

(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
2013 年 11 月 28 日(28.11.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/176102 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 15/04 (2006.01) *D04H 1/425* (2012.01)
D01F 2/00 (2006.01) *D06M 11/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064007
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 21 日(21.05.2013)
- (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 2012-118510 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012) JP
特願 2012-130886 2012 年 6 月 8 日(08.06.2012) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社 (OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 盤指 豪 (BANZASHI Go); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目 10 番 6 号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 野口 裕一 (NOGUCHI Yuichi); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目 10 番 6 号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 野一色 泰友 (NOISHIKI Yasutomo); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目 10 番 6 号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 永谷 宏幸 (NAGATANI Hiroyuki); 〒1358558 東京都江東区東雲一丁目 10 番 6 号 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FINE FIBROUS CELLULOSE, METHOD FOR PRODUCING SAME, FINE FIBROUS CELLULOSE DISPERSION, AND NON-WOVEN FABRIC

(54) 発明の名称: 微細繊維状セルロース及びその製造方法、微細繊維状セルロース分散液、不織布

(57) Abstract: The present invention pertains to a fine fibrous cellulose characterized by including a functional group represented by formula (1), the $(-\text{COO}^-)$ content being 0.06 to 1.2 mmol/g and the degree of polymerization being 50 to 500. (1) $(-\text{COO}^-)_n \cdot \text{X}^{n+}$ (Herein, n is a natural number 1 to 3. X^{n+} is at least one type of cation selected from the group consisting of cations of alkali metal, ammonium ions, aliphatic ammonium ions, and aromatic ammonium ions, when $n=1$; and is at least one type of cation selected from the group consisting of alkaline-earth metal ions and polyvalent metal ions, when $n=2$ or 3.) According to the present invention, it is possible to provide a fine fibrous cellulose that is produced at high yield from fibrous raw material, has high drainage, and is highly dispersible when blended into a resin or rubber.

(57) 要約: 本発明は、下記式 (1) で表される官能基を有し、 $(-\text{COO}^-)$ の含有量が 0.06 ~ 1.2 mmol/g であり、重合度が 50 ~ 500 であることを特徴とする微細繊維状セルロースに関する。
(1) $(-\text{COO}^-)_n \cdot \text{X}^{n+}$ (ここで、n は 1 ~ 3 の自然数。 X^{n+} は、 $n=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンであり、また、 $n=2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。) 本発明によれば、繊維原料から高収率で製造され、濾水性が高く、樹脂やゴムに配合した際の分散性が高い微細繊維状セルロースを提供することができる。

WO 2013/176102 A1

明 細 書

発明の名称：

微細繊維状セルロース及びその製造方法、微細繊維状セルロース分散液、
不織布

技術分野

[0001] 本発明は、微細繊維状セルロース及びその製造方法、微細繊維状セルロース分散液、不織布に関する。

本願は、2012年5月24日に日本に出願された特願2012-118510号、及び2012年6月8日に日本に出願された特願2012-130886号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

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10～50 μm のセルロース繊維、とりわけ木材由来のセルロース繊維（パルプ）は主に紙製品としてこれまでも幅広く使用されてきた。

また、セルロース繊維としては、繊維径が1000 nm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の用途については様々なものが検討されている。例えば、微細繊維状セルロースを補強剤として樹脂やゴムに配合すると、機械的物性の向上効果が大きくなると言われている。

微細繊維状セルロースの製造方法としては、セルロースを含む繊維原料をオゾンで処理した後、解繊して微細化する方法（特許文献1）、及びセルロースを含む繊維原料をN-オキシル化合物で酸化処理した後、分散処理する方法（特許文献3）が知られている。

また、微細繊維状セルロースの製造方法として、セルロースを含む繊維原料をN-オキシル及び次亜塩素酸ナトリウム等の共酸化剤で処理した後、アルカリ溶液で処理し、解繊して微細化する方法（特許文献2及び非特許文献1）、及び繊維原料を解繊して微細化した後、リン酸又はスルホン酸で処理

する方法（特許文献４）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１０－２５４７２６号公報

特許文献２：特開２０１１－１８４８２５号公報

特許文献３：特開２００８－１７２８号公報

特許文献４：特表平９－５０９６９４号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献１：セルロース学会第１７回年次大会２０１０ Cellulose R & D 予稿集、セルロース学会、２０１０年７月１５日

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１及び３に記載の製造方法では、微細繊維状セルロースの収率が不十分であった。また、微細繊維状セルロースをスラリー化した分散液の酸性側での分散安定性が不十分であるため、スラリーを酸性にする用途には使用困難であった。

特許文献２及び非特許文献１に記載の方法では、得られる微細繊維状セルロースの重合度が大きくなる傾向にあった。一般に、微細繊維状セルロースの重合度が大きくなると、繊維長が長くなり、樹脂やゴムに配合した際の分散性が低くなる傾向にある。

特許文献４に記載の方法では、微細繊維状セルロースの分散液の粘度が高くなりやすく、高濃度の分散液の調製が困難であった。さらに、微細繊維状セルロースの収率が不十分になることもあった。

本発明は、繊維原料から高収率で製造され、樹脂やゴムに配合した際の分散性が高い微細繊維状セルロースを提供することを目的とする。また、樹脂やゴムに配合した際の分散性が高い微細繊維状セルロースを、繊維原料から高収率で製造できる微細繊維状セルロースの製造方法を提供することを目的

とする。また、補強剤等として好適な不織布を提供することを目的とする。

また本発明は、高い収率で製造でき、スラリー化した分散液の安定性を酸性側でも確保でき且つ分散液の粘度を低くできる微細繊維状セルロースを提供することを目的とする。また、スラリー化した分散液の安定性を酸性側でも確保でき且つ分散液の粘度を低くできる微細繊維状セルロースを高い収率で製造できる微細繊維状セルロースの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、例えば以下の態様を有する。

[1] 下記式(1)で表される官能基を有し、 $(-COO^-)$ の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であり、重合度が $50 \sim 500$ であることを特徴とする微細繊維状セルロース。

(1) $(-COO^-)_n \cdot X^{n+}$ (ここで、 n は $1 \sim 3$ の自然数。 X^{n+} は、 $n=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $n=2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属イオン又は多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

[2] 平均繊維幅が 200 nm 以下である、[1]に記載の微細繊維状セルロース。

[0007] [3] セルロースを含む繊維原料に少なくともオゾン処理を施して、酸化繊維を得る酸化工程と、前記酸化繊維を、下記式(2)で表されるアルカリ化合物を含むアルカリ溶液によってアルカリ処理するアルカリ処理工程とを有して、下記式(1)で表される官能基を有する微細繊維状セルロースを製造する微細繊維状セルロースの製造方法であって、酸化工程及びアルカリ処理工程では、得られる微細繊維状セルロースの $(-COO^-)$ の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ に、重合度が $50 \sim 500$ になるように、オゾン処理条件及びアルカリ溶液のアルカリ化合物濃度を調整することを特徴とする

微細繊維状セルロース繊維の製造方法。

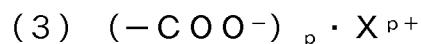
(1) $(-\text{COO}^-)_n \cdot \text{X}^{n+}$ (2) $\text{X}^{n+} \cdot (\text{OH}^-)_n$ (ここで、 n は1～3の自然数。 X^{n+} は、 $n=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。また、 $n=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン又は多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

[4] 酸化工程では、オゾン処理の後に、オゾン処理した繊維原料をオゾン以外の酸化剤によってさらに酸化処理する、[3]に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

[5] アルカリ処理工程後に、アルカリ処理した酸化繊維を解繊処理する解繊工程を有する、[3]又は[4]に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

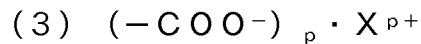
[6] [1]又は[2]に記載の微細繊維状セルロースを含有することを特徴とする不織布。

[0008] [7] 下記式(3)で表される官能基と下記式(4)で表される官能基とを有することを特徴とする微細繊維状セルロース。



(4) $(-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}) \cdot \text{Y}^{q+}_{3-q}$ (ここで、 p は1～3の自然数である。 X^{p+} は、 $p=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。また、 $p=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン又は多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。 q は1又は2である。 Y^{q+}_{3-q} は、 $q=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。また、 $q=2$ のとき、アルカリ土類金属の陽イオン又は多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。)

〔８〕下記式（３）で表される官能基と下記式（５）で表される官能基とを有することを特徴とする微細繊維状セルロース。



（５） $(-SO_3^-)_r \cdot Z^{r+}$ （ここで、 p 、 r は各々独立して１～３の自然数である。 X^{p+} 、 Z^{r+} は、 $p=1$ 、 $r=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種である。また、 $p=2$ 又は３、 $r=2$ 又は３のとき、アルカリ土類金属の陽イオン又は多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種である。）

〔９〕重合度が５０～５００の範囲である、〔７〕又は〔８〕に記載の微細繊維状セルロース。

〔１０〕平均繊維幅が２００ｎｍ以下である、〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の微細繊維状セルロース。

〔０００９〕〔１１〕セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する酸化工程と、前記酸化工程の後に、前記繊維原料を、リン原子を含むオキソ酸又はその塩で処理することによってリン酸基を形成して酸基形成セルロースを得る酸基形成工程とを有することを特徴とする微細繊維状セルロースの製造方法。

〔１２〕セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する酸化工程と、前記酸化工程の後に、前記繊維原料を、硫黄原子を含むオキソ酸又はその塩で処理することによってスルホン酸基を形成して酸基含有セルロースを得る酸基形成工程とを有することを特徴とする微細繊維状セルロースの製造方法。

〔１３〕前記酸化工程では、繊維原料に少なくともオゾン処理を施してカルボキシ基を形成する、〔１１〕又は〔１２〕に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

〔１４〕酸基形成工程後に、酸基含有セルロースをアルカリ処理してセルロース塩を得るアルカリ処理工程と、前記セルロース塩を解繊処理する解繊工

程を有する、〔１１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

〔１５〕 酸基形成工程後に、酸基含有セルロースを解繊処理する解繊工程を有する、〔１１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

[0010] 〔１６〕〔７〕又は〔８〕に記載のセルロース繊維が分散媒中に分散されていることを特徴とする微細繊維状セルロース分散液。

〔１７〕〔７〕又は〔８〕に記載の微細繊維状セルロースを含有することを特徴とする不織布。

[0011] また、本発明は以下の側面を有する。

〔１〕 下記式（１）で表される官能基を有し、 —COO^- の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であり、重合度が $50 \sim 500$ である微細繊維状セルロース、

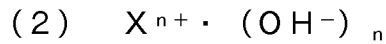
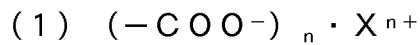
（１） $(\text{—COO}^-)_n \cdot \text{X}^{n+}$ （ここで、 n は $1 \sim 3$ の自然数。 X^{n+} は、 $n = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種の陽イオンであり、また、 $n = 2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種の陽イオンである。）

〔２〕 平均繊維幅が 200 nm 以下である、〔１〕に記載の微細繊維状セルロース、

〔３〕 セルロースを含む繊維原料に少なくともオゾン処理を施して、酸化繊維を得る酸化工程と、前記酸化繊維を、下記式（２）で表されるアルカリ化合物を含むアルカリ溶液によってアルカリ処理するアルカリ処理工程とを有して、下記式（１）で表される官能基を有する微細繊維状セルロースを製造する微細繊維状セルロースの製造方法であって、

前記酸化工程及び前記アルカリ処理工程は、得られる微細繊維状セルロースの質量に対して —COO^- の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ に、か

つ、重合度が50～500になるように、オゾン処理条件及びアルカリ溶液のアルカリ化合物濃度を調整することを含む微細繊維状セルロースの製造方法、



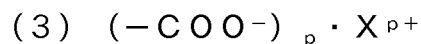
(ここで、 n は1～3の自然数。 X^{n+} は、 $n=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンであり、また、 $n=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

〔4〕前記酸化工程は、オゾン処理の後に、オゾン処理した繊維原料をオゾン以外の酸化剤によって酸化処理することをさらに含む、〔3〕に記載の微細繊維状セルロースの製造方法、

〔5〕前記アルカリ処理工程後に、アルカリ処理した酸化繊維を解繊処理する解繊工程をさらに有する、〔3〕又は〔4〕に記載の微細繊維状セルロースの製造方法、

〔6〕〔1〕又は〔2〕に記載の微細繊維状セルロースを含有する不織布、

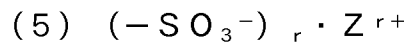
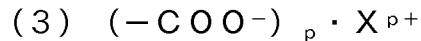
〔7〕下記式(3)で表される官能基と下記式(4)で表される官能基とを有する微細繊維状セルロース、



(ここで、 p は1～3の自然数である。 X^{p+} は、 $p=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンであり、また、 $p=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。 q は1又は2である。 Y^{q+}_{3-q} は、 $q=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンより

なる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $q = 2$ のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

〔8〕下記式(3)で表される官能基と下記式(5)で表される官能基とを有する微細繊維状セルロース、



(ここで、 p 、及び r は各々独立して1~3の自然数である。 X^{p+} 、及び Z^{r+} は、 $p = 1$ 、かつ $r = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンであり、また、 $p = 2$ 又は3、かつ、 $r = 2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

〔9〕重合度が50~500の範囲である、〔7〕又は〔8〕に記載の微細繊維状セルロース、

〔10〕平均繊維幅が200nm以下である、〔7〕~〔9〕のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース、

〔11〕セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する酸化工程と、前記酸化工程の後に、前記繊維原料を、リン原子を含むオキソ酸又はその塩で処理することによってリン酸基を形成して酸基形成セルロースを得る酸基形成工程とを有する微細繊維状セルロースの製造方法、

〔12〕セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する酸化工程と、前記酸化工程の後に、前記繊維原料を、硫黄原子を含むオキソ酸又はその塩で処理することによってスルホン酸基を形成して酸基含有セルロースを得る酸基形成工程とを有する微細繊維状セルロースの製造方法、

〔13〕前記酸化工程が、繊維原料に少なくともオゾン処理を施してカルボキシ基を形成する工程である、〔11〕又は〔12〕に記載の微細繊維状セルロースの製造方法、

〔１４〕前記酸基形成工程後に、酸基含有セルロースをアルカリ処理してセルロース塩を得るアルカリ処理工程と、前記セルロース塩を解繊処理する解繊工程を有する、〔１１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロースの製造方法、

