(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1月19日(19.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/286757 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 201/08 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01) *C09J 177/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/027362

(22) 国際出願日： 2022年7月12日(12.07.2022)

(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 2021-116185 2021年7月14日(14.07.2021) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社 (**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1050003 東京都港区西新橋１丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平 川 真 (**HIRAKAWA, Makoto**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 安藤 勝 (**ANDOU, Masaru**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 松木 詩路士 (**MATSUKI, Shiroshi**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (**INABA, Yoshiyuki** et al.); 〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 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, 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, 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, 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, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/286757 A1

(54) **Title:** ADHESIVE AGENT COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ARTICLE

(54) 発明の名称： 接着剤組成物及びその製造方法、並びに、物品

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing an adhesive agent composition having excellent nanocellulose dispersing ability. Said problem can be solved by an adhesive agent composition containing nanocellulose and a resin that includes a carboxy group.

(57) 要約：本発明は、ナノセルロースの分散性に優れた接着剤組成物の提供を課題とする。前記課題は、カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む、接着剤組成物により達成できる。

明　細　書

発明の名称 ： 接着剤組成物及びその製造方法、並びに、物品

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物及びその製造方法、並びに、物品に関する。

背景技術

[0002] 各種セルロース系原料を微細化することにより得られる、セルロースナノファイバー等のナノセルロースを、例えば石油等に由来する材料に替えて使用することが検討されている。また、ナノセルロースは、軽量で且つ強度を有することから機能性材料として着目されている。例えば、接着剤にナノセルロースを使用することが知られている。

[0003] 例えば、特許文献１には、非水溶性樹脂と、カルボキシ基等のイオン性基を含む微細セルロース繊維及び／又は当該微細セルロース繊維に修飾基が結合してなる微細セルロース繊維複合体とを含有する接着組成物が開示されている。この接着組成物は、接着性に優れるとされている。

[0004] 特許文献２には、荷崩れ防止を目的とする接着剤組成物が開示されている。このような接着剤組成物には、外部からの振動や傾きを抑えるための大きなせん断力と、使用後に容易に剥離されるための小さな剥離強度との両立が求められる。特許文献２の接着剤組成物は、セルロースナノファイバーを含有し、これによりせん断接着力と剥離強度の比の値を増大できるとされている。

[0005] 特許文献３には、容器のラベル等を剥離しやすい、セルロースナノファイバーを含有することを特徴とする易剥離性接着剤組成物が開示されている。

[0006] 特許文献４には、セルロースナノファイバー、エポキシ樹脂、及び、硬化剤を含む軟質エポキシ樹脂組成物であって、当該軟質エポキシ樹脂組成物の硬化物の引張強さが１ＭＰａ以上であり、破断時伸びが１０％以上である、軟質エポキシ樹脂組成物が開示されている。この軟質エポキシ樹脂組成物は、建築用補修材に使用することを目的とする。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１９－０９４３８８号公報

特許文献2：特開２０２０－１５２８２９号公報

特許文献3：特開２０１７－０２５１３０号公報

特許文献4：特開２０１８－０７０８５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のとおり、接着剤にナノセルロースを配合することにより、様々な機能が発揮される。しかしながら、接着剤における主な構成成分である樹脂にナノセルロースを配合すると、接着剤中にナノセルロースが均一に分散せず、ナノセルロースによる機能付与が不十分となるという問題がある。

[0009] 本発明は、ナノセルロースの分散性に優れた接着剤組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは鋭意検討した結果、カルボキシ基を含有する樹脂とナノセルロースとを含む接着剤組成物はナノセルロースの分散性に優れることを見いだし、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち本発明は以下のとおりである。

［１］

カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む、接着剤組成物。

［２］

カルボキシ基に対して反応性の官能基を有する樹脂をさらに含む、［１］に記載の接着剤組成物。

［３］

前記カルボキシ基を含有する樹脂の酸価が、０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２

０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、［１］又は［２］に記載の接着剤組成物。

［４］

前記カルボキシ基を含有する樹脂が、カルボキシ基を含有するナイロン樹脂を含む、［１］～［３］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［５］

前記カルボキシ基に対して反応性の官能基を有する樹脂が、エポキシ樹脂を含み、

前記エポキシ樹脂が、一分子中に３個以上のエポキシ基を有する、［２］～［４］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［６］

前記ナノセルロースが、カルボキシ基を含有する、［１］～［５］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［７］

前記ナノセルロースのカルボキシ基の含有量が、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以上２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である、［６］に記載の接着剤組成物。

［８］

前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない、［１］～［７］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［９］

前記ナノセルロースの平均繊維長が、５０ｎｍ以上７００ｎｍ以下である、［１］～［８］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［１０］

溶剤をさらに含む、［１］～［９］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［１１］

前記カルボキシ基を含有する樹脂が、前記溶剤に可溶性である、［１０］に記載の接着剤組成物。

［１２］

前記溶剤が、アルコール系溶剤を含む、［１０］又は［１１］に記載の接着剤組成物。

［１３］

前記カルボキシ基を含有する樹脂の含有量が、前記接着剤組成物に含まれる樹脂の合計質量を基準として、５０～９８質量％である、［１］～［１２］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［１４］

前記カルボキシ基を含有する樹脂の、前記ナノセルロースに対する質量比が、０．１～１５である、［１］～［１３］のいずれかに記載の接着剤組成物。

［１５］

カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む、接着剤組成物の製造方法であって、

酸化セルロースと、前記接着剤組成物の前記ナノセルロース以外の材料と、を含む混合物を撹拌することにより、前記酸化セルロースに由来する前記ナノセルロースを含む前記接着剤組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない、製造方法。

［１６］

カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む、接着剤組成物の製造方法であって、

酸化セルロースを撹拌し、連続して前記接着剤組成物の前記ナノセルロース以外の材料と混合することにより、前記酸化セルロースに由来する前記ナノセルロースを含む前記接着剤組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない、製造方法。

［１７］

［１］～［１４］のいずれかに記載の接着剤組成物の硬化物を備える、物

品。

［１８］

ボンディングフィルム、積層体、フレキシブル銅張積層板、フレキシブルフラットケーブル、及び、電磁波シールドフィルムからなる群より選択される、［１７］に記載の物品。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ナノセルロースの分散性に優れる接着剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものでなく、要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0014] ＜接着剤組成物＞

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物は、カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む。

[0015] 接着剤組成物においてナノセルロースの分散性が向上する理由としては、カルボキシ基を含有する樹脂とナノセルロースとが親和性に優れ、カルボキシ基を含有する樹脂にナノセルロースが分散しやすいことが想定される。ただし、本発明は、前記想定理由によって何ら限定されるものではない。

[0016] （カルボキシ基を含有する樹脂）

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物は、カルボキシ基を含有する樹脂を含む。本明細書において「カルボキシ基を含有する樹脂」とは、その分子中にカルボキシ基が結合している樹脂である。カルボキシ基は、遊離酸の形態であってもよい、塩の形態であってもよい。また、カルボキシ基は、酸無水物の形態であってもよい。したがって、カルボキシ基には、遊離酸の形態、塩の形態、酸無水物の形態が包含される。カルボキシ基の結合位置は特に限定されず、樹脂を構成する主鎖に結合していてもよいし、側鎖に結合していてもよい。

[0017] カルボキシ基を含有する樹脂としては、例えば、カルボキシ基を含有するナイロン樹脂、カルボキシ基を含有するポリエステル樹脂、カルボキシ基を含有するアクリル樹脂、カルボキシ基を含有するポリオレフィン樹脂、カルボキシ基を含有するポリスチレン樹脂、カルボキシ基を含有するポリイミド樹脂、カルボキシ基を含有するマレイミド樹脂、カルボキシ基を含有するエポキシ樹脂等を挙げることができる。カルボキシ基を含有する樹脂は、カルボキシ基を含有しない樹脂に後発的にカルボキシ基を導入したものであってもよい。カルボキシ基を含有する樹脂は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。特に限定するものではないが、ナノセルロースの分散性をさらに向上させる観点から、カルボキシ基を含有するナイロン樹脂を使用することが好ましい。なお、本明細書において「ナイロン樹脂」は、ポリアミド樹脂と同義である。

[0018] ナイロン樹脂の製造方法は特に限定されず、例えば、特許第５４２８３０６号に記載のように、ジカルボン酸とジアミンとの脱水縮合反応、アミノカルボン酸の自己縮合、アミノカルボン酸の分子内環状化合物の開環重合、これらの複合反応等が挙げられる。

