

(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
2021年9月16日(16.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/182180 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 15/06 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08L 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/007908
- (22) 国際出願日: 2021年3月2日(02.03.2021)
- (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 2020-041491 2020年3月11日(11.03.2020) JP
- (71) 出願人: 大王製紙株式会社 (DAIO PAPER CORPORATION) [JP/JP]; 〒7990492 愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号 Ehime (JP).
- (72) 発明者: 今井 貴章 (IMAI, Takaaki); 〒7990492 愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社内 Ehime (JP). 落合 優 (OCHIAI, Yu); 〒7990492 愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人永井国際特許事務所 (NAGAI INTERNATIONAL PATENT BUREAU); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目2番6号 日本橋通り二丁目ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: FIBROUS CELLULOSE, FIBROUS CELLULOSE COMPOSITE RESIN, AND METHOD FOR PRODUCING FIBROUS CELLULOSE COMPOSITE RESIN

(54) 発明の名称: 繊維状セルロース、繊維状セルロース複合樹脂及び繊維状セルロースの製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide fibrous cellulose having a high resin reinforcing effect, a high-strength fibrous cellulose composite resin, and a method for producing fibrous cellulose having a high resin reinforcing effect. [Solution] A fibrous cellulose which has an average fiber width of at least 0.1 μm , in which some or all of the hydroxyl groups are substituted with carbamate groups, in which the substitution rate of the carbamate groups is at least 1.0 mmol/g, and of which the average fiber length exceeds 0.10 mm. In addition, a fibrous cellulose composite resin containing said fibrous cellulose and a resin. Moreover, a method for producing fibrous cellulose comprising a step in which a cellulose raw material and at least one among urea and a urea derivative are subjected to a heat treatment and some or all of the hydroxyl groups in the cellulose raw material are substituted with carbamate groups, and a step in which the cellulose raw material is subjected to fiber separation until the average fiber width is in the range of at least 0.1 μm , the heat treatment being performed such that the substitution rate of the carbamate groups is at least 1.0 mmol/g, and the average fiber length of the cellulose raw material exceeds 0.10 mm.

(57) 要約: 【課題】樹脂の補強効果の高い繊維状セルロース、強度の高い繊維状セルロース複合樹脂、及び樹脂の補強効果の高い繊維状セルロースの製造方法を提供する。【解決手段】繊維状セルロースは、平均繊維幅が0.1 μm 以上で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されており、カルバメート基の置換率が1.0 mmol/g以上で、平均繊維長が0.10 mmを超える。また、この繊維状セルロース及び樹脂を繊維状セルロース複合樹脂は含む。そして、繊維状セルロースの製造方法においては、セルロース原料及び尿素又は尿素の誘導体を加熱処理してセルロース原料のヒドロキシル基の一部又は全部をカルバメート基で置換する工程と、セルロース原料を平均繊維幅が0.1 μm 以上となる範囲で解繊する工程とを有し、加熱処理をカルバメート基の置換率が1.0 mmol/g以上で、セルロース原料の平均繊維長が0.10 mmを超えるように行う。

WO 2021/182180 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

繊維状セルロース、繊維状セルロース複合樹脂及び繊維状セルロースの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維状セルロース、繊維状セルロース複合樹脂及び繊維状セルロースの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、セルロースナノファイバー、マイクロ繊維セルロース（マイクロフィブリル化セルロース）等の微細繊維は、樹脂の補強材としての使用が脚光を浴びている。もっとも、微細繊維が親水性であるのに対し、樹脂は疎水性であるため、微細繊維を樹脂の補強材として使用するには、当該微細繊維の分散性に問題があった。そこで、本発明者等は、微細繊維のヒドロキシル基をカルバメート基で置換することを提案した（特許文献1参照）。この提案によると、微細繊維の分散性が向上し、もって樹脂の補強効果が向上する。もっとも、現在でも、更なる補強効果の向上、特に曲げ弾性率や曲げ伸びの向上が望まれており、種々の研究が続けられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2019-1876号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 発明が解決しようとする主たる課題は、樹脂の補強効果の高い繊維状セルロース、強度の高い繊維状セルロース複合樹脂、及び樹脂の補強効果の高い繊維状セルロースの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 従来の開発、例えば、上記特許文献の開発においては、微細繊維の変性に主眼が置かれ、エステル化、エーテル化、アミド化、スルフィド化等、数々存在する変性方法の中で、カルバメート基の導入（カルバメート化）が優れることを見出したものであった。これに対し、本発明は、カルバメート基の導入を主眼とするものではなく、カルバメート基の導入を前提に数々の試験を行うなかで、微細繊維の物性や製造方法の追求で上記課題を解決することができることを知見し、想到するに至ったものである。より具体的には、カルバメート基の置換率が樹脂の曲げ伸びと大きな相関性を有することを知見し、しかも繊維状セルロースの平均繊維長が樹脂の曲げ弾性率と大きな相関性を有することを知見した。さらに、カルバメート基の置換率のみに着目すると樹脂の曲げ弾性率が低下してしまうことを知見するに至った。このような数々の知見を経て想到するに至った手段が、次に示すものである。

[0006] (請求項 1 に記載の手段)

平均繊維幅が $0.1 \mu\text{m}$ 以上で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されており、

前記カルバメート基の置換率が 1.0 mmol/g 以上で、

平均繊維長が 0.10 mm を超える、

ことを特徴とする繊維状セルロース。

[0007] (請求項 2 に記載の手段)

繊維状セルロース及び樹脂含み、

前記繊維状セルロースは、

平均繊維幅が $0.1 \mu\text{m}$ 以上で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されており、

前記カルバメート基の置換率が 1.0 mmol/g 以上で、

平均繊維長が 0.10 mm を超える、

ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂。

[0008] (請求項 3 に記載の手段)

酸変性樹脂を含み、

前記カルバメート基の一部又は全部が、前記酸変性樹脂の酸基とイオン結合しており、

前記酸変性樹脂の酸価が0.5～100mg KOH/gであり、かつMFRが2000g/10分(190℃/2.16kg)以下である、

請求項2に記載の繊維状セルロース複合樹脂。

[0009] (請求項4に記載の手段)

セルロース原料並びに尿素及び尿素の誘導体の少なくともいずれか一方を加熱処理して前記セルロース原料のヒドロキシル基の一部又は全部をカルバメート基で置換する工程と、

前記セルロース原料を平均繊維幅が0.1μm以上となる範囲で解繊する工程とを有し、

前記加熱処理を前記カルバメート基の置換率が1.0mmol/g以上で、前記セルロース原料の平均繊維長が0.10mmを超えるように行う、ことを特徴とする繊維状セルロースの製造方法。

[0010] (請求項5に記載の手段)

前記加熱処理をpH9以上で行う、

請求項4に記載の繊維状セルロースの製造方法。

[0011] (請求項6に記載の手段)

前記加熱処理をpH7以下で行う、

請求項4に記載の繊維状セルロースの製造方法。

発明の効果

[0012] 発明によると、樹脂の補強効果の高い繊維状セルロース、強度の高い繊維状セルロース複合樹脂、及び樹脂の補強効果の高い繊維状セルロースの製造方法になる。

発明を実施するための形態

[0013] 次に、発明を実施するための形態を説明する。なお、本実施の形態は、本発明の一例である。本発明の範囲は、本実施の形態の範囲に限定されない。

[0014] 本形態の繊維状セルロース（以下、「セルロース繊維」ともいう。）は、

平均繊維幅（径）が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上で、かつヒドロキシル基（ $-\text{OH}$ 基）の一部又は全部がカルバメート基で置換されている。加えて、カルバメート基の置換率が $1.0\ \text{mmol/g}$ 以上で、かつ平均繊維長が $0.10\ \text{mm}$ を超える。また、この繊維状セルロースと樹脂とを含むことで、繊維状セルロース複合樹脂が構成されている。さらに、繊維状セルロースを製造する方法においては、セルロース原料及び尿素又は尿素の誘導体を加熱処理してセルロース原料のヒドロキシル基の一部又は全部をカルバメート基で置換する工程と、セルロース原料を平均繊維幅が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上となる範囲で解繊し、マイクロ繊維セルロースとする工程とを有する。そして、加熱処理は、カルバメート基の置換率が $1.0\ \text{mmol/g}$ 以上で、セルロース原料の平均繊維長が $0.10\ \text{mm}$ を超えるように行う。この加熱処理は、特に $\text{pH}7$ 以下、又は $\text{pH}9$ 以上で行うと、より好ましくは $\text{pH}9$ 以上で行うと好適である。以下、詳細に説明する。

