

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月29日(29.11.2018)



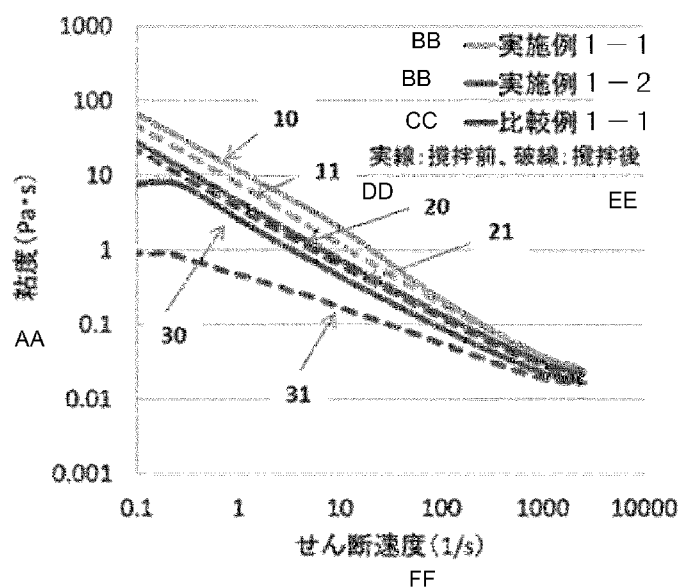
(10) 国際公開番号

WO 2018/216474 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 15/04 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/018029
- (22) 国際出願日: 2018年5月10日(10.05.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-103036 2017年5月24日(24.05.2017) JP
特願 2017-161751 2017年8月25日(25.08.2017) JP
- (71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 伸治 (SATO Shinji); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 松本 眞 (MATSUMOTO Makoto); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中山 武史 (NAKAYAMA Takeshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 高市 賢志 (TAKAICHI Satoshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 芳洋 (FUJIMOTO Yoshihiro); 〒1070062 東京都港区南青山1丁目1番4号 ヴェルディ乃木坂2階 Tokyo (JP).

(54) Title: OXIDIZED CELLULOSE NANOFIBERS, DISPERSION OF OXIDIZED CELLULOSE NANOFIBERS, AND PRODUCTION METHOD FOR DISPERSION OF OXIDIZED CELLULOSE NANOFIBERS

(54) 発明の名称: 酸化セルロースナノファイバー、酸化セルロースナノファイバー分散液、および酸化セルロースナノファイバー分散液の製造方法



(57) Abstract: Oxidized cellulose nanofibers characterized in that an aqueous dispersion of the oxidized cellulose nanofibers having a concentration adjusted to 0.5 mass% has a viscosity measured at a shear rate of 0.1 /s after having been stirred with a stirrer at a rotational speed of 1,000 rpm for 24 hours and then allowed to stand still for 6 hours, said

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

viscosity having a decrease of 50% or less from a viscosity measured at a shear rate of 0.1 /s of the aqueous dispersion of the oxidized cellulose nanofibers, which has a concentration adjusted to 0.5 mass%, which has been allowed to stand still for 6 hours.

(57) 要約: 0.5質量%に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度に対する、0.5質量%に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を回転数1000rpmのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度の低下率が50%以下であることを特徴とする酸化セルロースナノファイバー。

明 細 書

発明の名称：

酸化セルロースナノファイバー、酸化セルロースナノファイバー分散液、
および酸化セルロースナノファイバー分散液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化セルロースナノファイバー、この酸化セルロースナノファイバーを含有する分散液、およびこの酸化セルロースナノファイバー分散液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ナノメートルの領域すなわち原子や分子のスケールにおいて物質を自在に制御する技術であるナノテクノロジーから様々な便利な新素材やデバイスが生み出されることが期待される。特に、繊維を極限まで細くすると、従来の繊維にはなかった、まったく新しい物理学的な性質が生まれることから、ナノオーダーの繊維（ナノファイバー）が非常に注目されている。このナノファイバーは、極めて微細な異物も通過させない高性能フィルター、樹脂あるいは塗膜の強度アップなどの効果が期待されている。

[0003] このナノファイバーに関する様々な開発や研究が行われており、例えば、特許文献1には、セルロースの水酸基の一部がカルボキシル基化された数平均繊維径が2～150nmの微細セルロース繊維（セルロースナノファイバー）が開示されている。このセルロースナノファイバーは、低せん断速度における粘度が高く、高せん断速度における粘度が低い特性を有している。このため、例えば、セルロースナノファイバーを含有する塗料には、塗工時には塗りやすく、塗工後には垂れない効果が期待されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-1728号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載のセルロースナノファイバーを含有する塗料は、長時間攪拌すると、塗料の粘性が大幅に変化する。具体的には、低せん断速度における粘度が大幅に低下する問題が発生する。

[0006] このため、本発明は、低せん断速度領域における粘度低下を抑えた酸化セルロースナノファイバーを提供することを目的とする。また、本発明は、この酸化セルロースナノファイバーを含有する分散液、およびこの分散液の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下の(1)～(6)を提供する。

(1) 下記条件を満たすことを特徴とする酸化セルロースナノファイバー。
条件：0.5質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度に対する、0.5質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を回転数1000rpmのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度の低下率が50％以下である。

(2) 前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して0.4～0.8mmol/gである、(1)に記載の酸化セルロースナノファイバー。

(3) 前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して0.2～2.0mmol/gであり、且つ下記式(1)で求められる酸化セルロースナノファイバー中のカルボキシル基の割合が50％以上である、(1)に記載の酸化セルロースナノファイバー。

式(1)：カルボキシル基の割合(％)＝(カルボキシル基量/カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量)×100

(4) 前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して0.2～2.0mmol/gであ

り、当該酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量に対して多価金属を40～100mol%含有する、(1)に記載の酸化セルロースナノファイバー。

(5) (1)～(4)の何れかに記載の酸化セルロースナノファイバーを含有する酸化セルロースナノファイバー分散液。

(6) カルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して0.2～2.0mol/gである酸化セルロースナノファイバー分散液を調製する調製工程と、前記酸化セルロースナノファイバー分散液に、当該酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量に対して多価金属を40～100mol%添加し、混合する添加・混合工程とを含み、前記添加・混合工程により得られる酸化セルロースナノファイバー分散液に含有される酸化セルロースナノファイバーが下記条件を満たす、酸化セルロースナノファイバー分散液の製造方法。

条件：0.5質量%に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度に対する、0.5質量%に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を回転数1000rpmのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度の低下率が50%以下である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、低せん断速度領域における粘度低下を抑えた酸化セルロースナノファイバーを提供することができる。また、この酸化セルロースナノファイバーを含有する分散液、およびこの分散液の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]安定性試験における酸化CNF水分散液の粘度変化を表したグラフである(実施例1-1、1-2、比較例1-1)。

[図2]安定性試験における酸化CNF水分散液の粘度変化を表したグラフである(実施例2-1、比較例2-1、2-2、2-3)。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の酸化セルロースナノファイバー（酸化CNF）は、下記条件を満たすことを特徴としている。

条件：0.5質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度に対する、0.5質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を回転数1000rpmのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度の低下率が50％以下である。