〔１５〕前記酸基形成工程後に、酸基含有セルロースを解繊処理する解繊工程を有する、〔１１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロースの製造方法、

〔１６〕〔７〕又は〔８〕に記載のセルロース繊維が分散媒中に分散されている微細繊維状セルロース分散液、及び

〔１７〕〔７〕又は〔８〕に記載の微細繊維状セルロースを含有する不織布。

発明の効果

[0012] 本発明の微細繊維状セルロースは、繊維原料から高収率で製造され、重合度がある程度小さく、樹脂やゴムに配合した際の分散性が高い。

本発明の微細繊維状セルロースの製造方法によれば、重合度がある程度小さく、樹脂やゴムに配合した際の分散性が高い微細繊維状セルロースを、繊維原料から高収率で製造できる。

本発明の不織布は、補強剤等として好適である。

[0013] 本発明の微細繊維状セルロースは、高い収率で製造でき、スラリー化した分散液の安定性を酸性側でも確保でき、また、分散液の粘度を低くできる。

本発明の微細繊維状セルロースの製造方法によれば、スラリー化した分散液の安定性を酸性側でも確保でき、また、分散液の粘度を低くできる微細繊維状セルロースを高い収率で製造できる。

発明を実施するための形態

[0014] <微細繊維状セルロース>

本発明の１つの側面の微細繊維状セルロースは、上記式（１）で表される官能基（以下、「官能基（１）」という。）を有するセルロース繊維である。

前記微細繊維状セルロースにおける (COO^-) の含有量は $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であり、 $0.1 \sim 0.9 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 0.8 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。 (COO^-) の含有量が前記 0.06 mmol/g 未満であると、高収率で製造することが困難になり、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性が低くなる。一方、 (COO^-) の含有量が 1.2 mmol/g を超えると、微細繊維状セルロースが水に溶解してしまうことがある。水に溶解する微細繊維状セルロースは小さすぎて、樹脂やゴムの補強剤としては好ましくない。

(COO^-) の含有量は、セルロース 1 g 当たりの (COO^-) の含有量である。

ただし、 (COO^-) の含有量は、官能基 (1) の X^+ を H^+ とした状態で測定する。

すなわち、 (COO^-) の含有量はカルボキシ基の含有量を測定する。カルボキシ基の含有量は下記の方法により測定することができる。

[0015] [セルロース繊維中のカルボキシ基の含有量の測定方法]

カルボキシ基の含有量は、米国 TAPPI の「Test Method T237 cm-08 (2008) : Carboxyl Content of pulp」の方法を用いて求める。カルボキシ基の導入量をより広範囲まで測定可能にするために、前記試験方法に用いる試験液のうち、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) / 塩化ナトリウム (NaCl) = $0.84 \text{ g} / 5.85 \text{ g}$ を蒸留水で 1000 ml に溶解希釈した試験液について、前記試験液の濃度が実質的に 4 倍となるように、炭酸水素ナトリウム / 塩化ナトリウム = $3.36 \text{ g} / 23.40 \text{ g}$ に変更し、さらに置換基導入前後のセルロース繊維における算出値 (すなわち、測定値) の差を実質的な置換基導入量とする以外は、TAPPI T237 cm-08 (2008) に準じる。測定試料とする絶乾セルロース繊維は、加熱乾燥の際の加熱によって起こる可能性があるセルロースの変質を避けるため、凍結乾燥により得たものを使用する。

[0016] また、官能基（１）における X^{n+} は、 $n = 1$ のとき、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム、又はリチウム等）の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種の陽イオンであり、また、 $n = 2$ 又は３のとき、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム、又はバリウム等）の陽イオン又は多価金属（例えば、鉄、又はアルミニウム等）の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種の陽イオンである。本発明では、マグネシウムもアルカリ土類金属に含める。

前記 X^{n+} の中でも、 $n = 1$ のものが好ましく、さらには、アルカリとして物質が汎用的かつ安価であり、また微細繊維状セルロースの収率も向上することから、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びアンモニウムイオンがより好ましい。

[0017] 本発明の別の側面の微細繊維状セルロースは、上記式（３）で表される官能基（以下、「官能基（３）」という。）と上記式（４）で表される官能基（以下、「官能基（４）」という。）とを有するセルロース繊維である。

[0018] 本実施形態の微細繊維状セルロースにおける官能基（３）の $(-COO^-)$ の含有量は $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.9 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。 $(-COO^-)$ の含有量が 0.06 mmol/g 以上であれば、より高収率で製造でき、一方、 $(-COO^-)$ の含有量が 1.2 mmol/g 以下であれば、セルロース分子として水に溶解しにくくなるため、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度や高剛性、又は高寸法安定性）を容易に得ることができる。

[0019] 上記 $(-COO^-)$ の含有量は、セルロース１ｇ当たりの $(-COO^-)$ の含有量であり、 $(-COO^-)$ の含有量は、官能基（３）の X^+ を H^+ とした状態で測定する。すなわち、 $(-COO^-)$ の含有量はカルボキシ基の含有量を測定する。カルボキシ基の含有量は上記「セルロース繊維中のカルボキシ基の含有量の測定方法」に記載の方法により測定することができる。

[0020] 微細繊維状セルロースにおける官能基（４）の $(-O-PO_3^{2-})$ の含有量

は0.1～2.0 mmol/gであることが好ましく、0.2～1.5 mmol/gであることがより好ましい。(−O−PO₃^{2−})の含有量が0.1 mmol/g以上であれば、より高収率で製造できる。しかし、(−O−PO₃^{2−})の含有量が2.0 mmol/gを超えると、微細繊維状セルロースが溶解し、かえって収率が低下することがある。

[0021] 官能基(4)における(−PO₃^{2−})の含有量

官能基(4)における(−PO₃^{2−})の含有量は、セルロース1 g当たりの(−PO₃^{2−})の含有量であり、TAPPI T237 cm-08 (2008)を応用して測定した。具体的には、セルロースに導入された酸性基の導入量をより広範囲まで測定可能にするために、前記試験方法に用いる試験液のうち、炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)/塩化ナトリウム(NaCl)=0.84 g/5.85 gを蒸留水で1000 mlに溶解希釈した試験液を、水酸化ナトリウム1.60 gを蒸留水で1000 mlに溶解希釈した試験液に変更し、さらに(−O−PO₃^{2−})導入前後のセルロース繊維における測定値の差を実質的な(−O−PO₃^{2−})含有量とした以外は、TAPPI T237 cm-08 (2008)に準じて測定した。

また、当該酸性基含有量測定方法は、基本的には1価の酸性基(カルボキシ基)の導入量測定方法であることから、多価の酸性基であるリン酸基の導入量は、前記1価の酸性基の含有量として得られた(−O−PO₃^{2−})含有量を、(−O−PO₃^{2−})酸価数2で除した数値とした。

[0022] 本実施形態の微細繊維状セルロースにおける(−COO[−])と(−O−PO₃^{2−})の合計含有量(すなわち、アニオン基含有量)は0.2～3.0 mmol/gであることが好ましく、0.5～2.5 mmol/gであることがより好ましい。(−COO[−])と(−O−PO₃^{2−})の合計含有量が0.2 mmol/g以上であれば、より高収率で製造できる。また、(−COO[−])と(−O−PO₃^{2−})の合計含有量が前記範囲内であると、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性がより高くなる。

[0023] 官能基(3)において、pは1～3の自然数である。

X^{p+} は、 $p = 1$ のとき、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム、又はリチウム等）の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $p = 2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム、又はバリウム等）の陽イオン又は多価金属（例えば、鉄、又はアルミニウム等）の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。

官能基（4）において、 q は1又は2である。

Y^{q+}_{3-q} は、 $q = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $q = 2$ のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。

前記 X^{p+} 、 Y^{q+}_{3-q} の中でも、 p 、及び $q = 1$ のものが好ましく、さらには、アルカリとして物質が汎用的かつ安価であり、また微細繊維状セルロースの収率も向上することから、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びアンモニウムイオンがより好ましい。

[0024] また、微細繊維状セルロースは、通常製紙用途で用いるパルプ繊維よりもはるかに細く且つ短いI型結晶構造のセルロース繊維或いはセルロースの棒状粒子である。

微細繊維状セルロースがI型結晶構造を有していることは、グラファイトで単色化した $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 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、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2箇所の位置に典型的なピークを有することで同定することができる。

微細繊維状セルロースの、X線回折法によって求められる結晶化度は、好ましくは60%以上99%以下、より好ましくは65%以上99%以下、さらに好ましくは70%以上99%以下である。結晶化度が60%値以上であ

れば、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ることができる (Segalら、Textile Research Journal、29巻、786ページ、1959年)。

[0025] また、微細繊維状セルロースは、微細繊維状セルロースの短径を幅とした場合、電子顕微鏡で観察して求められる平均繊維幅が1000nm以下のセルロースである。微細繊維状セルロースの平均繊維幅は200nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましい。微細繊維状セルロースの平均繊維幅が1000nm以下であれば、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度や高剛性、又は高寸法安定性）を容易に得ることができる。

一方、微細繊維状セルロールの平均繊維幅は1nm以上であることが好ましく、2nm以上であることがより好ましい。微細繊維状セルロースの平均繊維幅が1nm以上であれば、セルロース分子として水に溶解しにくくなるため、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度や高剛性、高寸法安定性）を容易に得ることができる。

前記微細繊維状セルロールの平均繊維幅の範囲は、1nm～1000nmが好ましく、2nm～500nmがより好ましく、2nm～200nmがさらに好ましく、2nm～100nmが特に好ましい。

微細繊維状セルロースに透明性が求められる用途においては、平均繊維幅が30nmを超えると、可視光の波長の $1/10$ に近づき、マトリックス材料と複合した場合には界面で可視光の屈折及び散乱が生じ易く、透明性が低下する傾向にあるため、平均繊維幅は2nm～30nmが好ましく、より好ましくは2～20nmである。

[0026] 微細繊維状セルロースの電子顕微鏡観察による平均繊維幅の測定は以下のようにして行う。濃度0.05～0.1質量%の微細繊維状セルロース含有スラリーを調製し、前記スラリー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。幅広の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、20000倍、50000倍或いは100000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（１）及び（２）を満たすように調整する。

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

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

上記のような電子顕微鏡観察画像に対して、直線Xに交錯する繊維、及び直線Yに交錯する繊維の各々について少なくとも20本（すなわち、合計が少なくとも40本）の幅（繊維の短径）を読み取る。こうして上記のような電子顕微鏡画像を少なくとも3組以上観察し、少なくとも40本×3組（すなわち、少なくとも120本）の繊維幅を読み取る。このように読み取った繊維幅を読み取った繊維の本数で除すことで平均して平均繊維幅を求める。

[0027] 微細繊維状セルロースの重合度は50～500であることが好ましく、100～400であることがより好ましく、150～300であることがさらに好ましい。

微細繊維状セルロースの重合度とは、セルロース1分子に含まれるグルコース1分子の数を意味する。

微細繊維状セルロースの重合度が50未満であると、「繊維状」とはいえず、補強剤として使用することが困難になり、500を超えると、樹脂やゴムに配合した際に分散性が低くなり、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときのスラリー粘度が高くなりすぎて分散安定性が低くなる。

微細繊維状セルロースの重合度は、以下の方法により測定する。

微細繊維状セルロース（遠心分離後の上澄み液、濃度約0.5質量%）を500メッシュのポリエステルメッシュ上で減圧してウェットシートを作製し、105℃条件にて乾燥して、ドライシートを得る。得られたドライシートを用いて、Tappi T230に従い、パルプ粘度を測定する。また、

同様の方法でセルロース試料を用いずにブランクテストを行い、ブランク粘度を測定する。パルプ粘度をブランク粘度で割った数値から1を引いて比粘度 (η_{sp}) とし、下記式を用いて、固有粘度 ($[\eta]$) を算出する。

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

式中の c は、粘度測定時のセルロース濃度を示す。

そして、下記式から本発明における重合度 (DP) を算出する。

$$DP = 1.75 \times [\eta]$$

この重合度は、粘度法によって測定された平均重合度であることから、「粘度平均重合度」と称されることもある。

[0028] 微細繊維状セルロースの長径を長さとした場合、平均繊維長は、0.1～5 μm が好ましい。平均繊維長が0.1 μm 以上では、微細繊維状セルロースを樹脂に配合した際の強度向上効果が得られる。平均繊維長が5 μm 以下では、微細繊維状セルロースを樹脂に配合した際の分散性が良好である。繊維長は、TEMやSEM、又はAFMの画像解析より求めることができる。

すなわち、前記平均繊維幅を測定する際に使用した上記のような電子顕微鏡観察画像に対して、直線Xに交錯する繊維、及び直線Yに交錯する繊維の各々について少なくとも20本（すなわち、合計が少なくとも40本）の繊維長を読み取る。こうして上記のような電子顕微鏡画像を少なくとも3組以上観察し、少なくとも40本×3組（すなわち、少なくとも120本）の繊維長を読み取る。このように読み取った繊維長を読み取った繊維の本数で除すことで平均して平均繊維長を求める。

[0029] 本発明の1つの側面としては、微細繊維状セルロースの軸比（すなわち、繊維長／平均繊維幅で表される）は10～1000の範囲であることが好ましい。軸比が10以上であれば、樹脂やゴムの補強剤として、より好適になる。軸比が1000以下であれば、スラリー化したときの粘度が低くなり、分散安定性がより高くなる。

すなわち、本発明の1つの側面の微細繊維状セルロースは、微細繊維状セルロースの短径を幅とし、微細繊維状セルロースの長径を長さとした場合、

平均繊維幅が1 nm～200 nmであり、平均繊維長が0.1～5 μmであり、繊維長／平均繊維幅で表される軸比が10～1000である、I型結晶構造のセルロース繊維或いはセルロースの棒状粒子である。

[0030] 本発明の別の側面としては、微細繊維状セルロースの軸比（繊維長／平均繊維幅）は100～10000の範囲であることが好ましい。軸比が100以上であれば、樹脂やゴムの補強剤として、より好適になる。軸比が10000以下であれば、スラリー化したときの粘度が低くなり、分散安定性がより高くなる。

