(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6988269号
(P6988269)
(45)発行日　令和4年1月5日(2022.1.5)　(24)登録日　令和3年12月6日(2021.12.6)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 1/02	(2006.01)	C08L	1/02
C08K 5/21	(2006.01)	C08K	5/21
C09D 201/00	(2006.01)	C09D	201/00
C09D 7/40	(2018.01)	C09D	7/40
C08L 5/00	(2006.01)	C08L	5/00

請求項の数 13　(全 33 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-164201(P2017-164201)
(22)出願日　平成29年8月29日(2017.8.29)
(65)公開番号　特開2019-38978(P2019-38978A)
(43)公開日　平成31年3月14日(2019.3.14)
審査請求日　令和2年7月22日(2020.7.22)

(73)特許権者　000122298
王子ホールディングス株式会社
東京都中央区銀座４丁目７番５号
(74)代理人　110000109
特許業務法人特許事務所サイクス
(72)発明者　相澤　絵美
東京都中央区銀座四丁目７番５号　王子ホールディングス株式会社内
(72)発明者　山本　浩己
東京都中央区銀座四丁目７番５号　王子ホールディングス株式会社内
(72)発明者　田中　利奈
東京都中央区銀座四丁目７番５号　王子ホールディングス株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】繊維状セルロース含有組成物及び塗料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）繊維幅が１０００ｎｍ以下である繊維状セルロースと、
（ｂ）水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物、又は糖類、
とを含み、酵素をさらに含む、繊維状セルロース含有組成物。
【請求項２】
水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物、又は糖類の含有量が、繊維状セルロース１００質量部に対して１質量部以上である、請求項１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
【請求項３】
前記官能基がカルボニル基又はアミノ基である請求項１又は２に記載の繊維状セルロース含有組成物。
【請求項４】
以下の条件により得た塗膜の表面粗さＲａが０．２０μｍ以下である請求項１～３のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。
（条件）
前記繊維状セルロース含有組成物と、前記繊維状セルロース１質量部に対してアクリル樹脂１５６質量部と、前記繊維状セルロース１質量部に対してポリイソシアネート４４質量部と、を混ぜて得られた塗布液を、アプリケーターを用いて３０μｍ厚となるように平

滑なポリエチレンテレフタレート板上に塗工し塗工後すぐに８０℃で３０分間乾燥させる。

【請求項５】

前記繊維状セルロースと前記糖類又は水溶性化合物と水との合計量が、組成物全体に対して９０質量％以上である請求項１～４のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。

【請求項６】

前記糖類又は水溶性化合物の含有量が、繊維状セルロース１００質量部に対して１０質量部以上である請求項１～５のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。

【請求項７】

前記繊維状セルロースの固形分濃度を０．４質量％として２３℃及び回転数３ｒｐｍの条件で測定した粘度が４０，０００ｍＰａ・ｓ以下である請求項１～６のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。

【請求項８】

繊維状セルロースを分散液とし、当該分散液について下記条件で分離した上澄みを回収したときの上澄み収率が８０質量％以上となる請求項１～７のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。

（条件）

繊維状セルロースの分散液を固形分濃度０．２質量％に調整し、冷却高速遠心分離機を用い、１２０００Ｇ、１０分の条件で遠心分離する。得られた上澄み液を回収し、上澄み液の固形分濃度を測定した。下記式に基づいて、繊維状セルロースの収率を求める。

上澄み収率（％）＝上澄みの固形分濃度（％）／０．２×１００

【請求項９】

以下の条件により得た塗膜のヤング率が０．７ＧＰａ以上である請求項１～８のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。

（条件）

前記繊維状セルロース含有組成物と、前記繊維状セルロース１質量部に対してアクリル樹脂１５６質量部と、前記繊維状セルロース１質量部に対してポリイソシアネート４４質量部と、を混ぜて得られた塗布液を、アプリケーターを用いて３０μｍ厚となるように平滑なポリプロピレン板上に塗工し塗工後すぐに８０℃で３０分間乾燥させる。

【請求項１０】

塗料において使用するための請求項１～９のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。

【請求項１１】

増粘剤において使用するための請求項１～９のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物。

【請求項１２】

請求項１～１１のいずれか１項に記載の繊維状セルロース含有組成物を含む塗料。

【請求項１３】

繊維幅が１０００ｎｍ以下である繊維状セルロースと、水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物、又は糖類と、さらに酵素とを組み合わせた、繊維状セルロース含有組成物用キット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、繊維状セルロース含有組成物及び塗料に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、石油資源の代替及び環境意識の高まりから、再生産可能な天然繊維を利用した材料が着目されている。天然繊維の中でも、繊維径が１０～５０μｍの繊維状セルロース、

特に木材由来の繊維状セルロース（パルプ）は、主に紙製品としてこれまで幅広く使用されてきた。

【０００３】

繊維状セルロースとしては、繊維径が１μｍ以下の微細繊維状セルロースも知られている。微細繊維状セルロースは、新たな素材として注目されており、その用途は多岐にわたる。例えば、微細繊維状セルロースを含むシートや樹脂複合体、増粘剤の開発が進められている。

【０００４】

また、繊維状セルロースを塗料に適用することが検討されている。特許文献１には、数平均繊維径が２ｎｍ以上５００ｎｍ以下のセルロース繊維と、水系樹脂と、着色剤とを含有する水系塗料組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１６－６９６１８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明者らは、塗料の増粘剤として微細繊維状セルロースを使用することを検討してきた。しかしながら、微細繊維状セルロースを塗料に含有させた場合、塗料の塗工性に改善の余地があることが分かった。本発明は、塗工性が改善された繊維状セルロース含有組成物及び塗料を提供することを解決すべき課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定の官能基を有する水溶性化合物又は糖類を添加することにより、繊維状セルロース含有組成物の塗工性を改善できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成したものである。

本発明は以下の構成を有する。

【０００８】

［１］　（ａ）繊維幅が１０００ｎｍ以下である繊維状セルロースと、（ｂ）水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物、又は糖類、とを含む繊維状セルロース含有組成物。

[２]　水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物、又は糖類の含有量が、繊維状セルロース１００質量部に対して１質量部以上である、［１］に記載の繊維状セルロース含有組成物。

［３］　前記官能基がカルボニル基又はアミノ基である［１］又は［２］に記載の繊維状セルロース含有組成物。

［４］　前記水溶性化合物が尿素誘導体である［１］から［３］の何れか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。

［５］　前記糖類がトレハロース誘導体である［１］又は［２］に記載の繊維状セルロース含有組成物。

［６］　以下の条件により得た塗膜の表面粗さＲａが０．２０μｍ以下である［１］～［５］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。

（条件）

前記繊維状セルロース含有組成物と、前記繊維状セルロース１質量部に対してアクリル樹脂１５６質量部と、前記繊維状セルロース１質量部に対してポリイソシアネート４４質量部と、を混ぜて得られた塗布液を、アプリケーターを用いて３０μｍ厚となるように平滑なポリエチレンテレフタレート板上に塗工し塗工後すぐに８０℃で３０分間乾燥させる。

［７］　前記繊維状セルロースと前記糖類又は水溶性化合物と水との合計量が、組成物全

体に対して９０質量％以上である［１］～［６］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
［８］　前記糖類又は水溶性化合物の含有量が、繊維状セルロース１００質量部に対して１０質量部以上である［１］～［７］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
［９］　前記繊維状セルロースの固形分濃度を０．４質量％として２３℃及び回転数３ｒｐｍの条件で測定した粘度が４０，０００ｍＰａ・ｓ以下である［１］～［８］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
［１０］　繊維状セルロースを分散液とし、当該分散液について下記条件で分離した上澄みを回収したときの上澄み収率が８０質量％以上となる［１］～［９］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
（条件）
繊維状セルロースの分散液を固形分濃度０．２質量％に調整し、冷却高速遠心分離機を用い、１２０００Ｇ、１０分の条件で遠心分離する。得られた上澄み液を回収し、上澄み液の固形分濃度を測定した。下記式に基づいて、繊維状セルロースの収率を求める。
上澄み収率（％）＝上澄みの固形分濃度（％）／０．２×１００
［１１］　以下の条件により得た塗膜のヤング率が０．７ＧＰａ以上である［１］～［１０］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
（条件）
前記繊維状セルロース含有組成物と、前記繊維状セルロース１質量部に対してアクリル樹脂１５６質量部と、前記繊維状セルロース１質量部に対してポリイソシアネート４４質量部と、を混ぜて得られた塗布液を、アプリケーターを用いて３０μｍ厚となるように平滑なポリプロピレン板上に塗工し塗工後すぐに８０℃で３０分間乾燥させる。
［１２］　酵素をさらに含む［１］～［１１］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
［１３］　塗料において使用するための［１］～［１２］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
［１４］　増粘剤において使用するための［１］～［１２］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物。
［１５］　［１］～［１４］のいずれか１に記載の繊維状セルロース含有組成物を含む塗料。
［１６］　繊維幅が１０００ｎｍ以下である繊維状セルロースと、水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物、又は糖類とを組み合わせた、繊維状セルロース含有組成物用キット。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、塗工性が改善された繊維状セルロース含有組成物及び塗料を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】図１は、リン酸基を有する繊維原料に対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。
【図２】図２は、カルボキシル基を有する繊維原料に対するＮａＯＨ滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。
【００１２】

本発明の繊維状セルロース含有組成物は、繊維幅が１０００ｎｍ以下である繊維状セルロース（「微細繊維状セルロース」ということがある）と、水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物、又は糖類（これらを「特定成分」ということがある）とを含有する。

【００１３】

（繊維状セルロース）

本発明の繊維状セルロース含有組成物は、微細繊維状セルロースを含む。微細繊維状セルロースは、イオン性置換基を有する繊維であることが好ましく、この場合イオン性置換基は、アニオン性置換基（以下、アニオン基ともいう）であることが好ましい。アニオン基としては、例えば、リン酸基又はリン酸基に由来する置換基（単にリン酸基ということもある）、カルボキシル基又はカルボキシル基に由来する置換基（単にカルボキシル基ということもある）、及び、スルホン基又はスルホン基に由来する置換基（単にスルホン基ということもある）から選択される少なくとも１種であることが好ましく、リン酸基及びカルボキシル基から選択される少なくとも１種であることがより好ましく、リン酸基であることが特に好ましい。

【００１４】

微細繊維状セルロースを得るための繊維状セルロース原料としては特に限定されないが、入手しやすく安価である点から、パルプを用いることが好ましい。パルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ、脱墨パルプを挙げることができる。木材パルプとしては例えば、広葉樹クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）、針葉樹クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）、サルファイトパルプ（ＳＰ）、溶解パルプ（ＤＰ）、ソーダパルプ（ＡＰ）、未晒しクラフトパルプ（ＵＫＰ）、酸素漂白クラフトパルプ（ＯＫＰ）等の化学パルプ等が挙げられる。また、セミケミカルパルプ（ＳＣＰ）、ケミグラウンドウッドパルプ（ＣＧＰ）等の半化学パルプ、砕木パルプ（ＧＰ）、サーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ、ＢＣＴＭＰ）等の機械パルプ等が挙げられるが、特に限定されない。非木材パルプとしてはコットンリンターやコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わら、バガス等の非木材系パルプ、ホヤや海草等から単離されるセルロース、キチン、キトサン等が挙げられるが、特に限定されない。脱墨パルプとしては古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられるが、特に限定されない。本実施態様のパルプは上記の１種を単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いてもよい。上記パルプの中で、入手のしやすさという点で、セルロースを含む木材パルプ、脱墨パルプが好ましい。木材パルプの中でも化学パルプはセルロース比率が大きいため、繊維微細化（解繊）時の微細繊維状セルロースの収率が高く、またパルプ中のセルロースの分解が小さく、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる点で好ましい。中でもクラフトパルプ、サルファイトパルプが最も好ましく選択される。軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを含有するシートは高強度が得られる傾向がある。