[0011] 本発明の酸化セルロースナノファイバーとしては、上記の粘度低下率を満たせば特に限定されるものではないが、1) 酸化CNFのカルボキシル基量が酸化CNFの絶乾質量に対して0.4～0.8mmol/gである酸化CNF、2) 酸化CNFのカルボキシル基量が酸化CNFの絶乾質量に対して0.2～2.0mmol/g、且つ下記式（1）で求められる酸化CNF中のカルボキシル基の割合が50％以上である酸化CNFを挙げることができる。

式（1）：カルボキシル基の割合（％）＝（カルボキシル基量／カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量）×100

[0012] なお、本明細書中、カルボキシル基とは、 —COOH で表される基を示し、カルボキシレート基とは、 —COO^- で表される基を示す。カルボキシレート基のカウンターカチオンは特に限定されず、例えば、ナトリウムイオンやカリウムイオン等のアルカリ金属イオン等が挙げられる。

[0013] さらに、本発明の酸化セルロースナノファイバーとしては、上記の粘度低下率を満たせば特に限定されるものではないが、カルボキシル基量が酸化CNFの絶乾質量に対して0.2～2.0mmol/gであり、且つ酸化CNFのカルボキシル基量に対して多価金属を40～100mol％含有する酸化CNFを挙げることができる。

[0014] （酸化CNF）

本発明の酸化CNFは、セルロース原料にカルボキシル基を導入して得ら

れる酸化セルロースを解繊することによって得ることができる。

[0015] (原料)

セルロース原料としては、例えば、植物性材料（例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、布、パルプ（針葉樹未漂白クラフトパルプ（N U K P）、針葉樹漂白クラフトパルプ（N B K P）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（L U K P）、広葉樹漂白クラフトパルプ（L B K P）、針葉樹未漂白サルファイトパルプ（N U S P）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（N B S P）、サーモメカニカルパルプ（T M P）、再生パルプ、古紙等）、動物性材料（例えば、ホヤ類）、藻類、微生物（例えば、酢酸菌（アセトバクター））、微生物産生物を起源とするものを挙げることができ、いずれも使用することができる。好ましくは、植物又は微生物由来のセルロース原料であり、より好ましくは、植物由来のセルロース原料である。

[0016] (カルボキシル基の導入)

上記のセルロース原料を公知の方法で酸化（カルボキシル化）することにより、セルロース原料にカルボキシル基を導入することができる。

[0017] 酸化の一例として、セルロース原料を、N-オキシル化合物と、臭化物、ヨウ化物、又はこれらの混合物と、の存在下で酸化剤を用いて水中で酸化する方法がある。この酸化反応により、セルロース表面のピラノース環のC 6位の一級水酸基が選択的に酸化される。その結果、表面にアルデヒド基と、カルボキシル基（ $-COOH$ ）又はカルボキシレート基（ $-COO^-$ ）を有する酸化セルロースを得ることができる。反応時のセルロースの濃度は特に限定されないが、5質量%以下であることが好ましい。

[0018] N-オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生し得る化合物をいう。N-オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシラジカル（TEMPO）及びその誘導体（例えば、4-ヒドロキシTEMPO）が挙げられる。

[0019] N-オキシル化合物の使用量は、原料となるセルロースを酸化できる触媒

量であればよく、特に制限されない。絶乾 1 g のセルロースに対して、0.01 mmol ~ 10 mmol が好ましく、0.01 mmol ~ 1 mmol がより好ましく、0.05 mmol ~ 0.5 mmol がさらに好ましい。また、その濃度は、反応系に対し、0.1 mmol / L ~ 4 mmol / L 程度が好ましい。

[0020] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。

[0021] 臭化物又はヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物及びヨウ化物の合計量は、絶乾 1 g のセルロースに対して、0.1 mmol ~ 100 mmol が好ましく、0.1 mmol ~ 10 mmol がより好ましく、0.5 mmol ~ 5 mmol がさらに好ましい。

[0022] 酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸又はそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物等がある。中でも、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

[0023] 酸化剤の使用量は、絶乾 1 g のセルロースに対して、0.5 mmol ~ 500 mmol が好ましく、0.5 mmol ~ 50 mmol がより好ましく、1 mmol ~ 25 mmol、3 mmol ~ 10 mmol がさらに好ましい。また、例えば、N-オキシル化合物 1 mol に対して 1 mol ~ 40 mol が好ましい。

[0024] セルロースの酸化工程は、比較的温和な条件であっても反応を効率よく進行させられる。そのため、反応温度は 4 °C ~ 40 °C が好ましく、15 °C ~ 30 °C 程度の室温であってもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液の pH は低下する。酸化反応を効率よく進行させるために、反応途中で水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性溶液を添加して、反応液の pH を 8 ~ 12、好ましくは 10 ~ 11 程度に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じ難い等の

理由で、水が好ましい。

- [0025] 酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、通常、0.5時間～6時間であり、0.5時間～4時間であることが好ましい。
- [0026] また、酸化反応は、2段階に分けて実施してもよい。例えば、1段階目の反応終了後に濾別して得られたカルボキシル化セルロースを、再度、同一又は異なる反応条件で酸化することにより、1段階目の反応で副生する食塩による反応阻害を受けることなく、効率よく酸化することができる。
- [0027] 他の例として、オゾンを含む気体とセルロース原料とを接触させることにより酸化する方法がある。この酸化反応により、ピラノース環の少なくとも2位及び6位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。
- [0028] オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、 $50\text{ g/m}^3 \sim 250\text{ g/m}^3$ であることが好ましく、 $50\text{ g/m}^3 \sim 220\text{ g/m}^3$ であることがより好ましい。セルロース原料に対するオゾン添加量は、セルロース原料の固形分を100質量部とした際に、0.1質量部～30質量部であることが好ましく、5質量部～30質量部であることがより好ましい。
- [0029] オゾン処理温度は、 $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。オゾン処理時間は、特に限定されないが、1分～360分程度であり、30分～360分程度が好ましい。オゾン処理の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度に酸化及び分解されることを防ぐことができ、酸化セルロースの収率が良好となる。
- [0030] オゾン処理を施した後に、酸化剤を用いて、追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物や、酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸等が挙げられる。例えば、これらの酸化剤を水又はアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を調製し、溶液中にセルロース原料を浸漬させることにより追酸化処理を行うことができる。
- [0031] 酸化セルロースのカルボキシル基の量は、上記した酸化剤の添加量、反応

時間等の反応条件をコントロールすることで調整することができる。なお、カルボキシル基の量は、酸化セルロースの絶乾質量に対して、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ 程度である。 0.2 mmol/g 未満であると酸化CNFへと解繊するためには多大なエネルギーを必要となる。また、 2.0 mmol を超えた酸化セルロースを原料に用いた場合、得られる酸化CNFは繊維形態を有していない。

[0032] (解繊)

