

(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
2015 年 4 月 9 日(09.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/049893 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) C08F 299/06 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
C08F 251/02 (2006.01) C08L 67/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063303
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 20 日(20.05.2014)
- (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 2013-207475 2013 年 10 月 2 日(02.10.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 生熊 崇人(IKUMA Takahito); 〒2858668
千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社
総合研究所内 Chiba (JP). 原田 哲哉(HARADA
Tetsuya); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 神崎
満幸(KANZAKI Mitsuyuki); 〒5920001 大阪府高石
市高砂一丁目 3 番地 D I C 株式会社 堺工場
内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 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,
IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

(54) Title: MOLDED BODY AND METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE-NANOFIBER-CONTAINING COMPOSITION

(54) 発明の名称: セルロースナノファイバー含有組成物の製造方法及び成形体

(57) Abstract: In the present invention, by means of a simple production method that absolutely does not require a solvent replacement step or a desolventizing step, provided are: cellulose nanofibers that are easily combined with compounds having a reactive double-bond group, function as a plasticizer in a molded body, and involve a low amount of uncured matter; and a high-strength resin composition and molded body that use the cellulose nanofibers. When refining cellulose in the presence of a compound having a reactive double-bond group and a hydroxyl value of at least 200 KOHmg/g, the amount of water with respect to 100 parts by mass of cellulose when the moisture content of the cellulose has been converted to 0% is 4-25 parts by mass.

(57) 要約: 溶剤置換工程や脱溶剤といった工程をまったく必要としない簡易な製造方法で、反応性二重結合基を有する化合物への複合化が容易かつ成形物中に可塑剤として働く未硬化物が少ないセルロースナノファイバー及び、該セルロースナノファイバーを用いた高強度な樹脂組成物及び成形体を提供する。反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物の存在下で、セルロースを微細化するに際し、該セルロースの水分率を 0% に換算したときの該セルロース 100 質量部に対する水分量を 4 ~ 25 質量部とする。

WO 2015/049893 A1

明 細 書

発明の名称：

セルロースナノファイバー含有組成物の製造方法及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、反応性二重結合基を有する化合物へ複合化することができる高機能フィラーとしてのセルロースナノファイバー含有組成物の製造方法及び成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年開発されたセルロースナノファイバーは、植物由来の天然原料ナノフィラーであり、低比重かつ高強度な樹脂用複合材料として注目されている（特許文献1参照）。

しかしながら、水酸基を多く持つセルロースをナノレベルまで微細化するには、現在の技術では水中で解繊を行う必要がある。この水中解繊セルロースナノファイバーを各種樹脂へと複合化するには、製造されたセルロースナノファイバーの脱水工程及び溶剤置換工程が必須となっている。また、セルロースは分子間水素結合を形成しやすいため、セルロースナノファイバー脱水工程中に再凝集してしまい、樹脂中での分散が不良となっていた。

[0003] これらの問題を解決する為、水中ではなく有機溶剤中でセルロースを微細化し、セルロースナノファイバーを製造する技術が報告されている（特許文献2参照）。この技術により、水を必要としないため乾燥のコストが削減されるとしているが、樹脂に複合化する際にはまず有機溶媒中で分散し、ナノ化した後に改めて有機溶剤を除去する工程が必要であり、ナノファイバーの煩雑な製造工程が改良されたとはいまだ言えない。

つまり、セルロースナノファイバーを、より安価でかつ簡単な工程で各種樹脂に複合化できるような技術の確立が求められている。

[0004] また、溶剤を使用せず樹脂中でセルロースを微細化し、セルロースナノファイバーを製造する技術が報告されている（特許文献3参照）。この技術に

より、樹脂中にセルロースナノファイバーを複合することは大変容易となる。しかしながら、特許文献3で使用されているポリエステル樹脂や特許文献4で使用されているアクリル樹脂は、反応性二重結合基を有する樹脂を硬化させる際は反応することがなく、未硬化物として成形体中に残留することにより可塑剤として働き成形体の物性低下を引き起こす。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-42283号公報

特許文献2：特開2009-261993号公報

特許文献3：国際公開第2012/043558号

特許文献4：特開2013-116928号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明では、溶剤置換工程や脱溶剤といった工程をまったく必要としない簡易な製造方法で、反応性二重結合基を有する化合物への複合化が容易かつ成形物中に可塑剤として働く未硬化物が少ないセルロースナノファイバー及び、該セルロースナノファイバーを用いた高強度な樹脂組成物及び成形体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

[0007] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、水中や有機溶媒中でセルロースを微細化するのではなく、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200KOHmg/g 以上の化合物の存在下でセルロースを微細化できることを見出した。また、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200KOHmg/g 以上の化合物と反応性二重結合を有し水酸基価が 10KOHmg/g 以下の化合物の存在下でセルロースを微細化できることを見出した。さらに、この方法により得られたセビルロースナノファイバー含有樹脂組成物は、セルロースの修飾等を必要とせずに、他の希釈用樹脂にそのまま複合化することが容易であり、

成形後に可塑剤として働く未硬化物が非常に少ないことを見出した。

[0008] すなわち本発明は、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法であって、反応性二重結合を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物の存在下でセルロースの微細化を行うに際し、該セルロースの水分率を 0% に換算したときの質量 100 質量部に対する水分量を $4\sim25$ 質量部とすることを特徴とするセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

[0009] さらに、水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対して、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が 40 質量部以上 250 質量部以下である上記セルロースナノファイバーの製造方法を提供するものである。