[0015] （繊維状セルロース）

本形態の繊維状セルロース複合樹脂は、繊維状セルロース（以下、「セルロース繊維」ともいう。）、樹脂、好ましくは更に酸変性樹脂を含む。酸変性樹脂を含む場合、カルバメート基の一部又は全部は、酸変性樹脂の酸基とイオン結合する。

[0016] 本形態において微細繊維である繊維状セルロースは、平均繊維径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のマイクロ繊維セルロース（マイクロフィブリル化セルロース）である。マイクロ繊維セルロースであると、樹脂の補強効果が著しく向上する。また、マイクロ繊維セルロースは、同じく微細繊維であるセルロースナノファイバーよりもカルバメート基で変性する（カルバメート化）のが容易である。ただし、微細化する前のセルロース原料をカルバメート化するのがより好ましく、この場合においては、マイクロ繊維セルロース及びセルロースナノファイバーは同等である。

[0017] 本形態において、マイクロ繊維セルロースは、セルロースナノファイバーよりも平均繊維幅の太い繊維を意味する。具体的には、平均繊維径が、例え

ば0.1~15 μm 、好ましくは0.2~10 μm 、より好ましくは0.5超~10 μm である。マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が0.1 μm を下回ると（未満になると）、セルロースナノファイバーであるのと変わらなくなり、樹脂の強度（特に曲げ弾性率）向上効果が十分に得られないおそれがある。また、解繊時間が長くなり、大きなエネルギーが必要になる。さらに、セルロース繊維スラリーの脱水性が悪化する。脱水性が悪化すると、乾燥に大きなエネルギーが必要になり、乾燥に大きなエネルギーをかけるとマイクロ繊維セルロースが熱劣化して、強度が低下するおそれがある。他方、マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が15 μm を上回ると（超えると）、パルプであるのと変わらなくなり、補強効果が十分でなくなるおそれがある。

[0018] マイクロ繊維セルロースは、セルロース原料（以下、「原料パルプ」ともいう。）を解繊（微細化）することで得ることができる。原料パルプとしては、例えば、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス・綿・麻・じん皮繊維等を原料とする非木材パルプ、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ（DIP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。なお、以上の各種原料は、例えば、セルロース系パウダーなどと言われる粉砕物（粉状物）の状態等であってもよい。

[0019] ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、原料パルプとしては、木材パルプを使用するのが好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ（LKP）、針葉樹クラフトパルプ（NKP）等の化学パルプ、機械パルプ（TMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

[0020] 広葉樹クラフトパルプは、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプは、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。

[0021] 機械パルプとしては、例えば、ストーンランドパルプ（SGP）、加圧ストーンランドパルプ（PGW）、リファイナーランドパルプ（RGP）、ケミランドパルプ（CGP）、サーモランドパルプ（TGP）、ランドパルプ（GP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）、リファイナーメカニカルパルプ（RMP）、漂白サーモメカニカルパルプ（BTMP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

[0022] 原料パルプは、解繊するに先立って化学的手法によって前処理することができる。化学的手法による前処理としては、例えば、酸による多糖の加水分解（酸処理）、酵素による多糖の加水分解（酵素処理）、アルカリによる多糖の膨潤（アルカリ処理）、酸化剤による多糖の酸化（酸化処理）、還元剤による多糖の還元（還元処理）等を例示することができる。ただし、化学的手法による前処理としては、酵素処理を施すのが好ましく、加えて酸処理、アルカリ処理、及び酸化処理の中から選択された1又は2以上の処理を施すのがより好ましい。以下、酵素処理について詳細に説明する。

[0023] 酵素処理に使用する酵素としては、セルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましく、両方を併用するのがより好ましい。これらの酵素を使用すると、セルロース原料の解繊がより容易になる。なお、セルラーゼ系酵素は、水共存下でセルロースの分解を惹き起こす。また、ヘミセルラーゼ系酵素は、水共存下でヘミセルロースの分解を惹き起こす。

[0024] セルラーゼ系酵素としては、例えば、トリコデルマ（*Trichoderma*、糸状菌）属、アクレモニウム（*Acremonium*、糸状菌）属、アスペルギルス（*Aspergillus*、糸状菌）属、ファネロケエテ（*Phanerochaete*、担子菌）属、トラメテス（*Trametes*、担子菌）属、フーミコラ（*Humicola*、糸状菌）属、バチルス（*Bacillus*、細菌）属、スエヒロタケ（*Schizophyllum*、担子菌）属、ストレプトミセス（*Streptomyces*、細菌）属、シ

ユードモナス (*Pseudomonas*、細菌) 属などが産生する酵素を使用することができる。これらのセルラーゼ系酵素は、試薬や市販品として購入可能である。市販品としては、例えば、セルロイシン T2 (エイチピアイ社製)、メイセラゼ (明治製菓社製)、ノボザイム 188 (ノボザイム社製)、マルティフェクト CX10L (ジェネンコア社製)、セルラーゼ系酵素 GC220 (ジェネンコア社製) 等を例示することができる。

[0025] また、セルラーゼ系酵素としては、EG (エンドグルカナーゼ) 及び CBH (セロビオヒドロラーゼ) のいずれかもを使用することもできる。EG 及び CBH は、それぞれを単体で使用しても、混合して使用してもよい。また、ヘミセルラーゼ系酵素と混合して使用してもよい。

[0026] ヘミセルラーゼ系酵素としては、例えば、キシランを分解する酵素であるキシラナーゼ (*xylanase*)、マンナンを分解する酵素であるマンナーゼ (*mannase*)、アラバンを分解する酵素であるアラバナーゼ (*arabanasase*) 等を使用することができる。また、ペクチンを分解する酵素であるペクチナーゼも使用することができる。

[0027] ヘミセルロースは、植物細胞壁のセルロースマイクロフィブリル間にあるペクチン類を除いた多糖類である。ヘミセルロースは多種多様で木材の種類や細胞壁の壁層間でも異なる。針葉樹の 2 次壁では、グルコマンナンが主成分であり、広葉樹の 2 次壁では 4-O-メチルグルクロノキシランが主成分である。そこで、針葉樹晒クラフトパルプ (NBKP) から微細繊維を得る場合は、マンナーゼを使用するのが好ましい。また、広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) から微細繊維を得る場合は、キシラナーゼを使用するのが好ましい。

[0028] セルロース原料に対する酵素の添加量は、例えば、酵素の種類、原料となる木材の種類 (針葉樹か広葉樹か)、機械パルプの種類等によって決まる。ただし、セルロース原料に対する酵素の添加量は、好ましくは 0.1~3 質量%、より好ましくは 0.3~2.5 質量%、特に好ましくは 0.5~2 質量%である。酵素の添加量が 0.1 質量%を下回ると、酵素の添加による効

果が十分に得られないおそれがある。他方、酵素の添加量が3質量%を上回ると、セルロースが糖化され、微細繊維の収率が低下するおそれがある。また、添加量の増量に見合う効果の向上を認めることができないとの問題もある。

[0029] 酵素としてセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、酵素反応の反応性の観点から、弱酸性領域（pH=3.0~6.9）であるのが好ましい。他方、酵素としてヘミセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、弱アルカリ性領域（pH=7.1~10.0）であるのが好ましい。

[0030] 酵素処理時の温度は、酵素としてセルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素のいずれを使用する場合においても、好ましくは30~70℃、より好ましくは35~65℃、特に好ましくは40~60℃である。酵素処理時の温度が30℃以上であれば、酵素活性が低下し難くなり、処理時間の長期化を防止することができる。他方、酵素処理時の温度が70℃以下であれば、酵素の失活を防止することができる。

[0031] 酵素処理の時間は、例えば、酵素の種類、酵素処理の温度、酵素処理時のpH等によって決まる。ただし、一般的な酵素処理の時間は、0.5~24時間である。

[0032] 酵素処理した後には、酵素を失活させるのが好ましい。酵素を失活させる方法としては、例えば、アルカリ水溶液（好ましくはpH10以上、より好ましくはpH11以上）を添加する方法、80~100℃の熱水を添加する方法等が存在する。

[0033] 次に、アルカリ処理の方法について説明する。

解繊に先立ってアルカリ処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの水酸基が一部解離し、分子がアニオン化することで分子内及び分子間水素結合が弱まり、解繊におけるセルロース原料の分散が促進される。

[0034] アルカリ処理に使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチル

アンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の有機アルカリ等を使用することができる。ただし、製造コストの観点からは、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

[0035] 解繊に先立って酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、マイクロ繊維セルロースの保水度を低く、結晶化度を高くすることができ、かつ均質性を高くすることができる。この点、マイクロ繊維セルロースの保水度が低いと脱水し易くなり、セルロース繊維スラリーの脱水性が向上する。

