

(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
2020年7月16日(16.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/145103 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/09 (2006.01) *C08B 15/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050242

(22) 国際出願日: 2019年12月23日(23.12.2019)

(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 2019-003113 2019年1月11日(11.01.2019) 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: 森田 昌浩 (MORITA, Masahiro); 〒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). 小野木 晋一 (ONOGI, Shinichi); 〒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: 小野 新次郎, 外 (ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR DISPERSION OF HYDROPHOBIZED ANION-MODIFIED CELLULOSE NANOFIBERS, AND DRY SOLID OF HYDROPHOBIZED ANION-MODIFIED CELLULOSE

(54) 発明の名称: 疎水化アニオン変性セルロースナノファイバー分散体の製造方法および疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物

(57) Abstract: Provided is a method for efficiently producing a dispersion of anion-modified cellulose nanofibers having an organic solvent as the dispersion medium, wherein a dispersion of hydrophobized anion-modified cellulose nanofibers having an organic solvent as the dispersion medium is produced by: adding a hydrophobizing agent to a dispersion of anion-modified cellulose such that the amount of bound hydrophobizing agent is at least 0.40 g per 1 g of the anion-modified cellulose; removing the dispersion medium and forming a dry solid in which the solid component concentration is greater than 90 mass%; and then mixing the dry solid with the organic solvent and defibrillating the hydrophobized anion-modified cellulose in the organic solvent.

(57) 要約: 有機溶媒を分散媒とするアニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を効率よく製造することができる方法であって、アニオン変性セルロースの分散体にアニオン変性セルロース1gに対する疎水化剤の結合量が0.40g以上となるように疎水化剤を添加し、分散媒を除去して固形分濃度が90質量%より高い乾燥固形物とし、次いで、有機溶媒と混合して有機溶媒中で疎水化アニオン変性セルロースの解繊を行い、有機溶媒を分散媒とする疎水化アニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を製造する。

WO 2020/145103 A1

明 細 書

発明の名称：

疎水化アニオン変性セルロースナノファイバー分散体の製造方法および疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物

技術分野

[0001] 本発明は、疎水化されたアニオン変性セルロースナノファイバーの分散体の製造方法、および疎水化されたアニオン変性セルロースの乾燥固形物に関する。

背景技術

[0002] セルロース分子鎖にカルボキシル基やカルボキシメチル基などのアニオン性基を導入し、機械的に処理（解繊）すると、ナノスケールの繊維径を有するセルロースナノファイバーへと変換することができることが知られている。セルロースナノファイバーは、軽くて強度が高く、生分解性であるため、様々な分野への応用が検討されている。

[0003] 通常、アニオン変性セルロースナノファイバーは、導入されたアニオン性基がナトリウム塩などの塩を形成し、親水性が高い状態となっているため、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリ乳酸（PLA）などの疎水性の高分子とは相溶性が低い。また、低極性の有機溶媒中での分散性が低い。この問題を解決する方法としては、金属塩型のアニオン性基（例えば、 $-\text{COONa}$ ）を、酸性にすることにより酸型（例えば、 $-\text{COOH}$ ）に変換し、アニオン変性セルロースナノファイバーの親水性を下げる手法が考えられる。

[0004] 特許文献1には、セルロースナノファイバーを有機溶媒を含む媒体に分散させるに際し、「第2の製造方法」として、セルロースナノファイバー水分散液に酸を加え、セルロースナノファイバーのカルボン酸塩型の基の一部をカルボン酸型の基に置換する工程、一部の基がカルボン酸型に置換されたセルロースナノファイバーのゲルに有機溶媒を添加する工程、及び有機溶媒が

添加されたセルロースナノファイバー水分散液から水系溶媒を除去する工程を含む方法が記載されている。

- [0005] また、特許文献2には、「第1の製造方法」として、カルボン酸型に置換されたセルロースナノファイバー水分散液にアミン処理する工程、及びアミン処理したセルロースナノファイバーを回収し、分散媒中で再分散させてセルロースナノファイバー分散液を調製する工程を含む方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2010/134357号
特許文献2：特開2012-21081号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1に記載の方法では、最終的な分散媒として用いることができる有機溶媒は、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、及びN，N-ジメチルアセトアミドの3種類に限られており、これらは水と任意に混合可能な水溶性の有機溶媒である。特許文献1に記載の方法では、セルロースナノファイバー分散液の分散媒として、例えばトルエンのような極性が低く水にほとんど溶けないような有機溶媒を用いることは記載されていない。また、特許文献2にも、低極性で水に難溶な有機溶媒を分散媒に用いることが記載されていない。
- [0008] 特許文献1、2に記載の方法を用いて水溶性の有機溶媒を分散媒とするセルロースナノファイバー分散液を製造した後、水溶性有機溶媒を、低極性の水難溶性有機溶媒に置換することにより水に難溶な有機溶媒を分散媒とするセルロースナノファイバー分散液を製造することは考えられる。しかし、溶媒置換の際には、溶媒の添加と吸引濾過等による除去とを何度も繰り返す必要があり、コストと時間がかかるという問題がある。また、溶媒置換の操作

を繰り返す間にセルロースナノファイバーが失われ、収率が低下するという問題がある。また、特許文献 1、2 に記載の方法では、最初にセルロースナノファイバー水分散液を得る際に行う解繊と、有機溶媒を添加した後に行う解繊の少なくとも 2 回の解繊工程（ミキサーやホモジナイザー等による機械的処理）を必要としており、解繊の回数が増えるごとに、セルロース繊維がダメージを受けるという問題がある。

[0009] 本発明は、有機溶媒を分散媒とするアニオン変性セルロースナノファイバーの分散体をより効率よく製造することができる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

[0010] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、アニオン変性セルロースを解繊してナノファイバーとする前に、アニオン変性セルロース 1 g に対する疎水化剤の結合量が 0.40 g 以上となるように、アニオン変性セルロースに疎水化剤を添加してアニオン変性セルロースを疎水化し、得られた疎水化アニオン変性セルロースの分散体から分散媒を除去して疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物（固形分濃度が 90 質量%より高い）とし、この乾燥固形物を有機溶媒中で解繊しながら分散させることにより、有機溶媒を分散媒とするアニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を効率よく製造することができることを見出した。この方法では、解繊の回数を抑えることができる。また、この方法では、低極性の有機溶媒を分散媒として用いる場合に従来必要であった溶媒置換の工程を省略することができる。本発明は、これらに限定されないが、以下を含む。

（1）アニオン変性セルロースの分散体を準備する工程 1、

アニオン変性セルロースの分散体に疎水化剤を添加して、疎水化アニオン変性セルロースの分散体を製造する工程 2、

前記疎水化アニオン変性セルロースの分散体から分散媒を除去し、疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を製造する工程 3、及び

前記疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を有機溶媒と混合して、

前記有機溶媒中で疎水化アニオン変性セルロースの解繊を行い、前記有機溶媒を分散媒とする疎水化アニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を製造する工程4、

を含み、

前記アニオン変性セルロース1 gに対する前記疎水化剤の結合量が0.40 g以上であり、

前記疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、固形分濃度が90質量%より高い、

疎水化アニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を製造する方法。

(2) アニオン変性セルロースが、カルボキシル基を有するセルロースまたはカルボキシアルキル基を有するセルロースである、(1)に記載の方法。

(3) 疎水化剤が結合したアニオン変性セルロースを含み、固形分濃度が90質量%より高く、アニオン変性セルロース1 gに対する疎水化剤の結合量が0.40 g以上である、疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物。

