\text{m}$ 、溝幅が12mm、溝長さが140mmのグライドゲージを用いて測定した粒子度のことを意味する。この粒子度の測定では、JIS K5600-2-5:1999に準じて、試料である上記分散体に顕著な斑点が現れ始める点を観察する。具体的には、溝に沿って1目盛（13mmの幅の帯）に5個以上の粒子を含む点を観察する。顕著な斑点が現れ始める点の前に、まばらに現れる斑点は無視する。上記の5個以上の粒子を含む点の上限値に最も近い上側の目盛りを粒子度とした。

[0035] 次に、本発明における「擬塑性」とは、塗料や上記分散体等の対象物に力を加える前は粘度が高く、力を加えることで粘度が下がる性質をいう。本発明においては、「擬塑性付与効果が高い」とは、T. I. 値（100 $\text{s}^{-1}$ における粘度 $\eta_{100}$ に対する1 $\text{s}^{-1}$ における粘度 $\eta_1$ の比： $\eta_1/\eta_{100}$ ）が2.0以上であることを意味する。T. I. 値は、好ましくは4.0以上であり、より好ましくは9.0以上である。これらの場合に、特に擬塑性付与効果が高いと言える。

[0036] （複合化ノニオン性CNF）

セルロースナノファイバー（CNF）は、繊維径が数nm～100nm程度のセルロース繊維である。CNFとしては、例えば、木質由来の材料等を機械的に解繊することにより取り出されたもの、木質由来の材料等を化学変性（アニオン変性など）した後に機械解繊することにより得られたもの、または、バクテリアにより合成されたものなどがある。CNFは、擬塑性付与、顔料分散の安定化、物性（塗膜の強度、耐水性など）の強化などの機能を有する。

[0037] 本発明の粉末組成物では、ノニオン性CNFが用いられる。例えば、アニオン変性されたCNFは、水分散液の状態ではイオン間の反発力により細い繊維径の状態を維持しているが、水が除去されると、イオン間の反発力が失われ、強い凝集を引き起こしてしまう。そこで、本発明では、CNFの強い凝集を防ぐため、ノニオン性CNFを用いている。

- [0038] バクテリアにより合成された繊維状セルロースは、バクテリアセルロース（以下、「BC」と記載する場合がある。）と呼ばれている。BCは、酢酸菌などの細菌を培養することで得られ、BCのうち繊維径が100nm以下の繊維状セルロースはバクテリアナノセルロース（BNC）と呼ばれており、CNFの一種とされる。なお、CNFの繊維径は、例えば、CNF分散液を固形分（CNFの濃度）が0.05質量%となるように水で希釈し、凍結乾燥させた繊維をSEMにより観察することにより測定できる。BNCの平均繊維長は、特に限定されるものではないが、10~20 $\mu$ m程度である。
- [0039] BNCは、木質由来のCNFよりも、CNFの繊維径、繊維のアスペクト比が大きく、塗膜物性の強化および擬塑性付与効果が高い。
- [0040] 本発明の複合化ノニオン性CNFとして用いられるCNFは、HPCまたはCMCと複合化したCNF（複合化CNF）である。ここで、CNFがHPCまたはCMCと「複合化」しているとは、HPCまたはCMCが有する水酸基とCNFのセルロース骨格中の水酸基とが水素結合またはファンデルワールス力により結合することで、HPCまたはCMCがCNFと複雑に絡み合った構造を有していることを意味する。このように、CNFがHPCまたはCMCと複合化していることにより、水性樹脂中の分散性が向上する。そのため、本発明のCNF含有粉体組成物は、水性樹脂へ分散した後にCNFの再凝集を抑制することができる。HPCまたはCMCと複合化したCNFとしては、HPCが複合化したバクテリアナノセルロース（HP-BNC）、CMCが複合化したバクテリアナノセルロース（CM-BNC）がある。
- [0041] HP-BNCまたはCM-BNCを得る方法としては、HPCまたはCMCを培地に含有した状態でバクテリアを用いてCNFを合成する方法（生物的合成）がある。あるいは、別の方法として、木材等を由来とする素材やそれらを化学処理した原料を高圧ホモジナイザー等の装置を用いて解繊する際に、セルロース素材と一緒にHPCまたはCMCを装入する方法（機械解繊処理）などが挙げられる。これらの方法のうち、生物的合成方法によれば、

バクテリアは、ナノサイズの1本の繊維を合成し、合成した繊維を菌体外に排出しながら移動する。このとき、培地上にHPCまたはCMCを配置することでCNFの繊維1本に対して、HPCまたはCMCを直接かつ効率的に結合させることができる。そのため、CNFと複合化したHPCまたはCMCの量が多くなり、かつ、HPCまたはCMCがCNFから脱離しにくくなる。一方、機械解繊処理による複合化の場合は、機械解繊処理により解繊したCNFが、同時に装入されるHPCやCMCなどと物理的に結合することで複合化されるが、その過程でCNF同士も近傍に存在するため、CNF同士の再凝集も確率的に生じ得る。そのため、生物的合成方法の場合と比べ、CNFと複合化したHPCまたはCMCの量が少なくなり、かつ、HPCまたはCMCがCNFから脱離しやすくなる。

[0042] 以上の理由により、生物的合成の場合の方が、機械解繊処理の場合よりも、上述した水性樹脂へ分散した後の再凝集防止効果が高い。このような観点から、本発明で用いられるCNFとしては、生物的合成により製造されるHP-BNCまたはCM-BNCであることが好ましい。

[0043] <複合化ノニオン性CNFの含有量>

本発明の粉体組成物中における複合化ノニオン性CNFの含有量は、粉体組成物中に含まれる複合化ノニオン性CNFと基質の合計質量を100質量%とした場合に、5質量%~80質量%である。複合化ノニオン性CNFの含有量が5質量%~80質量%の範囲内であることで、本発明の粉体組成物を水性樹脂に添加した場合に、CNFが水性樹脂に分散可能であり、かつ、高い擬塑性付与効果を発揮することができる。複合化ノニオン性CNFの含有量が5質量%未満であると、水性樹脂を含む組成物に添加される基質の量が多くなりすぎるため、塗膜の耐水性などの物性が低下する可能性がある。一方、複合化ノニオン性CNFの含有量が80質量%を超えると、CNFによる擬塑性付与効果を発揮することができない。擬塑性付与効果をより高くするためには、複合化ノニオン性CNFの含有量は、5質量%~50質量%であることが好ましく、10質量%~50質量%であることがより好ましい。

。

[0044] (HPC、CMC)

本発明の粉体組成物には、CNFと複合化した状態で、HPC、CMC、または、HPCとCMCの両方のいずれかが含まれる。HPCおよびCMCは、これらが有する水酸基と、CNFのセルロース骨格中の水酸基による水素結合またはファンデルワールス力による結合によりCNFと相互作用することで、CNFと複雑に絡み合った状態でCNFに吸着している。これにより、CNFの凝集を抑制することができ、水性樹脂への高い分散性を発揮できるとともに、HPC、CMCと複合化していないCNFよりも高い水性樹脂への分散性を有する。

[0045] <複合化CNF中のHPCおよびCMCの含有量>

本発明の粉体組成物に用いられる複合化CNF中のHPCおよびCMCの含有量は、特に制限されるものではなく、適宜設定可能である。例えば、ノニオン性CNFとしてBNCが使用される場合、HP-BNCおよびCM-BNC全体の質量を100質量部としたときのHPCおよびCMCの含有量を10質量部～35質量部とすると、水性樹脂に対する高い分散性が得られる。HPCおよびCMCの含有量が10質量部未満であると、CNFの再凝集を防止できず、水性樹脂へ添加した際に凝集物を生じる。一方、HPCおよびCMCの含有量が35質量部を超えると、HPCやCMCによる増粘効果により、CNF由来の擬塑性付与効果が相対的に低下したり、これらを含む分散液のハンドリング性が低下することにより、製造効率が低下したりする。なお、複合化CNF中のHPCおよびCMCの含有量は以下のようにして求めることができる。複合化CNFを凍結乾燥し、テトラブチルホスホニウムヒドリドを加え溶解させた後、水を加えセルロースのみを沈殿させる。沈殿物をろ過および乾燥し、乾燥物（複合化CNF中のセルロースに相当する）の質量を複合化CNFの乾燥質量から減じた値を複合化CNF中のHPCおよびCMCの含有量とする。

[0046] (基質)

本発明に係る基質は、糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa・s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種である。基質は、複合化CNF（「複合化CNF」と記載した場合には、ノニオン性のCNFに限定されない。）の繊維間に存在することで、本発明のCNF含有粉体組成物が製造される過程で、複合化CNF同士の凝集を抑制する。また、CNF含有粉体組成物が水性樹脂に添加された際には、基質が速やかに分散または溶解することで、複合化CNFを凝集させることなく、水性樹脂中に分散させることができる。これにより、複合化CNFの水性樹脂に対する優れた分散性を有しながらも、複合化CNFの擬塑性付与効果や塗膜物性強化特性を発現することができる。

[0047] 上記基質に求められる好適な特徴としては、(I) 40℃において固体であること、(II) ノニオン性であること、(III) 複合化CNFとの親和性が高いこと、(IV) 比較的分子量であること、(V) 水溶解性が高いことである。

[0048] 上記基質が40℃において固体であることは、本発明のCNF含有粉体組成物が固体の形態であるために必要である。40℃において液体の基質を用いると乾燥過程におけるCNFの凝集を十分に抑制することができない場合がある。そのため、本発明の基質は、40℃で固体であることが好ましい。

[0049] 基質としてノニオン性の物質を用いるのは、アニオン性の基質を用いると、上記複合化ノニオン性CNFと基質を混合してCNF分散液を調製し、この分散液を乾燥させても粉末状の組成物を得ることができないためである。また、両性の基質を用いると、CNFの水性樹脂への分散性を低下させるため適していない。したがって、本発明では、ノニオン性の基質を用いている。さらに、複合化CNFとの親和性が高い特徴も求められる。複合化CNFとの親和性が低い場合には、複合化CNF同士の凝集を抑制することができない。複合化CNFとの親和性を高くするには、セルロースと水素結合できるものや、セルロースと類似した構造を有するものが好適である。