[0036] 原料パルプを酵素処理や酸処理、酸化処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの非晶領域が分解される。結果、解繊のエネルギーを低減することができ、セルロース繊維の均一性や分散性を向上することができる。ただし、前処理は、マイクロ繊維セルロースのアスペクト比を低下させるため、樹脂の補強材として使用する場合には、過度の前処理を避けるのが好ましい。

[0037] 原料パルプの解繊は、例えば、ビーター、高圧ホモジナイザー、高圧均質化装置等のホモジナイザー、グラインダー、摩砕機等の石臼式摩擦機、単軸混練機、多軸混練機、ニーダーリファイナー、ジェットミル等を使用して原料パルプを叩解することによって行うことができる。ただし、リファイナーやジェットミルを使用する行うのが好ましい。

[0038] マイクロ繊維セルロースの平均繊維長（単繊維の長さの平均）は、好ましくは0.10～2.00mm、より好ましくは0.12～1.50mm、特に好ましくは0.15～1.00である。平均繊維長が0.10mmを下回ると、繊維同士の三次元ネットワークを形成できず、複合樹脂の補強効果（特に曲げ弾性率）が低下するおそれがある。他方、平均繊維長が2.00mmを上回ると、原料パルプと変わらない長さのため補強効果が不十分となるおそれがある。

[0039] マイクロ繊維セルロースの原料となるセルロース原料の平均繊維長は、好ましくは0.50～5.00mm、より好ましくは1.00～3.00mm

、特に好ましくは1.50～2.50である。セルロース原料の平均繊維長が0.50mmを下回ると、解繊処理した際の、樹脂の補強効果が十分得られない可能性がある。他方、平均繊維長が5.00mmを上回ると、解繊時の製造コストの面で不利となるおそれがある。

[0040] マイクロ繊維セルロースの平均繊維長は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等で任意に調整可能である。

[0041] マイクロ繊維セルロースの繊維長は、0.02mm超の割合が、好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは60%以上である。当該割合が20%を下回ると、樹脂の補強効果が十分に得られない可能性がある。他方、マイクロ繊維セルロースの繊維長は、0.02mm超の割合の上限がなく、全てが0.02mm超であっても良い。

[0042] マイクロ繊維セルロースのアスペクト比は、好ましくは2～15,000、より好ましくは10～10,000である。アスペクト比が2を下回ると、三次元ネットワークを構築できないため、たとえ平均繊維長が0.02mmを超えたとしても、補強効果が不十分となるおそれがある。他方、アスペクト比が15,000を上回ると、マイクロ繊維セルロース同士の絡み合いが高くなり、樹脂中での分散が不十分となるおそれがある。

[0043] マイクロ繊維セルロースのフィブリル化率は、好ましくは1.0～30.0%、より好ましくは1.5～20.0%、特に好ましくは2.0～15.0%である。フィブリル化率が30.0%を上回ると、水との接触面積が広くなり過ぎるため、たとえ平均繊維幅が0.1 μ m以上に留まる範囲で解繊したとしても、脱水が困難になる可能性がある。他方、フィブリル化率が1.0%下回ると、フィブリル同士の水素結合が少なく、強硬な三次元ネットワークを形成することができなくなるおそれがある。なお、フィブリル化率とは、セルロース繊維をJIS-P-8220:2012「パルプ-離解方法」に準拠して離解し、得られた離解パルプをFiberLab. (Kajani社)を用いて測定した値をいう。

[0044] マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、好ましくは50%以上、より好ま

しくは55%以上、特に好ましくは60%以上である。結晶化度が50%を下回ると、パルプやセルロースナノファイバーとの混合性は向上するものの、繊維自体の強度が低下するため、樹脂の強度を向上することができなくなるおそれがある。他方、マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下、特に好ましくは85%以下である。結晶化度が95%を上回ると、分子内の強固な水素結合割合が多くなり、繊維自体が剛直となり、分散性が劣るようになる。

[0045] マイクロ繊維セルロースの結晶化度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、微細化処理で任意に調整可能である。

[0046] マイクロ繊維セルロースのパルプ粘度は、好ましくは2 cps以上、より好ましくは4 cps以上である。マイクロ繊維セルロースのパルプ粘度が2 cpsを下回ると、マイクロ繊維セルロースの凝集を抑制するのが困難になるおそれがある。

[0047] マイクロ繊維セルロースのフリーネスは、好ましくは500 m l以下、より好ましくは300 m l以下、特に好ましくは100 m l以下である。マイクロ繊維セルロースのフリーネスが500 m lを上回ると、マイクロ繊維セルロースの平均繊維径が10 μ mを超え、樹脂の強度向上効果が十分に得られなくなるおそれがある。

[0048] マイクロ繊維セルロースのゼータ電位は、好ましくは-150~20 m V、より好ましくは-100~0 m V、特に好ましくは-80~-10 m Vである。ゼータ電位が-150 m Vを下回ると、樹脂との相溶性が著しく低下し補強効果が不十分となるおそれがある。他方、ゼータ電位が20 m Vを上回ると、分散安定性が低下するおそれがある。

[0049] マイクロ繊維セルロースの保水度は、好ましくは80~400%、より好ましくは90~350%、特に好ましくは100~300%である。保水度が80%を下回ると、原料パルプと変わらないため補強効果が不十分となるおそれがある。他方、保水度が400%を上回ると、脱水性が劣る傾向にあり、また、凝集し易くなる。この点、マイクロ繊維セルロースの保水度は、

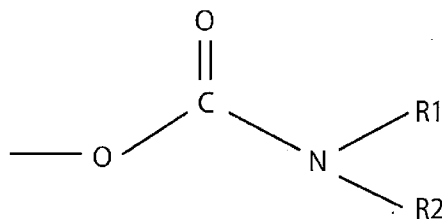
当該繊維のヒドロキシ基がカルバメート基に置換されていることで、より低くすることができ、脱水性や乾燥性を高めることができる。

[0050] マイクロ繊維セルロースの保水度は、例えば、原料パルプの選定、前処理、解繊等で任意に調整可能である。

[0051] マイクロ繊維セルロースは、カルバメート基を有する。どのようにしてカルバメート基を有するものとされているかは特に限定されない。例えば、セルロース原料がカルバメート化されていることでカルバメート基を有するものであっても、マイクロ繊維セルロース（微細化されたセルロース原料）がカルバメート化されることでカルバメート基を有するものであってもよい。

[0052] なお、カルバメート基を有するとは、繊維状セルロースにカルバメート基（カルバミン酸のエステル）が導入された状態を意味する。カルバメート基は、 $-O-CO-NH-$ で表される基であり、例えば、 $-O-CO-NH_2$ 、 $-O-CO-NHR$ 、 $-O-CO-NR_2$ 等で表わされる基である。つまり、カルバメート基は、下記の構造式（1）で示すことができる。

[0053] [化1]



[0054] ここでRは、それぞれ独立して、飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基、芳香族基、及びこれらの誘導基の少なくともいずれかである。

[0055] 飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～10の直鎖状のアルキル基を挙げることができる。

[0056] 飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、sec-ブ

チル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基を挙げることができる。

[0057] 飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等のシクロアルキル基を挙げることができる。

[0058] 不飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、エテニル基、プロペン-1-イル基、プロペン-3-イル基等の炭素数2～10の直鎖状のアルケニル基、エチニル基、プロピン-1-イル基、プロピン-3-イル基等の炭素数2～10の直鎖状のアルキニル基等を挙げることができる。

[0059] 不飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、プロペン-2-イル基、ブテン-2-イル基、ブテン-3-イル基等の炭素数3～10の分岐鎖状アルケニル基、ブチン-3-イル基等の炭素数4～10の分岐鎖状アルキニル基等を挙げることができる。

[0060] 芳香族基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0061] 誘導基としては、上記飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基及び芳香族基が有する1又は複数の水素原子が、置換基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等。）で置換された基を挙げることができる。

[0062] カルバメート基を有する（カルバメート基が導入された）マイクロ繊維セルロースにおいては、極性の高いヒドロキシ基の一部又は全部が、相対的に極性の低いカルバメート基に置換されている。したがって、カルバメート基を有するマイクロ繊維セルロースは、親水性が低く、極性の低い樹脂等との親和性が高い。結果、カルバメート基を有するマイクロ繊維セルロースは、樹脂との均一分散性に優れる。また、カルバメート基を有するマイクロ繊維セルロースのスラリーは、粘性が低く、ハンドリング性が良い。

[0063] マイクロ繊維セルロースのヒドロキシ基に対するカルバメート基の置換率は、好ましくは1.0～5.0mmol/g、より好ましくは1.2～3.