【００１５】

微細繊維状セルロースの平均繊維幅は、電子顕微鏡で観察して、１０００ｎｍ以下である。平均繊維幅は、好ましくは２ｎｍ以上１０００ｎｍ以下、より好ましくは２ｎｍ以上１０００ｎｍ未満、より好ましくは２ｎｍ以上１００ｎｍ以下であり、より好ましくは２ｎｍ以上５０ｎｍ以下であり、さらに好ましくは２ｎｍ以上１０ｎｍ以下であるが、特に限定されない。微細繊維状セルロースの平均繊維幅が２ｎｍ未満であると、セルロース分子として水に溶解しているため、微細繊維状セルロースとしての物性（強度や剛性、寸法安定性）が発現しにくくなる傾向がある。なお、微細繊維状セルロースは、たとえば繊維幅が１０００ｎｍ以下である単繊維状のセルロースである。

【００１６】

微細繊維状セルロースの電子顕微鏡観察による繊維幅の測定は以下のようにして行う。濃度０．０５質量％以上０．１質量％以下の微細繊維状セルロースの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてＴＥＭ観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のＳＥＭ像を観察してもよい。構成する繊維の幅に応じて１０００倍、５０００倍、１００００倍あるいは

５００００倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。但し、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

【００１７】

（１）観察画像内の任意箇所に一本の直線Ｘを引き、該直線Ｘに対し、２０本以上の繊維が交差する。

（２）同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Ｙを引き、該直線Ｙに対し、２０本以上の繊維が交差する。

【００１８】

上記条件を満足する観察画像に対し、直線Ｘ、直線Ｙと交錯する繊維の幅を目視で読み取る。こうして少なくとも重なっていない表面部分の画像を３組以上観察し、各々の画像に対して、直線Ｘ、直線Ｙと交錯する繊維の幅を読み取る。このように少なくとも２０本×２×３＝１２０本の繊維幅を読み取る。微細繊維状セルロースの平均繊維幅（単に、「繊維幅」ということもある。）はこのように読み取った繊維幅の平均値である。

【００１９】

微細繊維状セルロースの繊維長は特に限定されないが、０．１μｍ以上１０００μｍ以下が好ましく、０．１μｍ以上８００μｍ以下がさらに好ましく、０．１μｍ以上６００μｍ以下が特に好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制でき、また微細繊維状セルロースのスラリー粘度を適切な範囲とすることができる。なお、微細繊維状セルロースの繊維長は、ＴＥＭ、ＳＥＭ、ＡＦＭによる画像解析より求めることができる。

繊維状セルロースの軸比（繊維長／繊維幅）は、とくに限定されないが、たとえば２０以上１００００以下であることが好ましく、５０以上１０００以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、微細繊維含有シートを形成しやすい、また、溶媒分散体を作製した際に十分な増粘性が得られやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば繊維状セルロースを水分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

【００２０】

微細繊維状セルロースはＩ型結晶構造を有していることが好ましい。ここで、微細繊維状セルロースがＩ型結晶構造をとっていることは、グラファイトで単色化したＣｕＫα（λ＝１．５４１８Å）を用いた広角Ｘ線回折写真より得られる回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、２θ＝１４°以上１７°以下付近と２θ＝２２°以上２３°以下付近の２箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

【００２１】

微細繊維状セルロースに占めるＩ型結晶構造の割合は３０％以上であることが好ましく、より好ましくは４０％以上、さらに好ましくは５０％以上である。この場合、耐熱性と低線熱膨張率発現の点でさらに優れた性能が期待できる。結晶化度については、Ｘ線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求められる（Ｓｅａｇａｌら、Ｔｅｘｔｉｌｅ　Ｒｅｓｅａｒｃｈ　Ｊｏｕｒｎａｌ、２９巻、７８６ページ、１９５９年）。

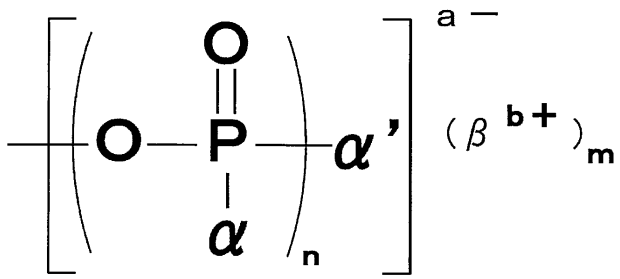
【００２２】

微細繊維状セルロースは、リン酸基又はリン酸基由来の置換基を有することが好ましい。リン酸基はリン酸からヒドロキシル基を取り除いたものにあたる、２価の官能基である。具体的には－PO_3H_2で表される基である。リン酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮重合した基、リン酸基の塩、リン酸エステル基などの置換基が含まれ、イオン性置換基であっても、非イオン性置換基であってもよい。

【００２３】

本発明では、リン酸基又はリン酸基に由来する置換基は、下記式（１）で表される置換基であってもよい。

【化１】



（１）

【００２４】
式（１）中、ａ、ｂ、ｍ及びｎはそれぞれ独立に整数を表す（ただし、ａ＝ｂ×ｍである）；α及びα’はそれぞれ独立にＲ又はＯＲを表す。Ｒは、水素原子、飽和－直鎖状炭化水素基、飽和－分岐鎖状炭化水素基、飽和－環状炭化水素基、不飽和－直鎖状炭化水素基、不飽和－分岐鎖状炭化水素基、芳香族基、又はこれらの誘導基である；βは有機物または無機物からなる１価以上の陽イオンである。
【００２５】
＜リン酸基の導入＞
リン酸基の導入は、セルロースを含む繊維原料に対し、リン酸基を有する化合物及びその塩から選択される少なくとも１種（以下、「リン酸化試薬」又は「化合物Ａ」という）を反応させることにより行うことができる。このようなリン酸化試薬は、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料に粉末や水溶液の状態で混合してもよい。また別の例としては、繊維原料のスラリーにリン酸化試薬の粉末や水溶液を添加してもよい。
【００２６】
リン酸基の導入は、セルロースを含む繊維原料に対し、リン酸基を有する化合物及びその塩から選択される少なくとも１種（リン酸化試薬又は化合物Ａ）を反応させることにより行うことができる。なお、この反応は、尿素及びその誘導体から選択される少なくとも１種（以下、「化合物Ｂ」という）の存在下で行ってもよい。
【００２７】
化合物Ａを化合物Ｂの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料に化合物Ａ及び化合物Ｂの粉末や水溶液を混合する方法が挙げられる。また別の例としては、繊維原料のスラリーに化合物Ａ及び化合物Ｂの粉末や水溶液を添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態の繊維原料に化合物Ａ及び化合物Ｂの水溶液を添加する方法、または湿潤状態の繊維原料に化合物Ａ及び化合物Ｂの粉末や水溶液を添加する方法が好ましい。また、化合物Ａと化合物Ｂは同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。また、初めに反応に供試する化合物Ａと化合物Ｂを水溶液として添加して、圧搾により余剰の薬液を除いてもよい。繊維原料の形態は綿状や薄いシート状であることが好ましいが、特に限定されない。
【００２８】
本実施態様で使用する化合物Ａは、リン酸基を有する化合物及びその塩から選択される少なくとも１種である。
リン酸基を有する化合物としては、リン酸、リン酸のリチウム塩、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などが挙げられるが、特に限定されない。リン酸のリチウム塩としては、リン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸リチウム、またはポリリン酸リチウムなどが挙げられる。リン酸のナトリウム塩としては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、ピロリン酸ナトリウム、またはポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。リン酸のカリウム塩としては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、またはポリリン酸カリウムなどが挙げられる。リン酸のアン

モニウム塩としては、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、ポリリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【００２９】

これらのうち、リン酸基の導入の効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、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、または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。リン酸二水素ナトリウム、またはリン酸水素二ナトリウムがより好ましい。

【００３０】

また、反応の均一性が高まり、かつリン酸基導入の効率が高くなることから化合物Ａは水溶液として用いることが好ましい。化合物Ａの水溶液のｐＨは特に限定されないが、リン酸基の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く、パルプ繊維の加水分解を抑える観点からｐＨ３以上ｐＨ７以下がさらに好ましい。化合物Ａの水溶液のｐＨは例えば、リン酸基を有する化合物のうち、酸性を示すものとアルカリ性を示すものを併用し、その量比を変えて調整してもよい。化合物Ａの水溶液のｐＨは、リン酸基を有する化合物のうち、酸性を示すものに無機アルカリまたは有機アルカリを添加すること等により調整してもよい。

【００３１】

繊維原料に対する化合物Ａの添加量は特に限定されないが、化合物Ａの添加量をリン原子量に換算した場合、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量は０．５質量％以上１００質量％以下が好ましく、１質量％以上５０質量％以下がより好ましく、２質量％以上３０質量％以下が最も好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量が上記範囲内であれば、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。また、繊維原料に対するリン原子の添加量を１００質量％以下とすることにより、リン酸化効率を高めつつも使用する化合物Ａのコストを抑制することができる。

【００３２】

本実施態様で使用する化合物Ｂとしては、尿素、ビウレット、１－フェニル尿素、１－ベンジル尿素、１－メチル尿素、１－エチル尿素などが挙げられる。

【００３３】

化合物Ｂは化合物Ａ同様に水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性が高まることから化合物Ａと化合物Ｂの両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。繊維原料（絶乾質量）に対する化合物Ｂの添加量は１質量％以上５００質量％以下であることが好ましく、１０質量％以上４００質量％以下であることがより好ましく、１００質量％以上３５０質量％以下であることがさらに好ましく、１５０質量％以上３００質量％以下であることが特に好ましい。

【００３４】

化合物Ａと化合物Ｂの他に、アミド類またはアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、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。これらの中でも、特にトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

【００３５】

リン酸基の導入においては加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度は、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リン酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。具体的には５０℃以上３００℃以下であることが好ましく、１００℃以上２５０℃以下であることがより好ましく、１３０℃以上２００℃以下であることがさらに好ましい。また、加熱には減圧乾燥機、赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置を用いてもよい。

【００３６】

加熱処理の際、化合物Ａを添加した繊維原料スラリーに水が含まれている間において、

繊維原料を静置する時間が長くなると、乾燥に伴い水分子と溶存する化合物Ａが繊維原料表面に移動する。そのため、繊維原料中の化合物Ａの濃度にムラが生じる可能性があり、繊維表面へのリン酸基の導入が均一に進行しない恐れがある。乾燥による繊維原料中の化合物Ａの濃度ムラ発生を抑制するためには、ごく薄いシート状の繊維原料を用いるか、ニーダー等で繊維原料と化合物Ａを混練又は攪拌しながら加熱乾燥又は減圧乾燥させる方法を採ればよい。

【００３７】

加熱処理に用いる加熱装置としては、スラリーが保持する水分及びリン酸基などの繊維の水酸基への付加反応で生じる水分を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましく、例えば送風方式のオーブン等が好ましい。装置系内の水分を常に排出すれば、リン酸エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもでき、軸比の高い微細繊維を得ることができる。