[0019] ナイロン樹脂を構成するジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、５－スルホイソフタル酸ナトリウム等が挙げられる。特に限定するものではないが、溶剤への溶解性を確保する観点から、アゼライン酸及び／又はドデカン二酸を使用することが好ましい。

[0020] ナイロン樹脂を構成するジアミンとしては、例えば、ピペラジン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、ｐ－ジアミノメチルシクロヘキサン、ビス（ｐ－アミノシクロヘキシル）メタン、ｍ－キシレンジアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。特に限定するものではないが、接着力を向上させる観点から、ピペラジンを使用することが好ましい。

[0021] ナイロン樹脂を構成するアミノカルボン酸としては、例えば、１１－アミ

ノウンデカン酸、１２－アミノドデカン酸、４－アミノメチル安息香酸、４－アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸等が挙げられる。

[0022] ナイロン樹脂を構成するアミノカルボン酸の分子内環状化合物としては、例えば、β－ラクタム、ε－カプロラクタム、ラウリンラクタム、α－ピロリドン、α－ピペリドン等が挙げられる。

[0023] カルボキシ基を含有する樹脂は、所定の酸価を有していることが好ましい。前記酸価の範囲としては、例えば、０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、４ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下等を挙げることができる。酸価の調節方法としては、例えば、樹脂の合成条件やモノマー比率を制御して、主鎖末端や主鎖中のカルボキシ基量を調整する方法、変性や共重合等によりカルボキシ基又はカルボン酸無水物構造を樹脂に導入する方法が挙げられる。具体的には、不飽和カルボン酸又はその無水物を共重合する方法、樹脂をカルボン酸無水物により変性する方法等が挙げられる。より具体的には、例えば、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂に、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト重合させる方法、ジアミンに対して二塩基酸を過剰に反応させて、酸末端を形成する方法、ポリアミド樹脂にカルボン酸無水物を反応させる方法、原料のカルボン酸成分として、無水ピロメリット酸等の２以上のカルボン酸無水物構造を有する化合物を用いる方法等が挙げられる。

本明細書において「酸価」とは、カルボキシ基を含有する樹脂１ｇ中に存在する酸を中和するのに要するＫＯＨのｍｇ数を意味する。酸価は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0024] カルボキシ基を含有する樹脂は、所定のアミン価を有していることが好ましい。前記アミン価の範囲としては、例えば、１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、２ｍｇＫＯＨ／ｇ以上９ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上６ｍｇＫＯＨ／ｇ以下等を挙げることができる。アミン価の調節方法としては、例えば、樹脂の合成条件やモノマー比率を制御して、主鎖

末端や主鎖中のアミノ基量を調整する方法、変性や共重合等によりアミノ基を樹脂に導入する方法が挙げられる。

本明細書において「アミン価」とは、カルボキシ基を含有する樹脂１ｇ中に存在するアミンを中和するのに要する塩酸に当量のＫＯＨのｍｇ数を意味する。アミン価は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0025] 一例として、カルボキシ基を含有する樹脂がナイロン樹脂であり、かつ、接着剤組成物がエポキシ樹脂をさらに含む場合、酸価を一定値以下（アミン価を一定値以上）とすることにより、ナイロン樹脂のアミノ基とエポキシ樹脂のエポキシ基との反応を促進させ、十分に硬化させることができる。また、酸価を一定値以上（アミン価を一定値以下）とすることにより、過度の反応促進を抑え、保存安定性を向上させることができる。

[0026] カルボキシ基を含有する樹脂は、接着剤組成物に含まれる又は添加される溶剤に可溶性であることが好ましい。カルボキシ基を含有する樹脂が溶剤に可溶性であることにより、ナノセルロースを溶剤中で分散させることができ、より良好な分散性を得やすくなる。

本明細書において「溶剤に可溶性」とは、２５℃の溶剤１００ｍｌに溶解する、カルボキシ基を含有する樹脂の量が５ｇ以上であることを意味する。

[0027]（ナノセルロース）

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物は、ナノセルロースを含む。本明細書において「ナノセルロース」とは、ナノ化しているセルロースを意味する。ナノセルロースは、ナノ化処理によって得られたものでもよいし、もともとナノ形態のものでもよい。ナノセルロースとしては、例えば、微細セルロース繊維（セルロースナノファイバー（ＣＮＦ）とも称される。）、セルロースナノクリスタル等が挙げられる。

[0028] 本明細書において「酸化セルロース」とは、セルロース系原料の酸化物であって、解繊処理（ナノ化処理）前のものを意味する。

[0029] ナノセルロースは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まないことが好ましい。

セルロース系原料の酸化に次亜塩素酸又はその塩を使用し、ＴＥＭＰＯ等のＮ－オキシル化合物を使用しないことによって、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まないナノセルロースとすることができる。このようなナノセルロースは、Ｎ－オキシル化合物による環境や人体への影響が十分に低減されており安全性が高い。

[0030] ［ナノセルロースのＮ－オキシル化合物］

本明細書において、ナノセルロースが「Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない」とは、酸化セルロースを製造する際にＮ－オキシル化合物を用いていないか、ナノセルロース中にＮ－オキシル化合物を全く含まないか、又はＮ－オキシル化合物由来の窒素量がナノセルロースの総量に対して、２．０質量ｐｐｍ以下であることを意味し、好ましくは１．０質量ｐｐｍ以下である。また、Ｎ－オキシル化合物由来の窒素量が、セルロース系原料からの増加分として、好ましくは２．０質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１．０質量ｐｐｍ以下である場合も、「Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない」ことを意味する。

[0031] ［Ｎ－オキシル化合物の測定方法］

Ｎ－オキシル化合物由来の窒素量は、公知の手段で測定することができる。公知の手段としては、微量全窒素分析装置を用いる方法が挙げられる。具体的には、ナノセルロース中のＮ－オキシル化合物由来の窒素成分を、微量全窒素分析装置（例えば、日東精工アナリテック（株）製、装置名：ＴＮ-２１００Ｈ）を用いて窒素量として測定することができる。

[0032] ［ナノセルロースのカルボキシ基］

ナノセルロースは、カルボキシ基を含むことが好ましい。ナノセルロースのカルボキシ基はＨ型（－ＣＯＯＨ）であってもよく、塩型（$-COO^{-}X^{+}$：X^{+}は塩型を形成するカチオンである）であってもよく、カルボキシ基を他の化合物と反応させて共有結合を形成し修飾された態様であってもよい。塩の種類は、特に制限されないが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩及びバリウム塩等のアルカリ土類金属塩；

マグネシウム塩、アルミニウム塩等のその他の金属塩；アンモニウム塩及び有機アミン塩等が挙げられる。上記他の化合物としては、第一級、第二級、及び第三級のいずれかのアミンを好適に挙げることができる。

[0033] ナノセルロースのカルボキシ基量は、０．２０～２．０ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましい。ナノセルロースのカルボキシ基量は、その解繊前の酸化セルロースのカルボキシ基量と同等である。

カルボキシ基量が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ以上であると、酸化セルロースに十分な易解繊性を付与することができる。これにより、温和な条件によって解繊処理を行った場合にも、分散安定化された接着剤組成物を得ることができる。

カルボキシ基量が２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下であると、解繊処理時に酸化セルロースが過度に分解することを抑制でき、粒子状のセルロースの比率が少なく品質が均一なナノセルロースを得ることができる。

こうした観点から、ナノセルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは０．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、更に好ましくは０．３５ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、より更に好ましくは０．４０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、更により好ましくは０．４２ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、一層好ましくは０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、より一層好ましくは０．５０ｍｍｏｌ／ｇ超過であり、さらに一層好ましくは０．５５ｍｍｏｌ／ｇ以上である。カルボキシ基量の上限については、２．０ｍｍｏｌ／ｇ未満であってもよく、１．５ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、１．２ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、１．０ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよく、０．９ｍｍｏｌ／ｇ以下であってもよい。カルボキシ基量の好ましい範囲は、既述の上限及び下限を適宜組み合わせることにより定めることができる。ナノセルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは０．３０ｍｍｏｌ／ｇ以上２．０ｍｍｏｌ／ｇ未満であり、更に好ましくは０．３５～２．０ｍｍｏｌ／ｇであり、より更に好ましくは０．３５～１．５ｍｍｏｌ／ｇであり、更により好ましくは０．４０～１．５ｍｍｏｌ／ｇであり、一層好ましくは０．５０～１．２ｍｍｏｌ／ｇであ

