(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
2023年11月16日(16.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/218814 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 21/00 (2006.01) *C08K 5/098* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) *C08L 1/04* (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) *C08L 21/02* (2006.01)
C08K 3/10 (2018.01) *C08L 33/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/014197

(22) 国際出願日： 2023年4月6日(06.04.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

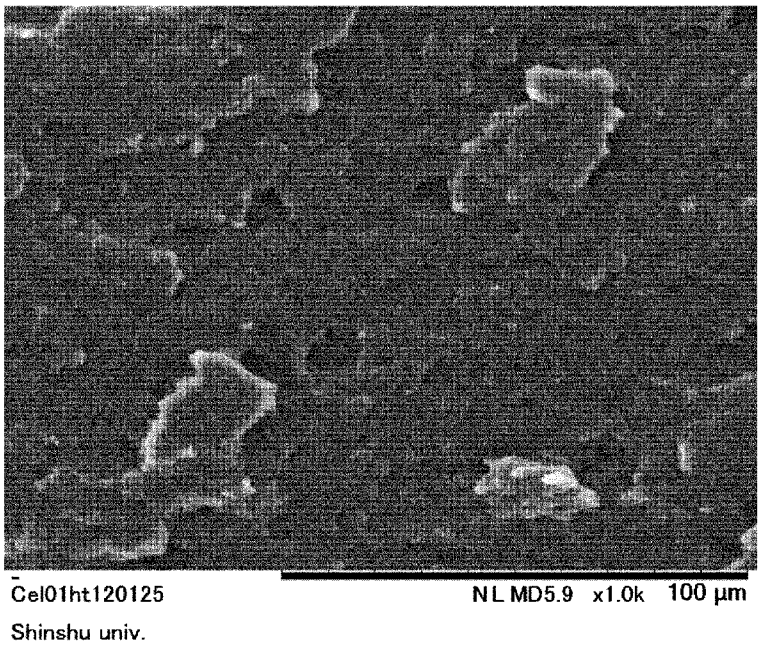
(30) 優先権データ：
特願 2022-077716 2022年5月10日(10.05.2022) JP

(71) 出願人: 国立大学法人信州大学 (**SHINSHU UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目１番１号 Nagano (JP). 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: 野口 徹 (**NOGUCHI, Toru**); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目１７番１号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 岩本 理恵 (**IWAMOTO, Rie**); 〒3808553 長野県長野市若里四丁目１７番１号 国立大学法人信州大学工学部内 Nagano (JP). 森田 昌浩 (**MORITA, Masahiro**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 隼人 (**KATO, Hayato**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 山▲崎▼ 俊輔 (**YAMASAKI,**

(54) **Title:** INTERMEDIATE AND METHOD FOR PRODUCING INTERMEDIATE

(54) 発明の名称： 中間体及び中間体の製造方法



(57) **Abstract:** An intermediate according to one embodiment of the present invention contains a rubber component, carboxyl group-containing cellulose nanofibers, and a trivalent or higher cation. The cellulose nanofibers include nanofibers derived from oxidized cellulose that has been oxidized using an N-oxyl compound. In addition, an intermediate according to one embodiment of the present invention contains a rubber component, carboxyl group-containing cellulose nanofibers, and an unsaturated carboxylic acid salt containing a monovalent metal ion and/or a polymer having a repeating unit derived from an unsaturated carboxylic acid salt containing a monovalent metal ion. The cellulose nanofibers include nanofibers derived from oxidized cellulose that has been oxidized using an N-oxyl compound.

WO 2023/218814 A1

［続葉有］

Shunsuke)；〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：大渕 美千栄，外 (**OFUCHI, Michie** et al.)；〒1010064 東京都千代田区神田猿楽町二丁目８番１６号 平田ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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.

(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, 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)）

(57) 要約：本発明の一実施形態に係る中間体は、ゴム成分と、カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、３価以上の陽イオンと、を含み、前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含む。また、本発明の一実施形態に係る中間体は、ゴム成分と、カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び／または１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体と、を含み、前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含む。

明　細　書

発明の名称 ： 中間体及び中間体の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、セルロースナノファイバーを含む中間体及び中間体の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、ＳＤＧｓ（持続可能な開発目標）における環境負荷の少ない植物由来のセルロースナノファイバーが注目されている。こうした中、セルロースナノファイバーを繊維補強材として利用したゴム複合材料も提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１７－９５６１１号公報

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、セルロースナノファイバーは一般に水分散液として市場に提供されるため、ゴム成分の分散液（ラテックス）と混合した後に乾燥して固形物のゴム複合材料を得なければならない。そして、この乾燥工程の間にセルロースナノファイバー同士が結合して凝集しまうため、ゴム複合材料には多数の凝集塊が残りやすい。これらの凝集塊は、ゴム製品における引張強さや切断時伸びといった基礎物性に影響を及ぼすことがわかっている。

[0005]　そこで、本発明は、セルロースナノファイバーの凝集塊を減少させ、ゴム製品に適用しやすいセルロースナノファイバーを含む中間体及び中間体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

[0006]　本発明は前述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様または適用例として実現することができる。

[0007] ［１］本発明に係る中間体の一態様は、

ゴム成分と、

カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、

３価以上の陽イオンと、

を含み、

前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含むことを特徴とする。

[0008] ［２］前記中間体の一態様において、

前記３価以上の陽イオンは、アルミニウムイオン及び／または鉄イオンであることができる。

[0009] ［３］本発明に係る中間体の一態様は、

ゴム成分と、

カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、

１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び／または１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体と、

を含み、

前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含むことを特徴とする。

[0010] ［４］前記中間体の一態様において、

前記不飽和カルボン酸塩は、アクリル酸ナトリウム及び／またはメタクリル酸ナトリウムであることができる。

[0011] ［５］前記中間体の一態様において、

前記ゴム成分は、天然ゴム、カルボキシ変性ニトリルゴムまたはカルボキシ変性スチレンブタジエンゴムであることができる。

[0012] ［６］前記中間体の一態様において、

前記セルロースナノファイバーは、セルロースを構成するグルコピラノース環の第６位の水酸基が酸化されてカルボキシ基が導入された構造を有することができる。

[0013] ［７］前記中間体の一態様において、

前記ゴム成分１００質量部と、

前記セルロースナノファイバー１０質量部以上１００質量部未満と、

前記セルロースナノファイバーが含有するカルボキシ基に対して０．５０倍当量～６．００倍当量の、前記３価以上の陽イオン、前記１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩、及び前記１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体から選択される少なくとも一種と、

を含み、

前記セルロースナノファイバーは、平均繊維径が２ｎｍ以上８ｎｍ以下であり、かつ、平均繊維長が２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、

前記セルロースナノファイバーは、カルボキシ基の含有量が１．２ｍｍｏｌ／ｇ～１．７ｍｍｏｌ／ｇであることができる。

[0014] ［８］本発明に係る中間体の製造方法の一態様は、

１００質量部のゴム成分を含むゴムラテックスと、水系溶媒にカルボキシ基を含有するセルロースナノファイバー１０質量部以上１００質量部未満が分散したＣＮＦ水分散液と、３価以上の陽イオンを含む無機酸多価金属塩、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び前記１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体から選択される少なくとも一種と、を混合して混合液を得る工程と、

前記混合液を混練する工程と、

前記混練する工程後の前記混合液を乾燥して水分率が３％以下の混合物を得る工程と、

前記混合物を混練して中間体を得る工程と、

を含み、

前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明に係る中間体の一態様によれば、セルロースナノファイバーの凝集塊が少ないので補強性に優れ、かつ、ゴム製品のマスターバッチとして用いることでセルロースナノファイバーをゴム製品に適用しやすい。また、本発明に係る中間体の製造方法の一態様によれば、セルロースナノファイバーの凝集塊が少ない中間体を製造することができ、かつ、中間体をゴム製品のマスターバッチとして用いることでセルロースナノファイバーをゴム製品に適用しやすい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図１は、一実施形態に係る中間体の製造方法のフローチャートである。

[図2]図２は、実施例１－１の架橋体サンプルの引張破断面のＳＥＭ画像である。

[図3]図３は、実施例１－４の架橋体サンプルの引張破断面のＳＥＭ画像である。

[図4]図４は、比較例１－３の架橋体サンプルの引張破断面のＳＥＭ画像である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好適な実施形態について、図面を用いて詳細に説明する。なお、以下に説明する実施形態は、請求の範囲に記載された本発明の内容を不当に限定するものではない。また、以下で説明される構成の全てが本発明の必須構成要件であるとは限らない。

[0018] Ａ．中間体

第１実施形態に係る中間体は、ゴム成分と、カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、３価以上の陽イオンと、を含み、前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含む。なお、「～」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す。

[0019] 第２実施形態に係る中間体は、ゴム成分と、カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び

／または１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体と、を含み、前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含む。

[0020] 第１実施形態及び第２実施形態に係る中間体は、ゴム製品にセルロースナノファイバーを配合するためのマスターバッチとして用いてもよい。中間体は、後述する乾燥工程により水分がないかまたは水分が少ない状態にあるため、通常であればセルロースナノファイバー同士が水素結合により凝集しやすいが、ゴム成分と３価以上の陽イオン及び／または不飽和カルボン酸塩とにより当該凝集が抑制される。そのため、中間体には少なくとも目視（走査型電子顕微鏡の画像における目視観察）で確認できるようなセルロースの凝集塊が存在しない。目視で確認できるセルロースの凝集塊としては、凝集塊が１０μｍ以上の最大幅を有するものであれば判別できる場合が多く、凝集塊が５０μｍ以上の最大幅を有するものであれば確実に判別できる。