すなわち、本発明の別の側面の微細繊維状セルロースは、微細繊維状セルロースの短径を幅とし、微細繊維状セルロースの長径を長さとした場合、平均繊維幅が1 nm～200 nmであり、平均繊維長が0.1～5 μmであり、繊維長／平均繊維幅で表される軸比が100～10000である、I型結晶構造のセルロース繊維或いはセルロースの棒状粒子である。

[0031] （作用効果）

本発明の1つの側面としては、本発明の微細繊維状セルロースは、親水性が高い（ $-COO^-$ ）の含有量が0.06 mmol/g以上であることに加えて、重合度が500以下であり、分子量が短くなっているため、水和性が高くなっている。そのため、繊維間に水分子が入り込みやすくなっており、解繊性に優れ、繊維原料から高収率で製造することができる。また、高い水和性によって、微細繊維状セルロースをスラリー化した際の分散安定性が高くなる。

また、本発明の1つの側面としては、本発明の微細繊維状セルロースは、（ $-COO^-$ ）の含有量が1.2 mmol/g以下であることによって、水に溶解することを防ぐことができる。水に溶解するセルロースは、親水性が高すぎて、親水性が低めの樹脂やゴムに配合する用途には適さない。また、セルロースの重合度が50以上であることにより、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度や高剛性、又は高寸法安定性）を容易に得ることができ、樹脂やゴムの補強剤として好適に使用できる。

本発明の1つの側面としては、本発明の微細繊維状セルロースは重合度がやや小さめ、すなわち繊維長がやや短めになっている。理論的には、繊維長が短くなると、樹脂やゴムに配合した際の補強効果が低下するが、本発明の微細繊維状セルロースは、樹脂やゴムに配合した際の分散性に優れる。また、重合度が反映される繊維長は過短ではない。よって、十分な補強効果を確保できる。

[0032] 本発明の別の側面の微細繊維状セルロースは、官能基(3)及び官能基(4)を有するため、高い収率で製造される。すなわち、単なるセルロース同士では電気的な反発は生じないため、解繊性が高くないが、官能基(3)及び官能基(4)を有するセルロース同士では、 $(-COO^-)$ 及び $(-O-PO_3^{2-})$ によって電気的な反発を生じやすいため、解繊性が高い。そのため、官能基(3)及び官能基(4)を有する微細繊維状セルロースは、高い収率で得られる。

また、本発明の別の側面の微細繊維状セルロースは、分散液がアルカリ性であっても酸性であっても分散安定性に優れる。前記微細繊維状セルロースを含む分散液は酸性側でも分散安定性に優れる。カルボン酸の酸解離定数 pK_a は比較的大きく(4~5程度)、アルカリ性下では水素イオンが容易に解離して、 $-COO^-$ が形成されるものの、酸性下では水素イオンが解離しにくく、 $-COO^-$ は形成されにくい。そのため、官能基(3)のみでは、酸性下での分散安定性は十分に得られない。しかし、リン酸基は酸解離定数 pK_a が小さい(1~2程度である)ため、官能基(4)を有する本実施形態の微細繊維状セルロースでは、酸性下にて $(-O-PO_3H^-)$ 及び $(-O-PO_3^{2-})$ が形成されるため、分散媒中にて安定化される。

また、本発明の別の側面の微細繊維状セルロースは、重合度がやや小さめであるため、分散液とした際の粘度を低くできる。特に、分散液の濃度を高めても低い粘度を維持できる。

[0033] <微細繊維状セルロースの製造方法>

本発明のまた別の側面の微細繊維状セルロースの製造方法について説明す

る。

本実施形態の微細繊維状セルロースの製造方法は、酸化工程とアルカリ処理工程と解繊工程とを有する。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0034] [繊維原料]

本発明において、微細繊維状セルロースの原料となる、セルロースを含む繊維原料としては、製紙用パルプ、コットンリントーヤコットンリントなどの綿系パルプ、麻、麦わら、若しくはバガスなどの非木材系パルプ、又はホヤや海草などから単離されるセルロースなどが挙げられる。これらの中でも、入手のしやすさという点で、製紙用パルプが好ましい。製紙用パルプとしては、広葉樹クラフトパルプ（晒クラフトパルプ（LBKP）、未晒クラフトパルプ（LUKP）、酸素漂白クラフトパルプ（LOKP）など）、針葉樹クラフトパルプ（晒クラフトパルプ（NBKP）、未晒クラフトパルプ（NUKP）、酸素漂白クラフトパルプ（NOKP）など）、サルファイトパルプ（SP）、若しくはソーダパルプ（AP）等の化学パルプ、セミケミカルパルプ（SCP）、若しくはケミグラウンドウッドパルプ（CGP）等の半化学パルプ、碎木パルプ（GP）、若しくはサーモメカニカルパルプ（TMP、若しくはBCTMP）等の機械パルプ、楮、三桠、麻、若しくはケナフ等を原料とする非木材パルプ、又は古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。これらの中でも、より入手しやすいことから、クラフトパルプ、脱墨パルプ、又はサルファイトパルプが好ましい。

繊維原料は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。

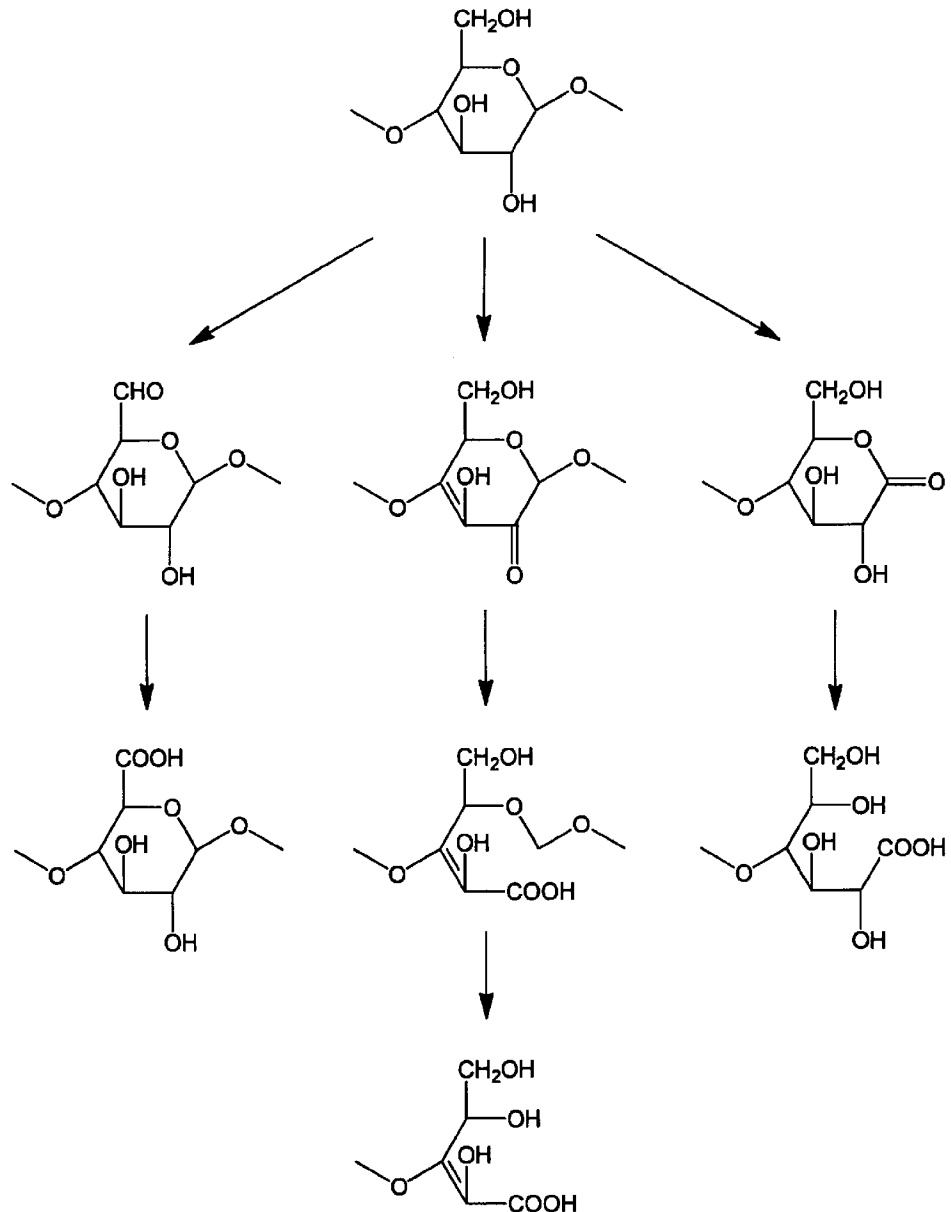
[0035] (酸化工程)

酸化工程は、繊維原料に少なくともオゾン処理を施して、酸化繊維を得る工程である。

具体的には、下記反応式に示すように、セルロースを構成するグルコピラノース環の少なくとも2位及び6位のヒドロキシ基を酸化すると共に、セル

ロースを分解して低分子量化する工程である。また、酸化工程では、グルコピラノース環の2位及び6位以外の部分を酸化することもある。

[0036] [化1]



[0037] 酸化処理は、オゾン処理のみを行うこともできるが、微細繊維状セルロースの収率をより高くできることから、オゾン処理後に、オゾン処理した繊維原料をオゾン以外の酸化剤によってさらに酸化処理（以下、「追酸化処理」という。）することが好ましい。

[0038] [オゾン処理]

オゾン処理は、繊維原料をオゾンに接触させる処理である。具体的なオゾン処理方法としては、オゾンを含む気体中に繊維原料を所定時間放置する方法、オゾンを含む気体中に繊維原料を通過させる方法、又はオゾンを含む気体を繊維原料に当てる方法等を適用することができる。

オゾンを含む気体は、空気、酸素ガス、又は酸素添加空気等の酸素含有気体をオゾン原料とし、公知のオゾン発生装置を用いて生成することができる。

[0039] オゾン処理では、得られる微細繊維状セルロースにおける ($-COO^-$) の含有量及び重合度が前記範囲になるように、オゾン処理条件（オゾンを含む気体中のオゾン濃度、繊維原料に対するオゾン添加量、オゾン処理時間、又はオゾン処理温度等）を調整する。

オゾンを含む気体中のオゾン濃度が高くなる程、繊維原料に対するオゾン添加量が多くなる程、又はオゾン処理時間が長くなる程、酸化が進んで ($-COO^-$) の含有量が多くなり、また、セルロースの低分子量化が進んで重合度が小さくなる。

[0040] また、オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、気体の体積に対するオゾンの質量が $50 \sim 1000 \text{ g/m}^3$ であることが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ g/m}^3$ であることがより好ましい。オゾン濃度が 50 g/m^3 以上であれば、セルロースを十分に酸化でき、さらに、セルロース繊維を十分に分解又は切断できるため、微細繊維状セルロースの収率をより高め、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性をより向上させることができる。一方、オゾン濃度が 1000 g/m^3 以下であれば、セルロース繊維の過剰な酸化及び分解を防ぐことができ、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度や高剛性、又は高寸法安定性）を容易に得ることができる。

[0041] 繊維原料に対するオゾン添加率としては、繊維原料の合計質量に対するオゾンの質量が $0.1 \sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $5 \sim 60$ 質量%であることがより好ましい。オゾン添加率が 0.1 質量%以上であれば、セルロースを十分に酸化でき、さらに、セルロース繊維を十分に分解又は切断で

きるため、微細繊維状セルロースの収率をより高め、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性をより向上させることができる。一方、オゾン添加率が80質量%以下であれば、セルロース繊維の過剰な酸化及び分解を防ぐことができ、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度や高剛性、又は高寸法安定性）を容易に得ることができる。

[0042] オゾン処理時間は、1分間以上であることが好ましく、30分間以上であることがより好ましい。オゾン処理時間が1分間以上であれば、セルロースを十分に酸化でき、さらに、セルロース繊維を十分に分解又は切断できるため、微細繊維状セルロースの収率をより高め、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性をより向上させることができる。

一方、オゾン処理時間は、600分間以下であることが好ましく、360分間以下であることがより好ましい。オゾン処理時間が600分間以下であれば、セルロース繊維の過剰な酸化及び分解を防ぐことができ、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度や高剛性、又は高寸法安定性）を容易に得ることができる。

前記オゾン処理時間の範囲は、1分間～600分間が好ましく、30分間～360分間がより好ましい。

[0043] オゾン処理温度は、0～100℃であることが好ましく、20～50℃であることがより好ましい。オゾン処理温度が0℃以上であれば、オゾン処理する装置を簡便なものとすることができ、100℃以下であれば、オゾンの分解を抑制でき、繊維原料を効率的にオゾン処理できる。

[0044] [追酸化処理]

追酸化処理の方法としては、特に限定されないが、例えば、酸化剤溶液中に、オゾン処理した繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。

追酸化処理に用いるオゾン以外の酸化剤としては、公知の酸化剤（例えば、二酸化塩素、又は亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物）が使用される。酸化剤は1種単独でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。

酸化剤溶液における溶媒としては水又は有機溶媒のいずれであってもよい

が、極性溶媒（水、又はアルコール等の極性有機溶媒）が好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒がより好ましい。

[0045] 繊維原料に対する酸化剤添加率としては、繊維原料の全質量に対する酸化剤の質量が0.1～100質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。酸化剤添加率が0.1質量%以上であれば、セルロースをより酸化でき、さらに、セルロース繊維をより分解又は切断できるため、微細繊維状セルロースの収率をより高め、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性をより向上させることができる。一方、酸化剤添加率が100質量%以下であれば、セルロース繊維の過剰な酸化及び分解を防ぐことができ、微細繊維状セルロースとしての特性を容易に得ることができる。

[0046] 酸化剤処理時間は、10～360分間であることが好ましく、60～180分間であることがより好ましい。酸化剤処理時間が10分間以上であれば、セルロースをより酸化でき、さらに、セルロース繊維をより分解又は切断できるため、微細繊維状セルロースの収率をより高め、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性をより向上させることができる。一方、酸化剤処理時間が360分間以下であれば、セルロース繊維の過剰な酸化及び分解を防ぐことができ、微細繊維状セルロースとしての特性を容易に得ることができる。

[0047] 酸化剤処理温度は、5～90℃であることが好ましく、10～70℃であることがより好ましい。酸化剤処理温度が5℃以上であれば、酸化処理を促進させることができ、90℃以下であれば、酸化剤の分解を抑制でき、繊維原料を効率的に酸化剤で処理できる。

