

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/050153

発行日 令和3年8月26日(2021.8.26)

(43) 国際公開日 令和2年3月12日(2020.3.12)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード(参考)
CO8L 1/00 (2006.01) CO8L 1/00 4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

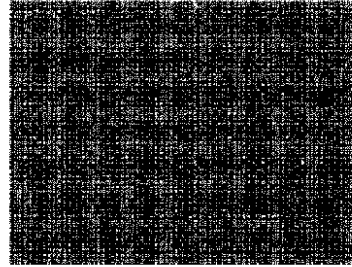
出願番号	特願2020-541177 (P2020-541177)	(71) 出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町2 3番2 3号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2019/034044	(74) 代理人	110002620 特許業務法人大谷特許事務所
(22) 国際出願日	令和1年8月30日(2019.8.30)	(72) 発明者	大高 翔 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2018-164856 (P2018-164856)	(72) 発明者	上村 和恵 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
(32) 優先日	平成30年9月3日(2018.9.3)	(72) 発明者	阿久津 高志 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物

(57) 【要約】

有機溶剤を取り込んだ粒子であって、経時的に有機溶剤を少しずつ外部へ放出することができる性質である徐放性を有すると共に、一定以上の圧力をかけると外壳が破れて有機溶剤を外部へ供給することができる粒子を含み、かつ、セルロースナノファイバー(A)、水(B)、及び、有機溶剤(C)を配合してなる組成物であって、有機溶剤(C)とセルロースナノファイバー(A)との配合量比〔(C)/(A)〕が、質量比で、0.05~4.5であり、セルロースナノファイバー(A)を含む外壳を備える粒子を含有し、有機溶剤(C)の少なくとも一部が、前記粒子に取り込まれている状態である、組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースナノファイバー（A）、水（B）、及び、有機溶剤（C）を配合してなる組成物であって、

有機溶剤（C）とセルロースナノファイバー（A）との配合量比〔（C）／（A）〕が、質量比で、0.05～45であり、

セルロースナノファイバー（A）を含む外殻を備える粒子を含有し、

有機溶剤（C）の少なくとも一部が、前記粒子に取り込まれている状態である、組成物。

【請求項 2】

有機溶剤（C）の少なくとも一部が、前記粒子に内包されている状態、及び、前記粒子の外殻を形成しているセルロースナノファイバー（A）に吸着されている状態の少なくとも一方である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物中の固形分率が、当該組成物の全量に対して、80～100質量%である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記組成物の 23、50rpm における粘度が、500～20000mPa・s である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記組成物の 23 での TI 値（回転数 5rpm における粘度 / 回転数 50rpm における粘度）が、1.2～20 である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

セルロースナノファイバー（A）の直径（太さ）の平均が、1～1000nm である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

セルロースナノファイバー（A）の繊維長の平均が、0.01～10μm である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

有機溶剤（C）の配合量が、前記組成物の全量に対して、0.05～80質量%である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

水（B）と有機溶剤（C）との配合量比〔（B）／（C）〕が、質量比で、0.1～1000 である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

有機溶剤（C）が、炭素数 20 未満の有機溶剤（C1）を含む、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

界面活性剤の含有量が、セルロースナノファイバー（A）の全量 100質量部に対して、10質量部未満である、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

セルロースナノファイバー（A）以外の多糖類の含有量が、セルロースナノファイバー（A）の全量 100質量部に対して、10質量部未満である、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

繊維状多糖の一つであるセルロース原繊維は、農業、食品、化粧品、薬剤、フィルタ等の広範な用途への適用が検討されている。特に、近年、このセルロース原繊維を種々の方法で微細化したセルロースナノファイバーが、新材料として注目されている。

例えば、特許文献1には、通気性を有する支持体に、数平均繊維径が1～50nmのセルロースナノファイバーを所定の割合で付着させた、エアフィルタ用濾材について記載されている。

特許文献1には、当該エアフィルタ用濾材に用いるセルロースナノファイバーは、粒子捕集性能を有する旨の記載がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0003】

【特許文献1】特開2017-177091号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、例えば、農業、食品、化粧品、薬剤等の分野において、有機溶剤を取り込みつつ、経時的に当該有機溶剤を少しずつ外部へ放出する性質（徐放性）を有し、有機溶剤を取り込んだカプセルのような粒子の形成が求められる場合がある。

また、このような粒子を含む組成物は、通常は有機溶剤の外部への放出が抑えられつつも、必要時に圧力が加えられて粒子の外殻が破られることで、有機溶剤を外部へ供給することもできるため、このような特性が必要とされる用途への適用も可能である。

20

【0005】

一般的なセルロース原繊維は、界面活性剤を代替し得る機能を有し、親水基と疎水性部位とを有する両親媒性材料である。そのため、セルロース原繊維を用いることによって、有機溶剤を吸着することは可能である。