0 mmol/g、特に好ましくは1.5~2.0 mmol/gである。置換率を1.0 mmol/g以上にすると、カルバメート基を導入した効果、特に樹脂の曲げ伸び向上効果が確実に奏せられる。他方、置換率が5.0 mmol/gを超えると、セルロース繊維が繊維の形状を保てなくなり、樹脂の補強効果が十分得られないおそれがある。また、カルバメート基の置換率が2.0 mmol/gを超えると、原料パルプをカルバメート化する場合においてパルプの平均繊維長が短くなり、結果としてマイクロ繊維セルロースの平均繊維長が0.1 mm未満となり、十分な樹脂補強効果が出せなくなるおそれがある。

[0064] なお、カルバメート基の置換率 (mmol/g) とは、カルバメート基を有するセルロース原料1 gあたりに含まれるカルバメート基の物質量をいう。カルバメート基の置換率は、カルバメート化したパルプ内に存在するN原子をケルダール法によって測定し、単位重量当たりのカルバメート化率を算出する。また、セルロースは、無水グルコースを構造単位とする重合体であり、一構造単位当たり3つのヒドロキシ基を有する。

[0065] <カルバメート化>

マイクロ繊維セルロース（解繊前にカルバメート化する場合は、セルロース原料。以下、同様であり、「マイクロ繊維セルロース等」ともいう。）にカルバメート基を導入する（カルバメート化）点については、前述したようにセルロース原料をカルバメート化してから微細化する方法と、セルロース原料を微細化してからカルバメート化する方法とがある。この点、本明細書においては、先にセルロース原料の解繊について説明し、その後にカルバメート化（変性）について説明している。しかしながら、解繊及びカルバメート化は、どちらを先に行うこともできる。ただし、先にカルバメート化を行い、その後に、解繊をする方が好ましい。解繊する前のセルロース原料は脱水効率が高く、また、カルバメート化に伴う加熱によってセルロース原料が解繊され易い状態になるためである。

[0066] マイクロ繊維セルロース等をカルバメート化する工程は、例えば、混合処

理、除去処理、及び加熱処理に、主に区分することができる。なお、混合処理及び除去処理は合わせて、加熱処理に供される混合物を調製する調整処理ということもできる。

[0067] 混合処理においては、マイクロ繊維セルロース等（前述したようにセルロース原料の場合もある。以下、同様。）と尿素又は尿素の誘導体（以下、単に「尿素等」ともいう。）とを分散媒中で混合する。

[0068] 尿素や尿素の誘導体としては、例えば、尿素、チオ尿素、ピウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素、尿素の水素原子をアルキル基で置換した化合物等を使用することができる。これらの尿素又は尿素の誘導体は、それぞれを単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。ただし、尿素を使用するのが好ましい。

[0069] マイクロ繊維セルロース等に対する尿素等の混合質量比（尿素等／マイクロ繊維セルロース等）の下限は、好ましくは10／100、より好ましくは20／100である。他方、上限は、好ましくは300／100、より好ましくは200／100である。混合質量比を10／100以上にすることで、カルバメート化の効率が向上する。他方、混合質量比が300／100を上回っても、カルバメート化は頭打ちになる。

[0070] 分散媒は、通常、水である。ただし、アルコール、エーテル等の他の分散媒や、水と他の分散媒との混合物を用いてもよい。

[0071] 混合処理においては、例えば、水にマイクロ繊維セルロース等及び尿素等を添加しても、尿素等の水溶液にマイクロ繊維セルロース等を添加しても、マイクロ繊維セルロース等を含むスラリーに尿素等を添加してもよい。また、均一に混合するために、添加後、攪拌してもよい。さらに、マイクロ繊維セルロース等と尿素等とを含む分散液には、その他の成分が含まれていてもよい。

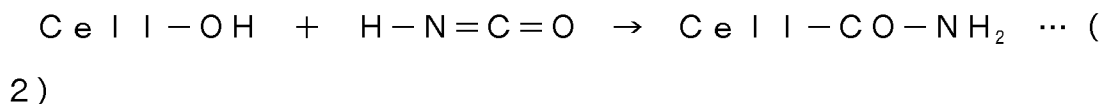
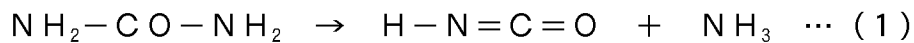
[0072] 除去処理においては、混合処理において得られたマイクロ繊維セルロース等及び尿素等を含む分散液から分散媒を除去する。分散媒を除去することで、これに続く加熱処理において効率的に尿素等を反応させることができる。

[0073] 分散媒の除去は、加熱によって分散媒を揮発させることで行うのが好ましい。この方法によると、尿素等の成分を残したまま分散媒のみを効率的に除去することができる。

[0074] 除去処理における加熱温度の下限は、分散媒が水である場合は、好ましくは50℃、より好ましくは70℃、特に好ましくは90℃である。加熱温度を50℃以上にすることで効率的に分散媒を揮発させる（除去する）ことができる。他方、加熱温度の上限は、好ましくは120℃、より好ましくは100℃である。加熱温度が120℃を上回ると、分散媒と尿素が反応し、尿素が単独分解するおそれがある。

[0075] 除去処理における加熱時間は、分散液の固形分濃度等に応じて適宜調節することができる。具体的には、例えば、6～24時間である。

[0076] 除去処理に続く加熱処理においては、マイクロ繊維セルロース等と尿素等との混合物を加熱処理する。この加熱処理において、マイクロ繊維セルロース等のヒドロキシ基の一部又は全部が尿素等と反応してカルバメート基に置換される。より詳細には、尿素等が加熱されると下記の反応式（1）に示すようにイソシアン酸及びアンモニアに分解される。そして、イソシアン酸はとて反応性が高く、例えば、下記の反応式（2）に示すようにセルロースの水酸基にカルバメート基を形成する。



加熱処理における加熱温度の下限は、好ましくは120℃、より好ましくは130℃、特に好ましくは尿素の融点（約134℃）以上、さらに好ましくは140℃、最も好ましくは150℃である。加熱温度を120℃以上にすることで、カルバメート化が効率的に行われる。加熱温度の上限は、好ましくは200℃、より好ましくは180℃、特に好ましくは170℃である。加熱温度が200℃を上回ると、マイクロ繊維セルロース等が分解し、補強効果が不十分となるおそれがある。

- [0077] 加熱処理における加熱時間の下限は、好ましくは1分、より好ましくは5分、特に好ましくは30分、更に好ましくは1時間、最も好ましくは2時間である。加熱時間を1分以上にすることで、カルバメート化の反応を確実に行うことができる。他方、加熱時間の上限は、好ましくは15時間、より好ましくは10時間である。加熱時間が15時間を上回ると、経済的ではなく、15時間で十分カルバメート化を行うことができる。
- [0078] もっとも、加熱時間の長期化は、セルロース繊維の劣化を招く。そこで、加熱処理におけるpH条件が重要となる。pHは、好ましくはpH9以上、より好ましくはpH9~13、特に好ましくはpH10~12のアルカリ性条件である。また、次善の策として、pH7以下、好ましくはpH3~7、特に好ましくはpH4~7の酸性条件又は中性条件である。pH7~8の中性条件であると、セルロース繊維の平均繊維長が短くなり、樹脂の補強効果に劣る可能性がある。これに対し、pH9以上のアルカリ性条件であると、セルロース繊維の反応性が高まり、尿素等への反応が促進され、効率良くカルバメート化反応するため、セルロース繊維の平均繊維長を十分に確保することができる。他方、pH7以下の酸性条件であると、尿素等からイソシアン酸及びアンモニアに分解する反応が進み、セルロース繊維への反応が促進され、効率良くカルバメート化反応するため、セルロース繊維の平均繊維長を十分に確保することができる。ただし、可能であれば、アルカリ性条件で加熱処理する方が好ましい。酸性条件であるとセルロースの酸加水分解が進行するおそれがあるためである。
- [0079] pHの調整は、混合物に酸性化合物（例えば、酢酸、クエン酸等。）やアルカリ性化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等。）を添加すること等によって行うことができる。
- [0080] 加熱処理において加熱する装置としては、例えば、熱風乾燥機、抄紙機、ドライパルプマシン等を使用することができる。
- [0081] 加熱処理後の混合物は、洗浄してもよい。この洗浄は、水等で行えばよい。この洗浄によって未反応で残留している尿素等を除去することができる。

[0082] (スラリー)

マイクロ繊維セルロースは、必要により、水系媒体中に分散して分散液（スラリー）にする。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましいが、一部が水と相溶性を有する他の液体である水系媒体も使用することができる。他の液体としては、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。