[0010] また本発明は、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法であって、反応性二重結合を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物の存在下でセルロースの微細化を行うに際し、該セルロースの水分率を 0% に換算したときの質量 100 質量部に対する水分量を $4\sim25$ 質量部とすることを特徴とするセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

[0011] さらに、水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対して、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が 10 質量部以上であり、かつ反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と、反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物との合計が 40 質量部以上 250 質量部以下である請求項3に記載のセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

[0012] さらに、反応性二重結合基を有する化合物にて希釈する工程を含むセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

[0013] さらに、重合開始剤を含有する工程を含むセルロースナノファイバー含有

樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

[0014] さらに、前記製造方法により製造されたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の成形体を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、水中や有機溶媒中でセルロースを微細化するのではなく、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物の存在下でセルロースを微細化することが可能である。さらに、この方法により得られたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物は、溶剤置換や有機溶剤の除去操作を必要とせず、他の希釈用樹脂にそのまま複合化することが可能であり、簡便かつ良好なセルロースナノファイバー複合化樹脂組成物を得ることができる。また、得られた樹脂組成物はそのまま成形体を製造することが可能であり、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物は硬化時に可塑剤として働く未硬化物とならないため物性低下を起こすことなく、セルロースナノファイバーの効果により、高強度な成形体を得ることが可能となる。

[0016] また、本発明によれば、反応性二重結合を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と、反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物の存在下でセルロースを微細化することが可能である。反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物を併用することにより、親水性化合物である反応性二重結合を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物を減らすことができ、吸湿性を避けたい用途にも使用可能である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下において、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の記載は本発明の実施形態の一例であり、本記載に限定されるものではない。

[0018] [セルロースの種類]

本発明におけるセルロースナノファイバーは、各種セルロースを微細化す

る事で得られる。本発明におけるセルロースは、微細化材料として利用可能なものであればよく、パルプ、綿、紙、レーヨン・キュプラ・ポリノジック・アセテートなどの再生セルロース繊維、バクテリア産生セルロース、ホヤなどの動物由来セルロースなどが利用可能である。

また、これらのセルロースは必要に応じて表面を化学修飾処理したものであってもよい。

[0019] パルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ双方を好適に使用できる。木材パルプとしては、機械パルプと化学パルプとあり、リグニン含有量の少ない化学パルプのほうが好ましい。化学パルプにはサルファイドパルプ、クラフトパルプ、アルカリパルプなどがあるが、いずれも好適に使用できる。非木材パルプとしては、藁、バガス、ケナフ、竹、葦、楮、亜麻などいずれも利用可能である。

[0020] 綿は主に衣料用繊維に用いられる植物であり、綿花、綿繊維、綿布のいずれも利用可能である。

[0021] 紙はパルプから繊維を取り出し漉いたもので、新聞紙や廃牛乳パック、コピー済み用紙などの古紙も好適に利用できる。

[0022] また、微細化材料のセルロースとして、セルロースを破砕し一定の粒径分布を有したセルロース粉末を用いても良く、日本製紙ケミカル社製のKCフロック（登録商標）、旭化成ケミカルズ社性のセオラス（登録商標）、FMC社製のアビセル（登録商標）などが挙げられる。

[0023] 〔反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOH mg/g 以上の化合物の存在下でのセルロースの微細化〕

セルロースの微細化は、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOH mg/g 以上の化合物とセルロースを混合し、機械的に箭断力を与えることにより行うことができる。箭断力を与える手段としては、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、グラインダー、加圧ニーダーなどが挙げられる。2本ロール等の公知の混練機等を用い剪断力を与えることができる。これらの中でも高粘度の樹脂

中でも安定した剪断力を得られる観点から加圧ニーダーを用いることが好ましい。

[0024] 本発明において、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物とセルロースの比率は、水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対して反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が 40 質量部以上 250 質量部以下が望ましい。反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が多いと、試料がスラリー状となり、解繊できない。反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が少ないと、セルロースが濡れないため、解繊が進まない。

[0025] 本発明において、水分量は水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対して 4 ~ 25 質量部が望ましい。ここで言う水分量には、セルロースが元々含有していた水分量を含む。水分量が 4 質量部未満であるとセルロースが硬く凝集してしまい解繊できない。25 質量部より多いときは、セルロースがすべての水分を吸収できないため、試料がスラリー状となり、解繊できない。

[0026] [水分率を 0% に換算したセルロース質量の測定方法]

株式会社ケット科学研究所製赤外線水分計 FD-720 を使用し、約 5 g のセルロースを 110°C 、自動停止モードの条件で加熱し、水分量の測定を行う。このときの水分量が 5% であった場合、セルロース 100 質量部に対する、水分率を 0% に換算したセルロースの質量は 95 質量部となる。以下、水分率を 0% に換算したセルロースの質量はこの方法で測定を行う。

[0027] [反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物]

本発明における反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物とは、反応性二重結合基を 1 個以上有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物のことをいう。反応性二重結合基とは、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合などによって重合が可能な二重結合基のことをいい、反応性二重結合基として、ビニル基、アクリル基、メタクリル基

、などがあげられる。

[0028] 反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル、グリセリンモノメタクリレート、グリセリンジメタクリレートなどがあげられる。

[0029] 反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いてもかまわない。

[0030] 本発明において、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が解繊中に重合しないように重合禁止剤を添加することが望ましい。