【００３８】

加熱処理の時間は、加熱温度にも影響されるが繊維原料スラリーから実質的に水分が除かれてから１秒以上３００分以下であることが好ましく、１秒以上１０００秒以下であることがより好ましく、１０秒以上８００秒以下であることがさらに好ましい。本発明では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、リン酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

【００３９】

リン酸基の導入量は、微細繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり、５．２０ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上３．６５ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがより好ましく、０．１４ｍｍｏｌ／ｇ以上３．５ｍｍｏｌ／ｇ以下がより一層好ましく、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以上３．２ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましく、０．４ｍｍｏｌ／ｇ以上３．０ｍｍｏｌ／ｇ以下が特に好ましく、最も好ましくは０．６ｍｍｏｌ／ｇ以上２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下である。リン酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。また、リン酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、微細化が容易でありながらも、微細繊維状セルロース同士の水素結合も残すことが可能で、シートとした場合には良好な強度発現が期待できる。

【００４０】

リン酸基の繊維原料への導入量は、伝導度滴定法により測定することができる。具体的には、解繊処理工程により微細化を行い、得られた微細繊維状セルロース含有スラリーをイオン交換樹脂で処理した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら電気伝導度の変化を求めることにより、導入量を測定することができる。

【００４１】

伝導度滴定では、アルカリを加えていくと、図１に示した曲線を与える。最初は、急激に電気伝導度が低下する（以下、「第１領域」という）。その後、わずかに伝導度が上昇を始める（以下、「第２領域」という）。さらにその後、伝導度の増分が増加する（以下、「第３領域」という）。すなわち、３つの領域が現れる。なお、第２領域と第３領域の境界点は、伝導度の２回微分値、すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。このうち、第１領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の強酸性基量と等しく、第２領域で必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の弱酸性基量と等しくなる。リン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上弱酸性基が失われ、第１領域に必要としたアルカリ量と比較して第２領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、強酸性基量は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致することから、単にリン酸基導入量（またはリン酸基量）、または置換基導入量（または置換基量）と言った場合は、強酸性基量のことを表す。すなわち、図１に示した曲線の第１領域で必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を、滴定対象スラリー中の固形分（ｇ）で除して、置換基導入量（ｍｍｏｌ／ｇ）とする。

【００４２】
リン酸基導入工程は、少なくとも１回行えば良いが、複数回繰り返すこともできる。この場合、より多くのリン酸基が導入されるので好ましい。
【００４３】
＜カルボキシル基の導入＞
本発明においては、微細繊維状セルロースがカルボキシル基を有するものである場合、たとえば繊維原料にＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル）酸化処理などの酸化処理を施すことや、カルボン酸由来の基を有する化合物、その誘導体、またはその酸無水物もしくはその誘導体によって処理することで、カルボキシル基を導入することができる。
【００４４】
カルボキシル基を有する化合物としては特に限定されないが、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等トリカルボン酸化合物が挙げられる。
【００４５】
カルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては特に限定されないが、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。
【００４６】
カルボキシル基を有する化合物の誘導体としては特に限定されないが、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては特に限定されないが、マレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。
【００４７】
カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては特に限定されない。例えば、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等の、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が置換基（例えば、アルキル基、フェニル基等）で置換されたものが挙げられる。
【００４８】
カルボキシル基の導入量は、微細繊維状セルロース１ｇ（質量）あたり０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上３．６５ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、０．１４ｍｍｏｌ／ｇ以上３．５ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以上３．２ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましく、０．４ｍｍｏｌ／ｇ以上３．０ｍｍｏｌ／ｇ以下が特に好ましく、最も好ましくは０．６ｍｍｏｌ／ｇ以上２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下である。
カルボキシル基の繊維原料への導入量は、伝導度滴定法により測定することができる。伝導度滴定では、アルカリを加えていくと、図２に示した曲線を与える。図２に示した曲線の第１領域で必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を、滴定対象スラリー中の固形分（ｇ）で除して、置換基導入量（ｍｍｏｌ／ｇ）とする。
【００４９】
＜アルカリ処理工程＞
微細繊維状セルロースを製造する場合、置換基導入工程と、後述する解繊処理工程との間に、繊維原料に対してアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法としては、特に限定されないが、例えばアルカリ溶液中に、置換基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。
【００５０】
アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。本実施形態においては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムをアルカリ化合物として用いることが好ましい。また、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水又は有機溶媒のいずれであ

ってもよい。アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水、又はアルコールに例示される極性有機溶媒などを含む極性溶媒であることが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であることがより好ましい。アルカリ溶液としては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム水溶液、又は水酸化カリウム水溶液が好ましい。

【００５１】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば５℃以上８０℃以下であることが好ましく、１０℃以上６０℃以下であることがより好ましい。アルカリ処理工程における置換基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば５分以上３０分以下であることが好ましく、１０分以上２０分以下であることがより好ましい。アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえば置換基導入繊維の絶対乾燥質量に対して１００質量％以上１０００００質量％以下であることが好ましく、１０００質量％以上１００００質量％以下であることがより好ましい。

【００５２】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液使用量を減らすために、置換基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄してもよい。アルカリ処理工程の後であって解繊処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行った置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

【００５３】

＜酸処理工程＞

微細繊維状セルロースを製造する場合、置換基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、繊維原料に対して酸処理を行ってもよい。本実施形態の一例としては、置換基導入工程、酸処理、アルカリ処理及び解繊処理をこの順で行う場合が挙げられる。

【００５４】

酸処理における酸溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば５℃以上１００℃以下が好ましく、２０℃以上９０℃以下がより好ましい。酸処理における酸溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば５分以上１２０分以下が好ましく、１０分以上６０分以下がより好ましい。酸処理における酸溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえば繊維原料の絶対乾燥質量に対して１００質量％以上１０００００質量％以下であることが好ましく、１０００質量％以上１００００質量％以下であることがより好ましい。

【００５５】

酸処理の方法としては、特に限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中に繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、特に限定されないが、たとえば１０質量％以下が好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。また、使用する酸性液のｐＨは、特に限定されないが、たとえば０から４が好ましく、１から３であることがより好ましい。酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸又は硫酸を用いることがとくに好ましい。

【００５６】

＜解繊処理（微細化）＞

置換基導入繊維は、解繊処理工程で解繊処理することにより、微細繊維状セルロースが得られる。解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、特に限定されないが、たとえば湿式微粒化装置、高速解繊機、グラインダー（石臼型粉砕機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉砕機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモミキサー、超音波分散機、又はビーターなどを使用するこ

とができ、解繊処理時の微細繊維状セルロースの固形分濃度は適宜設定できる。上記解繊処理装置の中でも、粉砕メディアの影響が少なく、コンタミネーションのおそれが少ない湿式微粒化装置、高速解繊機、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザーを用いるのがより好ましい。解繊処理（微細化）の回数は特に限定されないが、十分な微細化を促すために複数回行うことが好ましい。上限は特に限定されないが１０回以下であることが実際的である。

【００５７】

解繊処理工程においては、たとえば置換基導入繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、及び極性有機溶剤などの有機溶媒から選択される１種又は２種以上を使用することができる。極性有機溶剤としては、とくに限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン極性溶媒等が好ましい。アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）等が挙げられる。エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチル－２－ピロリジノン（ＮＭＰ）等が挙げられる。

【００５８】

＜酵素処理＞

本発明においては、酵素処理を行ってもよい。即ち、本発明のセルロース含有組成物は、酵素を含んでいてもよい。また、本発明のセルロース含有組成物は、酵素が失活してなるタンパク質を含んでいてもよい。

本発明で用いることができる酵素は、セルラーゼ系酵素であり、セルロースの加水分解反応機能を有する触媒ドメインの高次構造に基づく糖質加水分解酵素ファミリーに分類される。セルラーゼ系酵素はセルロース分解特性によってエンド型グルカナーゼ（ｅｎｄｏ－ｇｌｕｃａｎａｓｅ）とセロビオヒドロラーゼ（ｃｅｌｌｏｂｉｏｈｙｄｒｏｌａｓｅ）に分類される。エンド型グルカナーゼはセルロースの非晶部分や可溶性セロオリゴ糖、又はカルボキシメチルセルロースのようなセルロース誘導体に対する加水分解性が高く、それらの分子鎖を内側からランダムに切断し、重合度を低下させる。しかし、エンド型グルカナーゼは結晶性を有するセルロースミクロフィブリルへの加水分解反応性は低い。これに対して、セロビオヒドロラーゼはセルロースの結晶部分を分解し、セロビオースを与える。また、セロビオヒドロラーゼはセルロース分子の末端から加水分解し、エキソ型或いはプロセッシブ酵素とも呼ばれる。本発明においては、エンド型グルカナーゼを使用することが好ましい。

【００５９】

本発明において使用する酵素としては、エンド型グルカナーゼ及びセロビオヒドロラーゼ以外に、ヘミセルラーゼ系酵素を使用してもよい。ヘミセルラーゼ系酵素の中でもキシランを分解する酵素であるキシラナーゼ（ｘｙｌａｎａｓｅ）、マンナンを分解する酵素であるマンナーゼ（ｍａｎｎａｓｅ）、又はアラバンを分解する酵素であるアラバナーゼ（ａｒａｂａｎａｓｅ）が挙げられる。また、ペクチンを分解する酵素であるペクチナーゼもヘミセルラーゼ系酵素として使用することができる。ヘミセルラーゼ系酵素を産生する微生物はセルラーゼ系酵素も産生する場合が多い。

【００６０】

ヘミセルロースは植物細胞壁のセルロースミクロフィブリル間にあるペクチン類を除いた多糖類である。ヘミセルロースは多種多様で植物の種類や細胞壁の壁層間でも異なる。

木材においては針葉樹の２次壁ではグルコマンナンが主成分であり、広葉樹の２次壁では４－Ｏ－メチルグルクロノキシランが主成分である。そのため、針葉樹から微細繊維を得るためにはマンナーゼを使用する方が好ましく、広葉樹の場合はキシラナーゼを使用する方が好ましい。

【００６１】

本発明によれば、酵素を添加する工程を含む、セルロース含有組成物の製造方法が提供される。微細繊維状セルロースに対して酵素を添加することにより、微細繊維状セルロースと酵素を反応させることができる。本発明においては、酵素処理後に、微細繊維状セルロースの洗浄工程を行わない形態を採用することができる。

本発明においては、酵素処理後に酵素を失活させてもよい。酵素を失活させるための方法としては、微細繊維状セルロースと酵素の混合物を加熱して１００℃にし、温度を保ったまま３０分～１時間静置したり、微細繊維状セルロースと酵素の混合物に対し、強塩基を加えてｐＨを１０以上に調整することなどが挙げられるが、特に限定されない。

上記したセルロース含有組成物の製造方法により、本発明のセルロース含有組成物を製造することができる。

【００６２】

繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロース１質量部に対して添加する酵素の量は特に限定されないが、1×10^{-3}質量部以下が好ましく、1×10^{-4}質量部以下がより好ましく、1×10^{-5}質量部以下がさらに好ましく、5.0×10^{-6}質量部以下が特に好ましい。また、酵素の添加量は、繊維状セルロース１質量部に対して1×10^{-7}質量部以上が好ましく、3×10^{-7}質量部以上がより好ましく、1×10^{-6}質量部以上がさらに好ましい。