り、より一層好ましくは０．５０超過～１．２ｍｍｏｌ／ｇであり、さらに一層好ましくは０．５５～１．０ｍｍｏｌ／ｇである。

[0034] ナノセルロースは、１本単位の繊維の集合体である。接着剤組成物が、カルボキシ基を含有するナノセルロースを含む場合、カルボキシ基を含有するナノセルロースを少なくとも１本含んでいればよく、カルボキシ基を含有するナノセルロースが主成分であることが好ましい。

ここで、カルボキシ基を含有するナノセルロースが主成分であるとは、ナノセルロース全量に占めるカルボキシ基を含有するナノセルロースの割合が５０質量％超であることを意味し、好ましくは７０質量％超であり、より好ましくは８０質量％超過である。上記割合の上限は好ましくは１００質量％であるが、９８質量％であってもよく、９５質量％であってもよい。

[0035] ［カルボキシ基量の測定方法］

カルボキシ基量（ｍｍｏｌ／ｇ）は、ナノセルロース又は酸化セルロースを水と混合した水溶液に０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５にした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、ｐＨが１１．０になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ａ）から下記式を用いて算出した値である。詳細は、実施例に記載のとおりである。カルボキシ基量は、セルロース系原料の酸化反応の反応時間、反応温度、反応液のｐＨ等を変更することにより調整することができる。

カルボキシ基量＝ａ（ｍｌ）×０．０５／酸化セルロース又はナノセルロース質量（ｇ）

[0036] ［ナノセルロースの平均繊維長及び平均繊維幅］

ナノセルロースの平均繊維長は、好ましくは５０～２０００ｎｍであり、より好ましくは１００～１０００ｎｍであり、更に好ましくは１００～７００ｎｍであり、より更に好ましくは１００～５００ｎｍであり、更により好ましくは１００～４００ｎｍである。平均繊維長が前記範囲内であることにより、粘度の上昇が抑制され、分散安定化した接着剤組成物を得ることがで

きる。

[0037] ナノセルロースの平均繊維幅は、好ましくは１～２００ｎｍであり、より好ましくは１～１５ｎｍであり、より好ましくは１～１０ｎｍであり、更に好ましくは１～５ｎｍである。平均繊維幅の下限を２．０ｎｍ又は２．５ｎｍとしてもよい。平均繊維幅が前記範囲内であることにより、粘度の上昇が抑制され、分散安定化した接着剤組成物を得ることができる。

[0038] ［平均繊維長及び平均繊維幅の測定方法］

平均繊維幅及び平均繊維長は、ナノセルロースの濃度が概ね１～１０ｐｐｍとなるようにナノセルロースと水とを混合し、十分に希釈したセルロース水分散体をマイカ基材上で自然乾燥させ、走査型プローブ顕微鏡を用いてナノセルロースの形状観察を行い、得られた像より任意の本数の繊維を無作為に選択し、形状像の断面高さ＝繊維幅とし、周囲長÷２＝繊維長とすることにより算出した値である。

このような平均繊維幅及び平均繊維長の算出には、画像処理のソフトウェアを用いることができる。このとき画像処理の条件は任意であるが、条件によって同一画像であっても算出される値に差が生じる場合がある。条件による値の差の範囲は、平均繊維長については±１００ｎｍの範囲内であることが好ましい。条件による値の差の範囲は、平均繊維幅については±１０ｎｍの範囲内であることが好ましい。より詳細な測定方法は、実施例に記載のとおりである。

[0039] ［ナノセルロースのアスペクト比］

ナノセルロースのアスペクト比（平均繊維長／平均繊維幅）は、好ましくは２０以上２００以下である。

アスペクト比が２００以下であることにより、ナノセルロースの分散性をさらに向上させることができる。この観点から、アスペクト比は、より好ましくは１９０以下であり、さらに好ましくは１８０以下である。

アスペクト比が２０以上であることにより、ナノセルロースの偏在による凝集を抑制することができる。この観点から、アスペクト比は、より好まし

くは３０以上であり、さらに好ましくは４０以上である。

アスペクト比の範囲は、上記の下限及び上限を適宜組み合わせて設定することができる。

[0040] ［ナノセルロースのゼータ電位］

ナノセルロースのゼータ電位は、好ましくは－３０ｍＶ以下である。

ゼータ電位が－３０ｍＶ以下（すなわち、絶対値が３０ｍＶ以上）であると、セルロースミクロフィブリル同士の反発が十分に得られ、機械的解繊時に表面電荷密度が高いナノセルロースが生じやすくなる。これにより、ナノセルロースの分散性が向上する。

ゼータ電位の上限値は、特に制限されないが、通常－１００ｍＶ以下であればよい。ゼータ電位が－１００ｍＶ以上（すなわち、絶対値が１００ｍＶ以下）の場合には、酸化の進行に伴う繊維方向の酸化切断が抑制される傾向にあるため、均一なサイズのナノセルロースを得ることができる。

ゼータ電位は、セルロース系原料の酸化反応の反応時間、反応温度、撹拌条件等を変更することによって調整することができる。

[0041] ナノセルロースのゼータ電位は、－３５ｍＶ以下がより好ましく、－４０ｍＶ以下がさらに好ましく、－５０ｍＶ以下がよりさらに好ましい。

ナノセルロースのゼータ電位は、－９０ｍＶ以上が好ましく、－８５ｍＶ以上がより好ましく、－８０ｍＶ以上がさらに好ましく、－７７ｍＶ以上がよりさらに好ましく、－７０ｍＶ以上がさらにより好ましく、－６５ｍＶ以上が一層好ましい。

ゼータ電位の範囲は、上記の下限及び上限を適宜組み合わせて設定することができる。ゼータ電位は、好ましくは－９０ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、より好ましくは－８５ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、更に好ましくは－８０ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、更により好ましくは－７７ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、より更に好ましくは－７０ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、一層好ましくは－６５ｍＶ以上－３０ｍＶ以下であり、より一層好ましくは－６５ｍＶ以上－３５ｍＶ以下である。

[0042] ［ゼータ電位の測定方法］

ゼータ電位は、ナノセルロースと水とを混合してナノセルロースの濃度を０．１質量％としたセルロース水分散体につき、ｐＨ８．０、２０℃の条件で測定した値である。

具体的には、以下の方法に従い測定することができる。

ナノセルロースの水分散体に純水を加えて、ナノセルロースの濃度が０．１％になるように希釈する。希釈後のナノセルロースの水分散体に、０．０５ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨ８．０に調整して、大塚電子社製ゼータ電位計（ＥＬＳＺ－１０００）等のゼータ電位測定装置によりゼータ電位を２０℃で測定する。

[0043] ［ナノセルロースの光透過率］

ナノセルロースを水と混合して固形分濃度０．１質量％とした分散体における光透過率は、好ましくは９５％以上であり、より好ましくは９６％以上であり、さらに好ましくは９７％以上であり、よりさらに好ましくは９９％以上である。光透過率は、セルロース系原料の酸化反応の反応時間、反応温度、撹拌条件等を変更することによって調整することができる。

[0044] ［光透過率の測定方法］

光透過率は、ナノセルロースの水分散体を１０ｍｍ厚の石英セルに入れて、ＪＡＳＣＯ Ｖ－５５０等の分光光度計により波長６６０ｎｍで測定する。

[0045] ［ナノセルロースの重合度］

ナノセルロースの解繊前の酸化セルロースの重合度は６００以下であることが好ましい。酸化セルロースの重合度を６００以下とすることにより、解繊に要するエネルギーを小さくすることができ、また、解繊が不十分な酸化セルロースを低減することができる。酸化セルロースの重合度の下限は特に限定されないが、粒子状のセルロースの割合を低減する観点から、５０以上であることが好ましい。

[0046] 酸化セルロースの重合度は、より好ましくは５８０以下であり、さらに好ましくは５６０以下であり、よりさらに好ましくは５５０以下であり、一層

好ましくは５００以下であり、より一層好ましくは４５０以下であり、さらに一層好ましくは４００以下である。

酸化セルロースの重合度は、より好ましくは６０以上であり、さらに好ましくは７０以上であり、よりさらに好ましくは８０以上であり、一層好ましくは９０以上であり、より一層好ましくは１００以上であり、さらに一層好ましくは１１０以上であり、特に好ましくは１２０以上である。

