

(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
2010年10月14日(14.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/116826 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 2/00 (2006.01) D06M 11/34 (2006.01)
C08B 13/00 (2006.01) D06M 11/50 (2006.01)
C08B 15/02 (2006.01) D06M 15/15 (2006.01)
D06M 10/00 (2006.01) D21H 19/34 (2006.01)
D06M 11/00 (2006.01) D06M 101/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053570
- (22) 国際出願日: 2010年3月4日(04.03.2010)
- (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 2009-082520 2009年3月30日(30.03.2009) JP
特願 2009-082604 2009年3月30日(30.03.2009) JP
特願 2009-082651 2009年3月30日(30.03.2009) JP
特願 2009-082377 2009年3月30日(30.03.2009) JP
特願 2009-129297 2009年5月28日(28.05.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮脇 正一(MIYAWAKI, Shoichi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 勝川 志穂(KAT-SUKAWA, Shiho) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP). 阿部 裕(ABE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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: PROCESS FOR PRODUCING CELLULOSE NANOFIBERS

(54) 発明の名称: セルロースナノファイバーの製造方法

(57) Abstract: A cellulosic raw material is oxidized with an oxidizing agent in water in the presence of (1) an N-oxyl compound and (2) a bromide, an iodide, or a mixture thereof to prepare an oxidized cellulosic raw material, and the oxidized material is subjected to a viscosity reduction treatment and then to a fibrillation/dispersion treatment, thereby efficiently producing, with low energy, a high-concentration cellulose nanofiber dispersion having excellent flowability and transparency. Examples of the viscosity reduction treatment include ultraviolet irradiation, hydrolysis with cellulase and/or hemicellulase, oxidative decomposition with ozone and hydrogen peroxide, hydrolysis with an acid, and combinations of these. It is preferred to remove the N-oxyl compound from the oxidized cellulosic raw material by heating the oxidized cellulosic raw material to 50-120°C at a pH of 3-10 and washing the resultant material with water.

(57) 要約: (1) N-オキシル化合物、及び(2) 臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物の存在下で、酸化剤を用い水中にてセルロース系原料を酸化して酸化されたセルロース系原料を調製し、低粘度化処理した後に解繊・分散処理することにより、流動性と透明性に優れた高濃度のセルロースナノファイバー分散液を低エネルギーで効率良く製造する。低粘度化処理には、紫外線照射処理、セルラーゼおよび/またはヘミセルラーゼによる加水分解処理、オゾン及び過酸化水素による酸化分解処理、酸による加水分解処理、並びにこれらの組み合わせが含まれる。また、酸化されたセルロース系原料をpH3~10で50°C以上120°C以下に加熱して水洗することにより、酸化されたセルロース系原料からN-オキシル化合物を除去することが好ましい。



WO 2010/116826 A1

明 細 書

発明の名称：セルロースナノファイバーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、N-オキシル化合物で酸化したセルロース系原料から、従来よりも低エネルギーで高濃度のセルロースナノファイバー分散液を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] セルロース系原料を触媒量の2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシラジカル（以下、TEMPOと称する）と安価な酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムとの共存下で処理すると、セルロースのマイクロフィブリルの表面にカルボキシル基を効率よく導入することができ、このカルボキシル基を導入したセルロース系原料は、水中でミキサーなどの簡単な機械処理を行なうことにより、高粘度で透明なセルロースナノファイバー水分散液へと調製することができることが知られている（非特許文献1）。

[0003] セルロースナノファイバーは、生分解性のある水分散型新規素材である。セルロースナノファイバーの表面には酸化反応によりカルボキシル基が導入されているため、セルロースナノファイバーを、カルボキシル基を基点として、自由に改質することができる。また、上記の方法により得られたセルロースナノファイバーは、分散液の形態であるため、各種水溶性ポリマーとブレンドしたり、或いは有機・無機系顔料と複合化することで品質の改変を図ることもできる。さらに、セルロースナノファイバーをシート化したり繊維化することも可能である。セルロースナノファイバーのこのような特性を活かし、高機能包装材料、透明有機基板部材、高機能繊維、分離膜、再生医療材料などに応用することが想定されている。今後、セルロースナノファイバーの特徴を最大限活用することで循環型の安全・安心社会形成に不可欠な新規高機能性商品の開発が期待されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1: Saito, T., et al., Cellulose Commun., 14 (2), 62 (2007)

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、上記の方法、すなわち、セルロース系原料をTEMPOを用いて酸化してミキサーで解繊することにより得られたセルロースナノファイバー分散液は、0.3~0.5% (w/v) といった程度の低い濃度でもB型粘度 (60 rpm、20°C) が800~4000 mPa·s程度というように、非常に高い粘度を有しており、取り扱いが容易ではなく、その応用範囲は実際には限られていた。例えば、セルロースナノファイバー分散液を基材に塗布して基材上にフィルムを形成させる場合、分散液の粘度が高すぎると均質に塗布することができないため、分散液のB型粘度 (60 rpm、20°C) を500~3000 mPa·s程度に調整しなければならず、そのためには、分散液中のセルロースナノファイバーの濃度を0.2~0.4% (w/v) 程度の低い濃度に設定せざるを得なかった。しかしながら、そのような低濃度の分散液を用いる場合には、所望のフィルム厚みが達成されるまで何度も塗布と乾燥とを繰り返し実施せざるを得ず、効率が悪いという問題があった。

[0006] また、セルロースナノファイバー分散液を顔料及びバインダーを含む塗料に混ぜて紙などに塗布する場合、分散液の粘度が高すぎると塗料中に均一に混合させることができないため、分散液の濃度を低くして低粘度化させなければならないが、このような低濃度の分散液を用いると塗料の濃度が希薄となり、塗布に必要な十分な粘性が確保できないため塗布し難くなったり、乾燥負荷が増大したり、また、塗料が原紙に浸透することにより有効塗膜が薄くなって光沢発現性や表面強度、印刷むらの抑制などの塗膜に期待される所望の機能が発現しないという問題もあった。

[0007] このように、TEMPOを用いて酸化して得られたセルロース系原料をミキサーを用いて解繊処理する従来の方法では、得られる分散液の粘度が非常

に高くなり、様々な問題を生じていた。また、粘度が高すぎると、攪拌羽周辺のみで分散が進行するため、分散が不均一となり、透明性の低い分散液となるという問題もあった。

[0008] また、酸化されたセルロース系原料を、ミキサーよりも解繊・分散力の高いホモジナイザーを用いて解繊処理すると、分散初期にセルロース系原料が顕著に増粘して流動性が悪化し、分散処理時に要する消費電力量が大幅に増大するという問題があり、また、装置内部にセルロースナノファイバー分散液が付着して分散が十分に行なわれなくなったり、また、装置から分散液を取り出すなどの操作が困難になって分散液の歩留りが低下するという問題もあった。

[0009] 以上の課題に鑑み、本発明は、流動性と透明性に優れた高濃度のセルロースナノファイバー分散液を低エネルギーで効率良く製造できる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

[0010] 本発明者らは、かかる従来技術の問題を解決するために鋭意検討した結果、(1) N-オキシル化合物、及び(2) 臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物の存在下で、酸化剤を用い水中にてセルロース系原料を酸化して酸化されたセルロース系原料を調製し、該酸化されたセルロース系原料を解繊・分散処理に付す前に、低粘度化処理に付すことにより、1~3% (w/v) くらいの高濃度であっても流動性と透明性に優れているセルロースナノファイバー分散液を効率良く製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。ここで、低粘度化処理とは、酸化されたセルロース系原料のセルロース鎖を適度に切断し(短繊維化)、原料の低粘度化を行なう処理であり、具体的には、紫外線の照射処理、酵素による加水分解処理、過酸化水素及びオゾンによる酸化分解処理、並びに酸による加水分解処理が挙げられる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、N-オキシル化合物と、臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物との存在下でセルロース系原料を酸化し、得られた酸化されたセル