[0050] 基質として選ばれる化合物は、水性樹脂への基質の拡散性を考慮すると分子量が低く、水溶解性も高いことが望ましい。基質の分子量が高い、または水溶解性が低い場合は、CNF含有粉体組成物の水性樹脂への分散性が低下する。本発明の基質の「分子量が低い」という特徴は、本発明において、糖類およびHLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステルが非ポリマー化合物であること、ノニオン性水溶性ポリマーの、25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa・s以下であることと対応している。一般的に、化合物はその種類によらず、粘度と重量平均分子量が相関することが知られている。本発明の水溶性ポリマーの2%水溶液粘度の好適範囲が低粘度領域であることは、これらがポリマーの中では比較的分子量であることと対応している。

[0051] 以上のような特徴を有する基質としては、糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa・s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種である。

[0052] <糖類>

本発明の基質として使用可能な糖類としては、単糖または二糖が好適である。単糖の例としては、グルコース、ガラクトース、フルクトース等が挙げられる。二糖の例としては、スクロース、ラクツロース、ラクトース、マルトース、セロビオース、トレハロース等が挙げられる。

[0053] <シヨ糖脂肪酸エステル>

本発明の基質として利用可能なシヨ糖脂肪酸エステルは、HLBが11以上である。HLBが11未満であると、シヨ糖脂肪酸エステルを水に溶解または分散させることができず、シヨ糖脂肪酸エステルがCNFの周りに吸着できないため、基質を含有させる効果、すなわち、複合化CNF同士の凝集防止効果が得られない。一方、HLBが大きいても特に問題はなく、基質として使用可能なシヨ糖脂肪酸エステルのHLBは最大で19である。なお、シヨ糖脂肪酸エステルの市販品としては、一般に、HLBが最大で16程度

である。

[0054] 本発明におけるHLBは、標準試料を用いて実験的に決定した値である。具体的には、まず、HLBの異なる2種類の乳化剤（2種類の乳化剤のHLBは既知である。）の配合比を変えて調整した乳化物を複数用意する。その結果、配合比から計算される平均HLBが段階的に変化している複数の標準試料が得られる。次に、シヨ糖脂肪酸エステルの水溶液を調製し、目視にて、複数の標準試料の中で最も外観に近いもののHLBをシヨ糖脂肪酸エステルのHLBと推定することができる。本発明では、このHLBの推定値をシヨ糖脂肪酸エステルのHLB値としている。

[0055] このようなシヨ糖脂肪酸エステルを合成する際に用いる脂肪酸としては、例えば、炭素数が12～18の脂肪酸が挙げられる。すなわち、基質として使用可能なシヨ糖脂肪酸エステルとしては、例えば、シヨ糖ラウリン酸エステル、シヨ糖ミリルチン酸エステル、シヨ糖パリミチン酸エステル、シヨ糖ステアリン酸エステルが挙げられる。

[0056] <水溶性ポリマー>

本発明の水溶性ポリマーにおける「水溶性」とは、当該ポリマーの2%水溶液の全光線透過率が80%以上であることを意味する。全光線透過率は、水溶性ポリマーの2%水溶液を光路長1cmのセルに入れ、JIS K7361-1:1997に準拠し、NDH7000（日本電色工業株式会社製）を用いて測定できる。

[0057] また、本発明の水溶性ポリマーには、一般的にポリマーと称されているもののみならず、オリゴマーと称されているものも含まれる。具体的には、本発明の水溶性ポリマーは、繰り返し単位が3以上の重合体または共重合体を含む。

[0058] このような水溶性ポリマーとしては、例えば、ビニルピロリドンまたはビニルアルコールを構成単位として含むビニルポリマー（例として、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ビニルピロリドンとビニルアルコールを構成単位として含むコポリマーなど）、ポリアク

リルアミド、でんぷん、デキストリン、HPC、HEC、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、PEG骨格または水酸基を有するポリマー（例として、（メタ）アクリルポリマー、ビニルエステルポリマー等を含む、PEG骨格や水酸基を有する不飽和重合性モノマーの組み合わせからなるノニオン性のポリマー）が挙げられる。PEG骨格や水酸基を有する不飽和重合性モノマーの組み合わせからなるノニオン性のポリマーとしては、例えば、PEG（メタ）アクリレート、アルキルPEG（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等のモノマーと、非イオン性の他の重合性モノマー（アルキル（メタ）アクリレート、アルキルビニルエステル等）とのコポリマーが挙げられる。これらの水溶性ポリマーのうち、水性樹脂中における安定性が良好であることから、PVP、デキストリン、HPC、PEGが特に好適である。

[0059] 本発明の水溶性ポリマーの2%水溶液の粘度を $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下としたのは、高せん断速度（高ずり速度）における粘度が高いと、この基質としての水溶性ポリマーを含む水系塗料等の組成物のハンドリング性が悪化したり、基質の凝集力が強くなり本発明の粉末組成物を水性樹脂に分散できなくなり、CNFの擬塑性付与効果や物性強化性能などが失われてしまったりするためである。乾燥過程におけるCNFの凝集防止効果やCNF含有粉体組成物の水性樹脂に対する分散性をさらに高めるためには、水溶性ポリマーの2%水溶液の粘度は、 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。一方、水溶性ポリマーの2%水溶液の粘度の下限値は、特に制限されるものではないが、分散液の安定性の観点から、 $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。

[0060] 水溶性ポリマーの2%水溶液粘度は、レオメータを用い、せん断速度（ずり速度）を $1000\text{ s}^{-1}$ とし、直径60mm、円錐の母線と円面部とのなす角度 $1^\circ$ のジオメトリー（コーンプレート）を使用し、 $25^\circ\text{C}$ において測定された値とする。

[0061] <基質の含有量>

本発明の粉体組成物中における基質の含有量は、粉体組成物中に含まれる複合化ノニオン性CNFと基質の合計質量を100質量%とした場合に、20質量%～95質量%である。基質の含有量が20質量%～95質量%の範囲内であることで、本発明の粉体組成物を水性樹脂に添加した場合に、CNFが水性樹脂に分散可能であり、かつ、高い擬塑性付与効果を発揮することができる。基質の含有量が20質量%未満であると、CNFによる擬塑性付与効果を発揮することができない。一方、基質の含有量が95質量%を超えると、水性樹脂を含む組成物に添加される基質の量が多くなりすぎるため、塗膜の耐水性などの物性が低下する可能性がある。擬塑性付与効果をより高くするためには、基質の含有量は、50質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～90質量%であることがより好ましい。なお、基質の含有量はCNF含有粉体組成物を水に分散させて、基質を溶解させた後、分散液を遠心分離し、上澄み液の加熱残分から算出することもできる。

[0062] (粉体組成物の用途)

本発明に係るCNF含有粉体組成物が適する用途は、水系コーティング用のレオロジーコントロール剤である。すなわち、本発明のCNF含有粉体組成物は、上述したように、水性樹脂への高い分散性を有し、かつ、高い擬塑性付与効果を有するため、水系コーティング用のレオロジーコントロール剤として特に好適である。

[0063] [粉体組成物の製造方法]

本発明に係る粉体組成物は、上述した複合化ノニオン性CNFと基質とを含有する分散液を噴霧乾燥造粒することにより得られる粉体である。以下、本発明のCNF含有粉体組成物の製造方法について詳細に説明する。

[0064] 本発明に係る粉体組成物の製造方法は、上述した複合化ノニオン性CNFと基質とを含有する分散液をスプレードライにより乾燥粒子とする噴霧乾燥造粒工程を含む。

[0065] (複合化ノニオン性CNFの製造方法および入手方法)

複合化ノニオン性CNFは、以下に例示するようにして製造することもできるし、市販されているものを入手することもできる。

[0066] 本発明の複合化ノニオン性CNFの製造方法は特に制限されるものではないが、一例として、ノニオン性CNFがBNCの場合の製造方法について以下に述べる。例えば、バクテリアセルロース（以下、「BC」と記載する場合がある。）生産菌を、HPCまたはCMCを添加した培地で通気攪拌培養し、得られた培養液から菌体成分を除去してBNCを精製することで、細菌由来の複合化ノニオン性CNFが得られる。このようにバクテリアにより得られたCNFは、木質材料等を機械解繊した場合よりも、繊維径や繊維のアスペクト比が大きくなり、塗膜の物性強化性能が高く、擬塑性付与効果が高いため好ましい。培地へのHPCまたはCMCの添加量は、複合化ノニオン性CNFへの所望のHPCまたはCMCの結合量に応じて適宜設定すればよい。例えば、上述したHPCまたはCMCの含有量の好適範囲内となるようにするには、培地における第1基質の終濃度を0.5～5.0% (w/v) とすればよい。

[0067] BC生産菌としては、BCを生産可能な公知の細菌を使用でき、例えば、*Gluconacetobacter xylinus* ATCC53582株、*Gluconacetobacter hansenii* ATCC23769株や*Gluconacetobacter xylinus* ATCC700178 (BPR2001) 株、*Gluconacetobacter swingsii* BPR3001E株、*Acetobacter xylinum* JCM10150株、*Enterobacter* sp. CJF-002株、*Gluconacetobacter intermedius* S11D9587株（受託番号NITE BP-01495）などが挙げられる。

[0068] BC生産菌の培養条件は、上述の細菌の培養に用いられる公知の培養条件を採用でき、培養条件の一例として、通気量1～10L/分、回転数100～800rpm、温度20～40℃、培養期間1～7日間の条件が挙げられ

る。また、培地もヘストリン-シュラム (H e s t r i n - S c h r a m m) 標準培地 (H S 培地) など、上述の細菌の培養に用いられる公知の培地を使用できる。