重合度の範囲は、上記の下限及び上限を適宜組み合わせて設定することができる。酸化セルロースの重合度は、より好ましくは６０～６００であり、さらに好ましくは７０～６００であり、よりさらに好ましくは８０～６００であり、さらにより好ましくは８０～５５０であり、一層好ましくは８０～５００であり、より一層好ましくは８０～４５０であり、特に好ましくは８０～４００である。

[0047] 酸化セルロースの重合度は、酸化反応の反応時間、反応温度、ｐＨ、撹拌条件、及び次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度等を変更することにより調整することができる。

例えば、酸化反応の反応時間を長く、反応温度を高くすることにより、重合度が低下する傾向にある。また、例えば攪拌翼等を用いて反応系を十分に均一化した条件とすることにより、重合度が低下する傾向にある。

[0048] ［重合度の測定方法］

酸化セルロースの重合度は、粘度法により測定された平均重合度（粘度平均重合度）である。詳細は以下のとおりである。

ｐＨ１０に調整した水素化ホウ素ナトリウム水溶液に酸化セルロースを加え、２５℃で５時間、還元処理を行う。水素化ホウ素ナトリウム量は、酸化セルロース１ｇに対して０．１ｇとする。還元処理後、吸引ろ過にて固液分離、水洗を行い、得られた酸化セルロース繊維を凍結乾燥させる。純水１０ｍｌに乾燥させた酸化セルロース繊維０．０４ｇを加えて２分間撹拌した後、１Ｍ銅エチレンジアミン溶液１０ｍｌを加えて溶解させる。その後、キャピラリー型粘度計にて２５℃でブランク溶液の流下時間とセルロース溶液の

流下時間を測定する。ブランク溶液の流下時間（t_0）とセルロース溶液の流下時間（ｔ）、酸化セルロース繊維の濃度（ｃ［ｇ／ｍｌ］）から次式のように相対粘度（η_r）、比粘度（η_{sp}）、固有粘度（［η］）を順次求め、粘度測の式から酸化セルロースの重合度（ＤＰ）を計算する。

$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$

$\eta_{sp} = \eta_r - 1$

$[\eta] = \eta_{sp} /（100 \times c（1 + 0.28\eta_{sp}））$

$DP = 175 \times [\eta]$

[0049]（ナノセルロースの製造方法）

ナノセルロースは、市販品を用いてもよいし、製造してもよい。ナノセルロースの製造方法は、例えば、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化して酸化セルロースを得る工程Ａと、酸化セルロースを解繊する工程Ｂとを含む。

[0050]［工程Ａ：酸化セルロースの製造］

[0051] セルロース系原料は、セルロースを主体とする材料であれば特に限定されず、例えば、パルプ、天然セルロース、再生セルロース、及びセルロースを機械的処理することにより解重合した微細セルロース等が挙げられる。セルロース系原料としては、パルプを原料とする結晶セルロース等の市販品をそのまま使用することができる。その他、おからや大豆皮等、セルロース成分を多量に含む未利用バイオマスを原料としてもよい。また、使用する酸化剤を原料パルプの中に浸透しやすくする目的で、予めセルロース系原料を適度な濃度のアルカリで処理してもよい。

[0052] セルロース系原料として、セルロースの機械的処理や化学的処理で得られる微細セルロースを用いてもよい。微細セルロースとしては、粉末パルプを好適に挙げることができる。粉末パルプを使用することにより、微細化がより進行し、ナノセルロースを効率的に得られる傾向にある。また、粉末パルプの粒子径は、通常１～１０００μｍの範囲であり、好ましくは１～５００μｍの範囲であり、より好ましくは１～１００μｍの範囲である。ここでい

う粒子径とは、平均粒子径であって、測定原理としてレーザー散乱法を用い、粒度分布を体積蓄積分布として表した場合に、体積蓄積分布が５０％となるときの値を意味する。

[0053] セルロース系原料の酸化に使用される次亜塩素酸又はその塩としては、次亜塩素酸水、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、及び次亜塩素酸アンモニウム等が挙げられる。これらの中でも、取り扱いやすさの点から、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

[0054] セルロース系原料の酸化により酸化セルロースを製造する方法としては、セルロース系原料と、次亜塩素酸又はその塩を含む反応液とを混合する方法が挙げられる。反応液に含まれる溶媒は、取り扱いやすい点や副反応が生じにくい点で、水が好ましい。

[0055] 反応液における次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度は、好ましくは７～４３質量％であり、より好ましくは６～４３質量％である。反応液の有効塩素濃度を７質量％以上とすることにより、酸化セルロース中のカルボキシ基量を十分に多くでき、酸化セルロースの解繊を容易に行うことができる。反応液の有効塩素濃度を４３質量％以下とすることにより、解繊時にセルロースが過度に分解することを抑制できる。

[0056] 反応液の有効塩素濃度は、より好ましくは１４質量％以上であり、さらに好ましくは１５質量％以上であり、よりさらに好ましくは１８質量％以上であり、一層好ましくは２０質量％以上である。

反応液の有効塩素濃度は、より好ましくは４０質量％以下であり、さらに好ましくは３８質量％以下である。

反応液の有効塩素濃度の範囲は、上記の下限及び上限を適宜組み合わせて設定することができる。

当該有効塩素濃度の範囲は、好ましくは１６～４３質量％であり、より好ましくは１８～４０質量％である。

[0057] 酸化セルロースの製造コスト低減や、次亜塩素酸又はその塩の入手又は取扱い容易性といった生産性向上の観点から、有効塩素濃度を低く抑えること

が好ましい。この観点から、有効塩素濃度の上限値は、好ましくは１４質量％未満、より好ましくは１３質量％以下、さらに好ましくは１２質量％以下、よりさらに好ましくは１１質量％以下である。酸化セルロースの微細化をより円滑に進行させる観点及び生産性向上の観点から、有効塩素濃度の範囲は、好ましくは６質量％以上１４質量％未満、より好ましくは７質量％以上１４質量％未満、さらに好ましくは７質量％以上１３質量％以下、よりさらに好ましくは８質量％以上１３質量％以下の範囲である。

[0058] 次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度は、以下のように定義される。次亜塩素酸は水溶液として存在する弱酸であり、次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸の水素が他の陽イオンに置換された化合物である。例えば、次亜塩素酸塩である次亜塩素酸ナトリウムは溶媒中（好ましくは水溶液中）に存在するため、次亜塩素酸ナトリウムの濃度ではなく、溶液中の有効塩素量として濃度が測定される。ここで、次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素について、次亜塩素酸ナトリウムの分解により生成する２価の酸素原子の酸化力が１価の塩素の２原子当量に相当するため、次亜塩素酸ナトリウム（ＮａＣＩＯ）の結合塩素原子は、非結合塩素（Cl_2）の２原子と同じ酸化力を持ち、有効塩素＝２×（ＮａＣＩＯ中の塩素）となる。測定の具体的な手順としては、まず試料を精秤し、水、ヨウ化カリウム及び酢酸を加えて放置し、遊離したヨウ素についてデンプン水溶液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し有効塩素濃度を測定する。

[0059] 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化反応は、ｐＨを５．０～１５．０の範囲に調整しながら行うことが好ましい。この範囲であると、セルロース系原料の酸化反応を十分に進行させることができ、酸化セルロース中のカルボキシ基量を十分に多くすることができる。これにより、酸化セルロースの解繊を容易に行うことができる。反応系のｐＨは、より好ましくは７．０以上であり、さらに好ましくは８．０以上、よりさらに好ましくは８．５以上、さらにより好ましくは９．０以上、一層好ましくは９．５以上である。反応系のｐＨは、より好ましくは１４．５以下であり、さらに好

ましくは１４．０以下、よりさらに好ましくは１３．０以下、さらにより好ましくは１２．５以下、一層好ましくは１２．０以下、より一層好ましくは１１．５以下である。反応系のｐＨの範囲は、より好ましくは７．０～１４．０であり、さらに好ましくは８．０～１３．５であり、よりさらに好ましくは８．５～１３．０である。

[0060] セルロース系原料の酸化反応を効率良く進行させるために、酸化反応中は、セルロース系原料と次亜塩素酸ナトリウム水溶液との混合液を撹拌しながら行うことが好ましい。撹拌の方法は、特に限定されず、公知の撹拌機を使用すればよい。なお、撹拌翼付き撹拌機を用いる場合、回転速度５０～３００ｒｐｍにて撹拌を行うことが好ましい。