しかしながら、一般的なセルロース原繊維を用いて有機溶剤を吸着させた場合、吸着した有機溶剤を経時的に徐々に外部へ放出する性質、つまり徐放性までは有していない。また、当該有機溶剤は、セルロース原繊維の繊維状物の表面に吸着された状態であって、当該有機溶剤を取り込んだカプセルのような粒子は形成されない。

【0006】

30

本発明は、有機溶剤を取り込んだ粒子であって、経時的に有機溶剤を少しずつ外部へ放出することができる性質である徐放性を有すると共に、一定又はそれ以上の圧力をかけると外殻が破れて有機溶剤を外部へ供給することができる粒子を含む組成物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】

【0007】

本発明者らは、様々な検討を行った結果、セルロースナノファイバー、水、及び、有機溶剤を配合してなる組成物において、有機溶剤とセルロースナノファイバーとの配合量比を所定の範囲となるように調製することで、セルロースナノファイバーを含む外殻を備える粒子を含む組成物が得られるという知見を得た。

40

本発明は、当該知見に基づき完成されたものである。

【0008】

すなわち、本発明は、下記[1]～[12]に関する。

[1]セルロースナノファイバー(A)、水(B)、及び、有機溶剤(C)を配合してなる組成物であって、

有機溶剤(C)とセルロースナノファイバー(A)との配合量比〔(C)/(A)〕が、質量比で、0.05～45であり、

セルロースナノファイバー(A)を含む外殻を備える粒子を含有し、

有機溶剤(C)の少なくとも一部が、前記粒子に取り込まれている状態である、組成物

50

[2] 有機溶剤 (C) の少なくとも一部が、前記粒子に内包されている状態、及び、前記粒子の外殻を形成しているセルロースナノファイバー (A) に吸着されている状態の少なくとも一方である、上記 [1] に記載の組成物。

[3] 前記組成物中の固形分率が、当該組成物の全量に対して、80 ~ 100 質量%である、上記 [1] 又は [2] に記載の組成物。

[4] 前記組成物の23、50rpmにおける粘度が、500 ~ 20000mPa・sである、上記 [1] ~ [3] のいずれか一つに記載の組成物。

[5] 前記組成物の23でのTI値(回転数5rpmにおける粘度/回転数50rpmにおける粘度)が、1.2 ~ 20である、上記 [1] ~ [4] のいずれか一つに記載の組成物。

[6] セルロースナノファイバー (A) の直径 (太さ) の平均が、1 ~ 1000nmである、上記 [1] ~ [5] のいずれか一つに記載の組成物。

[7] セルロースナノファイバー (A) の繊維長の平均が、0.01 ~ 10µmである、上記 [1] ~ [6] のいずれか一つに記載の組成物。

[8] 有機溶剤 (C) の配合量が、前記組成物の全量に対して、0.05 ~ 80 質量%である、上記 [1] ~ [7] のいずれか一つに記載の組成物。

[9] 水 (B) と有機溶剤 (C) との配合量比 [(B) / (C)] が、質量比で、0.1 ~ 1000である、上記 [1] ~ [8] のいずれか一つに記載の組成物。

[10] 有機溶剤 (C) が、炭素数20未満の有機溶剤 (C1) を含む、上記 [1] ~ [9] のいずれか一つに記載の組成物。

[11] 界面活性剤の含有量が、セルロースナノファイバー (A) の全量100質量部に対して、10質量部未満である、上記 [1] ~ [10] のいずれか一つに記載の組成物。

[12] セルロースナノファイバー (A) 以外の多糖類の含有量が、セルロースナノファイバー (A) の全量100質量部に対して、10質量部未満である、上記 [1] ~ [11] のいずれか一つに記載の組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明の組成物に含まれる粒子は、有機溶剤を取り込んだ粒子であって、経時的に有機溶剤を少しずつ外部へ放出することができる性質である徐放性を有すると共に、一定又はそれ以上の圧力をかけると外殻が破れて有機溶剤を外部へ供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例7で調製した組成物をデジタル顕微鏡で観察した際に取得した画像である。

【図2】実施例及び比較例で調製した組成物をデジタル顕微鏡で観察するための測定サンプルの模式図であって、(a)は、作製途中の測定サンプルの平面模式図であり、(b)は、作製した測定サンプルの正面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

〔組成物〕

本発明の組成物は、セルロースナノファイバー (A) 、水 (B) 、及び、有機溶剤 (C) を配合してなるものであって、セルロースナノファイバー (A) を含む外殻を備える粒子を含有する。以下、セルロースナノファイバー (A) 、水 (B) 、及び、有機溶剤 (C) をまとめて「成分 (A) ~ (C) 」と称することがある。