[0069] 培養液からのBCの精製は、まず、培養液に水酸化ナトリウム (N a O H) 水溶液を加えて60℃程度に加熱しながら数時間回転することにより菌体を溶解する。これを遠心分離に供し、上清を除去することにより菌体成分を除去して、沈殿物を回収する。次に、沈殿物に水を加えて遠心分離を行った後、上清を除去する操作を、沈殿物のpHが7以下となるまで繰り返し行えばよい。これにより、HPCまたはCMCと複合化したCNF (BNC)、すなわち、HP-BNCまたはCM-BNCが水に分散した液体 (BNC分散液) が得られる。

[0070] なお、HP-BNCまたはCM-BNCとしては、市販のものを使用してもよい。市販のHP-BNCまたはCM-BNCとしては、例えば、F i b n a n o (登録商標) HP-NFBC、F i b n a n o (登録商標) CM-NFBC (以上、草野作工株式会社製) などが挙げられる。

[0071] (噴霧乾燥造粒工程)

上述したようにして得られた複合化ノニオン性CNFと基質とを含有する分散液をスプレードライにより乾燥粒子とする工程である。

[0072] <分散液の作製方法>

分散液の作製方法も特に制限されるものではなく、複合化ノニオン性CNFに基質を直接分散させるか、複合化ノニオン性CNFと基質に水を添加して分散させればよい。特に、ノニオン性CNFがBNCである場合、噴霧乾燥造粒工程においては、HPCまたはCMCと複合化したBNCと基質を混合、またはその混合物にさらに水を添加することにより分散液とする。例えば、以下に述べる配合量範囲の基質を水に添加し、ディスパー等により攪拌して溶解させた後、HPCまたはCMCと複合化したBNC (本発明では、HP-BNCまたはCM-BNC) を添加し、ディスパー等により攪拌することで、上記分散液を作製できる。なお、分散液の作製時における攪拌方法

はディスパーには限定されず、複合化ノニオン性CNFと基質とを水に十分に分散させることができれば、いかなる方法であってもよい。

[0073] 上記分散液中において、複合化ノニオン性CNFと基質の合計質量を100質量%とした場合に、複合化ノニオン性CNFの配合量は5質量%~80質量%である。複合化ノニオン性CNFの配合量が5質量%~80質量%の範囲内であることで、本発明の粉体組成物の製造方法より得られた組成物を水性樹脂に添加した場合に、CNFが水性樹脂に分散可能であり、かつ、高い擬塑性付与効果を発揮することができる。複合化ノニオン性CNFの配合量が5質量%未満であると、水性樹脂を含む組成物に添加される基質の量が多くなりすぎるため、塗膜の耐水性などの物性が低下する可能性がある。一方、複合化ノニオン性CNFの配合量が80質量%を超えると、CNFによる擬塑性付与効果を発揮することができない。擬塑性付与効果をより高くするためには、複合化ノニオン性CNFと基質の合計質量を100質量%とした場合の複合化ノニオン性CNFの配合量は、5質量%~50質量%であることが好ましく、10質量%~50質量%であることがより好ましい。

[0074] 上記分散液の全質量に対する複合化ノニオン性CNFの配合量は特に限定されないが、噴霧乾燥過程における製造効率や上記分散液の霧化性を考慮すると、0.3質量%~3.0質量%が好ましく、0.3質量%~1.0質量%がより好ましい。上記分散液の全質量に対する複合化ノニオン性CNFの配合量が0.3質量%未満の場合は、得られるCNF粉体重量当たりにかかる乾燥時間が長くなったり、収率が低下したりするなど、製造効率が低下するため望ましくない。上記分散液の全質量に対する複合化ノニオン性CNFの配合量が3.0質量%を超える場合は、分散液の流動性が低くなり、霧化性が低下することで均質な粉体が得られないため望ましくない。

[0075] また、上記分散液中におけるHPCおよびCMCの配合量は、上述したように、培地に添加したHPCおよびCMCの終濃度により決まる。

[0076] さらに、上記分散液中において、複合化ノニオン性CNFと基質の合計質量を100質量%とした場合に、基質の配合量は、20質量%~95質量%

である。基質の配合量が20質量%～95質量%の範囲内であることで、本発明の粉体組成物の製造方法により得られた組成物を水性樹脂に添加した場合に、CNFが水性樹脂に分散可能であり、かつ、高い擬塑性付与効果を発揮することができる。基質の配合量が20質量%未満であると、CNFによる擬塑性付与効果を発揮することができない。一方、基質の配合量が95質量%を超えると、水性樹脂を含む組成物に添加される基質の量が多くなりすぎるため、塗膜の耐水性などの物性が低下する可能性がある。擬塑性付与効果をより高くするためには、複合化ノニオン性CNFと基質の合計質量を100質量%とした場合の基質の配合量は、50質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～90質量%であることがより好ましい。

[0077] <噴霧乾燥方法>

噴霧乾燥方法も特に制限されず、公知の方法を用いることができる。一例として、スプレードライヤーを使用し、噴霧圧力を0.2～0.6MPa、熱風温度を100～250℃、上記ノニオン性CNFを含有する分散液の送液速度を0.1～30kg/hとする条件で噴射し、乾燥させる方法が挙げられる。これにより、HPCまたはCMCと複合化したノニオン性CNFと基質とを含有するCNF含有粉体組成物が得られる。このようにして得られたCNF含有粉体組成物の粒径は、メディアン径(D50)で、5μm～20μm程度となる。また、スプレードライにより作製したCNF含有粉体組成物は、円形度が0.9以上となることが好ましい。円形度とは、得られた粉体の一次粒子の平均粒径から算出される円相当周囲長を画像解析等で見積もられた粒子周囲長の平均値で除した値である。スプレードライヤーとしては、市販されているものを使用できる。

[0078] 以上述べた製造方法により得られる本発明のCNF含有粉体組成物は、水性樹脂に対する優れた再分散性および擬塑性付与効果を有する高固形分のCNF乾燥体となる。

[0079] [水性樹脂組成物]

上述した本発明のCNF含有粉体組成物は、水性樹脂への再分散性に優れ

ている。したがって、本発明のCNF含有粉体組成物を水性樹脂に分散させた水性樹脂組成物は、CNFの高擬塑性付与効果により、高いT<sub>g</sub>値を有する。

[0080] 本発明の水性樹脂組成物は、上述したCNF含有粉体組成物と、水性樹脂とを必須成分として含有し、その他の成分を任意成分として含有する。

[0081] (水性樹脂)

本発明の水性樹脂組成物に使用可能な水性樹脂は、水を主体とした媒体に樹脂成分が分散されたものであり、樹脂成分としては、例えば、アクリル系樹脂、アクリルシリコン樹脂、アルキド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。水性樹脂の形態としては、分散形態に応じて水溶性、コロイダルディスペーション、エマルションに分けられるが、いずれの形態も適応可能である。これらの樹脂は、例えば、加熱硬化型、紫外線硬化型、電子線硬化型、酸化硬化型、光カチオン硬化型、過酸化物硬化型、および触媒存在下または非存在下で化学反応を伴って硬化するものであってもよく、ガラス転移点が高い樹脂で、化学反応を伴わず、希釈媒体が揮発するだけで被膜となるものであってもよい。また、硬化剤としては、例えば、アミノ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物およびエポキシ化合物などが挙げられる。

[0082] (その他の成分)

本発明の水性樹脂組成物には、その特性や本発明の目的が損なわれない範囲で、他の物質、例えば、顔料、脱水剤（例えば、シランカップリング剤）、密着向上剤、界面活性剤、硬化触媒、造膜助剤、ドライヤー、汚染防止剤、増感剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、耐水化剤、防腐防カビ剤、消泡剤、レベリング剤、分散剤、難燃剤、帯電防止剤、剥離剤、消臭剤、pH調整剤、香料などの他の添加剤を含有することができる。

[0083] (水性樹脂組成物の用途)

本発明の水性樹脂組成物は、一般の着色顔料や体質顔料などを含有する水

系塗料や、水性インキのような水性コーティング材などとして好適に使用できる。

[0084] (水性樹脂組成物の製造方法)

本発明の水性樹脂組成物は、公知の水系塗料、水系コーティング材等の製造方法に準じて製造できる。例えば、上述したCNF含有粉体組成物（水系コーティング用レオロジーコントロール剤）および顔料以外の成分をイオン交換水などの水を主体とする媒体中に攪拌しながら混合した後、必要に応じてpH調整し、クリアー塗料を作製する。このクリアー塗料にCNF含有粉体組成物（水系コーティング用レオロジーコントロール剤）および顔料を添加し、クリアー塗料中に分散させることにより、水性樹脂組成物を製造することができる。

[0085] [効果発現のメカニズム]

上述したように、HPCまたはCMCは、水素結合またはファンデルワールス力による結合によりCNFと複合化している。HPCまたはCMCが複合化したCNF（HP-BNCまたはCM-BNCといった複合化CNF）は、水性樹脂への分散性が高く、水性樹脂に添加してもCNFの凝集を引き起こしにくい。そのため、CNF含有粉体組成物が水性樹脂に分散した後に、セルロース繊維が再凝集することを防止することができる。この効果は、複合化ノニオン性CNFとしてBNCを使用した場合に特に高いものとなる。上述したように、BNCでは、1本のCNFに対してHPCまたはCMCが複合化するためである。

[0086] また、CNFを粉体化するためには、乾燥工程での凝集を防止するためにセルロース繊維間に固体の媒質成分が必要であると考えられる。この媒質成分はCNF含有粉体組成物の水性樹脂への分散性を考慮すると、水に対する親和性の高い材料が選択されるべきである。ここで、媒質として高分子量の基質などの水性樹脂への拡散性に乏しい媒質が選択されると、多量に添加されることで分散不良物の生成や、CNFの粘性特徴（高擬塑性付与効果）の消失が起きる。このような粘性特徴の消失としては、例えば、多糖類の増粘