[0031] 重合禁止剤としては特に限定はないが、メトキノ、ハイドロキノ、*t*-ブチルハイドロキノ、4-*t*-ブチルカテコール等が挙げられる

[0032] 本発明の微細化方法により、セルロースはセルロースナノファイバー化する。本発明の微細化方法では、例えば、長軸方向に $100\text{ nm}\sim 100000\text{ nm}$ 、短軸方向に $5\text{ nm}\sim 1000\text{ nm}$ に微細化することが可能である。

[0033] [反応性二重結合を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物の存在下でのセルロースの微細化]

セルロースの微細化は、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物とセルロースを混合し、機械的に箭断力を与えることにより行うことができる。箭断力を与える手段としては、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、グラインダー、加圧ニーダーなどが挙げられる。2本ロール等の公知の混練機等を用い剪断力を与えることができる。これらの中でも高粘度の樹脂中でも

安定した剪断力を得られる観点から加圧ニーダーを用いることが好ましい。

[0034] 本発明において、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物は、水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対して 10 質量部以上が好ましい。反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が 10 質量部以上存在すると、反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物とセルロースとの濡れ性がよくなり、セルロースの微細化が進行しやすい。

[0035] 本発明において、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物及び反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物の合計とセルロースの比率は、水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対して、反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物との合計が、 40 質量部以上 250 質量部以下となることが望ましい。反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物が多いと、試料がスラリー状となり、解繊できない。反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物が少ないと、セルロースが濡れないため、解繊が進まない。

[0036] 本発明において、水分量は水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対して $4 \sim 25$ 質量部が望ましい。ここで言う水分量には、セルロースが元々含有していた水分量を含む。水分量が 4 質量部未満であるとセルロースが硬く凝集してしまい解繊できない。 25 質量部より多いときは、セルロースがすべての水分を吸収できないため、反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物が乳化してしまい、解繊できない。

[0037] 〔反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物〕

本発明における反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物とは、反応性二重結合基を 1 個以上有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物を指す。

Hmg/g以上の化合物のことをいう。反応性二重結合基とは、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合などによって重合が可能な二重結合基のことをいい、反応性二重結合基として、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、などがあげられる。

[0038] 反応性二重結合基を有し水酸基価が200KOHmg/g以上の化合物としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル、グリセリンモノメタクリレート、グリセリンジメタクリレートなどがあげられる。

[0039] 反応性二重結合基を有し水酸基価が200KOHmg/g以上の化合物は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いてもかまわない。

[0040] [反応性二重結合基を有し水酸基価が10KOHmg/g以下の化合物]

本発明における反応性二重結合基を有し水酸基価が10KOHmg/g以下の化合物とは、反応性二重結合基を1個以上有し水酸基価が10KOHmg/g以下の化合物のことをいう。反応性二重結合基とは、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合などによって重合が可能な二重結合基のことをいい、反応性二重結合基として、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、などがあげられる。

[0041] 反応性二重結合基を有し水酸基価が10KOHmg/g以下の化合物は、低分子量の化合物から高分子量の樹脂まで挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸t-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデ

シル、(メタ)アクリル酸アセトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸-2-フェニルビニル、(メタ)アクリル酸-1-プロペニル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸-2-アリロキシエチル、(メタ)アクリル酸プロパルギル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、(メタ)アクリル酸 β -フェノキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸トリフロロエチル、(メタ)アクリル酸オクタフロロペンチル、(メタ)アクリル酸パーフロロオクチルエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸トリブロモフェニル、(メタ)アクリル酸トリブロモフェニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸- γ -ブチロラクトン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート、フェノールEO変性アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート、ビスフェノールF EO変性 ($n \div 2$) ジアクリレート、ビスフェノールF PO変性 ($n \div 2$) ジアクリレート、ペンタエリスリトール

ルトリ及びテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、および安息香酸ビニル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチルアクリル(メタ)アミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ビニル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアリル(メタ)アクリルアミド、N-アリル(メタ)アクリルアミド、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、マレイミド、ブチルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン

、ビニルカルバゾール、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクトンなどがあげられる。

[0042] 反応性二重結合基を有する樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などに反応性二重結合基を導入することにより得られる。反応性二重結合基の導入は公知・慣用の方法で行えばよく、特に限定されるものではない。

[0043] 例えば、ポリエステル樹脂に反応性二重結合基を導入する場合は、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂と（メタ）アクリル酸グリシジルを反応させる方法などが挙げられる。

[0044] アクリル樹脂の場合は、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と（メタ）アクリル酸グリシジルを反応させる方法や、グリシジル基を有するアクリル樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させる方法などが挙げられる。

[0045] ウレタン樹脂の場合は、イソシアネート基を有するウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの水酸基を有しかつ反応性二重結合基を有する化合物を反応させる方法などが挙げられる。

[0046] 反応性二重結合基を有し水酸基価が10KOHmg/g以下の化合物は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いてもかまわない。

[0047] 本発明において、反応性二重結合基を有し水酸基価が200KOHmg/g以上の化合物及び反応性二重結合を有し水酸基価が10KOHmg/g以下の化合物が解繊中に重合しないように重合禁止剤を添加することが望ましい。

[0048] 重合禁止剤としては特に限定はないが、メトキノン、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、4-t-ブチルカテコール等が挙げられる。

[0049] 本発明の微細化方法により、セルロースはセルロースナノファイバー化する。本発明の微細化方法では、例えば、長軸方向に100nm~100000nm、短軸方向に5nm~1000nmに微細化することが可能である。