図1は、後述の実施例7で調製した組成物をデジタル顕微鏡で観察した際に取得した画像である。

図1に示すように、本発明の組成物は、粒子を含有し、当該粒子は、セルロースナノファイバー (A) を含む外殻から構成されている。

本発明の組成物において、有機溶剤 (C) の少なくとも一部は、当該粒子に取り込まれた状態であり、具体的には、前記粒子に内包されている状態、及び、前記粒子の外殻を形

10

20

30

40

50

成しているセルロースナノファイバー（Ａ）に吸着されている状態の少なくとも一方であることが好ましい。

ここで、「有機溶剤（Ｃ）が前記粒子に内包されている状態」とは、セルロースナノファイバー（Ａ）を含む外殻から中空粒子が形成され、当該中空粒子の中空部分に有機溶剤（Ｃ）が取り込まれた状態を意味する。この際、中空粒子を構成する外殻によって、有機溶剤（Ｃ）は、中空粒子の外側とは隔てられた状態となっている。

【００１２】

本発明の一態様の組成物において、前記粒子は、有機溶剤（Ｃ）を内包しつつ、且つ、当該粒子の外殻を構成するセルロースナノファイバー（Ａ）は、有機溶剤（Ｃ）を吸着している状態であってもよい。本明細書において、「セルロースナノファイバー（Ａ）によって構成される外殻が有機溶剤（Ｃ）を吸着する」とは、セルロースナノファイバー（Ａ）によって構成される外殻の網目構造内に有機溶剤（Ｃ）が存在することを意味する。

10

【００１３】

前記粒子の外殻に含まれるセルロースナノファイバー（Ａ）は、パルプ等の一般的なセルロース原繊維に比べて、微細な構造を有しているため、単位質量あたりの表面積が大きく、結果として、セルロースナノファイバー（Ａ）の表面に引きつけられる有機溶剤（Ｃ）の量も多くなる。

更に、セルロースナノファイバー（Ａ）は、複数の繊維が互いに絡み合って外殻を形成するため、表面に有機溶剤（Ｃ）を引きつける力が大きく、セルロースナノファイバー（Ａ）によって構成される外殻の網目構造内に有機溶剤（Ｃ）を取り込んだ状態（つまり、有機溶剤（Ｃ）を吸着した状態）を保ち易い。

20

そのため、前記粒子の形成時及び形成からしばらくの間は、意図的に一定又はそれ以上の圧力を加えない限り、有機溶剤（Ｃ）の当該粒子への取り込み（すなわち、外殻の網目構造内、及び、外殻より内側の空間に有機溶剤（Ｃ）が存在する状態）が保たれ、多量の有機溶剤（Ｃ）が外部へ放出され難くなる。

【００１４】

その一方で、前記粒子に取り込まれた有機溶剤（Ｃ）は、粒子の外側と完全に密閉されたわけではなく、経時的に、徐々に粒子の外側へ放出し得る。

つまり、本発明の組成物に含まれる粒子は、上記のとおり、セルロースナノファイバー（Ａ）を含む外殻を備えている。セルロースナノファイバー（Ａ）は繊維状物であるため、このセルロースナノファイバー（Ａ）を含む外殻は多数の空隙を有する。そして、当該粒子に取り込まれた有機溶剤（Ｃ）は、この空隙から経時的に粒子の外側へ放出し得る。

30

【００１５】

以上のことから、前記粒子は、形成後に取り込んだ有機溶剤（Ｃ）が短期間もしくは負荷がかからない状態では多量に外部へ放出され難いが、経時的に徐々に有機溶剤（Ｃ）を外部へ放出する性質である徐放性を有するものといえる。

【００１６】

加えて、粒子の外殻は、セルロースナノファイバー（Ａ）を含むため、膜強度は高く、無負荷又は低負荷の通常時には破断し難い。その一方で、当該粒子は、一定又はそれ以上の圧力が加えられることで容易に破断させることができ、取り込まれていた有機溶剤（Ｃ）を外部へ一度に供給させ得ることも可能である。

40

なお、本発明の一態様の組成物において、前記粒子に取り込まれない有機溶剤（Ｃ）が存在していてもよい。

【００１７】

また、前記粒子には、有機溶剤（Ｃ）と共に、水（Ｂ）が取り込まれていてもよい。

更に、前記粒子には、空気等の気体も取り込まれていてもよい。当該粒子の形成時の攪拌工程にて、組成物中には空気等の気体が混入するが、前記粒子を構成する外殻の内部に、空気等の気体を取り込まれることも考えられる。