[0021] また、中間体のセルロースナノファイバーは、中間体をマスターバッチとしてマトリックス材料に混合した際に、ゴム成分と無機酸多価金属塩由来の３価以上の陽イオン及び／または不飽和カルボン酸塩由来の１価以上の金属イオンとにより解繊及び分散が容易である。そのため、中間体によれば、セルロースナノファイバーの凝集塊が少ないのでゴム製品の補強性に優れ、かつ、ゴム製品のマスターバッチとして用いてゴム成分で希釈するだけでセルロースナノファイバーをゴム製品に適用しやすい。中間体の良否判断は少なくとも目視観察において凝集塊が確認されないことであるが、中間体の一部を目視観察して凝集塊を確認するだけでは全体の状態を判断できないため十分とは言えない。そのため、中間体の物性検査によりセルロースナノファイバーの解繊と分散を判断することが好ましい。中間体の物性としては、セルロースナノファイバーの配合により引張試験による５０％モジュラス（σ５０）が大きく向上することを判断基準とすることができ、引張強さ（ＴＳ）の向上も併せて中間体の判断基準として用いることができる。切断時伸び（Ｅｂ）の向上も重要な要素であるが、セルロースナノファイバーの含有量が

多くなると切断時伸び（Ｅｂ）が低下してしまうため、５０％モジュラスの増大率に合わせて判断基準を変更することが好ましい。なお、中間体をマスターバッチとして用いて希釈したゴム製品は、中間体のときよりも切断時伸び（Ｅｂ）が向上するためゴム製品の使用時において問題はない。中間体の良否判断の基準としては、後述する実施例の総合判定の基準を用いることができる。

[0022] 中間体をマスターバッチとして用いるためには中間体におけるセルロースナノファイバーの含有量が多いことが取り扱い上望ましいが、セルロースナノファイバーの含有量が多くなると中間体の製造が難しくなる。そのため、中間体におけるセルロースナノファイバーの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、１０質量部以上１００質量部未満であり、例えば２０質量部～５０質量部であることができる。実際のゴム製品ではセルロースナノファイバーが１０質量部未満となることが予想されるため、セルロースナノファイバーの含有量が１０質量部以上、より好ましくは２０質量部以上であれば少量の中間体でゴム製品を製造することができるため有利である。また、セルロースナノファイバーの含有量が１００質量部以上になると加工がほとんど不可能であり、１００質量部未満であれば加工可能となり、５０質量部以下であればより加工が容易となる。

[0023] 中間体は、セルロースナノファイバーが含有するカルボキシ基に対して０．５０倍当量～６．００倍当量の、３価以上の陽イオン、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩、及び１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体から選択される少なくとも一種を含むことができる。

[0024] Ｂ．原料

次に、第１実施形態及び第２実施形態に係る中間体の製造に用いる各原料について説明する。

[0025] Ｂ－１．セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバーは、カルボキシ基を含有する。セルロースナノ

ファイバーがカルボキシ基を有することにより、セルロース原料から解繊する工程においてアニオン性基であるカルボキシ基同士の反発作用によって解繊しやすい。セルロースナノファイバーは、カルボキシ基の含有量が１．２ｍｍｏｌ／ｇ～１．７ｍｍｏｌ／ｇであることができる。セルロースナノファイバーのカルボキシ基の含有量が１．２ｍｍｏｌ／ｇ以下であるとセルロースナノファイバーが解繊不足となりやすく、１．７ｍｍｏｌ／ｇを超えるとＴＥＭＰＯ酸化によるダメージでセルロースナノファイバーの分子量が低下したり、一部が水溶性多糖成分となって繊維成分から分離して水洗時に溶解し収率が低下したりすることがある。カルボキシ基の含有量は、乾燥質量を精秤したセルロースナノファイバーの試料から０．５～１質量％スラリーを調製し、０．１Ｍの塩酸水溶液によってｐＨを約２．５とした後、０．０５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して電気伝導度測定を行う。測定はｐＨが約１１になるまで続ける。電気伝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（Ｖ）から、下記式を用いてカルボキシ基含有量を決定する。

カルボキシ基含有量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝Ｖ（ｍｌ）×０．０５／セルロース試料の乾燥質量（ｇ）

[0026] セルロースナノファイバーは、平均繊維径が２ｎｍ以上８ｎｍ以下であることが好ましく、２ｎｍ以上６ｎｍ以下であることがより好ましい。また、平均繊維長が２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であることが好ましく、３００ｎｍ以上６００ｎｍ以下であることがより好ましい。平均繊維径と平均繊維長がこの範囲であると、ゴム製品の補強効果として例えば剛性、引張強さ、切断時伸び等が向上するため好ましい。平均繊維径及び平均繊維長は、電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を用いて、各繊維を観察した結果から得られる繊維径及び繊維長の算術平均値である。

[0027] セルロースナノファイバーは、水分散液として市場で入手することができる。セルロースナノファイバー水分散液は、セルロースナノファイバーの固形分が０．０１質量％～５質量％であることができ、好ましくは０．１質量

％～２質量％であることができる。水分散液におけるセルロースナノファイバー固形分が０．０１質量％未満であると後述する乾燥工程に時間を要することになり、５質量％を超えると後述する無機酸多価金属塩及び不飽和カルボン酸塩を均一に処理できずセルロースナノファイバーの凝集塊が生じやすい。

[0028] セルロースナノファイバーの原料としては、木材等の植物性材料に由来するものでもよいし、植物性材料以外の例えばホヤなどの動物性材料やバクテリアなどの微生物に由来するものでもよい。また、植物性材料の原料を用いるセルロースナノファイバーの作成方法としては、例えば、原料に化学的処理を施して解繊しやすい状態にした後に機械的なせん断力による物理的処理を施して原料を解繊し製造したものや、高圧ホモジナイザー法、グラインダー摩砕法、凍結粉砕法、強剪断力混練法、ボールミル粉砕法など公知の機械的な高せん断力を用いた方法により物理的に原料を解繊し製造したものを使用することができる。

[0029] セルロース原料を酸化するための方法は特に限定されないが、１つの例としては、Ｎ－オキシル化合物、及び、臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物からなる群より選択される物質の存在下で酸化剤を用いて水中でセルロース原料を酸化する方法が挙げられる。この方法によれば、セルロース表面のグルコピラノース環のＣ６位の一級水酸基が選択的に酸化され、アルデヒド基、カルボキシ基、及びカルボキシレート基からなる群より選ばれる基が生じる。反応時のセルロース原料の濃度は特に限定されないが、５質量％以下が好ましい。

[0030] Ｎ－オキシル化合物とは、ニトロキシルラジカルを発生しうる化合物をいう。ニトロキシルラジカルとしては例えば、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル（ＴＥＭＰＯ）が挙げられる。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。

[0031] 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

量であれば特に制限されない。例えば、絶乾１ｇのセルロースに対して、０．０１ｍｍｏｌ以上が好ましく、０．０２ｍｍｏｌ以上がより好ましい。上限は、１０ｍｍｏｌ以下が好ましく、１ｍｍｏｌ以下がより好ましく、０．５ｍｍｏｌ以下が更に好ましい。従って、Ｎ－オキシル化合物の使用量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．０１ｍｍｏｌ～１０ｍｍｏｌが好ましく、０．０１ｍｍｏｌ～１ｍｍｏｌがより好ましく、０．０２ｍｍｏｌ～０．５ｍｍｏｌがさらに好ましい。

[0032] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、例えば、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属、例えば臭化ナトリウム等が挙げられる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、例えば、ヨウ化アルカリ金属が挙げられる。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すればよい。臭化物及びヨウ化物の合計量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．１ｍｍｏｌ以上が好ましく、０．５ｍｍｏｌ以上がより好ましい。上限は、１００ｍｍｏｌ以下が好ましく、１０ｍｍｏｌ以下がより好ましく、５ｍｍｏｌ以下が更に好ましい。従って、臭化物及びヨウ化物の合計量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．１～１００ｍｍｏｌが好ましく、０．１～１０ｍｍｏｌがより好ましく、０．５～５ｍｍｏｌがさらに好ましい。

[0033] 酸化剤は、特に限定されないが例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸、それらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などが挙げられる。中でも、安価で環境負荷が少ないことから、次亜ハロゲン酸又はその塩を用いることができ、次亜塩素酸又はその塩がより好ましく、次亜塩素酸ナトリウムが更に好ましい。酸化剤の使用量は、絶乾１ｇのセルロースに対して、０．５ｍｍｏｌ以上が好ましく、１ｍｍｏｌ以上がより好ましく、３ｍｍｏｌ以上が更に好ましい。上限は、５００ｍｍｏｌ以下が好ましく、５０ｍｍｏｌ以下がより好ましく、２５ｍｍｏｌ以下が更に好ましい。従って、酸化剤の使用量は絶乾１ｇのセルロースに対して、０．５ｍｍｏｌ～５００ｍｍｏｌが好ましく、０．５ｍｍｏｌ～５０ｍｍｏｌがより好ましく、１ｍｍｏｌ～２５ｍｍｏｌがさらに好ましく、３～１０ｍｍｏｌが最も好