[0050] 上記製造方法で得られたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物を、反

応性二重結合基を有する化合物にて希釈すると、成形に適した樹脂組成物が得られる。

[0051] セルロースナノファイバー含有樹脂組成物を、反応性二重結合基を有する化合物にて希釈する際は、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物をそのまま用いても良いが、乾燥して用いても良い。

[0052] [反応性二重結合基を有する化合物]

本発明における反応性二重結合基を有する化合物とは反応性二重結合基を1個以上有する化合物のことをいう。反応性二重結合基とは、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合などによって重合が可能な二重結合基のことをいい、反応性二重結合基として、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、などがあげられる。

[0053] 反応性二重結合基を有する化合物は、低分子量の化合物から高分子量の樹脂まで挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸*t*-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸アセトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸ビニ

ル、（メタ）アクリル酸－２－フェニルビニル、（メタ）アクリル酸－１－プロペニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸－２－アリロキシエチル、（メタ）アクリル酸プロパルギル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸 β －フェノキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸トリフロロエチル、（メタ）アクリル酸オクタフロロペンチル、（メタ）アクリル酸パーフロロオクチルエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸トリブロモフェニル、（メタ）アクリル酸トリブロモフェニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸－ γ －ブチロラクトン、グリセリンモノメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート、フェノールE0 変性アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート、ビスフェノールF EO変性（ $n \cong 2$ ）ジアクリレート、ビスフェノールF PO変性（ $n \cong 2$ ）ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリ及びテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、および安息香酸ビニル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジ

エチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチルアクリル(メタ)アミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、ビニル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアリル(メタ)アクリルアミド、N-アリル(メタ)アクリルアミド、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、マレイミド、ブチルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクトンなどがあげられる。

[0054] 反応性二重結合基を有する樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹

脂、ウレタン樹脂などに反応性二重結合基を導入することにより得られる。
反応性二重結合基の導入は公知・慣用の方法で行えばよく、特に限定されるものではない。

[0055] 例えば、ポリエステル樹脂に反応性二重結合基を導入する場合は、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂と（メタ）アクリル酸グリシジルを反応させる方法などが挙げられる。

[0056] アクリル樹脂の場合は、カルボキシル基を有するアクリル樹脂と（メタ）アクリル酸グリシジルを反応させる方法や、グリシジル基を有するアクリル樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させる方法などが挙げられる。

[0057] ウレタン樹脂の場合は、イソシアネート基を有するウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチルなどの水酸基を有しかつ反応性二重結合基を有する化合物を反応させる方法などが挙げられる。

[0058] 反応性二重結合基を有する化合物は一種類を用いてもよく、複数種を組み合わせ用いても良い。

[0059] 前記セルロースナノファイバー含有樹脂組成物と反応性二重結合基を有する化合物の比率は、本発明の効果を損なわない範囲であれば任意である。

[0060] 前記樹脂組成物を成形するには、重合開始剤を混合する必要がある。重合開始剤を混合するタイミングはいつでもよく、反応性二重結合基を有する化合物で希釈する時や、反応性二重結合基を有する化合物で希釈した後、成形直前などが挙げられる。

[0061] 重合開始剤としては、光重合開始剤、熱重合開始剤等が挙げられる。

[0062] 光重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホ

リノプロパン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサソソ、2-クロルチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2, 4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2, 4-ジクロロチオキサソソ、2, 4-ジエチルチオキサソソ、2, 4-ジイソプロピルチオキサソソ、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、カンファークイノン等が挙げられる。

[0063] 熱重合開始剤としては、イソブチルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカネート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシ2エチルヘキサネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシベンゾエート等の過酸化物や、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物などが挙げられる。熱重合開始剤は単独で或いは2種類以上を併用しても良く、ナフテン酸コバルト、ジメチルアニリン等の分解促進剤を併用してもよい。

[0064] [その他の添加剤]

前記樹脂組成物には、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、その用途に応じて従来公知の各種添加剤を含有しても良く、例えば、加水分解防止剤、着色剤、難燃剤、酸化防止剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤

、滑剤、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤（例えば、ヒンダードアミン等）、酸化防止剤、無機フィラー、有機フィラー等をあげることができる。

[0065] その他の添加剤を混合するタイミングは、セルロースの解繊前、解繊後、反応性二重結合基を有する化合物で希釈する時や、反応性二重結合基を有する化合物で希釈した後等、発明の効果を損ねなければいつでもよい。

[0066] 〔成形方法〕

本発明の樹脂組成物に係る成形体を成形する方法については、特に限定されないがFRP製、樹脂製、ガラス製等の成形型に流し込んで作成する方法や、刷毛、ローラー、こて、スプレーなどで塗布する方法が好ましい。

[0067] 〔用途〕

本発明における樹脂組成物は各種用途に好適に利用できる。例えば、床材、防水材、道路舗装材などに適用され、各々一般事務所、工場、クリーンルームなどの床や屋根、屋上、壁、高架橋床版などの防水やアスファルトおよびコンクリート道路面のカラーリング、遮熱塗装、滑り止め舗装などに用いられる。但しこれらに限定される物ではない。

実施例

[0068] 以下、本発明の態様を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0069] 〔合成例1〕 PPG系ウレタンメタクリレート樹脂の合成