[0083] スラリーの固形分濃度は、好ましくは0.1～10.0質量%、より好ましくは0.5～5.0質量%である。固形分濃度が0.1質量%を下回ると、脱水や乾燥する際に過大なエネルギーが必要となるおそれがある。他方、固形分濃度が10.0質量%を上回ると、スラリー自体の流動性が低下してしまい分散剤を使用する場合において均一に混合できなくなるおそれがある。

[0084] (酸変性樹脂)

酸変性樹脂は、前述したように、酸基がカルバメート基の一部又は全部とイオン結合する。このイオン結合により、樹脂の補強効果が向上する。

[0085] 酸変性樹脂としては、例えば、酸変性ポリオレフィン樹脂、酸変性エポキシ樹脂、酸変性スチレン系エラストマー樹脂等を使用することができる。ただし、酸変性ポリオレフィン樹脂を使用するのが好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸成分とポリオレフィン成分との共重合体である。

[0086] ポリオレフィン成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のアルケンの重合体の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、好適には、プロピレンの重合体であるポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい

[0087] 不飽和カルボン酸成分としては、例えば、無水マレイン酸類、無水フタル酸類、無水イタコン酸類、無水シトラコン酸類、無水クエン酸類等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、好適には、無水マレイン酸類を使用するのが好ましい。つまり、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂を用いることが好ましい。

- [0088] 酸変性樹脂の混合量は、マイクロ繊維セルロース100質量部に対して、好ましくは0.1~1,000質量部、より好ましくは1~500質量部、特に好ましくは10~200質量部である。特に酸変性樹脂が無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂である場合は、好ましくは1~200質量部、より好ましくは10~100質量部である。酸性変性樹脂の混合量が0.1質量部を下回ると強度の向上が十分ではない。他方、混合量が1,000質量部を上回ると、過剰となり強度が低下する傾向となる。
- [0089] 無水マレイン酸変性ポリプロピレンの重量平均分子量は、例えば1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000である。
- [0090] また、無水マレイン酸変性ポリプロピレンの酸価は、0.5mg KOH/g以上、100mg KOH/g以下が好ましく、1mg KOH/g以上、50mg KOH/g以下がより好ましい。
- [0091] さらに、酸変性樹脂のMFR（メルトフローレート）が2000g/10分（190℃/2.16kg）以下であるのが好ましく、1500g/10分以下であるのがより好ましく、500g/10分以下であるのが特に好ましい。MFRが2000g/10分を上回ると、セルロース繊維の分散性が低下する可能性がある。
- [0092] なお、酸価の測定は、JIS-K2501に準拠し、水酸化カリウムで滴定する。また、MFRの測定は、JIS-K7210に準拠し、190℃で2.16kgの荷重を載せ、10分間に流れ出る試料の重量で決める。
- [0093] （分散剤）
- セルロース原料又はマイクロ繊維セルロースは、分散剤と混合するとより好ましいものになる。分散剤としては、芳香族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物、脂肪族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物が好ましい。
- [0094] 芳香族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物としては、例えば、アニリン類、トルイジン類、トリメチルアニリン類、アニシジン類、チラミン類、ヒスタミン類、トリプタミン類、フェノール類、ジブチルヒドロキシ

トルエン類、ビスフェノールA類、クレゾール類、オイゲノール類、没食子酸類、グアイアコール類、ピクリン酸類、フェノールフタレイン類、セロトニン類、ドーパミン類、アドレナリン類、ノルアドレナリン類、チモール類、チロシン類、サリチル酸類、サリチル酸メチル類、アニスアルコール類、サリチルアルコール類、シナピルアルコール類、ジフェニドール類、ジフェニルメタノール類、シンナミルアルコール類、スコポラミン類、トリプトフォール類、バニリルアルコール類、3-フェニル-1-プロパノール類、フェネチルアルコール類、フェノキシエタノール類、ベラトリルアルコール類、ベンジルアルコール類、ベンゾイン類、マンデル酸類、マンデロニトリル類、安息香酸類、フタル酸類、イソフタル酸類、テレフタル酸類、メリト酸類、ケイ皮酸類などが挙げられる。

[0095] また、脂肪族類にアミン基及び／又は水酸基を有する化合物としては、例えば、カプリルアルコール類、2-エチルヘキサノール類、ペラルゴンアルコール類、カプリンアルコール類、ウンデシルアルコール類、ラウリルアルコール類、トリデシルアルコール類、ミリスチルアルコール類、ペンタデシルアルコール類、セタノール類、ステアリルアルコール類、エライジルアルコール類、オレイルアルコール類、リノレイルアルコール類、メチルアミン類、ジメチルアミン類、トリメチルアミン類、エチルアミン類、ジエチルアミン類、エチレンジアミン類、トリエタノールアミン類、N,N-ジイソプロピルエチルアミン類、テトラメチルエチレンジアミン類、ヘキサメチレンジアミン類、スペルミジン類、スペルミン類、アマンタジン類、ギ酸類、酢酸類、プロピオン酸類、酪酸類、吉草酸類、カプロン酸類、エナント酸類、カプリル酸類、ペラルゴン酸類、カプリン酸類、ラウリン酸類、ミリスチン酸類、パルミチン酸類、マルガリン酸類、ステアリン酸類、オレイン酸類、リノール酸類、リノレン酸類、アラキドン酸類、エイコサペンタエン酸類、ドコサヘキサエン酸類、ソルビン酸類などが挙げられる。

[0096] 以上の分散剤は、セルロース繊維同士の水素結合を阻害する。したがって、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の混練に際してマイクロ繊維セルロース

が樹脂中において確実に分散するようになる。また、以上の分散剤は、マイクロ繊維セルロース及び樹脂の相溶性を向上させる役割も有する。この点でマイクロ繊維セルロースの樹脂中における分散性が向上する。

[0097] なお、繊維状セルロース及び樹脂の混練に際して、別途、相溶剤（薬剤）を添加することも考えられるが、この段階で薬剤を添加するよりも、予め繊維状セルロースと分散剤（薬剤）を混合する方が、繊維状セルロースに対する薬剤の纏わりつきが均一になり、樹脂との相溶性向上効果が高くなる。

[0098] また、例えば、ポリプロピレンは融点が160℃であり、したがって繊維状セルロース及び樹脂の混練は、180℃程度で行う。しかるに、この状態で分散剤（液）を添加すると、一瞬で乾燥してしまう。そこで、融点の低い樹脂を使用してマスターバッチ（マイクロ繊維セルロースの濃度の濃い複合樹脂）を作製し、その後に通常の樹脂で濃度を下げる方法が存在する。しかしながら、融点の低い樹脂は一般的に強度が低い。したがって、当該方法によると、複合樹脂の強度が下がるおそれがある。

[0099] 分散剤の混合量は、マイクロ繊維セルロース100質量部に対して、好ましくは0.1～1,000質量部、より好ましくは1～500質量部、特に好ましくは10～200質量部である。分散剤の混合量が0.1質量部を下回ると、樹脂強度の向上が十分ではないとされるおそれがある。他方、混合量が1,000質量部を上回ると、過剰となり樹脂強度が低下する傾向となる。

[0100] この点、前述した酸変性樹脂は酸基とマイクロ繊維セルロースのカルバメート基とがイオン結合することで相溶性を向上し、もって補強効果を上げるためのものであり、分子量が大きいため樹脂とも馴染み易く、強度向上に寄与していると考えられる。一方、上記の分散剤は、マイクロ繊維セルロース同士の水酸基同士の間介在して凝集を防ぎ、もって樹脂中での分散性を向上するものであり、また、分子量が酸変性樹脂に比べ小さいため、酸変性樹脂が入り込めないようなマイクロ繊維セルロース間の狭いスペースに入ることができ、分散性を向上して強度向上する役割を果たす。以上のような観点

から、上記酸変性樹脂の分子量は、分散剤の分子量の2～2,000倍、好ましくは5～1,000倍であると好適である。

[0101] この点をより詳細に説明すると、樹脂粉末は物理的にマイクロ繊維セルロース同士の間で介在することで水素結合を阻害し、もってマイクロ繊維セルロースの分散性を向上する。これに対し、酸変性樹脂は、酸基とマイクロ繊維セルロースのカルバメート基とをイオン結合することで相溶性を向上し、もって補強効果を上げる。この点、分散剤がマイクロ繊維セルロース同士の水素結合を阻害する点は同じであるが、樹脂粉末はマイクロオーダーであるため、物理的に介在して水素結合を抑制する。したがって、分散性が分散剤にくらべ低いものの、樹脂粉末自身が溶融してマトリックスになるため物性低下に寄与しない。一方、分散剤は分子レベルであり、極めて小さいためマイクロ繊維セルロースを覆うようにして水素結合を阻害し、マイクロ繊維セルロースの分散性を向上する効果は高い。しかしながら、樹脂中に残り、物性低下に働く可能性がある。