性による高ずり粘度（高せん断速度における粘度）の不必要な増粘などがある。そのため、乾燥工程での凝集を防止するための媒質としては低分子量の基質が適している。

[0087] 本発明では、複合化ノニオン性CNFとともに、さらに基質としてノニオン性で低分子量の基質を使用することで、HPCまたはCMCが吸着したセルロース繊維に基質が吸着した粉体を形成させることができる。これにより、CNF含有粉体組成物を水性樹脂に添加した際、基質部分がすぐに溶解または分散され、HPCまたはCMCと複合化したCNFが分散された状態を提供できる。したがって、CNF含有率の高い粉体組成物を用いても、水性樹脂に対する優れた分散性、および高い擬塑性付与効果を得ることができる。

[0088] 以上のようなメカニズムにより、本発明の好適な実施の形態によれば、以下のような効果が得られる。

[0089] 本発明の複合化ノニオン性CNFとしてBNCを使用すると、BNCは、木質材料の機械解繊により得られたCNF（機械解繊CNF）よりも繊維径が太く、アスペクト比が大きいため、機械解繊CNFより高い擬塑性付与効果を発揮できる。また、HP-BNCおよびCM-BNCといったHPCまたはCMCが複合化したBNCは、CNFの表面にHPCまたはCMCが吸着しており、これにより水溶性樹脂中の再凝集を防止するため、本発明のCNF含有粉体組成物は、水性樹脂中でCNFに由来する優れた効果（擬塑性付与効果、塗膜物性強化効果）を示す。

[0090] また、複合化ノニオン性CNFおよび基質を含有する分散液を噴霧乾燥により粉体組成物とすることにより、他の方法により乾燥させた場合よりも、水性樹脂への高い分散性を示すことができる。例えば、上記分散液を恒温槽で乾燥させた場合は、乾燥に時間がかかり、長時間高温にさらされるため、乾燥中にCNFが凝集する可能性がある。また、上記分散液を凍結乾燥させた場合、凍結乾燥は、乾燥時に分散液の体積収縮が起こりにくい乾燥方法であり、基質がCNFの周りに吸着できないまま乾燥してしまう。そのため、

基質が吸着していない高固形分状態のCNFが水性樹脂等に添加されることでCNFの凝集を引き起こす可能性がある。これらの乾燥方法に対し、噴霧乾燥はせん断をかけた直後に分散液の体積収縮を伴った乾燥が起こるため、基質が効果的に複合化CNFに吸着する。そのため、高固形分状態でもHPCまたはCMCと複合化したCNFの表面に基質が存在することで、CNFの凝集が起こらずに水性樹脂に対する高い分散性と高い擬塑性付与効果を示すことができる。

[0091] 以上、本発明の好適な実施の形態について説明したが、本発明は上述した形態に限定されない。すなわち、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で当業者が想到し得る他の形態または各種の変更例についても本発明の技術的範囲に属するものと理解される。

[0092] 例えば、本発明は、以下に挙げる発明であってもよい。

(1) ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有するセルロースナノファイバー含有粉体組成物であって、

前記基質は、糖類、HLBが11以上のショ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa·s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、

前記粉体組成物中に含まれる前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの含有量は5～80質量%であり、前記基質の含有量は20～95質量%である、粉体組成物。

(2) 前記複合化ノニオン性CNFがバクテリアナノセルロースである、

(1)に記載の粉体組成物。

(3) 前記複合化ノニオン性CNFの含有量が、5～50質量%である、

(1)または(2)に記載の粉体組成物。

(4) 前記複合化ノニオン性CNFの含有量が、10～50質量%である

、（１）～（３）のいずれか一項に記載の粉体組成物。

（５） 前記基質の含有量が、５０～９５質量％である、（１）～（４）のいずれか一項に記載の粉体組成物。

（６） 前記基質の含有量が、５０～９０質量％である、（１）～（５）のいずれか一項に記載の粉体組成物。

（７） 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、２％水溶液の全光線透過率が８０％以上のポリマーである、（１）～（６）のいずれか一項に記載の粉体組成物。

（８） 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、ビニルピロリドンまたはビニルアルコールを構成単位として含むビニルポリマー、ポリアクリルアミド、でんぷん、デキストリン、ヒドロキシプロピルセルロース（この場合、前記ノニオン性セルロースナノファイバーと複合化したヒドロキシプロピルセルロースは、前記基質に該当しないものである。）、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、PEG骨格または水酸基を有するポリマーである、（７）に記載の粉体組成物。

（９） 前記PEG骨格または水酸基を有するポリマーが、PEG（メタ）アクリレート、アルキルPEG（メタ）アクリレートおよびヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも一種のモノマーと、アルキル（メタ）アクリレートおよびアルキルビニルエステルからなる群より選択される少なくとも一種のモノマーとのコポリマー、（メタ）アクリルポリマー、またはビニルエステルポリマーである、（８）に記載の粉体組成物。

（１０） 前記糖類が、単糖または二糖である、（１）～（９）のいずれか一項に記載の粉体組成物。

（１１） 前記単糖が、グルコース、ガラクトースまたはフルクトースである、（１０）に記載の粉体組成物。

(12) 前記二糖が、スクロース、ラクツロース、ラクトース、マルトース、セロビオースまたはトレハロースである、(10)または(11)に記載の粉体組成物。

(13) 前記HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステルが、シヨ糖ラウリン酸エステル、シヨ糖ミリルチン酸エステル、シヨ糖パリミチン酸エステルまたはシヨ糖ステアリン酸エステルである、(1)～(12)のいずれか一項に記載の粉体組成物。

(14) 25℃、1000 s<sup>-1</sup>における前記水溶性ポリマーの2%水溶液の粘度が、2 mPa·s以下である、(1)～(13)のいずれか一項に記載の粉体組成物。

(15) 前記複合化ノニオン性CNFと前記基質とを含有する分散液を噴霧乾燥造粒することにより得られる粉体である、(1)～(14)のいずれか一項に記載の粉体組成物。

(16) 水系コーティング用のレオロジーコントロール剤として使用される、(1)～(15)のいずれか一項に記載の粉体組成物。

(17) ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有するセルロースナノファイバー含有粉体組成物の製造方法であって、

前記複合化ノニオン性CNFと前記基質とを含有する分散液をスプレードライにより乾燥粒子とする噴霧乾燥造粒工程を含み、

前記基質は、糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa·s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、

前記分散液中において、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの配合量は5～80質量%であり、前記基質の配合量は20～95質量%である、粉体組成物の製造方法。

(18) 前記複合化ノニオン性CNFがバクテリアナノセルロースであり、

前記噴霧乾燥造粒工程において、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質に水を添加することにより前記分散液とする、(17)に記載の粉体組成物の製造方法。

(19) 前記複合化ノニオン性CNFの配合量が、5～50質量%である、(17)または(18)に記載の粉体組成物の製造方法。

(20) 前記複合化ノニオン性CNFの配合量が、10～50質量%である、(17)～(19)のいずれか一項に記載の粉体組成物の製造方法。

(21) 前記基質の配合量が、50～95質量%である、(17)～(20)のいずれか一項に記載の粉体組成物の製造方法。

(22) 前記基質の配合量が、50～90質量%である、(17)～(21)のいずれか一項に記載の粉体組成物の製造方法。

(23) 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、2%水溶液の全光線透過率が80%以上のポリマーである、(17)～(22)のいずれか一項に記載の粉体組成物の製造方法。

(24) 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、ビニルピロリドンまたはビニルアルコールを構成単位として含むビニルポリマー、ポリアクリルアミド、でんぷん、デキストリン、ヒドロキシプロピルセルロース（この場合、前記ノニオン性セルロースナノファイバーと複合化したヒドロキシプロピルセルロースは、前記基質に該当しないものである。）、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、PEG骨格または水酸基を有するポリマーである、(23)に記載の粉体組成物の製造方法。

(25) 前記PEG骨格または水酸基を有するポリマーが、PEG（メタ）アクリレート、アルキルPEG（メタ）アクリレートおよびヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも一種のモ

ノマーと、アルキル（メタ）アクリレートおよびアルキルビニルエステルからなる群より選択される少なくとも一種のモノマーとのコポリマー、（メタ）アクリルポリマー、またはビニルエステルポリマーである、（24）に記載の粉体組成物の製造方法。

（26） 前記糖類が、単糖または二糖である、（17）～（25）のいずれか一項に記載の粉体組成物の製造方法。

（27） 前記単糖が、グルコース、ガラクトースまたはフルクトースである、（26）に記載の粉体組成物の製造方法。

（28） 前記二糖が、スクロース、ラクツロース、ラクトース、マルトース、セロビオースまたはトレハロースである、（26）または（27）に記載の粉体組成物の製造方法。

（29） 前記HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステルが、シヨ糖ラウリン酸エステル、シヨ糖ミリルチン酸エステル、シヨ糖パリミチン酸エステルまたはシヨ糖ステアリン酸エステルである、（17）～（28）のいずれか一項に記載の粉体組成物の製造方法。

（30） 25℃、1000 s<sup>-1</sup>における前記水溶性ポリマーの2%水溶液の粘度が、2 mPa·s以下である、（17）～（29）のいずれか一項に記載の粉体組成物の製造方法。

（31） ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有し、

前記基質は、糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000 s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5 mPa·s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、

前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの含有量は5～80質量%であり、前記基質の含有量は20～95質量%である、水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(32) 前記複合化ノニオン性CNFがバクテリアナノセルロースである、(31)に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(33) 前記複合化ノニオン性CNFの含有量が、5～50質量%である、(31)または(32)に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(34) 前記複合化ノニオン性CNFの含有量が、10～50質量%である、(31)～(33)のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(35) 前記基質の含有量が、50～95質量%である、(31)～(34)のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(36) 前記基質の含有量が、50～90質量%である、(31)～(35)のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(37) 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、2%水溶液の全光線透過率が80%以上のポリマーである、(31)～(36)のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(38) 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、ビニルピロリドンまたはビニルアルコールを構成単位として含むビニルポリマー、ポリアクリルアミド、でんぷん、デキストリン、ヒドロキシプロピルセルロース（この場合、前記ノニオン性セルロースナノファイバーと複合化したヒドロキシプロピルセルロースは、前記基質に該当しないものである。）、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、PEG骨格または水酸基を有するポリマーである、(37)に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