酵素の添加量を上記の範囲内とすることにより、塗工物における粒（凝集物）を抑制することができる。

【００６３】

微細繊維状セルロースと酵素との反応時間は、特に限定されないが、一般的には１分～２４時間が好ましく、１分～１時間がより好ましい。

微細繊維状セルロースと酵素の反応温度及び反応ｐＨは、使用する酵素の至適温度及び至適ｐＨに保つことが好ましく、一般的には、２０℃～８０℃、ｐＨ４．５～９．５に保つことが好ましい。

反応条件を上記の範囲内とすることにより、塗工物における粒（凝集物）を抑制することができる。

【００６４】

＜粗大繊維状セルロース＞

上述したように微細繊維状セルロースを得る工程においては、繊維原料（粗大繊維状セルロース）を微細化する工程を含むことが好ましい。このとき粗大繊維状セルロースの大部分は微細化されるが、その一部は微細化されずに残る場合がある。このような場合、本発明繊維状セルロース含有組成物には、粗大繊維状セルロースが含まれることとなる。

【００６５】

本発明の繊維状セルロース含有組成物中に含まれる粗大繊維状セルロースとは、セルロース分散液を固形分濃度０．２質量％に調整し、冷却高速遠心分離機（コクサン社、Ｈ－２０００Ｂ）を用い、１２０００Ｇ、１０分の条件で遠心分離した際に沈降する繊維状セルロースのことである。

【００６６】

沈降成分が少ないとはすなわち遠心分離後の上澄み液の収率が高いということである。この遠心分離後の上澄み収率が繊維状セルロースの全質量に対して、８０質量％以上であることが好ましい。遠心分離後の上澄み収率は９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることがさらに好ましく、９９質量％以上であることが特に好ましい。

【００６７】

なお、上記の微細繊維状セルロース分散液の遠心分離後の上澄み収率は、本明細書においては以下の方法により測定することができる。

微細繊維状セルロース分散液を遠心分離した後の上澄み収率を以下に記載の方法により測定した。遠心分離後の上澄み収率は、微細繊維状セルロースの収率の指標となり、上澄み収率が高い程、微細繊維状セルロースの収率が高い。

【００６８】

微細繊維状セルロース分散液を固形分濃度０．２質量％に調整し、冷却高速遠心分離機（コクサン社、Ｈ－２０００Ｂ）を用い、１２０００Ｇ、１０分の条件で遠心分離した。得られた上澄み液を回収し、上澄み液の固形分濃度を測定した。下記式に基づいて、微細繊維状セルロースの収率を求めた。

微細繊維状セルロースの収率（％）＝上澄みの固形分濃度（％）／０．２×１００

【００６９】

本実施形態においては、微細繊維状セルロース分散液の遠心後の上澄み収率が高く、すなわち繊維状セルロース含有組成物中に粗大繊維の含有量が少ない点に特徴があり、微細繊維状セルロース分散液の遠心後の上澄み収率を上記範囲とすることにより、塗料に配合した際に良好な塗工性を得ることができる。

【００７０】

（特定成分）

＜糖類＞

本発明で用いられる特定成分の一例としては糖類が挙げられる。糖類には単糖類又は多糖類があり、中でも単糖類又は二糖類が好ましく、二糖類がより好ましい。糖類の好ましいものとしては、グルコース単位又はフルクトース単位を有するものが挙げられ、グルコース単位を有するものがより好ましい。具体例としては、トレハロース、マルトース、スクロース、ラクツロース、ラクトース、セロビオース、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、アラビノース、キシロース、又はその誘導体等が挙げられ、なかでもトレハロース誘導体が好ましい。なお、本明細書で「誘導体」と称するときには、当該化合物の他、本発明の効果を損ねない範囲で、任意の置換基を導入した化合物や、当該化合物の一部を脱離したり環化したりした化合物、酸性基や塩基性基を導入した化合物、或いはそれらの塩を含む意味である。任意の置換基としては後記の置換基Ｚの例が挙げられる。トレハロースに置換基を導入した誘導体としては、例えば、エステル（アシル化物）、硫酸エステルもしくはその塩、四級カチオン化物もしくはその塩等が挙げられる。アシル化物のアシル基をR^{Y}ＣＯ－で表すとき、R^{Y}の例として、後記置換基Ｚで挙げたアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

本発明において糖類が効果を奏する理由は定かではないが、セルロースのもつグルコース単位と糖類のもつグルコース、フルクトース等の糖単位の構造とが、特に水素結合を介して相互作用し、微細繊維状セルロースの凝集を抑制することが推定される。

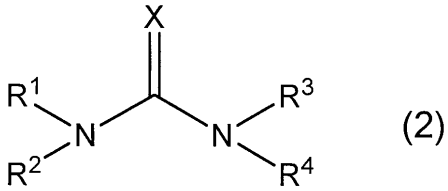
【００７１】

＜水溶性化合物＞

本発明で用いられる特定成分の第二の例としては、水溶性化合物が挙げられる。本発明で用いられる水溶性化合物は、水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の化合物である。上記官能基はカルボニル基又はアミノ基であることが好ましい。上記水溶性化合物は尿素誘導体であることが好ましい。具体的に尿素誘導体は下記式（２）で表される化合物もしくはその塩であることが好ましい。

【００７２】

【化２】



(2)

【００７３】

R^1～R^4はそれぞれ独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。１価の有機基としては、アルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい。鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい）、アルケニル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい。鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、６～１８がより好ましく、６～１０がさらに好ましい）、アラルキル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい。アルキレン部位は、鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい）、カルバモイル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）、アシル基（炭素数２～１２が好ましく、２～６がより好ましく、２～３がさらに好ましい。アルキル部位は、鎖状でも環状でもよく、直鎖でも分岐でもよい）、アリーロイル基（炭素数７～２３が好ましく、７～１９がより好ましく、７～１１がさらに好ましい）が挙げられる。中でもR^1～R^4は水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、カルバモイル基であることが好ましく、水素原子がより好ましい。R^1～R^4の２つ以上が水素原子であることが好ましく、R^1～R^4の３つ以上が水素原子であることがより好ましく、R^1～R^4のすべてが水素原子であることが特に好ましい。

【００７４】

上記１価の有機基は後述の置換基Ｚを有していてもよい。例えば、上記アルキル基はヒドロキシル基を伴って、ヒドロキシアルキル基となっていてもよい。

R^1～R^4は互いに結合して環を形成していてもよい。環を形成するときに、後述の連結基Ｙを介在していてもよい。

【００７５】

Ｘは酸素原子又は硫黄原子を表し、酸素原子が好ましい。ただし、酸素原子又は硫黄原子は水素原子又はアルキル基（炭素数１～１２が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましい）が置換して式（２）で表される化合物がイソ尿素構造をとっていてもよい。

【００７６】

式（２）で表される化合物が塩を構成するとき、その塩は特に限定されないが、例えば、塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩等が挙げられる。

【００７７】

水溶性化合物の分子量は２００以下であるが、１５０以下が好ましく、１００以下がより好ましく、８０以下が特に好ましい。下限値は４０以上が実際的である。水溶性化合物の分子量はマススペクトによって確認することができる。

【００７８】

水溶性化合物の具体例としては、尿素、チオ尿素、ビウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素、ベンゾレイン尿素、ヒダントイン、もしくはその塩が挙げられ、中でも尿素もしくはその塩が好ましい。

【００７９】

水素結合を形成可能な官能基を有する分子量２００以下の水溶性化合物が効果を奏する理由は定かではないが、セルロースのもつグルコース単位と、水溶性化合物とが、特に水素結合を介して相互作用し、微細繊維状セルロースの凝集を抑制することが推定される。

【００８０】
水溶性化合物は水に溶解性を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、２５℃のイオン交換水に０．５質量％以上溶解する化合物と定義することができ、１質量％以上溶解することが好ましく、１０質量％以上溶解することがより好ましい。
【００８１】
置換基Ｚとしては、アルキル基（炭素数１～２４が好ましく、炭素数１～１２がより好ましく、炭素数１～６がさらに好ましい）、アラルキル基（炭素数７～２１が好ましく、炭素数７～１５がより好ましく、炭素数７～１１がさらに好ましい）、ヒドロキシル基、アミノ基もしくはその塩（炭素数０～２４が好ましく、炭素数０～１２がより好ましく、炭素数０～６がさらに好ましい）、チオール基、カルボキシル基もしくはその塩、カルバモイル基もしくはその塩（炭素数１～２４が好ましく、炭素数１～１２がより好ましく、炭素数１～６がさらに好ましい）、スルファモイル基もしくはその塩（炭素数０～２４が好ましく、炭素数０～１２がより好ましく、炭素数０～６がさらに好ましい）、アリール基（炭素数６～２２が好ましく、炭素数６～１８がより好ましく、炭素数６～１０がさらに好ましい）、アシル基（炭素数２～１２が好ましく、炭素数２～６がより好ましく、炭素数２又は３がさらに好ましい）、アシルオキシ基（炭素数２～１２が好ましく、炭素数２～６がより好ましく、炭素数２又は３がさらに好ましい）、複素環基（炭素数２～８がより好ましく、炭素数２～５がさらに好ましい）、ハロゲン原子、第四級アンモニウム基もしくはその塩（炭素数３～２３が好ましく、炭素数３～１９がより好ましく、炭素数３～１１がさらに好ましい）などが挙げられる。
【００８２】
連結基Ｙとしては、アルキレン基（メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、イミノ基（NR^L）、及びそれらの組み合わせに係る連結基が挙げられる。R^Lは水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基である。連結基Ｙに含まれる原子の数は１個以上１２個以下が好ましく、１個以上６個以下がさらに好ましい。
【００８３】
特定成分の含有量は、繊維状セルロース１００質量部に対して、６００質量部以下であることが好ましく、４００質量部以下であることがより好ましく、３００質量部以下であることがさらに好ましく、２００質量部以下であることが特に好ましい。また、特定成分の含有量は、繊維状セルロース１００質量部に対して、１質量部以上であることが好ましく、５質量部以上であることがより好ましく、１０質量部以上であることがさらに好ましく、１５質量部以上であることが特に好ましい。上記の下限値以上とすることで、繊維状セルロース含有組成物の塗工性と必要により塗膜の平滑性を高いレベルで達成することができ好ましい。上記の上限値以下とすることで、繊維状セルロース含有組成物に求められる特性や製造適正を阻害せず、所望の効果を発揮することができ好ましい。
【００８４】
特定成分は一種のみを用いても二種以上を組み合わせて用いてよい。二種以上を用いる場合はその合計量が上記の範囲であることが好ましい。
【００８５】
（樹脂）
本発明の繊維状セルロース含有組成物は、例えば塗料とする場合、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、又は光硬化性樹脂などの樹脂をさらに含んでもよい。樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、芳香族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリオレフィン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、非晶性フッ素系樹脂、ロジン系樹脂、ニトロセルロース、塩化ビニル系樹脂、塩化ゴム系樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられるがこれらに制限されない。
【００８６】

樹脂の含有量は、塗料とする場合には、繊維状セルロース１質量部に対して、３０質量部以上であることが好ましく、７０質量部以上であることがより好ましく、１００質量部以上であることが特に好ましい。また、樹脂の含有量は、繊維状セルロース１質量部に対して、５００質量部以下であることが好ましく、３００質量部以下であることがより好ましく、２００質量部以下であることが特に好ましい。樹脂を上記含有量となるように含有させることで、上記特定成分の効果を好適に発揮させ、塗工性や塗膜の平滑性、弾性率や強度の好適化などを実現することができる。