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、空気導入口及び環流冷却器を備えた1リットルの四つ口フラスコに数平均分子量1000のポリプロピレングリコール（以下PPGと略す）496gとトリレンジイソシアネート145gおよびイソホロンジイソシアネート33gを仕込み、窒素気流下80℃で4時間反応させた。NCO当量が600とほぼ理論当量値となったので、50℃まで冷却した。空気気流下、ヒドロキノン0.07gを加え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下HEMAと略す）134gを加え、90度で5時間反応させた。NCO%が0.1%以下となった時点で、ターシャ

リーブチルカテコール 0.07 g 添加し、数平均分子量 1666 のウレタンメタクリレート樹脂組成物 1 を得た。この樹脂組成物の水酸基価を測定したところ、1 KOH mg / g 未満であった。

[0070] [水酸基価の測定]

末端水酸基価、酸価は、 ^{13}C -NMR スペクトルにおける、末端構造およびエステル結合に由来する各ピークの面積比から求めた。測定装置は、日本電子製 JNM-LA300 を用い、試料の 10 質量%の重クロロホルム溶液に緩和試薬として $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 10 mg を加え、ゲートデカップリング法による ^{13}C -NMR の定量測定を行なった。積算は 4000 回行なった。

[0071] (実施例 1) セルロース微細化方法

HEMA を 400 g とターシャリーブチルカテコールを 0.2 g とを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー (DS1-5GHH-H) に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KC フロック (登録商標) W-50GK」625 g を投入し、60 rpm で 300 分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物 1 を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を 0% に換算したセルロース 100 質量部に対し 4.2 質量部であった。また、HEMA を合成例 1 に記載の水酸基価の測定法にて水酸基価を測定したところ、431 KOH mg / g であった。

[0072] [微細化状態の判定]

得られたセルロースナノファイバー含有組成物 1 を、セルロースが 0.5 質量%の濃度となるようにアセトンに懸濁し、特殊機械工業 (株) 製 TK ホモミキサー A 型を用いて 15000 rpm 20 分間分散処理を行い、一滴をガラス上に広げてアセトンを乾燥し、走査型電子顕微鏡にて 10000 倍の写真を 10 枚撮影した。写真の対角線上に直線を引き、直線に交差したセルロース繊維の繊維径を測定した。10 枚すべての写真について同様の測定を行い、数平均繊維径を測定した。数平均繊維径が 500 nm 未満である場合は、

セルロースの微細化状態を○と判定し、500nm以上1000nm未満である場合は△、1000nm以上のときは×とした。以下、実施例2～10、比較例1～8についても同様に判定した。

[0073] [セルロースの水分率測定]

株式会社ケット科学研究所製赤外線水分計FD-720を使用し、約5gのセルロースを110℃、自動停止モードの条件で測定を行った。

以下、実施例2～10、比較例1～8についても同様に測定を行った。

[0074] (実施例2) セルロース微細化方法

HEMAを700gとターシャリーブチルカテコールを0.4gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCブロック(登録商標)W-50GK」317gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物1を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.5質量部であった

[0075] (実施例3) セルロース微細化方法

HEMAを400gとターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。その後、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCブロック(登録商標)W-50GK」627gを投入した。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し4.5質量部であった。さらに、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し、水分量が25.0質量部となるように水を123g投入し、60rpmで60分間加圧混練を行った。そのときのサンプルの状態は湿り気がある粉状であった。さらに、60rpmで240分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物3を得た。

[0076] (実施例4) セルロース微細化方法

グリセリンジメタクリレートを300gとターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック(登録商標)W-50GK」734gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物4を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し4.8質量部であった。また、グリセリンジメタクリレートを合成例1に記載の水酸基価の測定法にて水酸基価を測定したところ、246KOHmg/gであった。

[0077] (比較例1) セルロース微細化方法

HEMAを250gとターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック(登録商標)W-50GK」632gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行った。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.4質量部であった。

[0078] (比較例2) セルロース微細化方法

HEMAを750gとターシャリーブチルカテコールを0.4gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック(登録商標)W-50GK」263gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行った。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.0質量部であった。

[0079] (比較例3) セルロース微細化方法

日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック（登録商標）W-50GK」を130℃の乾燥機で一晩乾燥した。この際のセルロースの水分量は、水分率を0％に換算したセルロース100質量部に対し3.1質量部であった。HEMAを400gとターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー（DS1-5GHH-H）に投入した。さらに、乾燥した「KCフロック（登録商標）W-50GK」619gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行ってセルロースの微細化処理を行った。

[0080]（比較例4） セルロース微細化方法

HEMAを400gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー（DS1-5GHH-H）に投入した。その後、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック（登録商標）W-50GK」631gを投入した。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0％に換算したセルロース100質量部に対し5.1質量部であった。さらに、水分率を0％に換算したセルロース100質量部に対し、水分量が30.0質量部となるように水を149g投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。

[0081] 表1に実施例1から4及び比較例1から4におけるセルロースの微細化状態の判定結果を示す。

[0082] [表1]

【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	比較例3	比較例4
セルロース	KC-W50GK (水分率を0％に換算した時の重量)	100	100	100	100	100	100	100	100
反応性二重結合基を有し水酸基価が200KOHmg/g以上の化合物	HEMA (水酸基価 431KOHmg/g)	66.7	233.3	66.7		33.3	300	66.7	66.7
	グリセリンジメタクリレート (水酸基価 246KOHmg/g)				42.9				
系中の水分量(セルロースに含まれていた水分も含む)		4.2	5.5	25	4.8	5.4	5.0	3.0	30
		○	○	○	○	△	×	×	×