ローズ系原料を低粘度化してから、解繊・分散処理することにより、高濃度であっても流動性に優れていて取り扱いがしやすく、かつ透明性にも優れているセルローズナノファイバーの分散液を低い消費電力量で効率的に製造することができる。本発明により得られたセルローズナノファイバー分散液は、高濃度であっても流動性に優れているため、例えば、セルローズナノファイバーを基材に塗布して基材上にフィルムを形成させる際に、1～3% (w/v) といった高濃度のセルローズナノファイバーを含有する塗料を500～3000 mPa·s (B型粘度、60 rpm、20℃) といった低い粘度で調製することができ、塗料を1回塗布するだけで5～30 μm程度の厚さを有するフィルムを形成できるといった利点がある。従来は、500～3000 mPa·s (B型粘度、60 rpm、20℃) 程度の粘度を有する塗料を調製するためには、セルローズナノファイバーの濃度を0.2～0.4% (w/v) といった低い濃度に設定せざるを得ず、5～30 μm程度の厚さを有するフィルムを作成するには、塗布と乾燥を何度も繰り返し行なう必要があった。本発明により得られるセルローズナノファイバー分散液の高濃度で流動性が高いという特徴は、非常に優れたものである。

発明を実施するための形態

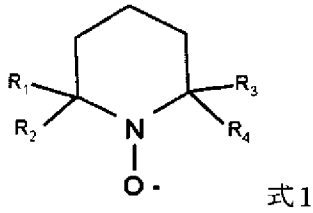
[0012] 本発明では、(1) N-オキシル化合物、及び(2) 臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物の存在下で、酸化剤を用い水中にてセルローズ系原料を酸化して酸化されたセルローズ系原料を調製し、これを解繊・分散処理する前に、低粘度化処理に付す。酸化されたセルローズ系原料を解繊・分散処理する前に低粘度化処理に付すことにより、解繊・分散処理における消費電力量を低減させることができ、セルローズナノファイバーを低エネルギーで効率よく製造することができる。

[0013] (N-オキシル化合物)

本発明で用いるN-オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。例えば、本発明で使用されるN-オキシル化合物としては、下記一般式(式1)で示される物質が挙げら

れる。

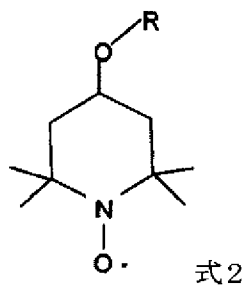
[0014] [化1]



(式1中、 $R_1 \sim R_4$ は同一又は異なる炭素数1～4程度のアルキル基を示す。)

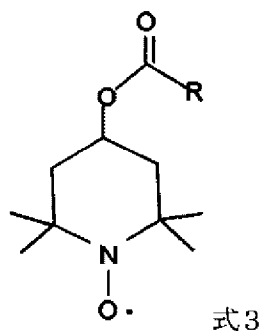
[0015] 式1で表される化合物のうち、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-オキシラジカル(以下TEMPOと称する)及び4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-オキシラジカル(以下、4-ヒドロキシTEMPOと称する)が好ましい。また、下記式2～4のいずれかで表されるN-オキシル化合物、すなわち、4-ヒドロキシTEMPOの水酸基をアルコールでエーテル化、またはカルボン酸若しくはスルホン酸でエステル化し、適度な疎水性を付与した4-ヒドロキシTEMPO誘導体は、安価であり、かつ均一な酸化セルロースを得ることができるため、とりわけ好ましい。

[0016] [化2]

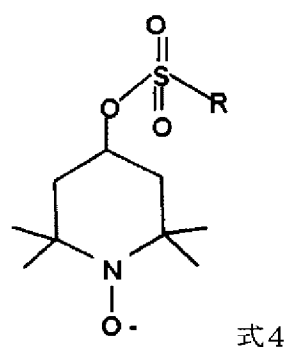


[0017]

[化3]



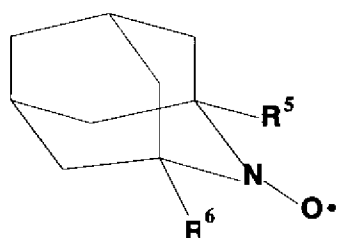
[0018] [化4]



(式2～4中、Rは炭素数4以下の直鎖又は分岐状炭素鎖である。)

[0019] さらに、下記式5で表されるN-オキシ化合物、すなわち、アザアダマンタン型ニトロキシラジカルは、短時間で、均一なセルロースナノファイバーを製造できるため、とりわけ好ましい。

[0020] [化5]



(式5中、R⁵及びR⁶は、同一又は異なる水素又はC₁～C₆の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基を示す。)

[0021] N-オキシ化合物の使用量は、セルロース系原料をナノファイバー化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾1gのセルロース系原料

に対して、0.01~10mmol、好ましくは0.01~1mmol、さらに好ましくは0.05~0.5mmol程度を用いることができる。

[0022] (臭化物またはヨウ化物)

セルロース系原料の酸化の際に用いる臭化物またはヨウ化物としては、水中で解離してイオン化可能な化合物、例えば、臭化アルカリ金属やヨウ化アルカリ金属などを使用することができる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して、0.1~100mmol、好ましくは0.1~10mmol、さらに好ましくは0.5~5mmol程度を用いることができる。

[0023] (酸化剤)

セルロース系原料の酸化の際に用いる酸化剤としては、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物など、目的の酸化反応を推進し得る酸化剤であれば、いずれの酸化剤も使用できる。中でも、ナノファイバー生産コストの観点から、現在工業プロセスにおいて最も汎用されている安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが、特に好適である。酸化剤の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して、0.5~500mmol、好ましくは0.5~50mmol、さらに好ましくは2.5~25mmol程度を用いることができる。

[0024] (セルロース系原料)

本発明で用いるセルロース系原料は特に限定されるものではなく、各種木材由来のクラフトパルプ又はサルファイトパルプ、それらを高圧ホモジナイザーやミル等で粉砕した粉末セルロース、あるいはそれらを酸加水分解などの化学処理により精製した微結晶セルロース粉末などを使用することができる他、ケナフ、麻、イネ、バカス、竹等の植物を使用することもできる。このうち、漂白済みクラフトパルプ、漂白済みサルファイトパルプ、粉末セルロース、または微結晶セルロース粉末を用いることが量産化やコストの観点から好ましい。また、粉末セルロース及び微結晶セルロース粉末を用いると

、高濃度であってもより低い粘度を有するセルロースナノファイバー分散液を製造することができるから、とりわけ好ましい。

[0025] 粉末セルロースとは、木材パルプの非結晶部分を酸加水分解処理で除去した後、粉碎・篩い分けすることで得られる微結晶性セルロースからなる棒軸状粒子である。粉末セルロースにおけるセルロースの重合度は100～500程度であり、X線回折法による粉末セルロースの結晶化度は70～90%であり、レーザー回折式粒度分布測定装置による体積平均粒子径は好ましくは100 μ m以下であり、より好ましくは50 μ m以下である。体積平均粒子径が100 μ m以下であると、流動性に優れるセルロースナノファイバー分散液を得ることができる。本発明で用いる粉末セルロースとしては、例えば、精選パルプを酸加水分解した後に得られる未分解残渣を精製・乾燥し、粉碎・篩い分けするといった方法により製造される棒軸状である一定の粒径分布を有する結晶性セルロース粉末を用いてもよいし、KCフロック（登録商標）（日本製紙ケミカル社製）、セオラス（商標）（旭化成ケミカルズ社製）、アビセル（登録商標）（FMC社製）などの市販品を用いてもよい。

[0026] （酸化反応条件）

本発明の方法は温和な条件であっても酸化反応を円滑に進行させることができるという特色がある。そのため、反応温度は15～30 $^{\circ}$ C程度の室温であってもよい。なお、反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液のpHの低下が認められる。酸化反応を効率良く進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加することにより、反応液のpHを9～12、好ましくは10～11程度に維持することが望ましい。酸化反応における反応時間は、適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば、0.5～4時間程度である。

[0027] （低粘度化処理）

本発明では、上記の酸化反応により得られた酸化されたセルロース系原料に対して、低粘度化処理を行なう。低粘度化処理とは、酸化されたセルロース系原料のセルロース鎖を適度に切断し（セルロース鎖の短繊維化）、原料

を低粘度化させる処理をいう。セルロース系原料の粘度が低下するような処理であれば、いずれでもよいが、例えば、酸化されたセルロース系原料に紫外線を照射する処理、酸化されたセルロース系原料を酵素で加水分解する処理、酸化されたセルロース系原料を過酸化水素及びオゾンで酸化分解する処理、酸化されたセルロース系原料を酸で加水分解する処理、並びにこれらの組み合わせなどが挙げられる。

[0028] (紫外線照射)