発明の効果

[0011] 本発明により、有機溶媒を分散媒とするアニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を効率よく製造することができる。本発明の方法は、水または極性の高い水溶性の有機溶媒から低極性の有機溶媒へと置換するための遠心分離、吸引濾過等を繰り返す溶媒置換工程を行う必要なく、低極性の有機溶媒中にアニオン変性セルロースナノファイバーを分散させることができるため、コストや時間が節約できる。また、従来は、セルロースナノファイバーへと解繊してから疎水化剤を添加し、再度有機溶媒中で解繊を行って有機溶媒を分散媒とする分散体を製造していたところ、本発明では、疎水化セルロースを製造してから有機溶媒中で解繊を行うことにより、解繊の回数を減らすことが可能となり、セルロース繊維の損傷が少なくなるという利点が得られる。また、セルロースナノファイバーは水系媒体中で膨潤して高い粘性を発揮する素材であり、従来は、疎水化剤を添加する際に、疎水化剤との十分な混合を行うために、セルロースナノファイバーの濃度を1質量%程度と

する必要があったが、本発明では、セルロースナノファイバーへと解繊する前のそれほど粘度の高くないアニオン変性セルロースに対して疎水化処理を行うため、より高濃度のセルロース（例えば2～10質量%）を用いて、疎水化処理を行うことができ、疎水化の効率が高い。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、有機溶媒を分散媒とした疎水化アニオン変性セルロースナノファイバーの分散体の製造方法に関する。以下、セルロースナノファイバーを「CNF」と記載することがある。本発明の方法は、具体的には、アニオン変性セルロースの分散体を準備し（工程1）、アニオン変性セルロースの分散体に疎水化剤を添加して、疎水化アニオン変性セルロースの分散体を製造し（工程2）、疎水化アニオン変性セルロースの分散体から分散媒を除去し、疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を製造し（工程3）、疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を有機溶媒と混合して、有機溶媒中で疎水化アニオン変性セルロースの解繊を行い、有機溶媒を分散媒とする疎水化アニオン変性CNFの分散体を製造する（工程4）ことを含む。この際、工程2において、アニオン変性セルロース1gに対する疎水化剤の結合量が0.40g以上となるように疎水化剤を添加し、また、工程3において、乾燥固形物の固形分濃度が90質量%より高くなるまで乾燥（分散媒の除去）を行う。

[0013] （1）工程1

工程1では、アニオン変性セルロースの分散体を準備する。アニオン変性セルロースとは、以下でより詳細に説明する通り、セルロースの分子鎖にアニオン性基が導入されたものである。

[0014] （1-1）セルロース

アニオン変性セルロースの原料となるセルロースの種類は、特に限定されない。セルロースは、一般に起源、製法等から、天然セルロース、再生セルロース、微細セルロース、非結晶領域を除いた微結晶セルロース等に分類される。本発明では、これらのセルロースのいずれも、原料として用いること

ができる。

[0015] 天然セルロースとしては、晒パルプまたは未晒パルプ（晒木材パルプまたは未晒木材パルプ）；リントー、精製リントー；酢酸菌等の微生物によって生産されるセルロース等が例示される。晒パルプ又は未晒パルプの原料は特に限定されず、例えば、木材、木綿、わら、竹、麻、ジュート、ケナフ等が挙げられる。また、晒パルプ又は未晒パルプの製造方法も特に限定されず、機械的方法、化学的方法、あるいはそれらを組み合わせた方法でもよい。製造方法により分類される晒パルプ又は未晒パルプとしては例えば、メカニカルパルプ（サーモメカニカルパルプ（TMP）、砕木パルプ）、ケミカルパルプ（針葉樹未漂白サルファイトパルプ（NUSP）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（NBSP）等の亜硫酸パルプ；針葉樹未漂白クラフトパルプ（NUKP）、針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（LUKP）、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）等のクラフトパルプ）等が挙げられる。さらに、製紙用パルプを用いてもよいし、溶解パルプを用いてもよい。溶解パルプとは、化学的に精製されたパルプであり、主として薬品に溶解して使用され、人造繊維、セロハンなどの主原料となる。

[0016] 再生セルロースとしては、セルロースを銅アンモニア溶液、セルロースゲンテート溶液、モルフォリン誘導体などの溶媒に溶解し、改めて紡糸されたものが例示される。

微細セルロースとしては、上記天然セルロースまたは再生セルロースを含むセルロース系素材を、解重合処理（例えば、酸加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル処理等）して得られるものや、前記セルロース系素材を、機械的に処理して得られるものが例示される。

[0017] （１－２）アニオン変性

アニオン変性とはセルロースにアニオン性基を導入することをいい、具体的には酸化または置換反応によってセルロースのピラノース環にアニオン性基を導入することをいう。本発明において前記酸化反応とはピラノース環の

水酸基を直接にカルボキシル基にまで酸化する反応をいう。また、本発明において置換反応とは、当該酸化以外の置換反応によってピラノース環にアニオン性基を導入する反応をいう。

[0018] (1-2-1) カルボキシル化 (酸化)

アニオン変性の一例として、カルボキシル化 (カルボキシル基のセルロースへの導入、「酸化」とも呼ぶ。) を挙げることができる。本明細書においてカルボキシル基とは、 $-\text{COOH}$ (酸型) および $-\text{COOM}$ (金属塩型) をいう (式中、Mは金属イオンである)。カルボキシル化セルロース (「酸化セルロース」とも呼ぶ) は、上記のセルロース原料を公知の方法でカルボキシル化 (酸化) することにより得ることができる。特に限定されないが、カルボキシル基の量はカルボキシル化セルロースの絶乾質量に対して、 $0.6 \text{ mmol/g} \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $1.0 \text{ mmol/g} \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ がさらに好ましい。

[0019] カルボキシル化セルロースのカルボキシル基量は、以下の方法で測定することができる：

カルボキシル化セルロースの 0.5 質量%スラリー (水分散液) 60 ml を調製し、 0.1 M 塩酸水溶液を加えて $\text{pH } 2.5$ とした後、 0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH が 11 になるまで電気伝導度を測定し、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 (a) から、下式を用いて算出する：

カルボキシル基量 [mmol/g カルボキシル化セルロース] = $a \text{ [ml]} \times 0.05 / \text{カルボキシル化セルロース質量 [g]}$ 。

[0020] カルボキシル化 (酸化) 方法の一例として、セルロース原料を、 N -オキシル化合物と、臭化物、ヨウ化物、およびこれらの混合物からなる群から選択される化合物との存在下で酸化剤を用いて水中で酸化する方法を挙げることができる。この酸化反応により、セルロース表面のグルコピラノース環の $\text{C}6$ 位の一級水酸基が選択的に酸化され、表面にアルデヒド基と、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) またはカルボキシレート基 ($-\text{COO}^-$) とを有するセ

ルロース繊維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%以下が好ましい。

[0021] N-オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいう。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ン-1-オキシラジカル (TEMPO) およびその誘導体 (例えば4-ヒドロキシTEMPO) が挙げられる。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。例えば、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、0.05mmol~0.5mmolがさらに好ましい。また、反応系に対し0.1mmol/L~4mmol/L程度がよい。

[0022] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、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、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物また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。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾1gのセルロースに対して、0.1mmol~100mmolが好ましく、0.1mmol~10mmolがより好ましく、0.5mmol~5mmolがさらに好ましい。当該変性は酸化反応による変性である。