ましい。Ｎ－オキシル化合物を用いる場合、酸化剤の使用量はＮ－オキシル化合物１ｍｏｌに対して１ｍｏｌ以上が好ましい。上限は、４０ｍｏｌが好ましい。従って、酸化剤の使用量はＮ－オキシル化合物１ｍｏｌに対して１ｍｍｏｌ～４０ｍｏｌが好ましい。

[0034] 酸化反応時のｐＨ、温度等の条件は特に限定されず、一般に、比較的温和な条件であっても酸化反応は効率よく進行する。反応温度は４℃以上が好ましく、１５℃以上がより好ましい。上限は４０℃以下が好ましく、３０℃以下がより好ましい。従って、温度は４℃～４０℃が好ましく、１５℃～３０℃程度、すなわち室温であってもよい。反応液のｐＨは、８以上が好ましく、１０以上がより好ましい。上限は、１２以下が好ましく、１１以下がより好ましい。従って、反応液のｐＨは、好ましくは８～１２、より好ましくは１０～１１程度である。通常、酸化反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシ基が生成するため、反応液のｐＨは低下する傾向にある。そのため、酸化反応を効率よく進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して、反応液のｐＨを上記の範囲に維持することが好ましい。酸化の際の反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいこと等の理由から、水が好ましい。

[0035] 酸化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、通常は０．５時間以上である。上限は通常は６時間以下、好ましくは４時間以下である。従って、酸化における反応時間は通常０．５時間～６時間、例えば０．５時間～４時間程度である。

[0036] 酸化は、２段階以上の反応に分けて実施してもよい。例えば、１段目の反応終了後に濾別して得られた酸化セルロースを、再度、同一又は異なる反応条件で酸化させることにより、１段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、効率よく酸化させることができる。

[0037] カルボキシル化（酸化）方法の別の例として、オゾン処理により酸化する方法が挙げられる。この酸化反応により、セルロースを構成するグルコ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。オゾン処理は通常、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行われる。気体中のオゾン濃度は、５０ｇ／ｍ^{3}以上であることが好ましい。上限は、２５０ｇ／ｍ^{3}以下であることが好ましく、２２０ｇ／ｍ^{3}以下であることがより好ましい。従って、気体中のオゾン濃度は、５０ｇ／ｍ^3～２５０ｇ／ｍ^{3}であることが好ましく、５０ｇ／ｍ^3～２２０ｇ／ｍ^{3}であることがより好ましい。オゾン添加量は、セルロース原料の固形分１００質量％に対し、０．１量部以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましい。上限は、通常３０質量％以下である。従って、オゾン添加量は、セルロース原料の固形分１００質量％に対し、０．１質量％～３０質量％であることが好ましく、５質量％～３０質量％であることがより好ましい。オゾン処理温度は、通常０℃以上であり、好ましくは２０℃以上である。上限は通常５０℃以下である。従って、オゾン処理温度は、０℃～５０℃であることが好ましく、２０℃～５０℃であることがより好ましい。オゾン処理時間は、通常は１分以上であり、好ましくは３０分以上である。上限は通常３６０分以下である。従って、オゾン処理時間は、通常は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上述の範囲内であると、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。

[0038] オゾン処理後に得られる結果物に対しさらに、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例えば、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物；酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。追酸化処理の方法としては例えば、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作成し、酸化剤溶液中にセルロース原料を浸漬させる方法が挙げられる。

[0039] セルロースナノファイバーに含まれるカルボキシ基、カルボキシレート基、アルデヒド基の量は、酸化剤の添加量、反応時間等の酸化条件をコントロールすることで調整することができる。

[0040] Ｂ－２．ゴム成分

中間体のゴム成分は、ゴム成分を含むゴムラテックスが原料として提供される。ゴム成分は、天然ゴム（ＮＲ）、カルボキシ変性ニトリルゴム（Ｘ－ＮＢＲ）またはカルボキシ変性スチレンブタジエンゴム（Ｘ－ＳＢＲ）である。ゴム成分の重量平均分子量は、５０，０００～３，０００，０００であることが好ましく、１００，０００～２，０００，０００であることがより好ましい。なお、本発明において、「重量平均分子量」とは、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により標準ポリスチレン換算で測定したものを意味する。

[0041] カルボキシ変性ニトリルゴム（カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴム）またはカルボキシ変性スチレンブタジエンゴムは、カルボキシ基によって官能化されたカルボキシ基を有する変性ジエン系ゴムである。カルボキシ変性ニトリルゴムまたはカルボキシ変性スチレンブタジエンゴムは、カルボキシ基を有することでカルボキシ基を有するセルロースナノファイバーとの親和性を高めることができるため、混練の際にカルボキシ基がセルロースナノファイバーと結合することによって解繊能力を高めるという機能を発揮する。また、天然ゴムは、素練りにより生成されるフリーラジカルとセルロースナノファイバーとの相互作用により解繊能力が高まると考えられる。

[0042] また、中間体は、ゴム組成物に配合される公知の充填材が配合されてもよい。充填材としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレイ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、タルク、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、レシチン等を例示することができる。これらの充填材は、単数または複数を組み合わせて配合することができるが、中間体はマトリックス材料に配合するためのマスターバッチとして利用されるため、マトリックス材料と中間体との混合時に充填材を配合してもよい。

[0043] Ｂ－３．無機酸多価金属塩

３価以上の陽イオンを含む無機酸多価金属塩は、中間体の製造に用いられる。そのため、無機酸多価金属塩は水溶性である。無機酸多価金属塩は、２

０℃における水１００ｍｌに対する溶解度が１０ｇ／１００ｍｌ以上であることができる。水溶性の無機酸多価金属塩をＣＮＦ水分散液及びラテックスと混合することにより、３価以上の陽イオンがセルロースナノファイバーのカルボキシ基と反応することにより、無機酸多価金属塩はセルロースナノファイバー同士の擬似的な架橋として働く。多価金属としては、３価以上の陽イオンとなる、例えば、鉄及びアルミニウム等の３価以上の金属から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。このような多価金属を含むことにより、セルロースナノファイバー同士の擬似的な架橋という機能を有する。無機酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩化水素（塩酸）から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

[0044] 無機酸多価金属塩としては、例えば、塩化アルミニウム、塩化鉄、硝酸アルミニウム、硝酸鉄（ＩＩＩ）、硫酸アルミニウム、硫酸鉄（ＩＩＩ）、硫酸アルミニウムカリウム、及びこれらの水和物から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

[0045] 水溶性の無機酸多価金属塩の配合量は、塩種や配合目的に応じて適宜調整でき、中間体における３価以上の陽イオンがセルロースナノファイバーのカルボキシ基に対して０．５０倍当量～６．００倍当量となるように配合することができる。無機酸多価金属塩の含有量は、「Ｃ．中間体の製造方法」で説明する。

[0046] 第１実施形態に係る中間体は、３価以上の陽イオンを含有する。３価以上の陽イオンは、無機酸多価金属塩に由来することができる。３価以上の陽イオンは、アルミニウムイオン及び／または鉄イオンであることができる。中間体における無機酸は、洗浄によって除去されてもよい。

[0047] Ｂ－４．不飽和カルボン酸塩

１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩は、中間体の製造に用いられる。そのため、不飽和カルボン酸塩は水溶性である。不飽和カルボン酸塩としては、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）イタコン酸、クロトン酸及びこれらの塩等を示すことができる。水溶性の１価

の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩をＣＮＦ水分散液及びラテックスと混合することにより、カルボキシ基およびカルボニル基がセルロースナノファイバーのカルボニル基もしくは水酸基と水素結合することにより、セルロースナノファイバー同士の擬似的な架橋という働きをする。これらの塩を形成する金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の１価の金属を示すことができる。これは、無機酸多価金属塩とは異なり１価の金属でもカルボキシ基およびカルボニル基が水素結合するためと考えられる。ここで、「（メタ）アクリル酸」は、メタクリル酸およびアクリル酸の総称である。不飽和カルボン酸塩は、アクリル酸ナトリウム及び／またはメタクリル酸ナトリウムであることができる。また、不飽和カルボン酸塩の化合物を形成するにあたり、上記金属の中で、１種の金属を用いて金属塩化合物を形成してもよいし２種以上を用いてもよい。不飽和カルボン酸塩の含有量は、「Ｃ．中間体の製造方法」で説明する。

[0048] Ｂ－５．不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体

１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体は、中間体の製造に用いられる。そのため、不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体は水溶性である。不飽和カルボン酸塩としては、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）イタコン酸、クロトン酸及びこれらの塩等を示すことができる。水溶性の１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体をセルロースナノファイバー水分散液及びラテックスと混合することにより、カルボキシ基およびカルボニル基がセルロースナノファイバーのカルボニル基もしくは水酸基と水素結合することにより、セルロースナノファイバー同士の擬似的な架橋という働きをする。これらの塩を形成する金属としては、たとえば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の１価の金属を示すことができる。当該重合体の繰り返し単位である不飽和カルボン酸塩は、アクリル酸ナトリウム及び／またはメタクリル酸ナトリウムであることができる。当該重合体は、不飽和カルボン酸塩以外の単量体に由来する繰り返し単位を