本発明の低粘度化処理において、酸化されたセルロース系原料に紫外線を照射する場合、紫外線の波長は、好ましくは100～400nmであり、より好ましくは100～300nmである。このうち、波長135～260nmの紫外線は、直接セルロースやヘミセルロースに作用して低分子化を引き起こし、短繊維化することができるから、特に好ましい。

[0029] 紫外線を照射する光源としては、100～400nmの波長領域の光を持つものを使用することができ、具体的には、キセノンショートアークランプ、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、重水素ランプ、メタルハライドランプ等が一例として挙げられ、これらの1種あるいは2種以上を任意に組合せて使用することができる。特に波長特性の異なる複数の光源を組み合わせると、異なる波長の紫外線を同時に照射することによりセルロース鎖やヘミセルロース鎖における切断箇所が増加し、短繊維化が促進されるため好ましい。

[0030] 紫外線照射を行う際の酸化されたセルロース系原料を収容する容器としては、例えば、300nmより長波長の紫外線を用いる場合は、硬質ガラス製のものを用いることができるが、それより短波長の紫外線を用いる場合は、紫外線をより透過させる石英ガラス製のものを用いる方がよい。なお、容器の光透過反応に関与しない部分の材質については、用いる紫外線の波長に対して劣化の少ない材質の中から適切なものを選定することができる。

[0031] 紫外線を照射する際の酸化されたセルロース系原料の濃度は、0.1質量%以上であればエネルギー効率が高まるため好ましく、また12質量%以下

であれば紫外線照射装置内でのセルロース系原料の流動性が良好であり反応効率が高まるため好ましい。したがって、0.1～12質量%の範囲が好ましい。より好ましくは、0.5～5質量%、さらに好ましくは、1～3質量%である。

[0032] また、紫外線を照射する際のセルロース系原料の温度は、20℃以上であれば光酸化反応の効率が高まるため好ましく、一方、95℃以下であればセルロース系原料の品質の悪化などの悪影響のおそれがなく、また反応装置内の圧力が大気圧を超えるおそれもなくなるため好ましい。したがって、20～95℃の範囲が好ましい。この範囲内であれば、耐圧性を考慮した装置設計を行なう必要性が特になくという利点もある。より好ましくは、20～80℃、さらに好ましくは、20～50℃である。

[0033] また、紫外線を照射する際のpHは特に限定はないが、プロセスの簡素化を考えると中性領域、例えばpH6.0～8.0程度で処理することが好ましい。

[0034] 紫外線照射反応においてセルロース系原料が受ける照射の程度は、照射反応装置内でのセルロース系原料の滞留時間を調節することや、照射光源のエネルギー量を調節すること等により、任意に設定できる。また、例えば、照射装置内のセルロース系原料の濃度を水希釈によって調節することや、あるいは空気や窒素等の不活性気体をセルロース系原料中に吹き込むことによってセルロース系原料の濃度を調節することにより、照射反応装置内でセルロース系原料が受ける紫外線の照射量を、任意に制御することができる。これらの滞留時間や濃度などの条件は、目標とする紫外線照射反応後の酸化されたセルロース系原料の品質（繊維長やセルロース重合度等）にあわせて、適宜設定できる。

[0035] また、本発明における紫外線照射処理は、酸素、オゾン、または、過酸化物質（過酸化水素、過酢酸、過炭酸Na、過ホウ酸Na等）などの助剤の存在下で行なうと、光酸化反応の効率をより高めることができるため、好ましい。

[0036] 本発明において、特に135～242 nmの波長領域の紫外線を照射する場合、光源周辺の気相部には通常空気が存在するためオゾンが生成する。本発明においては、この光源周辺部に連続的に空気を供給する一方で、生成するオゾンを連続的に抜き出し、この抜き出したオゾンを酸化されたセルロース系原料へと注入することにより、系外からオゾンを供給すること無しに、光酸化反応の助剤としてオゾンを利用することができる。また更に、光源周辺の気相部に酸素を供給することにより、より大量のオゾンを系内に発生させることができ、発生したオゾンを光酸化反応の助剤として使用することができる。このように、本発明では、紫外線照射反応装置で副次的に発生するオゾンを利用することができることも大きな利点である。

[0037] また、本発明において、紫外線照射処理は、複数回繰り返すことができる。繰り返しの回数は目標とする酸化されたセルロース系原料の品質や、漂白などの後処理などとの関係に応じて適宜設定できる。例えば、特に制限されないが、100～400 nm、好ましくは135～260 nmの紫外線を、1～10回、好ましくは2～5回程度、1回あたり0.5～3時間くらいの長さで、照射することができる。

[0038] 紫外線の照射により、酸化されたセルロース系原料を効率よく低粘度化できる理由としては、以下のように推察される。N-オキシル化合物を用いて酸化されたセルロース系原料の表面にはカルボキシル基が局在しており、水和層が形成されている。そのため、該原料同士の間には、カルボキシル基同士の電荷反発力の作用で、通常のパルプでは見られない微視的隙間が存在すると考えられる。そして、該原料に紫外線を照射すると、該原料の表面の水和層または該原料の間隙水に溶存している酸素からオゾン等の酸化力に優れる活性酸素種が生成し、セルロース鎖が効率よく酸化分解され、最終的にセルロース系原料の短繊維化が促進され、セルロース系原料が低粘度化すると考えられる。

[0039] (酵素による加水分解)

本発明の低粘度化処理において、酸化されたセルロース系原料にセルロー

スの分解酵素であるセルラーゼや、ヘミセルロースの分解酵素であるヘミセルラーゼ（例えば、キシラナーゼやマンナーゼ）を添加してセルロース鎖の加水分解を行なう場合、使用可能なセルラーゼやヘミセルラーゼとしては特に制限はなく、セルラーゼまたはヘミセルラーゼ生産性糸状菌、細菌、放線菌、担子菌由来のものや、遺伝子組み換え、細胞融合等の遺伝子操作により製造したものを、単独若しくは2種以上混合して用いることができる。また、市販品を用いることもできる。市販のセルラーゼとしては、例えば、ノボザイムズジャパン社製Novozyme 476、天野エンザイム社製セルラーゼ AP3、ヤクルト薬品工業社製セルラーゼ オノズカRS、ジェネンコア協和社製オプチマーゼCX40L、合同酒精社製のGODO-TGL、ナガセケムテックス社製セルラーゼ XL-522、洛東化成工業社製エンチロンCMなどを用いることができる。市販のヘミセルラーゼとしては、例えば、ノボザイムズジャパン社製パルプザイム、天野エンザイム社製ヘミセルラーゼアマノ90、新日本化学工業社製スミチームXを用いることができる。

[0040] 酵素の添加量は、絶乾したセルロース系原料に対して、0.001質量%以上であれば処理時間と効率の観点から所望の酵素反応を行なわせるのに十分であり、また、10質量%以下であればセルロースの過度の加水分解を抑制し、セルロースナノファイバーの収率の低下を防ぐことができるから好ましい。したがって、酵素の添加量は、絶乾したセルロース系原料に対して0.001~10質量%が好ましい。より好ましくは、0.01~5質量%、さらに好ましくは、0.05~2質量%である。なお、ここでいう「酵素の量」とは、酵素水溶液の乾燥固形分量のことをいう。

[0041] 酵素での加水分解処理は、pH4~10、好ましくは、pH5~9、さらに好ましくは、pH6~8で、温度40~70℃、好ましくは、45~65℃、さらに好ましくは、50~60℃で、0.5~24時間、好ましくは、1~10時間、さらに好ましくは、2~6時間程度行なうことが、酵素反応効率の観点から好ましい。

[0042] 酵素処理により、酸化されたセルロース系原料を効率よく低粘度化できる

理由としては、以下のように推察される。N-オキシル化合物を用いて酸化されたセルロース系原料の表面にはカルボキシル基が局在しており、水和層が形成されている。そのため、該原料同士の間には、カルボキシル基同士の電荷反発力の作用で、通常のパルプでは見られない微視的隙間が存在すると考えられる。そして、該原料に、酵素を添加して加水分解を行なうと、セルロース分子の強固なネットワークが崩れ、該原料の比表面積が増大し、セルロース系原料の短繊維化が促進され、セルロース系原料が低粘度化すると考えられる。

[0043] (過酸化水素及びオゾンによる酸化分解)