[0023] 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、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。中でも、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムは好ましい。酸化剤の適切な使用量は、例えば、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、3mmol~10mmolが最も好ましい。また、例えば、N-オキシル化合物1molに対して1mol~40mol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。よって、反応温度は 4°C ～ 40°C が好ましく、また 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の低下が認められる。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、副反応が生じにくいこと等から、水が好ましい。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、通常は0.5時間～6時間、例えば、0.5時間～4時間程度である。

[0025] 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、同一また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。

[0026] カルボキシル化（酸化）方法の別の例として、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を挙げることができる。この酸化反応により、グルコピラノース環の少なくとも2位および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。オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、 50 g/m^3 ～ 250 g/m^3 であることが好ましく、 50 g/m^3 ～ 220 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。オゾン処理温度は、 0°C ～ 50°C であることが好ましく、 20°C ～ 50°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およ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。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、過酢酸などが挙げられる。例えば、これらの酸化剤を水またはアルコール等の極性有機溶剤中に溶解して酸化剤溶液を作製し、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。

[0027] カルボキシ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。カルボキシ化セルロースにおけるカルボキシル基量と同カルボキシ化セルロースをナノファイバーとしたときのカルボキシル基量は、通常、同じである。

[0028] (1-2-2) カルボキシアルキル化

アニオン変性の一例として、カルボキシメチル基等のカルボキシアルキル基のセルロースへの導入を挙げることができる。本明細書においてカルボキシアルキル基とは、 $-RCOOH$ (酸型) および $-RCOOM$ (金属塩型) をいう。ここで R はメチレン基、エチレン基等のアルキレン基であり、 M は金属イオンである。

[0029] カルボキシアルキル化セルロースは公知の方法で得てもよく、また市販品を用いてもよい。セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシアルキル置換度は0.40未満であることが好ましい。さらにアニオン性基がカルボキシメチル基である場合、カルボキシメチル置換度は0.40未満であることが好ましい。当該置換度が0.40以上であるとCNFとしたときの分散性が低下する。またカルボキシアルキル置換度の下限値は0.01以上が好ましい。操作性を考慮すると当該置換度は0.02~0.35であることが特に好ましく、0.10~0.30であることが更に好ましい。なお、無水グルコース単位とは、セルロースを構成する個々の無水グルコース(グルコース残基)を意味し、カルボキシアルキル置換度とは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基($-OH$)のうちカルボキシアルキルエーテル基($-ORCOOH$ または $-RCOOM$)で置換されているものの割

合（１つのグルコース残基当たりのカルボキシアルキルエーテル基の数）を示す。

[0030] カルボキシアルキル化セルロースを製造する方法の一例として、以下の工程を含む方法が挙げられる。当該変性は置換反応による変性である。カルボキシメチル化セルロースを例にして説明する。

[0031] i) セルロース原料、溶媒、及びマーセル化剤を混合し、反応温度 0～70℃、好ましくは 10～60℃、かつ反応時間 15分～8時間、好ましくは 30分～7時間、マーセル化処理する工程、

ii) 次に、カルボキシメチル化剤をグルコース残基当たり 0.05～10.0 倍モル添加し、反応温度 30～90℃、好ましくは 40～80℃、かつ反応時間 30分～10時間、好ましくは 1時間～4時間、エーテル化反応を行う工程。

[0032] 原料としては前述のセルロース原料を使用できる。溶媒としては、3～20 質量倍の水または低級アルコール、具体的には水、メタノール、エタノール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、N-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール等の単独、または2種以上の混合媒体を使用できる。低級アルコールを混合する場合、その混合割合は 60～95 質量%が好ましい。マーセル化剤としては、セルロース原料の無水グルコース残基当たり 0.5～20 倍モルの水酸化アルカリ金属、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用することが好ましい。

[0033] 前述のとおり、セルロースのグルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は 0.40 未満であり、0.01 以上 0.40 未満であることが好ましい。セルロースにカルボキシメチル置換基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発する。このため、カルボキシメチル置換基を導入したセルロースはナノ解繊することができるようになる。なお、グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換基が 0.02 より小さいと、ナノ解繊が十分にできない場合がある。カルボキシアルキル化セルロースにおけるカルボキシアルキル置換度と、同カルボキシアルキル化セルロースをナノファイバーとし

たときのカルボキシアルキル置換度とは通常、同じである。

[0034] グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は、以下の方法で測定することができる：

カルボキシメチル化セルロース（絶乾）約 2.0 g を精秤して、300 mL 容共栓付き三角フラスコに入れる。メタノール 900 mL に特級濃硝酸 100 mL を加えた液 100 mL を加え、3 時間振とうして、カルボキシメチル化セルロース塩（CM 化セルロース）を水素型 CM 化セルロースに変換する。水素型 CM 化セルロース（絶乾）を 1.5 g ～ 2.0 g 精秤し、300 mL 容共栓付き三角フラスコに入れる。80 質量%メタノール 15 mL で水素型 CM 化セルロースを湿潤し、0.1 N の NaOH を 100 mL 加え、室温で 3 時間振とうする。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1 N の H_2SO_4 で過剰の NaOH を逆滴定する。カルボキシメチル置換度（DS）を、次式によって算出する：

$$A = [(100 \times F' - (0.1 \text{ N の } H_2SO_4) \text{ (mL)} \times F) \times 0.1] / (\text{水素型 CM 化セルロースの絶乾質量 (g)})$$

$$DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

A：水素型 CM 化セルロースの 1 g の中和に要する 1 N の NaOH 量 (mL)

F：0.1 N の H_2SO_4 のファクター

F'：0.1 N の NaOH のファクター。

[0035] また、次式を用いて、カルボキシメチル置換度（DS）から、カルボキシメチル基（アニオン性基）の量（mmol/g）を算出することができる：

$$\text{カルボキシメチル基の量 (mmol/g)} = (DS / (DS \times 58 + 162)) \times 1000$$

カルボキシメチル基以外のカルボキシアルキル置換度も、上記と同様の方法で得ることができ、また、カルボキシアルキル基の量は、カルボキシアルキル置換度（DS）を用いて、次式から算出することができる：

$$\text{カルボキシアルキル基の量 (mmol/g)} = [DS / \{DS \times (\text{カルボキ}$$

シアルキル基の分子量－１）＋１６２}] × １０００

(１－２－３) エステル化

アニオン変性の一例としてエステル化を挙げることができる。エステル化の方法としては、セルロース原料にリン酸系化合物の粉末又は水溶液を混合する方法、セルロース原料のスラリーにリン酸系化合物の水溶液を添加する方法等が挙げられる。リン酸系化合物としては、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸あるいはこれらのエステルが挙げられる。これらは塩の形態であってもよい。上記の中でも、低コストであり、扱いやすく、またパルプ繊維のセルロースにリン酸基を導入することで解繊効率の向上が図れるなどの理由からリン酸基を有する化合物が好ましい。リン酸基を有する化合物としては、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、メタリン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、メタリン酸アンモニウム等が挙げられる。これらの１種、あるいは２種以上を併用してセルロースにリン酸基を導入することができる。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、下記解繊工程で解繊しやすく、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましい。特にリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムが好ましい。また、反応を均一に進行できかつリン酸基導入の効率が高くなることから前記リン酸系化合物は水溶液として用いることが望ましい。リン酸系化合物の水溶液のpHは、リン酸基導入の効率が高くなることから７以下であることが好ましいが、パルプ繊維の加水分解を抑える観点からpH 3～7が好ましい。