[0061] 酸化反応における反応温度は、好ましくは１５℃～１００℃であり、より好ましくは２０℃～９０℃である。酸化反応の反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができるが、１５分～５０時間程度が好ましい。反応系のｐＨを１０以上とする場合には、反応温度を３０℃以上及び／又は反応時間を３０分以上とすることが好ましい。

[0062] 酸化セルロースを含む分散液について、分散媒の交換を行ってもよい。交換後の分散媒は、続いて得られるナノセルロースの分散性をさらに向上させる観点から、アルコール系分散媒であることが好ましい。アルコール系分散媒としては、下記＜溶剤＞欄に記載したアルコール系溶剤を挙げることができる。特に限定するものではないが、アルコール系分散媒はメタノールであることが好ましい。分散媒を交換する方法としては、例えば、分散液を遠心分離及びデカンテーションした後に、所望の分散媒を添加すること等が挙げられる。

[0063] 酸化セルロースは、セルロースを構成するグルコピラノース環の水酸基のうち少なくとも２個が酸化された構造を有することが好ましく、グルコピラノース環の第２位及び第３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より好ましい。また、本ナノセルロースにおけるグルコピラノース環の第６位の水酸基は酸化されず、水酸基のままであることが

好ましい。なお、酸化セルロースが有するグルコピラノース環におけるカルボキシ基の位置は、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにより解析することができる。

[0064] レーヨンはセルロースと同一の化学構造を持ち、その酸化物（酸化レーヨン）は水溶性である。酸化レーヨンを重水に溶かして溶液一次元^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を行うことで１６５～１８５ｐｐｍにカルボキシ基に帰属される炭素のピークが観察される。本発明で用いる、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化して得られた酸化セルロースあるいはナノセルロースの一態様では、このケミカルシフト範囲に２本のシグナルが出現する。さらに、溶液二次元ＮＭＲ測定によって、カルボキシ基は２位と３位に導入されたものと決定することができる。

[0065] セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化して得られる酸化セルロースあるいはナノセルロースの固体^{13}Ｃ－ＮＭＲでは、カルボキシ基の導入量が多い場合は１６５～１８５ｐｐｍに２本のシグナルが出現し、カルボキシ基導入量が少ない場合には非常にブロードなシグナルが出現しうる。酸化レーヨンの結果からわかるように、２位と３位に導入されたカルボキシ基炭素のシグナルは近接しており、分解能の低い固体^{13}Ｃ－ＮＭＲでは２本のシグナルの分離が不十分となる。よって、カルボキシ基導入量が少ない場合にはブロードなシグナルとして観察される。つまり、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルでは、１６５～１８５ｐｐｍに出現するピークの広がりを評価することで２位と３位にカルボキシ基が導入されていることを確認できる。

すなわち、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおける１６５ｐｐｍ～１８５ｐｐｍの範囲のピークにベースラインを引いて、全体の面積値を求めた後、ピークトップで面積値を垂直分割して得られる２つのピーク面積値の比率（大きな面積値／小さな面積値）を求め、該ピーク面積値の比率が１．２以上であればブロードなピークであるといえる。

また、上記ブロードなピークの有無は、１６５ｐｐｍ～１８５ｐｐｍの範囲のベースラインの長さＬと、上記ピークトップからベースラインへの垂線

の長さＬ’との比によって判断することができる。すなわち、比Ｌ’／Ｌが０．１以上であれば、ブロードなピークが存在すると判断できる。上記比Ｌ’／Ｌは、０．２以上であってもよく、０．３以上であってもよく、０．４以上であってもよく、０．５以上であってもよい。比Ｌ’／Ｌの上限値は特に制限されないが、通常３．０以下あればよく、２．０以下であってもよく、１．０以下であってもよい。

また、本ナノセルロースの上述したグルコピラノース環の構造は、Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 48, 17800-17806に記載の方法に準じて解析することにより決定することもできる。

[0066] ［工程Ｂ：解繊処理］

工程Ａで得られた酸化セルロースを、解繊してナノ化することにより、ナノセルロースとすることができる。解繊方法としては、例えば、マグネチックスターラー等を用いた弱い撹拌、機械的解繊等が挙げられる。特に限定するものではないが、短時間で十分に解繊する観点から、機械的解繊が好ましい。

[0067] 機械的解繊の方法としては、例えば、スクリュー型ミキサー、パドルミキサー、ディスパー型ミキサー、タービン型ミキサー、高速回転下でのホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、二重円筒型ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、水流対抗衝突型分散機、ビーター、ディスク型リファイナー、コニカル型リファイナー、ダブルディスク型リファイナー、グラインダー、一軸又は多軸混錬機、自転公転撹拌機、振動型撹拌機等の各種混合・撹拌装置による方法が挙げられる。これらの装置は単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0068] より解繊を進行させる観点から、超高圧ホモジナイザーを使用することが好ましい。解繊処理時の圧力は、好ましくは１００ＭＰａ以上であり、より好ましくは１２０ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１５０ＭＰａ以上である。解繊処理回数は特に限定されないが、解繊を十分に進行させる観点から、好ましくは２回以上、より好ましくは３回以上である。

[0069] 工程Ａで得られた酸化セルロースは、自転公転撹拌機及び振動型撹拌機等による温和な撹拌によっても十分に解繊できる。振動型撹拌機としては、例えば、ボルテックスミキサー（タッチミキサー）が挙げられる。

[0070] 酸化セルロースの解繊は、分散媒中で実施することが好ましい。分散媒は、ナノセルロースの分散性をさらに向上させる観点から、アルコール系分散媒であることが好ましい。アルコール系分散媒としては、下記＜溶剤＞欄に記載したアルコール系溶剤を挙げることができる。特に限定するものではないが、アルコール系分散媒はメタノールであることが好ましい。

[0071]（第２樹脂）

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物は、カルボキシ基を含有する樹脂に加えて、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有する樹脂（以下「第２樹脂」という。）を含んでいてもよい。第２樹脂としては、例えば、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するエポキシ樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するイソシアネート樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するナイロン樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するポリエステル樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するアクリル樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するポリオレフィン樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するポリスチレン樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するポリイミド樹脂、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有するマレイミド樹脂等が挙げられる。第２樹脂は、カルボキシ基に対して反応性の官能基を有していない樹脂に後発的に前記官能基を導入したものであってもよい。第２樹脂は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0072] カルボキシ基に対して反応性の官能基を有する第２樹脂が、カルボキシ基を含有する樹脂及び／又はナノセルロースと反応又は相互作用することにより、接着力や耐久性が向上し、ナノセルロースの分散性も向上する。カルボキシ基に対して反応性の官能基としては、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、β－ヒドロキシアルキルアミド基、水酸基等が

挙げられる。特に接着力を向上させる観点及びナノセルロースの分散性をさらに向上させる観点から、第２樹脂はエポキシ樹脂であることが好ましい。

[0073] 第２樹脂は、カルボキシ基を含有していないことが好ましい。具体的には、第２樹脂の酸化は０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であることが好ましい。酸価は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0074] エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル及びそのオリゴマー、オルトフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ソルビトールのポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールのポリグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類が挙げられる。

また、エポキシ樹脂として、フェノールノボラックエポキシ樹脂、ｏ－クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラックエポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂を挙げることもできる。

[0075] エポキシ樹脂は、カルボキシ基を含有する樹脂との反応性を向上させる観点から、一分子中に３個以上のエポキシ基を有することが好ましい。

[0076] （溶剤）

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤は、カルボキシ基を含有する樹脂、及び第２樹脂を溶解するものが好ましい。溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系

溶剤、芳香族系溶剤、塩素系溶剤、及びこれらの混合溶剤等が挙げられる。ナノセルロースの分散性をさらに向上させる観点から、溶剤は、少なくともアルコール系溶剤を含むことが好ましい。

[0077] 特に限定するものではないが、樹脂の溶解性を向上させる観点から、アルコール系溶剤とケトン系溶剤との混合溶剤、アルコール系溶剤とエステル系溶剤との混合溶剤、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との混合溶剤、又はアルコール系溶剤と塩素系溶剤との混合溶剤が好ましい。

アルコール系溶剤を含む混合溶剤における、アルコール系溶剤の含有量は、混合溶剤の質量を基準として、３０～８０質量％であることが好ましい。

[0078] アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ｉ－プロピルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｉ－ブチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート等が挙げられる。