本発明の低粘度化処理において、酸化されたセルロース系原料を過酸化水素及びオゾンで酸化分解処理する場合、オゾンは、空気あるいは酸素を原料としてオゾン発生装置で公知の方法で発生させることができる。本発明におけるオゾンの添加量(質量)は、セルロース系原料の絶乾質量の0.1~3倍が好ましい。オゾンの添加量がセルロース系原料の絶乾質量の0.1倍以上であればセルロースの非晶部を十分に分解することができ、次工程での解繊・分散処理に要するエネルギーを大幅に削減することができる。また、3倍以下であればセルロースの過度の分解を抑制でき、セルロース系原料の収率の低下を防ぐことができる。オゾン添加量は、セルロース系原料の絶乾質量の0.3~2.5倍がより好ましく、0.5~1.5倍がさらに好ましい。

[0044] また、過酸化水素の添加量(質量)は、セルロース系原料の絶乾質量の0.001~1.5倍が好ましい。セルロース系原料の添加量の0.001倍以上の量で過酸化水素を使用すると、オゾンと過酸化水素との相乗作用が発揮される。また、セルロース系原料の分解には、過酸化水素を、セルロース系原料の1.5倍以下程度の量で使用すれば十分であり、それより多い添加量はコストアップにつながると考えられる。過酸化水素の添加量は、セルロース系原料の絶乾質量の0.1~1.0倍がより好ましい。

[0045] オゾン及び過酸化水素による酸化分解処理は、pH2~12、好ましくは

、pH4～10、さらに好ましくは、pH6～8で、温度は10～90℃、好ましくは、20～70℃、さらに好ましくは30～50℃で、1～20時間、好ましくは、2～10時間、さらに好ましくは、3～6時間程度行なうことが、酸化分解反応効率の観点から好ましい。

[0046] オゾン及び過酸化水素による処理を行なうための装置は、当業者に通常使用される装置を用いることができ、例えば、反応室、攪拌機、薬品注入装置、加熱器、及びpH電極を備えた通常の反応器を使用することができる。

[0047] オゾン及び過酸化水素による処理後、水溶液中に残留するオゾンや過酸化水素は次工程の解繊・分散処理でも有効に作用し、セルロースナノファイバ分散液の低粘度化を一層促進することができる。

[0048] 過酸化水素及びオゾンにより、酸化されたセルロース系原料を効率よく低粘度化できる理由としては、以下のように推察される。N-オキシル化合物を用いて酸化されたセルロース系原料の表面にはカルボキシル基が局在しており、水和層が形成されている。そのため、該原料同士の間には、カルボキシル基同士の電荷反発力の作用で、通常のパルプでは見られない微視的隙間が存在すると考えられる。そして、該原料をオゾン及び過酸化水素で処理すると、オゾン及び過酸化水素から、酸化力に優れるヒドロキシラジカルが発生し、該原料中のセルロース鎖を効率良く酸化分解し、最終的にセルロース系原料を短繊維化し、セルロース系原料を低粘度化すると考えられる。

[0049] (酸による加水分解)

本発明の低粘度化処理において、酸化されたセルロース系原料に酸を添加してセルロース鎖の加水分解を行なう(酸加水分解処理)場合、使用する酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、又はリン酸のような鉱酸を使用することが好ましい。

[0050] 酸加水分解処理の条件としては、酸がセルロースの非晶部に作用するような条件であれば適宜設定することができ、特に限定されない。例えば、酸の添加量としては、セルロース系原料の絶乾質量に対して0.01～0.5質量%が好ましく、0.1～0.5質量%がさらに好ましい。酸の添加量が0

0.1質量%以上であると、セルロースの加水分解が進行し、次工程でのセルロース系原料の解繊・分散効率が向上するから好ましく、0.5質量%以下であれば、セルロースの過度の加水分解を防ぐことができ、セルロースナノファイバーの収率の低下を防止することができるから好ましい。酸加水分解時の反応液のpHは、2.0~4.0、好ましくは2.0以上3.0未満である。また、酸加水分解処理は、温度70~120℃で、1~10時間行なうことが、酸加水分解効率の観点から好ましい。

[0051] また、酸加水分解処理後は、水酸化ナトリウム等のアルカリを添加して中和することが、その後の解繊・分散処理の効率の観点から好ましい。

[0052] 酸加水分解処理により、酸化されたセルロース系原料を効率よく低粘度化できる理由としては、以下のように推察される。N-オキシル化合物を用いて酸化されたセルロース系原料の表面にはカルボキシル基が局在しており、水和層が形成されている。そのため、該原料同士の間には、カルボキシル基同士の電化反発力の作用で、通常のパルプでは見られない微視的隙間が存在すると考えられる。そして、該原料に、酸を添加して加水分解を行なうと、セルロース分子の強固なネットワークが崩れ、該原料の比表面積が増大し、セルロース系原料の短繊維化が促進され、セルロース系原料が低粘度化すると考えられる。

[0053] (N-オキシル化合物の除去処理)

本発明では、必要に応じ、セルロース系原料の酸化処理と低粘度化処理との間、又は低粘度化処理と解繊・分散処理との間に、酸化されたセルロース系原料から、セルロース系原料の酸化に用いたN-オキシル化合物を除去する処理を行なってもよい。N-オキシル化合物の除去処理は、いずれの方法を用いてもよいが、酸化されたセルロース系原料を、pH3~10の条件下で、50~120℃以下の温度に加熱した後に水洗すると、セルロース系原料の収率を低下させることなく、N-オキシル化合物を効率良く除去することができるため、好ましい。

[0054] pH3~10の条件下で、50~120℃以下の温度に加熱する際には、

パルプ濃度0.1～50質量%の水分散液の形態のセルロース系原料を用いることが好ましく、より好ましくはパルプ濃度が1～30質量%、更に好ましくは2～20質量%である。

[0055] 上記の加熱によるN-オキシル化合物の除去処理の際には、酸化されたセルロース系原料の水分散液のpHを、pH3～10、好ましくはpH3～9、最も好ましくはpH3～8に調整するのが好ましい。pHの調整に使用する酸またはアルカリの種類は、特に限定されず、無機化合物でも有機化合物でも良い。好適には、酸として塩酸又は硫酸を用いることができ、アルカリとして水酸化ナトリウム水溶液を用いることができる。酸化されたセルロース系原料の水分散液のpHが10を超える場合は、アルカリが過剰であることからセルロースが分解してパルプ収率が著しく低下するだけでなく、N-オキシル化合物の除去率も低下するので好ましくない。

[0056] 上記の加熱によるN-オキシル化合物の除去処理の際には、酸化されたセルロース系原料を50℃以上120℃以下、好ましくは70℃以上100℃未満、さらに好ましくは70℃以上90℃以下の温度に加熱することが好ましい。加熱時の温度が50℃未満である場合には、N-オキシル化合物の除去率が顕著に低下し、また、120℃より高温に加熱すると、セルロースが顕著に分解して可溶化するため、パルプ収率が著しく低下するので、好ましくない。加熱時の温度が100℃未満である場合は、加熱処理時に耐圧性の容器を用いる必要がないので、設備コストの観点から有利である。

[0057] 加熱の際の圧力は、特に限定されず、大気圧下、加圧下のいずれでもよい。加熱時間は、pH及び温度に応じ、10分～10時間程度、好ましくは30分～6時間程度、最も好ましくは1～5時間程度の範囲で、適宜設定することができる。

[0058] 上記の特定のpH及び温度下で処理した酸化されたセルロース系原料を、十分に水洗することにより、原料中に残存するN-オキシル化合物を十分に除去することができる。

[0059] 酸化されたセルロース系原料からN-オキシル化合物を十分に除去するこ

とにより、次工程以降の解繊・分散処理におけるセルロース系原料の分散性を向上させることができ、また、得られるセルロースナノファイバー分散液の透明性を向上させることができる。また、セルロースナノファイバー分散液またはそれから調製されたフィルムを、化粧品の増粘剤や食品用包装などの目的で使用する場合には、環境や人体に対する毒性がまだ明確となっていないTEMPPOやその誘導体を、十分に除去することは非常に好ましい。

[0060] (解繊・分散処理)

本発明では、酸化されたセルロース系原料を低粘度化処理（及び必要に応じてN-オキシル化合物除去処理）した後、解繊・分散処理する。解繊・分散処理に用いる装置の種類としては、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの装置が挙げられるが、透明性と流動性に優れたセルロースナノファイバー分散液を効率よく得るには、50MPa以上、好ましくは100MPa以上、さらに好ましくは140MPa以上の条件下で分散できる湿式の高圧または超高压ホモジナイザーで処理することが好ましい。