[0048] (アルカリ処理工程)

アルカリ処理工程は、酸化繊維を、 $(2) X^{n+} \cdot (OH^-)_n$ で表されるアルカリ化合物を含むアルカリ溶液によって処理する工程である。前記アルカリ処理によって、セルロースの少なくとも2位及び6位に官能基(1)が形成される。また、酸化工程にて、セルロースの少なくとも2位及び6位以外

の部分も酸化された場合には、2位及び6位以外の部分にも官能基(1)が形成される。

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、酸化繊維を浸漬する方法が挙げられる。

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、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。アルカリ化合物における X^{n+} は、 $n=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $n=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。 X^{n+} が、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、アルカリ土類金属イオン又は多価金属イオンのものは無機アルカリ化合物であり、脂肪族アンモニウムイオン、又は芳香族アンモニウムイオンのものは有機アルカリ化合物である。

上記アルカリ金属の陽イオンを含むアルカリ化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウム等が挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。

アルカリ土類金属の陽イオンを含むアルカリ化合物として、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、又は水酸化バリウム等が挙げられ、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムが好ましい。

多価金属の陽イオンを含むアルカリ化合物としては、水酸化アルミニウム／水酸化ナトリウムの水溶液などが挙げられる。

アンモニウムイオンを含むアルカリ化合物としては、アンモニア水が挙げられる。

脂肪族アンモニウムイオンを含むアルカリ化合物として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、又はテトラブチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられ、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチ

ルアンモニウムヒドロキシド、又はテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

芳香族アンモニウムイオンを含むアルカリ化合物としては、フェニルアミン（アニリン）、ジフェニルアミン、及びトリフェニルアミン等の水溶液が挙げられ、フェニルアミン（アニリン）、又はジフェニルアミンが好ましい。

[0049] アルカリ溶液における溶媒としては水又は有機溶媒のいずれであってもよいが、極性溶媒（水、又はアルコール等の極性有機溶媒）が好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒がより好ましい。

また、アルカリ溶液のうちでは、汎用性が高いことから、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液及びアンモニア水溶液が特に好ましい。

[0050] アルカリ処理工程では、酸化処理によって形成された全カルボキシ基を中和するように、アルカリ溶液のアルカリ化合物濃度を調整する。

アルカリ化合物が無機アルカリ化合物である場合には、アルカリ溶液における無機アルカリ化合物の濃度を、アルカリ溶液の全質量に対して0.01～5質量%とすることが好ましく、0.05～3質量%とすることがより好ましい。無機アルカリ化合物の濃度を0.01質量%以上とすれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上でき、5質量%以下とすれば、pHが過度に高くなることを抑制でき、アルカリ溶液の取り扱い性が良好になる。

アルカリ化合物が有機アルカリ化合物である場合には、アルカリ溶液における有機アルカリ化合物の濃度を、アルカリ溶液の全質量に対して0.01～5質量%とすることが好ましく、0.05～3質量%とすることがより好ましい。有機アルカリ化合物の濃度を0.01質量%以上とすれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上でき、5質量%以下とすれば、pHが過度に高くなることを抑制でき、アルカリ溶液の取り扱い性が良好になる。

[0051] アルカリ溶液の25℃におけるpHは9～14であることが好ましく、10～14であることがより好ましく、11～14であることがさらに好ましい。アルカリ溶液のpHが9以上であれば、微細繊維状セルロースの収率が

より高くなり、pHが14以下であれば、アルカリ溶液の取り扱い性が良好になる。

[0052] 本発明における「25℃におけるpHが9～14のアルカリ溶液」とは、25℃の温度を基準とした時の、アルカリ溶液のpHが前記範囲内であることを意味する。すなわち、前記アルカリ溶液が25℃以外の温度に調製される場合は、かかる温度に応じて前記pHの範囲は補正される。このように補正されたpHの範囲のアルカリ溶液を調製することも、本発明の範囲に含まれる。

換言すれば、仮にある温度におけるpHが9～14の範囲でなくとも、25℃を基準としたときに、pHが9～14の範囲に補正されるアルカリ溶液を調製することは、本発明の範囲に含まれる。

[0053] 前記アルカリ処理工程の時間の範囲は、1～180分間が好ましい。

前記アルカリ処理工程の温度の範囲は、20～100℃が好ましい。

[0054] (解繊工程)

解繊工程は、アルカリ処理工程後に、酸化繊維又は酸化セルロースをアルカリ処理したアルカリ処理繊維を解繊処理する工程である。

解繊処理とは、前記アルカリ処理繊維を後述の解繊処理装置により溶媒中に分散させることを意味する。

解繊処理では、通常、解繊処理装置を用いる。解繊処理装置としては、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压ホモジナイザー、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、湿式粉砕する装置等を適宜使用することができる。

[0055] 解繊処理の際には、アルカリ処理繊維を水と有機溶媒を単独又は組み合わせて希釈してスラリー状にすることが好ましい。希釈後のアルカリ処理繊維の固形分濃度は0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。希釈後のアルカリ処理繊維の固形分濃度が

0. 1 質量%以上であれば、解繊処理の効率が向上し、20 質量%以下であれば、解繊処理装置内での閉塞を防止できる。

[0056] (作用効果)

上記実施形態の微細繊維状セルロースの製造方法では、酸化工程及びアルカリ処理工程によってセルロースに官能基(1)を形成し、さらにオゾン処理条件及びアルカリ溶液のアルカリ化合物濃度を、 $(-COO^-)$ の含有量及び重合度が前記範囲になるように調整するため、繊維原料から微細繊維状セルロースを高収率で製造できる。また、得られる微細繊維状セルロースの重合度がやや小さめであり、樹脂やゴムに配合した際の分散性に優れる。さらに、スラリー化したときの分散安定性に優れる微細繊維状セルロースを容易に製造できる。

[0057] 本発明の別の側面の微細繊維状セルロースの製造方法は、酸化工程と酸基形成工程とアルカリ処理工程と解繊工程とを有する。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0058] [繊維原料]

本実施形態において、微細繊維状セルロースの原料となる、セルロースを含む繊維原料としては、前記と同様の繊維原料を用いることができる。

[0059] (酸化工程)

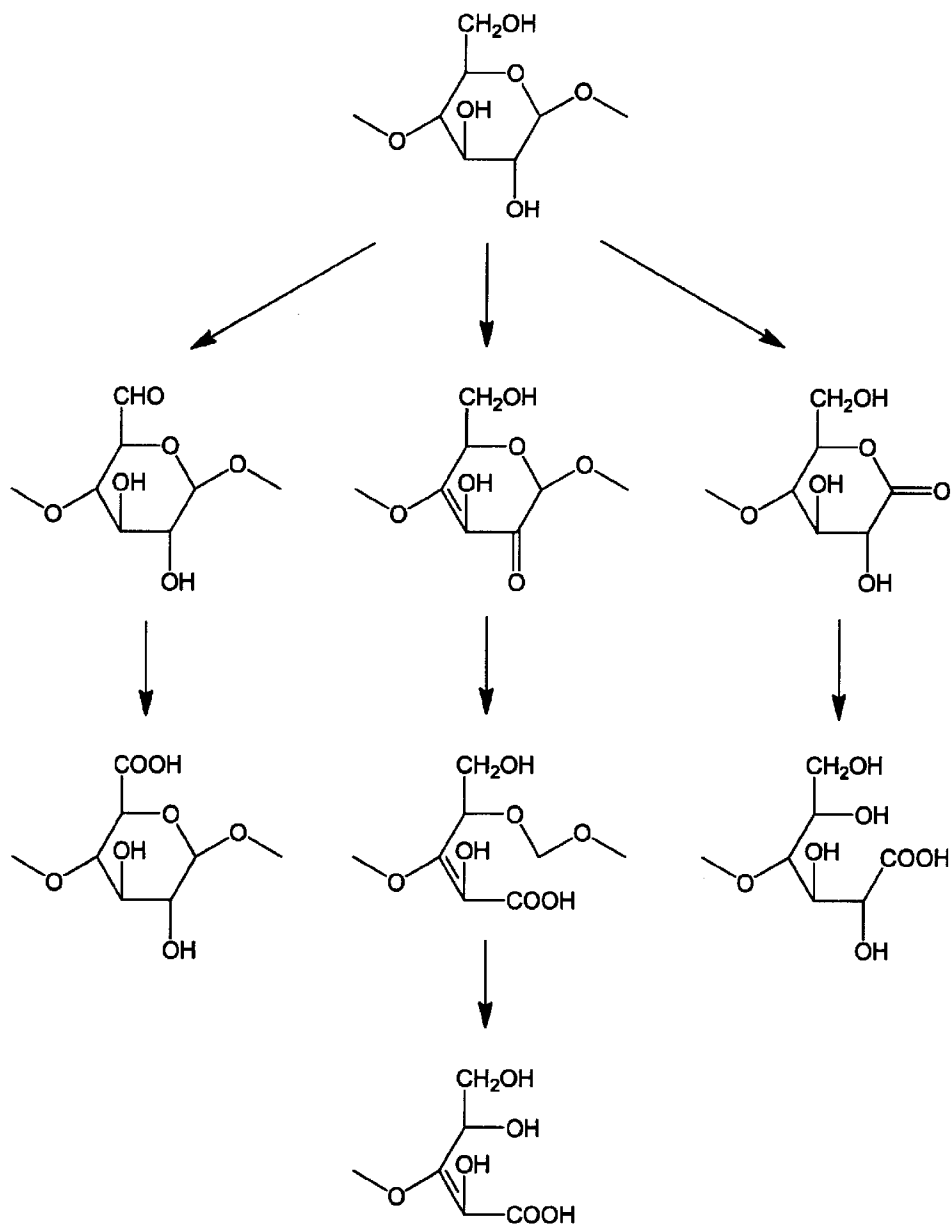
酸化工程は、セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する工程である。具体的には、下記反応式(A)に示すように、セルロースを構成するグルコピラノース環の少なくとも6位のヒドロキシ基を酸化してカルボキシ基を形成する工程である。

本工程では、6位のヒドロキシ基の全部を酸化せず、一部のみを酸化する。また、一部のヒドロキシ基はカルボキシ基まで酸化されず、カルボニル基となるものもある。

[0060]

[化2]

反応式 (A)



[0061] 酸化工程としては、繊維原料をオゾンに接触させるオゾン処理、又は繊維原料をN-オキシル化合物に接触させるオキシル処理が挙げられるが、分散液の粘度を低くできる点では、オゾン処理が好ましい。

また、酸化工程は、オゾン処理又はオキシル処理のみをおこなうこともできるが、カルボニル基を酸化してカルボキシ基を形成させて微細繊維状セルロースの収率をより高くできることから、オゾン処理又はオキシル処理の後

に、オゾン処理又はオキシル処理した繊維原料をオゾン及びN-オキシル化合物以外の酸化剤によってさらに酸化処理（以下、「追酸化処理」という。）してもよい。

[0062] [オゾン処理]

具体的なオゾン処理方法としては、前記と同様の方法等を適用することができる。

オゾンを含む気体は、空気、酸素ガス、又は酸素添加空気等の酸素含有気体をオゾン原料とし、公知のオゾン発生装置を用いて生成することができる。

セルロースをオゾン処理した際には、グルコピラノース環の少なくとも2位及び6位のヒドロキシ基を酸化すると共に、セルロースを分解して低分子量化する。また、酸化工程では、グルコピラノース環の2位及び6位以外の部分を酸化することもある。

[0063] オゾン処理では、オゾン処理条件（オゾンを含む気体中のオゾン濃度、繊維原料に対するオゾン添加量、オゾン処理時間、又はオゾン処理温度等）を適宜調整する。

オゾンを含む気体中のオゾン濃度が高くなる程、繊維原料に対するオゾン添加量が多くなる程、オゾン処理時間が長くなる程、又はオゾン処理温度が高くなる程、ヒドロキシ基の酸化が進んで官能基（3）の含有量が多くなり、また、セルロースの低分子量化が進んで重合度が小さくなる。

[0064] 繊維原料に対するオゾン添加率としては、繊維原料の合計質量に対するオゾンの質量が0.1～80質量%であることが好ましく、1～60質量%であることがより好ましい。オゾン添加率が0.1質量%以上であれば、セルロースを十分に酸化でき、さらに、セルロース繊維を十分に分解又は切断できるため、微細繊維状セルロースの収率をより高め、また、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性をより向上させることができる。一方、オゾン添加率が80質量%以下であれば、セルロース繊維の過剰な酸化及び分解を防ぐことができ、微細繊維状セルロースとしての特性（高強度

や高剛性、又は高寸法安定性)を容易に得ることができる。

[0065] また、オゾンを含む気体中のオゾン濃度、オゾン処理時間、及びオゾン処理温度については、前記と同様である。

[0066] [オキシル処理]

オキシル処理で使用するN-オキシル化合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル(以下、「TEMPO」という。)を生じるものである。よって、オキシル処理では、TEMPOによって繊維原料が処理される。

すなわち、オキシル処理とは、前記繊維原料とTEMPOとを接触させることを意味する。

N-オキシル化合物の使用量については特に制限されず、繊維原料100質量部に対して、1~80質量部が好ましい。

[0067] オキシル処理では、通常、N-オキシル化合物と共に共酸化剤を繊維原料に反応させる。共酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム、又は亜臭素酸ナトリウム等が挙げられ、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、又は次亜臭素酸ナトリウムが好ましい。

共酸化剤の使用量についても特に制限されず、繊維原料100質量部に対して、1~80質量部が好ましい。

[0068] また、オキシル処理は、通常、ハロゲン化アルカリの存在下で行われる。ハロゲン化アルカリとしては、ヨウ化アルカリ、臭化アルカリ、塩化アルカリ、又はフッ化アルカリ等が挙げられ、ヨウ化アルカリ、臭化アルカリ、又は塩化アルカリが好ましい。

ハロゲン化アルカリの使用量についても特に制限されず、繊維原料100質量部に対して、0.1~15質量部が好ましい。

[0069] オキシル処理の際の処理温度は、20~100℃の範囲であることが好ましく、また処理時間は、0.5~4時間であることが好ましい。

また、オキシル処理を均一に行うためには、各種攪拌装置により攪拌しな

がら処理することが好ましい。

[0070] [追酸化処理]