[0036] リン酸エステル化セルロースの製造方法の例として、以下の方法を挙げることができる：

固形分濃度 0.1～10 質量%のセルロース原料の懸濁液に、リン酸系化合物を攪拌しながら添加してセルロースにリン酸基を導入する。セルロース原料を 100 質量部とした際に、リン酸系化合物の添加量はリン元素量として、0.2～500 質量部であることが好ましく、1～400 質量部であることがより好ましい。リン酸系化合物の割合が前記下限値以上であれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。しかし、前記上限値を超えても収率向上の効果は頭打ちとなるので、コスト面から前記上限値以下の割合とすることが好ましい。

[0037] リン酸系化合物に加えて、他の化合物の粉末や水溶液を混合してもよい。そのような他の化合物としては、特に限定されないが、塩基性を示す窒素含有化合物が好ましい。ここでの「塩基性」は、フェノールフタレイン指示薬の存在下で水溶液が桃色または赤色を呈すること、または水溶液の pH が 7 より大きいことと定義される。本発明で用いる塩基性を示す窒素含有化合物は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、アミノ基を有する化合物が好ましい。例えば、尿素、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。中でも低コストで扱いやすい尿素が好ましい。他の化合物の添加量はセルロース原料の固形分 100 質量部に対して、2～1000 質量部が好ましく、100～700 質量部がより好ましい。反応温度は 0～95℃が好ましく、30～90℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、1分～600分程度であり、30分～480分がより好ましい。エステル化反応の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度にエステル化されて溶解しやすくなることを防ぐことができ、リン酸エステル化セルロースの収率が良好となる。得られたリン酸エステル化セルロース懸濁液を脱水した後、セルロースの加水分解を抑える観点から、100～170℃で加熱処理することが好ましい。この際、加熱処理の際に水が含まれている間は 130℃以下、好ましくは 110℃以下で加熱し、水を除いた後、10

0℃～170℃で加熱処理することが好ましい。

[0038] リン酸エステル化されたセルロースのグルコース単位当たりのリン酸基置換度は0.001以上0.40未満であることが好ましい。セルロースにリン酸基置換基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発する。このため、リン酸基を導入したセルロースは容易にナノ解繊することができる。グルコース単位当たりのリン酸基置換度が0.001より小さいと、十分にナノ解繊することができない。一方、グルコース単位当たりのリン酸基置換度が0.40より大きいと、繊維が膨潤あるいは溶解するため、ナノファイバーの形状となり得なくなる場合がある。解繊を効率よく行なうために、上記で得たリン酸エステル化されたセルロース原料を煮沸した後、冷水を用いて洗浄することが好ましい。これらのエステル化による変性は置換反応による変性である。エステル化セルロースにおける置換度と、同エステル化セルロースをナノファイバーとしたときの置換度は、通常、同じである。尚、次式を用いて、リン酸基の置換度(DS)から、リン酸基(アニオン性基)の量(mmol/g)を算出することができる：

$$\text{リン酸基の量 (mmol/g)} = (\text{DS} / (\text{DS} \times 64 + 162)) \times 1000.$$

[0039] (1-3) アニオン変性セルロース

セルロース原料に対し、上記で例示したようなアニオン変性を行うことにより、アニオン変性セルロースを得ることができる。また、市販のものを用いてもよい。アニオン変性セルロースの種類としては、カルボキシル基を有するセルロースまたはカルボキシアルキル基を有するセルロースが好ましい。特に、N-オキシ化合物と酸化剤とを用いてセルロースを酸化することにより得られたカルボキシル化セルロースは、アニオン性基が均一に導入されており、均一に解繊しやすい点で好ましい。

[0040] アニオン変性セルロースとしては、水や水溶性有機溶媒に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持されるものを用いる。繊維状の形状が維持されないもの(すなわち、溶解するもの)を用いると、ナノファイバー

を得ることができない。分散した際に繊維状の形状の少なくとも一部が維持されるとは、アニオン変性セルロースの分散体を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができるものである。X線回折で測定した際にセルロースⅠ型結晶のピークを観測することができるアニオン変性セルロースは好ましい。

[0041] アニオン変性セルロースにおけるセルロースの結晶化度は、結晶Ⅰ型が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。結晶性を上記範囲に調整することにより、解繊により繊維を微細化した後も溶解することのない結晶性セルロース繊維を十分に得ることができる。セルロースの結晶性は、原料であるセルロースの結晶化度、及びアニオン変性の度合によって制御できる。アニオン変性セルロースの結晶化度の測定方法は、以下の通りである：

試料をガラスセルに乗せ、X線回折測定装置（Lab X XRD-6000、株式会社島津製作所製）を用いて測定する。結晶化度の算出はSegal等の手法を用いて行い、X線回折図の $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ の002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出する。

$$X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

X_c ：セルロースのⅠ型の結晶化度（%）

I_{002c} ： $2\theta = 22.6^\circ$ 、002面の回折強度

I_a ： $2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度。

[0042] アニオン変性セルロースのセルロースⅠ型結晶の割合と、同アニオン変性セルロースをナノファイバーとしたときのセルロースⅠ型結晶の割合は、通常同じである。

上記の方法で得られたアニオン変性セルロースは、通常、導入されたアニオン性基が、金属塩型（例えば、 $-COO^-M^+$ 、または $-RCOO^-M^+$ （Mはナトリウム、カリウム等の金属であり、Rはメチレン基、エチレン基等のアルキレン基である））の形態となっている。後の疎水化剤との反応を促進

するために、アニオン変性セルロースにおける金属塩型のアニオン性基を、酸型（例えば、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{RCOOH}$ など）に変換することは好ましい。

[0043] 酸型に変換する方法は特に限定されず、例えば、アニオン変性セルロースに酸を添加する方法、アニオン変性セルロースを陽イオン交換樹脂と接触させる方法などを挙げることができる。酸を添加する場合、用いる酸の種類は特に限定されず、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、亜硫酸、亜硝酸、リン酸などの無機酸や、酢酸、乳酸、蔞酸、クエン酸、蟻酸、アジピン酸、セバシン酸、ステアリン酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、フマル酸、グルコン酸などの有機酸を挙げることができる。汎用的で入手しやすい塩酸または硫酸は好ましい。酸を添加する際のpHは、1～6の範囲が好ましく、2～5がより好ましい。酸の添加量は、金属塩型のアニオン変性セルロースを酸型に変換できる量であればよく、特に限定されないが、例えば、強酸であれば、アニオン性基に対して1当量以上が好ましく、弱酸であれば10当量以上が好ましい。酸性イオン交換樹脂と接触させる場合、酸性イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂や弱酸性陽イオン交換樹脂を挙げることができる。

[0044] (1-4) アニオン変性セルロースの分散体

工程1で準備するアニオン変性セルロースの分散体における分散媒は、水または有機溶媒、あるいはこれらの混合物を適宜選択できる。有機溶媒の種類は問わないが、例えばセルロース中の水酸基との親和性が高い極性溶媒、また、水と任意の割合で混合可能な水溶性有機溶媒が好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。上記分散媒は単独で用いても良いし、2種類

以上を混合して用いてもよい。例えば、有機溶媒を２種類以上混合する形態、水と有機溶媒を含む形態、水のための形態などを適宜選択することができる。水のみを分散媒として用いること（すなわち、水１００％）は、取扱いの容易性から好ましい。水と有機溶媒とを混合する場合の混合割合は特に限定されず、使用する有機溶媒の種類に応じて適宜混合割合を調整すればよい。

[0045] 分散体におけるアニオン変性セルロース濃度は、０．０１～１５質量％であることが好ましく、後の疎水化剤と混合する際の効率を考慮すると、１～１０質量％が好ましく、２～６質量％がさらに好ましい。