[0061] (セルロースナノファイバー)

本発明により製造されるセルロースナノファイバーは、幅2~5nm、長さ1~5 μ m程度のセルロースのシングルマイクロフィブリルである。本発明において、「ナノファイバー化する」とは、セルロース系原料を、幅2~5nm、長さ1~5 μ m程度のセルロースのシングルマイクロフィブリルであるセルロースナノファイバーへと加工することを意味する。

[0062] 本発明により得られたセルロースナノファイバー分散液は、1.0質量%濃度（w/v）におけるB型粘度（60rpm、20℃）が1000mPa・s以下、好ましくは800mPa・s以下、さらに好ましくは500mPa・s以下であり、かつ、0.1質量%濃度（w/v）における光透過率（660nm）が90%以上、好ましくは95%以上であることが好ましい。本発明により製造されるセルロースナノファイバーは、流動性と透明性に優れ、さらに、バリエーションおよび耐熱性にも優れるので、包装材料等の様々な

用途に使用することが可能である。

[0063] なお、本発明において、セルロースナノファイバー分散液のB型粘度は、当業者に慣用される通常のB型粘度計を用いて測定することができ、例えば、東機産業社のTV-10型粘度計を用いて、20℃及び60rpmの条件で測定することができる。

[0064] また、セルロースナノファイバー分散液の光透過率は、紫外・可視分光光度計によって測定することができる。

[0065] (本発明の作用)

本発明では、N-オキシル化合物を用いて酸化されたセルロース系原料を短繊維化して低粘度化することにより、次工程での解繊・分散処理における分散液のB型粘度を顕著に低下させ、分散液の流動性を顕著に向上させることができる。また、分散時の消費電力量を顕著に低下させることができる。さらに、セルロース系原料を短繊維化することにより、透明性に優れたセルロースナノファイバー分散液を調製することができる。

実施例

[0066] 次に実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は、本発明の好適な例を具体的に説明したものであり、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

[0067] 針葉樹由来の漂白済み未叩解サルファイトパルプ（日本製紙ケミカル社）5g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社）78mg（0.5mmol）と臭化ナトリウム755mg（7mmol）を溶解した水溶液500mlに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素5%）18mlを添加した後、0.5N塩酸水溶液でpHを10.3に調整し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHは低下するが、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。2時間反応した後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで、酸化されたセルロース系原料を得た。

[0068] 酸化されたセルロース系原料の1% (w/v) スラリー2 Lを低粘度化処理した。具体的には、254 nmの紫外線を照射する20W低圧水銀ランプで6時間処理した。紫外線処理した酸化されたセルロース系原料を超高压ホモジナイザー（処理圧140 MPa）で10回処理したところ、透明なゲル状分散液が得られた。

[0069] 得られた1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液のB型粘度（60 rpm、20°C）をTV-10型粘度計（東機産業社）を用いて測定し、0.1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液の透明度（660 nm 光の透過率）をUV-VIS分光光度計 UV-265FS（島津製作所社）を用いて測定し、解繊・分散処理に要した消費電力を（処理時における電力）×（処理時間）／（処理したサンプル量）により求めた。結果を表1に示す。

実施例 2

[0070] 260～400 nmの波長域を有し310 nmに主ピークを有する紫外線を20W低圧水銀ランプを用いて照射した以外、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 3

[0071] 340～400 nmの波長域を有し360 nmに主ピークを有する紫外線を20W低圧水銀ランプを用いて照射した以外、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 4

[0072] 超高压ホモジナイザーの処理圧を100 MPaとした以外、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 5

[0073] 超高压ホモジナイザーの処理圧を50 MPaとした以外、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 6

[0074] 超高压ホモジナイザーの処理圧を30MPaとした以外、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 7

[0075] セルロース系原料として粉末セルロース（日本製紙ケミカル社、粒径75 μ m）を使用した以外は、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 8

[0076] セルロース系原料として粉末セルロース（日本製紙ケミカル社、粒径75 μ m）を使用した以外は、実施例5と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 9

[0077] セルロース系原料として粉末セルロース（日本製紙ケミカル社、粒径75 μ m）を使用した以外は、実施例6と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 10

[0078] 分散装置として回転刃を装備したハイシェアーミキサー（周速37m/s、日本精機製作所）を超高压ホモジナイザーの代わりに使用した以外は、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 11

[0079] 紫外線照射時に過酸化水素を酸化パルプに対して1%（w/v）添加した以外は、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

実施例 12

[0080] 254nmと185nmの紫外線を同時に照射する20W低圧紫外線ランプを使用した以外は、実施例1と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表1に示す。

[0081] [比較例1]

紫外線を照射しない（すなわち、低粘度化処理しない）以外、実施例 1 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 1 に示す。

[0082] [比較例 2]

低粘度化処理せず、分散装置として回転刃を装備したハイシェアーミキサー（周速 37 m/s、日本精機製作所）を超高圧ホモジナイザーの代わりに使用した以外は、実施例 1 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 1 に示す。

[0083] [表1]

	原料	低粘度化処理	解繊・分散処理		セルロースナノファイバー分散液		
			分散機	圧力 (MPa)	B型粘度 (mPa・s)	透明度 (%)	消費電力 (kWh/kg)
実施例 1	サルファイトパルプ	254nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	140	630	98.2	57
実施例 2	サルファイトパルプ	310nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	140	890	96.2	88
実施例 3	サルファイトパルプ	360nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	140	960	93.8	97
実施例 4	サルファイトパルプ	254nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	100	640	98.1	40
実施例 5	サルファイトパルプ	254nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	50	874	96.3	22
実施例 6	サルファイトパルプ	254nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	30	988	94.4	15
実施例 7	粉末セルロース	254nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	140	320	99.8	38
実施例 8	粉末セルロース	254nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	50	455	99.1	20
実施例 9	粉末セルロース	254nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	30	576	97.6	13
実施例 10	サルファイトパルプ	254nm 紫外線	回転刃 ミキサー	—	983	92	48
実施例 11	サルファイトパルプ	254nm 紫外線 +H ₂ O ₂	超高圧 ホモジナイザー	140	560	99.1	55
実施例 12	サルファイトパルプ	254nm+185nm 紫外線	超高圧 ホモジナイザー	140	500	99.6	53
比較例 1	サルファイトパルプ	なし	超高圧 ホモジナイザー	140	1470	95.9	212
比較例 2	サルファイトパルプ	なし	回転刃 ミキサー	—	10000 以上	47.3	117

実施例 13

[0084] 実施例 1 と同様にして得た酸化されたセルロース系原料の 1% (w/v) スラリー 2 L (pH 7.3) に、低粘度化処理として、市販のセルラーゼ (ノボザイムズジャパン社製、Novozyme 476) を酸化されたセルロース系原料に対して 2 質量% 添加し、30°C で 6 時間処理した。セルラーゼ処理した酸化されたセルロース系原料を煮沸してセルラーゼを失活させた後、超高压ホモジナイザー (処理圧 140 MPa) で 10 回処理したところ、透明なゲル状分散液が得られた。

[0085] 得られた 1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液の B 型粘度 (60 rpm、20°C)、0.1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液の透明度 (660 nm 光の透過率)、及び、解繊・分散処理に要した消費電力を、実施例 1 に記載の方法で測定した。結果を表 2 に示す。

実施例 14

[0086] 超高压ホモジナイザーの処理圧を 100 MPa とした以外、実施例 13 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

実施例 15

[0087] 超高压ホモジナイザーの処理圧を 50 MPa とした以外、実施例 13 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

実施例 16

[0088] 超高压ホモジナイザーの処理圧を 30 MPa とした以外、実施例 13 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

実施例 17

[0089] セルロース系原料として粉末セルロース (日本製紙ケミカル社、粒径 75 μm) を使用した以外は、実施例 13 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

実施例 18

[0090] セルロース系原料として粉末セルロース (日本製紙ケミカル社、粒径 75

μm) を使用した以外は、実施例 15 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

実施例 19

[0091] セルロース系原料として粉末セルロース（日本製紙ケミカル社、粒径 75 μm) を使用した以外は、実施例 16 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

実施例 20

[0092] 分散装置として回転刃を装備したハイシェアーミキサー（周速 37 m/s、日本精機製作所）を超高圧ホモジナイザーの代わりに使用した以外は、実施例 13 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