【００１８】

ところで、セルロースナノファイバー（Ａ）は、水（Ｂ）と水素結合を形成するため、

50

水（Ｂ）との親和性が高い。

そのため、前記粒子のセルロースナノファイバー（Ａ）を含む外殻は、水（Ｂ）を吸着した状態であってもよい。つまり、前記粒子は、内部に有機溶剤（Ｃ）を取り込みつつ、且つ、水（Ｂ）が外殻に保持された状態であってもよい。

【００１９】

本発明の組成物中において、有機溶剤（Ｃ）が前記粒子に取り込まれる量が多くなるほど、前記粒子とは分離して存在する有機溶剤（Ｃ）から構成される液体の量は少なくなる。

また、セルロースナノファイバーを含む外殻を備える前記粒子や、前記粒子を形成しておらず水に分散しているセルロースナノファイバーが、分散媒である水分子と多く相互作用する程、水を保持しやすくなるため、セルロースナノファイバー（Ａ）とは分離して存在する水（Ｂ）から構成される液体の量は少なくなると考えられる。粒子から離れて存在する液体の量を少なくすることによって粒子の沈降や凝集を防ぐ観点から、当該組成物の固形分率は、多いほど好ましい。

本発明の一態様の組成物中の固形分率は、当該組成物の全量（１００質量％）に対して、好ましくは８０～１００質量％、より好ましくは９０～１００質量％、更に好ましくは９５～１００質量％、より更に好ましくは９８～１００質量％である。

【００２０】

本明細書において、組成物中の「固形分率」とは、テトロンメッシュ（＃２００メッシュ）上に組成物を塗布して静置した後に、テトロンメッシュ上に残存している固形分の割合を指し、具体的には、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

なお、上述のテトロンメッシュ上に残存している固形分には、セルロースナノファイバー（Ａ）だけでなく、前記粒子に取り込まれた有機溶剤（Ｃ）、前記粒子の外殻に保持された水（Ｂ）、及び、前記粒子の外殻の形成には関与していないセルロースナノファイバー（Ａ）に保持された水（Ｂ）等の質量も含まれる。

そのため、固形分率が多い組成物は、下記〔イ〕及び〔ロ〕のうち、少なくとも一方であることを意味する。

〔イ〕セルロースナノファイバー（Ａ）により構成される外殻の３次元網目構造内や該外殻より内側の空間内に、多くの水（Ｂ）及び有機溶剤（Ｃ）の少なくとも一方が取り込まれている。

〔ロ〕前記粒子の外殻の形成には関与していないセルロースナノファイバー（Ａ）に、多くの水（Ｂ）及び有機溶剤（Ｃ）の少なくとも一方が保持されている。

【００２１】

本発明の一態様の組成物に含まれる、前記粒子の平均粒子径は、組成物中で粒子同士の凝集を抑制する観点から、好ましくは１μm以上、より好ましくは５μm以上、更に好ましくは７μm以上、より更に好ましくは１０μm以上、特に好ましくは１５μm以上であり、また、組成物中で粒子の浮上を抑制する観点から、好ましくは６０μm以下、より好ましくは５０μm以下、更に好ましくは４０μm以下、より更に好ましくは３５μm以下、特に好ましくは３０μm以下である。

【００２２】

また、本発明の一態様の組成物に含まれる、前記粒子の平均粒子径に対する標準偏差は、一定又はそれ以上の圧力をかけて粒子の外殻を破断させた際に、粒子に取り込まれている有機溶剤の外部への放出量を一定化させる観点から、好ましくは２０μm以下、より好ましくは１８μm以下、更に好ましくは１５μm以下、より更に好ましくは１２μm以下であり、また、通常１μm以上である。

【００２３】

なお、本明細書において、前記粒子の平均粒子径、及び平均粒子径に対する標準偏差は、対象となる組成物をデジタル顕微鏡を用いて倍率５００～１０００倍にて観察した際に取得した画像から算出することができる。

つまり、当該画像に写し出された前記粒子のうち、任意に選択した３６個の粒子の粒径

10

20

30

40

50

(粒子を構成する外殻の外径)の平均値を上記の「平均粒子径」とすることができる。また、36個の各粒子の粒径の値から、「平均粒子径に対する標準偏差」も算出することができる。上記標準偏差は母集団の標準偏差であり、上記計算においては、36個の粒径の値の全てを対象として標準偏差を算出する。

【0024】

本発明の一態様の組成物に含まれる、前記粒子の外殻の厚さの平均は、前記粒子の形状安定性を良好とする観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは50nm以上、更に好ましくは75nm以上であり、また、一定又はそれ以上の圧力をかけて粒子の外殻を破断させ易くする観点から、好ましくは2000nm以下、より好ましくは1750nm以下、更に好ましくは1500nm以下、より更に好ましくは1250nm以下である。

10

【0025】

なお、本明細書において、前記粒子の外殻の厚さは、対象となる組成物を、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の支持材上に塗布及び乾燥して塗膜を形成した後、当該塗膜の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用いて観察した際に取得した画像から算出することができる。