(39) 前記PEG骨格または水酸基を有するポリマーが、PEG（メタ）アクリレート、アルキルPEG（メタ）アクリレートおよびヒドロキシア

ルキル（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも一種のモノマーと、アルキル（メタ）アクリレートおよびアルキルビニルエステルからなる群より選択される少なくとも一種のモノマーとのコポリマー、（メタ）アクリルポリマー、またはビニルエステルポリマーである、（38）に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

（40） 前記糖類が、単糖または二糖である、（31）～（39）のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

（41） 前記単糖が、グルコース、ガラクトースまたはフルクトースである、（40）に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

（42） 前記二糖が、スクロース、ラクツロース、ラクトース、マルトース、セロビオースまたはトレハロースである、（40）または（41）に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

（43） 前記HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステルが、シヨ糖ラウリン酸エステル、シヨ糖ミリルチン酸エステル、シヨ糖パリミチン酸エステルまたはシヨ糖ステアリン酸エステルである、（31）～（42）のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

（44） 25℃、1000 s<sup>-1</sup>における前記水溶性ポリマーの2%水溶液の粘度が、2 mPa・s以下である、（31）～（43）のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

（45） 前記複合化ノニオン性CNFと前記基質とを含有する分散液を噴霧乾燥造粒することにより得られる粉体である、（31）～（44）のいずれか一項に記載の水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

## 実施例

[0093] 以下、本発明について、実施例を挙げて具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。また、実施例中の「%」および「部」は特に断らない限り、「質量%」および「質量部」を示す。

[0094] [乾燥造粒用分散液の作製]

以下のようにして、乾燥造粒工程に供するCNFの分散液（以下、「乾燥

造粒用分散液」と記載する。)を作製した。

[0095] (サンプルNo. E-1~E-22およびC-2、C-5~C-15)

表1に記載された所定量の基質を水に添加し、ディスパーにより攪拌して基質を水に溶解させた水溶液を調製した。その後、バクテリアナノセルロース(BNC)分散液(HP-BNCまたはCM-BNCが水に分散した分散液)として、Fibnano(登録商標)HP-NFBC、Fibnano(登録商標)CM-NFBC(以上、草野作工株式会社製)を使用し、これらのいずれかを上記基質の水溶液に添加し、ディスパーにより攪拌することで、HPCまたはCMCと複合化したノニオン性CNF(複合化ノニオン性CNF)および基質を含有する乾燥造粒用分散液を作製した。Fibnano(登録商標)HP-NFBCはHP-BNCの含有量が1%であり、Fibnano(登録商標)CM-NFBCはCM-BNCの含有量が1%である。ここで、BNC分散液の添加量は、乾燥造粒用分散液中におけるHP-BNCまたはCM-BNCの含有量が0.3%となるように調整した。基質の添加量は、上記のように調整したHP-BNCまたはCM-BNCの添加量に対して表2に記載された配合比となるように調整した。

[0096] (サンプルNo. C-3)

HP-BNC分散液としてFibnano(登録商標)HP-NFBCを使用し、乾燥造粒用分散液中におけるHP-BNCの含有量が0.3%となるように、水にHP-NFBCを添加し、ディスパーで攪拌することにより乾燥造粒用分散液を作製した。

[0097] (サンプルNo. C-4)

CNF分散液として、HPCまたはCMCと複合化していないバクテリアセルロース(以下、「BC」と記載する。)を以下のようにして製造したものをを用いた。ヘリトリン-シュラム標準培地(HS培地)(組成:bactopepton 0.5%(w/v)、yeast extract 0.5%(w/v)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.27%(w/v)、クエン酸0.115%(w/v)、グルコース2%(w/v))に、BC生産菌であるGl

uconacetobacter intermedius S11D9587株をHS培地に植菌して、通気量7~10L/分、回転数200~500rpm、温度30℃の条件下で通気攪拌培養を3日間行うことにより、BCを産生させた。続いて、培養液に等量の4% (w/v) NaOH水溶液を加え、70℃、150rpmで2時間旋回することにより菌体を溶解した。さらに、6NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えて中和し、これを遠心分離に供した後、上清を除去して沈殿物を回収することにより、水溶性の菌体成分を除去した。得られた沈殿物に超純水を加えて遠心分離を行った後、上清を除去する操作を、湿潤状態で沈殿物のpHが7程度となるまで繰り返し行うことにより、BCを精製した。得られたBCの水分散液をBC分散液とした。BC分散液中のBC含有量は6.3%となった。次に、以上のようにして製造したBC分散液を使用し、乾燥造粒用分散液中におけるBCの含有量が0.3%となるように、水にBCを添加し、ディスパーで攪拌することにより乾燥造粒用分散液を作製した。

[0098] (サンプルNo. C-16、C-17)

サンプルNo. C-4と同様にして製造したBC分散液 (BCの水分散液) を使用し、表1に記載された所定量の基質を水に添加し、ディスパーにより攪拌して基質を水に溶解させた水溶液を調製した。その後、BC分散液を上記基質の水溶液に添加し、ディスパーにより攪拌することで、ノニオン性CNF (BC) および基質を含有する乾燥造粒用分散液を作製した。ここで、BC分散液の添加量は、乾燥造粒用分散液中におけるBCの含有量が0.3%となるように調整した。基質の添加量は、上記のように調整したBCの添加量に対して配合比 (BC量 : 基質量 = 50 : 50) となるように調整した。

[0099] (サンプルNo. C-18、C-19)

HP-BNC分散液として、Fibnano (登録商標) HP-NFBCを使用し、このHP-NFBC分散液に所定量の基質を添加し、ディスパーにより攪拌することで乾燥造粒用分散液を作製した。基質の添加量は、上記

のように調整したHP-BNCの含有量に対して表2に記載された配合比となるように調整した。

[0100] (サンプルNo. C-20)

HP-BNC分散液としてFibnano (登録商標) HP-NFBCを使用し、HP-BNC分散液と同量のtert-ブタノール (t-BuOH) を添加し、攪拌後遠心分離を行い、上澄みを捨てた後にt-BuOHを同量加える操作を5回繰り返し、水をt-BuOHに置換した乾燥造粒用分散液を作製した。

[0101] (サンプルNo. C-21)

溶解パルプ (丸紅株式会社製) を水に2%となるよう調整し、ディスパーで攪拌した。得られた水分散液に対して高圧ホモジナイザーを用いて微細化処理を実施し、機械解繊CNFを2%含有する機械解繊CNF分散液を作製した。続いて、PVP K90を水に添加し、ディスパーにより攪拌して溶解させた。得られた機械解繊CNF分散液をPVP K90が溶解した水溶液に添加し、ディスパーにより攪拌することで、乾燥造粒用分散液を作製した。ここで、機械解繊CNF分散液の添加量は、乾燥造粒用分散液中における機械解繊CNF含有量が0.3%となるように調整した。基質の添加量は、上記のように調整した機械解繊CNFの添加量に対して表2に記載された配合比となるように調整した。

[0102] (サンプルNo. C-1)

サンプルNo. C-1については、乾燥造粒用分散液の作製およびその後の乾燥造粒工程を実施せずに、後述する試験例において、PVP K15 (試薬の粉末) を直接水性樹脂に添加した。

[0103]

[表1]

表1

基質種類	商品名	入手先	イオン性	2%水溶液粘度 [mPa·s] (25°C、1000s <sup>-1</sup> )
PVP	PVP MW2500	Polysciences Inc.	ノニオン	1.0
	PVP K15	Ashtand Global Holdings Inc.	ノニオン	1.1
	PVP K30	富士フイルム和光純薬株式会社	ノニオン	1.3
	PVP K90	富士フイルム和光純薬株式会社	ノニオン	6.5
シヨ糖ステアリン酸 エステル	リョートー シュガーエステル S-970 (HLB 9)	三菱ケミカル株式会社	ノニオン	-
	リョートー シュガーエステル S-1170 (HLB 11)	三菱ケミカル株式会社	ノニオン	-
	リョートー シュガーエステル S-1670 (HLB 16)	三菱ケミカル株式会社	ノニオン	-
ポリアクリル酸Na	アクアリックDL-100	株式会社日本触媒	アニオン	1.3
CMC	F01MC	日本製糖株式会社	アニオン	37.1
HEC	SP600	ダイセルミライズ株式会社	ノニオン	189.1
	SP900	ダイセルミライズ株式会社	ノニオン	271.8
デキストリン	サンデック150	三和澱粉工業株式会社	ノニオン	1.1
HPC	HPC 2.0-2.9cP	富士フイルム和光純薬株式会社	ノニオン	1.9
	HPC-L (6.0-10.0cP)	日本曹達株式会社	ノニオン	6.1
	HPC 150-400cP	富士フイルム和光純薬株式会社	ノニオン	100.3
	HPC 1000-5000cP	富士フイルム和光純薬株式会社	ノニオン	165.8
キサントガム	Keizan	三益株式会社	アニオン	63.8
グアーガム	SUPERGEL 200	三益株式会社	ノニオン	254.2
トレハロース	トレハロース二水和物	東京化成工業株式会社	ノニオン	-
グルコース	グルコース	東京化成工業株式会社	ノニオン	-
PEG	PEG-10000	三洋化成工業株式会社	ノニオン	1.4

[0104]

[表2]