追酸化処理の方法、追酸化処理に用いるオゾン以外の酸化剤、及び酸化剤溶液における溶媒は、前記と同様である。

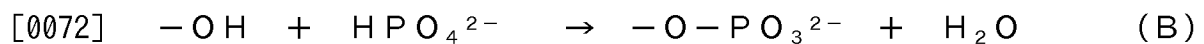
また、繊維原料に対する酸化剤添加率、酸化剤処理時間、及び酸化剤処理温度は、前記と同様である。

[0071] (酸基形成工程)

本実施形態における酸基形成工程は、酸化工程の後に、前記繊維原料を、リン原子を含むオキソ酸（以下、「リンオキソ酸」という。）又はその塩で処理することによって、酸基含有セルロースを得る工程である。

繊維原料をリンオキソ酸又はその塩で処理することとは、前記酸化工程の後に、セルロース含む微細繊維原料にリンオキソ酸又はその塩を含む溶媒を添加し、加熱することを意味する。

酸基形成工程では、例えば、酸化工程後にセルロース分子に残ったヒドロキシ基と、少なくとも $(\text{HPO}_4)^{2-}$ を有するリンオキソ酸又はその塩とが脱水反応した場合には、下記反応式（B）のように、官能基（4）のリン酸基を形成する。



[0073] リンオキソ酸としては、リン酸、メタリン酸、又はポリリン酸などが挙げられ、リン酸、又はメタリン酸が好ましい。

リンオキソ酸の塩としては、リン酸、メタリン酸、又はポリリン酸の、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩、又は有機アルカリ塩などが挙げられ、リン酸、メタリン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩、又は有機アルカリ塩などが好ましい。

リンオキソ酸又はその塩は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記の中でも、低コストで扱い易く、リン酸基の導入効率が高まることか

らリン酸及びリン酸のナトリウム塩の少なくとも一方、又はカリウム塩が好ましい。

[0074] 繊維原料に対するリンオキソ酸又はその塩の質量割合は、繊維原料 100 質量部に対してリンオキソ酸又はその塩が、リン元素量として 0.2～500 質量部が好ましく、1～400 質量部がより好ましく、2～200 質量部が最も好ましい。リンオキソ酸又はその塩の割合が 0.2 質量部以上であれば、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、500 質量部を超えても、収率向上の効果は頭打ちとなり、無駄にリンオキソ酸又はその塩を使用するだけである。

[0075] 酸基形成工程における加熱処理温度は、セルロースの熱分解温度の点から、30℃以上250℃以下であることが好ましい。また、セルロースの加水分解を抑える観点から、加熱処理温度は100～170℃であることが好ましい。さらに、加熱処理の際にリンオキソ酸又はその塩を添加した系に水が含まれている間の加熱処理温度については、好ましくは30℃以上130℃以下、より好ましくは30℃以上110℃以下で加熱して十分にスラリーの水分を除去乾燥するとよい。その後は、100～170℃で加熱処理することが好ましい。また、スラリー中の水分を除く際には減圧乾燥機を用いてもよい。

また、加熱処理の際には系に尿素などの高温で溶融する有機化合物を共存させることもできる。高温で溶融する有機化合物を共存させると、セルロースが膨潤し、また前記有機化合物が溶融することで固液反応場を提供でき、酸基形成の効率を向上させることができる。

酸基形成工程における加熱処理時間は、1～300分間が好ましい。

[0076] (アルカリ処理工程)

アルカリ処理工程は、酸基含有セルロースを、 $X^{p+} \cdot (OH^-)_p$ 又は $Y^{q+} \cdot (OH^-)_q$ で表されるアルカリ化合物を含むアルカリ溶液によって処理する工程である。

前記アルカリ処理によって、セルロースに官能基(3)及び官能基(4)

が形成される。 $X^{p+} \cdot (OH^-)_p$ と $Y^{q+} \cdot (OH^-)_q$ とは同一であってもよいし、異なってもよい。

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、酸基含有セルロースを浸漬する方法が挙げられる。

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、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。アルカリ化合物における X^{p+} は、 $p = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $p = 2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。 X^{p+} が、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、アルカリ土類金属の陽イオン又は多価金属の陽イオンのものは無機アルカリ化合物であり、脂肪族アンモニウムイオン、又は芳香族アンモニウムイオンのものは有機アルカリ化合物である。

アルカリ化合物における Y^{q+} は、 $q = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $q = 2$ のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。

上記アルカリ金属の陽イオンを含むアルカリ化合物、アルカリ土類金属の陽イオンを含むアルカリ化合物、多価金属の陽イオンを含むアルカリ化合物、アンモニウムイオンを含むアルカリ化合物、脂肪族アンモニウムイオンを含むアルカリ化合物、及び芳香族アンモニウムイオンを含むアルカリ化合物としては、前記と同様の化合物が挙げられる。

[0077] アルカリ溶液における溶媒としては水又は有機溶媒のいずれであってもよいが、極性溶媒（水、又はアルコール等の極性有機溶媒）が好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒がより好ましい。

また、アルカリ溶液のうちでは、汎用性が高いことから、水酸化ナトリウ

ム水溶液、水酸化カリウム水溶液及びアンモニア水溶液が特に好ましい。

[0078] アルカリ処理工程では、酸化工程によって形成した全カルボキシ基及び酸基形成工程によって形成した全リン酸基を中和するように、アルカリ溶液のアルカリ化合物濃度を調整する。

アルカリ化合物が無機アルカリ化合物である場合には、アルカリ溶液における無機アルカリ化合物の濃度を、アルカリ溶液の全質量に対して0.01～5質量%とすることが好ましく、0.05～3質量%とすることがより好ましい。無機アルカリ化合物の濃度を0.01質量%以上とすれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上でき、5質量%以下とすれば、pHが過度に高くなることを抑制でき、アルカリ溶液の取り扱い性が良好になる。

アルカリ化合物が有機アルカリ化合物である場合には、アルカリ溶液における有機アルカリ化合物の濃度を、アルカリ溶液の全質量に対して0.01～5質量%とすることが好ましく、0.05～3質量%とすることがより好ましい。有機アルカリ化合物の濃度を0.01質量%以上とすれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上でき、5質量%以下とすれば、pHが過度に高くなることを抑制でき、アルカリ溶液の取り扱い性が良好になる。

[0079] アルカリ溶液の25℃におけるpHは、前記と同様である。

[0080] (解繊工程)

解繊工程は、アルカリ処理工程後に、酸化セルロースをアルカリ処理したアルカリ処理繊維を解繊処理する工程であり、前記と同様である。

[0081] (作用効果)

上記実施形態の微細繊維状セルロースの製造方法では、官能基(3)及び官能基(4)をセルロースに形成することにより、セルロース同士の電気的な反発が大きくなるため、解繊性が高くなり、繊維原料から微細繊維状セルロースを高収率で製造できる。

また、本実施形態の製造方法により得られる微細繊維状セルロースは、 pK_a が小さい官能基(4)を有し、アルカリ性下だけでなく酸性下でも水素イオンが容易に解離して $-PO_3H^-$ 及び $-PO_3^{2-}$ を形成するため、分散媒中に

て安定化できる。したがって、微細繊維状セルロースの分散液はアルカリ性であっても酸性であっても分散安定性に優れる。

また、本実施形態の製造方法により得られる微細繊維状セルロースでは、酸化工程によって重合度がやや小さくなるため、分散液とした際の粘度を低くできる。

また、上記製造方法はアルカリ処理工程を有するため、セルロースの解繊性がより高くなり、繊維原料から微細繊維状セルロースをより高収率で製造できる。

また、上記製造方法は解繊工程を有するため、アルカリ処理した酸基含有セルロースを確実に微細化して微細繊維状セルロースとすることができる。

[0082] <微細繊維状セルロース>

次に、本発明のまた別の側面の微細繊維状セルロースについて説明する。

本実施形態の微細繊維状セルロースは、官能基(3)と上記式(5)で表される官能基(以下、「官能基(5)」という。)とを有するセルロース繊維である。

本実施形態の微細繊維状セルロースの重合度、平均繊維幅、繊維長及び軸比は、前述の実施形態の微細繊維状セルロースと同様である。

[0083] 本実施形態の微細繊維状セルロースにおける官能基(3)の $(-COO^-)$ の含有量は $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.9 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。 $(-COO^-)$ の含有量が 0.06 mmol/g 以上であれば、より高収率で製造でき、一方、 $(-COO^-)$ の含有量が 1.2 mmol/g 以下であれば、セルロース分子として水に溶解しにくくなるため、微細繊維状セルロースとしての特性(高強度や高剛性、又は高寸法安定性)を容易に得ることができる。

[0084] (官能基(3)の $(-SO_3^-)$ 含有量)

微細繊維状セルロースにおける官能基(5)の $(-SO_3^-)$ 含有量は、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1.5 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。 $(-SO_3^-)$ の含有量が 0.01 mmol/g

0.1 / g 以上であれば、より高収率で製造できる。しかし、 $(-\text{SO}_3^-)$ の含有量が 2.0 mmol / g を超えると、かえって収率が低くなることがある。

官能基 (5) における $(-\text{SO}_3^-)$ の含有量は、セルロース 1 g 当たりの $(-\text{SO}_3^-)$ の含有量であり、TAPPI T237 cm-08 (2008) を応用して測定した。具体的には、セルロースに導入された酸性基の導入量をより広範囲まで測定可能にするために、前記試験方法に用いる試験液のうち、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) / 塩化ナトリウム (NaCl) = 0.84 g / 5.85 g を蒸留水で 1000 ml に溶解希釈した試験液を、水酸化ナトリウム 1.60 g を蒸留水で 1000 ml に溶解希釈した試験液に変更し、さらに $(-\text{SO}_3^-)$ 導入前後のセルロース繊維における測定値の差を実質的な $(-\text{SO}_3^-)$ 含有量とした以外は、TAPPI T237 cm-08 (2008) に準じて測定した。

また、当該酸性基含有量測定方法は、基本的には 1 価の酸性基（カルボキシ基）の導入量測定方法であることから、多価の酸性基であるスルホン酸基の導入量は、前記 1 価の酸性基の含有量として得られた $(-\text{SO}_3^-)$ 含有量を、 $(-\text{SO}_3^-)$ 酸価数 2 で除した数値とした。

[0085] 微細繊維状セルロースにおける $(-\text{COO}^-)$ と $(-\text{SO}_3^-)$ の合計含有量（すなわち、アニオン基含有量）は 0.1 ~ 3.0 mmol / g であることが好ましく、0.5 ~ 2.5 mmol / g であることがより好ましい。 $(-\text{COO}^-)$ と $(-\text{SO}_3^-)$ の合計含有量が 0.1 mmol / g 以上であれば、より高収率で製造できる。また、 $(-\text{COO}^-)$ と $(-\text{SO}_3^-)$ の合計含有量が前記範囲内であると、微細繊維状セルロースをスラリー化したときの分散安定性がより高くなる。

[0086] 官能基 (5) において、 r は 1 ~ 3 の自然数である。

Z^{r+} は、 $r = 1$ のとき、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム、又はリチウム等）の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1

種の陽イオンである。また、 $r = 2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム、又はバリウム等）の陽イオン及び多価金属（例えば、鉄、又はアルミニウム等）の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。

前記 Z^{r+} の中でも、 $r = 1$ のものが好ましく、さらには、アルカリとして物質が汎用的かつ安価であり、また微細繊維状セルロースの収率も向上することから、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びアンモニウムイオンがより好ましい。

[0087] （作用効果）

本実施形態の微細繊維状セルロースは、官能基（3）及び官能基（5）を有するため、高い収率で製造される。すなわち、単なるセルロース同士では電気的な反発は生じないため、解繊性が高くないが、官能基（3）及び官能基（4）を有するセルロース同士では、 $(-COO^-)$ 及び $(-SO_3^-)$ によって電気的な反発を生じやすいため、解繊性が高い。そのため、官能基（3）及び官能基（5）を有する微細繊維状セルロースは、高い収率で得られる。

また、本実施形態の微細繊維状セルロースは、分散液がアルカリ性であっても酸性であっても分散安定性に優れる。前記微細繊維状セルロースを含む分散液は酸性側でも分散安定性に優れる。カルボン酸の酸解離定数 pK_a は比較的大きく（ $4 \sim 5$ 程度）、アルカリ性下では水素イオンが容易に解離して、 $-COO^-$ が形成されるものの、酸性下では水素イオンが解離しにくく、 $-COO^-$ は形成されにくい。そのため、官能基（3）のみでは、酸性下での分散安定性は十分に得られない。しかし、スルホン酸基は酸解離定数 pK_a が小さい（ $1 \sim 2$ 程度である）ため、官能基（5）を有する本実施形態の微細繊維状セルロースでは、酸性下にて $-SO_3^-$ が形成されるため、分散媒中にて安定化される。

また、本実施形態の微細繊維状セルロースでは、重合度がやや小さめであるため、分散液とした際の粘度を低くできる。特に、分散液の濃度を高めて

も低い粘度を維持できる。

[0088] <微細繊維状セルロースの製造方法>

本発明のまた別の側面としては、上記微細繊維状セルロースを製造する本実施形態の製造方法は、酸化工程と酸基形成工程とアルカリ処理工程と解繊工程とを有する。

本実施形態の製造方法は、酸基形成工程が前述の実施形態の製造方法と異なる。本実施形態における酸化工程、アルカリ処理工程及び解繊工程は、前述の実施形態における酸化工程、アルカリ処理工程及び解繊工程と同じであり、説明を省略する。

[0089] (酸基形成工程)

本実施形態における酸基形成工程は、酸化工程の後に、前記繊維原料を、硫黄原子を含むオキソ酸（以下、「硫黄オキソ酸」という。）又はその塩で処理することによってスルホン酸基を形成して、酸基含有セルロースを得る工程である。

酸基形成工程では、例えば、酸化工程後にセルロース分子に残ったカルボニル基と、少なくとも $(\text{HSO}_3)^-$ を有する硫黄オキソ酸又はその塩とが反応した場合には、下記反応式 (C) のように、官能基 (5) のスルホン酸基を形成する。



[0091] 硫黄オキソ酸としては、亜硫酸、又は亜ジチオン酸などが挙げられる。硫黄オキソ酸の塩としては、亜硫酸、亜ジチオン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩、又は有機アルカリ塩などが挙げられる。硫黄オキソ酸又はその塩は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