解繊に用いる装置は特に限定されないが例えば、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などのタイプの装置が挙げられ、高圧又は超高压ホモジナイザーが好ましく、湿式の高圧又は超高压ホモジナイザーがより好ましい。装置は、セルロース原料又は酸化セルロース（通常は分散液）に強力なせん断力を印加できることが好ましい。装置が印加できる圧力は、 50 MPa 以上が好ましく、より好ましくは 100 MPa 以上であり、さらに好ましくは 140 MPa 以上である。装置は、セルロース原料又は酸化セルロース（通常は分散液）に上記圧力を印加でき、かつ強力なせん断力を印加できる、湿式の高圧または超高压ホモジナイザーが好ましい。これにより、解繊を効率的に行うことができる。解繊装置での処理（パス）回数は、1回でもよいし2回以上でもよく、2回以上が好ましい。

[0033] 分散処理においては通常、溶媒に酸化セルロースを分散する。溶媒は、酸化セルロースを分散できるものであれば特に限定されないが、例えば、水、有機溶媒（例えば、メタノール等の親水性の有機溶媒）、それらの混合溶媒が挙げられる。セルロース原料が親水性であることから、溶媒は水であることが好ましい。

[0034] 分散体中の酸化セルロースの固形分濃度は、通常は 0.1 質量%以上、好ましくは 0.2 質量%以上、より好ましくは 0.3 質量%以上である。これにより、セルロース繊維原料の量に対する液量が適量となり効率的である。上限は、通常 10 質量%以下、好ましくは 6 質量%以下である。これにより流動性を保持することができる。

[0035] 解繊処理と分散処理の順序は特に限定されず、どちらを先に行ってもよいし同時に行ってもよいが、分散処理後に解繊処理を行うことが好ましい。各処理の組み合わせを少なくとも1回行えばよく、2回以上繰り返してもよい。

[0036] 解繊処理又は分散処理に先立ち、必要に応じて予備処理を行ってもよい。予備処理は、高速せん断ミキサーなどの混合、攪拌、乳化、分散装置を用いて行えばよい。

[0037] 本発明の酸化CNFの平均繊維径は、3 nm以上又は500 nm以下であることが好ましい。セルロースナノファイバーの平均繊維径及び平均繊維長の測定は、例えば、酸化CNFの0.001質量%水分散液を調製し、この希釈分散液をマイカ製試料台に薄く延ばし、50℃で加熱乾燥させて観察用試料を作成し、原子間力顕微鏡（AFM）にて観察した形状像の断面高さを計測することにより、数平均繊維径あるいは繊維長として算出することができる。

[0038] また、酸化CNFの平均アスペクト比は、通常は50以上である。上限は特に限定されないが、通常は1000以下である。平均アスペクト比は下記の式により算出することができる：

$$\text{アスペクト比} = \text{平均繊維長} / \text{平均繊維径}$$

[0039] （本発明の酸化CNFの具体例1）

0.5質量%に調整した酸化CNF水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度に対する、0.5質量%に調整した酸化CNF水分散液を回転数1000 rpmのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度の低下率が50%以下である酸化CNFとして、カルボキシル基量が、酸化CNFの絶乾質量に対して0.4～0.8 mmol/gである酸化CNFを挙げることができる。カルボキシル基量が0.4～0.8 mmol/gである酸化CNFは、上述した酸化セルロースの製造方法において、酸化剤の添加量、反応時間等の反応条件をコントロールすることで調製することができる。

[0040] (本発明の酸化C N F の具体例2)

0.5質量%に調整した酸化C N F 水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1 / sにおける粘度に対する、0.5質量%に調整した酸化C N F 水分散液を回転数1000 r p mのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1 / sにおける粘度の低下率が50%以下である酸化C N F として、酸化C N F のカルボキシル基量が0.2~2.0 m m o l / g、且つ下記式(1)で求められる酸化C N F 中のカルボキシル基の割合が50%以上である酸化C N F を挙げることができる。

式(1) : カルボキシル基の割合(%) = (カルボキシル基量 / カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量) × 100

上記式(1)で求められる酸化C N F 中のカルボキシル基の割合は、酸化C N F を陽イオン交換樹脂で脱塩する、または酸を添加することで調整することができる。

[0041] (脱塩処理)

酸化C N F は、陽イオン交換樹脂と接触することによりカチオン塩(N a 塩)がプロトンに置換される。陽イオン交換樹脂を用いるので、不要な塩化ナトリウム等の副生成物が生成せず、陽イオン交換樹脂を用いて酸処理した後は、陽イオン交換樹脂を金属メッシュ等により濾過して除去するだけで、濾液として酸型/塩型を調整した酸化C N F の水分散体を得ることができる。

[0042] 金属メッシュ等により濾物として除去する対象は陽イオン交換樹脂であり、酸化C N F は金属メッシュ等の径では除去され難く、ほぼ全量が濾液中に含まれる。濾液には極めて短い繊維長の酸化C N F が多量に含まれている。また、濾液を洗浄や脱水せずともよいので、酸化C N F が凝集され難い。従って、高い光透過率を有する酸化C N F の水分散体を得ることができる。

[0043] 陽イオン交換樹脂としては、対イオンがプロトンである限り、強酸性イオン交換樹脂及び弱酸性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。中で

も、強酸性イオン交換樹脂を用いることが好ましい。強酸性イオン交換樹脂及び弱酸性イオン交換樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂にスルホン酸基或いはカルボキシ基を導入したものが挙げられる。

[0044] 陽イオン交換樹脂の形状は、特に限定されず、細粒（粒状）、膜状、繊維等、種々の形状のものを用いることができる。中でも、酸化CNFを効率よく処理し、処理後の分離が容易であるとの観点から、粒状が好ましい。このような陽イオン交換樹脂としては市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、アンバージェット1020、同1024、同1060、同1220（以上、オルガノ社製）、アンバーライトIR-200C、同IR-120B（以上、東京有機化学社製）、レバチットSP 112、同S100（以上、バイエル社製）、GEL CK08P（三菱化学社製）、Dowex 50W-X8（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

[0045] 酸化CNFと陽イオン交換樹脂の接触は、例えば、粒状の陽イオン交換樹脂と酸化CNFの水分散液を混合し、必要に応じ攪拌・振とうしながら、酸化CNFと陽イオン交換樹脂とを一定時間接触させた後、陽イオン交換樹脂と水分散液とを分離することによって行うことができる。

[0046] 酸化CNFの水分散液濃度や陽イオン交換樹脂との比率は、特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行う観点から適宜設定し得る。一例として、酸化CNFの水分散液濃度は、0.05～10質量%が好ましい。水分散液の濃度が0.05質量%未満であると、プロトン置換に要する時間がかかりすぎる場合がある。水分散液の濃度が10質量%超であると、十分なプロトン置換の効果が得られない場合がある。接触時間も特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行う観点から適宜設定し得る。例えば、0.25～4時間接触させて行うことができる。

[0047] この際、適切な量の陽イオン交換樹脂を用いて酸化CNFを十分な時間接触させた後、陽イオン交換樹脂を金属メッシュ等により濾物として除去することで、酸型（以下、「H型」ということがある）の酸化CNFを製造することができる。

[0048] (酸添加処理)