つまり、当該画像に写し出された前記粒子のうち、任意に選択した36個の粒子の粒径の外殻の平均値を、上記の「外殻の厚さの平均」とすることができる。

【0026】

本発明の一態様の組成物の23、回転数50rpmにおける粘度は、貯蔵安定性を良好とし、容器内に保存した際に沈降を抑制する観点から、好ましくは500mPa・s以上、より好ましくは1000mPa・s以上、更に好ましくは1200mPa・s以上であり、また、攪拌容易性及び容器からの取り出し性を良好とする観点から、好ましくは20000mPa・s以下、より好ましくは15000mPa・s以下、更に好ましくは12000mPa・s以下である。

20

【0027】

また、本発明の一態様の組成物の23でのTI値(回転数5rpmにおける粘度/回転数50rpmにおける粘度)は、貯蔵安定性を良好とし、容器内に保存した際に沈降を抑制する観点から、好ましくは1.2以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上、より更に好ましくは4以上であり、また、容器からの取り出し性を良好とする観点から、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは8以下である。

30

また、本明細書において、組成物の粘度は、JIS Z 8803:2011に準拠して、B型粘度計を用いて測定した値を意味する。

【0028】

本発明の一態様の組成物のpHは、形成される粒子が安定し、組成物中で分散状態を維持し易いという観点から、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは6以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは9以下、更に好ましくは8以下である。

なお、本明細書において、組成物のpHは、23、相対湿度50%の環境下にて、実施例に記載の方法に基づき測定した値を意味する。

40

【0029】

本発明の一態様の組成物は、上記成分(A)~(C)以外の成分を含有してもよい。

ただし、本発明の一態様の組成物において、セルロースナノファイバー(A)、水(B)及び有機溶剤(C)の合計含有量は、前記組成物の全量(100質量%)に対して、好ましくは60~100質量%、より好ましくは65~100質量%、更に好ましくは70~100質量%、より更に好ましくは80~100質量%である。

【0030】

本発明の一態様の組成物の有効成分濃度は、前記組成物の全量(100質量%)に対して、前記粒子を形成し易くすると共に、形成された粒子の膜強度を向上させる観点から、

50

好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.7質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、より更に好ましくは1.5質量%以上であり、また、前記粒子を形成し易くするように、組成物の粘度を適切に調整する観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

なお、本明細書において、「有効成分」とは、組成物に含まれる成分のうち、水(B)及び有機溶剤(C)を除いた成分を意味し、具体的には、セルロースナノファイバー(A)、セルロースナノファイバー(A)以外の多糖類、及び各種添加剤等を指す。つまり、セルロースナノファイバー(A)に取り込まれた有機溶剤(C)及び水(B)の質量は含まれない点で、上述の「固形分率」とは異なる。

10

【0031】

セルロースナノファイバー(A)を含む外殻を備え、有機溶剤(C)を取り込んだ粒子は、配合するセルロースナノファイバー(A)の配合量、セルロースナノファイバー(A)と有機溶剤(C)との配合量比、及び有機溶剤(C)の種類等を適宜調整することで、より形成させ易くすることもできる。

【0032】

ところで、本発明の組成物においては、有機溶剤(C)とセルロースナノファイバー(A)との配合量比 $[(C)/(A)]$ を、質量比で、0.05~4.5となるように配合することで、前記粒子を形成し易くなるようにしている。

つまり、配合量比 $[(C)/(A)]$ が0.05未満であると、セルロースナノファイバー(A)に取り込まれる有機溶剤(C)の量が少なすぎるため、形成される前記粒子の数が少なく、組成物全体の徐放性が不十分となり易い。

20

また、配合量比 $[(C)/(A)]$ が4.5超であると、セルロースナノファイバー(A)に対して、有機溶剤(C)の量が多すぎるため、有機溶剤(C)を添加したセルロースナノファイバー(A)の水分散液の攪拌がしづらくなり、前記粒子の形成が難しくなる。その結果、組成物全体の徐放性が不十分となり易い。

【0033】

上記観点から、本発明の一態様の組成物において、有機溶剤(C)とセルロースナノファイバー(A)との配合量比 $[(C)/(A)]$ は、質量比で、0.05以上であるが、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.75以上、より更に好ましくは0.9質量部以上であり、また、4.5以下であるが、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下である。

30

【0034】

なお、上述の配合量比 $[(C)/(A)]$ を調整する以外にも、セルロースナノファイバー(A)の形状(直径、繊維長、アスペクト比)、水(B)及び有機溶剤(C)の配合量、水(B)と有機溶剤(C)との配合量比等を適宜設定することによっても、前記粒子をより形成し易くすることもできる。