前記の中でも、低コストで扱い易く、導入効率が高まることから亜硫酸のナトリウム塩、又はカリウム塩が好ましい。

繊維原料 100 質量部に対する硫黄オキソ酸又はその塩の添加量は、1～500 質量部が好ましく、5～100 質量部がより好ましく、10～40 質

量部がさらに好ましい。

硫黄オキシ酸又はその塩の添加量が1質量部以上であれば、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、添加量が500質量部を超えても、収率向上の効果は頭打ちとなり、無駄に硫黄オキシ酸を使用するだけである。

[0092] 酸基形成工程における処理温度は、10～90℃であることが好ましく、20～70℃であることがより好ましい。処理温度が10℃以上であれば、スルホン酸基を容易に形成でき、90℃以下であれば、セルロースの熱分解を抑制できる。

[0093] また、本実施形態における酸基形成工程では、硫黄オキシ酸又はその塩を添加すると共にリンオキシ酸又はその塩を添加して、繊維原料を、硫黄オキシ酸又はその塩で処理してスルホン酸基を形成すると共に、リンオキシ酸又はその塩で処理してリン酸基を形成してもよい。或いは、硫黄オキシ酸又はその塩を添加する前又は後にリンオキシ酸又はその塩を添加して、繊維原料を、硫黄オキシ酸又はその塩で処理してスルホン酸基を形成すると共に、リンオキシ酸又はその塩で処理してリン酸基を形成してもよい。

[0094] (作用効果)

上記実施形態の微細繊維状セルロースの製造方法では、官能基(3)及び官能基(5)をセルロースに形成することにより、セルロース同士の電気的な反発が大きくなるため、解繊性が高くなり、繊維原料から微細繊維状セルロースを高収率で製造できる。

また、本実施形態の製造方法により得られる微細繊維状セルロースは、 pK_a が小さい官能基(5)を有し、アルカリ性下だけでなく酸性下でも水素イオンが容易に解離して $-SO_3^-$ を形成するため、分散媒中にて安定化できる。したがって、微細繊維状セルロースの分散液はアルカリ性であっても酸性であっても分散安定性に優れる。

また、本実施形態の製造方法により得られる微細繊維状セルロースでは、酸化工程によって重合度がやや小さくなるため、分散液とした際の粘度を低

くできる。

また、上記製造方法はアルカリ処理工程を有するため、セルロースの解繊性がより高くなり、繊維原料から微細繊維状セルロースをより高収率で製造できる。

また、上記製造方法は解繊工程を有するため、アルカリ処理した酸基含有セルロースを確実に微細化して微細繊維状セルロースとすることができる。

[0095] <微細繊維状セルロース分散液>

本発明のまた別の側面の微細繊維状セルロース分散液は、微細繊維状セルロースが分散媒中に分散されたものである。

分散媒としては、水や極性有機溶剤を使用することができる。好ましい極性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、若しくは*t*-ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、若しくはメチルエチルケトン (MEK) 等のケトン類、ジエチルエーテル、若しくはテトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル類、又はジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、若しくはジメチルアセトアミド (DMAc) 等が挙げられる。これらは1種であってもよいし、2種以上でもよい。また、微細繊維状セルロース分散液の分散安定性を妨げない範囲であれば、上記の水及び極性有機溶剤に加えて非極性有機溶媒を使用することもできる。

[0096] 微細繊維状セルロース分散液に含まれる微細繊維状セルロースの含有量は、微細繊維状セルロースが0.05～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましい。微細繊維状セルロースの含有量が0.05質量%以上であれば、微細繊維状セルロースを用いた不織布や、微細繊維状セルロースを樹脂等に含有させた複合材料を製造する際の製造効率に優れる。一方、微細繊維状セルロースの含有量が20質量%以下であれば、分散液の分散安定性に優れる。

[0097] 微細繊維状セルロース分散液の粘度は、前記分散液の取り扱い性が高くなることから、400 mPa・s以下であることが好ましく、200 mPa・

s 以下であることがより好ましい。一方、微細繊維状セルロース分散液の粘度は、調製の容易さの点から、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましく、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であることがより好ましい。

前記微細繊維状セルロース分散液の粘度の範囲は、 $1\sim400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $5\sim200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ がより好ましい。

ここで、粘度は、微細繊維状セルロースを 0.5 質量%含む分散液を測定試料とし、B 型粘度計を用いて、 25°C で測定した値である。

[0098] <不織布>

以下に、本発明のまた別の側面の不織布及び不織布の製造方法の一実施形態について説明する。

本発明の不織布は、上記微細繊維状セルロースを含有するものである。

[0099] 本発明の不織布の厚みは特に制限されるものではないが、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは 10 cm 以下、さらに好ましくは 1 cm 以下、より好ましくは 1 mm 以下、特に好ましくは $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。不織布の厚みは、製造の安定性、又は強度の点から $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上で厚い方が好ましく、生産性、均一性、又は樹脂の含浸性の点から 10 cm 以下で薄い方が好ましい。

前記不織布の厚みの範囲は、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim10\text{ cm}$ が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ cm}$ がより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ mm}$ がさらに好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim250\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0100] 本発明の不織布は空隙率が 35 体積%以上であることが好ましく、さらには 35～60 体積%であることが好ましい。不織布の空隙率が小さいと、樹脂等のマトリックス材料を配合して複合材料を得る際に樹脂が含浸しにくく、未含浸部が残るため、その界面で散乱が生じてヘーズが高くなることがある。また、不織布の空隙率が高いと、樹脂を配合した複合材料において、セルロース繊維による十分な補強効果が得られず、線熱膨張率が大きくなる傾向にある。

[0101] ここでいう空隙率とは、不織布中における空隙の体積率を示し、空隙率は

、不織布の面積、厚み、及び質量から、下記式によって求めることができる。

$$\text{空隙率 (体積\%)} = \{1 - B / (M \times A \times t)\} \times 100$$

ここで、Aは不織布の面積 (cm^2)、t (cm) は厚み、Bは不織布の質量 (g)、Mはセルロースの密度であり、本発明では $M = 1.5 \text{ g/cm}^3$ と仮定する。不織布の膜厚は、膜厚計 (PEACOK社製 PDN-20) を用いて、不織布の種々な位置について10点の測定を行い、その平均値を採用する。

[0102] また、複合材料中の不織布の空隙率を求める場合、分光分析や、複合材料の断面のSEM観察を画像解析することにより空隙率を求めることもできる。

[0103] 本発明の不織布の通気度は、坪量に依存するため特に限定されないが、例えば坪量が 50 g/m^2 のシートの場合には、 $100 \sim 20000 \text{ 秒/100 cc}$ であることが好ましい。

[0104] 本発明は、上記実施形態に限定されない。

例えば、前記微細繊維状セルロースの製造方法において、アルカリ処理工程を省略し、酸基形成工程の後に解繊工程を行ってもよい。

[0105] 本発明のまた別の側面としては、

下記式 (1) で表される官能基を有し、 $-\text{COO}^-$ の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であり、

重合度が $50 \sim 500$ であり、

平均繊維幅が $1 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ であり、

平均繊維長が、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、

繊維長/平均繊維幅で表される軸比が、 $10 \sim 1000$ である微細繊維状セルロースが好ましい。

(1) $(-\text{COO}^-)_n \cdot \text{X}^{n+}$ (ここで、nは1～3の自然数。 X^{n+} は、 $n = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なく

とも1種の陽イオンであり、また、 $n = 2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

[0106] 本発明のまた別の側面としては、

セルロースを含む繊維原料に少なくともオゾン処理を施して、酸化繊維を得る酸化工程と、前記酸化繊維を、下記式(2)で表されるアルカリ化合物を含むアルカリ溶液によってアルカリ処理するアルカリ処理工程とを有して、下記式(1)で表される官能基を有する微細繊維状セルロースを製造する微細繊維状セルロースの製造方法であって、

前記酸化工程及び前記アルカリ処理工程は、得られる微細繊維状セルロースの質量に対する $-COO^-$ の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ に、かつ、重合度が $50 \sim 500$ になるように、オゾン処理条件及びアルカリ溶液のアルカリ化合物濃度を調整することを含み、

前記酸化工程は、オゾン処理の後に、オゾン処理した繊維原料をオゾン以外の酸化剤によってさらに酸化処理する追酸化工程をさらに含み、前記アルカリ処理工程後に、アルカリ処理した酸化繊維を解繊処理する解繊工程をさらに有し、

前記繊維原料が、クラフトパルプ、脱墨パルプ、及びサルファイトパルプからなる群より選択される少なくとも1のパルプであり、

前記オゾン処理におけるオゾン濃度は、気体の体積に対するオゾンの質量が $50 \sim 1000 \text{ g/m}^3$ であり、

前記オゾン処理における前記繊維原料に対するオゾン添加率は、繊維原料の合計質量に対するオゾンの質量が $0.1 \sim 80$ 質量%であり、

前記オゾン処理におけるオゾン処理時間が1分間 $\sim$ 600分間であり、

前記オゾン処理におけるオゾン処理温度が、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、

前記アルカリ溶液が、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液及びアンモニア水溶液からなる群より選択される少なくとも1の水溶液であり、

前記アルカリ溶液におけるアルカリ化合物の濃度が、アルカリ溶液の全質量に対して 0.01～5 質量%であり、

前記アルカリ処理工程の時間が、1～180 分間であり、

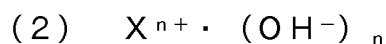
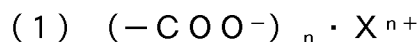
前記アルカリ処理工程の温度が、20～100℃であり、

前記追酸化処理工程における酸化剤が、二酸化塩素及び亜塩素酸ナトリウムからなる群より選択される少なくとも 1 の酸化剤であり、

前記追酸化処理工程において、前記繊維原料に対する前記酸化剤の添加率は、前記繊維原料の全質量に対する前記酸化剤の質量が 0.1～100 質量%であり、

前記追酸化処理工程における前記酸化剤の処理時間が、10～360 分間であり、

前記追酸化処理工程における前記酸化剤の処理温度が、5～90℃である、微細繊維状セルロースの製造方法が好ましい。



(ここで、 n は 1～3 の自然数。 X^{n+} は、 $n = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンであり、また、 $n = 2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。)

[0107] 本発明のまた別の側面としては、

下記式 (3) で表される官能基と下記式 (4) で表される官能基とを有する微細繊維状セルロース、又は、

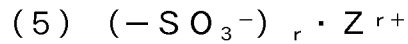
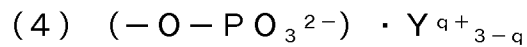
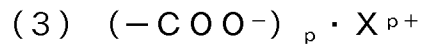
下記式 (3) で表される官能基と下記式 (5) で表される官能基とを有する微細繊維状セルロースであって、

重合度が 50～500 であり、

平均繊維幅が 1 nm～200 nm であり、

平均繊維長が、0.1～5 μm であり、

繊維長／平均繊維幅で表される軸比が、100～10000である微細繊維状セルロースが好ましい。



(ここで、 p は1～3の自然数である。 X^{p+} は、 $p=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンであり、また、 $p=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。 q は1又は2である。 Y^{q+}_{3-q} は、 $q=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $q=2$ のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

(ここで、 p 、及び r は各々独立して1～3の自然数である。 X^{p+} 、及び Z^{r+} は、 $p=1$ 、かつ $r=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $p=2$ 又は3、かつ、 $r=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

[0108] 本発明のまた別の側面としては、

セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する酸化工程と、前記酸化工程の後に、酸基形成工程とを有する微細繊維状セルロースの製造方法であって、

前記酸基形成工程は、前記繊維原料を、リン原子を含むオキソ酸又はその塩で処理することによってリン酸基を形成して酸基形成セルロースを得る工程、又は前記繊維原料を、硫黄原子を含むオキソ酸又はその塩で処理するこ

とによってスルホン酸基を形成して酸基含有セルロースを得る工程であり、
前記酸化工程が、繊維原料に少なくともオゾン処理を施してカルボキシ基を形成する工程であり、

前記酸基形成工程後に、酸基含有セルロースをアルカリ処理してセルロース塩を得るアルカリ処理工程と、前記セルロース塩を解繊処理する解繊工程を有し、

前記酸基形成工程後に、酸基含有セルロースを解繊処理する解繊工程を有し、

前記繊維原料が、クラフトパルプ、脱墨パルプ、及びサルファイトパルプからなる群より選択される少なくとも１のパルプであり、

前記オゾン処理におけるオゾン濃度は、気体の体積に対するオゾンの質量が $50 \sim 1000 \text{ g/m}^3$ であり、

前記リン原子を含むオキソ酸が、リン酸、メタリン酸、及びポリリン酸からなる群より選択される少なくとも１のオキソ酸であり、

前記リン原子を含むオキソ酸の塩が、リン酸、メタリン酸、又はポリリン酸の、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩、又は有機アルカリ塩からなる群より選択される少なくとも１の塩であり、

前記オゾン処理における前記繊維原料に対するオゾン添加率は、繊維原料の合計質量に対するオゾンの質量が $0.1 \sim 80$ 質量％であり、

前記オゾン処理におけるオゾン処理時間が１分間～６００分間であり、

前記オゾン処理におけるオゾン処理温度が、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

実施例

[0109] (実施例１)

セルロースを含む繊維原料として、カルボキシ基含有量 0.06 mmol/g 、固形分濃度 30 質量％（水分 70 質量％）、絶乾質量換算で 20 g の広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）を用意した。

上記LBKPを容器内に収容し、その容器にオゾン濃度 200 g/m^3 のオゾンと酸素の混合気体を 5 L 導入し、 25°C で2分間振とうした。このときのオゾン添加率はパルプ乾燥質量に対して5質量%であった。6時間静置した後、容器内のオゾン及び空気を除去してオゾン酸化処理を終了した。

処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水のpHが6以上になるまで洗浄を繰り返した。その後、ろ紙を用いて減圧ろ過し、固形分濃度20質量%の酸化処理パルプを得た。

上記酸化処理パルプ（絶乾質量換算で 20 g ）にイオン交換水を添加して、固形分濃度2質量%のスラリーを調製した。そのスラリーに水酸化ナトリウムを、水酸化ナトリウム濃度が0.3質量%になるよう添加し、5分間攪拌した後、室温で30分静置した。次いで、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水のpHが8以下になるまで洗浄を繰り返して、アルカリ処理パルプを含むスラリーを得た。