[0046] （２）工程２

工程２では、アニオン変性セルロースの分散体に疎水化剤を添加して、アニオン変性セルロースを疎水化し、疎水化アニオン変性セルロースの分散体を製造する。疎水化とは、アニオン変性セルロースに疎水基を付与してアニオン変性セルロースの疎水性を向上させる処理をいう。

[0047] 疎水化剤としては、アニオン変性セルロースのアニオン性基と結合してオニウム塩を形成できるアミンやホスフィンを含む化合物が好ましく、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム、芳香族アミン、ジアミン、ポリエーテルアミン、ホスフィンのいずれでもよい。

[0048] 疎水化剤は、アニオン変性セルロースに１ｇに対する疎水化剤の結合量が０．４０ｇ以上となるように添加する。より好ましくは、疎水化剤の結合量が０．５０ｇ以上であり、さらに好ましくは１．００ｇ以上である。疎水化剤の結合量の計算方法は、後述する。疎水化剤はアニオン変性セルロースのアニオン性基に結合する。アニオン変性セルロースのアニオン性基の量に応じて十分な量の疎水化剤を添加し、分散体全体におけるアニオン変性セルロースの固形分濃度を低くすることにより、後の乾燥固形物を製造する工程３における乾燥時のセルロース繊維同士の水素結合による凝集を阻害することができるようになり、後の工程４において解繊を進行させ、ナノファイバー分散体を得ることができるようになる。工程２で、アニオン変性セルロースに１ｇに対する疎水化剤の結合量が０．４０ｇ未満である場合、工程４にお

いて解繊が進行せず、ナノファイバー分散体を得ることができない。アニオン変性セルロースに 1 g に対する疎水化剤の結合量の上限は特に限定されないが、疎水化剤の結合量が過度に高すぎると、疎水化アニオン変性セルロース（すなわち、疎水化剤が結合したアニオン変性セルロース）におけるアニオン変性セルロースの割合が少なくなるから、アニオン変性セルロースに 1 g に対する疎水化剤の結合量は 10.00 g 以下が好ましく、5.00 g 以下さらに好ましい。

[0049] 疎水化剤は、アニオン変性セルロースのアニオン性基に結合する。反応の様式から、添加した疎水化剤は、アニオン性基とすべて反応する。本発明者らは、1 モル当量以上の疎水化剤（アミン型）を添加した際に、酸型（ $-\text{COOH}$ ）であったアニオン変性セルロースが、すべて $-\text{COO}^-$ に変化したことを赤外分光法を用いて確認している。これは、疎水化剤のアミンがアニオン変性セルロースのアニオン性基のすべてにイオン結合したことを示している。したがって、疎水化剤をアニオン性基に対して 1 モル当量以上添加した際のアニオン変性セルロース 1 g に対する疎水化剤の結合量は、以下の式により算出することができる：

i) 疎水化剤がアニオン性基の量（モル数）に対して等量（モル数）以上添加された場合

アニオン変性セルロース 1 g に対する疎水化剤の結合量 [g] = アニオン変性セルロースのアニオン性基の量 [mmol/g] × 疎水化剤の分子量 × 0.001 × アニオン性基の価数

ii) 疎水化剤の添加量（モル数）がアニオン性基の量（モル数）未満である場合

アニオン変性セルロース 1 g に対する疎水化剤の結合量 [g] = アニオン変性セルロースのアニオン性基の量 [mmol/g] × 疎水化剤の分子量 × 0.001 × アニオン性基の価数 × 添加した疎水化剤のモル数 [mmol] / アニオン性基のモル数 [mmol]

i)、ii) において、アニオン性基の価数は、アニオン性基がカルボキ

シル基またはカルボキシアルキル基である場合は1であり、アニオン性基がリン酸基である場合は2である。i i)において、アニオン性基のモル数 ($mmol$) は、アニオン性基の量 ($mmol/g$) とアニオン変性セルロースの絶乾質量 (g) とから求めることができる。

[0050] 疎水化剤としては、これらに限定されないが、例えば、HUNTSMAN社製のJEFFAMINE (登録商標) M-600、JEFFAMINE (登録商標) M-1000、JEFFAMINE (登録商標) M-2005、JEFFAMINE (登録商標) M-2070等のポリエーテルアミン、メチルアミン、エチルアミン、オレイルアミン、プロピルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン、テトラデシルアミン、1-ヘキセニルアミン、1-ドデセニルアミン、9, 12-オクタデカジエニルアミン (リノールアミン)、9, 12, 15-オクタデカトリエニルアミン、リノレイルアミン等の1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等の2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化メチルベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、セトリモニウム、塩化ドファニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム等の4級アンモニウム、アニリン、ピリジン、ベンジルアミン等の芳香族アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のジアミン、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン等のホスフィン等が挙げられる。

[0051] 疎水化剤の添加量は、用いる疎水化剤の分子量とアニオン変性セルロースにおけるアニオン性基の量に応じて、上記の疎水化剤の結合量を満たすような範囲で添加する。例えば、上記の疎水化剤の結合量を満たす範囲で、アニオン変性セルロースのアニオン性基の量 (モル数) に対して、50~150%の量で添加してもよく、好ましくは70~130%、より好ましくは80~120%、さらに好ましくは100~120%の量であってもよい。

[0052] 疎水化剤は、そのまま、あるいは水または水溶性有機溶剤と混合するなどして、アニオン変性セルロースの分散体に添加すればよい。疎水化剤を添加

する際のアニオン変性セルロース分散体のアニオン変性セルロースの濃度は、0.01～15質量%であることが好ましく、1～10質量%が好ましく、2～6質量%がさらに好ましい。疎水化剤とアニオン変性セルロースとを一定時間、攪拌しながら混合することにより、疎水化アニオン変性セルロースの分散体を製造することができる。

[0053] (3) 工程3

工程3では、工程2で得られた疎水化アニオン変性セルロースの分散体から分散媒を除去して疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を製造する。この際、乾燥固形物における固形分濃度が、90質量%より高くなるように、分散媒を十分に除去することが必要である。乾燥固形物における固形分濃度は、好ましくは95質量%より高く、より好ましくは97質量%以上であり、さらに好ましくは98質量%以上である。セルロースは、水または水溶性有機溶媒を吸収して膨潤しやすいが、工程3においては、セルロースに吸収された水または水溶性有機溶媒も十分に除去することが必要である。工程3において、水または水溶性有機溶媒である分散媒を十分に除去することにより、溶媒置換工程を省略して、後の工程4で低極性の有機溶媒中で分散させることができるようになる。一方、乾燥後の固形物が10質量%以上の分散媒（水及び／または水溶性有機溶媒）を含んでいる場合、工程4においてトルエン等の低極性の有機溶媒中で解繊、分散させようとした場合に、低極性の溶媒と十分に混合させることができなくなり、沈殿が生じたり、また得られる分散体の透明度が低下するといった問題が生じる。

[0054] 乾燥固形物における固形分濃度は、以下の手順により計測できる：

乾燥固形物を105℃のオーブンで12時間乾燥させ、乾燥前後の質量から乾燥固形物の固形分濃度を算出する。

乾燥固形物の固形分濃度（質量%）＝乾燥後の質量/乾燥前の質量。

[0055] 分散媒を除去する手段は特に限定されず、例えば、60～130℃の温度下に3～24時間置くことにより、分散媒を乾燥させればよい。

(4) 工程4

工程４では、疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を有機溶媒と混合し、有機溶媒中で疎水化アニオン変性セルロースの解繊を行い、有機溶媒を分散媒とする疎水化アニオン変性CNFの分散体を製造する。