以下、前記粒子を形成するための具体的な手法を中心に、各成分の詳細について説明する。

【0035】

<セルロースナノファイバー(A)>

本発明の一態様で用いるセルロースナノファイバー(A)の原料としては、例えば、木材由来のクラフトパルプ又はサルファイトパルプ；クラフトパルプ又はサルファイトパルプを高圧ホモジナイザーやミル等で粉碎した粉末セルロース；粉末セルロース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；コウゾ、雁皮、三椏等の韌皮繊維パルプ；コットンパルプ、ケナフ、麻、イネ、パカス、竹等の植物由来のセルロース系原料；等のセルロース系原料が挙げられる。

40

【0036】

なお、これらの原料中にリグニンが多く残留してしまうと、当該原料の酸化反応を阻害する恐れがあるため、これらの原料に対して、リグニンの除去を施した、セルロース系原

50

料が好ましい。

また、上述のセルロース系原料を高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの分散装置、湿式の高圧または超高压ホモジナイザー等で微細化したものを使用することもできる。

【0037】

また、これらのセルロース系原料は、化学修飾及び/又は物理修飾して機能性を高めたものであってもよい。ここで、化学修飾としては、アセチル化、カルボキシ化、カルボキシナトリウム化、エステル化、シアノエチル化、アセタール化、エーテル化、アリアル化、アルキル化、アクリロイル化、イソシアネート化等によって官能基を付加させること、及び、シリケートやチタネート等の無機物を化学反応やゾルゲル法等によって複合化や被覆化させること等が挙げられる。

また、物理修飾としては、金属やセラミック原料を、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の物理蒸着法(PVD法)、化学蒸着法(CVD法)、無電解メッキや電解メッキ等のメッキ法等によって表面被覆させることが挙げられる。

なお、これらの変性処理は、セルロース系原料を解繊時もしくは解繊する前後のいずれに行ってもよい。

【0038】

上述のセルロース系原料は、解繊してナノファイバー化することで、セルロースナノファイバーとすることができる。

具体的な方法としては、セルロース系原料が水等の分散媒に分散している分散液を調製した後、セルロース系原料にせん断力を印加することで、セルロースナノファイバーを含む分散液とする方法が挙げられる。

セルロース系原料にせん断力を印加する方法としては、水等の分散媒にセルロース系原料を添加した後、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式等の装置を用いて調製する方法が好ましい。

この際、分散液にかかる圧力は、好ましくは50MPa以上、より好ましくは100MPa以上、更に好ましくは140MPa以上である。

このような高圧下で、セルロース系原料に強力なせん断力を印加する観点から、湿式の高圧又は超高压ホモジナイザーを用いることが好ましい。

【0039】

本発明の一態様で用いる、セルロースナノファイバー(A)の直径(太さ)の平均は、前記粒子を形成し易くすると共に、形成された粒子の膜強度を向上させる観点から、好ましくは1.0nm以上、より好ましくは1.5nm以上、更に好ましくは2.0nm以上、より更に好ましくは2.5nm以上であり、また、好ましくは1000nm以下、より好ましくは500nm以下、更に好ましくは200nm以下、より更に好ましくは100nm以下ある。

【0040】

本発明の一態様で用いる、セルロースナノファイバー(A)の繊維長の平均は、前記粒子を形成し易くすると共に、形成された粒子の膜強度を向上させる観点から、好ましくは0.01μm以上、より好ましくは0.1μm以上、更に好ましくは0.2μm以上、より更に好ましくは0.3μm以上であり、また、好ましくは10μm以下、より好ましくは7.0μm以下、更に好ましくは5.0μm以下、より更に好ましくは2.5μm以下である。

【0041】

本発明の一態様で用いる、セルロースナノファイバー(A)の平均アスペクト比は、前記粒子を形成し易くすると共に、形成された粒子の膜強度を向上させる観点から、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは15以上であり、また、好ましくは10000以下であり、より好ましくは5000以下であり、更に好ましくは、3000以下、より更に好ましくは1000、特に好ましくは500以下である。

【0042】

10

20

30

40

50

なお、「アスペクト比」とは、対象であるセルロースナノファイバーの太さに対する長さの割合〔長さ/太さ〕であり、セルロースナノファイバーの「長さ」とは、当該セルロースナノファイバーの最も離れた2点間の距離を指す。

また、対象となるセルロースナノファイバーの一部が、他のセルロースナノファイバーと接触して「長さ」の認定が難しい場合には、対象のセルロースナノファイバーのうち、太さの測定が可能な部分のみの長さを測定し、当該部分のアスペクト比が上記範囲であればよい。