酸添加処理は、酸化C N Fの分散液中に酸を添加する処理である。酸は、無機酸でも有機酸でもよい。無機酸としては例えば、硫酸、塩酸、硝酸、亜硫酸、亜硝酸、リン酸、二酸化塩素発生装置の残留酸などの鉱酸が挙げられ、好適には塩酸である。有機酸としては例えば、酢酸、乳酸、蔞酸、クエン酸、蟻酸などが挙げられる。酸処理時のpHは、通常2以上であり、3以上が好ましい。上限は6以下が好ましく、5以下が好ましい。従ってpHは、2～6が好ましく、2～5がより好ましく、3～5が更に好ましい。酸の添加量に特に制限はなく、酸化C N Fが凝集して半透明のゲル状物質が沈殿した時点で酸の添加を終了すればよい。

[0049] 酸添加後には、洗浄処理を行うことが好ましい。これにより、酸化C N Fの分散液を得ることができる。

[0050] 洗浄処理は、ゲル状物質から遊離酸を除く程度に行うことが好ましい。これにより、酸化C N Fの保存安定性及び分散性を向上させることができる。洗浄終了後に洗浄液に含まれる遊離酸量は、特に限定されないが、0.05質量%以下が好ましく、検出限界以下がより好ましい。

[0051] 洗浄処理の方法は特に限定されないが例えば、酸性化後に得られるゲル状物質を必要に応じて予備的に脱水、洗浄後、分散及び粉碎を行う方法、及び斯かる一連のプロセスを2回以上繰り返す方法が挙げられる。溶媒としては、酸化C N Fが溶媒中で十分に分散し得るものであれば自由に用いることができ、例えば水、有機溶媒及びこれらから選ばれる2以上の溶媒の混合溶媒が挙げられる。有機溶媒は、メタノール等の親水性溶媒が好ましい。混合溶媒は、少なくとも水を含むことが好ましい。セルロース原料が親水性であることから溶媒は水、親水性の有機溶媒、親水性の混合溶媒が好ましく、水がより好ましい。溶媒の添加量は通常、ゲル状物質の固形分1～2%程度となる量である。

[0052] 分散は、ミキサーなどのスラリー化装置を用いてもよい。分散は、ゲル状物質が短時間で沈降しない程度の粒子径となるまで微細化（スラリー

化) するまで行うことが好ましい。

[0053] 粉砕は通常粉砕装置を用いて行う。粉砕装置としては例えば、ビーズミル等の、メディアを使用する粉砕装置、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式分散機などの、メディアを使用しない粉砕装置が挙げられる。中でも、メディアを使用しない粉砕装置が好ましく、高圧式分散機がより好ましく、湿式の高圧式分散機が更に好ましく、湿式の高圧又は超高圧ホモジナイザーが更により好ましい。これにより酸型セルロースナノファイバーが十分に分散された分散液を効率良く得ることができる。粉砕条件は、好ましくは50MPa以上、より好ましくは100MPa以上、更に好ましくは140MPa以上である。粉砕装置は、これらの条件下で分散する能力を有することが好ましい。粉砕装置での処理（パス）回数は1回でもよいし2回以上でもよい。

[0054] 洗浄処理においては必要に応じて脱水を行ってもよい。脱水は例えば、遠心分離法による脱水が挙げられる。脱水は、溶媒中の固形分が3～20%程度になるまで行うことが好ましい。

[0055] 洗浄処理の温度は、10℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましい。上限は、50℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましい。従って、10～50℃が好ましく、20～40℃がより好ましい。

[0056] なお、カルボキシル基の割合は下記の方法で算出することができる。

[0057] 先ず、酸化（カルボキシル化）セルロースナノファイバー塩の0.1質量%スラリーを250mL調製する。調製したスラリーに、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.5とした後、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHが11になるまで電気電導度を測定する。電気電導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下記式（2）を用いて、カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量を算出する：

式（2）：カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量（mmol／g酸化セルロースナノファイバー塩）＝a（mL）×0.1／酸化セルロ

ースナノファイバー塩の質量 (g)

次に、脱塩処理した酸型の酸化セルロースナノファイバーの 0.1 質量% スラリーを 250 mL 調製する。調製したスラリーに、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH が 11 になるまで電気電導度を測定する。電気電導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量 (b) から、下記式 (3) を用いて、カルボキシル基量を算出する：

式 (3) : $\text{カルボキシル基量 (mmol/g 酸化セルロースナノファイバー)} = b \text{ (mL)} \times 0.1 / \text{酸化セルロースナノファイバーの質量 (g)}$

算出したカルボキシル基量と、カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量から、下記式 (1) を用いてカルボキシル基の割合を算出することができる：

式 (1) : $\text{カルボキシル基の割合 (\%)} = (\text{カルボキシル基量} / \text{カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量}) \times 100$

[0058] (本発明の酸化 CNF の具体例 3)

0.5 質量% に調整した酸化 CNF 水分散液を 6 時間静置して測定したせん断速度 0.1 / s における粘度に対する、0.5 質量% に調整した酸化 CNF 水分散液を回転数 1000 rpm のスターラーを用いて 24 時間攪拌した後、6 時間静置して測定したせん断速度 0.1 / s における粘度の低下率が 50% 以下である酸化 CNF として、酸化 CNF のカルボキシル基量が 0.2 ~ 2.0 mmol/g、且つ、酸化 CNF のカルボキシル基量に対して多価金属を 40 ~ 100 mol% 含有する酸化 CNF を挙げることができる。

[0059] 本発明の多価金属を含有した酸化 CNF 分散液の製造方法としては、例えば以下のような方法が挙げられる。

[0060] まず、カルボキシル基量を 0.2 ~ 2.0 mmol/g に調整した酸化 CNF の水分散液を調製する。次に、この酸化 CNF の水分散液に多価金属を酸化 CNF に含まれるカルボキシル基量に対して 40 ~ 100 mol% 添加し、混合する。これらの工程を経ることにより、酸化 CNF のカルボキシル

基量に対して多価金属を40～100mol%含有する酸化セルロースナノファイバー分散液を得ることができる。

[0061] 多価金属の添加によって、酸化CNFのカルボキシル基間にイオン結合による架橋が形成されると、攪拌後も架橋の再形成が生じて酸化CNFのネットワーク構造が回復しやすくなるため、攪拌後の粘度低下を抑制することができる。

[0062] 多価金属を酸化CNF分散液に添加する際の酸化CNF分散液濃度、温度・圧などは特に限定されるものではないが、分散液の濃度は通常0.5～1.2質量%、温度及び圧は通常18～35℃、常圧でとすることが好ましい。

[0063] また、多価金属を酸化CNF分散液に添加し、混合する際の回転数、混合時間などは、多価金属を酸化CNF分散液に均一に混ぜることができるものであれば、特に限定されるものではないが、回転数1000～3000rpm、混合時間5～30分とすることが好ましい。

[0064] 上記酸化CNFに添加する多価金属としては特に限定されるものではないが、2価あるいは3価の金属の水酸化物、炭酸塩、有機酸塩を用いることが好ましく、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、コバルト、ニッケル、銅の水酸化物、炭酸塩、有機酸塩を用いることがより好ましく、カルシウム、アルミニウムの水酸化物、炭酸塩、有機酸塩を用いることがさらに好ましく、カルシウムの水酸化物、炭酸塩、有機酸塩を用いることが特に好ましい。ここで、カルシウムの有機酸塩としては、酢酸カルシウムなどが挙げられる。