【００８７】

（硬化剤）

本発明の繊維状セルロース含有組成物は、塗料とする場合、硬化剤を含有させることが好ましい。硬化剤としては、公知のものを適宜使用することができるが、例えば、イソシアネート系硬化剤（ポリイソシアネート等）、エポキシ（オキシラン）系硬化剤、オキセタン系硬化剤等が挙げられる。本発明においては、中でも、イソシアネート系硬化剤が好ましい。

【００８８】

硬化剤の含有量は、塗料とする場合には、繊維状セルロース１質量部に対して、１０質量部以上であることが好ましく、２０質量部以上であることがより好ましく、３０質量部以上であることが特に好ましい。また、硬化剤の含有量は、繊維状セルロース１質量部に対して、１００質量部以下であることが好ましく、８０質量部以下であることがより好ましく、６０質量部以下であることが特に好ましい。硬化剤を上記含有量となるように含有させることで、上記特定成分の効果を好適に発揮させ、塗工性や塗膜の平滑性、弾性率の好適化などを実現することができる。

【００８９】

（任意成分）

本発明の繊維状セルロース含有組成物には、上述した成分以外の任意成分が含まれていてもよい。任意成分としては、たとえば、消泡剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、安定剤、界面活性剤、カップリング剤、無機層状化合物、無機化合物、レベリング剤、有機系粒子、帯電防止剤、磁性粉、配向促進剤、可塑剤、防腐剤、架橋剤等を挙げることができる。また、任意成分として、有機イオンを添加してもよい。

【００９０】

（繊維状セルロース含有組成物）

繊維状セルロースの含有量は、繊維状セルロース含有組成物が塗料である場合には、繊維状セルロース含有組成物中の固形分に対して、０．０５質量％以上であることが好ましく、０．１質量％以上であることがより好ましく、０．３質量％以上であることがさらに好ましい。また、繊維状セルロースの含有量は１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、２質量％以下であることがさらに好ましい。

【００９１】

繊維状セルロースの含有量は、繊維状セルロース含有組成物を増粘剤とする場合には、繊維状セルロース含有組成物の全量に対して、０．１質量％以上であることが好ましく、１質量％以上、５質量％以上、１０質量％以上、２０質量％以上、３０質量％以上、４０質量％以上、５０質量％以上、又は５５質量％以上でもよい。また、繊維状セルロースの含有量は９５質量％以下であることが好ましく、９０質量％以下であることがより好ましい。

【００９２】

増粘剤の用途においては、前記繊維状セルロースと前記特定成分と水との合計量が、繊維状セルロース含有組成物全体に対して８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることが特に好ましい。

【００９３】

本発明の繊維状セルロース含有組成物の形態は特に制限されるものではなく、例えば、粉体や、スラリー、固体といった種々の形態で存在することができる。中でも繊維状セル

ロース含有組成物は、スラリーであることが好ましく、高粘度スラリーであることがより好ましい。具体的には、繊維状セルロース含有組成物は、繊維状セルロースの固形分濃度を０．４質量％として２３℃及び回転数３ｒｐｍの条件で測定した粘度が４０，０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、３５，０００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、３０，０００ｍＰａ・ｓ以下であることがさらに好ましく、２５，０００ｍＰａ・ｓ以下であることが特に好ましい。下限値としては、３，０００ｍＰａ・ｓ以上のスラリーであることが好ましく、５，０００ｍＰａ・ｓ以上のスラリーであることがより好ましく、６，０００ｍＰａ・ｓ以上のスラリーであることがさらに好ましく、７，０００ｍＰａ・ｓ以上のスラリーであることが特に好ましい。この粘度を上記の上限値以下とすることで良好な塗工性を発揮し好ましい。上記の下限値以上とすることで、塗膜としたときのヤング率や強度を好適化することができ好ましい。

【００９４】

繊維状セルロース含有組成物の粘度は、次のように測定する。繊維状セルロース含有組成物を固形分濃度が０．４質量％となるようにイオン交換水により希釈した後に、ディスパーザーにて１５００ｒｐｍで５分間攪拌する。次いで、これにより得られた分散液の粘度をＢ型粘度計（ＢＬＯＯＫＦＩＥＬＤ社製、アナログ粘度計Ｔ－ＬＶＴ）を用いて測定する。測定条件は、回転速度３ｒｐｍとし、測定開始から３分後の粘度値を当該分散液の粘度とする。また、測定対象の分散液は測定前に２３℃、相対湿度５０％の環境下に一昼夜静置する。粘度の測定温度は２３℃とする。その他の詳細な測定条件等は、ＪＩＳＺ８８０３：２０１１に準拠する。１水準につき５つの試料を調製し、各２回、合計１０回の計測を行い、その算術平均値を採用する。

【００９５】

本発明の繊維状セルロース含有組成物は、微細繊維状セルロースと特定成分とを組み合わせたキットとしてもよい。例えば、両者を別々に、必要によりその他の成分とも組み合わせて提供することもできる。この場合、微細繊維状セルロースや特定成分等の組合せ量や比率は、繊維状セルロース含有組成物における配合量等と同じである。

【００９６】

（塗膜）

本発明の繊維状セルロース含有組成物はこれを塗工して塗膜とすることが好ましい。塗膜の厚さは特に限定されないが、塗料としての利用形態を考慮するときには、１０００μｍ以下であることが好ましく、５００μｍ以下であることがより好ましく、３００μｍ以下であることがさらに好ましく、１００μｍ以下であることがさらに好ましく、８０μｍ以下であることが特に好ましい。下限値としては、１μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がより好ましく、１０μｍ以上が特に好ましい。

【００９７】

塗膜の表面粗さ（本明細書においては、特に断らない限り、表面粗さとは、ＪＩＳＢ０６０１：２０１３に規定される算術平均粗さ：Ｒａを指すものとする）は特に限定されないが、塗膜等の用途を考慮するとき、より平滑性に優れる方が好ましい。本発明によれば、必要により、算術平均粗さ（Ｒａ）を改善することができ、Ｒａを０．２μｍ以下とすることが好ましく、０．１７μｍ以下とすることがより好ましく、０．１５μｍ以下とすることが特に好ましい。下限値は特に限定されないが、０．００１μｍ以上であることが実際的である。

【００９８】

表面粗さは、光干渉式非接触表面形状測定器（菱化システム社製、非接触表面・層断面形状測定システムＶｅｒｔＳｃａｎ２．０、型式：Ｒ５５００ＧＭＬ）を用い、×１０対物レンズで測定範囲４７０．９２μｍ×３５３．１６μｍの算術平均粗さ（Ｒａ）を測定する。測定は１水準につき５回行い、その平均値から算術平均粗さを求める。算術平均粗さ（Ｒａ）の定義、測定条件、算出方法等の詳細は、ＪＩＳＢ０６０１：２０１３に準拠する。

【００９９】

塗膜のヤング率は特に限定されないが、より高いヤング率とすることを考慮するとき、例えば、０．３ＧＰａ以上であることが好ましく、０．５ＧＰａ以上であることがより好ましく、０．７ＧＰａ以上であることがさらに好ましく、０．８ＧＰａ以上であることが特に好ましい。上限値としては、８ＧＰａ以下であることが実際的である。本発明によれば、このような高いヤング率を達成できるため、高弾性率が要求される用途において好適に対応することができる。

【０１００】

塗膜のヤング率は、引張試験機テンシロン（エー・アンド・デイ社製）を用いて、つかみ具間の試験片長さを５０ｍｍ、引張速度を５ｍｍ／分とする以外はＪＩＳ　Ｐ　８１１３：２００６に準拠して測定する。ヤング率を測定する際には、２３℃、相対湿度５０％で２４時間調湿したものを試験片として用いる。測定は１水準につき５回行い、その平均値を採用する。

【０１０１】

（膜の製造方法）

増粘剤、塗料、膜等の製造工程は、特に限定されない。

増粘剤は、繊維幅が１０００ｎｍ以下の繊維状セルロースを含む分散液（スラリー状の場合がある）と、特定成分もしくはこれを含む溶液と、必要により他の成分（例えば水）とを混合することにより製造することができる。

塗料は、微細繊維状セルロース（分散液であってもよい）と、特定成分（溶液であってもよい）と、樹脂（例えばアクリル樹脂）と、硬化剤（例えばポリイソシアネート）と、必要により他の成分（例えば有機溶媒）とを混合することにより製造することができる。

膜は、微細繊維状セルロースと特定成分とを含む組成物（例えば、上記した塗料又は増粘剤など）を塗布して、塗膜を形成することにより製造することができる。具体的には、例えば、微細繊維状セルロースと特定成分とを含む組成物を基材上に塗工する工程とこれを乾燥する工程により塗膜を形成することができる。

上記で形成した塗膜は基材から剥離して、シートにしてもよい。

また、シートは、微細繊維状セルロースと特定成分とを含む組成物（上記した塗料又は増粘剤でもよい）を抄紙することにより製造してもよい。

【０１０２】

＜塗工工程＞

塗工工程は、微細繊維状セルロースと特定成分とを含む組成物（上記した塗料又は増粘剤でもよい）を基材上に塗工する工程である。

シートを製造する場合には、塗工装置と長尺の基材を用いることで、シートを連続的に生産することができる。

【０１０３】

塗工工程で用いる基材の材質は、特に限定されないが、組成物に対する濡れ性が高いものの方が乾燥時のシートの収縮等を抑制することができて良いが、乾燥後に形成されたシートが容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂製のフィルムや板または金属製のフィルムや板が好ましいが、特に限定されない。例えばアクリル、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂のフィルムや板、アルミ、亜鉛、銅、鉄板の金属のフィルムや板、および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレスのフィルムや板、真ちゅうのフィルムや板等を用いることができる。

【０１０４】

塗工工程において、塗工される組成物の粘度が低く、基材上で展開してしまう場合、所定の厚み、坪量のシートを得るため、基材上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠の質は特に限定されないが、乾燥後に付着するシートの端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂板又は金属板を成形したものが好ましいが、特に限定されない。例えばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリプロピレン板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜

鉛板、銅板、鉄板等の金属板及び、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を成形したものを用いることができる。

【０１０５】

組成物を塗工する塗工機としては、例えば、アプリケーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。厚みをより均一にできることから、アプリケーター、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターが好ましい。

【０１０６】

塗工温度は特に限定されないが、２０℃以上４５℃以下であることが好ましく、２５℃以上４０℃以下であることがより好ましく、２７℃以上３５℃以下であることがさらに好ましい。塗工温度が上記下限値以上であれば、組成物を容易に塗工でき、上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発を抑制できる。

【０１０７】

塗工工程においては、シートの仕上がり坪量が１０ｇ／m^2以上１００ｇ／m^2以下、好ましくは２０ｇ／m^2以上６０ｇ／m^2以下になるように組成物を塗工することが好ましい。坪量が上記範囲内となるように塗工することで、強度に優れたシートが得られる。

【０１０８】

塗工工程は、基材上に塗工した組成物を乾燥させる工程を含むことが好ましい。乾燥方法としては、特に限定されないが、非接触の乾燥方法でも、シートを拘束しながら乾燥する方法の何れでもよく、これらを組み合わせてもよい。