[0056] 用いる有機溶媒の種類は特に限定されず、上述したような水溶性有機溶媒であってもよいが、本発明では水溶性有機溶媒よりも低極性である（水と混合した際に分離するような）有機溶媒を分散媒に用いても均一に分散したCNF分散体を製造することができる。CNF分散体の用途に応じて、有機溶媒の種類を選択すればよい。

[0057] 低極性の有機溶媒としては、これに限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、フルオロトリクロロメタン、トリクロロトリフルオロメタン、ヘキサフルオロベンゼン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテルなどが挙げられる。これらの1種または2種以上を、最終的なアニオン変性CNFの用途に応じて、適宜選択して使用することができる。

[0058] 疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物に対する有機溶媒の混合の割合は、特に限定されないが、解繊の効率を考えると、アニオン変性セルロースの固形分濃度（疎水化剤部分を含まない）が0.01～5質量%となるように有機溶媒を添加することが好ましく、0.5～3.0質量%がさらに好ましい。

[0059] 疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物に有機溶媒を混合した後、有機溶媒中で機械的処理を行うことによりセルロースを解繊し、有機溶媒を分散媒とする疎水化アニオン変性CNFの分散体を形成する。

[0060] 解繊に用いる装置は限定されないが、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの分散体に強力なせん断力を印加できる装置を用いることが好ましい。効率よく解繊するには、分散体に50MPa以上の圧力を印加し、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

圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。前記圧力は、より好ましくは100MPa以上であり、さらに好ましくは140MPa以上である。高圧または超高圧ホモジナイザーとは、ポンプにより流体を加圧して高圧にし、流路に設けた非常に繊細な間隙より噴出させることにより、粒子間の衝突、圧力差による剪断力等の総合エネルギーによって乳化、分散、解細、粉碎、及び超微細化を行う装置である。高圧ホモジナイザーでの解繊および分散処理の前に、必要に応じて高速せん断ミキサーなどの公知の混合、攪拌、乳化、分散装置を用いて予備処理を施すこともできる。

[0061] 上記の解繊により、疎水化アニオン変性セルロースのナノファイバーを得ることができる。CNF（セルロースナノファイバー）は、平均繊維径が3～500nm程度、好ましくは3～150nm程度、更に好ましくは3～200nm程度の繊維である。アスペクト比は30以上、好ましくは50以上、さらに好ましくは100以上である。アスペクト比の上限は限定されないが、500以下程度となる。

[0062] 疎水化アニオン変性CNFの平均繊維径および平均繊維長は、径が20nm未満の場合は原子間力顕微鏡（AFM）、20nm以上の場合は電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、ランダムに選んだ200本の繊維について解析し、平均を算出することにより、測定することができる。また、アスペクト比は下記の式により算出することができる：

アスペクト比＝平均繊維長／平均繊維径。

[0063] 本発明により、有機溶媒を分散媒とする疎水化アニオン変性CNFの分散体を効率よく製造することができる。本発明で得られる分散体は、例えばトルエンのような低極性の有機溶媒を分散媒に用いた場合であっても、分散が均一であり、分散体の透明度が高いという特徴を有する。透明度は、例えば、以下の方法で測定される：

所定の濃度のCNF分散体を調製し、UV-VIS分光光度計 UV-1800（株式会社島津製作所製）を用い、光路長10mmの角型セルを用いて、660nm 光の透過率を測定し、透明度とする。

[0064] 本発明では、例えば、分散媒をトルエンとし、固形分量（CNF換算（疎水化剤を含まない））を1.0質量%とした疎水化アニオン変性CNF分散体について、上記の方法で測定した透明度が75%以上、より好ましくは80%以上、更に好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上となる分散体を製造することができる。

[0065] また、本発明の方法では有機溶媒を分散媒とするCNF分散体を製造する際にセルロース繊維への損傷を低減させることができるため、高い粘度を有するCNF分散体を製造することができる。CNF分散体の粘度は、例えば、以下の方法で測定される：

所定の濃度のCNF分散体を調製し、JIS-Z-8803の方法に準じて、B型粘度計（東機産業社製）を用いて、25℃で、回転数60rpmまたは6rpmで、3分後の値を測定する。

[0066] 本発明では、例えば、分散媒をトルエンとし、固形分量（CNF換算（疎水化剤を含まない））を1.0質量%とした疎水化アニオン変性CNF分散体について、上記の方法で測定した60rpmにおけるB型粘度が、200mPa・s以上、好ましくは600mPa・s以上、更に好ましくは1000mPa・s以上、更に好ましくは1500mPa・s以上となる分散体を形成することができる。

[0067] （5）疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物

工程3で得られる疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、疎水化処理によりアニオン変性セルロースの親水性が下げられており、また、水または水溶性有機溶媒のような水系の分散媒をほとんど含まないため、種々の有機溶媒や疎水性の高分子に良好に混合して用いることができる。疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、疎水化剤が結合したアニオン変性セルロースを含んでいる。疎水化剤は、上述した通りのものであり、少なくとも、アニオン変性セルロース1gに対する疎水化剤の結合量が0.40g以上である。乾燥固形物における固形分濃度は、90質量%より高くなるように、分散媒が十分に除去されており、固形分濃度は、95質量%より高く、

より好ましくは97質量%以上であり、さらに好ましくは98質量%以上である。

[0068] 本発明では、疎水化アニオン変性セルロースを乾燥させる際に、セルロース繊維同士の凝集を抑制することができ、かさが高くなる。したがって、得られた疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、有機溶剤に分散しやすくハンドリング性能の良いセルロース繊維となる。

[0069] 疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、主として疎水化アニオン変性セルロースからなるが、疎水化アニオン変性セルロースの分散体から分散媒を除去する前などに用途に応じて任意に慣用される添加物（抗菌剤、着色剤、樹脂母材、樹脂帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、無機充填剤、防カビ剤、防腐剤、発泡剤、難燃剤など）を混合してから乾燥させることにより、上記の添加物を少量含んでもよい。疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物が、疎水化アニオン変性セルロース以外の添加物を含む場合、乾燥固形物における疎水化アニオン変性セルロースの割合は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。乾燥固形物は、添加物を含まず、疎水化アニオン変性セルロースのみ（少量の残存する分散媒を含む）からなってもよい。

[0070] 疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物の形態は特に限定されず、分散媒を除去した後のバルク（塊）の形態であってもよいし、適宜粉碎して粉末状としてもよく、用途に応じて選択すればよい。

実施例

[0071] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

<実施例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%）500g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社）780mgと臭化ナトリウム75.5g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 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、 $\text{pH} 10$ 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を分離し、パルプを十分に水洗することでカルボキシル基を導入したパルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。このカルボキシル化セルロースのカルボキシル基量は、 1.42 mmol/g であった。

[0072] カルボキシル化セルロースの固形分濃度を水で $5 \text{ 質量\%}$ に調整し、濃度 $10 \text{ \%}$ の塩酸を添加し、カルボキシル化セルロースにおけるナトリウム塩型のカルボキシル基 ($-\text{COONa}$) を、酸型に変換した ($-\text{COOH}$)。その後、ガラスフィルターを用いて、吸引濾過を行い脱水した。再度、カルボキシル化セルロースの固形分濃度を水で $5 \text{ 質量\%}$ に調整してから脱水した。この工程を 3 回繰り返し、固形分濃度 $25 \text{ 質量\%}$ の酸型のカルボキシル化セルロースを得た。