[0102] (製造方法)

繊維状セルロース及び酸変性樹脂、分散剤等の混合物は、樹脂と混練するに先立って乾燥及び粉砕して粉状物にすることができる。この形態によると、樹脂との混練に際して繊維状セルロースを乾燥させる必要がなく、熱効率が良い。また、混合物に分散剤が混合されている場合は、当該混合物を乾燥したとしても、繊維状セルロース（マイクロ繊維セルロース）が再分散しなくなるおそれが低い。

[0103] 混合物は、必要により、乾燥するに先立って脱水して脱水物にする。この脱水は、例えば、ベルトプレス、スクリュープレス、フィルタープレス、ツインロール、ツインワイヤーフォーマ、バルプレスフィルタ、センターディスクフィルタ、膜処理、遠心分離機等の脱水装置の中から1種又は2種以上を選択使用して行うことができる。

[0104] 混合物の乾燥は、例えば、ロータリーキルン乾燥、円板式乾燥、気流式乾燥、媒体流動乾燥、スプレー乾燥、ドラム乾燥、スクリュコンベア乾燥、

パドル式乾燥、一軸混練乾燥、多軸混練乾燥、真空乾燥、攪拌乾燥等の中から1種又は2種以上を選択使用して行うことができる。

[0105] 乾燥した混合物（乾燥物）は、粉碎して粉状物にする。乾燥物の粉碎は、例えば、ビーズミル、ニーダー、ディスパー、ツイストミル、カットミル、ハンマーミル等の中から1種又は2種以上を選択使用して行うことができる。

[0106] 粉状物の平均粒子径は、好ましくは1～10,000 μm 、より好ましくは10～5,000 μm 、特に好ましくは100～1,000 μm である。粉状物の平均粒子径が10,000 μm を上回ると、樹脂との混練性に劣るものになるおそれがある。他方、粉状物の平均粒子径が1 μm を下回るものにするには大きなエネルギーが必要になるため、経済的でない。

[0107] 粉状物の平均粒子径の制御は、粉碎の程度を制御することのほか、フィルター、サイクロン等の分級装置を使用した分級によることができる。

[0108] 混合物（粉状物）の嵩比重は、好ましくは0.03～1.0、より好ましくは0.04～0.9、特に好ましくは0.05～0.8である。嵩比重が1.0を超えるということは繊維状セルロース同士の水素結合がより強固であり、樹脂中で分散させることは容易ではなくなることを意味する。他方、嵩比重が0.03を下回るものにするのは、移送コストの面から不利である。

[0109] 嵩比重は、JIS K7365に準じて測定した値である。

[0110] 混合物（粉状物）の水分率は、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、特に好ましくは10%以下である。水分率が50%を上回ると、樹脂と混練する際のエネルギーが膨大になり、経済的でない。

[0111] 水分率は、定温乾燥機を用いて、試料を105℃で6時間以上保持し質量の変動が認められなくなった時点の質量を乾燥後質量とし、下記式にて算出した値である。

$$\text{繊維水分率 (\%)} = [(\text{乾燥前質量} - \text{乾燥後質量}) \div \text{乾燥前質量}] \times 100$$

- [0112] 脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースには、樹脂が含まれていても良い。樹脂が含まれていると、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロース同士の水素結合が阻害され、混練の際の樹脂中での分散性を向上することができる。
- [0113] 脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースに含まれる樹脂の形態としては、例えば、粉末状、ペレット状、シート状等が挙げられる。ただし、粉末状（粉末樹脂）が好ましい。
- [0114] 粉末状とする場合、脱水・乾燥したマイクロ繊維セルロースに含まれる樹脂粉末の平均粒子径は、 $1 \sim 10,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 5,000 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $100 \sim 1,000 \mu\text{m}$ が特に好ましい。平均粒子径が $10,000 \mu\text{m}$ を超えると、粒子径が大きいために混練装置内に入らないおそれがある。他方、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満であると、微細なためにマイクロ繊維セルロース同士の水素結合を阻害することができないおそれがある。なお、ここで使用する粉末樹脂等の樹脂は、マイクロ繊維セルロースと混練する樹脂（主原料としての樹脂）と同種であっても異種であってもよいが、同種である方が好ましい。
- [0115] 平均粒子径 $1 \sim 10,000 \mu\text{m}$ の樹脂粉末は、脱水・乾燥前の水系分散状態で混合するのが好ましい。水系分散状態で混合することで、樹脂粉末をマイクロ繊維セルロース間へ均一に分散することができ、混練後の複合樹脂中にマイクロ繊維セルロースを均一に分散できることができ、強度物性をより向上することができる。
- [0116] 以上のようにして得た粉状物（樹脂の補強材）は、樹脂と混練し、繊維状セルロース複合樹脂を得る。この混練は、例えば、ペレット状の樹脂と粉状物とを混ぜ合わす方法によることのほか、樹脂をまず溶融し、この溶融物の中に粉状物を添加するという方法によることもできる。なお、酸変性樹脂や分散剤等は、この段階で添加することもできる。
- [0117] 混練処理には、例えば、単軸又は二軸以上の多軸混練機、ミキシングロール、ニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー、スクリュープレス、ディスペンサー等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

それらのなかで、二軸以上の多軸混練機を使用することが好ましい。二軸以上の多軸混練機を2機以上、並列又は直列にして、使用しても良い。

[0118] 混練処理の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、80～280℃とするのが好ましく、90～260℃とするのがより好ましく、100～240℃とするのが特に好ましい。

[0119] 樹脂としては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂の少なくともいずれか一方を使用することができる。

[0120] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）等のポリオレフィン、脂肪族ポリエステル樹脂や芳香族ポリエステル樹脂等のポリエステル樹脂、ポリスチレン、メタアクリレート、アクリレート等のポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

[0121] ただし、ポリオレフィン及びポリエステル樹脂の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましい。また、ポリオレフィンとしては、ポリプロピレンを使用するのが好ましい。さらに、ポリエステル樹脂としては、脂肪族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等を例示することができ、芳香族ポリエステル樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート等を例示することができるが、生分解性を有するポリエステル樹脂（単に「生分解性樹脂」ともいう。）を使用するのが好ましい。

[0122] 生分解性樹脂としては、例えば、ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステル、カプロラクトン系脂肪族ポリエステル、二塩基酸ポリエステル等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

[0123] ヒドロキシカルボン酸系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、乳酸、リンゴ酸、グルコース酸、3-ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や、これらのヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種を用いた共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。ただし、ポリ乳酸、乳酸と乳酸を除く上記ヒドロキシカルボン酸との共重合

体、ポリカプロラクトン、上記ヒドロキシカルボン酸のうちの少なくとも1種とカプロラクトンとの共重合体を使用するのが好ましく、ポリ乳酸を使用するのが特に好ましい。

[0124] この乳酸としては、例えば、L-乳酸やD-乳酸等を使用することができ、これらの乳酸を単独で使用しても、2種以上を選択して使用してもよい。

[0125] カプロラクトン系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリカプロラクトンの単独重合体や、ポリカプロラクトン等と上記ヒドロキシカルボン酸との共重合体等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

[0126] 二塩基酸ポリエステルとしては、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

[0127] 生分解性樹脂は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0128] 熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂等を使用することができる。これらの樹脂は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0129] 樹脂には、無機充填剤が、好ましくはサーマルリサイクルに支障が出ない割合で含有されていてもよい。

[0130] 無機充填剤としては、例えば、Fe、Na、K、Cu、Mg、Ca、Zn、Ba、Al、Ti、ケイ素元素等の周期律表第I族～第VII族中の金属元素の単体、酸化物、水酸化物、炭素塩、硫酸塩、ケイ酸塩、亜硫酸塩、これらの化合物よりなる各種粘土鉱物等を例示することができる。

[0131] 具体的には、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸カルシウム、酸化亜鉛、シリカ、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、ほう酸アルミニウム、アルミナ、酸化鉄、チタン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、クレーワ

ラストナイト、ガラスビーズ、ガラスパウダー、珪砂、珪石、石英粉、珪藻土、ホワイトカーボン、ガラスファイバー等を例示することができる。これらの無機充填剤は、複数が含まれていてもよい。また、古紙パルプに含まれるものであってもよい。

[0132] 繊維状セルロース及び樹脂の配合割合は、好ましくは繊維状セルロースが1質量部以上、樹脂が99質量部以下、より好ましくは繊維状セルロースが2質量部以上、樹脂が98質量部以下、特に好ましくは繊維状セルロースが3質量部以上、樹脂が97質量部以下である。また、好ましくは繊維状セルロースが50質量部以下、樹脂が50質量部以上、より好ましくは繊維状セルロースが40質量部以下、樹脂が60質量部以上、特に好ましくは繊維状セルロースが30質量部以下、樹脂が70質量部以上である。特に繊維状セルロースが10～50質量部であると、樹脂組成物の強度、特に曲げ強度及び引張り弾性率の強度を著しく向上させることができる。