【０１０９】

非接触の乾燥方法としては、特に限定されないが、熱風、赤外線、遠赤外線又は近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線又は近赤外線による乾燥は、赤外線装置、遠赤外線装置又は近赤外線装置を用いて行うことができるが、特に限定されない。加熱乾燥法における加熱温度は特に限定されないが、２０℃以上１５０℃以下とすることが好ましく、２５℃以上１０５℃以下とすることがより好ましい。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができ、上記上限値以下であれば、加熱に要するコストの抑制及び微細繊維状セルロースが熱によって変色することを抑制できる。

【０１１０】

＜抄紙工程＞

シートを製造する場合、シートの製造工程は、微細繊維状セルロースと特定成分とを含む組成物（上記した塗料又は増粘剤でもよい）を抄紙する工程を含んでもよい。抄紙工程で抄紙機としては、長網式、円網式、傾斜式等の連続抄紙機、これらを組み合わせた多層抄き合わせ抄紙機等が挙げられる。抄紙工程では、手抄き等公知の抄紙を行ってもよい。

【０１１１】

抄紙工程では、上記組成物をワイヤー上で濾過、脱水して湿紙状態のシートを得た後、プレス、乾燥することでシートを得る。上記組成物を濾過、脱水する場合、濾過時の濾布としては特に限定されないが、微細繊維状セルロースや防腐剤は通過せず、かつ濾過速度が遅くなりすぎないことが重要である。このような濾布としては特に限定されないが、有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしては特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。具体的には孔径０．１μｍ以上２０μｍ以下、例えば１μｍのポリテトラフルオロエチレンの多孔膜、孔径０．１μｍ以上２０μｍ以下、例えば１μｍのポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられるが、特に限定されない。

【０１１２】

上記組成物からシートを製造する方法としては、特に限定されないが、例えばＷＯ２０１１／０１３５６７に記載の製造装置を用いる方法等が挙げられる。この製造装置は、微

細繊維状セルロースを含む組成物を無端ベルトの上面に吐出し、吐出された組成物から分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させて繊維シートを生成する乾燥セクションとを備えている。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

【０１１３】

採用できる脱水方法としては特に限定されないが、紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられ、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、ロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、乾燥方法としては特に限定されないが、紙の製造で用いられている方法が挙げられ、例えば、シリンダードライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどの方法が好ましい。

【０１１４】

（積層体）

上述した工程で得られた塗膜又はシートに、さらに他の層を積層して積層体を形成してもよい。このような他の層は、塗膜又はシートの両表面上に設けられていてもよいが、塗膜又はシートの一方の面上にのみ設けられていてもよい。塗膜又はシートの少なくとも一方の面上に積層される他の層としては、例えば、樹脂層や無機層を挙げることができる。

【０１１５】

積層体の具体例としては、例えば、塗膜又はシートの少なくとも一方の面上に樹脂層が直接積層された積層体や、塗膜又はシートの少なくとも一方の面上に無機層が直接積層された積層体、樹脂層、塗膜又はシート、無機層がこの順で積層された積層体、塗膜又はシート、樹脂層、無機層がこの順で積層された積層体、塗膜又はシート、無機層、樹脂層がこの順で積層された積層体を挙げることができる。積層体の層構成は上記に限定されるものではなく、用途に応じて種々の態様とすることができる。

【０１１６】

＜樹脂層＞

樹脂層は、天然樹脂や合成樹脂を主成分とする層である。ここで、主成分とは、樹脂層の全質量に対して、５０質量％以上含まれている成分を指す。樹脂の含有量は、樹脂層の全質量に対して、６０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることがさらに好ましく、９０質量％以上であることが特に好ましい。なお、樹脂の含有量は、１００質量％とすることもでき、９５質量％以下であってもよい。

【０１１７】

天然樹脂としては、例えば、ロジン、ロジンエステル、水添ロジンエステル等のロジン系樹脂を挙げることができる。

【０１１８】

合成樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂及びアクリル樹脂から選択される少なくとも１種であることが好ましい。中でも、合成樹脂はポリカーボネート樹脂及びアクリル樹脂から選択される少なくとも１種であることが好ましく、ポリカーボネート樹脂であることがより好ましい。なお、アクリル樹脂は、ポリアクリロニトリル及びポリ（メタ）アクリレートから選択される少なくともいずれか１種であることが好ましい。

【０１１９】

樹脂層を構成するポリカーボネート樹脂としては、例えば、芳香族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族ポリカーボネート系樹脂が挙げられる。これらの具体的なポリカーボネート系樹脂は公知であり、例えば特開２０１０－０２３２７５号公報に記載されたポリカーボネート系樹脂が挙げられる。

【０１２０】

樹脂層を構成する樹脂は１種を単独で用いてもよく、複数の樹脂成分が共重合又は、グ

ラフト重合してなる共重合体を用いてもよい。また、複数の樹脂成分を物理的なプロセスで混合したブレンド材料として用いてもよい。

【０１２１】

塗膜又はシートと樹脂層の間には、接着層が設けられていてもよく、また接着層が設けられておらず、塗膜又はシートと樹脂層が直接密着をしていてもよい。塗膜又はシートと樹脂層の間に接着層が設けられる場合は、接着層を構成する接着剤として、例えば、アクリル系樹脂を挙げることができる。また、アクリル系樹脂以外の接着剤としては、例えば、塩化ビニル樹脂、（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレン／アクリル酸エステル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル／（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、エチレン／酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体樹脂や、ＳＢＲ、ＮＢＲ等のゴム系エマルジョンなどが挙げられる。

【０１２２】

塗膜又はシートと樹脂層の間に接着層が設けられていない場合は、樹脂層が密着助剤を有してもよく、また、樹脂層の表面に親水化処理等の表面処理を行ってもよい。

密着助剤としては、例えば、イソシアネート基、カルボジイミド基、エポキシ基、オキサゾリン基、アミノ基及びシラノール基から選択される少なくとも１種を含む化合物や、有機ケイ素化合物が挙げられる。中でも、密着助剤はイソシアネート基を含む化合物（イソシアネート化合物）及び有機ケイ素化合物から選択される少なくとも１種であることが好ましい。有機ケイ素化合物としては、例えば、シランカップリング剤縮合物や、シランカップリング剤を挙げることができる。

なお、親水化処理以外の表面処理の方法としては、コロナ処理、プラズマ放電処理、ＵＶ照射処理、電子線照射処理、火炎処理等を挙げることができる。

【０１２３】

＜無機層＞

無機層を構成する物質としては、特に限定されないが、例えばアルミニウム、ケイ素、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン；これらの酸化物、炭化物、窒化物、酸化炭化物、酸化窒化物、もしくは酸化炭化窒化物；又はこれらの混合物が挙げられる。高い防湿性が安定に維持できるとの観点からは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化炭化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸化炭化窒化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化炭化アルミニウム、酸化窒化アルミニウム、又はこれらの混合物が好ましい。

【０１２４】

無機層の形成方法は、特に限定されない。一般に、薄膜を形成する方法は大別して、化学的気相成長法（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、ＣＶＤ）と物理成膜法（Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、ＰＶＤ）とがあるが、いずれの方法を採用してもよい。ＣＶＤ法としては、具体的には、プラズマを利用したプラズマＣＶＤ、加熱触媒体を用いて材料ガスを接触熱分解する触媒化学気相成長法（Ｃａｔ－ＣＶＤ）等が挙げられる。ＰＶＤ法としては、具体的には、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等が挙げられる。

【０１２５】

また、無機層の形成方法としては、原子層堆積法（Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、ＡＬＤ）を採用することもできる。ＡＬＤ法は、形成しようとする膜を構成する各元素の原料ガスを、層を形成する面に交互に供給することにより、原子層単位で薄膜を形成する方法である。成膜速度が遅いという欠点はあるが、プラズマＣＶＤ法以上に、複雑な形状の面でもきれいに覆うことができ、欠陥の少ない薄膜を成膜することが可能であるという利点がある。また、ＡＬＤ法には、膜厚をナノオーダーで制御することができ、広い面を覆うことが比較的容易である等の利点がある。さらにＡＬＤ法は、プラズマを用いることにより、反応速度の向上、低温プロセス化、未反応ガスの減少が期待できる。

【０１２６】

（用途）
本発明のセルロース含有組成物は、増粘剤として各種用途に使用することができる。
また、本発明の繊維状セルロース含有組成物は、例えば、塗料、樹脂、エマルジョン、水硬性材料（セメント）、又はゴムと混合し補強材として使用してもよい。
本発明のセルロース含有組成物を用いて、各種の塗膜又はシートを作製してもよい。
【０１２７】
シートは、各種のディスプレイ装置、各種の太陽電池、等の光透過性基板の用途に適している。また、電子機器の基板、家電の部材、各種の乗り物や建物の窓材、内装材、外装材、包装用資材等の用途にも適している。さらに、糸、フィルタ、織物、緩衝材、スポンジ、研磨材などの他、シートそのものを補強材として使う用途にも適している。
【実施例】
【０１２８】
以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、以下の実施例では説明の便宜を考慮し、微細繊維状セルロースを処理したスラリーを分散液と称し、これと特定成分とを含むものを繊維状セルロース含有組成物と称する。そして、繊維状セルロース含有組成物と樹脂と硬化剤等を配合したものを塗料と称する。しかしながら、これにより本発明の範囲が限定して解釈されるものではない。例えば、塗料などの微細繊維状セルロースと特定成分とその他の成分とを含有するものも、本発明の繊維状セルロース含有組成物の範囲に包含される。
【０１２９】
＜微細繊維状セルロース分散液（１）の製造＞
（リン酸化工程）
原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分９３質量％、坪量２０８ｇ／m^2シート状、離解してＪＩＳ　Ｐ　８１２１－２：２０１２に準じて測定されるカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）が７００ｍｌ）を使用した。この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ１００質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム４５質量部、尿素１２０質量部、水１５０質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを１６５℃の熱風乾燥機で２００秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸化パルプを得た。次いで、得られたリン酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、リン酸化パルプ１００ｇ（絶乾質量）に対して１０Ｌのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう撹拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が１００μＳ／ｃｍ以下となった時点で、洗浄終点とした。
【０１３０】
次いで、洗浄後のリン酸化パルプに対してアルカリ処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプを１０Ｌのイオン交換水で希釈した後、撹拌しながら１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、ｐＨが１２以上１３以下のリン酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリーを脱水して、アルカリ処理が施されたリン酸化パルプを得た。
【０１３１】
次いで、アルカリ処理後のリン酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。
これにより得られたリン酸化パルプに対しＦＴ－ＩＲを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、１２３０ｃm^{-1}付近にリン酸基に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。また、後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は、１．４５ｍｍｏｌ／ｇだった。
また、得られたリン酸化パルプを供試して、Ｘ線回折装置にて分析を行ったところ、２θ＝１４°以上１７°以下付近と２θ＝２２°以上２３°以下付近の２箇所の位置に典型

的なピークが確認され、セルロースＩ型結晶を有していることが確認された。

【０１３２】

（解繊処理）

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が２質量％のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で２００ＭＰａの圧力にて３回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（１）を得た。Ｘ線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースＩ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を下記の測定方法に準じて透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、３～５ｎｍであった。