[0065] また、酸化CNF分散液中の多価金属の含有量については、ICP発光分光分析や蛍光X線等の元素分析から定性的、定量的に確認できる。

実施例

[0066] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0067] <安定性試験>

1. 0質量%の酸化セルロースナノファイバー水分散液160gを600

mLのプラスチック容器に測りとった後、濃度が0.5%になるように脱イオン水を添加して攪拌（3000rpm、10分間）することで、0.5質量%の酸化CNF水分散液320gを得た。このうち20gは6時間静置した後、レオメーターによりせん断速度が0.1/sにおける粘度を測定した（攪拌前の粘度）。

[0068] 残りの酸化CNF水分散液300gを500mLビーカーに移し、スターラーで1日攪拌（フロート攪拌子3cm、1000rpm、23℃）した。なお、攪拌時に水の蒸発を防止するためビーカーの口をパラフィルムで密閉した。1日攪拌した酸化CNF水分散液を6時間静置した後、レオメーターによりせん断速度が0.1/sにおける粘度を測定した（攪拌後の粘度）。

[0069] なお、粘度低下率は下記式（4）により求められる。

式（4）：せん断速度が0.1/sにおける粘度低下率（%）＝（（攪拌前の粘度－攪拌後の粘度）／攪拌前の粘度）×100

[0070] ＜実施例1－1＞

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度85%）5.00g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社）20mg（絶乾1gのセルロースに対し0.025mmol）と臭化ナトリウム514mg（絶乾1gのセルロースに対し1.0mmol）を溶解した水溶液500mLに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムが1.4mmol/gになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水で洗浄することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は93%であり、酸化反応に要した時間は60分、カルボキシル基量は0.58mmol/gであった。これを水で1.0%（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150MPa）で5回処理し

て、酸化セルロースナノファイバー水分散液を得た。平均繊維径は17 nm、アスペクト比は170であった。この酸化CNF水分散液に対し安定性試験を実施し、攪拌前と攪拌後のレオメーターによる粘度の値を得た。このときの粘度低下率は33%であった。

[0071] <実施例1-2>

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度85%）5.00 g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社）39 mg（絶乾1 gのセルロースに対し0.05 mmol）と臭化ナトリウム514 mg（絶乾1 gのセルロースに対し1.0 mmol）を溶解した水溶液500 mLに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムが6.0 mmol/gになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3 M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水で洗浄することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシル基量は1.6 mmol/gであった。これを水で1.0%（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150 MPa）で3回処理して、酸化セルロースナノファイバー水分散液を得た。平均繊維径は3 nm、アスペクト比は250であった。

この酸化CNF水分散液に対し、陽イオン交換樹脂を用いた脱塩処理を行い、H型酸化CNF水分散液を得た。この時のカルボキシル基の割合は75%であった。このH型酸化CNF水分散液に対し安定性試験を実施し、攪拌前と攪拌後のレオメーターによる粘度の値を得た。このときの粘度低下率は23%であった。

[0072] <比較例1-1>

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度85%）5.00 g

(絶乾)をTEMPO (Sigma Aldrich社) 39 mg (絶乾1 gのセルロースに対し0.05 mmol)と臭化ナトリウム514 mg (絶乾1 gのセルロースに対し1.0 mmol)を溶解した水溶液500 mLに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムが6.0 mmol/gになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3 M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水で洗浄することで酸化されたパルプ(カルボキシ化セルロース)を得た。この時のパルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシル基量は1.6 mmol/gであった。これを水で1.0% (w/v)に調整し、超高压ホモジナイザー(20℃、150 MPa)で3回処理して、酸化セルロースナノファイバー水分散液を得た。平均繊維径は3 nm、アスペクト比は250であった。この1.0質量%の酸化CNF水分散液をそのまま使用し、安定性試験の方法で試験を実施した。その結果、粘度低下率は88%であった。

[0073] <実施例2-1>

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ(白色度85%) 5.00 g (絶乾)をTEMPO (Sigma Aldrich社) 39 mg (絶乾1 gのセルロースに対し0.05 mmol)と臭化ナトリウム514 mg (絶乾1 gのセルロースに対し1.0 mmol)を溶解した水溶液500 mLに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムが6.0 mmol/gになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3 M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水で洗

浄することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシル基量は1.6 mmol/gであった。これを水で1.0%（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150 MPa）で3回処理して、酸化セルロースナノファイバー水分散液を得た。平均繊維径は3 nm、アスペクト比は250であった。

上記で調製した1.0質量%の酸化セルロースナノファイバー水分散液を0.5質量%に濃度調整する際に、CNFのカルボキシル基量に対して50 mmol%の量の酢酸カルシウム水和物を添加し、3000 rpmで10分間攪拌を行った。このカルシウムイオンを添加したCNF水分散液に対し、安定性試験を実施した結果、粘度低下率は40%となった。

[0074] <比較例2-1>

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度85%）5.00 g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社）39 mg（絶乾1 gのセルロースに対し0.05 mmol）と臭化ナトリウム514 mg（絶乾1 gのセルロースに対し1.0 mmol）を溶解した水溶液500 mLに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムが6.0 mmol/gになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3 M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水で洗浄することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシル基量は1.6 mmol/gであった。これを水で1.0%（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150 MPa）で3回処理して、酸化セルロースナノファイバー水分散液を得た。平均繊維径は3 nm、アスペクト比は250であった。この1.0質量%の酸化CNF水分散液をその

まま使用し、安定性試験の方法で試験を実施した。その結果、粘度低下率は 88%であった。

[0075] <比較例 2-2>

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度 85%）5.00 g（絶乾）を TEMPO（Sigma Aldrich 社）39 mg（絶乾 1 g のセルロースに対し 0.05 mmol）と臭化ナトリウム 514 mg（絶乾 1 g のセルロースに対し 1.0 mmol）を溶解した水溶液 500 mL に加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムが 6.0 mmol/g になるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内の pH が低下するが、3 M 水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10 に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内の pH が変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水で洗浄することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は 90%であり、酸化反応に要した時間は 90 分、カルボキシル基量は 1.6 mmol/g であった。これを水で 1.0%（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150 MPa）で 3 回処理して、酸化セルロースナノファイバー水分散液を得た。平均繊維径は 3 nm、アスペクト比は 250 であった。

上記で調製した 1.0 質量%の酸化セルロースナノファイバー水分散液を 0.5 質量%への濃度調整する際に、CNF のカルボキシル基量に対して 10 mmol% の量の酢酸カルシウム一水和物を添加し、3000 rpm で 10 分間攪拌を行った。このカルシウムイオンを添加した CNF 水分散液に対し、安定性試験を実施した結果、粘度低下率は 95%となった。

[0076] <比較例 2-3>

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度 85%）5.00 g（絶乾）を TEMPO（Sigma Aldrich 社）39 mg（絶乾 1 g のセルロースに対し 0.05 mmol）と臭化ナトリウム 514 mg（絶