表2

サンプルNo.	CNF種類	基質種類	CNF含有量	基質含有量	乾燥方法
E-1	HP-BNC	PVP K15	10%	90%	噴霧乾燥
E-2	HP-BNC	PVP K15	20%	80%	噴霧乾燥
E-3	CM-BNC	PVP K15	20%	80%	噴霧乾燥
E-4	HP-BNC	PVP K15	30%	70%	噴霧乾燥
E-5	HP-BNC	PVP K15	40%	60%	噴霧乾燥
E-6	CM-BNC	PVP K15	40%	60%	噴霧乾燥
E-7	HP-BNC	PVP K15	50%	50%	噴霧乾燥
E-8	HP-BNC	PVP K15	60%	40%	噴霧乾燥
E-9	HP-BNC	PVP K15	70%	30%	噴霧乾燥
E-10	HP-BNC	PVP K15	80%	20%	噴霧乾燥
E-11	HP-BNC	PVP MW2500	20%	80%	噴霧乾燥
E-12	HP-BNC	PVP K15	20%	80%	噴霧乾燥
E-13	CM-BNC	PVP K15	20%	80%	噴霧乾燥
E-14	HP-BNC	PVP K30	20%	80%	噴霧乾燥
E-15	HP-BNC	HPC 2.0-2.9cP	20%	80%	噴霧乾燥
E-16	CM-BNC	HPC 2.0-2.9cP	20%	80%	噴霧乾燥
E-17	HP-BNC	サンデック150	20%	80%	噴霧乾燥
E-18	HP-BNC	トレハロース	20%	80%	噴霧乾燥
E-19	HP-BNC	グルコース	20%	80%	噴霧乾燥
E-20	HP-BNC	リョートー シュガーエステルS-1170	20%	80%	噴霧乾燥
E-21	HP-BNC	リョートー シュガーエステルS-1670	20%	80%	噴霧乾燥
E-22	HP-BNC	PEG MW10000	20%	80%	噴霧乾燥
C-1	-	PVP K15	0%	100%	-
C-2	HP-BNC	PVP K15	90%	10%	噴霧乾燥
C-3	HP-BNC	-	100%	0%	噴霧乾燥
C-4	BC	-	100%	0%	噴霧乾燥
C-5	HP-BNC	HEC SP600	20%	80%	噴霧乾燥
C-6	HP-BNC	HEC SP900	20%	80%	噴霧乾燥
C-7	HP-BNC	HPC-L	20%	80%	噴霧乾燥
C-8	HP-BNC	HPC 150-400cP	20%	80%	噴霧乾燥
C-9	HP-BNC	HPC 1000-5000cP	20%	80%	噴霧乾燥
C-10	HP-BNC	PVP K90	20%	80%	噴霧乾燥
C-11	HP-BNC	アクアリックDL-100	20%	80%	噴霧乾燥
C-12	HP-BNC	CMC F01MC	20%	80%	噴霧乾燥
C-13	HP-BNC	リョートー シュガーエステルS-870	20%	80%	噴霧乾燥
C-14	HP-BNC	キサンタンガム	20%	80%	噴霧乾燥
C-15	HP-BNC	グアーガム	20%	80%	噴霧乾燥
C-16	BC	CMC F01MC	50%	50%	噴霧乾燥
C-17	BC	HEC SP200	50%	50%	噴霧乾燥
C-18	HP-BNC	HEC SP600	50%	50%	恒温槽
C-19	HP-BNC	HPC-L	50%	50%	恒温槽
C-20	HP-BNC	-	100%	-	凍結乾燥
C-21	機械解離CNF	PVP K90	67%	33%	噴霧乾燥

※「CNF含有量」は、HP-BNC、CM-BNC、BCまたは機械解離CNFの量を示す。

[0105] [乾燥および造粒]

表2において、スプレードライ（噴霧乾燥）により乾燥したCNF含有粉体組成物のサンプルについては、スプレードライヤーとしてプリス社製のスプレーボーイ（商品名）を使用し、噴霧圧力を0.4MPa、熱風温度（スプレードライヤーの入口温度）を150℃とし、上述したようにして得られた乾燥造粒用分散液を送液速度1kg/hで噴霧し、乾燥造粒した。

[0106] また、表2において、恒温槽にて乾燥したサンプルについては、乾燥造粒用分散液を80℃の恒温槽にて8時間乾燥させた後、超遠心粉砕機レッチェZM200（ヴァーダー・サイエンティフィック株式会社製）を使用し、スクリーン孔径0.5mm、ロータ回転数18,000rpmの条件で粉砕し、300メッシュを通過した粉体を回収した。

[0107] さらに、表2において、凍結乾燥したサンプルについては、得られたt-BuOH置換HP-BNC分散液を-40℃にて凍結させ、20℃、真空条件下で乾燥させた。得られた乾燥体を乳鉢にて粉砕した。

[0108] 以上のようにして得られたCNF含有粉体組成物のサンプルE-1~22およびC-1~21の組成を表2に示した。

[0109] [試験例1：CNF含有量による効果への影響]

試験例1では、CNF含有粉体組成物の固形分（すなわち、CNF含有粉体組成物中のCNF含有量）が、水性樹脂への分散性および擬塑性付与効果に与える影響について評価した。

[0110] (水性樹脂組成物の作製)

本試験例では、水性樹脂としてバーノック（登録商標）WD-551（DIC株式会社製のイソシアネート硬化型アクリルディスパージョン）、バーノックWE-304（DIC株式会社製のイソシアネート硬化型アクリルエマルジョン）、およびポリゾール（登録商標）AP-3900（株式会社レゾナック製のアクリル・シリコンエマルジョン）の3種類の水性樹脂を用いた。これらの3種類の水性樹脂のそれぞれに、表3~5に示す配合にて、サンプルNo. E-1~E-10およびC-1~C-4のCNF含有粉体組成

物を添加した。次いで、このCNF含有粉体組成物と水性樹脂との混合物をディスペーを用いて1000rpmで10分間攪拌しながら混合し、CNFを水性樹脂に分散させることで、実施例1-1~1-10、比較例1-1~1-4の水性樹脂組成物を作製した。これらの水性樹脂組成物については、自転公転式ミキサーにて脱泡後、目視で分散不良物の存在の有無を確認した。

[0111] なお、表3~5におけるCNF含有粉体組成物の配合量(部)×は、水性樹脂組成物(CNF含有粉体組成物および水性樹脂を含有する樹脂液)中に、HP-BNCまたはCM-BNCの配合量が0.3%となるように添加した場合のCNF含有粉体組成物の配合量である。また、粉体組成物に基質のみが含まれる場合(サンプルNo. C-1を使用した場合)には、水性樹脂組成物中における基質の配合量が3%となるように粉体組成物を添加した。さらに、CNF含有粉体組成物が複合化CNF(BNC)のみを含む場合には、水性樹脂組成物中における複合化CNFの配合量が0.3%となるようにCNF含有粉体組成物を添加した。

[0112] [表3]

表3

	配合量(部)
バーノックWD-551	35
脱イオン水	15-x
粉体組成物	x

[0113] [表4]

表4

	配合量(部)
バーノックWE-304	29.45
脱イオン水	15.25-x
ジブチルジグリコール	5.3
粉体組成物	x

[0114]

## [表5]

表 5

	配合量 (部)
ポリゾールAP-3900	34.12
脱イオン水	15-x
デキサノール	0.88
粉体組成物	x

## [0115] (評価方法)

以上のようにして得られた実施例 1-1~1-10、比較例 1-1~1-4 の水性樹脂組成物について、水性樹脂に対する分散性（以下、単に「樹脂分散性」と記載する場合がある。）および擬塑性付与効果を評価した。

## [0116] &lt;樹脂分散性の評価&gt;

溝の最大深さが  $100\ \mu\text{m}$ 、1目盛りの間隔が  $10\ \mu\text{m}$ 、溝幅が  $12\ \text{mm}$ 、溝長さが  $140\ \text{mm}$  のグランドゲージを用いて、上述したようにして得られた水性樹脂組成物の粒子度を測定した。この粒子度の測定では、JIS K 5600-2-5:1999 に準じて、試料である上記分散体に顕著な斑点が現れ始める点を観察した。具体的には、溝に沿って1目盛（ $13\ \text{mm}$  の幅の帯）に5個以上の粒子を含む点を観察した。顕著な斑点が現れ始める点の前に、まばらに現れる斑点は無視した。上記の5個以上の粒子を含む点の上限値に最も近い上側の目盛りを粒子度とした。

[0117] 以上のようにして測定した粒子度に基づき、以下の基準にて樹脂分散性を評価した。なお、3種類の水性樹脂のうち少なくとも1種類が評価Cである場合に本発明の効果を奏しないものと判断した。

A：粒子度が  $30\ \mu\text{m}$  以下

B：粒子度が  $40\ \mu\text{m}$  ~  $90\ \mu\text{m}$

C：粒子度が  $100\ \mu\text{m}$  以上、または、目視で分散不良物を確認

## [0118] &lt;擬塑性付与効果の評価&gt;

回転型レオメータ DHR 2 (TA Instruments 社製) を用い、せん断速度 (ずり速度) を  $1\ \text{s}^{-1}$  および  $100\ \text{s}^{-1}$  とし、直径  $60\ \text{mm}$ 、

円錐の母線と円面部とのなす角度 $1^\circ$ のジオメトリー（コーンプレート）を使用し、 $25^\circ\text{C}$ における粘度 $\eta_1$ （ $1\text{ s}^{-1}$ における粘度）および $\eta_{100}$ （ $100\text{ s}^{-1}$ における粘度）を測定した。これらの測定結果から、T. I. 値（ $\eta_1 / \eta_{100}$ ）を算出し、以下の基準にて擬組成付与効果を評価した。なお、3種類の水性樹脂のうち少なくとも1種類が評価Dである場合に本発明の効果を奏しないものと判断した。

A : T. I. が9.0以上

B : T. I. が4.0以上9.0未満

C : T. I. が2.0以上4.0未満

D : T. I. が2.0未満

[0119]（評価結果）

以上のようにして樹脂分散性および擬塑性付与効果を評価した結果を表6に示す。表6に示すように、樹脂分散性に関しては、いずれの水性樹脂組成物も高い分散性（A評価）を有していた。擬塑性付与効果については、実施例1-1～1-10の水性樹脂組成物は、いずれも高いT. I. 値（A～C評価）を有していた。また、CNF含有量が10～50%、基質の含有量が50～90%の場合に、特に高い擬塑性付与効果を有していた。また、基質のみを含む比較例1-1、基質の含有量が20%未満である比較例1-2および1-3、基質を含まない比較例1-4は、いずれも擬塑性付与効果が低い評価となった。