実施例 21

[0093] セルロース分解酵素としてセルラーゼ AP3（天野エンザイム社製）を使用した以外は、実施例 13 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 2 に示す。

[0094]

[表2]

	原料	低粘度化処理	解繊・分散処理		セルロースナノファイバー分散液		
			分散機	圧力 (MPa)	B型粘度 (mPa・s)	透明度 (%)	消費電力 (kWh/kg)
実施例 13	サルファイトパルプ	Novozyme 476	超高压 ホモジナイザー	140	740	98.6	67
実施例 14	サルファイトパルプ	Novozyme 476	超高压 ホモジナイザー	100	850	97.3	49
実施例 15	サルファイトパルプ	Novozyme 476	超高压 ホモジナイザー	50	923	96.5	24
実施例 16	サルファイトパルプ	Novozyme 476	超高压 ホモジナイザー	30	998	94.1	17
実施例 17	粉末セルロース	Novozyme 476	超高压 ホモジナイザー	140	435	99.2	43
実施例 18	粉末セルロース	Novozyme 476	超高压 ホモジナイザー	50	563	98.3	26
実施例 19	粉末セルロース	Novozyme 476	超高压 ホモジナイザー	30	676	97	18
実施例 20	サルファイトパルプ	Novozyme 476	回転刃 ミキサー	—	996	90.3	51
実施例 21	サルファイトパルプ	セルラーゼ AP3	超高压 ホモジナイザー	140	775	98.1	70
比較例 1	サルファイトパルプ	なし	超高压 ホモジナイザー	140	1470	95.9	212
比較例 2	サルファイトパルプ	なし	回転刃 ミキサー	—	10000 以上	47.3	117

実施例 22

[0095] 実施例 1 と同様にして得た酸化されたセルロース系原料の 1% (w/v) スラリー 2 L に、低粘度化処理として、オゾン及び過酸化水素を、それぞれ、オゾン濃度 6 g/L (セルロース系原料の絶乾質量の 0.6 倍に相当する)、過酸化水素濃度 3 g/L (セルロース系原料の絶乾質量の 0.3 倍に相当する) となるように添加し、室温で 6 時間処理した。オゾンと過酸化水素で処理した酸化されたセルロース系原料を超高压ホモジナイザー (処理圧 140 MPa) で 10 回処理したところ、透明なゲル状分散液が得られた。

[0096] 得られた 1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液の B 型粘度 (60 rpm、20°C)、0.1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液の透明度 (660 nm 光の透過率)、及び、解繊・分散処理に要した消

費電力を、実施例 1 に記載の方法で測定した。結果を表 3 に示す。

実施例 23

[0097] 超高压ホモジナイザーの処理圧を 100 MPa とした以外、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 24

[0098] 超高压ホモジナイザーの処理圧を 50 MPa とした以外、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 25

[0099] 超高压ホモジナイザーの処理圧を 30 MPa とした以外、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 26

[0100] セルロース系原料として粉末セルロース（日本製紙ケミカル社、粒径 75 μm ）を使用した以外は、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 27

[0101] セルロース系原料として粉末セルロース（日本製紙ケミカル社、粒径 75 μm ）を使用した以外は、実施例 24 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 28

[0102] セルロース系原料として粉末セルロース（日本製紙ケミカル社、粒径 75 μm ）を使用した以外は、実施例 25 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 29

[0103] 分散装置として回転刃を装備したハイシェアーミキサー（周速 37 m/s、日本精機製作所）を使用した以外は、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

実施例 30

[0104] オゾンの濃度を 10 g/L (セルロース系原料の絶乾質量の 1.0 倍に相当する)、過酸化水素の濃度を 3 g/L (セルロース系原料の絶乾質量の 0.3 倍に相当する) となるように添加した以外は、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

[0105] [比較例 3]

過酸化水素単独で処理した以外、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

[0106] [比較例 4]

オゾン単独で処理した以外、実施例 22 と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表 3 に示す。

[0107]

[表3]

	原料	低粘度化処理	解繊・分散処理		セルロースナノファイバー分散液		
			分散機	圧力 (MPa)	B型粘度 (mPa・s)	透明度 (%)	消費電力 (kWh/kg)
実施例 22	サルファイトパルプ	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	140	630	99.1	55
実施例 23	サルファイトパルプ	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	100	775	98.6	41
実施例 24	サルファイトパルプ	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	50	845	96.5	23
実施例 25	サルファイトパルプ	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	30	991	93.8	15
実施例 26	粉末セルロース	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	140	378	99.2	40
実施例 27	粉末セルロース	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	50	495	99	23
実施例 28	粉末セルロース	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	30	616	97.3	16
実施例 29	サルファイトパルプ	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ 3g/L	回転刃 ミキサー	—	991	91.5	43
実施例 30	サルファイトパルプ	オゾン 10g/L H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	140	482	99.8	49
比較例 1	サルファイトパルプ	なし	超高压 ホモジナイザー	140	1470	95.9	212
比較例 2	サルファイトパルプ	なし	回転刃 ミキサー	—	10000 以上	47.3	117
比較例 3	サルファイトパルプ	オゾン なし H ₂ O ₂ 3g/L	超高压 ホモジナイザー	140	1230	96.7	195
比較例 4	サルファイトパルプ	オゾン 6g/L H ₂ O ₂ なし	超高压 ホモジナイザー	140	1450	96.2	210

実施例 31

[0108] 実施例 1 と同様にして得た酸化されたセルロース系原料に、低粘度化処理として、0.1 N の塩酸水溶液を加えて（塩酸の添加量：パルプ絶乾質量に対して 0.1 質量%）、pH 2.8 の 5% (w/v) パルプスラリーを調製し、90℃で 2 時間酸加水分解処理した。酸加水分解処理した酸化されたセルロース系原料を水洗し、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、超高压ホモジナイザー（処理圧 140 MPa）で 10 回処理したところ、透明なゲル状分散液が得られた。

[0109] 得られた1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液のB型粘度 (60 rpm、20°C)、0.1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液の透明度 (660 nm光の透過率)、及び、解繊・分散処理に要した消費電力を、実施例1に記載の方法で測定した。結果を表4に示す。

実施例 32

[0110] 塩酸の添加量をパルプ絶乾質量に対して0.3質量%とし、pH 2.4で酸加水分解処理を行なった以外、実施例31と同様にしてナノファイバー分散液を得た。結果を表4に示す。

[0111] [表4]

	原料	低粘度化処理	解繊・分散処理		セルロースナノファイバー分散液		
			分散機	圧力 (MPa)	B型粘度 (mPa・s)	透明度 (%)	消費電力 (kWh/kg)
実施例 31	サルファイトパルプ	酸 0.1% pH 2.8	超高圧 ホジナイナー	140	875	96.9	86
実施例 32	サルファイトパルプ	酸 0.3% pH 2.4	超高圧 ホジナイナー	140	548	98.2	69
比較例1	サルファイトパルプ	なし	超高圧 ホジナイナー	140	1470	95.9	212

[0112] 表1～4の結果より、酸化されたセルロース系原料を低粘度化処理した実施例1～32では、低粘度化処理しない比較例1～4に比べて、B型粘度が低く、透明度が高いセルロースナノファイバーを、低い消費電力で得られることがわかる。したがって、本発明のセルロースナノファイバーの製造方法によれば、流動性及び透明性が高いセルロースナノファイバー分散液を、高濃度で、かつ高い効率で得ることができる。

実施例 33

[0113] 実施例1、2、7、13、15、17、22、24、26、及び30～32により製造した1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液を、それぞれ、ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み20 μm) の片面に、手塗り専用のバー (バーNo. 16) で塗工し、50°Cで乾燥させてフィルムを形成した。得られたフィルムの厚みを測定した。結果を表5に示す。

[0114] [表5]

	フィルム厚み (μm)
実施例 1	5.9
実施例 2	7.8
実施例 7	7.8
実施例 13	6.8
実施例 15	7.2
実施例 17	5.3
実施例 22	5.3
実施例 24	7.1
実施例 26	3.6
実施例 30	5.7
実施例 31	7.6
実施例 32	6.9

[0115] [比較例 5]