次いで、イオン交換水を加えて、セルロース繊維濃度0.5質量%のセルロース繊維水分散液を調製した。前記セルロース繊維水分散液を解繊処理装置（エムテクニク社製、クレアミックス-2.2S）を用いて、 21500 回転/分の条件で30分間解繊処理した。その後、遠心分離機（コクサン社製「H-200NR」）を用い、約 12000 G で10分間処理し、これにより分離した上澄み液を、微細繊維状セルロースの水分散液として回収した。

[0110]（実施例2）

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 15 L （オゾン添加率15質量%）とした以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0111]（実施例3）

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 30 L （オゾン添加率30質量%）とした以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0112] (実施例4)

オゾンと酸素の混合気体の導入量を60L（オゾン添加率60質量％）とした以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0113] (実施例5)

酸化処理パルプを含むスラリーに、水酸化ナトリウムを添加する代わりに、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を、TMAH濃度が1.0質量％になるよう添加してアルカリ処理を施した以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0114] (実施例6)

実施例1と同様のLBKPを容器内に収容し、その容器にオゾン濃度200g/m³のオゾンと酸素の混合気体を15L導入し、25℃で2分間振とうした。このときのオゾン添加率はパルプ乾燥質量に対して15質量％であった。6時間静置した後、容器内のオゾン及び空気を除去してオゾン酸化処理を終了した。

処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水のpHが6以上になるまで洗浄を繰り返した。その後、ろ紙を用いて減圧ろ過し、固形分濃度20質量％のオゾン酸化処理パルプを得た。

上記オゾン酸化パルプ100g（絶乾質量換算で20g）に対し、塩酸によりpHを4～5に調整した0.3質量％の亜塩素酸ナトリウム水溶液を200g（セルロース繊維の絶乾質量に対して、亜塩素酸ナトリウムとして3質量％相当）添加し、70℃で3時間反応させて追酸化処理を施した。処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水のpHが6以上になるまで洗浄を繰り返して、酸化処理パルプを得た。

上記酸化処理パルプ（絶乾質量換算で20g）に、実施例1と同様に、水酸化ナトリウムによってアルカリ処理と解繊処理及び遠心分離処理を施して、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0115] (実施例7)

オゾンと酸素の混合気体の導入量を30Lとした以外は実施例6と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0116] (実施例8)

酸化処理パルプを含むスラリーに、水酸化ナトリウムを添加する代わりに、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) を、TMAH濃度が1.0質量%になるよう添加してアルカリ処理を施した以外は実施例6と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0117] (比較例1)

実施例3における水酸化ナトリウムによるアルカリ処理を省略し、酸化処理パルプを解繊処理及び遠心分離処理した以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロースを得た。

[0118] (比較例2)

実施例1におけるオゾン処理を省略し、LBKPをそのまま実施例1と同様にアルカリ処理と解繊処理及び遠心分離処理とを施して、微細繊維状セルロースを得た。

[0119] (比較例3)

実施例7における水酸化ナトリウムによるアルカリ処理を省略し、酸化処理パルプを解繊処理及び遠心分離処理した以外は実施例7と同様にして、微細繊維状セルロースを得た。

[0120] (比較例4)

実施例6におけるオゾン処理を省略し、LBKPをそのまま実施例6と同様にアルカリ処理と解繊処理及び遠心分離処理とを施して、微細繊維状セルロースを得た。

[0121] (比較例5)

セルロースを含む繊維原料として、カルボキシ基含有量0.06mmol/g、固形分濃度30質量% (水分70質量%)、絶乾質量換算で20gのLBKPを用意した。

上記LBKPを、3gの臭化ナトリウム、0.48gのTEMPO触媒 (

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル) を溶解させたイオン交換水2500mlに分散させた。また、64.5g/Lの次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)水溶液43.25mlを、0.1M塩酸にてpH10に調整し、これをイオン交換水に分散させたLBKPに添加してTEMPO酸化処理を開始した。TEMPO酸化処理は室温で行った。TEMPO酸化処理を行うと、pHが低下するため、随時20g/L水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10に保持した。TEMPO酸化処理を開始して4時間経過すると、pHが低下しなくなったため、この時点で処理終了とした。処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水のpHが8以下になるまで懸濁洗浄を繰り返した。その後、ろ紙を用いて減圧ろ過し、固形分濃度20質量%のTEMPO酸化パルプを得た。

上記TEMPO酸化パルプ100g(絶乾質量換算で20g)採取し、亜塩素酸ナトリウム18g、酢酸60g、イオン交換水700mlを添加し、さらに、20g/L水酸化ナトリウム水溶液によってpHを4.5に調整した。室温にて48時間保持して反応させて追酸化処理を施した。処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水のpHが6以上になるまで懸濁洗浄を繰り返した。その後、ろ紙を用いて減圧ろ過し、固形分濃度20%の酸化パルプを得た。

上記酸化パルプにイオン交換水を加えて、セルロース繊維濃度0.5質量%のセルロース繊維水分散液を調製し、実施例1と同様に解繊処理及び遠心分離処理を施して、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0122] (比較例6)

TEMPO酸化処理における次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を86.5mlに変更した以外は比較例5と同様にして、微細繊維状セルロースを得た。

[0123]

[表1]

	酸化処理		アルカリ処理		追酸化処理	評価		
	オゾン添加率 (質量%)	TEMPO 酸化処理	アルカリ 化合物	アルカリ溶液 濃度 (質量%)		解繊収率 (%)	カルボキシ基の 含有量 (mmol/g)	重合度
実施例 1	5	—	NaOH	0.3	無	55	0.15	296
実施例 2	15	—	NaOH	0.3	無	65	0.30	205
実施例 3	30	—	NaOH	0.3	無	80	0.40	155
実施例 4	60	—	NaOH	0.3	無	90	0.45	134
実施例 5	30	—	TMAH	1.0	無	90	0.40	155
実施例 6	15	—	NaOH	0.3	有	70	0.35	201
実施例 7	30	—	NaOH	1.0	有	90	0.45	145
実施例 8	30	—	TMAH	1.0	有	100	0.45	152
比較例 1	30	—	—	—	無	50	0.38	168
比較例 2	—	—	NaOH	0.3	無	10	0.05	635
比較例 3	30	—	—	—	有	55	0.48	163
比較例 4	—	—	NaOH	0.3	有	12	0.05	640
比較例 5	—	TEMPO 0.48g NaClO 43.25ml	—	—	有	69	0.60	629
比較例 6	—	TEMPO 0.48g NaClO 86.5ml	—	—	有	80	1.00	514

[0124] 実施例 1～8 及び比較例 1～6 においては、微細繊維状セルロースを含む水分散液を用いて、解繊収率を測定した。すなわち、微細繊維状セルロースを含む水分散液の遠心分離回収率を下記式より求め、その遠心分離回収率を解繊収率とした。解繊収率の結果を表 1 に示す。

[0125] [数1]

$$\text{遠心分離回収率(\%)} = \frac{\text{上澄み液中のセルロース量}}{\text{仕込み液中のセルロース量}} = \frac{(W_1 - W_2) \times C_1}{(W_1 - W_0) \times C_0} \times 100$$

C_0 : 遠心分離前の解繊セルロース繊維の水懸濁液のセルロース繊維濃度

C_1 : 上澄み液のセルロース繊維濃度

W_0 : 遠沈管質量

W_1 : 遠沈管+液質量

W_2 : 遠沈管+沈殿物質量

[0126] また、実施例 1～8 及び比較例 1～6 において、全ての酸化処理が終了した後の酸化パルプについて、上記「セルロース繊維中のカルボキシ基の含有量の測定方法」に記載の方法でカルボキシ基の含有量を測定した。カルボキ

シ基の含有量の結果を表 1 に示す。

また、得られた微細繊維状セルロースの重合度を測定した。重合度の測定では、まず、微細繊維状セルロース（濃度約 0.5 質量%）を 500 メッシュのポリエステルメッシュ上で減圧してウェットシートを作製し、105℃条件にて乾燥して、ドライシートを得た。次いで、得られたドライシートを 0.5 M の銅エチレンジアミン溶液に溶解させ、粘度法によって重合度を求めた。重合度の測定結果を表 1 に示す。

[0127] $(-COO^-)$ の含有量が 0.06 ~ 1.2 mmol / g に、重合度が 50 ~ 500 になるように酸化処理及びアルカリ処理を施して微細繊維状セルロースを得た実施例 1 ~ 8 では、解繊収率が高かった。すなわち、高い収率で微細繊維状セルロースを得ることができた。また、重合度がある程度小さくなっているため、樹脂やゴムに配合した際の分散性に優れると予測される。

これに対し、アルカリ処理を省略した比較例 1 及び 3 では、解繊収率が低かった。すなわち、微細繊維状セルロースの収率が低かった。

酸化処理を施さなかった比較例 2 及び 4 は、重合度が大きかった。また、TEMPO 酸化処理及び追酸化処理を施したが、アルカリ処理を施さなかった比較例 5 及び 6 も、重合度が大きかった。これらは、樹脂やゴムに配合した際の分散性が低いと思われる。

[0128] （実施例 9）

セルロースを含む繊維原料として、カルボキシ基含有量 0.05 mmol / g、固形分濃度 30 質量%（水分 70 質量%）、絶乾質量換算で 20 g の広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）を用意した。

上記 LBKP を容器内に収容し、その容器にオゾン濃度 200 g / m³ のオゾンと酸素の混合気体を 2 L 導入し、25℃で 2 分間振とうした。このときのオゾン添加率はパルプ乾燥質量に対して 2 質量%であった。6 時間静置した後、容器内のオゾン及び空気を除去してオゾン酸化処理を終了した。

処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水の pH が 6 以上になるまで洗浄を繰り返した。その後、ろ紙を用いて減圧ろ過し、固形分濃度 20 質

量%の酸化処理パルプを得た。

次いで、リン酸二水素ナトリウム二水和物 11.27 g、リン酸水素二ナトリウム 8.07 g を 22.60 g の水に溶解させ、リン酸系化合物の水溶液（以下、「リン酸化試薬」という。）を得た。このリン酸化試薬の pH は 25℃で 6.0 であった。

前記固形分濃度 20 質量%の酸化処理パルプ 100 g に前記リン酸化試薬 41.94 g（乾燥パルプ 100 質量部に対してリン元素量として 20 質量部）を加え、105℃の送風乾燥機（ヤマト科学株式会社 DKM400）で 15 分間に一度混練しながら質量が恒量となるまで乾燥させた。ついで 150℃の送風乾燥機で 1 時間加熱処理して、セルロースにリン酸基を導入した。

次いで、このリン酸基を導入したパルプにイオン交換水を添加して、固形分濃度 2 質量%のスラリーを調製した。そのスラリーに水酸化ナトリウムを、水酸化ナトリウム濃度が 0.3 質量%になるよう添加し、5 分間攪拌した後、室温で 30 分静置した。次いで、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水の pH が 8 以下になるまで洗浄を繰り返して、アルカリ処理パルプを含むスラリーを得た。

次いで、そのスラリーにイオン交換水を加えて、セルロース繊維濃度 0.5 質量%のセルロース繊維水分散液を調製した。前記セルロース繊維水分散液を解繊処理装置（エムテック社製、クレアミックス-2.2S）を用いて、21500 回転/分の条件で 30 分間解繊処理した。その後、遠心分離機（コクサン社製「H-200NR」）を用い、約 12000 G で 10 分間処理し、これにより分離した上澄み液を、微細繊維状セルロースの水分散液として回収した。

[0129]（実施例 10）

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 5 L（オゾン添加率 5 質量%）とした以外は実施例 9 と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0130]（実施例 11）

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 10 L（オゾン添加率 10 質量％）とした以外は実施例 9 と同様に、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0131]（実施例 1 2）

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 20 L（オゾン添加率 20 質量％）とした以外は実施例 9 と同様に、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0132]（実施例 1 3）

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 30 L（オゾン添加率 30 質量％）とした以外は実施例 9 と同様に、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0133]（実施例 1 4）

実施例 1 3 と同様の L B K P を容器内に収容し、その容器にオゾン濃度 200 g / m³ のオゾンと酸素の混合気体を 30 L 導入し、25℃で2分間振とうした。このときのオゾン添加率はパルプ乾燥質量に対して30質量％であった。6時間静置した後、容器内のオゾン及び空気を除去してオゾン酸化処理を終了した。

処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水の pH が 6 以上になるまで洗浄を繰り返した。その後、ろ紙を用いて減圧ろ過し、固形分濃度 20 質量％のオゾン酸化処理パルプを得た。

次いで、前記固形分濃度 20 質量％の酸化処理パルプ 100 g に 2 質量％の亜硫酸水素ナトリウム 400 g（セルロース繊維の絶乾質量に対して、亜硫酸水素ナトリウムとして 40 質量％相当）を添加した。70℃で3時間反応させ、セルロースにスルホン酸基を導入した。処理終了後、イオン交換水で懸濁洗浄し、洗浄水の pH が 6 以上になるまで洗浄を繰り返した。

上記酸化処理パルプ（絶乾質量換算で 20 g）に、実施例 9 と同様に、水酸化ナトリウムによってアルカリ処理と解繊処理及び遠心分離処理を施して、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0134] (比較例 7)

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 30 L (オゾン添加率 30 質量%) とし、また、リン酸基の形成を省略した以外は実施例 9 と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0135] (比較例 8)

L B K P にオゾン酸化処理を施さずに、リン酸基を形成した以外は実施例 9 と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0136] (比較例 9)

L B K P にオゾン酸化処理を施さずに、スルホン酸基を形成した以外は実施例 9 と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0137] (比較例 10)

オゾンと酸素の混合気体の導入量を 60 L (オゾン添加率 60 質量%) とし、また、リン酸基の形成を省略した以外は実施例 9 と同様にして、微細繊維状セルロースの水分散液を得た。

[0138]

[表2]