含んでもよい。また、当該重合体を形成するにあたり、上記金属の中で、１種の金属を用いて金属塩化合物を形成してもよいし２種以上を用いてもよい。当該重合体の含有量は、「Ｃ．中間体の製造方法」で説明する。

[0049] 第２実施形態に係る中間体は、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び／または１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体を含む。金属イオンとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の１価の金属イオンを示すことができる。

[0050] Ｃ．中間体の製造方法

次に、中間体の製造方法について説明する。図１は、一実施形態に係る中間体の製造方法のフローチャートである。中間体の製造方法は、上記Ｂの原料を用いることができる。中間体の製造方法は、上記Ａで説明した第１実施形態または第２実施形態の中間体を得ることができる。

[0051] 図１に示すように、中間体の製造方法は、混合液を得る工程（Ｓ１０）と、混練する工程（Ｓ２０）と、混合物を得る工程（Ｓ３０）と、中間体を得る工程（Ｓ４０）と、を含む。

[0052] Ｓ１０：混合液を得る工程は、１００質量部のゴム成分を含むゴムラテックスと、水系溶媒にカルボキシ基を含有するセルロースナノファイバー１０質量部以上１００質量部未満が分散したＣＮＦ水分散液と、３価以上の陽イオンを含む無機酸多価金属塩、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び前記１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体から選択される少なくとも一種と、を混合して混合液を得る工程である。ゴムラテックス、ＣＮＦ水分散液、無機酸多価金属塩及び不飽和カルボン酸塩は、いずれも水系溶媒で提供され、公知の攪拌機を用いて混合することができる。攪拌機としては、例えば、マグネチックスターラー、プロペラ式攪拌機等を用いることができる。

[0053] 混合液を得る工程におけるセルロースナノファイバーの配合量は、ゴム成分１００質量部に対して、１０質量部以上であることにより、高濃度のセルロースナノファイバーを含むマスターバッチとして中間体を市場に提供する

ことができ、２０質量部以上であることが好ましい。また、１００質量部未満であれば、作業時間がかかるものの攪拌や混練が可能であり、作業性を向上するために５０質量部以下であることが好ましい。ゴム成分は、ゴムラテックスとして使用可能であれば制限されないが、天然ゴム、カルボキシ変性ニトリルゴム、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムであることが好ましい。

[0054] 無機酸多価金属塩、不飽和カルボン酸塩及び不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体は、組み合わせて配合することができるが、それぞれ単独で配合することが好ましい。無機酸多価金属塩、不飽和カルボン酸塩及び不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体の配合量は、塩種や配合目的に応じて適宜調整できる。混合液は、セルロースナノファイバーが含有するカルボキシ基に対して０．５０倍当量～６．００倍当量の、３価以上の陽イオン、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩、及び１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体から選択される少なくとも一種を含むように配合される。理論的には１倍当量が適正であるが、ラテックスの種類やゴム製品の要求特性によっては１倍当量より少ない配合とすることができ、また、添加剤の偏在や局部構造の不適合などから１倍当量より多く配合することができる。上記のように、０．５０倍当量以上であれば擬似的な架橋構造の発達によってセルロースナノファイバーの凝集を抑制できるようになるため好ましく、６．００倍当量以下であれば余剰となった無機酸多価金属塩、不飽和カルボン酸塩及び不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体の凝集がゴム製品に与える影響が比較的少ないため好ましい。また、金属イオンの量は、セルロースナノファイバーの凝集と余剰材の凝集の抑制の観点から、セルロースナノファイバーのカルボキシ基に対して２．００倍当量～３．５０倍当量であることがより好ましい。

[0055] ここで、金属イオンの量は、セルロースナノファイバーに含まれるカルボキシ基のモル量に応じて算出することができ、例えば、Ｓ１０に用いるセル

ロースナノファイバーのカルボキシ基が１．５ｍｍｏｌ／ｇであれば、そのモル量に対して０．５０倍当量～６．００倍当量となるように無機酸多価金属塩、不飽和カルボン酸塩及び不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体の量を算出することができる。

[0056] 例えば、セルロースナノファイバーのカルボキシ基が１．５ｍｍｏｌ／ｇであればセルロースナノファイバー２０ｇ（２０質量部）で３０ｍｍｏｌ／ｇとなり、純度７０％の水和物である硫酸鉄（ＩＩＩ）であれば３価の鉄イオン由来の電荷を１０．５ｍｍｏｌ／ｇを含むので、３倍当量（３０×３／１０．５）で８．６ｇの硫酸鉄の水和物を配合して、前処理液中における硫酸鉄の濃度が４．７質量％となる。また、無機酸多価金属塩の含有量は、例えば、純度７０％の硫酸鉄の水和物の場合、鉄イオンがセルロースナノファイバーのカルボキシ基に対して０．５０倍当量～６．００倍当量なので、前処理液中に固形分換算で１．１５質量％～１２．４質量％であり、好ましくは４．５質量％～７．７質量％（２．００倍当量～３．５０倍当量）である。

[0057] Ｓ２０：混練する工程は、Ｓ１０で得た混合液を混練りする工程である。混合液を混練する工程において、ＪＩＳ　Ｚ８８０３（２０１１）に準拠して振動粘度計により測定した２５℃の混合液の粘度が２００ｍＰａ・ｓ～５００ｍＰａ・ｓであることが好ましい。振動粘度計としては、例えば、音叉振動式レオメータを用いることができる。混合液の粘度が上記範囲内であれば、混合液の弾性による復元力を利用した混練を行うことができる。混合液が弾性を示す領域は、動的粘弾性試験により応力歪曲線を求め、弾性率が応力によらず一定の範囲であって、かつ、応力と歪みが比例する範囲である。このような弾性領域は、混合液の粘度からも推定することができる。混練は、ある程度のせん断力を混合液に与えることができる装置、例えば、自公転攪拌機、３本ロール、２本ロール等により実行できる。Ｓ１０は、混合液の粘度が非線形性を有する状態（非ニュートン流体のようになった状態）になるまで実行することができる。

[0058] Ｓ３０：混合物を得る工程は、Ｓ２０の混練する工程後の混合液を乾燥して水分率が３％以下の混合物を得る工程である。乾燥後の混合物の水分率が３％以下であれば、Ｓ４０の混練加工が可能である。また、乾燥後の混合物の水分率は、２％以下であることが好ましい。水分率は、加熱乾燥式水分計を用いて測定することができる。また、水分率は、乾燥前と乾燥後の質量を測定して配合量から算出してもよい。Ｓ３０の乾燥は、混合液中の水系溶媒を効率よく除去できる方法であれば公知の方法を採用でき、例えば、加熱しながら脱気する等してもよい。

[0059] Ｓ４０：中間体を得る工程は、Ｓ３０で得た混合物を混練して中間体を得る工程である。混合物は、Ｓ３０の乾燥によってセルロースナノファイバーの集合した凝集塊を多数有している。混合物中のゴム成分と金属イオンや不飽和カルボン酸塩等の存在によってセルロースナノファイバー同士の接合は抑制していることが推測される。この状態で混合物に高いせん断力を与えて混練することにより、セルロースナノファイバーがゴム成分中に解繊されて分散する。Ｓ４０の混練は、混合物を圧縮させた後にゴム成分の弾性による復元を用いてセルロースナノファイバーを大きく移動させることにより実行することができる。

[0060] Ｓ４０の混練は、例えば、ロール間隔が０ｍｍを超え０．５ｍｍ以下に設定されかつロール温度が０℃～５０℃に設定されたオープンロールを用いて薄通しすることができる。

[0061] まず、薄通し工程の前に、混合物を一方のロールに巻き付けて混練りを行い、ゴム成分の分子鎖を適度に切断してフリーラジカルを生成する。このゴム成分、特に天然ゴムのフリーラジカルがセルロースナノファイバーと結びつきやすいため、天然ゴムを用いた中間体の製造方法ではこの工程を含むことが好ましい。

[0062] 次に、薄通し工程を行うことができる。薄通し工程は、ロール間隔が０ｍｍを超え０．５ｍｍ以下に設定された２本ロールを用いて、０℃～５０℃で薄通しを行う。ロール間隔は設定値であり、混合物がロール間のわずかな隙

間に入り込むことができればそのわずかな隙間から混合物を押し出すことができる。この工程では、例えば、ロール間隔を、例えば０．１ｍｍ～０．５ｍｍに設定し、混合物をオープンロールに投入して薄通しを１回～１０回程度行なうことができる。２本のロールの表面速度比は、１．０５～３．００であることができ、さらに１．０５～１．２であることができる。このような表面速度比を用いることにより、所望の高い断力を得ることができる。

[0063] このように狭いロール間から押し出された混合物は、ゴム成分の弾性による復元力で大きく変形し、その際にゴム成分と共にセルロースナノファイバーが大きく移動する。薄通しして得られた中間体は、ロールで圧延されて所定厚さ、例えば１００μｍ～５００μｍのシート状に分出しされる。