比較例 1 により製造した 1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液を、B型粘度 600 mPa·s (60 rpm、20°C) となるように濃度を調整した。このときのセルロースナノファイバー濃度は、0.4% (w/v) であった。この分散液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み 20 μm) の片面に、手塗り専用のバー (バー No. 16) で塗工し、50°C で乾燥させてフィルムを形成した。フィルムの厚みは約 2.0 μm であった。実施例 1 のセルロースナノファイバー分散液を用いて得たフィルムと同じ厚さである 5.9 μm のフィルムを形成させるためには、塗布と乾燥を少なくとも 2 回以上繰り返す必要があった。

[0116] [比較例 6]

比較例 2 により製造した 1% (w/v) のセルロースナノファイバー分散液を、B型粘度 700 mPa·s (60 rpm、20°C) となるように濃度を調整した。このときのセルロースナノファイバー濃度は、0.26% (w/v) であった。この分散液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み 20 μm) の片面に、手塗り専用のバー (バー No. 16) で塗工し、50°C で乾燥させてフィルムを形成した。フィルムの厚みは約 1.6 μm であ

った。実施例 1 のセルロースナノファイバー分散液を用いて得たフィルムと同じ厚さである $5.9 \mu\text{m}$ のフィルムを形成させるためには、塗布と乾燥を少なくとも 3 回以上繰り返す必要があった。

実施例 34

[0117] 次に、解繊・分散処理の前に、酸化されたセルロース系原料から N-オキシル化合物を除去する具体例を示す。

[0118] 微量窒素量計（三菱化学、TN-10）を用いて、針葉樹由来の漂白済み未叩解サルファイトパルプ（日本製紙ケミカル社）の窒素量を測定したところ、 21 ppm であった。次に、この漂白済み未叩解サルファイトパルプを、実施例 1 に記載の方法により酸化して、酸化されたセルロース系原料を調製した。得られた酸化されたセルロース系原料の窒素量を測定したところ、 32 ppm であった。酸化されたセルロース系原料の窒素量と原料パルプである漂白済み未叩解サルファイトパルプの窒素量との差は、酸化反応に用いた N-オキシル化合物（TEMPO）の窒素量に基づくと考えられるため、酸化されたセルロース系原料中に残留した TEMPO 由来の窒素量は、 $32 \text{ ppm} - 21 \text{ ppm} = 11 \text{ ppm}$ であると計算できる。

[0119] 次に、酸化されたセルロース系原料 0.2 g （絶乾）を、 25 ml の超純水に分散し、 0.5 N 塩酸水溶液で pH を 3.5 に調整した。これを 85°C で 2 時間加熱した後、ガラスフィルターでセルロース系原料をろ別し、十分に水洗することにより、セルロース系原料中の残留 N-オキシル化合物（TEMPO）を除去した。得られたセルロース系原料を 70°C で乾燥した後、セルロース系原料中の窒素量を測定したところ、 23 ppm であった。

[0120] 上記の通り、原料パルプである漂白済み未叩解サルファイトパルプの窒素量は 21 ppm であったから、N-オキシル化合物除去処理後の残留 TEMPO 由来の窒素量は、 $23 \text{ ppm} - 21 \text{ ppm} = 2 \text{ ppm}$ であることがわかる。また、上記の通り、N-オキシル化合物の除去処理前に存在した TEMPO 由来の窒素量は 11 ppm であったから、上記の処理により、酸化されたセルロース系原料中に残留した TEMPO の 82% を除去できたことがわ

かる。

[0121] また、加熱により溶解したセルロース量の指標として、上記加熱の後にパルプをろ別して得られたろ液中の全有機炭素量を、全有機体炭素計（島津製作所、TOC-V）を用いて測定した。

[0122] 残留TEMPO由来の窒素量（ppm）、残留TEMPOの除去率（%）、及びろ液中の全有機炭素量（ppm）の結果を表6に示す。

実施例 35

[0123] pHを5.5とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。実施例34と同様にして測定した残留TEMPO由来の窒素量（ppm）、残留TEMPOの除去率（%）、及びろ液中の全有機炭素量（ppm）の結果を表6に示す。

実施例 36

[0124] pHを7.7とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。結果を表6に示す。

実施例 37

[0125] pHを2.5とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。結果を表6に示す。

実施例 38

[0126] 0.5N水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを11.9とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。結果を表6に示す。

実施例 39

[0127] 温度を50℃、時間を4時間とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。結果を表6に示す。

実施例 40

[0128] 温度を120℃、時間を30分間とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。結果を表6に示す。

実施例 41

[0129] 温度を40℃、時間を6時間とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。結果を表6に示す。

実施例 42

[0130] 温度を130℃、時間を10分間とした以外、実施例34と同様にして加熱を行った。結果を表6に示す。

実施例 43

[0131] 実施例1に記載の方法により得た紫外線処理した酸化されたセルロース系原料を用いた以外、実施例34と同様にして加熱を行なった。加熱処理後（TEMPO除去後）のセルロース系原料中の窒素量は、21ppmであった。実施例34に記載の通り、原料パルプである漂白済み未叩解サルファイトパルプの窒素量は21ppmであったから、TEMPO除去処理後の残留TEMPO由来の窒素量は、 $21\text{ppm} - 21\text{ppm} = 0\text{ppm}$ であることがわかる。TEMPO除去処理により、酸化されたセルロース系原料中に残留したTEMPOを100%除去できた。結果を表6に示す。

実施例 44

[0132] 実施例13に記載の方法により得たセルラーゼ処理した酸化されたセルロース系原料を用いた以外、実施例34と同様にして加熱を行なった。加熱処理後（TEMPO除去後）のセルロース系原料中の窒素量は、23ppmであった。実施例34に記載の通り、原料パルプである漂白済み未叩解サルファイトパルプの窒素量は21ppmであったから、TEMPO除去処理後の残留TEMPO由来の窒素量は、 $23\text{ppm} - 21\text{ppm} = 2\text{ppm}$ であることがわかる。また、実施例34に記載の通り、酸化されたセルロース系原料中に存在したTEMPO由来の窒素量は11ppmであったから、TEMPO除去処理により、酸化されたセルロース系原料中に残留したTEMPOの82%を除去できたことがわかる。結果を表6に示す。

実施例 45

[0133] 実施例22に記載の方法により得たオゾンと過酸化水素で処理した酸化さ

れたセルロース系原料を用いた以外、実施例 3 4 と同様にして加熱を行なった。実施例 4 4 に記載の方法で求めた結果を表 6 に示す。

実施例 46

[0134] 実施例 3 1 に記載の方法により得た酸加水分解処理した酸化されたセルロース系原料を用いた以外、実施例 3 4 と同様にして加熱を行なった。実施例 4 4 に記載の方法で求めた結果を表 6 に示す。

[0135] [表6]

	加熱			残留 TEMPO 由来の窒素量 (ppm)	残留 TEMPO の除去率 (%)	ろ液中の全有機炭素量 (ppm)
	pH	温度 (°C)	時間			
実施例 37	2.5	85	2 時間	6	45	396
実施例 34	3.5	85	2 時間	2	82	98
実施例 35	5.5	85	2 時間	3	73	126
実施例 36	7.7	85	2 時間	1	91	223
実施例 38	11.9	85	2 時間	5	55	408
実施例 39	3.5	50	4 時間	3	73	77
実施例 40	3.5	120	30 分間	1	91	125
実施例 41	3.5	40	6 時間	9	18	23
実施例 42	3.5	130	10 分間	2	82	564
実施例 43	3.5	85	2 時間	0	100	594
実施例 44	3.5	85	2 時間	2	82	568
実施例 45	3.5	85	2 時間	1	91	326
実施例 46	3.5	85	2 時間	0	100	288

実施例 47

[0136] 実施例 4 3 により得られた TEMPO 除去した低粘度化された酸化セルロース系原料をアルカリで中和した後、超高压ホモジナイザーを用いて 140 MPa の圧力で 10 回処理して、透明なゲル状分散液であるセルロースナノファイバーの分散液を得た。得られたセルロースナノファイバー分散液の透明度、B 型粘度、及び解繊・分散処理に要した消費電力を、実施例 1 に記載の方法で求めた。結果を表 7 に示す。

実施例 48

[0137] 実施例 4 4 により得られた TEMPO 除去した低粘度化された酸化セルロース系原料を用いた以外は実施例 4 3 と同様にして、透明なゲル状分散液で

あるセルロースナノファイバーの分散液を得た。結果を表7に示す。

実施例 49

[0138] 実施例 45により得られたTEMPO除去した低粘度化された酸化セルロース系原料を用いた以外は実施例 43と同様にして、透明なゲル状分散液であるセルロースナノファイバーの分散液を得た。結果を表7に示す。