乾 1 g のセルロースに対し 1.0 mmol) を溶解した水溶液 500 mL に加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、次亜塩素酸ナトリウムが 6.0 mmol/g になるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内の pH が低下するが、3 M 水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10 に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内の pH が変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水で洗浄することで酸化されたパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。この時のパルプ収率は 90% であり、酸化反応に要した時間は 90 分、カルボキシル基量は 1.6 mmol/g であった。これを水で 1.0% (w/v) に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150 MPa）で 3 回処理して、酸化セルロースナノファイバー水分散液を得た。平均繊維径は 3 nm、アスペクト比は 250 であった。

上記で調製した 1.0 質量%の酸化セルロースナノファイバー水分散液を 0.5 質量%への濃度調整する際に、CNF のカルボキシル基量に対して 30 mmol% の量の酢酸カルシウム一水和物を添加し、3000 rpm で 10 分間攪拌を行った。このカルシウムイオンを添加した CNF 水分散液に対し、安定性試験を実施した結果、粘度低下率は 96% となった。

符号の説明

- [0077] 10 実施例 1-1 の攪拌前の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
11 実施例 1-1 の攪拌後の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
20 実施例 1-2 の攪拌前の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
21 実施例 1-2 の攪拌後の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
30 比較例 1-1 の攪拌前の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
31 比較例 1-1 の攪拌後の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
100 実施例 2-1 の攪拌前の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
110 実施例 2-1 の攪拌後の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係
200 比較例 2-1 の攪拌前の酸化 CNF の粘度-せん断速度の関係

- 2 1 0 比較例 2－1 の攪拌後の酸化 C N F の粘度－せん断速度の関係
- 3 0 0 比較例 2－2 の攪拌前の酸化 C N F の粘度－せん断速度の関係
- 3 1 0 比較例 2－2 の攪拌後の酸化 C N F の粘度－せん断速度の関係
- 4 0 0 比較例 2－3 の攪拌前の酸化 C N F の粘度－せん断速度の関係
- 4 1 0 比較例 2－3 の攪拌後の酸化 C N F の粘度－せん断速度の関係

請求の範囲

- [請求項1] 下記条件を満たすことを特徴とする、酸化セルロースナノファイバー。
- 条件：
- 0.5質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度に対する、0.5質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を回転数1000rpmのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度の低下率が50％以下である。
- [請求項2] 前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して0.4～0.8mmol/gである、請求項1に記載の酸化セルロースナノファイバー。
- [請求項3] 前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して0.2～2.0mmol/gであり、且つ下記式(1)で求められる酸化セルロースナノファイバー中のカルボキシル基の割合が50％以上である、請求項1に記載の酸化セルロースナノファイバー。
- 式(1)：カルボキシル基の割合(％)＝(カルボキシル基量/カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量)×100
- [請求項4] 前記酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して0.2～2.0mmol/gであり、当該酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量に対して多価金属を40～100mol％含有する、請求項1に記載の酸化セルロースナノファイバー。
- [請求項5] 請求項1～4の何れか一項に記載の酸化セルロースナノファイバーを含有する酸化セルロースナノファイバー分散液。
- [請求項6] カルボキシル基量が、酸化セルロースナノファイバーの絶乾質量に

対して $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ である酸化セルロースナノファイバー分散液を調製する調製工程と、

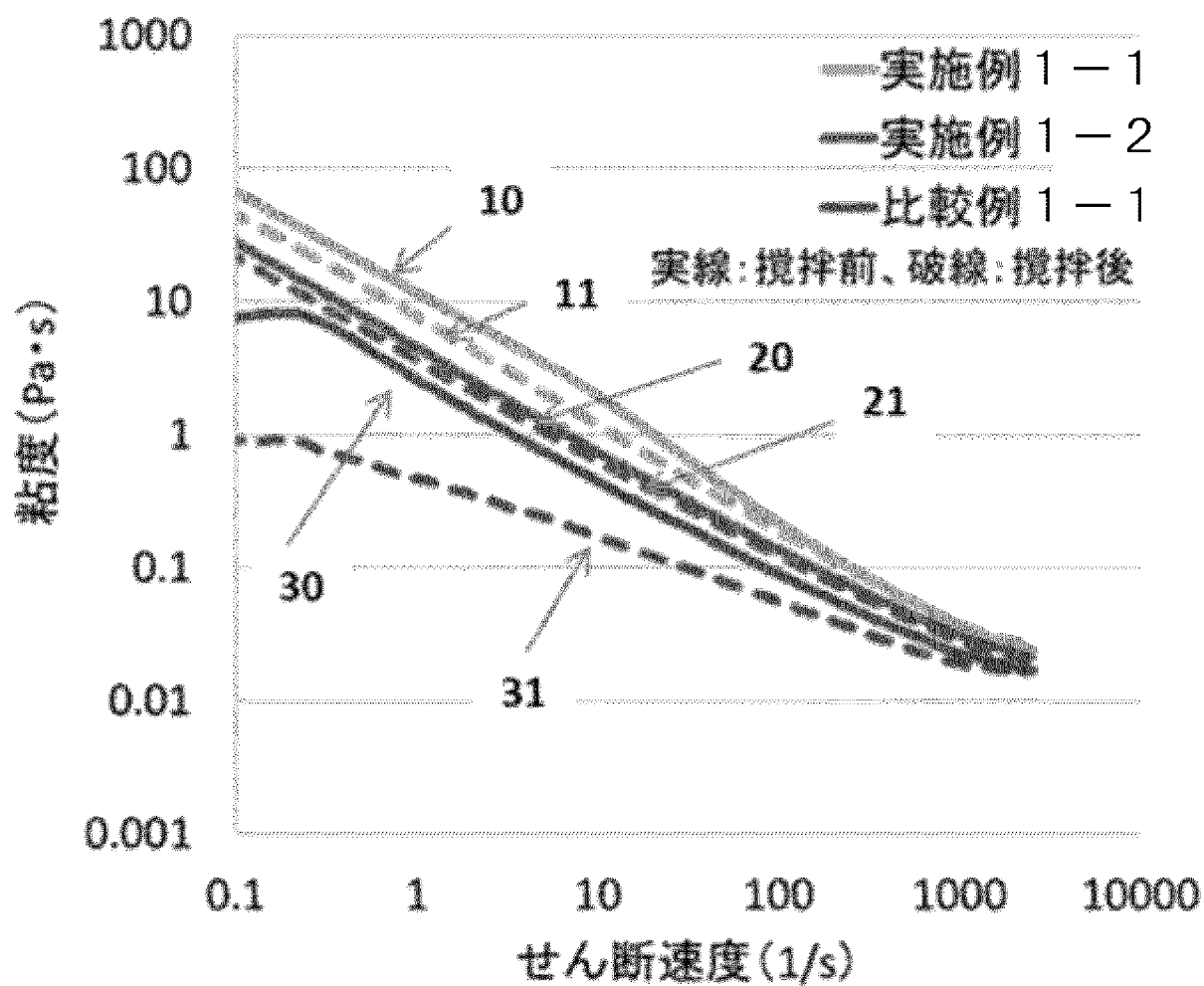
前記酸化セルロースナノファイバー分散液に、当該酸化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量に対して多価金属を $40 \sim 100 \text{ mol\%}$ 添加し、混合する添加・混合工程とを含み、