[0064] この薄通し工程では、できるだけ高い剪断力を得るために、ロール温度を例えば０℃～５０℃に設定して行うことができ、さらに５℃～３０℃の比較的低い温度に設定して行うことができる。中間体（混合物）の実測温度も０℃～５０℃に調整されることができ、さらに５℃～３０℃に調整されることができる。このような温度範囲に調整することによって、ゴム成分の弾性を利用してセルロースナノファイバーを解繊し、解繊されたセルロースナノファイバーを中間体中に分散することができる。

[0065] この薄通し工程により、中間体は目視で確認できるセルロースナノファイバーの凝集塊を有しない。このような凝集塊は、最大幅が１０μｍ以上である。中間体に凝集塊がないことにより、中間体をマスターバッチとして用いたゴム製品にも破壊起点となりやすい凝集塊が存在しないため、機械的性質に優れるゴム製品を製造することができる。

[0066] Ｓ４０の中間体を得る工程は、上記のオープンロール法に限定されず、例えば密閉式混練法あるいは多軸押出し混練法を用いることもできる。そして、この製造方法により得られた中間体は、マスターバッチとしてマトリクスとなる高分子物質に混合することができる。

[0067] 本明細書および特許請求の範囲において用いられる、１つまたはそれよりも多くの要素の列挙に関連する「Ａ、Ｂ及びＣの少なくとも一つ」又は「Ａ

、Ｂ及びＣの一つ以上」は、Ａのみ、Ｂのみ、Ｃのみ、Ａ及びＢの組、Ａ及びＣの組、Ｂ及びＣの組、Ａ、Ｂ及びＣの組、などを含むものと意図される。

[0068] 本発明は、本願に記載の特徴や効果を有する範囲で一部の構成を省略したり、各実施形態や変形例を組み合わせたりしてもよい。

[0069] 本発明は、実施の形態で説明した構成と実質的に同一の構成（機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

実施例

[0070] 以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0071] （セルロースナノファイバーの製造）

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）３９ｍｇ（絶乾１ｇのセルロースに対し０．０５ｍｍｏｌ）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撹拌した。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６．０ｍｍｏｌ／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。反応後の混合物を塩酸を用いて酸性化処理した後、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１．６ｍｍｏｌ／ｇであった。

これを水で１．０％（ｗ／ｖ）に調整し、超高圧ホモジナイザー（２０℃、１５０Ｍｐａ）で３回処理して、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー（ＴＯＣＮ）の分散液を得た。ＴＯＣＮは、平均繊維径は３ｎｍ、平均繊維長は５５０ｎｍであった。

[0072] （１）サンプルの作製

（１－１）実施例１－１～実施例１－４

表１に示すゴムラテックスと、ＴＯＣＮ１％濃度（０．４％～０．７％に希釈してもよい）のセルロースナノファイバー水分散液（溶媒は水）と、約３０％に溶解した硫酸鉄（ＩＩＩ）または硫酸アルミニウムの水溶液と、を自公転攪拌機（シンキー社製、自転公転ミキサー）で混練して混合液を得た。

[0073] 次に、混合液をバットに流し込み、オーブンにて４０～５０℃、約２４時間で乾燥して水系溶媒を除去し混合物を得た。得られた混合物の水分率は、全ての混合物において５％以下であった。

[0074] 次に、オープンロール（二本ロール、安田精機社製、１９１－ＴＨ　テストミキシングロール）に混合物を巻き付けて混練した後、混合物を薄通し（ロール温度１０℃～３０℃、ロール間隔０．３ｍｍ以下、ロール速度比１．１）して中間体を得た。

[0075] さらに、中間体の機械的性質を評価するために、混合物をオープンロールに再び巻き付けて架橋剤を投入して混合し、分出ししたシートを１６５℃、３０分間加圧成形して厚さ１ｍｍのシート状の各実施例の架橋体サンプルを得た。

[0076] ここで、

「ＸＮＢＲ」：カルボキシ変性ＮＢＲラテックス、日本ゼオン社製、Ｎｉｐｏｌ１５７１Ｃ２、固形分４５質量％、

「ＴＯＣＮ」：ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー、日本製紙社製、ＴＯＣＮセレンピア、カルボキシ基量１．６ｍｍｏｌ／ｇ、平均繊維径３ｎｍ、平均繊維長５５０ｎｍ、

「$Fe_2(SO_4)_3$」：関東化学社製、硫酸鉄（ＩＩＩ）ｎ水和物、実施例１－１には３．０３倍当量、実施例１－２には３．０１倍当量、実施例１－３には１．５１倍当量を配合、

「$Al_2(SO_4)_3$」：富士フィルム和光社製、硫酸アルミニウム（無水）、実施例１－４には５．８７倍当量を配合、

また表に記載しないが各実施例に架橋剤として日本油脂社製、パークミルＤ、３．２ｐｈｒを配合した。

[0077] （１－２）比較例１－１～比較例１－５

表２に示すゴムラテックスと、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー１％濃度のセルロースナノファイバー（０．４％～０．７％に希釈してもよい）の水分散液（溶媒は水）と、硫酸鉄（ＩＩＩ）、硫酸アルミニウムまたは硫酸亜鉛の水溶液と、を用いて、実施例１－１～実施例１－４と同様にして中間体及びシート状の各比較例のサンプルを得た。なお、比較例１－１はセルロースナノファイバーを含まない純ゴム配合であり、比較例１－３はセルロースナノファイバーを配合せず硫酸鉄を実施例１－２と同量配合した。

[0078] ここで、

「$ZnSO_4$」：和光純薬工業社製、硫酸亜鉛、比較例１－４には２．３１倍当量を配合した。

[0079] （１－３）凝集評価

各中間体を架橋した架橋体の各サンプルの引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡で目視観察して凝集塊の有無を確認した。凝集塊は、セルロースナノファイバーの解繊が不十分な部分であり、目視可能な凝集塊は１０μｍ以上の最大幅を有する。評価基準は、サンプルの引張破断面を目視で観察して、凝集塊がなければ「○」、それ以外を目視による凝集塊の大きさに応じて、最大幅が５０μｍ以上のものを「×」、最大幅が１０μｍ以上５０μｍ未満のものを「△」と表１及び表２に記入した。また、図２～図４は、実施例１－１、実施例１－４及び比較例１－３の架橋体サンプルの引張破断面を撮影したＳＥＭ画像である。図２及び図３の実施例１－２及び実施例１－４の

ＳＥＭ画像には凝集塊が確認できない。図４の比較例１－３のＳＥＭ画像には最大幅が５０μｍ以上の凝集塊が確認できる。

[0080] （１－４）引張試験

各シート状の架橋体サンプルについて、ＪＩＳ６号のダンベル形状に打ち抜いた試験片について、島津製作所社製オートグラフＡＧ－Ｘの引張試験機を用いて、２３±２℃、標線間距離２０ｍｍ、引張速度５００ｍｍ／ｍｉｎでＪＩＳ　Ｋ６２５１に基づいて引張試験を行い、５０％モジュラス（σ５０（ＭＰａ））、引張強さ（ＴＳ（ＭＰａ））、切断時伸び（Ｅｂ（％））を測定した。また、５０％モジュラス（σ５０（ＭＰａ））、引張強さ（ＴＳ（ＭＰａ））、切断時伸び（Ｅｂ（％））のそれぞれについて、純ゴム配合である比較例１－１の測定結果と比較して増大率（（Ａ－Ｂ）×１００／Ｂ（％）、ここでＡは実施例の測定値、Ｂは比較例１－１の測定値）を計算した。測定結果及び計算結果を表１及び表２に示した。

[0081] （１－５）総合判定

上記凝集評価と上記引張試験の結果を組み合わせて総合判定を行った。総合判定における「〇」は下記の（ａ）～（ｃ）のいずれかの条件を満たす良品であり、それ以外は「×」の不良品である。

[0082] （ａ）架橋体サンプルの凝集評価が「〇」であって、σ５０増大率が５０％以上３００％未満であり、ＴＳ増大率が低下しない（マイナスにならない）こと、

（ｂ）架橋体サンプルの凝集評価が「〇」であって、σ５０増大率が３００％以上９００％未満であり、Ｅｂ増大率が－５０％以上であること、

（ｃ）架橋体サンプルの凝集評価が「〇」であって、σ５０増大率が９００％以上であり、Ｅｂ増大率が－７０％以上であること、とした。

[0083]

[表1]

			実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4
配合	XNBR	phr	100	100	100	100
	TOCN	phr	33	20	20	20
	$Fe_2(SO_4)_3$	phr	14.3	8.6	4.3	0
	$Al_2(SO_4)_3$	phr	0	0	0	11.8
	$ZnSO_4$	phr	0	0	0	0
中間体特性	凝集評価		○	○	○	○
架橋体特性	σ50	MPa	8.92	6.74	4.09	5.93
	σ50増大率	%	306	206	86	170
	TS	MPa	26.1	27.4	16.9	17.0
	TS増大率	%	57	65	2	2
	Eb	%	292	232	307	306
	Eb増大率	%	28	1	34	33
総合判定			○	○	○	○

[0084] [表2]