セルロースナノファイバー(A)の直径(太さ)及び繊維長は、透過型電子顕微鏡を用いて測定することができる。また、セルロースナノファイバー(A)の直径(太さ)の平均及び繊維長の平均は、任意に選択した複数のセルロースナノファイバーの直径(太さ)及び繊維長を測定し、それぞれの平均値を算出することで得られる。セルロースナノファイバー(A)の平均アスペクト比は、こうして得られた直径(太さ)の平均と繊維長の平均とを用いて算出することができる。セルロースナノファイバー(A)の直径(太さ)、繊維長、これらの平均値、及び、平均アスペクト比は具体的には実施例に示す方法で算出することができる。

10

【0043】

本発明の一態様の組成物において、セルロースナノファイバー(A)の配合量は、当該組成物の全量(100質量%)に対して、前記粒子を形成し易くすると共に、形成された粒子の膜強度を向上させる観点から、好ましくは0.7質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、より更に好ましくは1.2質量%以上であり、また、前記粒子を形成し易くするように、組成物の粘度を適切に調整する観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。

20

【0044】

<水(B)>

本発明の一態様の組成物において、水(B)は、そのほとんどが、前記粒子が備える外殻に吸着されているか、又は、前記粒子の外側に存在している。

ただし、水(B)の一部が、前記粒子の内部で有機溶剤(C)と共に内包されていてもよい。

【0045】

本発明の一態様の組成物において、適度な粘度を有する組成物を調製すると共に、前記粒子を形成し易くする観点から、水(B)の配合量は、当該組成物の全量(100質量%)に対して、好ましくは15質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは60質量%以上であり、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98.7質量%以下、更に好ましくは98.5質量%以下である。

30

【0046】

本発明の一態様の組成物において、適度な粘度を有する組成物を調製すると共に、前記粒子を形成し易くする観点から、セルロースナノファイバー(A)100質量部に対する、水(B)の配合割合は、好ましくは500質量部以上、より好ましくは1000質量部以上、更に好ましくは2000質量部以上、より更に好ましくは3000質量部以上であり、また、好ましくは20000質量部以下、より好ましくは15000質量部以下、更に好ましくは10000質量部以下である。

40

【0047】

なお、本発明の一態様の組成物は、セルロースナノファイバー(A)及び水(B)を含む水分散液に、有機溶剤(C)を配合してなるものであることが好ましい。

予め、前記水分散液を調製した後、有機溶剤(C)を配合することで、セルロースナノファイバー(A)が有機溶剤(C)を取り込み易くなり、前記粒子が形成され易くなる。

当該水分散液は、セルロースナノファイバー(A)と水(B)との配合量比が上記範囲となるように、各成分を配合して調製することが好ましい。

50

また、当該水分散液には、セルロースナノファイバー（A）及び水（B）と共に、成分（A）～（C）以外の他の成分を含有してもよい。

【0048】

<有機溶剤（C）>

本発明の一態様で用いる有機溶剤（C）としては、組成物の用途に応じて適宜選択することができ、例えば、ヘプタン、n-ヘキサデカン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、n-ドデカン、テトラヒドロフラン、キシレン、酢酸ブチル、シクロヘキサン、1,4-ジオキサン、スチレン、ノルマルヘキサン、ガソリン、テレピン油、フェノール等が挙げられる。

なお、本発明の組成物で用いる有機溶剤（C）は、単独で用いてもよく、2種以上を併用した混合溶剤としてもよい。

【0049】

本発明の一態様で用いる有機溶剤（C）は、炭素数20未満の有機溶剤（C1）を含むことが好ましい。

炭素数20未満の有機溶剤（C1）は、セルロースナノファイバー（A）に取り込まれ易く、前記粒子が形成され易い。

つまり、炭素数が大きい有機溶剤は、有機溶剤の分子同士が集まり易く、また、粘度が高いため、真球に近い粒子の形成が行われ難くなる。その結果、このような有機溶剤は、セルロースナノファイバー（A）に取り込まれずに、前記粒子の外側に残存する割合が多くなると考えられる。

なお、有機溶剤（C1）の炭素数は、好ましくは20未満、より好ましくは1～18、更に好ましくは1～16である。

【0050】

上記観点から、有機溶剤（C）中の有機溶剤（C1）の配合割合としては、有機溶剤（C）の全量（100質量%）基準で、好ましくは20質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上である。

【0051】

また、有機溶剤（C1）の中でも、ヘプタン、n-ヘキサデカン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、及びn-ドデカンから選ばれる1種以上の有機溶剤（C2）が好ましい。

これらの有機溶剤（C2）を含むことで、前記粒子をより形成し易くすることができる。

前記粒子をより形成し易くする観点から、有機溶剤（C）中の有機溶剤（C2）の配合割合は、有機溶剤（C）の全量（100質量%）基準で、好ましくは20質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上である。