実施例 50

[0139] 実施例 46により得られたTEMPO除去した低粘度化された酸化セルロース系原料を用いた以外は実施例 43と同様にして、透明なゲル状分散液であるセルロースナノファイバーの分散液を得た。結果を表7に示す。

[0140] [表7]

	TEMPO除去に使用した 低粘度化された 酸化セルロース系原料	セルロースナノファイバー分散液		
		B型粘度 (mPa・s)	透明度 (%)	消費電力 (kWh/kg)
実施例 47	実施例 1の 紫外線処理した 酸化セルロース系原料	586	99.4	56
実施例 48	実施例 13の セルラーゼ処理した 酸化セルロース系原料	699	99.5	64
実施例 49	実施例 22の オゾンと過酸化水素で処理した酸化 セルロース系原料	598	99.6	55
実施例 50	実施例 31の 酸加水分解処理した 酸化セルロース系原料	852	98.3	83

請求の範囲

- [請求項1] (A) (1) N-オキシル化合物、及び、(2) 臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で、酸化剤を用いてセルロース系原料を酸化すること、
- (B) 前記(A)からのセルロース系原料を低粘度化処理すること、及び、
- (C) 前記(B)からのセルロース系原料を解繊・分散処理することによりナノファイバー化すること、
- を含む、セルロースナノファイバーの製造方法。
- [請求項2] 前記低粘度化処理が、前記(A)からのセルロース系原料に紫外線を照射することである、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記低粘度化処理が、前記(A)からのセルロース系原料にセルラーゼおよび/またはヘミセルラーゼを添加して加水分解処理することである、請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記低粘度化処理が、前記(A)からのセルロース系原料に過酸化水素及びオゾンを添加して酸化分解処理することである、請求項1に記載の方法。
- [請求項5] 前記低粘度化処理が、前記(A)からのセルロース系原料に酸を添加して加水分解処理することである、請求項1に記載の方法。
- [請求項6] 前記紫外線の波長が、100～400nmである、請求項2に記載の方法。
- [請求項7] 前記紫外線の照射が、酸化剤の存在下で行われる、請求項2又は6に記載の方法。
- [請求項8] 前記紫外線の光源が、波長特性の異なる複数の光源からなる、請求項2、6、7のいずれかに記載の方法。
- [請求項9] 前記セルラーゼの添加量が、前記(A)からのセルロース系原料の絶乾質量に対して、0.001～10質量%である、請求項3に記載の方法。

- [請求項10] 前記加水分解処理が、 $\text{pH} 4 \sim 10$ 、温度 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ の条件下で、 $0.5 \sim 24$ 時間行なわれる、請求項 3 又は 9 に記載の方法。
- [請求項11] 前記オゾンの添加量が、前記 (A) からのセルロース系原料の絶乾質量に対して、 $0.1 \sim 3$ 倍である、請求項 4 に記載の方法。
- [請求項12] 前記過酸化水素の添加量が、前記 (A) からのセルロース系原料の絶乾質量に対して、 $0.001 \sim 1.5$ 倍である、請求項 4 又は 11 に記載の方法。
- [請求項13] 前記加水分解処理が、 $\text{pH} 2 \sim 4$ 、温度 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ の条件下で、 $1 \sim 10$ 時間行なわれる、請求項 5 に記載の方法。
- [請求項14] 前記酸が、硫酸、塩酸、硝酸、またはリン酸である、請求項 5 又は 13 に記載の方法。
- [請求項15] 前記酸の添加量が、前記 (A) からのセルロース系原料の絶乾質量に対して、 $0.01 \sim 0.5$ 質量%である、請求項 5、13、14 のいずれかに記載の方法。
- [請求項16] 前記解繊・分散処理が、 50 MPa 以上の圧力下で行われる、請求項 1 \sim 15 のいずれかに記載の方法。
- [請求項17] 前記 (A) と (B) との間に、
(D) セルロース系原料を、 $\text{pH} 3 \sim 10$ の条件下で 50°C 以上 120°C 以下に加熱し、次いで水洗することにより、セルロース系原料中の N-オキシル化合物を除去することを含む、請求項 1 \sim 15 のいずれかに記載の方法。
- [請求項18] 前記 (B) と (C) との間に、
(D) セルロース系原料を、 $\text{pH} 3 \sim 10$ の条件下で 50°C 以上 120°C 以下に加熱し、次いで水洗することにより、セルロース系原料中の N-オキシル化合物を除去することを含む、請求項 1 \sim 17 のいずれかに記載の方法。
- [請求項19] N-オキシル化合物が、2, 2, 6, 6-テトラメチルー 1-ピペリジン-N-オキシラジカル (TEMPO)、4-ヒドロキシ-2,

2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシラジカル (4-ヒドロキシTEMPO)、4-ヒドロキシTEMPOの水酸基をエーテル化もしくはエステル化して得られる4-ヒドロキシTEMPO誘導体、又はアザアダマンタン型ニトロキシラジカル、或いはそれらの混合物である、請求項1～18のいずれかに記載の方法。

[請求項20]

請求項1～19のいずれかに記載の方法により得られるセルロースナノファイバー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F2/00(2006.01)i, C08B13/00(2006.01)i, C08B15/02(2006.01)i, D06M10/00(2006.01)i, D06M11/00(2006.01)i, D06M11/34(2006.01)i, D06M11/50(2006.01)i, D06M15/15(2006.01)i, D21H19/34(2006.01)i, D06M101/06(2006.01)n
 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)
 D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04, C08B1/00-37/18, D21H19/34

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y A	JP 2008-001728 A (Asahi Kasei Corp.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims (Family: none)	20 1, 3, 9-10, 16-20 2, 4-8, 11-15
Y A	JP 2008-169497 A (Kimura Chemical Plants Co., Ltd., Kyoto University), 24 July 2008 (24.07.2008), claim 3; paragraphs [0019], [0035] (Family: none)	1, 3, 9-10, 16-20 2, 4-8, 11-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
 24 May, 2010 (24.05.10)

Date of mailing of the international search report
 01 June, 2010 (01.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053570

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 2003-516939 A (SCA Hygiene Products Zeist B.V.), 20 May 2003 (20.05.2003), claims 1 to 2, 8, 10; paragraphs [0008] to [0009] & US 6770755 B1 & EP 1237933 A1 & WO 2001/034657 A1	1-20
A	JP 2003-026701 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 29 January 2003 (29.01.2003), claim 1; paragraphs [0016] to [0019] & US 2003/0024661 A1 & EP 1245722 A2	1-20
A	JP 2003-512540 A (Ueyar Hauser Co.), 02 April 2003 (02.04.2003), claim 3 & US 6379494 B1 & US 6524348 B1 & EP 1238142 A1 & WO 2001/029309 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D01F2/00(2006.01)i, C08B13/00(2006.01)i, C08B15/02(2006.01)i, D06M10/00(2006.01)i, D06M11/00(2006.01)i, D06M11/34(2006.01)i, D06M11/50(2006.01)i, D06M15/15(2006.01)i, D21H19/34(2006.01)i, D06M101/06(2006.01)n

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))

Int.Cl. D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04, C08B1/00-37/18, D21H19/34

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
X Y A	JP 2008-001728 A (旭化成株式会社) 2008.01.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	20 1, 3, 9-10, 16-20 2, 4-8, 11-15
Y A	JP 2008-169497 A (木村化工機株式会社, 国立大学法人京都大学) 2008.07.24, 請求項 3, 【0019】, 【0035】 (ファミリーなし)	1, 3, 9-10, 16-20 2, 4-8, 11-15

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

24.05.2010

国際調査報告の発送日

01.06.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)

井上 政志

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4050

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 2003-516939 A (エスシーエイ・ハイジーン・プロダクツ・ゼイスト・ベー・ブイ) 2003.05.20, 請求項 1-2, 8, 10, 【0008】-【0009】 & US 6770755 B1 & EP 1237933 A1 & WO 2001/034657 A1	1-20
A	JP 2003-026701 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレイション) 2003.01.29, 請求項 1, 【0016】 - 【0019】 & US 2003/0024661 A1 & EP 1245722 A2	1-20
A	JP 2003-512540 A (ウェヤーハウザー・カンパニー) 2003.04.02, 請 求項 3 & US 6379494 B1 & US 6524348 B1 & EP 1238142 A1 & WO 2001/029309 A1	1-20