			比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4	比較例1-5
配合	XNBR	phr	100	100	100	100	100
	TOCN	phr	0	20	0	20	100
	$Fe_2(SO_4)_3$	phr	0	0	8.6	0	43
	$Al_2(SO_4)_3$	phr	0	0	0	0	0
	$ZnSO_4$	phr	0	0	0	5.9	0
中間体特性	凝集評価			∧	○	○	×
架橋体特性	σ50	MPa	2.20	16.0	1.62	4.86	-
	σ50増大率	%	0	628	-26	121	
	TS	MPa	16.6	29.1	13.0	8.3	-
	Ts増大率	%	0	75	-22	-50	
	Eb	%	229	112	289	168	-
	Eb増大率	%	0	-51	26	-27	
総合判定			×	×	×	×	×

[0085] 実施例１－１～実施例１－４の架橋体サンプルは、１０μｍ以上の凝集塊が目視で確認されなかった。また、実施例１－１～実施例１－４の架橋体サンプルは、比較例１－１の架橋体サンプルに比べて５０％モジュラス（σ５０）の増大率が８０％以上であった。特に、無機酸多価金属塩を３倍当量以

上配合した実施例１－１，２，４の５０％モジュラス（σ５０）の増大率は１７０％以上であった。また、実施例１－１～実施例１－４の架橋体サンプルは、比較例１－１の架橋体サンプルに比べて引張強さ（ＴＳ）及び切断時伸び（Ｅｂ）が増大した。

[0086] 実施例１－１～実施例１－４の架橋体サンプルは、セルロースナノファイバーを含む比較例１－２及び比較例１－４の架橋体サンプルのように切断時伸び（Ｅｂ）が低下しなかった。

[0087] 比較例１－３の架橋体サンプルは、硫酸鉄を含むが、セルロースナノファイバーを含まないため５０％モジュラス（σ５０）及び引張強さ（ＴＳ）が低下した。また、比較例１－５の架橋体サンプルは、加工が困難でしかも凝集塊の存在が顕著であったので架橋体サンプルを製造しなかった。

[0088] （２－１）実施例２－１～実施例２－５

表３に示すゴムラテックスと、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー１％濃度のセルロースナノファイバー（０．４％～０．７％に希釈してもよい）の水分散液（溶媒は水）と、アクリル酸ナトリウム（ＡＡＮａ）の水溶液またはアクリル酸ナトリウム（ＡＡＮａ）及び硫酸鉄（ＩＩＩ）との混合液と、を用いて、実施例１－１～実施例１－４と同様にして架橋体及びシート状の架橋体のサンプルを得た。ここで、実施例２－１の「ＡＡＮａ」は３．４７倍当量を配合し、実施例２－２の「ＡＡＮａ」は１．７４倍当量を配合し、実施例２－３の「ＡＡＮａ」は０．８５倍当量を配合し、実施例２－４の「ＡＡＮａ」は３．４４倍当量を配合した。また、実施例２－５は「$Fe_2(SO_4)_3$」が０．９１倍当量と「ＡＡＮａ」が１．７２倍当量を配合した。なお、「ＸＮＢＲ」、「ＴＯＣＮ」、「$Fe_2(SO_4)_3$」は、実施例１－１等と同じ材料を用いた。

[0089] ここで、

「ＡＡＮａ」：浅田化学工業社製、アクリル酸ナトリウム。

[0090] （２－２）比較例２－１

表４に示すゴムラテックスと、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー

１％濃度のセルロースナノファイバー（０．４％～０．７％に希釈してもよい）の水分散液（溶媒は水）と、アクリル酸カルシウム（ＡＡＣａ）の水溶液と、を用いて、実施例２－１～実施例２－５と同様にして架橋体及びシート状の各比較例のサンプルを得た。

[0091] ここで、

「ＡＡＣａ」：浅田化学工業社製、アクリル酸カルシウム、比較例２－１には４．０３倍当量を配合。

[0092] （２－３）凝集評価及び引張試験

各架橋体のサンプルを目視して凝集塊の有無を確認し、実施例１－１等と同様に評価した。また、各シート状の架橋体サンプルについて、実施例１－１等と同様に引張試験を行い、５０％モジュラス（σ５０（ＭＰａ））、引張強さ（ＴＳ（ＭＰａ））、切断時伸び（Ｅｂ（％））を測定した。なお、各増大率は、実施例２－１～２－５及び比較例２－１の各測定値をＡとし、比較例１－１の測定値をＢとして計算した。測定結果及び計算結果を表３及び表４に示した。

[0093] （２－４）総合判定

総合判定の基準は、上記（１－５）と同じとした。

[0094] [表3]

			実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4	実施例2-5
配合	XNBR	phr	100	100	100	100	100
	TOCN	phr	20	20	20	33	33
	AANa	phr	9.8	4.9	2.4	16	8
	AACa	phr	0	0	0	0	0
	$Fe_2(SO_4)_3$	phr	0	0	0	0	4.3
中間体特性	凝集評価		○	○	○	○	○
架橋体特性	σ50	MPa	19.80	11.10	10.40	23.70	8.80
	σ50増大率	%	800	405	373	977	300
	TS	MPa	34.0	30.3	25.3	31.7	18.9
	Ts増大率	%	105	83	52	91	14
	Eb	%	132	178	241	120	148
	Eb増大率	%	-42	-22	5	-48	-35
総合判定			○	○	○	○	○

[0095] [表4]

			比較例2-1
配合	XNBR	phr	100
	TOCN	phr	20
	AANa	phr	0
	AACa	phr	11
	$Fe_2(SO_4)_3$	phr	0
中間体特性	凝集評価		×
架橋体特性	σ50	MPa	21.60
	σ50増大率	%	882
	TS	MPa	24.9
	Ts増大率	%	50
	Eb	%	80
	Eb増大率	%	-65
総合判定			×

[0096] 実施例２－１～実施例２－５の架橋体サンプルは、１０μｍ以上の凝集塊が目視で確認されなかった。また、実施例２－１～実施例２－５の架橋体サンプルは、比較例１－１の架橋体サンプルに比べて５０％モジュラス（σ５０）の増大率が３００％以上であった。特に、実施例２－３のように、無機酸多価金属塩に比べて不飽和カルボン酸塩は少量でも５０％モジュラス（σ５０）の増大に大きく影響した。また、実施例２－１～実施例２－５の架橋体サンプルは、比較例１－１の架橋体サンプルに比べて引張強さ（ＴＳ）の増大率が１４％以上であり、切断時伸び（Ｅｂ）の増大率が－５０％以上であった。

[0097] 比較例２－１の架橋体サンプルは、アクリル酸カルシウムを含むが、凝集塊の存在が目視で明らかであり、切断時伸び（Ｅｂ）が－５０％未満であった。

[0098] （３－１）実施例３－１～実施例３－４

表５に示すゴムラテックスと、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー１％濃度のセルロースナノファイバー（０．４％～０．７％に希釈してもよい）の水分散液（溶媒は水）と、硫酸鉄（ＩＩＩ）、アクリル酸ナトリウム

（ＡＡＮａ）、メタクリル酸ナトリウム（ＭＡＮａ）またはポリアクリル酸ナトリウム（ＰＡＡＮａ）の水溶液と、を用いて、実施例１－１～実施例１－４と同様にして架橋体及びシート状の架橋体のサンプルを得た。ここで、実施例３－１の「$Fe_2(SO_4)_3$」は３．０１倍当量を配合し、実施例３－２の「ＡＡＮａ」は３．４７倍当量を配合し、実施例３－３の「ＭＡＮａ」は３．４５倍当量を配合し、実施例３－４の「ＰＡＡＮａ」は３．４７倍当量を配合した。なお、「ＴＯＣＮ」、「$Fe_2(SO_4)_3$」は、実施例１－１等と同じ材料を用い、「ＡＡＮａ」は、実施例２－１等と同じ材料を用いた。

[0099] ここで、

「ＮＲ」：レジテックス社製、天然ゴムラテックス、ＵＬＡＣＯＬ、固形分６１質量％、「ＭＡＮａ」：浅田化学工業社製、メタクリル酸ナトリウム、ＣＡＳ Ｎｏ．５５３６－６１－８、

「ＰＡＡＮａ」：東亞合成社製、ポリアクリル酸ナトリウム、アロンＴ５０。

[0100] （３－２）比較例３－１～比較例３－４

表６及び表７に示すゴムラテックスと、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー１％濃度のセルロースナノファイバー（０．４％～０．７％に希釈してもよい）の水分散液（溶媒は水）と、硫酸鉄（ＩＩＩ）またはアクリル酸カルシウム（ＡＡＣａ）の水溶液と、を用いて、実施例３－１～実施例３－４と同様にして架橋体及びシート状の各比較例のサンプルを得た。なお、比較例３－１はセルロースナノファイバーを含まない純ゴム配合であった。

[0101] （３－３）凝集評価及び引張試験

各架橋体のサンプルを目視して凝集塊の有無を確認し、実施例１－１等と同様に評価した。また、各シート状の架橋体サンプルについて、実施例１－１等と同様に引張試験を行い、５０％モジュラス（σ５０（ＭＰａ））、引張強さ（ＴＳ（ＭＰａ））、切断時伸び（Ｅｂ（％））を測定した。なお、各増大率は、実施例３－１～３－４及び比較例３－２～３－４の各測定値を