[0073] 得られた酸型のカルボキシル化セルロースの分散体を、固形分濃度 $4 \text{ 質量\%}$ となるように水で希釈し、疎水化剤として JEFFAMINE（登録商標）M-600（HUNTSMAN社製、分子量 600 ）をカルボキシル基量に対して 1 当量添加した。疎水化剤の結合量を上述の式にしたがって計算すると、 0.85 g となる。ホモジナイザー（ 1500 rpm 、 10 分）で混合し、疎水化剤を結合させたカルボキシル化セルロース（疎水化カルボキシル化セルロース）の分散体を製造した。疎水化カルボキシル化セルロースの分散体を、 70°C の温度下に 15 時間静置して、疎水化カルボキシル化セルロースの乾燥固形物（固形分濃度 $98 \text{ 質量\%}$ ）を製造した。得られた乾燥固形物に対し、固形分量がカルボキシル化セルロース換算（疎水化剤を含まない）で $1 \text{ 質量\%}$ となるようにトルエンを添加し、 8000 rpm で 10 分間攪拌した。続いて、超高压ホモジナイザーを用いて 20°C で 80 MPa で 1 回、さらに 150 MPa で 5 回処理（解繊）することにより、トルエンを分

分散媒とする疎水化カルボキシル化CNFの分散体を得た。収率（すなわち、用いたカルボキシル化セルロースの質量に対する最終的に得られた疎水化カルボキシル化CNF中のカルボキシル化CNF部分の質量の割合）は100%であった。

[0074] 得られた疎水化カルボキシル化CNFの分散体（分散媒：トルエン、固形分量（カルボキシル化CNF換算）：1質量%）の透明度及び粘度を上述の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0075] <実施例2>

疎水化剤としてJEFFAMINE（登録商標）M-1000（HUNTSMAN社製、分子量1000）を用い、超高压ホモジナイザーでの処理を80MPaで1回及び150MPaで3回とした以外は実施例1と同様にし、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシル化CNFの分散体を製造した。疎水化剤の結合量は1.42gである。得られた疎水化カルボキシル化CNFの分散体（分散媒：トルエン、固形分量（カルボキシル化CNF換算）：1質量%）の透明度及び粘度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

[0076] <実施例3>

疎水化剤としてJEFFAMINE（登録商標）M-2005（HUNTSMAN社製、分子量2000）を用い、超高压ホモジナイザーでの処理を80MPaで1回及び150MPaで3回とした以外は実施例1と同様にし、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシル化CNFの分散体を製造した。疎水化剤の結合量は2.84gである。得られた疎水化カルボキシル化CNFの分散体（分散媒：トルエン、固形分量（カルボキシル化CNF換算）：1質量%）の透明度及び粘度を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。

[0077] <比較例1>

疎水化剤としてオクチルアミン（東京化成工業株式会社製、分子量129）を用いた以外は実施例1と同様にし、トルエンを分散媒とする疎水化カ

ルボキシ化CNFの分散体を製造しようとしたが、解繊が進行せず、CNFの分散体は得られなかった。疎水化剤の結合量は0.18gである。

[0078] <比較例2>

疎水化剤としてステアリルアミン（東京化成工業株式会社製、分子量270）を用いた以外は実施例1と同様にして、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシ化CNFの分散体を製造しようとしたが、解繊が進行せず、CNFの分散体は得られなかった。疎水化剤の結合量は0.38gである。

[0079] <比較例3>

実施例1と同様にしてカルボキシ基量が1.42mmol/gのカルボキシ化セルロースを製造した。このカルボキシ化セルロースを水で固形分濃度1質量%となるように調整し、超高压ホモジナイザーを用いて20℃で80MPaで1回、さらに150MPaで3回処理（解繊）することにより、カルボキシ化CNFの水分散体を得た。

[0080] カルボキシ化CNFの水分散体に陽イオン交換樹脂を添加し、カルボキシ化CNFにおけるナトリウム塩型のカルボキシ基（ -COONa ）を、酸型に変換した（ -COOH ）。その後、金属メッシュを用いて吸引濾過によって陽イオン交換樹脂との濾別を行い、ろ液を回収した。得られた酸型のカルボキシ化CNFにアセトンを加えた後、遠心分離（3000rpm、10分間、装置：久保田製作所社製7800）を行った。得られた沈殿物にアセトンを加え混合した後、再度、同じ条件で遠心分離を行った。次いで、沈殿物にアセトンを加えた後、ガラスフィルター（柴田科学社製、15G3）を用いて吸引濾過（アルバック機工社製 ダイアフラム型真空ポンプ、DCT-40）を行った。このアセトンの添加と吸引濾過を3回繰り返した。さらに、アセトンに代えてトルエンを用い、トルエンの添加と吸引濾過を3回繰り返すことにより、カルボキシ化CNFの分散媒をトルエンに置換した。

[0081] 得られたカルボキシ化CNFとトルエンの混合物（固形分濃度1質量%）に、疎水化剤としてJEFFAMINE（登録商標）M-600（HUN

TSMAN社製、分子量600)をカルボキシル基量に対して1当量となるよう添加し、ホモジナイザーを用いて8000rpmで10分間混合攪拌した後、超高压ホモジナイザーを用いて20℃で80MPaの圧力で1回、150MPaで2回処理(解繊)することにより、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシル化CNFの分散体を得た。疎水化剤の結合量は0.85gである。収率(すなわち、用いたカルボキシル化セルロースの質量に対する最終的に得られた疎水化カルボキシル化CNF中のカルボキシル化CNF部分の質量の割合)は85%であった。得られた疎水化カルボキシル化CNFの分散体(分散媒:トルエン、固形分量(カルボキシル化CNF換算):1質量%)の透明度及び粘度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

[0082] <比較例4>

疎水化剤としてJEFFAMINE(登録商標) M-1000(HUNTSMAN社製、分子量1000)を用いた以外は比較例3と同様にして、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシル化CNFの分散体を製造した。疎水化剤の結合量は1.42gである。得られた疎水化カルボキシル化CNFの分散体(分散媒:トルエン、固形分量(カルボキシル化CNF換算):1質量%)の透明度及び粘度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

[0083] <比較例5>

疎水化剤としてJEFFAMINE(登録商標) M-2005(HUNTSMAN社製、分子量2000)を用いた以外は比較例3と同様にして、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシル化CNFの分散体を製造した。疎水化剤の結合量は2.84gである。得られた疎水化カルボキシル化CNFの分散体(分散媒:トルエン、固形分量(カルボキシル化CNF換算):1質量%)の透明度及び粘度を実施例1と同様にして測定した。結果を表1に示す。

[0084] <比較例6>

疎水化剤としてオクチルアミン（東京化成工業株式会社製、分子量 129）を用いた以外は比較例 3 と同様にして、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシル化 CNF の分散体を製造した。疎水化剤の結合量は 0.18 g である。得られた疎水化カルボキシル化 CNF の分散体（分散媒：トルエン、固形分量（カルボキシル化 CNF 換算）：1 質量％）の透明度及び粘度を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

[0085] <比較例 7>

疎水化剤としてステアリルアミン（東京化成工業株式会社製、分子量 270）を用いた以外は比較例 3 と同様にして、トルエンを分散媒とする疎水化カルボキシル化 CNF の分散体を製造した。疎水化剤の結合量は 0.38 g である。得られた疎水化カルボキシル化 CNF の分散体（分散媒：トルエン、固形分量（カルボキシル化 CNF 換算）：1 質量％）の透明度及び粘度を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

[0086] [表1]