なお、上記微細繊維状セルロースの０．４質量％粘度を測定したところ２２４００[ｍＰａ・ｓ]であった。

【０１３３】

＜繊維幅の測定＞

微細繊維状セルロースの繊維幅を下記の方法で測定した。

湿式微粒化装置にて処理をして得られた上記微細繊維状セルロース分散液の上澄み液を、微細繊維状セルロースの濃度が０．０１質量％以上０．１質量％以下となるように水で希釈し、親水化処理したカーボングリッド膜に滴下した。これを乾燥した後、酢酸ウラニルで染色し、透過型電子顕微鏡（日本電子社製、ＪＥＯＬ－２０００ＥＸ）により観察した。

【０１３４】

＜微細繊維状セルロース分散液（２）の製造＞

（ＴＥＭＰＯ酸化工程）

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（未乾燥）を使用した。この原料パルプに対してアルカリＴＥＭＰＯ酸化処理を次のようにして行った。まず、乾燥質量１００質量部相当の上記原料パルプと、ＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシル）１．６質量部と、臭化ナトリウム１０質量部を、水１００００質量部に分散させた。次いで、１３質量％の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、１．０ｇのパルプに対して３．８ｍｍｏｌになるように加えて反応を開始した。反応中は０．５Ｍの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨを１０以上１０．５以下に保ち、ｐＨに変化が見られなくなった時点で反応終了とみなした。

【０１３５】

次いで、得られたＴＥＭＰＯ酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、ＴＥＭＰＯ酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、５０００質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が１００μＳ／ｃｍ以下となった時点で、洗浄終点とした。

【０１３６】

この脱水シートに対して、残存するアルデヒド基の追酸化処理を次のようにして行った。乾燥質量１００質量部相当の上記脱水シートを、０．１ｍｏｌ／Ｌ酢酸緩衝液（ｐＨ４．８）１００００質量部に分散させた。次いで８０％亜塩素酸ナトリウム１１３質量部を加え、直ちに密閉した後、マグネチックスターラーを用いて５００ｒｐｍで撹拌しながら室温で４８時間反応させ、パルプスラリーを得た。

次いで、得られた追酸化済みＴＥＭＰＯ酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、追酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、５０００質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が１００μＳ／ｃｍ以下となった時点で、洗浄終点とした。

【０１３７】

これにより得られたＴＥＭＰＯ酸化パルプについて、後述する測定方法で測定されるカルボキシル基量は、１．３０ｍｍｏｌ／ｇだった。

また、得られたＴＥＭＰＯ酸化パルプを供試して、Ｘ線回折装置にて分析を行ったところ、２θ＝１４°以上１７°以下付近と２θ＝２２°以上２３°以下付近の２箇所の位置

に典型的なピークが確認され、セルロースＩ型結晶を有していることが確認された。

【０１３８】

（解繊処理）

得られたリン酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が２質量％のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で２００ＭＰａの圧力にて６回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（２）を得た。Ｘ線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースＩ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、３～５ｎｍであった。

なお、上記微細繊維状セルロースの０．４質量％粘度を測定したところ１１０００[ｍＰａ・ｓ]であった。

【０１３９】

＜微細繊維状セルロース分散液（３）の製造＞

微細繊維状セルロース分散液（１）に、微細繊維状セルロース１質量部に対して、酵素含有液（ＡＢ　Ｅｎｚｙｍｅｓ社製、　ＥＣＯＰＵＬＰ　Ｒ、酵素含有量は約５質量％）を３．０×１０$^{-6}$質量部添加し、１８，５００回転で２分間撹拌した。これを回収し、微細繊維状セルロース分散液（３）を得た。微細繊維状セルロース分散液（３）は酵素を含む。

なお、上記微細繊維状セルロースの０．４質量％粘度を測定したところ９０００［ｍＰａ・ｓ]であった。

【０１４０】

＜微細繊維状セルロース分散液Ａの製造＞

湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）を用いた圧力２００ＭＰａでの処理回数を3回とした以外は、微細繊維状セルロース分散液（２）と同様にして、微細繊維状セルロース分散液Ａを得た。

なお、上記微細繊維状セルロースの０．４質量％粘度を測定したところ２０４００[ｍＰａ・ｓ]であった。

【０１４１】

【表１】

	化学処理方法	微細化処理回数[回]	置換基量[mmol/g]	0.4質量%CNF粘度[mPa・s]	上澄み収率*1[質量%:対固形分]	微細化後処理
微細繊維状セルロース分散液（1）	リン酸化	3	1.45	22,400	99.4	－
微細繊維状セルロース分散液（2）	TEMPO酸化	6	1.30	11,000	93.1	－
微細繊維状セルロース分散液（3）	リン酸化	3	1.45	9,000	99.9	酵素処理
微細繊維状セルロース分散液A	TEMPO酸化	3	1.30	20,400	78.7	－

*1：微細繊維状セルロース分散液の遠心分離後の上澄み収率

ＣＮＦ：微細繊維状セルロース

【０１４２】
各微細繊維状セルロースの物性は下記の手順にしたがって測定した。その結果を上記の表１に記載した。
【０１４３】
＜リン酸基量の測定＞
微細繊維状セルロースのリン酸基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液をイオン交換水で含有量が０．２質量％となるように希釈して作成した繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。
イオン交換樹脂による処理は、上記繊維状セルロース含有スラリーに体積で１／１０の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット１０２４；オルガノ株式会社、コンディショング済）を加え、１時間振とう処理を行った後、目開き９０μｍのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。
また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、０．１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を、３０秒に１回、５０μＬずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測することにより行った。リン酸基量（ｍｍｏｌ／ｇ）は、計測結果のうち図１に示す第１領域に相当する領域において必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を、滴定対象スラリー中の固形分（ｇ）で除して算出した。
【０１４４】
＜カルボキシル基量の測定＞
微細繊維状セルロースのカルボキシル基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液をイオン交換水で含有量が０．２質量％となるように希釈して作成した繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。
イオン交換樹脂による処理は、上記繊維状セルロース含有スラリーに体積で１／１０の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット１０２４；オルガノ株式会社、コンディショング済）を加え、１時間振とう処理を行った後、目開き９０μｍのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。
また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、０．１Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を３０秒に１回、５０μＬずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測することにより行った。カルボキシル基量（ｍｍｏｌ／ｇ）は、計測結果のうち図２に示す第１領域に相当する領域において必要としたアルカリ量（ｍｍｏｌ）を、滴定対象スラリー中の固形分（ｇ）で除して算出した。
【０１４５】
＜微細繊維状セルロース分散液の粘度の測定＞
微細繊維状セルロース分散液の粘度は、次のように測定した。まず、微細繊維状セルロース分散液を固形分濃度が０．４質量％となるようにイオン交換水により希釈した後に、ディスパーザーにて１５００ｒｐｍで５分間攪拌した。次いで、これにより得られた分散液の粘度をＢ型粘度計（ＢＬＯＯＫＦＩＥＬＤ社製、アナログ粘度計Ｔ－ＬＶＴ）を用いて測定した。測定条件は、回転速度３ｒｐｍとし、測定開始から３分後の粘度値を当該分散液の粘度とした。また、測定対象の分散液は測定前に２３℃、相対湿度５０％の環境下に一昼夜静置した。粘度の測定温度は２３℃とした。その他の詳細な測定条件等は、ＪＩＳＺ８８０３：２０１１に準拠した。１水準につき５つの試料を調製し、各２回、合計１０回の計測を行い、その算術平均値を採用した。
【０１４６】
＜微細繊維状セルロース分散液の遠心分離後の上澄み収率の測定＞
微細繊維状セルロース分散液を遠心分離した後の上澄み収率を以下に記載の方法により測定した。遠心分離後の上澄み収率は、微細繊維状セルロースの収率の指標となり、上澄み収率が高い程、微細繊維状セルロースの収率が高い。

微細繊維状セルロース分散液を固形分濃度０．２質量％に調整し、冷却高速遠心分離機（コクサン社、Ｈ－２０００Ｂ）を用い、１２０００Ｇ、１０分の条件で遠心分離した。得られた上澄み液を回収し、上澄み液の固形分濃度を測定した。下記式に基づいて、微細繊維状セルロースの収率を求めた。

上澄み収率（％）＝上澄みの固形分濃度（％）／０．２×１００

１水準につき５つの試料を調製し、各２回、合計１０回の測定を行い、その算術平均値を採用した。

【０１４７】

＜実施例１＞

（繊維状セルロース含有組成物の調製）

トレハロース（和光純薬工業社製）にイオン交換水を加え固形分濃度２質量％の水溶液とした。

固形分濃度が２質量％の微細繊維状セルロース分散液（１）１００ｇをビーカーに取り、そこにイオン交換水３６０ｇ、２質量％のトレハロース水溶液４０ｇを添加した。添加はＴ．Ｋ．ホモディスパー（特殊機化工業製）で１５００ｒｐｍにて撹拌しながら行い、トレハロース添加後さらに５分間撹拌を行なった後、脱泡装置（シンキー社製、自転・公転ミキサーＡＲ－２５０）にて脱泡処理を行なった。

これにより、微細繊維状セルロースの固形分濃度が０．４質量％、トレハロースの固形分濃度が０．１６％、微細繊維状セルロース対トレハロース１００対４０（質量比）である繊維状セルロース含有組成物を得た。

【０１４８】

（繊維状セルロース含有組成物の粘度の測定）

得られた繊維状セルロース含有組成物の粘度は、２３℃、相対湿度５０％の環境下に一昼夜静置した後、Ｂ型粘度計（ＢＬＯＯＫＦＩＥＬＤ社製、アナログ粘度計Ｔ－ＬＶＴ）を用いて測定した。測定条件は、回転速度３ｒｐｍとし、測定開始から３分後の粘度値を当該分散液の粘度とした。粘度の測定温度は２３℃とした。その他の詳細な測定条件等は、ＪＩＳＺ８８０３：２０１１に準拠した。１水準につき５つの試料を調製し、各２回、合計１０回の計測を行い、その算術平均値を採用した。

【０１４９】

（塗料の調製）

得られた繊維状セルロース含有組成物２４．８ｇをビーカーにはかりとり、イオン交換水３４．６ｇ、アクリル樹脂（ＤＩＣ社、品名：バーノック　ＷＤ－５５１、固形分濃度４４．１％）３５．１ｇ、硬化剤（ＤＩＣ社製、品名：バーノック　ＤＮＷ－５５００、ポリイソシアネート、固形分濃度７９．８％）５．５ｇの順に添加した。添加はＴ．Ｋ．ホモディスパー（特殊機化工業製）で１５００ｒｐｍにて撹拌しながら行ない、全て添加後さらに５分間撹拌を行なった後、脱泡装置（シンキー社製、自転・公転ミキサーＡＲ－２５０）にて脱泡処理を行なった。

このようにして、固形分比アクリル樹脂：７８、硬化剤：２２、微細繊維状セルロース：０．５、トレハロース：０．２（質量比）であり、全固形分の濃度が２０質量％である評価用塗料を得た。

【０１５０】

＜実施例２＞

トレハロースの代わりに尿素（和光純薬工業社製）の２質量％水溶液を用いた以外は実施例１と同様にして、評価用塗料を得た。

【０１５１】

＜実施例３＞

微細繊維状セルロース分散液（２）を用いた以外は実施例１と同様にして、評価用塗料を得た。

【０１５２】

＜実施例４＞

微細繊維状セルロース分散液（３）を用いた以外は実施例１と同様にして、評価用塗料を得た。実施例４の繊維状セルロース含有組成物は酵素を含む。

【０１５３】

＜実施例５＞

繊維状セルロース含有組成物中の微細繊維状セルロース対トレハロースの固形分比を１００対２０（質量比）とし、塗料調製での取り量を繊維状セルロース含有組成物２４．９ｇ、イオン交換水３４．５ｇ、アクリル樹脂を３５．２ｇ、とした以外は実施例１と同様にして評価用塗料を得た。