[0083]（実施例5） セルロース微細化方法

合成例1で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物1を300gと、HEMAを100gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合

した後、森山製作所製加圧ニーダー（DS1-5GHH-H）に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック（登録商標）W-50GK」630gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物5を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.0質量部であった。

[0084]（実施例6） セルロース微細化方法

東亜合成株式会社製アロニックス（登録商標）M-350（トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート：EO-TMP TAと略す）を300gと、HEMAを100gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー（DS1-5GHH-H）に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック（登録商標）W-50GK」626gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物6を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し4.3質量部であった。また、EO-TMP TAを合成例1に記載の水酸基価の測定法にて水酸基価を測定したところ、1KOHmg/g未満であった。

[0085]（実施例7） セルロース微細化方法

合成例1で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物1を300gと、グリセリンジメタクリレートを100gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー（DS1-5GHH-H）に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック（登録商標）W-50GK」629gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物7を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部

に対し4.9質量部であった。

[0086] (実施例8) セルロース微細化方法

合成例1で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物1を220gと、HEMAを80gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCブロック(登録商標)W-50GK」739gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物8を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.5質量部であった。

[0087] (実施例9) セルロース微細化方法

合成例1で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物1を600gと、HEMAを100gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCブロック(登録商標)W-50GK」316gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物9を得た。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.4質量部であった。

[0088] (実施例10) セルロース微細化方法

合成例1で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物1を300gと、HEMAを100gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。その後、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCブロック(登録商標)W-50GK」630gを投入した。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.0

質量部であった。さらに、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し、水分量が25.0質量部となるように水を120g投入し、60rpmで60分間加圧混練を行った。そのときのサンプルの状態は湿り気がある粉状であった。さらに、60rpmで240分間加圧混練を行った。このようにしてセルロースの微細化処理を行い、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物10を得た。

[0089] (比較例5) セルロース微細化方法

合成例1で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物1を400gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック(登録商標)W-50GK」629gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行ってセルロースの微細化処理を行った。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し4.8質量部であった。

[0090] (比較例6) セルロース微細化方法

EO-TMPAを400gと、ターシャリーブチルカテコールを0.2gとを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー(DS1-5GHH-H)に投入した。さらに、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック(登録商標)W-50GK」631gを投入し、60rpmで300分間加圧混練を行ってセルロースの微細化処理を行った。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し5.1質量部であった。

[0091] (比較例7) セルロース微細化方法

日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック(登録商標)W-50GK」を130℃の乾燥機で一晩乾燥した。この際のセルロースの水分量は、水分率を0%に換算したセルロース100質量部に対し3.1質量部であった。合成例1で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物1を300gと、HEMAを100gと、ターシャリーブチルカテコールを0

． 2 g とを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー（DS 1－5 GHH－H）に投入した。さらに、乾燥した「KCフロック（登録商標）W－5 0 G K」6 1 9 g を投入し、6 0 r p m で 3 0 0 分間加圧混練を行ってセルロースの微細化処理を行った。

[0092] （比較例 8） セルロース微細化方法

合成例 1 で合成したウレタンメタクリレート樹脂組成物 1 を 3 0 0 g と、HEMA を 1 0 0 g と、ターシャリーブチルカテコールを 0. 2 g とを混合した後、森山製作所製加圧ニーダー（DS 1－5 GHH－H）に投入した。その後、日本製紙株式会社製のセルロースパウダー製品「KCフロック（登録商標）W－5 0 G K」6 3 3 g を投入した。このとき使用したセルロースの水分量は、水分率を 0 % に換算したセルロース 1 0 0 質量部に対し 5. 5 質量部であった。さらに、水分率を 0 % に換算したセルロース 1 0 0 質量部に対し、水分量が 3 0. 0 質量部となるように水を 1 4 7 g 投入し、6 0 r p m で 3 0 0 分間加圧混練を行った。

[0093] 表 2 に実施例 5 から 1 0 及び比較例 5 から 8 におけるセルロースの微細化状態の判定結果を示す。

[0094]

[表2]

【表 2】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
セルロース	KC-W50GK (水分率を0%に換算した時の重量)	100	100	100	100	100	100
反応性二重結合基を有し水酸基価が200KOH mg/g以上の化合物	HEMA (水酸基価 431KOHmg/g)	16.7	16.7		11.4	33.3	16.7
	グリセリンジメタクリレート (水酸基価 246KOHmg/g)			16.7			
反応性二重結合基を有し水酸基価が10KOH mg/g以下の化合物	合成例1のウレタンメタクリレート樹脂1 (水酸基価 1KOHmg/g未満)	50.0		50.0	31.4	200	50.0
	EO-TMPTA (水酸基価 1KOHmg/g未満)		50.0				
合計		66.7	66.7	66.7	42.8	233.3	66.7
系中の水分量(セルロース中の水分も含む)		5.0	4.3	4.9	5.5	5.4	25
セルロースの微細化状態		○	○	○	○	○	○
		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8		
セルロース	KC-W50GK (水分率を0%に換算した時の重量)	100	100	100	100		
反応性二重結合基を有し水酸基価が200KOH mg/g以上の化合物	HEMA (水酸基価 431KOHmg/g)			16.7	16.7		
	グリセリンジメタクリレート (水酸基価 246KOHmg/g)						
反応性二重結合基を有し水酸基価が10KOH mg/g以下の化合物	合成例1のウレタンメタクリレート樹脂1 (水酸基価 1KOHmg/g未満)	66.7		50.0	50.0		
	EO-TMPTA (水酸基価 1KOHmg/g未満)		66.7				
合計		66.7	66.7	66.7	66.7		
系中の水分量(セルロース中の水分も含む)		4.8	5.1	3.1	30		
セルロースの微細化状態		×	×	△	△		