芳香族系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等が挙げられる。

塩素系溶剤としては、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等が挙げられる。

[0079] 特に限定するものではないが、溶剤として、メタノール／トルエン、ｉ－プロピルアルコール／トルエン、ｉ－イソプロピルアルコール／ジクロロメタン等の混合溶剤を使用することが好ましい。

[0080] ［その他成分］

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物は、種々の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えは、カップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、充填剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、染料等が挙げられる。

[0081] カップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。

シラン系カップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトシキシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0082] （接着剤組成物）

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物は、カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含み、必要に応じて、溶剤、第２樹脂、及びその他成分を含んでいてもよい。

[0083] カルボキシ基を含有する樹脂の含有量は、接着剤組成物に含まれる樹脂の合計質量を基準として、好ましくは５０～９８質量％であり、より好ましくは７０～９６質量％であり、さらに好ましくは８０～９４質量％である。カルボキシ基を含有する樹脂の含有量を上記の範囲内とすることにより、ナノセルロースの分散性をさらに向上させることができる。

[0084] カルボキシ基を含有する樹脂の、ナノセルロースに対する質量比は、好ましくは０．１～１５であり、より好ましくは０．２～１０であり、さらに好ましくは０．３～５である。前記質量比を上記の範囲内とすることにより、ナノセルロースの分散性をさらに向上させることができる。

[0085] カルボキシ基を含有する樹脂の含有量は、接着剤組成物（溶剤を含む場合はこれを除く）の質量を基準として、好ましくは１０～９０質量％であり、より好ましくは１５～８５質量％であり、さらに好ましくは２０～８０質量％である。

[0086] ナノセルロースの含有量は、接着剤組成物（溶剤を含む場合はこれを除く）の質量を基準として、好ましくは５～９０質量％であり、より好ましくは１０～８０質量％であり、さらに好ましくは１５～７０質量％である。ナノセルロースの含有量を上記の範囲内とすることにより、ナノセルロースの分散性を更に向上させることができる。

[0087] 第２樹脂（特にエポキシ樹脂）の含有量は、カルボキシ基を含有する樹脂の含有量を基準として、好ましくは２～５０質量％であり、より好ましくは４～３０質量％であり、さらに好ましくは６～２０質量％である。

[0088] 溶剤の含有量は、接着剤組成物の質量を基準として、好ましくは３０～９０質量％であり、より好ましくは４０～８５質量％であり、さらに好ましくは５０～８０質量％である。

[0089] カップリング剤の含有量は、カルボキシ基を含有する樹脂の含有量を基準として、好ましくは０．０５～６質量％であり、より好ましくは０．１～４質量％であり、さらに好ましくは０．５～２質量％である。

[0090] ＜物品＞

本発明の一実施形態に係る物品は、接着剤組成物の硬化物を備える。接着剤組成物の詳細は、上記＜接着剤組成物＞の欄に記載したとおりである。

[0091] 物品の具体例としては、下記の物を例示することができるが、これに限定されるものではない。

（１）前記接着剤組成物からなるボンディングフィルム。

（２）前記接着剤組成物からなる接着剤層と、前記接着剤層の少なくとも一面に基材フィルムを積層した積層体。

（３）前記接着剤組成物を硬化してなる硬化層を備える積層体。

（４）銅箔と、前記接着剤組成物を硬化してなる硬化層と、基材とを備える

フレキシブル銅張積層板。

（５）銅配線と、前記接着剤組成物を硬化してなる硬化層と、被覆材とを備えるフレキシブルフラットケーブル。

（６）前記接着剤組成物からなる接着剤組成物層、前記接着剤組成物を一部硬化してなるＢステージ状の接着剤組成物層、又は前記接着剤組成物を硬化してなる硬化層を有する電磁波シールドフィルム。

[0092] ＜接着剤組成物の製造方法（１）＞

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物の製造方法は、酸化セルロースと、接着剤組成物のナノセルロース以外の材料とを含む混合物を撹拌することにより、前記酸化セルロースに由来するナノセルロースを含む接着剤組成物を得る工程を含み、前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない、製造方法である。

接着剤組成物の詳細は、上記＜接着剤組成物＞の欄に記載したとおりである。

[0093] 次亜塩素酸又はその塩を使用して酸化された酸化セルロースは、その他材料と共に撹拌されることによって、解繊されてナノセルロースとなる。そのため、酸化セルロースの解繊を独立して行うことなく、その他材料と一緒に混合し撹拌することで、ナノセルロースを含む接着剤組成物を製造することができる。撹拌の方法としては、例えば、上記［工程Ｂ：解繊処理］の欄に記載した方法を挙げることができる。

[0094] ＜接着剤組成物の製造方法（２）＞

本発明の一実施形態に係る接着剤組成物の製造方法は、酸化セルロースを撹拌し、連続して接着剤組成物のナノセルロース以外の材料と混合することにより、前記酸化セルロースに由来するナノセルロースを含む接着剤組成物を得る工程を含み、前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない、製造方法である。

接着剤組成物の詳細は、上記＜接着剤組成物＞の欄に記載したとおりである。

[0095] 本明細書において「連続して」「材料と混合する」とは、撹拌による酸化セルロースの微細化と、材料との混合とを一連の行為として実施することを意味する。撹拌と混合とを一連の行為として実施する具体的な態様としては、例えば、酸化セルロースを撹拌して微細化しながら、ここに材料を添加して混合する態様（ワンポット操作）、酸化セルロースを撹拌して微細化した後、ここに材料を添加して混合する態様（ワンポット操作）、酸化セルロースを撹拌して微細化した後、これを材料に添加して混合する態様（ツーポット操作）等が挙げられる。

実施例

[0096] 以下、実施例及び比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0097] 本実施例におけるナノセルロースの物性は、以下の方法により測定した。

[0098] （ナノセルロースの平均繊維長と平均繊維幅の測定方法）

ナノセルロース分散液を純水で１０００～１０００００倍に希釈し、それをマイカ基材上で自然乾燥させ、オックスフォード・アサイラム製　走査型プローブ顕微鏡「ＭＦＰ－３Ｄ　ｉｎｆｉｎｉｔｙ」を用いて、ＡＣモードで、ナノセルロースの形状観察を行った。

繊維長については、得られた画像を画像処理ソフトウェア「ＩｍａｇｅＪ」を用いて二値化し解析を行った。繊維１００本以上について、繊維長＝「周囲長」÷２として平均繊維長を求めた。

繊維幅については、「ＭＦＰ－３Ｄ　ｉｎｆｉｎｉｔｙ」に付属されているソフトウェアを用いて解析を行った。繊維５０本以上について、形状像の断面高さ＝繊維幅として平均繊維幅を求めた。

[0099] （カルボキシ基量の測定方法）

酸化セルロース繊維の濃度を０．５質量％に調整した酸化セルロース水分散体６０ｍｌに、０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５にした後、０．０

５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、ｐＨが１１．０になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ａ）から、下記式を用いてカルボキシ基量（ｍｍｏｌ／ｇ）を算出した。

カルボキシ基量＝ａ（ｍｌ）×０．０５／酸化セルロース繊維の質量（ｇ）

[0100] ＜製造例１：ナノセルロースの製造＞

有効塩素濃度が３３質量％である次亜塩素酸ナトリウム水溶液に純水を加えて撹拌し、有効塩素濃度２１質量％液７００ｇを調製した。そこへ、３５質量％塩酸を加えて撹拌し、ｐＨ１１の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を得た。

[0101] 上記次亜塩素酸ナトリウム水溶液を新東科学社製の撹拌機（スリーワンモータ、ＢＬ６００）にて三枚後退翼型撹拌羽根を使用して２００ｒｐｍで撹拌しながら恒温水浴にて３０℃に加温した後、セルロース系原料として、ティーディーアイ社の粉末パルプ（ＶＰ－１）を５０ｇ加えた。

[0102] セルロース系原料を供給後、同じ恒温水槽で３０℃に保温しながら、４８質量％水酸化ナトリウムを添加しながら反応中のｐＨを１１に調整して、２時間、撹拌機にて同条件で撹拌を行った。

[0103] 反応終了後、遠心分離（１０００Ｇ、１０分間）及びデカンテーション、除いた液に相当する量の純水を追加して分散、を繰り返すことにより精製した酸化セルロースを回収した。カルボキシ基量を測定したところ、０．７０ｍｍｏｌ／ｇであった。その後、塩酸を加えて酸化セルロースのカルボキシ基を塩型（－ＣＯＯ$^{-}$Ｎａ$^{+}$）からプロトン型（－ＣＯＯ$^{-}$Ｈ$^{+}$）とし、ｐＨ２．５の水分散体を得た。そこへ同量のメタノールを加えて分散させ、遠心分離（１０００Ｇ、１０分間）及びデカンテーション、除いた液に相当する量のメタノールを追加して分散、を繰り返すことにより、分散媒を水からメタノールに替えた酸化セルロース（プロトン型）を回収した。