[0120]

[表6]

表 6

実施例	CNF含有粉体組成物	CNF含有率	基質含有量	樹脂分散性			擬塑性付与効果		
				WD-551	WE-304	AP-3900	WD-551	WE-304	AP-3900
比較例1-1	C-1	0%	100%	A	A	A	D	D	D
実施例1-1	E-1	10%	90%	A	A	A	A	A	A
実施例1-2	E-2	20%	80%	A	A	A	A	A	A
実施例1-3	E-3	20%	80%	A	A	A	A	A	A
実施例1-4	E-4	30%	70%	A	A	A	A	A	A
実施例1-5	E-5	40%	60%	A	A	A	A	A	A
実施例1-6	E-6	40%	60%	A	A	A	A	A	A
実施例1-7	E-7	50%	50%	A	A	A	A	A	A
実施例1-8	E-8	60%	40%	A	A	A	C	B	B
実施例1-9	E-9	70%	30%	A	A	A	B	B	C
実施例1-10	E-10	80%	20%	A	A	A	B	C	B
比較例1-2	C-2	90%	10%	A	A	A	C	C	D
比較例1-3	C-3	100%	0%	A	A	A	D	D	D
比較例1-4	C-4	100%	0%	A	A	A	D	D	D

※「CNF含有率」は、表2と同様である。

[0121] [試験例2：基質の種類による効果への影響]

試験例2では、基質の種類が、水性樹脂への分散性および擬塑性付与効果に与える影響について評価した。

[0122] (水性樹脂組成物の作製)

本試験例では、試験例1と同じ水性樹脂を用い、3種類の水性樹脂のそれぞれに、表7～9に示す配合にて、サンプルNo. E-11～E-22およびC-5～C-15のCNF含有粉体組成物を添加した。これらのCNF含有粉体組成物におけるCNFの含有量はいずれも20%である。次いで、このCNF含有粉体組成物と水性樹脂との混合物を、ディスパーを用いて1000rpmで10分間攪拌しながら混合し、CNFを水性樹脂に分散させることで、実施例2-1～2-12、比較例2-1～2-11の水性樹脂組成物を作製した。これらの水性樹脂組成物については、自転公転式ミキサーにて脱泡後、目視で分散不良物の存在の有無を確認した。なお、本試験例におけるCNF含有粉体組成物の配合量(部)は、水性樹脂組成物(CNF含有粉体組成物および水性樹脂を含有する樹脂液)中に、HP-BNCの配合量が0.2%となるように調整した。

[0123]

## [表7]

表 7

	配合量 (部)
バーノックWD-551	35
脱イオン水	14.5
粉体組成物	0.5

## [0124] [表8]

表 8

	配合量 (部)
バーノックWE-304	29.45
脱イオン水	14.75
ジブチルジグリコール	5.3
粉体組成物	0.5

## [0125] [表9]

表 9

	配合量 (部)
ポリゾールAP-3900	34.12
脱イオン水	14.5
テキサノール	0.88
粉体組成物	0.5

## [0126] (評価方法)

以上のようにして得られた実施例 2-1~2-12、比較例 2-1~2-11 の水性樹脂組成物について、試験例 1 と同様の方法により、水性樹脂に対する分散性（以下、単に「樹脂分散性」と記載する場合がある。）および擬塑性付与効果を評価した。なお、CNF 含有粉体組成物を水性樹脂に分散させた際に分散不良物の存在が確認された場合、樹脂分散性が極めて低いと判断し、粘度の測定は行わなかった。したがって、この場合には、T. I. 値も算出できないため、擬塑性付与効果の評価も行っていない。

## [0127] (評価結果)

以上のようにして樹脂分散性および擬塑性付与効果を評価した結果を表 10 に示す。表 10 に示すように、樹脂分散性に関しては、ノニオン性の基質

を用いている実施例 2-1 ~ 2-12 の水性樹脂組成物は、高い分散性（A 評価または B 評価）を示していた。また、擬塑性付与効果に関しては、実施例 2-1 ~ 2-12 の水性樹脂組成物は、非常に高い擬塑性付与効果（A 評価または B 評価）を示していた。

[0128] 一方、基質がアニオン性である比較例 2-7 および 2-10、基質の 2% 水溶液粘度が  $5.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  を超える比較例 2-1 ~ 2-6 および 2-10 は、樹脂分散性が低い（C 評価）結果となった。また、比較例 2-1 ~ 2-6、2-9 および 2-10 は、CNF 含有組成物を水性樹脂に分散させた際に分散不良物の存在が確認されたため、樹脂分散性が極めて低いと判断し、粘度の測定を中止した。そのため、擬塑性付与効果については評価していない。

[0129] なお、比較例 2-7 に用いた CNF 含有粉体組成物である C-11 は、噴霧乾燥時に粉体にはならなかった。しかし、フィルム状の乾燥体を得られたため、水性樹脂へ分散させたところ、分散不良物の存在が確認されたため、粘度の測定を中止した。また、比較例 2-8 および 2-11 に用いた CNF 含有粉体組成物である C-12 および C-15 は、噴霧乾燥時に粉体にはならず、フィルム状の乾燥体も得られなかったため、すべての評価試験を中止した。

[0130]

[表10]

表 10

	CNF含有 粉体組成物	薬質種類	粉体の作製	極微分散性			懸濁性付与効果		
				WD-551	WE-304	AP-3900	WD-551	WE-304	AP-3900
実施例2-1	E-11	PVP MW2500	可能	A	A	A	A	A	A
実施例2-2	E-12	PVP K15	可能	A	A	A	A	A	A
実施例2-3	E-13	PVP K15	可能	A	A	A	A	A	A
実施例2-4	E-14	PVP K30	可能	A	A	A	A	A	A
実施例2-5	E-15	HPC 2.0-2.9cP	可能	A	A	A	A	A	A
実施例2-6	E-16	HPC 2.0-2.9cP	可能	A	A	A	A	B	A
実施例2-7	E-17	サンテック150	可能	B	A	A	A	A	A
実施例2-8	E-18	トレハロース	可能	B	A	A	A	A	A
実施例2-9	E-19	グルコース	可能	B	B	A	A	A	A
実施例2-10	E-20	リョート… シュガーエステルS-1170	可能	B	B	A	A	B	A
実施例2-11	E-21	リョート… シュガーエステルS-1670	可能	B	B	A	A	B	A
実施例2-12	E-22	PEG MW10000	可能	A	B	A	A	A	A
比較例2-1	C-5	HEC SP600	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-2	C-6	HEC SP900	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-3	C-7	HPC-L	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-4	C-8	HPC 150-400cP	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-5	C-9	HPC 1000-5000cP	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-6	C-10	PVP K90	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-7	C-11	アクアリックDL-100	不能	C	C	C	-	-	-
比較例2-8	C-12	CMC F01MC	不能	-	-	-	-	-	-
比較例2-9	C-13	リョート… シュガーエステルS-970	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-10	C-14	キサンタンガム	可能	C	C	C	-	-	-
比較例2-11	C-15	グアーガム	不能	-	-	-	-	-	-

[0131] [試験例3：その他の比較例について]

試験例3では、試験例1および2に挙げられていない比較例について検討した。

[0132] (水性樹脂組成物の作製)

本試験例では、試験例1と同じ水性樹脂を用い、3種類の水性樹脂のそれぞれに、表11～13に示す配合にて、サンプルNo. C-16～C-21のCNF含有粉体組成物を添加した。次いで、このCNF含有粉体組成物と水性樹脂との混合物をディスパーを用いて1000rpmで10分間攪拌しながら混合し、CNFを水性樹脂に分散させることで、比較例3-1～3-6の水性樹脂組成物を作製した。これらの水性樹脂組成物については、自転公転式ミキサーにて脱泡後、目視で分散不良物の存在の有無を確認した。なお、表11～13に記載したCNF含有粉体組成物の配合量(部)yは、水性樹脂組成物(CNF含有粉体組成物および水性樹脂を含有する樹脂液)中に、HP-BNCまたはBCの配合量が0.3%となるように添加した場合のCNF含有粉体組成物の配合量である。

[0133] [表11]

表11

	配合量(部)
バーノックWD-551	35
脱イオン水	15-y
粉体組成物	y

[0134] [表12]

表12

	配合量(部)
バーノックWE-304	29.45
脱イオン水	15.25-x
ジブチルジグリコール	5.3
粉体組成物	y

[0135] [表13]

表13

	配合量(部)
ポリゾールAP-3900	34.12
脱イオン水	15-y
デキサノール	0.88
粉体組成物	y

## [0136] (評価方法)

以上のようにして得られた比較例 3-1~3-6 の水性樹脂組成物について、試験例 1 および試験例 2 と同様の方法により、樹脂分散性および擬塑性付与効果を評価した。なお、CNF 含有粉体組成物を水性樹脂に分散させた際に分散不良物の存在が確認された場合、樹脂分散性が極めて低いと判断し、粘度の測定は行わなかった。したがって、この場合には、T. I. 値も算出できないため、擬塑性付与効果の評価も行っていない。

## [0137] (評価結果)

以上のようにして樹脂分散性および擬塑性付与効果を評価した結果を表 14 に示す。表 14 に示すように、樹脂分散性に関しては、比較例 3-1~3-5 の水性樹脂組成物は、分散性が低い結果 (C 評価) となったが、比較例 3-6 は、高い分散性 (A 評価) を有していた。ここで、比較例 3-1~3-5 の水性樹脂組成物は、分散不良物が確認されたため、粘度の測定を中止した。したがって、比較例 3-1~3-5 については、擬塑性付与効果は評価していない。また、比較例 3-6 の水性樹脂組成物は、擬塑性付与効果に劣る結果 (D 評価) となった。これは、CNF として機械解繊 CNF (HPC や CMC と複合化していない CNF) を用いたためであると考えられる。