（得られた評価用塗料の固形分比はアクリル樹脂：７８、硬化剤：２２、微細繊維状セルロース：０．５、トレハロース：０．１（質量比）である。）

【０１５４】

＜実施例６＞

繊維状セルロース含有組成物中の微細繊維状セルロース対トレハロースの固形分比を１００対１６０（質量比）とし、塗料調製での取り量を水分散体２４．７ｇ、イオン交換水３５ｇ、アクリル樹脂を３４．９ｇ、硬化剤を５．４ｇとした以外は実施例１と同様にして評価用塗料を得た。

（得られた評価用塗量の固形分比はアクリル樹脂：７８、硬化剤：２２、微細繊維状セルロース：０．５、トレハロース：０．８（質量比）である。）

【０１５５】

＜実施例７＞

トレハロースの代わりに尿素（和光純薬工業社製）の２質量％水溶液を用いた以外は実施例５と同様にして、評価用塗料を得た。

（（得られた評価用塗料の固形分比はアクリル樹脂：７８、硬化剤：２２、微細繊維状セルロース：０．５、尿素：０．１（質量比）である。）

【０１５６】

＜実施例８＞

トレハロースの代わりに尿素（和光純薬工業社製）の２質量％水溶液を用いた以外は実施例６と同様にして、評価用塗料を得た。

（得られた評価用塗量の固形分比はアクリル樹脂：７８、硬化剤：２２、微細繊維状セルロース：０．５、尿素：０．８（質量比）である。）

【０１５７】

＜比較例１＞

固形分濃度が０．４質量％の微細繊維状セルロース分散液（１）２４．９ｇをビーカーに取り、イオン交換水３４．４ｇ、アクリル樹脂３５．２ｇ、硬化剤５.５ｇの順に添加した。添加はＴ．Ｋ．ホモディスパー（特殊機化工業製）で１５００ｒｐｍにて撹拌しながら行ない、全て添加後、さらに５分間撹拌を行なった後、脱泡装置（シンキー社製、自転・公転ミキサーＡＲ－２５０）にて脱泡処理を行なった。

このようにして、固形分比アクリル樹脂：７８、硬化剤：２２、微細繊維状セルロース：０．５（質量比）の評価用塗料を得た。

【０１５８】

＜比較例２＞

微細繊維状セルロース分散液Ａを用いた以外は比較例１と同様にして、評価用塗料を得た。

【０１５９】

＜参考例＞

微細繊維状セルロース分散液を添加せず、塗料調製での取り量をアクリル樹脂３５．２ｇ、イオン交換水３４．４ｇ、硬化剤５．５ｇとし、またこの順で添加した以外は実施例１と同様にして、評価用塗料を得た。

（得られた評価用塗量の固形分比はアクリル樹脂：７８、硬化剤：２２（質量比）である。）。

【０１６０】
上記で調製した各塗料及びその硬化塗膜について、物性を評価した。評価結果を下記の表２に示す。各評価項目の測定条件等は後述する。
【０１６１】

【表２】

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	実施例７	実施例８	比較例１	比較例２	参考例
組成物*1	分散液*2	(1)	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	A	-
	特定成分	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	尿素	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	ﾄﾚﾊﾛｰｽ	尿素	尿素	なし	なし	-
粘度(0.4%CNF)	[mPa･s]	13840	23000	6800	5600	14400	13600	22000	23480	22400	20400	-
塗料配合比[質量部]	CNF	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
	特定成分	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.8	0.1	0.8	-	-	-
	主剤*3	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硬化剤	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
塗工性評価	[個/mm^2]*4	0 ○	0 ○	0 ○	0 ○	0 ○	0 ○	0 ○	0 ○	4.2 ×	7.6 ×	0 ○
塗膜の特性												
表面粗さ(Ra)	[μm]	0.06	0.09	0.10	0.02	0.08	0.07	0.09	0.07	0.26	0.31	0.01
ﾔﾝｸﾞ率	[GPa]	1.2	1.0	0.7	1.0	1.2	1.0	1.1	1.0	1.0	0.9	0.6
強度の評価		○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	-

＊１：　繊維状セルロース含有組成物

＊２：　微細繊維状セルロース分散液

＊３：　アクリル樹脂

＊４：　５μｍ以上の大きさの凝集物の数（２０箇所の平均）

【０１６２】

10　20　30　40　50

上記の結果から、本発明の繊維状セルロース含有組成物は塗料としたときの塗工性に優れ（実施例１～８）、塗布後の膜の異物が少ないことが分かる。また、本発明の繊維状セルロース含有組成物を用いることで、必要により、塗膜の表面を平滑にし、実用上好適な塗膜のヤング率と強度とを実現しうることが分かる。これに対し、本発明に係る特定成分を含まない繊維状セルロース含有組成物（比較例１及び２）では、塗工性が劣り、また塗膜表面が粗くなってしまった。

【０１６３】

（外観評価用塗膜作成）

得られた塗料を用い、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ社製、品名：ルミラーＴ６０、厚み７５μm）を基材とし、アプリケーターを用いて乾燥後の塗膜厚みが３０μmとなるよう室温で塗工した。塗工後すぐに温度８０℃の乾燥機で３０分間加熱してＰＥＴフィルムを基材とした硬化塗膜の塗工物を得た。なお、塗膜の厚みは、触針式厚さ計（マール社製、ミリトロン１２０２Ｄ）で測定し、２０点の算術平均値を採用した。その他の測定条件、算出方法等の詳細は、ＪＩＳＰ８１１８：２０１４に準拠した。

【０１６４】

（表面粗さ）

光干渉式非接触表面形状測定器（菱化システム社製、非接触表面・層断面形状測定システムＶｅｒｔＳｃａｎ２．０、型式：Ｒ５５００ＧＭＬ）を用い、×１０対物レンズで測定範囲４７０．９２μm×３５３．１６μmの算術平均粗さ（Ｒａ）を測定した。測定は１水準につき５回行い、その平均値から算術平均粗さを求めた。算術平均粗さ（Ｒａ）の定義、測定条件、算出方法等の詳細は、ＪＩＳＢ０６０１：２０１３に準拠した。

【０１６５】

（塗工性の評価）

光学顕微鏡（ニコン社製）を用いてＰＥＴフィルムを基材とした塗工物の観察を行い、１mm^2中における５μm以上の大きさの凝集物数Ｎ（個／mm^2）を２０箇所で確認し、その算術平均値（Ｎ／２０）を求めた。測定は１水準につき５回行いその平均値を採用した。その数値（個／mm^2）を表に示すとともに、結果を次のように区別した評価した。

サイズ５μm以上の粒が３個／mm^2以上あり：×

サイズ５μm以上の粒が３個／mm^2未満あり又はなし：○

なお、粒子の大きさは円相当径とし、測定条件、算出方法等の詳細は、ＪＩＳＺ８８２７－１：２００８に準拠した。

【０１６６】

（強度及びヤング率の評価用塗膜作成）

基材にＰＰ（ポリプロピレン）フィルム（東レ社製、品名：トレファンＢＯ、厚み６０μm）を用いた以外は「外観評価用塗膜作成」で作成した試験片と同様に作成した。

作製した塗膜はＰＰフィルムからはがし、強度及びヤング率評価用の試料とした。

【０１６７】

（塗膜のヤング率）

試験片の長さ８０mm、チャック間距離を５０mmとした以外はＪＩＳ　Ｐ　８１１３：２００６に準拠し、引張試験機テンシロン（エー・アンド・デイ社製）を用いてヤング率を算出した。なお、ヤング率を測定する際には、２３℃、相対湿度５０％で２４時間調湿したものを試験片として用いた。測定は１水準につき５回行い、その平均値を採用した。

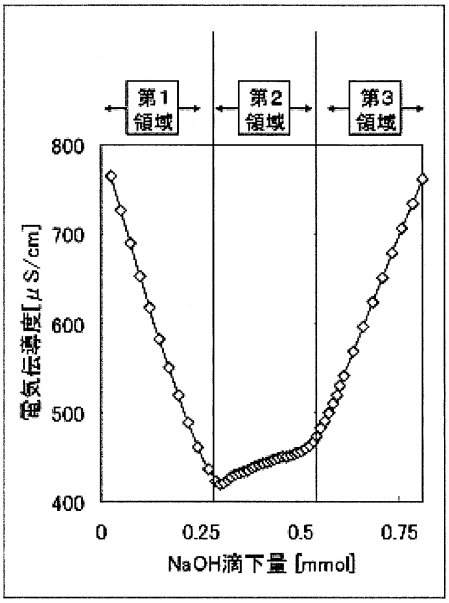
【０１６８】

（塗膜の強度）

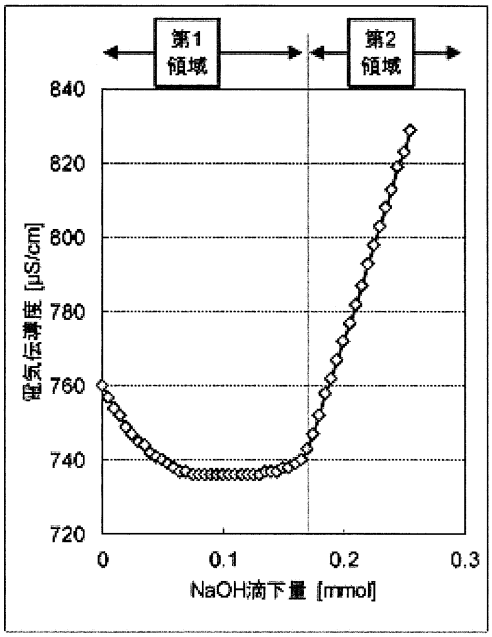
参考例の繊維状セルロース含有組成物を用いて作成した塗膜の強度（引張強さ）をベース強度とした。このときの試験機、試験条件及び準拠規格は上記ヤング率の測定と同じとした。実施例及び比較例の各試験片について同様に試験を行い、ベース強度から２０％以上強度（引張強さ）が高まったものを「○」とした。１０％以上２０％未満のものを「△」、１０％未満のものを「×」とした。測定は１水準につき５回行い、その平均値を採用

した。

【図１】


第1
領域
第2
領域
第3
領域
800
700
600
500
400
電気伝導度[μS/cm]
0
0.25
0.5
0.75
NaOH滴下量 [mmol]

【図２】


第1
領域
第2
領域
840
820
800
780
760
740
720
電気伝導度 [μS/cm]
0
0.1
0.2
0.3
NaOH滴下量 [mmol]

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｃ０８Ｂ 15/08 (2006.01) Ｃ０８Ｂ 15/08

(72)発明者 伏見 速雄
東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内
(72)発明者 田中 瑛大
東京都中央区銀座四丁目７番５号 王子ホールディングス株式会社内

審査官 辰己 雅夫

(56)参考文献 国際公開第２０１７／１４１８００（WO，Ａ１）
特開２０１７－０３６２１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－００８８５７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／１５１０１８（WO，Ａ１）
特開２００８－０７５２１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｋ ３／００－１３／０８