[0104] 回収した酸化セルロースの５％メタノール分散液を２０ｇ作製し、ヒール

ッシャー社製「ＵＰ－４００Ｓ」超音波ホモジナイザーにてＣＹＣＬＥ０．５、ＡＭＰＬＩＴＵＤＥ５０の条件で解繊した。

[0105] 走査型プローブ顕微鏡にて観察した結果、平均繊維長は２３０ｎｍ、平均繊維幅は４ｎｍであった。

[0106] ナノセルロース中のＮ－オキシル化合物由来の残留窒素成分は、１．０ｐｐｍ以下であった。なお、残留窒素成分は、微量全窒素分析装置（日東精工アナリテック（株）製、装置名：ＴＮ-２１００Ｈ）を用いて窒素量として測定し、原料パルプからの増加分として算出した。

[0107] なお、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は以下の方法により測定した。

（次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度の測定）

次亜塩素酸ナトリウム５水和物結晶を純水に加えた水溶液０．５８２ｇを精密に量り、純水５０ｍｌを加え、ヨウ化カリウム２ｇ及び酢酸１０ｍｌを加え、直ちに密栓して暗所に１５分間放置した。１５分間の放置後、遊離したヨウ素を０．１ｍｏｌ／Ｌチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した結果（指示薬　デンプン試液）、滴定量は３４．５５ｍｌであった。別に空試験を行い補正し、０．１ｍｏｌ／Ｌチオ硫酸ナトリウム溶液１ｍｌが３．５４５ｍｇＣｌに相当するので、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は２１質量％である。

[0108] また、得られた酸化セルロースを凍結乾燥させた後、２３℃、５０％ＲＨで２４時間以上放置した試料の固体^{13}Ｃ－ＮＭＲを測定した結果、いずれもグルコピラノース環の第２位及び第３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確認された。固体^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定条件を以下に示す。

（１）試料管：ジルコニア製管（４ｍｍ径）

（２）磁場強度：９．４Ｔ（１Ｈ共鳴周波数：４００ＭＨｚ）

（３）ＭＡＳ回転数：１５ｋＨｚ

（４）パルスシーケンス：ＣＰＭＡＳ法

（５）コンタクトタイム：３ｍｓ

（６）待ち時間：５秒

（７）積算回数：１００００～１５０００回

（８）測定装置：ＪＮＭ　ＥＣＡ－４００（日本電子社製）

また、製造例１で得られた酸化セルロースが、グルコピラノース環の第２位及び第３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は、当該酸化セルロースのモデル分子を試料とし、二次元ＮＭＲを測定した結果からも確認された。

また、第６位に係る、セルロース系原料の固体^{13}Ｃ－ＮＭＲと、酸化セルロースの固体^{13}Ｃ－ＮＭＲとのスペクトルデータの変化が見られなかったことから、第６位の水酸基は酸化されず、酸化セルロースにおいて水酸基のままであると判断した。

[0109] ＜製造例２：酸化セルロースの製造＞

酸化セルロースの解繊を実施しないこと以外は製造例１と同様にして、酸化セルロース（プロトン型）の５％メタノール分散液を製造した。

[0110] ＜実施例１～６＞

（接着剤組成物の製造）

［ナイロン樹脂の合成］

攪拌機、還流脱水装置及び蒸留管を備えたフラスコに、アゼライン酸６５質量部、ドデカン二酸１９０質量部、ピペラジン１００質量部、蒸留水１２０質量部を仕込んだ。温度を１２０℃に昇温して水を留出させた後に、２０℃／時間の割合で２４０℃にまで昇温し、３時間反応を継続して目標範囲のアミン価に達したことを確認してナイロン樹脂を得た。そのときのアミン価は４．５（ｍｇＫＯＨ／ｇ）、酸価は６．０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）であった。

[0111] なお、上記アミン価は、ナイロン樹脂３ｇを１－ブタノール２０ｍｌとトルエン２０ｍｌとの混合溶液に溶解し、京都電子工業社製自動滴定装置「ＡＴ－５１０」にビュレットとして同社製「ＡＰＢ－５１０－０１Ｂ」を接続したものを使用し、測定した。滴定試薬としては０．１ｍｏｌ／Ｌの２－プ

ロパノール性塩酸溶液を用いて電位差滴定を行い、樹脂１ｇあたりの塩酸と当量ＫＯＨのｍｇ数を算出した。

[0112] 酸価は、ナイロン樹脂１ｇをベンジルアルコール４０ｍｌに溶解し、京都電子工業社製自動滴定装置「ＡＴ－５１０」にビュレットとして同社製「ＡＰＢ－５１０－２０Ｂ」を接続したものを使用し、測定した。滴定試薬としては０．０１ｍｏｌ／Ｌのベンジルアルコール性ＫＯＨ溶液を用いて電位差滴定を行い、樹脂１ｇあたりのＫＯＨのｍｇ数を算出した。

[0113] ［接着剤組成物の調製］

上記［ナイロン樹脂の合成］で得られたナイロン樹脂；２０質量部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂（日鉄ケミカル＆マテリアル製　商品名「エポトートＹＤＣＮ－７０１」）；２質量部、及びシランカップリング剤（信越シリコーン株式会社製 商品名「ＫＢＭ－４０２」３－グリシドキシプロピルジメトキシシラン）；０．２質量部をメタノール／トルエン＝１／１（質量比）の混合溶剤７８質量部に溶解して樹脂溶液Ａを得た。

[0114] ポリウレタン樹脂（住化バイエル社製　商品名「デスモコール４００」（酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ））；２０質量部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂（日鉄ケミカル＆マテリアル製　商品名「エポトートＹＤＣＮ－７０１」）；２質量部、及びシランカップリング剤（信越シリコーン株式会社製 商品名「ＫＢＭ－４０２」３－グリシドキシプロピルジメトキシシラン）；０．２質量部をメタノール／トルエン＝１／１（質量比）の混合溶剤７８質量部に溶解して樹脂溶液Ｂを得た。

[0115] 樹脂溶液Ａ又はＢに、製造例１のナノセルロース分散液又は製造例２の酸化セルロース分散液を表１に示す組成比（質量比）で添加し、ラボ用ディスパーを用いて撹拌し、接着剤組成物を得た。

なお、実施例３及び４並びに比較例２において酸化セルロース分散液を用いたが、上記撹拌によって、製造途中の混合物中においてナノ化が進行した。

[0116] ＜分散性の評価＞

分散性は、３０ｍｌガラス製サンプル瓶に２０ｍｌの上記の攪拌直後の接着剤組成物を入れて、目視にて評価した。

評価基準は以下のとおりとした。

Ａ：１時間静置したところ、沈殿物が見られなかった。

Ｂ：１時間放置したところ、沈殿物が見られた。再度攪拌すると沈降物はなくなった。

Ｃ：１時間放置したところ、沈降物が見られた。再度攪拌しても沈降物はなくならなかった。

本評価がＣのものは均一な組成物溶液が得られないので、残りの評価は出来なかった。

[0117] ＜弾性率＞

厚み３８μｍの離型ＰＥＴフィルムを用意し、その表面に、上記接着剤組成物溶液を、乾燥後に３０μｍの厚みとなるようロール塗布し、１２０℃で２分間乾燥させた。その後、この塗工フィルムをオーブンにて１７０℃で１時間の加熱処理をした。その後、前記離型ＰＥＴフィルムを剥がして試験片Ａを作成した。

弾性率に関して、この試験片ＡをＪＩＳ　Ｋ７２４４－４に準じて動的粘弾性測定（周波数１Ｈｚ、昇温速度　２℃／分）し、引張モードにおける２０℃、８０℃、１２０℃での引張貯蔵弾性率Ｅ’（１２０℃）を測定した。

[0118] ＜ＣＴＥ（線膨張係数）＞

前記＜弾性率＞において作成した試験片Ａについて、熱機械分析装置（ＴＭＡ　Ｑ４００、ＴＡ Instruments社製）を用いて、５℃／分で－２０℃から１５０℃まで加熱して、N_2雰囲気下、引張モードでＣＴＥを測定した。なお、表１中、ＣＴＥは、０℃～４０℃のＣＴＥである。