## [0138]

[表14]

表 1 4

	CNF含有 粉体組成物	CNF 種類	基質 種類	CNF 含有量	基質 含有量	乾燥方法	樹脂分散性			凝塑性付与効果		
							WD-551	WE-304	AP-3900	WD-551	WE-304	AP-3900
比較例3-1	C-16	BC	CMC FD1MC	50%	50%	噴霧乾燥	C	C	C	-	-	-
比較例3-2	C-17	BC	HEC SP200	50%	50%	噴霧乾燥	C	C	C	-	-	-
比較例3-3	C-18	HP-BNC	HEC SP600	50%	50%	恒温槽	C	C	C	-	-	-
比較例3-4	C-19	HP-BNC	HPC-L	50%	50%	恒温槽	C	C	C	-	-	-
比較例3-5	C-20	HP-BNC	-	100%	-	凍結乾燥	C	C	C	-	-	-
比較例3-6	C-21	機械解繊CNF	PVP K90	67%	33%	噴霧乾燥	A	A	A	D	D	D

※「CNF含有量」は、BC、HP-BNCまたは機械解繊CNFの量を示す。

## 請求の範囲

- [請求項1] ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有するセルロースナノファイバー含有粉体組成物であって、
- 前記基質は、糖類、HLBが11以上のシヨ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5mPa・s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、
- 前記粉体組成物中に含まれる前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの含有量は5～80質量%であり、前記基質の含有量は20～95質量%である、粉体組成物。
- [請求項2] 前記複合化ノニオン性CNFがバクテリアナノセルロースである、請求項1に記載の粉体組成物。
- [請求項3] 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、2%水溶液の全光線透過率が80%以上のポリマーである、請求項1または2に記載の粉体組成物。
- [請求項4] 前記糖類が、単糖または二糖である、請求項1または2に記載の粉体組成物。
- [請求項5] 前記複合化ノニオン性CNFと前記基質とを含有する分散液を噴霧乾燥造粒することにより得られる粉体である、請求項1または2に記載の粉体組成物。
- [請求項6] 水系コーティング用のレオロジーコントロール剤として使用される、請求項1または2に記載の粉体組成物。
- [請求項7] ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有するセルロースナノファイバー含有粉体組成物の製造方法であって、

前記複合化ノニオン性CNFと前記基質とを含有する分散液をスプレードライにより乾燥粒子とする噴霧乾燥造粒工程を含み、

前記基質は、糖類、HLBが11以上のショ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5mPa・s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、

前記分散液中において、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの配合量は5～80質量%であり、前記基質の配合量は20～95質量%である、粉体組成物の製造方法。

[請求項8] 前記複合化ノニオン性CNFがバクテリアナノセルロースであり、前記噴霧乾燥造粒工程において、前記複合化ノニオン性CNFと前記基質に水を添加することにより前記分散液とする、請求項7に記載の粉体組成物の製造方法。

[請求項9] 前記ノニオン性水溶性ポリマーが、2%水溶液の全光線透過率が80%以上のポリマーである、請求項7または8に記載の粉体組成物の製造方法。

[請求項10] 前記糖類が、単糖または二糖である、請求項7または8に記載の粉体組成物の製造方法。

[請求項11] ヒドロキシプロピルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースと複合化したノニオン性セルロースナノファイバーである複合化ノニオン性CNFと、基質とを含有し、

前記基質は、糖類、HLBが11以上のショ糖脂肪酸エステル、および25℃、1000s<sup>-1</sup>における2%水溶液粘度が5mPa・s以下のノニオン性水溶性ポリマーからなる群より選択される少なくとも一種であり、

前記複合化ノニオン性CNFと前記基質の合計質量を100質量%とした場合に、前記複合化ノニオン性CNFの含有量は5～80質量

%であり、前記基質の含有量は20～95質量%である、水系コーティング用レオロジーコントロール剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003880

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08L 1/02</i>(2006.01)i; <i>C08J 3/12</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/103</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/1545</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/14</i>(2006.01)i; <i>C09D 5/02</i>(2006.01)i; <i>C09D 7/43</i>(2018.01)i; <i>C09D 201/00</i>(2006.01)i  FI: C08L1/02; C08K5/1545; C08K5/103; C08L101/14; C08J3/12 101; C09D5/02; C09D201/00; C09D7/43; C08J3/12 CEP</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L1/02; C08J3/12; C08K5/103; C08K5/1545; C08L101/14; C09D5/02; C09D7/43; C09D201/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-126054 A (INA FOOD INDUSTRY CO., LTD.) 02 September 2021 (2021-09-02) claims 1, 2, 4, 5, paragraphs [0015], [0017], [0018], [0032], [0033], [0042]-[0049], test examples I-1	1, 2, 5, 7, 8
A		3, 4, 6, 9-11
A	JP 2022-517739 A (UNIVERSIDADE DO MINHO) 10 March 2022 (2022-03-10) claim 1, paragraph [0023]	1-11
A	WO 2018/143150 A1 (KATAYAMA CHEMICAL INC.) 09 August 2018 (2018-08-09) claim 1, paragraphs [0084], [0085]	1-11
A	JP 2016-210958 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 15 December 2016 (2016-12-15) paragraphs [0135], [0136]	1-11
A	JP 2020-132826 A (FONTEC R&D CO., LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) paragraphs [0038]-[0045]	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>13 March 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>26 March 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/003880**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/038055 A1 (KUSANO SAKKO INC.) 01 March 2018 (2018-03-01) paragraphs [0082]-[0085], [0093]	1-11
-----		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/003880**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-126054	A	02 September 2021	(Family: none)	
JP	2022-517739	A	10 March 2022	US 2022/0106459 A1 claim 1, paragraphs [0024]- [0029]	
				WO 2020/136629 A1	
				EP 3902870 A1	
				CN 113272377 A	
WO	2018/143150	A1	09 August 2018	(Family: none)	
JP	2016-210958	A	15 December 2016	US 2017/0260359 A1 paragraphs [0156], [0157]	
				WO 2016/084928 A1	
JP	2020-132826	A	31 August 2020	(Family: none)	
WO	2018/038055	A1	01 March 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 1/02(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08K 5/103(2006.01)i; C08K 5/1545(2006.01)i;                  C08L 101/14(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 7/43(2018.01)i; C09D 201/00(2006.01)i                  FI: C08L1/02; C08K5/1545; C08K5/103; C08L101/14; C08J3/12 101; C09D5/02; C09D201/00; C09D7/43;                  C08J3/12 CEP</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L1/02; C08J3/12; C08K5/103; C08K5/1545; C08L101/14; C09D5/02; C09D7/43; C09D201/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-126054 A (伊那食品工業株式会社) 02.09.2021 (2021 - 09 - 02) 請求項1, 2, 4, 5, [0015], [0017], [0018], [0032], [0033], [0042]-[0049]、試験例 I-1</td> <td>1, 2, 5, 7, 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 4, 6, 9-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-517739 A (ユニベルズィダード ドウ ミンホ) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 請求項1、[0023]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/143150 A1 (株式会社片山化学工業研究所) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09) 請求項1、[0084], [0085]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-210958 A (キヤノン株式会社) 15.12.2016 (2016 - 12 - 15) [0135], [0136]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-132826 A (FONTEC R&amp;D株式会社) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) [0038]-[0045]</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" 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。</p> <p>* 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                  “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献                  “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</p> <p>“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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2021-126054 A (伊那食品工業株式会社) 02.09.2021 (2021 - 09 - 02) 請求項1, 2, 4, 5, [0015], [0017], [0018], [0032], [0033], [0042]-[0049]、試験例 I-1	1, 2, 5, 7, 8	A		3, 4, 6, 9-11	A	JP 2022-517739 A (ユニベルズィダード ドウ ミンホ) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 請求項1、[0023]	1-11	A	WO 2018/143150 A1 (株式会社片山化学工業研究所) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09) 請求項1、[0084], [0085]	1-11	A	JP 2016-210958 A (キヤノン株式会社) 15.12.2016 (2016 - 12 - 15) [0135], [0136]	1-11	A	JP 2020-132826 A (FONTEC R&D株式会社) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) [0038]-[0045]	1-11
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 2021-126054 A (伊那食品工業株式会社) 02.09.2021 (2021 - 09 - 02) 請求項1, 2, 4, 5, [0015], [0017], [0018], [0032], [0033], [0042]-[0049]、試験例 I-1	1, 2, 5, 7, 8																					
A		3, 4, 6, 9-11																					
A	JP 2022-517739 A (ユニベルズィダード ドウ ミンホ) 10.03.2022 (2022 - 03 - 10) 請求項1、[0023]	1-11																					
A	WO 2018/143150 A1 (株式会社片山化学工業研究所) 09.08.2018 (2018 - 08 - 09) 請求項1、[0084], [0085]	1-11																					
A	JP 2016-210958 A (キヤノン株式会社) 15.12.2016 (2016 - 12 - 15) [0135], [0136]	1-11																					
A	JP 2020-132826 A (FONTEC R&D株式会社) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) [0038]-[0045]	1-11																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13. 03. 2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26. 03. 2024</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>西山 義之 4J 2383</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						



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/JP2024/003880

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-126054 A	02.09.2021	(ファミリーなし)	
JP 2022-517739 A	10.03.2022	US 2022/0106459 A1 claim1, [0024]-[0029] WO 2020/136629 A1 EP 3902870 A1 CN 113272377 A	
WO 2018/143150 A1	09.08.2018	(ファミリーなし)	
JP 2016-210958 A	15.12.2016	US 2017/0260359 A1 [0156], [0157] WO 2016/084928 A1	
JP 2020-132826 A	31.08.2020	(ファミリーなし)	
WO 2018/038055 A1	01.03.2018	(ファミリーなし)	