[0133] なお、最終的に得られ樹脂組成物に含まれる繊維状セルロース及び樹脂の含有割合は、通常、繊維状セルロース及び樹脂の上記配合割合と同じとなる。

[0134] マイクロ繊維セルロース及び樹脂の溶解パラメータ (cal/cm^3)^{1/2} (SP値) の差、つまり、マイクロ繊維セルロースの SP_{MFC} 値、樹脂の SP_{POL} 値とすると、SP値の差 = SP_{MFC} 値 - SP_{POL} 値とすることができる。SP値の差は10～0.1が好ましく、8～0.5がより好ましく、5～1が特に好ましい。SP値の差が10を超えると、樹脂中でマイクロ繊維セルロースが分散せず、補強効果を得ることはできない。他方、SP値の差が0.1未満であるとマイクロ繊維セルロースが樹脂に溶解してしまい、フィラーとして機能せず、補強効果が得られない。この点、樹脂(溶媒)の SP_{POL} 値とマイクロ繊維セルロース(溶質)の SP_{MFC} 値の差が小さい程、補強効果が大きい。

[0135] なお、溶解パラメータ (cal/cm^3)^{1/2} (SP値) とは、溶媒-溶質間に作用する分子間力を表す尺度であり、SP値が近い溶媒と溶質であるほど、溶解度が増す。

[0136] (成形処理)

繊維状セルロース及び樹脂の混練物は、必要により再度混練する等した後、所望の形状に成形することができる。この成形の大きさや厚さ、形状等は、特に限定されず、例えば、シート状、ペレット状、粉末状、繊維状等とすることができる。

[0137] 成形処理の際の温度は、樹脂のガラス転移点以上であり、樹脂の種類によって異なるが、例えば90～260℃、好ましくは100～240℃である。

[0138] 混練物の成形は、例えば、金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等によることができる。また、混練物を紡糸して繊維状にし、前述した植物材料等と混織してマット形状、ボード形状とすることもできる。混織は、例えば、エアレイにより同時堆積させる方法等によることができる。

[0139] 混練物を成形する装置としては、例えば、射出成形機、吹込成形機、中空成形機、ブロー成形機、圧縮成形機、押出成形機、真空成形機、圧空成形機等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

[0140] 以上の成形は、混練に続いて行うことも、混練物をいったん冷却し、破碎機等を使用してチップ化した後、このチップを押出成形機や射出成形機等の成形機に投入して行うこともできる。もちろん、成形は、本発明の必須の要件ではない。

[0141] (その他の組成物)

繊維状セルロースには、マイクロ繊維セルロースと共にセルロースナノファイバーが含まれていてもよい。セルロースナノファイバーは、マイクロ繊維セルロースと同様に微細繊維であり、樹脂の強度向上にとってマイクロ繊維セルロースを補完する役割を有する。ただし、可能であれば、微細繊維としてセルロースナノファイバーを含むことなくマイクロ繊維セルロースのみによる方が好ましい。なお、セルロースナノファイバーの平均繊維径（平均繊維幅。単繊維の直径平均。）は、好ましくは4～100nm、より好ましくは10～80nmである。

- [0142] また、繊維状セルロースには、パルプが含まれていてもよい。パルプは、セルロース繊維スラリーの脱水性を大幅に向上する役割を有する。ただし、パルプについてもセルロースナノファイバーの場合と同様に、配合しないのが、つまり含有率0質量%であるのが最も好ましい。
- [0143] 樹脂組成物には、微細繊維やパルプ等のほか、ケナフ、ジュート麻、マニラ麻、サイザル麻、雁皮、三桠、楮、バナナ、パイナップル、ココヤシ、トウモロコシ、サトウキビ、バガス、ヤシ、パピルス、葦、エスパルト、サバイグラス、麦、稲、竹、各種針葉樹（スギ及びヒノキ等）、広葉樹及び綿花などの各種植物体から得られた植物材料に由来する繊維を含ませることもでき、含まれていてもよい。
- [0144] 樹脂組成物には、例えば、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、着色剤、ラジカル捕捉剤、発泡剤等の中から1種又は2種以上を選択して、本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。これらの原料は、繊維状セルロースの分散液に添加しても、繊維状セルロース及び樹脂の混練の際に添加しても、これらの混練物に添加しても、その他の方法で添加してもよい。ただし、製造効率の面からは、繊維状セルロース及び樹脂の混練の際に添加するのが好ましい。
- [0145] 樹脂組成物には、ゴム成分として、エチレン- α オレフィン共重合エラストマー又はスチレン-ブタジエンブロック共重合体が含有されていてもよい。 α -オレフィンの例としては、例えば、ブテン、イソブテン、ペンテン、ヘキセン、メチルーペンテン、オクテン、デセン、ドデセン等が挙げられる。
- [0146] (定義、測定方法等)
(平均繊維径)
微細繊維（マイクロ繊維セルロース及びセルロースナノファイバー）の平均繊維径の測定方法は、次のとおりである。
まず、固形分濃度0.01~0.1質量%の微細繊維の水分散液100mlをテフロン（登録商標）製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール1

00mlで1回、t-ブタノール20mlで3回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する繊維の幅に応じて3,000倍~30,000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡SEM画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通過する直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計100本の繊維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均繊維径とする。

[0147] (アスペクト比)

アスペクト比とは、平均繊維長を平均繊維幅で除した値である。アスペクト比が大きいほど引っかかりが生じる箇所が多くなるため補強効果が上がるが、他方で引っかかりが多くなる分、樹脂の延性が低下するものと考えられる。

[0148] (保水度)

保水度は、JAPAN TAPPI No. 26 (2000) に準拠して測定した値である。

[0149] (繊維分析)

繊維長0.10mm以下の割合とフィブリル化率と平均繊維長は、バルメット社製の繊維分析計「FS5」によって測定する。

[0150] (結晶化度)

結晶化度は、JIS K 0131 (1996) に準拠して測定した値である。

[0151] (粘度)

パルプ粘度は、TAPPI T 230に準拠して測定した値である。

[0152] (B型粘度)

分散液のB型粘度(固形分濃度1%)は、JIS-Z8803(2011)の「液体の粘度測定方法」に準拠して測定した値である。B型粘度は分散液を攪拌したときの抵抗トルクであり、高いほど攪拌に必要なエネルギーが多くなることを意味する。

[0153] (フリーネス)

フリーネスは、JIS P 8121-2 (2012) に準拠して測定した値である。

実施例

[0154] 次に、本発明の実施例を説明する。

カルバメート化する際の pH、カルバメート化率、原料パルプ及びマイクロ繊維セルロースの平均繊維長と得られる繊維状セルロース複合樹脂の物性との関係を明らかにする試験例を示す。

[0155] まず、水分率 10% 以下の針葉樹クラフトパルプと、固形分濃度 10% の尿素水溶液と、各種 pH 調整液とを表 1 に示す割合（固形分換算質量比。なお、pH 調整液の量については記載していない。尿素は弱塩基であるため、pH 調整液の量は少量（0.02～0.2 g/尿素 g 程度）である。）で混合した。この混合物は 105℃ で乾燥して乾燥体とした。この乾燥体は 140℃（反応温度）で 3 時間（反応時間）加熱処理し、カルバメート変性パルプを得た。このようにして得られたカルバメート変性パルプは、蒸留水で希釈攪拌し、脱水洗浄を 2 回繰り返し行った。洗浄したカルバメート変性パルプはナイヤガラピーターで 4 時間叩解し、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース（繊維状セルロース）を得た。このカルバメート変性マイクロ繊維セルロースのカルバメート化率及び平均繊維長を表 1 に示した。

[0156]

[表1]

	原料調製条件			セルロース繊維物性			複合樹脂物性		
	pH	パルプ g	尿素 g	カルバメート化率 mmol/g	パルプ平均繊維長 mm	MFC平均繊維長 mm	曲げ弾性率	破断ひずみ	
試験例1	-	5	1	1.53	1.79	0.81	-	-	
試験例2	10	5	1	1.83	1.88	0.86	○	○	
試験例3	8	5	1	0.92	2.04	0.94	×	○	
試験例4	7	5	1	1.58	1.95	0.90	○	○	
試験例5	5	5	1	1.29	1.95	0.90	○	○	
試験例6	3	5	1	1.36	1.86	0.85	○	○	
試験例7	8	5	5	3.00	1.50	0.09	×	○	