[0119] ＜剥離強度＞

厚さ２５μｍのポリイミドフィルムを用意し、その表面に、上記接着剤組成物溶液を、乾燥後に３０μｍの厚みとなるようロール塗布し、１２０℃で２分間乾燥させた。その後、厚さ３５μｍの圧延銅箔を、上記塗工した接着

剤層の表面に面接触するように重ね合わせ、温度１２０℃、圧力０．４ＭＰａ、及び速度０．５ｍ／分の条件でラミネートを行った。次いで、この積層体（ポリイミドフィルム／接着剤層／銅箔）を温度１８０℃、及び圧力３ＭＰａの条件で３０分間加熱圧着し、フレキシブル銅張積層体Ａを得た。このフレキシブル銅張積層体Ａを切断して、所定の大きさの接着試験片を作製した。接着性を評価するために、ＪＩＳ Ｃ ６４８１「プリント配線板用銅張積層板試験方法」に準拠し、温度２３℃及び引張速度５０ｍｍ／分の条件で、各接着試験片の銅箔をポリイミドフィルムから剥がすときの１８０°剥離接着強さ（Ｎ／ｍｍ）を測定した。測定時の接着試験片の幅は１０ｍｍとした。

Ａ：１５Ｎ／ｍｍ以上

Ｂ：１０Ｎ／ｍｍ以上 １５Ｎ／ｍｍ以下

Ｃ：１０Ｎ／ｍｍ以下

[0120] [表1]

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２
樹脂溶液Ａ	20	20	20	20	20	-
樹脂溶液Ｂ	-	-	-	-	-	20
ナノセルロース分散液	4.4	8.8	-	-	-	-
酸化セルロース分散液	-	-	4.4	8.8	-	4.4
分散性	A	A	A	B	-	C
弾性率(MPa):20℃	6.8E+08	1.5E+09	1.5E+09	1.1E+09	8.0E+08	測定不可
弾性率(MPa):80℃	1.4E+07	2.5E+07	3.5E+07	9.4E+07	6.3E+06	測定不可
弾性率(MPa):120℃	2.1E+06	1.0E+07	7.8E+06	2.6E+07	6.1E+05	測定不可
CTE	130	110	110	82	160	測定不可
剥離強度	A	A	A	B	A	測定不可

請求の範囲

[請求項1] カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む、接着剤組成物。

[請求項2] カルボキシ基に対して反応性の官能基を有する樹脂をさらに含む、請求項１に記載の接着剤組成物。

[請求項3] 前記カルボキシ基を含有する樹脂の酸価が、０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、
請求項１又は２に記載の接着剤組成物。

[請求項4] 前記カルボキシ基を含有する樹脂が、カルボキシ基を含有するナイロン樹脂を含む、
請求項１～３のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項5] 前記カルボキシ基に対して反応性の官能基を有する樹脂が、エポキシ樹脂を含み、
前記エポキシ樹脂が、一分子中に３個以上のエポキシ基を有する、
請求項２～４のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項6] 前記ナノセルロースが、カルボキシ基を含有する、
請求項１～５のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項7] 前記ナノセルロースのカルボキシ基の含有量が、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以上２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下である、
請求項６に記載の接着剤組成物。

[請求項8] 前記ナノセルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない、
請求項１～７のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項9] 前記ナノセルロースの平均繊維長が、５０ｎｍ以上７００ｎｍ以下である、
請求項１～８のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項10] 溶剤をさらに含む、

請求項１～９のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項11] 前記カルボキシ基を含有する樹脂が、前記溶剤に可溶性である、請求項１０に記載の接着剤組成物。

[請求項12] 前記溶剤が、アルコール系溶剤を含む、
請求項１０又は１１に記載の接着剤組成物。

[請求項13] 前記カルボキシ基を含有する樹脂の含有量が、前記接着剤組成物に含まれる樹脂の合計質量を基準として、５０～９８質量％である、
請求項１～１２のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項14] 前記カルボキシ基を含有する樹脂の、前記ナノセルロースに対する質量比が、０．１～１５である、
請求項１～１３のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

[請求項15] カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む、接着剤組成物の製造方法であって、

酸化セルロースと、前記接着剤組成物の前記ナノセルロース以外の材料と、を含む混合物を撹拌することにより、前記酸化セルロースに由来する前記ナノセルロースを含む前記接着剤組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない、製造方法。

[請求項16] カルボキシ基を含有する樹脂と、ナノセルロースとを含む、接着剤組成物の製造方法であって、

酸化セルロースを撹拌し、連続して前記接着剤組成物の前記ナノセルロース以外の材料と混合することにより、前記酸化セルロースに由来する前記ナノセルロースを含む前記接着剤組成物を得る工程を含み、

前記酸化セルロースが、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物を含み、且つ、Ｎ－オキシル化合物を実質的に含まない

、製造方法。

[請求項17] 請求項１～１４のいずれか一項に記載の接着剤組成物の硬化物を備える、物品。

[請求項18] ボンディングフィルム、積層体、フレキシブル銅張積層板、フレキシブルフラットケーブル、及び、電磁波シールドフィルムからなる群より選択される、

請求項１７に記載の物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/027362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 201/08(2006.01)i; ***C09J 11/08***(2006.01)i; ***C09J 163/00***(2006.01)i; ***C09J 177/00***(2006.01)i
FI: C09J201/08; C09J11/08; C09J177/00; C09J163/00

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)

C09J1/00-201/10

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2021-50250 A (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 01 April 2021 (2021-04-01) claims 6, 9, 10, paragraphs [0029], [0033], [0037], examples 1-3	1, 2, 4-14, 17, 18
A		3, 15, 16
Y	JP 2020-193266 A (ASAHI KASEI CORP) 03 December 2020 (2020-12-03) paragraphs [0041]-[0044], [0050]-[0051]	1-14, 17, 18
A		15, 16
Y	YANG, Han et al. Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers. Cellulose. 16 June 2013, vol. 20, no. 4, pp. 1865-1875 abstract	6-9
Y	JP 2016-138220 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 04 August 2016 (2016-08-04) claims 1, 5, paragraphs [0036], [0104], examples 1, 2	1-3, 5-9, 13, 14, 17, 18
A		4, 10-12, 15-16
A	JP 2018-70852 A (HATTORI SHOTEN KK) 10 May 2018 (2018-05-10) claims 5,9, paragraph [0022]	1–18

☐ 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
22 September 2022	**04 October 2022**
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/027362

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-50250 A	01 April 2021	(Family: none)	
JP 2020-193266 A	03 December 2020	EP 3978551 A1 paragraphs [0045]-[0048], [0054]-[0055] WO 2020/241707 A1 CN 113811576 A	
JP 2016-138220 A	04 August 2016	(Family: none)	
JP 2018-70852 A	10 May 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/027362

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J 201/08(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 177/00(2006.01)i
FI: C09J201/08; C09J11/08; C09J177/00; C09J163/00

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））

C09J1/00-201/10

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
Y	JP 2021-50250 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 01.04.2021 (2021-04-01) 請求項6,9,10, [0029], [0033], [0037], 実施例1-3	1,2,4-14,17,18
A		3,15,16
Y	JP 2020-193266 A (旭化成株式会社) 03.12.2020 (2020-12-03) [0041]-[0044], [0050]-[0051]	1-14,17,18
A		15,16
Y	YANG, Han et al., Highly charged nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers, Cellulose, 2013.06.16, Vol.20 No.4, Page.1865-1875 Abstract	6-9
Y	JP 2016-138220 A (ＤＩＣ株式会社) 04.08.2016 (2016-08-04) 請求項1,5, [0036], [0104], 実施例1,2	1-3,5-9,13,14,17,18
A		4,10-12,15-16
A	JP 2018-70852 A (株式会社服部商店) 10.05.2018 (2018-05-10) 請求項5,9, [0022]	1-18

☐ 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
22.09.2022	04.10.2022

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）

本多　仁 4Z 3447

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2022/027362

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-50250 A	01.04.2021	（ファミリーなし）	
JP 2020-193266 A	03.12.2020	EP 3978551 A1 [0045]-[0048], [0054]-[0055] WO 2020/241707 A1 CN 113811576 A	
JP 2016-138220 A	04.08.2016	（ファミリーなし）	
JP 2018-70852 A	10.05.2018	（ファミリーなし）	