前記添加・混合工程により得られる酸化セルロースナノファイバー分散液に含有される酸化セルロースナノファイバーが下記条件を満たす、酸化セルロースナノファイバー分散液の製造方法。

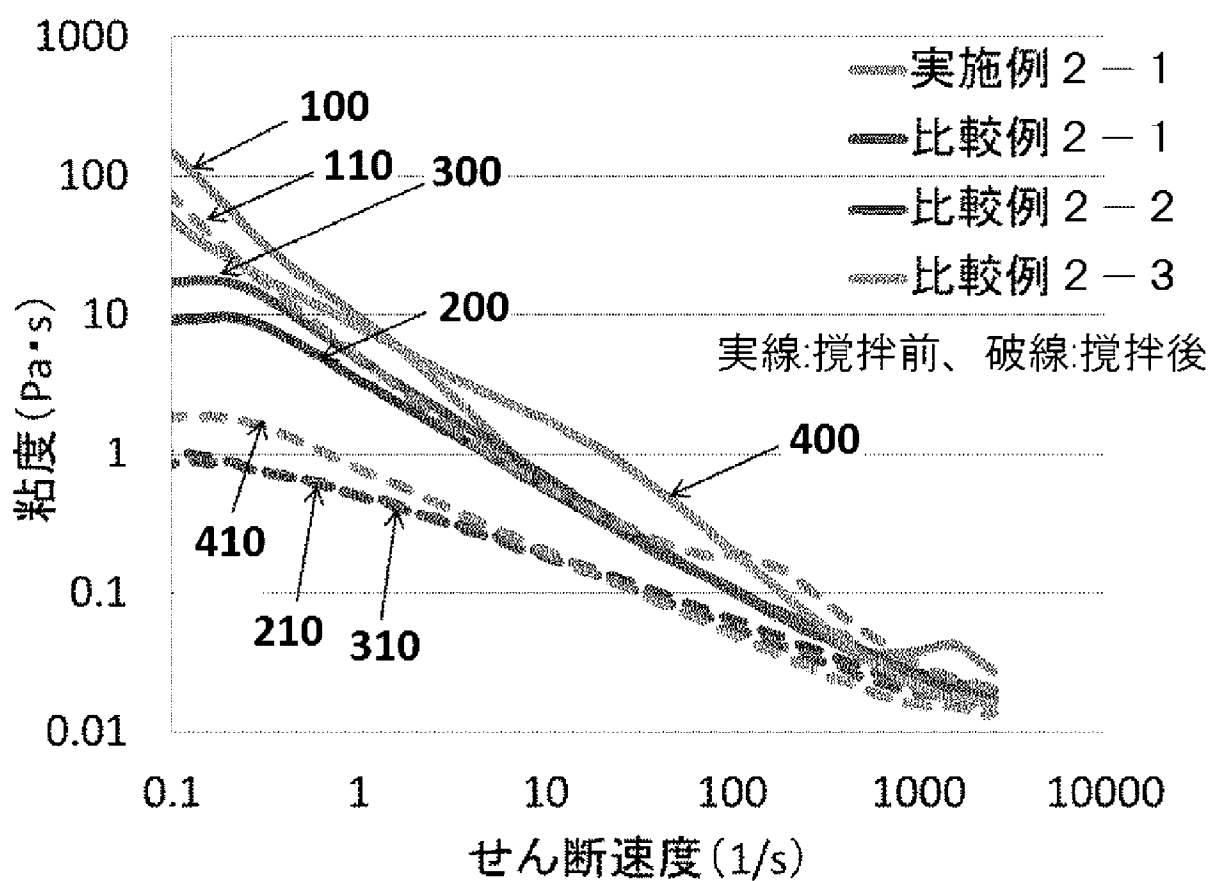
条件：

0.5 質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を 6 時間静置して測定したせん断速度 0.1 /s における粘度に対する、 0.5 質量％に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を回転数 1000 rpm のスターラーを用いて 24 時間攪拌した後、 6 時間静置して測定したせん断速度 0.1 /s における粘度の低下率が 50% 以下である。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08B15/04 (2006.01) i, B82Y30/00 (2011.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08B15/04, B82Y30/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-046793 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 10 March 2011, entire text (in particular, paragraph [0053], table 1, oxidized cellulose 1-7) (Family: none)	1-3, 5 4, 6
X A	WO 2009/069641 A1 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 04 June 2009, entire text (in particular, paragraph [0067], tables 1, 2, 3, 4) & US 2010/0233481 A1, table 1, 2, 3, 4 & EP 2216345 A1	1-3, 5 4, 6
X A	JP 2009-057552 A (KAO CORP.) 19 March 2009, entire text (in particular, paragraph [0064], examples 1-18) & US 2010/0316863 A1, examples 1-18 & WO 2009/020239 A1 & EP 2184299 A1	1-3, 5 4, 6



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
28.05.2018

Date of mailing of the international search report
12.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-001728 A (ASAHI KASEI CORP.) 10 January 2008, entire text (in particular, paragraph [0021], examples 1-4) (Family: none)	1-3, 5 4, 6
X A	JP 2014-141772 A (KAO CORP.) 07 August 2014, entire text (in particular, paragraph [0071], examples 1-1 to 1-6, comparative examples 1-1) (Family: none)	1-3, 5 4, 6
X A	JP 2014-520182 A (UPM-KYMMENE CORPORATION) 21 August 2014, entire text (in particular, paragraph [0065], tables 1-5, 7-10) & US 2014/0110070 A1 & WO 2012/168562 A1, tables 1-5, 7-10 & EP 2718329 A1 & CN 103748116 A	1-3, 5 4, 6
X A	WO 2016/125497 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 11 August 2016, entire text (in particular, paragraph [0062], examples 1-7, 9) & US 2018/0009911 A1, examples 1-7, 9 & EP 3255064 A1 & CA 2974927 A & CN 107207624 A & KR 10-2017-0115505 A	1, 3-6 2
X A	JP 2010-202856 A (KAO CORP.) 16 September 2010, entire text (in particular, paragraph [0073], examples 1, 2, 4-12) & US 2012/0000392 A1, examples 1, 2, 4-12 & WO 2010/089948 A1 & EP 2395027 A1 & CN 102264766 A	1, 3-6 2
X	US 4906579 A (DOMTAR, INC.) 06 May 1990, entire text (in particular, example 6) (Family: none)	1-6
X	WO 2013/176102 A1 (OJI HOLDINGS CORP.) 28 November 2013, entire text (in particular, claim 1, examples 2-8, 10-14, comparative examples 1, 3, 5-7, 10) & JP 2013-245259 A & JP 2013-253200 A	1-6
X	JP 2010-037348 A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 18 February 2010, entire text (in particular, paragraphs [0061], [0064], [0093], [0094]) (Family: none)	1-6
A	JP 2006-282926 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 19 October 2006, entire text (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-160842 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 22 June 2006, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2016-210830 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 15 December 2016, entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2010/086616 A1 (HEMCON MEDICAL TECHNOLOGIES (IP) LTD.) 05 August 2010, entire text & US 2010/0266646 A1 & EP 2391338 A1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018029

Scope of search

Claim 1 is found to be a product invention pertaining to oxidized cellulose nanofibers (CNFs) characterized by meeting the condition of having a "rate of decrease of 50% or less in viscosity at a shear rate of 0.1/s, as measured when a water dispersion of oxidized cellulose nanofibers adjusted to 0.5 mass% has been stirred for 24 hours with a stirrer at a rotational speed of 1000 rpm and then allowed to stand for 6 hours, relative to a viscosity at a shear rate of 0.1/s as measured when a water dispersion of oxidized cellulose nanofibers adjusted to 0.5 mass% has been allowed to stand for 6 hours."