Ａとし、比較例３－１の測定値をＢとして計算した。測定結果及び計算結果を表５及び表６に示した。

[0102] （３－４）総合判定

総合判定の基準は、上記（１－５）と同じとした。

[0103] [表5]

			実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4
配合	NR	phr	100	100	100	100
	TOCN	phr	20	20	20	20
	$Fe_2(SO_4)_3$	phr	8.6	0	0	0
	AANa	phr	0	9.8	0	0
	MANa	phr	0	0	11.2	0
	PAANa	phr	0	0	0	9.8
中間体特性	凝集評価		○	○	○	○
架橋体特性	σ50	MPa	4.60	3.40	20.60	4.50
	σ50増大率	%	608	423	3070	593
	TS	MPa	9.9	15.7	40.2	14.8
	Ts増大率	%	350	614	1727	573
	Eb	%	140	293	134	270
	Eb増大率	%	-36	34	-39	23
総合判定			○	○	○	○

[0104] [表6]

			比較例3-1	比較例3-2	比較例3-3	比較例3-4
配合	NR	phr	100	100	100	100
	TOCN	phr	0	20	0	0
	$Fe_2(SO_4)_3$	phr	0	0	8.6	0
	AANa	phr	0	0	0	9.8
中間体特性	凝集評価		－	△	－	－
架橋体特性	σ50	MPa	0.65	3.2	0.6	0.93
	σ50増大率	%	0	392	-9	43
	TS	MPa	2.2	18.9	5.2	13.8
	Ts増大率	%	-2	759	136	527
	Eb	%	218	317	377	361
	Eb増大率	%	0	45	73	66
総合判定			×	×	×	×

[0105] 実施例３－１～実施例３－４の架橋体サンプルは、１０μｍ以上の凝集塊が目視で確認されなかった。また、実施例３－１～実施例３－４の架橋体サンプルは、比較例３－１の架橋体サンプルに比べて５０％モジュラス（σ５０）の増大率が４００％以上であった。実施例３－１～実施例３－４の架橋体サンプルは、比較例３－１の架橋体サンプルに比べて引張強さ（ＴＳ）の増大率が３５０％以上であり、切断時伸び（Ｅｂ）の増大率が－３９％以上であった。

[0106] 比較例３－２の架橋体サンプルは、１０μｍ以上５０μｍ未満の凝集塊が目視で多数確認された。

請求の範囲

[請求項1] ゴム成分と、

カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、

３価以上の陽イオンと、

を含み、

前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含む、中間体。

[請求項2] 請求項１において、

前記３価以上の陽イオンは、アルミニウムイオン及び／または鉄イオンである、中間体。

[請求項3] ゴム成分と、

カルボキシ基を含有するセルロースナノファイバーと、

１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び／または１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体と、

を含み、

前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸化された酸化セルロースに由来するものを含む、中間体。

[請求項4] 請求項３において、

前記不飽和カルボン酸塩は、アクリル酸ナトリウム及び／またはメタクリル酸ナトリウムである、中間体。

[請求項5] 請求項１～請求項４のいずれか一項において、

前記ゴム成分は、天然ゴム、カルボキシ変性ニトリルゴムまたはカルボキシ変性スチレンブタジエンゴムである、中間体。

[請求項6] 請求項１～請求項４のいずれか一項において、

前記セルロースナノファイバーは、セルロースを構成するグルコピラノース環の第６位の水酸基が酸化されてカルボキシ基が導入された構造を有する、中間体。

[請求項7] 請求項１～請求項４のいずれか一項において、

前記ゴム成分１００質量部と、

前記セルロースナノファイバー１０質量部以上１００質量部未満と、

前記セルロースナノファイバーが含有するカルボキシ基に対して０．５０倍当量～６．００倍当量の、前記３価以上の陽イオン、前記１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩、及び前記１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体から選択される少なくとも一種と、

を含み、

前記セルロースナノファイバーは、平均繊維径が２ｎｍ以上８ｎｍ以下であり、かつ、平均繊維長が２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、

前記セルロースナノファイバーは、カルボキシ基の含有量が１．２ｍｍｏｌ／ｇ～１．７ｍｍｏｌ／ｇである、中間体。

[請求項8] １００質量部のゴム成分を含むゴムラテックスと、水系溶媒にカルボキシ基を含有するセルロースナノファイバー１０質量部以上１００質量部未満が分散したＣＮＦ水分散液と、３価以上の陽イオンを含む無機酸多価金属塩、１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩及び前記１価の金属イオンを含む不飽和カルボン酸塩に由来する繰返し単位を有する重合体から選択される少なくとも一種と、を混合して混合液を得る工程と、