	疎水化剤 の分子量	疎水化剤 の結合量(g)	収率	透明度	60rpm粘度
			(%)	(%)	(mPa・s)
実施例1	600	0.85	100	77	250
実施例2	1000	1.42	100	90	2200
実施例3	2000	2.84	100	94	1190
比較例1	129	0.18	解繊不可		
比較例2	270	0.38	解繊不可		
比較例3	600	0.85	85	79	538
比較例4	1000	1.42	85	82	432
比較例5	2000	2.84	85	86	560
比較例6	129	0.18	85	90	1374
比較例7	270	0.38	85	91	43

[0087] 表 1 の結果より、アニオン変性セルロース 1 g に対する疎水化剤の結合量が 0.40 g 以上となるようにアニオン変性セルロースを疎水化し、本発明の手順にしたがって製造した実施例 1～3 では、従来の溶媒置換を用いた比較例 3～7 の透明度と同等かまたはそれより高い透明度を有する分散体を、

高い収率で製造できたことがわかる。実施例 1～3 の方法は、溶媒の添加と遠心分離または吸引濾過とを繰り返す従来の溶媒置換を必要としないことから、従来の溶媒置換を用いた方法に比べて、コスト及び時間の節約になる。また、疎水化剤を添加する際、比較例 3～7 では C N F 分散体の粘度が高いため、疎水化剤との十分な混合を達成するには C N F 分散体の固形分量を 1 質量％に調整する必要があったが、実施例 1～3 では C N F とする前のカルボキシル化セルロースに疎水化剤を添加すればよく固形分量 4 質量％のカルボキシル化セルロースに対して疎水化剤を添加することができるため、効率がよい。さらに、本発明では、超高压ホモジナイザーのような機械的処理の回数が少ないことから、セルロース繊維の損傷を防ぐことができ、粘度の高い分散体を得ることができる。一方、アニオン変性セルロース 1 g に対する疎水化剤の結合量が 0.40 g 未満の比較例 1 及び 2 では、疎水化カルボキシル化セルロースの乾燥固形物におけるセルロース繊維同士の凝集が強く、トルエン中で離解せず、解繊が進行しなかった。乾燥固形物をトルエンなどの有機溶媒中で解繊するためには、疎水化剤の結合量を増加させて、乾燥時（分散媒除去時）のセルロース繊維同士の凝集を阻害する必要があると考えられる。

[0088] 以上の通り、表 1 より、本発明の方法（実施例 1～3）では、比較例 1～7 に比べて、トルエンのような低極性の有機溶媒を分散媒とした疎水化アニオン変性 C N F の分散体を、効率よく製造することができることがわかる。

[0089] <実施例 4>

実施例 1～3 及び比較例 2 において製造した疎水化カルボキシル化セルロースの乾燥固形物に対し、固形分がカルボキシル化セルロース換算（疎水化剤を含まない）で 1 質量％となるようにトルエンを添加し、8000 rpm で 10 分間攪拌し、バイアル瓶に入れて 24 時間静置後、分散状態を目視で評価した。また、比較例 8 として、疎水化剤を添加しない以外は実施例 1 と同様にして製造したカルボキシル化セルロースの乾燥固形物についても同様に評価した。その結果、比較例 2 及び 8 では、24 時間静置後に瓶の底に密

な沈殿物が観察された。実施例 1 でも瓶の底に沈殿物が観察されたが、比較例 2 に比べると沈殿の程度が弱く、緩い沈殿であった。実施例 2 ではさらに沈殿の程度が弱まり、実施例 3 ではほとんど沈殿は見られなかった。これらのことから、疎水化剤の結合量が 0.40 g 以上である疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、保管時に密な沈殿を生じにくいことがわかる。沈殿を生じると、解繊などの次工程に送液される際に、不均一な状態（高密度の部分と低密度の部分が混在する状態）で送液されやすく、解繊のスムーズな進行を妨げたり、また、装置が正常に作動しなくなるおそれがある。密な沈殿を生じにくい本発明の疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、有機溶剤等により均一に分散させやすく、したがって、より均一な状態で送液しやすく、ハンドリング性能がよいといえる。

請求の範囲

[請求項1]

アニオン変性セルロースの分散体を準備する工程 1、
アニオン変性セルロースの分散体に疎水化剤を添加して、疎水化アニオン変性セルロースの分散体を製造する工程 2、
前記疎水化アニオン変性セルロースの分散体から分散媒を除去し、疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を製造する工程 3、及び
前記疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物を有機溶媒と混合して、前記有機溶媒中で疎水化アニオン変性セルロースの解繊を行い、前記有機溶媒を分散媒とする疎水化アニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を製造する工程 4、
を含み、
前記アニオン変性セルロース 1 g に対する前記疎水化剤の結合量が 0.40 g 以上であり、
前記疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物は、固形分濃度が 90 質量%より高い、
疎水化アニオン変性セルロースナノファイバーの分散体を製造する方法。

[請求項2]

アニオン変性セルロースが、カルボキシル基を有するセルロースまたはカルボキシアルキル基を有するセルロースである、請求項 1 に記載の方法。

[請求項3]

疎水化剤が結合したアニオン変性セルロースを含み、固形分濃度が 90 質量%より高く、アニオン変性セルロース 1 g に対する疎水化剤の結合量が 0.40 g 以上である、疎水化アニオン変性セルロースの乾燥固形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08J3/09 (2006.01) i, C08B15/04 (2006.01) i
 FI: C08J3/09 CEP, C08B15/04

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. C08J3/00-3/28, C08J99/00, C08B1/00-37/18

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-059120 A (KAO CORP.) 12 April 2018, claims, paragraphs [0046]-[0051], [0073]-[0083], [0089], [0090]	1-3
A	WO 2015/198422 A1 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 30 December 2015, paragraph [0185]	1-3
A	JP 2015-108094 A (KAO CORP.) 11 June 2015, claims	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03.03.2020

Date of mailing of the international search report
17.03.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050242

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-059120 A	12.04.2018	US 2012/0283363 A1 claims, paragraphs [0087]-[0092], [0146]-[0158], [0163], [0165] WO 2011/071156 A1 EP 2511346 A1 CN 102652154 A	
WO 2015/198422 A1	30.12.2015	US 2017/0166665 A1 paragraph [0176] EP 3162825 A1 KR 10-2017-0005040 A CN 106459325 A	
JP 2015-108094 A	11.06.2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/09(2006.01)i; C08B 15/04(2006.01)i FI: C08J3/09 CEP; C08B15/04														
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）） C08J3/00-3/28; C08J99/00; C08B1/00-37/18														
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														
<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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2018-059120 A（花王株式会社）12.04.2018（2018 - 04 - 12） 特許請求の範囲, [0046]-[0051], [0073]-[0083], [0089]-[0090]	1-3												
A	WO 2015/198422 A1（大日精化工業株式会社）30.12.2015（2015 - 12 - 30） [0185]	1-3												
A	JP 2015-108094 A（花王株式会社）11.06.2015（2015 - 06 - 11） 特許請求の範囲	1-3												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 03.03.2020	国際調査報告の発送日 17.03.2020													
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） 深谷 陽子 4F 4516 電話番号 03-3581-1101 内線 3430													

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/JP2019/050242

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-059120	A	12.04.2018	US 2012/0283363 A1 Claims, [0087]-[0092], [0146]-[0158], [0163]- [0165] WO 2011/071156 A1 EP 2511346 A1 CN 102652154 A	
WO	2015/198422	A1	30.12.2015	US 2017/0166665 A1 [0176] EP 3162825 A1 KR 10-2017-0005040 A CN 106459325 A	
JP	2015-108094	A	11.06.2015	(ファミリーなし)	