[0095] (実施例11) 成形体の製造方法1

実施例5で得られたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物5の水分量を測定したところ、水分率を0%としたセルロース100質量部に対して4.5質量部であった。セルロースナノファイバー含有樹脂組成物1を8.56gと、ディオバー（登録商標）HTP-460（DIC株式会社製メタクリル樹脂）100.00gとを混合し、特殊機械工業（株）製TKオートホモディスパーにて1000rpmで5分間分散処理を行った。次に、6%ナフテン酸コバルト 0.5部、促進剤RP-191（DHM株式会社製）1部、50%BPO2部を加えて混合し、真空デシケーターで脱泡した。型に注いで80℃で6時間加熱した後、厚み3mmの成形板を得た。この成形板から、JISK6251に規定する引張試験用ダンベル状試験体を作成した。

[0096]〔セルロースナノファイバー含有樹脂組成物の水分率測定〕

株式会社ケット科学研究所製赤外線水分計FD-720を使用し、約5gのセルロースナノファイバー含有樹脂組成物を110℃、自動停止モードの条件で測定を行った。

以下、実施例12及び13についても同様に測定を行った。

[0097]（実施例12）成形体の製造方法2

実施例10で得られたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物10の水分量を測定したところ、水分率を0%としたセルロースナノファイバー100質量部に対して22.4質量部であった。このセルロースナノファイバー含有樹脂組成物10を50℃の乾燥機で一晩乾燥を行った。乾燥後、セルロースナノファイバー含有樹脂組成物10の水分量を測定したところ、水分率を0%としたセルロースナノファイバー100質量部に対して6.7質量部であった。この乾燥したセルロースナノファイバー含有樹脂組成物10を8.67gと、ディオバーHTP-460を100.00gとを混合し、特殊機械工業（株）製TKオートホモディスパーにて1000rpmで5分間分散処理を行った。次に、6%ナフテン酸コバルト 0.5部、促進剤RP-191（DHM株式会社製）1部、50%BPO2部を加えて混合し、真空デシケーターで脱泡した。型に注いで80℃で6時間加熱した後、厚み3mmの成形板を得た。この成形板から、JISK6251に規定する引張試験用ダンベル状試験体を作成した。

[0098]（実施例13）成形体の製造方法3

実施例6で得られたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物6の水分量を測定したところ、水分率を0%としたセルロース100質量部に対して4.8質量部であった。このセルロースナノファイバー含有樹脂組成物6を8.57gと、ディオバーHTP-460を100.00gとを混合し、特殊機械工業（株）製TKオートホモディスパーにて1000rpmで5分間分散処理を行った。次に、6%ナフテン酸コバルト 0.5部、促進剤RP-191 1部、50%BPO 2部を加えて混合し、真空デシケーターで脱

泡した。型に注いで80℃で6時間加熱した後、厚み3mmの成形板を得た。この成形板から、JISK6251に規定する引張試験用ダンベル状試験体を作成した。

[0099] (比較例9)

ディオバーHTP-460を100.00gに、6%ナフテン酸コバルト0.5部、促進剤RP-191 1部、50%BPO 2部を加えて混合し、真空デシケーターで脱泡した。型に注いで80℃で6時間加熱した後、厚み3mmの成形板を得た。この成形板から、JISK6251に規定する引張試験用ダンベル状試験体を作成した。

[0100] (比較例10)

ディオバーHTP-460を100.00g、合成例1で作製したPPG系ウレタンメタクリレートを2.5g及びHEMAを0.83g混合し、特殊機械工業(株)製TKオートホモディスパーにて1000rpmで5分間分散処理を行った。次に、6%ナフテン酸コバルト0.5部、促進剤RP-191 1部、50%BPO 2部を加えて混合し、真空デシケーターで脱泡した。型に注いで80℃で6時間加熱した後、厚み3mmの成形板を得た。この成形板から、JISK6251に規定する引張試験用ダンベル状試験体を作成した。

[0101] (比較例11)

ディオバーHTP-460を100.00g、EO-TMPТАを2.5g及びHEMAを0.83g混合し、特殊機械工業(株)製TKオートホモディスパーにて1000rpmで5分間分散処理を行った。次に、6%ナフテン酸コバルト0.5部、促進剤RP-191 1部、50%BPO 2部を加えて混合し、真空デシケーターで脱泡した。型に注いで80℃で6時間加熱した後、厚み3mmの成形板を得た。この成形板から、JISK6251に規定する引張試験用ダンベル状試験体を作成した。

[0102] [引っ張り試験方法]

JISK6251に従い、試験速度50mm/minにて試験を行った。

実施例 11 から 13 及び比較例 9 から 11 の引張試験用ダンベル状試験体の試験結果を表 3 に示す。

[0103] [表3]