However, the above-mentioned conditions merely specifies an oxidized CNF as a product, with qualitative matters. It is not clear in what way the chemical structures would differ between oxidized CNFs that do or do not satisfy these qualitative matters. It is also not clear what kind of limitations are being added to the oxidized CNFs as a product.

Accordingly, the inventions in claim 1 and in claims 2-5 depending from claim 1, and claim 6, in which a structural subject is specified with the above-mentioned matters, do not meet the requirement of clarity stipulated in PCT Article 6.

In the light of the present description (paragraphs [0039], [0040], and [0058], etc.), it is considered that any oxidized CNFs that satisfy any one of first through third conditions below would satisfy the above-mentioned conditions set forth in claim 1, the first through third conditions being as follows: the first is the quantity of carboxyl groups being 0.4 to 0.8 mmol/g relative to the absolute dry mass of oxidized CNFs; the second is the quantity of carboxyl groups in the oxidized CNFs being 0.2 to 2.0 mmol/g and the proportion of carboxyl groups in the oxidized CNFs, as found by the following formula (1), being 50% or higher (formula (1): proportion (%) of carboxyl groups = (quantity of carboxyl groups/sum of the quantity of carboxyl groups and quantity of carboxylate groups) × 100); and the third is the quantity of carboxyl groups in the oxidized CNFs being 0.2 to 2.0 mmol/g and 40 to 100 mol% polyvalent metals being contained relative to the quantity of carboxyl groups in the oxidized CNFs. The prior art literature search was therefore limited to oxidized CNFs satisfying any of the first through third above.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08B15/04 (2006.01)i, B82Y30/00 (2011.01)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. C08B15/04, B82Y30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で利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/REGISTRY (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 A	JP 2011-046793 A（国立大学法人東京大学）2011.03.10, 全文（特に、段落 0053、表 1 の酸化セルロース 1～7）（ファミリーなし）	1-3, 5 4, 6
X A	WO 2009/069641 A1（国立大学法人東京大学）2009.06.04, 全文（特に、段落 0067、表 1、表 2、表 3、表 4） & US 2010/0233481 A1, Table1, Table2, Table3, Table4 & EP 2216345 A1	1-3, 5 4, 6

☒ 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

28.05.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

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 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

三木 寛

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

4151

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 A	JP 2009-057552 A (花王株式会社) 2009.03.19, 全文 (特に、段落 0064、実施例 1～18) & US 2010/0316863 A1, Example1-18 & WO 2009/020239 A1 & EP 2184299 A1	1-3, 5 4, 6
X A	JP 2008-001728 A (旭化成株式会社) 2008.01.10, 全文 (特に、段落 0021、実施例 1～4) (ファミリーなし)	1-3, 5 4, 6
X A	JP 2014-141772 A (花王株式会社) 2014.08.07, 全文 (特に、段落 0071、実施例 1-1～1-6、比較例 1-1) (ファミリーなし)	1-3, 5 4, 6
X A	JP 2014-520182 A (ウーペーエム・キューメンネ コーポレイション) 2014.08.21, 全文 (特に、段落 0065、表 1～表 5、表 7～表 10) & US 2014/0110070 A1 & WO 2012/168562 A1, Table1-5, 7-10 & EP 2718329 A1 & CN 103748116 A	1-3, 5 4, 6
X A	WO 2016/125497 A1 (日本ゼオン株式会社) 2016.08.11, 全文 (特に、段落 0062、実施例 1～7, 9) & US 2018/0009911 A1, Example1-7, 9 & EP 3255064 A1 & CA 2974927 A & CN 107207624 A & KR 10-2017-0115505 A	1, 3-6 2
X A	JP 2010-202856 A (花王株式会社) 2010.09.16, 全文 (特に、段落 0073、実施例 1, 2, 4～12) & US 2012/0000392 A1, Example1, 2, 4-12 & WO 2010/089948 A1 & EP 2395027 A1 & CN 102264766 A	1, 3-6 2
X	US 4906579 A (DOMTAR, INC.) 1990.05.06, 全文 (特に、Example6) (ファミリーなし)	1-6
X	WO 2013/176102 A1 (王子ホールディングス株式会社) 2013.11.28, 全文 (特に、請求項 1、実施例 2～8, 10～14、比較例 1, 3, 5～7, 10) & JP 2013-245259 A & JP 2013-253200 A	1-6
X	JP 2010-037348 A (第一工業製薬株式会社) 2010.02.18, 全文 (特に、段落 0061, 0064, 0093, 0094) (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-282926 A (凸版印刷株式会社) 2006.10.19, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-160842 A (凸版印刷株式会社) 2006.06.22, 全文 (ファミリーなし)	1-6

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
A	JP 2016-210830 A (国立大学法人東京大学) 2016.12.15, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2010/086616 A1 (HEMCON MEDICAL TECHNOLOGIES (IP) LTD) 2010.08.05, 全文 & US 2010/0266646 A1 & EP 2391338 A1	1-6

調査の対象について

請求項1は、「0.5質量%に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度に対する、0.5質量%に調整した酸化セルロースナノファイバー水分散液を回転数1000rpmのスターラーを用いて24時間攪拌した後、6時間静置して測定したせん断速度0.1/sにおける粘度の低下率が50%以下である。」という条件を満たすことを特徴とする、酸化セルロースナノファイバー(CNF)に係る物の発明であると認められる。

しかしながら、上記条件は、酸化CNFという物を定性的事項で特定したに過ぎず、当該定性的事項を満足する酸化CNFと満足しない酸化CNFでは、それらの化学構造に如何なる違いがあるのか不明であるし、酸化CNFという物に対して如何なる限定が加えられているのかも不明である。

よって、請求項1とその従属発明である請求項2～5に係る発明と、製造対象物が上記事項で特定された請求項6は、PCT第6条に規定される明確性の要件を満たしていない。

本明細書の段落0039、0040、0058等の記載から、第一に、カルボキシル基量が、酸化CNFの絶乾質量に対して0.4～0.8mmol/gであること、第二に、酸化CNFのカルボキシル基量が0.2～2.0mmol/g、且つ下記式(1)で求められる酸化CNF中のカルボキシル基の割合が50%以上であること「式(1):カルボキシル基の割合(%)=(カルボキシル基量/カルボキシル基量及びカルボキシレート基量の合計量)×100」、そして、第三に、酸化CNFのカルボキシル基量が0.2～2.0mmol/g、且つ、酸化CNFのカルボキシル基量に対して多価金属を40～100mol%含有すること、以上、第一～第三の何れかの条件を満足する酸化CNFであれば、請求項1に記載の上記条件を満足するものと認められる。そこで、前記第一～第三の何れかを満足する酸化CNFに限定して、先行技術文献調査を行った。