	酸化処理		酸基形成		評価						
	オゾン添加率 (質量%)	リン添加率 (質量%)	NaHSO ₃ 添加率 (質量%)	解繊収率 (%)	カルボキシ基の 含有量 (mmol/g)	リン酸基の 含有量 (mmol/g)	スルホン酸基の 含有量 (mmol/g)	分散液の B型粘度 (mPa・s)	重合度	水分散中での 分散安定性	
										酸性	アルカリ性
実施例 9	2	20	—	95	0.15	0.45	—	136	331	A	A
実施例 10	5	20	—	97	0.30	0.45	—	62	272	A	A
実施例 11	10	20	—	99	0.40	0.45	—	20	219	A	A
実施例 12	20	20	—	99	0.45	0.45	—	9	194	A	A
実施例 13	30	20	—	100	0.40	0.45	—	7	178	A	A
実施例 14	30	—	40	70	0.35	—	0.10	6	188	A	A
比較例 7	30	—	—	50	0.38	—	—	7	185	B	A
比較例 8	—	20	—	89	0.05	0.45	—	1272	700	A	A
比較例 9	—	—	40	15	0.05	—	0.10	500	800	A	A
比較例 10	60	—	—	95	0.48	—	—	6	167	B	A

[0139] 実施例 9～14 及び比較例 7～10 においては、微細繊維状セルロースを含む水分散液を用いて、解繊収率を測定した。すなわち、微細繊維状セルロースを含む水分散液の遠心分離回収率を下記式より求め、その遠心分離回収率を解繊収率とした。解繊収率の結果を表 2 に示す。

[0140] [数2]

$$\text{遠心分離回収率(\%)} = \frac{\text{上澄み液中のセルロース量}}{\text{仕込み液中のセルロース量}} = \frac{(W_1 - W_2) \times C_1}{(W_1 - W_0) \times C_0} \times 100$$

C_0 : 遠心分離前の解繊セルロース繊維の水懸濁液のセルロース繊維濃度

C_1 : 上澄み液のセルロース繊維濃度

W_0 : 遠沈管質量

W_1 : 遠沈管+液質量

W_2 : 遠沈管+沈殿物質量

[0141] また、実施例 9～14 及び比較例 7～10 において、酸化処理が終了した後の酸化パルプについて、上記「セルロース繊維中のカルボキシ基の含有量の測定方法」に記載の方法でカルボキシ基の含有量を測定した。カルボキシ基の含有量の結果を表 2 に示す。

また、得られた微細繊維状セルロースのリン酸基又はスルホン酸基の含有量を、上記「官能基 (4) における ($-PO_3^{2-}$) の含有量」又は「官能基 (3) の ($-SO_3^-$) 含有量」に記載の方法で測定した。測定結果を表 2 に示す。

また、得られた微細繊維状セルロースの重合度を測定した。重合度の測定では、まず、微細繊維状セルロース（濃度約 0.5 質量%）を 500 メッシュのポリエステルメッシュ上で減圧してウェットシートを作製し、105℃条件にて乾燥して、ドライシートを得た。次いで、得られたドライシートを 0.5 M の銅エチレンジアミン溶液に溶解させ、粘度法によって重合度を求めた。重合度の測定結果を表 2 に示す。

[0142] また、各微細繊維状セルロースを含む水分散液の粘度、及び分散安定性を測定した。

粘度は、微細繊維状セルロースを 0.5 質量%含む分散液を測定試料とし

、B型粘度計（BROOKFIELD社製）を用いて、25℃で測定した。

分散安定性は、まず、得られた微細繊維状セルロースの水分散液そのものにおいて、ゲルを形成し、流動性を失ったものを、分散性不安定状態（表では「B」と表記する。）と判定し、ゲルを形成せず、流動性を維持したものを、分散安定状態（表では「A」と表記する。）と判断した。微細繊維状セルロースの水分散液はアルカリ性にあるため、この分散安定性の評価はアルカリ性側での評価となる。

次に、1 Nの塩酸を微細繊維状セルロースの分散液（濃度0.2質量%）に滴下した際のゲル化の程度で評価した。具体的には、まず、上記の微細繊維状セルロースを含む分散液100mlを、回転数200rpmに設定したマグネティックスターラーで攪拌した。

この攪拌した分散液に、1 N塩酸溶液をゆっくり滴下し、pHが3になるよう調整した。

その際、ゲルを形成し、流動性を失ったものを、分散性不安定状態（表では「B」と表記する。）と判定し、ゲルを形成せず、流動性を維持したものを、分散安定状態（表では「A」と表記する。）と判断した。この分散安定性の評価は酸性側での評価となる。

[0143] $(-COO^-)$ と $(-O-PO_3^{2-})$ 又は $(-SO_3^-)$ とを形成した実施例9～14では、解繊収率が高かった。すなわち、高い収率で微細繊維状セルロースを得ることができた。また、重合度がある程度小さくなっており、粘度が小さかった。また、水分散液において酸性側での分散安定性、及びアルカリ性側での分散安定性が共に高かった。

オゾン酸化処理を施したが、リン酸基又はスルホン酸基の形成を省略した比較例7及び10では、水分散液において酸性側での分散安定性が不十分であった。

オゾン酸化処理を施さなかった比較例8及び9は、重合度が大きく、粘度が高かった。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の微細繊維状セルロースは、不織布、食品、医療、又は各種補強材などに利用可能である。また、本発明の不織布はフィルター、又はマトリックス材料との複合化などに利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される官能基を有し、 $-COO^-$ の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であり、重合度が $50 \sim 500$ である微細繊維状セルロース。

（１） $(-COO^-)_n \cdot X^{n+}$ （ここで、 n は $1 \sim 3$ の自然数。 X^{n+} は、 $n = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種の陽イオンであり、また、 $n = 2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも１種の陽イオンである。）

[請求項2] 平均繊維幅が 200 nm 以下である、請求項１に記載の微細繊維状セルロース。

[請求項3] セルロースを含む繊維原料に少なくともオゾン処理を施して、酸化繊維を得る酸化工程と、前記酸化繊維を、下記式（２）で表されるアルカリ化合物を含むアルカリ溶液によってアルカリ処理するアルカリ処理工程とを有して、下記式（１）で表される官能基を有する微細繊維状セルロースを製造する微細繊維状セルロースの製造方法であって、

前記酸化工程及び前記アルカリ処理工程は、得られる微細繊維状セルロースの質量に対する $-COO^-$ の含有量が $0.06 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ に、かつ、重合度が $50 \sim 500$ になるように、オゾン処理条件及びアルカリ溶液のアルカリ化合物濃度を調整することを含む微細繊維状セルロースの製造方法。

（１） $(-COO^-)_n \cdot X^{n+}$

（２） $X^{n+} \cdot (OH^-)_n$

（ここで、 n は $1 \sim 3$ の自然数。 X^{n+} は、 $n = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも１

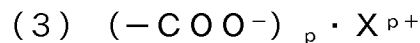
種の陽イオンであり、また、 $n = 2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。)

[請求項4] 前記酸化工程は、オゾン処理の後に、オゾン処理した繊維原料をオゾン以外の酸化剤によって酸化処理することをさらに含む、請求項 3 に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

[請求項5] 前記アルカリ処理工程後に、アルカリ処理した酸化繊維を解繊処理する解繊工程をさらに有する、請求項 3 又は 4 に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

[請求項6] 請求項 1 又は 2 に記載の微細繊維状セルロースを含有する不織布。

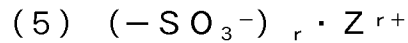
[請求項7] 下記式 (3) で表される官能基と下記式 (4) で表される官能基とを有する微細繊維状セルロース。



(ここで、 p は 1 ～ 3 の自然数である。 X^{p+} は、 $p = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。また、 $p = 2$ 又は 3 のとき、アルカリ土類金属イオン及び多価金属イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。 q は 1 又は 2 である。 Y^{q+}_{3-q} は、 $q = 1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。また、 $q = 2$ のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の陽イオンである。)

[請求項8] 下記式 (3) で表される官能基と下記式 (5) で表される官能基とを有する微細繊維状セルロース。





(ここで、 p 、及び r は各々独立して1～3の自然数である。 X^{p+} 、及び Z^{r+} は、 $p=1$ 、かつ $r=1$ のとき、アルカリ金属の陽イオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、及び芳香族アンモニウムイオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。また、 $p=2$ 又は3、かつ、 $r=2$ 又は3のとき、アルカリ土類金属の陽イオン及び多価金属の陽イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンである。)

[請求項9] 重合度が50～500の範囲である、請求項7又は8に記載の微細繊維状セルロース。

[請求項10] 平均繊維幅が200nm以下である、請求項7～9のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロース。

[請求項11] セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する酸化工程と、前記酸化工程の後に、前記繊維原料を、リン原子を含むオキソ酸又はその塩で処理することによってリン酸基を形成して酸基形成セルロースを得る酸基形成工程とを有する微細繊維状セルロースの製造方法。

[請求項12] セルロースを含む繊維原料を酸化処理してカルボキシ基を形成する酸化工程と、前記酸化工程の後に、前記繊維原料を、硫黄原子を含むオキソ酸又はその塩で処理することによってスルホン酸基を形成して酸基含有セルロースを得る酸基形成工程とを有する微細繊維状セルロースの製造方法。

[請求項13] 前記酸化工程が、繊維原料に少なくともオゾン処理を施してカルボキシ基を形成する工程である、請求項11又は12に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。

[請求項14] 前記酸基形成工程後に、酸基含有セルロースをアルカリ処理してセルロース塩を得るアルカリ処理工程と、前記セルロース塩を解繊処理する解繊工程を有する、請求項11～13のいずれか一項に記載の微

細繊維状セルロースの製造方法。

- [請求項15] 前記酸基形成工程後に、酸基含有セルロースを解繊処理する解繊工程を有する、請求項 11～13 のいずれか一項に記載の微細繊維状セルロースの製造方法。
- [請求項16] 請求項 7 又は 8 に記載のセルロース繊維が分散媒中に分散されている微細繊維状セルロース分散液。
- [請求項17] 請求項 7 又は 8 に記載の微細繊維状セルロースを含有する不織布。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B15/04(2006.01)i, D01F2/00(2006.01)i, D04H1/425(2012.01)i, D06M11/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08B15/04, D01F2/00, D04H1/425, D06M11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAPLUS (STN), JSTPLUS/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2012/043103 A1 (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), preparation example 2; table 1 (Family: none)	1, 2 6 3-5
Y	JP 2012-51991 A (Nagoya University), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraph [0022] (Family: none)	6, 17
Y	JP 2009-203559 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), paragraph [0002] (Family: none)	6, 17

☒ 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
16 August, 2013 (16.08.13)

Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-155772 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), paragraph [0048] (Family: none)	6, 17
X Y	US 6103790 A (Jean-Yves Cavaille et al.), 15 August 2000 (15.08.2000), example 1; example 1 bis; column 3, lines 46 to 62 & JP 9-509694 A & EP 748348 A & WO 1995/023824 A1 & DE 69500771 C & DE 69500771 D & FR 2716887 A & AT 158602 E & AU 1895695 A & FI 963384 A & AT 158602 T & CN 1142238 A	7-10, 16 11-15, 17
A	JP 2007-197563 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), paragraph [0029] (Family: none)	7, 8, 16
Y A	JP 2010-254726 A (Oji Paper Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims 1 to 5; paragraphs [0019], [0020]; examples 1 to 4 (Family: none)	11-13, 15 3-5
Y A	JP 2011-184825 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), claim 1; table 2 (Family: none)	11, 12, 14, 15 3-5
A	JP 7-324221 A (Kimberly-Clark Corp.), 12 December 1995 (12.12.1995), entire text & US 5522967 A & GB 2289695 A & EP 685593 A2 & DE 69529641 D & DE 69529641 T & FR 2721331 A & AU 2034295 A & PL 308784 A & BR 9502544 A & ZA 9503692 A & CA 2138193 A & RU 95108314 A & EG 20797 A & ES 2192570 T & PH 31625 A & CN 1126260 A & PT 685593 E	12
P, A	WO 2013/073652 A1 (Oji Holdings Corp.), 23 May 2013 (23.05.2013), entire text & JP 2013-127141 A	11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08B15/04(2006.01)i, D01F2/00(2006.01)i, D04H1/425(2012.01)i, D06M11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08B15/04, D01F2/00, D04H1/425, D06M11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CAplus (STN), JSTPlus/JSTChina/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
X Y A	WO 2012/043103 A1 (日本製紙株式会社) 2012. 04. 05, 製造例 2 及び表 1 (ファミリーなし)	1, 2 6 3-5
Y	JP 2012-51991 A (国立大学法人名古屋大学) 2012. 03. 15, 【0022】 (ファミリーなし)	6, 17

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

国際調査を完了した日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鳥居 福代

4 P

3 4 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-203559 A (ダイセル化学工業株式会社) 2009.09.10, 【0002】 (ファミリーなし)	6, 17
Y	JP 2009-155772 A (三菱化学株式会社) 2009.07.16, 【0048】 (ファミリーなし)	6, 17
X Y	US 6103790 A (Jean-Yves Cavaille et al.) 2000.08.15, Example 1, Example 1 bis, 第3欄第46-62行 & JP 9-509694 A & EP 748348 A & WO 1995/023824 A1 & DE 69500771 C & DE 69500771 D & FR 2716887 A & AT 158602 E & AU 1895695 A & FI 963384 A & AT 158602 T & CN 1142238 A	7-10, 16 11-15, 17
A	JP 2007-197563 A (ダイセル化学工業株式会社) 2007.08.09, 【0029】 (ファミリーなし)	7, 8, 16
Y A	JP 2010-254726 A (王子製紙株式会社) 2010.11.11, 請求項 1-5, 【0019】, 【0020】, 実施例 1-4 (ファミリーなし)	11-13, 15 3-5
Y A	JP 2011-184825 A (凸版印刷株式会社) 2011.09.22, 請求項 1, 表 2 (ファミリーなし)	11, 12, 14, 15 3-5
A	JP 7-324221 A (キンバリー クラーク コーポレイション) 1995.12.12, 全文 & US 5522967 A & GB 2289695 A & EP 685593 A2 & DE 69529641 D & DE 69529641 T & FR 2721331 A & AU 2034295 A & PL 308784 A & BR 9502544 A & ZA 9503692 A & CA 2138193 A & RU 95108314 A & EG 20797 A & ES 2192570 T & PH 31625 A & CN 1126260 A & PT 685593 E	12
P, A	WO 2013/073652 A1 (王子ホールディングス株式会社) 2013.05.23, 全文 & JP 2013-127141 A	11