[0157] 次に、上記カルバメート変性マイクロ繊維セルロースを固形分濃度2質量%のカルバメート変性マイクロ繊維セルロース水分散体とした。そして、こ

の水分散体500gに無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)5g及びポリプロピレン粉末85gを添加し、105℃で加熱乾燥してカルバメート変性マイクロ繊維セルロース含有物を得た。このカルバメート変性マイクロ繊維セルロース含有物の含水率は、10質量%未満であった。カルバメート変性マイクロ繊維セルロース含有物は、二軸混練機にて180℃、200rpmの条件で混練し、カルバメート変性マイクロ繊維セルロース複合樹脂(繊維状セルロース複合樹脂)を得た。この複合樹脂はペレットで2mm径、2mm長の円柱状にカットし、180℃で直方体試験片(長さ59mm、幅9.6mm、厚さ3.8mm)に射出成形した。成形物の曲げ弾性率及び破断ひずみを表1に示した。

- [0158] なお、表中の記載に関して曲げ試験においては、まず、JIS K7171:2008に準拠して曲げ弾性率を調べた。そして、表中には、樹脂自体の曲げ弾性率を1として複合樹脂の曲げ弾性率(倍率)が1.3倍以上の場合を「○」、1.3倍未満の場合を「×」として示した。また、破断ひずみ試験においては、曲げ試験において、複合樹脂の破断までのひずみが9.0%以上の場合は「○」、9.0%未満の場合は「×」とした。

産業上の利用可能性

- [0159] 本発明は、繊維状セルロース、繊維状セルロース複合樹脂及び繊維状セルロースの製造方法として利用可能である。例えば、繊維状セルロース複合樹脂は、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等；携帯電話等の移動通信機器等の筐体、構造材、内部部品等；携帯音楽再生機器、映像再生機器、印刷機器、複写機器、スポーツ用品、オフィス機器、玩具、スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品等；建築物、家具等の内装材、外装材、構造材等；文具等の事務機器等；その他、包装体、トレイ等の収容体、保護用部材、パーティション部材等；に利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 平均繊維幅が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されており、
前記カルバメート基の置換率が $1.0\ \text{mmol/g}$ 以上で、
平均繊維長が $0.10\ \text{mm}$ を超える、
ことを特徴とする繊維状セルロース。
- [請求項2] 繊維状セルロース及び樹脂含み、
前記繊維状セルロースは、
平均繊維幅が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上で、かつヒドロキシル基の一部又は全部がカルバメート基で置換されており、
前記カルバメート基の置換率が $1.0\ \text{mmol/g}$ 以上で、
平均繊維長が $0.10\ \text{mm}$ を超える、
ことを特徴とする繊維状セルロース複合樹脂。
- [請求項3] 酸変性樹脂を含み、
前記カルバメート基の一部又は全部が、前記酸変性樹脂の酸基とイオン結合しており、
前記酸変性樹脂の酸価が $0.5\sim 100\ \text{mg KOH/g}$ であり、かつMFRが $2000\ \text{g/10分}$ ($190^\circ\text{C}/2.16\ \text{kg}$)以下である、
請求項2に記載の繊維状セルロース複合樹脂。
- [請求項4] セルロース原料並びに尿素及び尿素の誘導体の少なくともいずれか一方を加熱処理して前記セルロース原料のヒドロキシル基の一部又は全部をカルバメート基で置換する工程と、
前記セルロース原料を平均繊維幅が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上となる範囲で解繊する工程とを有し、
前記加熱処理を前記カルバメート基の置換率が $1.0\ \text{mmol/g}$ 以上で、前記セルロース原料の平均繊維長が $0.10\ \text{mm}$ を超えるように行う、

ことを特徴とする繊維状セルロースの製造方法。

[請求項5]

前記加熱処理を pH 9 以上で行う、

請求項 4 に記載の繊維状セルロースの製造方法。

[請求項6]

前記加熱処理を pH 7 以下で行う、

請求項 4 に記載の繊維状セルロースの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2021/007908
--

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08B15/06 (2006.01) i, C08L1/08 (2006.01) i, C08L101/00 (2006.01) i FI: C08B15/06, C08L101/00, C08L1/08</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08B15/06, C08L1/08, C08L101/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Published examined utility model applications of Japan</td> <td>1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2021</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2021</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2021</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CPlus (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021										
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																			
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021																			
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021																			
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021																			
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-001876 A (KYOTO UNIVERSITY) 10 January 2019 (2019-01-10), claims, paragraph [0030], production examples 4-16</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-199671 A (DAIO PAPER CORPORATION) 21 November 2019 (2019-11-21), claims, paragraphs [0029]-[0031], example 1</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/212012 A1 (DAIO PAPER CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22), entire text</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2021-031662 A (DAIO PAPER CORPORATION) 01 March 2021 (2021-03-01), claims, examples</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2020/203147 A1 (DAIO PAPER CORPORATION) 08 October 2020 (2020-10-08), claims, examples</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2019-001876 A (KYOTO UNIVERSITY) 10 January 2019 (2019-01-10), claims, paragraph [0030], production examples 4-16	1-6	X	JP 2019-199671 A (DAIO PAPER CORPORATION) 21 November 2019 (2019-11-21), claims, paragraphs [0029]-[0031], example 1	1-6	A	WO 2018/212012 A1 (DAIO PAPER CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22), entire text	1-6	P, X	JP 2021-031662 A (DAIO PAPER CORPORATION) 01 March 2021 (2021-03-01), claims, examples	1-6	P, X	WO 2020/203147 A1 (DAIO PAPER CORPORATION) 08 October 2020 (2020-10-08), claims, examples	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	JP 2019-001876 A (KYOTO UNIVERSITY) 10 January 2019 (2019-01-10), claims, paragraph [0030], production examples 4-16	1-6																		
X	JP 2019-199671 A (DAIO PAPER CORPORATION) 21 November 2019 (2019-11-21), claims, paragraphs [0029]-[0031], example 1	1-6																		
A	WO 2018/212012 A1 (DAIO PAPER CORPORATION) 22 November 2018 (2018-11-22), entire text	1-6																		
P, X	JP 2021-031662 A (DAIO PAPER CORPORATION) 01 March 2021 (2021-03-01), claims, examples	1-6																		
P, X	WO 2020/203147 A1 (DAIO PAPER CORPORATION) 08 October 2020 (2020-10-08), claims, examples	1-6																		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed									
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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																			
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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																			
“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)	“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																			
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family																			
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
<p>Date of the actual completion of the international search 30 March 2021</p>		<p>Date of mailing of the international search report 13 April 2021</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer Telephone No.</p>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/007908

JP 2019-001876 A	10 January 2019	US 2020/0115471 A1 claims, paragraph [0039], production examples 4-16 WO 2018/230600 A1 EP 3640265 A1 CN 110741020 A KR 10-2020-0019687 A
JP 2019-199671 A	21 November 2019	(Family: none)
WO 2018/212012 A1	22 November 2018	US 2020/0063292 A1 entire text EP 3626749 A1 CN 110582516 A KR 10-2020-0007780 A
JP 2021-031662 A	01 March 2021	(Family: none)
WO 2020/203147 A1	08 October 2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08B 15/06(2006.01)i; C08L 1/08(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: C08B15/06; C08L101/00; C08L1/08		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08B15/06; C08L1/08; C08L101/00 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-001876 A (国立大学法人京都大学) 10.01.2019 (2019-01-10) 特許請求の範囲、段落0030、製造例4～16	1-6
X	JP 2019-199671 A (大王製紙株式会社) 21.11.2019 (2019-11-21) 特許請求の範囲、段落0029-0031、実施例1	1-6
A	WO 2018/212012 A1 (大王製紙株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22) 全文	1-6
P, X	JP 2021-031662 A (大王製紙株式会社) 01.03.2021 (2021-03-01) 特許請求の範囲、実施例	1-6
P, X	WO 2020/203147 A1 (大王製紙株式会社) 08.10.2020 (2020-10-08) 特許請求の範囲、実施例	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 30.03.2021	国際調査報告の発送日 13.04.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 三木 寛 4P 4151 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/007908

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-001876 A	10.01.2019	US 2020/0115471 A1 特許請求の範囲、段落 0039、製造例4～16 WO 2018/230600 A1 EP 3640265 A1 CN 110741020 A KR 10-2020-0019687 A	
JP 2019-199671 A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
WO 2018/212012 A1	22.11.2018	US 2020/0063292 A1 全文 EP 3626749 A1 CN 110582516 A KR 10-2020-0007780 A	
JP 2021-031662 A	01.03.2021	(ファミリーなし)	
WO 2020/203147 A1	08.10.2020	(ファミリーなし)	