前記混合液を混練する工程と、

前記混練する工程後の前記混合液を乾燥して水分率が３％以下の混合物を得る工程と、

前記混合物を混練して中間体を得る工程と、

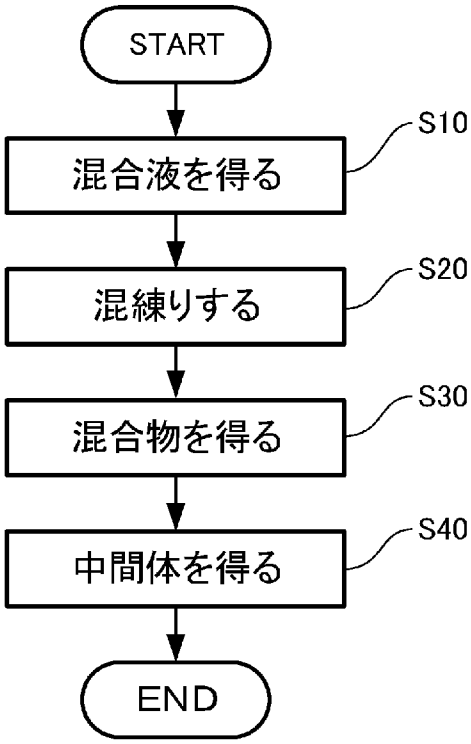
を含み、

前記セルロースナノファイバーは、Ｎ－オキシル化合物を用いて酸

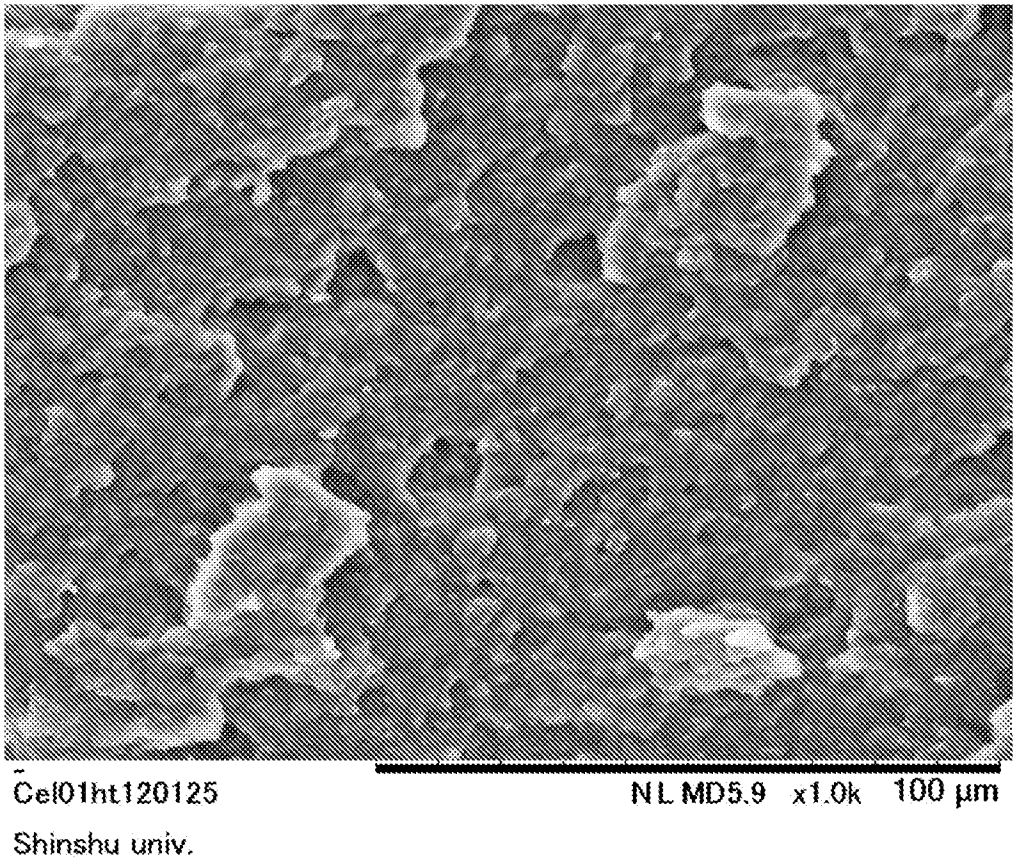
化された酸化セルロースに由来するものを含む、中間体の製造方法。

WO 2023/218814 PCT/JP2023/014197

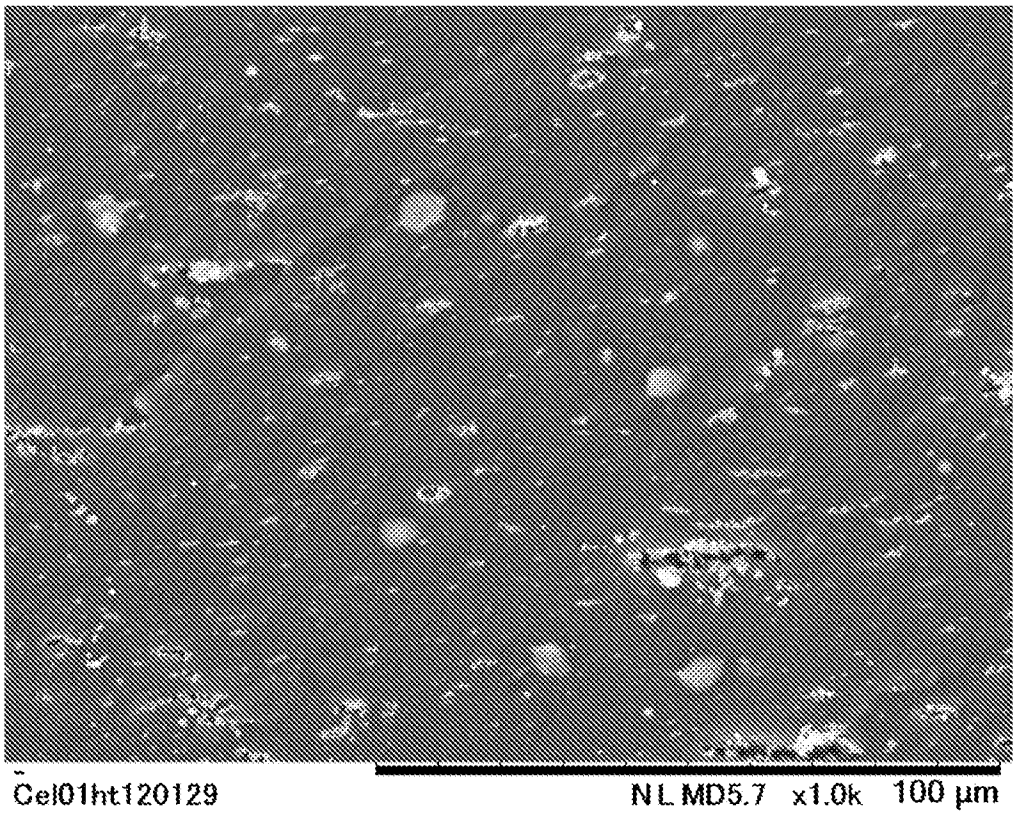
[図1]



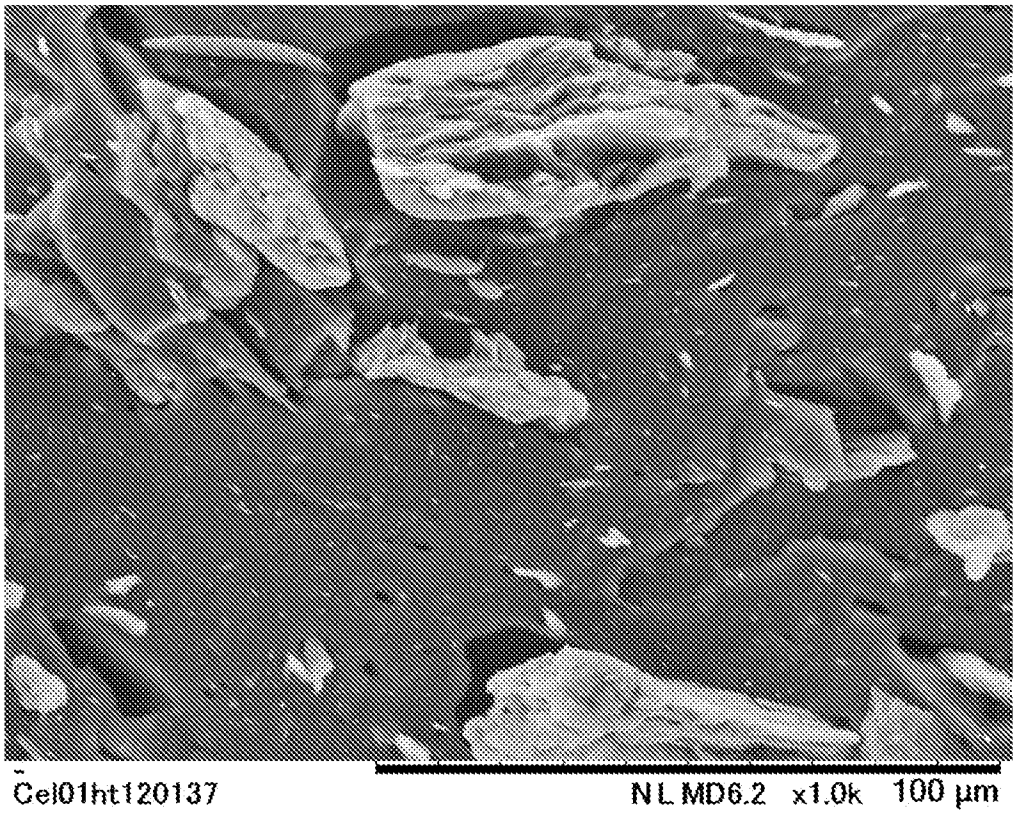
[図2]



[図3]


Cel01ht120129
NL MD5.7 x1.0k 100 µm
Shinshu univ.

[図4]


Cel01ht120137
NL MD6.2 x1.0k 100 µm
Shinshu univ.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/014197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 21/00(2006.01)i; ***C08J 3/20***(2006.01)i; ***C08J 3/22***(2006.01)i; ***C08K 3/10***(2018.01)i; ***C08K 5/098***(2006.01)i; ***C08L 1/04***(2006.01)i; ***C08L 21/02***(2006.01)i; ***C08L 33/02***(2006.01)i

FI: C08L21/00; C08J3/20 CEY; C08J3/20 Z CEP; C08J3/22 CEQ; C08K3/10; C08K5/098; C08L1/04; C08L21/02; C08L33/02

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)

C08L21/00; C08J3/20; C08J3/22; C08K3/10; C08K5/098; C08L1/04; C08L21/02; C08L33/02

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/147342 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, examples	1-2, 5-8
A		3-4
X	JP 2019-94460 A (UNIV SHINSHU) 20 June 2019 (2019-06-20) claims, examples	3-4, 6-7
A		1-2, 5, 8
X	JP 2018-111768 A (NISSIN KOGYO KK) 19 July 2018 (2018-07-19) claims, examples	3-4, 6-7
A		1-2, 5, 8
X	JP 2018-111769 A (NISSIN KOGYO KK) 19 July 2018 (2018-07-19) claims, examples	3-4, 6-7
A		1-2, 5, 8

☑ 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	Date of mailing of the international search report
07 June 2023	**20 June 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/014197

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-111770 A (NISSIN KOGYO KK) 19 July 2018 (2018-07-19) claims, examples	3-4, 6-7
A		1-2, 5, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/014197

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/147342 A1	16 August 2018	US 2020/0362146 A1 claims, examples EP 3581618 A1 CN 110291149 A	
JP 2019-94460 A	20 June 2019	(Family: none)	
JP 2018-111768 A	19 July 2018	CN 108299701 A	
JP 2018-111769 A	19 July 2018	CN 108299701 A	
JP 2018-111770 A	19 July 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/014197

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 21/00(2006.01)i; C08J 3/20(2006.01)i; C08J 3/22(2006.01)i; C08K 3/10(2018.01)i; C08K 5/098(2006.01)i; C08L 1/04(2006.01)i; C08L 21/02(2006.01)i; C08L 33/02(2006.01)i
FI: C08L21/00; C08J3/20 CEY; C08J3/20 Z CEP; C08J3/22 CEQ; C08K3/10; C08K5/098; C08L1/04; C08L21/02; C08L33/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L21/00; C08J3/20; C08J3/22; C08K3/10; C08K5/098; C08L1/04; C08L21/02; C08L33/02

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2018/147342 A1 (日本製紙株式会社) 16.08.2018 (2018-08-16) 請求の範囲，実施例	1-2,5-8
A		3-4
X	JP 2019-94460 A (国立大学法人信州大学) 20.06.2019 (2019-06-20) 特許請求の範囲，実施例	3-4,6-7
A		1-2,5,8
X	JP 2018-111768 A (日信工業株式会社) 19.07.2018 (2018-07-19) 特許請求の範囲，実施例	3-4,6-7
A		1-2,5,8
X	JP 2018-111769 A (日信工業株式会社) 19.07.2018 (2018-07-19) 特許請求の範囲，実施例	3-4,6-7
A		1-2,5,8

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.06.2023	20.06.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
櫛引　智子 4J 3235
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2018-111770 A（日信工業株式会社）19.07.2018（2018－07－19） 特許請求の範囲，実施例	3-4,6-7
A		1-2,5,8

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/JP2023/014197

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/147342 A1	16.08.2018	US 2020/0362146 A1 請求の範囲，実施例 EP 3581618 A1 CN 110291149 A	
JP 2019-94460 A	20.06.2019	（ファミリーなし）	
JP 2018-111768 A	19.07.2018	CN 108299701 A	
JP 2018-111769 A	19.07.2018	CN 108299701 A	
JP 2018-111770 A	19.07.2018	（ファミリーなし）	