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例9	比較例10	比較例11
希釈剤	HTP-460	HTP-460	HTP-460	HTP-460	HTP-460	HTP-460
セルロースナノファイバー含有組成物(C)	実施例5	実施例10	実施例6			
配合比	HTP-460	100	100	100	100	100
	セルロースナノファイバー	5	5	5		
	合成例1のウレタンメタクリレート樹脂1	2.5	2.5		2.5	
	EO-TMPTA			2.5		2.5
	HEMA	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
	6%ナフテン酸コバルト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	PR-191	1	1	1	1	1
	50%BPO	2	2	2	2	2
引っ張り強度(MPa)	9.5	9.4	16.0	7.9	8.0	14.4
引っ張り伸び率(%)	116	118	34	91	90	27

産業上の利用可能性

[0104] 本発明によれば、水中や有機溶媒中でセルロースを微細化するのではなく、反応性二重結合基を有し水酸基価が200KOHmg/g以上の化合物の存在下でセルロースを微細化することが可能である。反応性二重結合を有し水酸基価が200KOHmg/g以上の化合物と、反応性二重結合を有し水酸基価が10KOHmg/g以下の化合物の存在下でセルロースを微細化することが可能である。この方法により得られたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物を用いることで機械的強度に優れた成形物を得ることが可能である。したがって、本発明は産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] セルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法であって、
 反応性二重結合を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物の存在下でセルロースの微細化を行うに際し、
 該セルロースの水分率を 0% に換算したときの該セルロース 100 質量部に対する水分量を $4\sim 25$ 質量部とすることを特徴とするセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記セルロースの水分率を 0% に換算した該セルロース 100 質量部に対して、
 前記反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が 40 質量部以上 250 質量部以下である請求項1に記載のセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法。
- [請求項3] 更に反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物の存在下でセルロースの微細化を行ってセルロースナノファイバー含有組成物を製造する、請求項1に記載のセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記セルロースの水分率を 0% に換算した該セルロース 100 質量部に対して、
 前記反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物が 10 質量部以上であり、かつ、
 該反応性二重結合基を有し水酸基価が 200 KOHmg/g 以上の化合物と前記反応性二重結合を有し水酸基価が 10 KOHmg/g 以下の化合物との合計が 40 質量部以上 250 質量部以下である請求項3に記載のセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法。
- [請求項5] 更に反応性二重結合基を有する化合物にて希釈する工程を含む請求項1～4のいずれかに記載のセルロースナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法。
- [請求項6] 更に重合開始剤を含有させる工程を含む請求項5に記載のセルロー

スナノファイバー含有樹脂組成物の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載の製造方法により得られたセルロースナノファイバー含有樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F251/02(2006.01)i, C08F299/06(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i, C08L67/06(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)

C08J3/00-3/28, C08J99/00, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08B1/00-37/18, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00,

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/043558 A1 (DIC Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0001], [0005] to [0007], [0010] to [0032]; examples & JP 5273313 B1 & US 2013/0289170 A1 & EP 2623545 A1	1-7
A	WO 2011/125801 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0001], [0021] to [0038], [0086] to [0180]; examples & US 2013/0025920 A1 & EP 2554588 A1	1-7

☒ 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
18 August, 2014 (18.08.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-116928 A (DIC Corp.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims; paragraphs [0005], [0010] to [0037], [0040] to [0044]; examples (Family: none)	1-7
A	WO 2013/122209 A1 (DIC Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0012], [0022] to [0074], [0094] to [0096]; examples & JP 5392590 B1	1-7
A	JP 2013-129767 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0021] to [0024], [0054] to [0087]; examples (Family: none)	1-7
A	WO 2013/031391 A1 (Olympus Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; paragraphs [0034] to [0053]; examples & JP 2013-43984 A & US 2014/0073776 A1	1-7
P, A	WO 2013/147062 A1 (DIC Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; paragraphs [0009] to [0042]; examples & JP 5387806 B1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063303

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00

Minimum documentation searched (classification system followed by
classification symbols)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F251/02(2006.01)i, C08F299/06(2006.01)i,
C08L1/02(2006.01)i, C08L67/06(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. C08J3/00-3/28, C08J99/00, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, C08K3/00-13/08,
C08L1/00-101/14, C08B1/00-37/18, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12,
D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/043558 A1（D I C株式会社）2012.04.05, 請求の範囲, [0001], [0005] - [0007], [0010] - [0032], 実施例 & JP 5273313 B1 & US 2013/0289170 A1 & EP 2623545 A1	1-7
A	WO 2011/125801 A1（三菱化学株式会社）2011.10.13, 請求の範囲, [0001], [0021] - [0038], [0086] - [0180], 実施例 & US 2013/0025920 A1 & EP 2554588 A1	1-7

☒ 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 8 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

中村 勇介

4 F

4 8 7 2

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

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
A	JP 2013-116928 A (D I C株式会社) 2013. 06. 13, 特許請求の範囲, 【0005】 , 【0010】 - 【0037】 , 【0040】 - 【0044】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2013/122209 A1 (D I C株式会社) 2013. 08. 22, 請求の範囲, [0012] , [0022] - [0074] , [0094] - [0096] , 実施例 & JP 5392590 B1	1-7
A	JP 2013-129767 A (三菱化学株式会社) 2013. 07. 04, 特許請求の範囲, 【0021】 - 【0024】 , 【0054】 - 【0087】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2013/031391 A1 (オリンパス株式会社) 2013. 03. 07, 請求の範囲, [0034] - [0053] , 実施例 & JP 2013-43984 A & US 2014/0073776 A1	1-7
P, A	WO 2013/147062 A1 (D I C株式会社) 2013. 10. 03, 請求の範囲, [0009] - [0042] , 実施例 & JP 5387806 B1	1-7