【0052】

また、本発明の一態様の組成物において、前記粒子を形成し易くする観点から、有機溶剤（C）の25における粘度は、好ましくは0.1mPa・s以上、より好ましくは0.15mPa・s以上、更に好ましくは0.2mPa・s以上、より更に好ましくは0.25mPa・s以上であり、また、好ましくは30mPa・s以下、より好ましくは10mPa・s以下、更に好ましくは6.0mPa・s以下、より更に好ましくは2.8mPa・s以下である。

【0053】

本発明の一態様の組成物において、前記粒子を形成し易くする観点から、有機溶剤（C）の配合量は、当該組成物の全量（100質量%）に対して、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上、より更に好ましくは0.8質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下、より好ましくは60質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは42質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、更に好ましくは38質量%以下である。

【 0 0 5 4 】

本発明の一態様の組成物において、前記粒子を形成し易くする観点から、水（B）と有機溶剤（C）との配合量比〔（B）／（C）〕は、質量比で、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは1.0以上、より更に好ましくは1.5以上であり、また、好ましくは1000以下、より好ましくは700以下、更に好ましくは500以下、より更に好ましくは300以下、特に好ましくは100以下である。

【 0 0 5 5 】

<成分（A）～（C）以外の他の成分>

本発明の一態様の組成物において、本発明の効果を損なわない範囲で、成分（A）～（C）以外の他の成分を含有してもよい。

このような他の成分としては、前記組成物の用途に応じて適宜選択されるが、例えば、着色剤、酸化防止剤、pH調整剤、甘味料、香料、防腐剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、防菌剤、殺虫剤、消泡剤、気泡剤、凝集剤、増粘剤、可塑剤、改質剤、防炎剤、難燃剤等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

本発明の一態様の組成物において、界面活性剤を含有してもよい。

ただし、界面活性剤を含む組成物を人体に触れる用途に使用する場合、特に、敏感肌の使用にとって、当該界面活性剤は浸透剤及び刺激的な刺激物ともなる。また、界面活性剤を含む組成物は、当該組成物の物性の安定性に影響を与える懸念もある。

そのため、本発明一態様の組成物において、界面活性剤の含有量は少ないほど好ましい

。上記観点から、本発明の一態様の組成物において、界面活性剤の含有量は、セルロースナノファイバー（A）の全量100質量部に対して、好ましくは10質量部未満、より好ましくは1質量部未満、更に好ましくは0.1質量部未満、より更に好ましくは0.01質量部未満、特に好ましくは0.001質量部未満、最も好ましくは0質量部である。

【 0 0 5 7 】

また、本発明の一態様の組成物において、セルロースナノファイバー（A）以外の多糖類を含有してもよいが、前記粒子の熱的安定性を向上させると共に、粒子を形成し易くする観点から、当該多糖類の含有量は少ないほど好ましい。

上記観点から、本発明の一態様の組成物において、セルロースナノファイバー（A）以外の多糖類の含有量は、セルロースナノファイバー（A）の全量100質量部に対して、好ましくは10質量部未満、より好ましくは1質量部未満、更に好ましくは0.1質量部未満、より更に好ましくは0.01質量部未満、特に好ましくは0質量部である。

【 0 0 5 8 】

〔組成物の製造方法〕

本発明の組成物の製造方法としては、特に制限はないが、前記粒子を形成し易くする観点から、下記工程（1）～（2）を有する方法が好ましい。

・工程（1）：セルロースナノファイバー（A）及び水（B）を含む水分散液を調製する工程。

・工程（2）：工程（1）で得た水分散液に、有機溶剤（C）を添加する工程。

なお、工程（1）及び（2）で用いる、成分（A）～（C）の詳細は、上述のとおりである。

【 0 0 5 9 】

<工程（1）>

工程（1）は、セルロースナノファイバー（A）及び水（B）を含む水分散液を調製する工程である。

本工程において、市販の水分散液を用いる場合には、当該工程は省略してもよく、また、市販の水分散液に、セルロースナノファイバー（A）又は水（B）を加え、所望の配合量とした水分散液に調製してもよい。

【 0 0 6 0 】

また、成分(A)～(C)以外の他の成分を配合する場合には、工程(1)の水分散液の調製の際に配合してもよく、工程(1)と工程(2)との間に配合してもよく、工程(2)の際に配合してもよく、工程(2)の後に配合してもよい。

【0061】

工程(1)で得られた水分散液のpHは、水分散液中でセルロースナノファイバー(A)の凝集を抑え、形成される粒子の形状及び大きさのばらつきを小さくする観点から、好ましくは4以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは6以上であり、また、好ましくは10以下、より好ましくは9以下、更に好ましくは8以下である。

【0062】

<工程(2)>

工程(2)は、工程(1)で得た水分散液に、有機溶剤(C)を添加する工程である。

本工程において、ホモディスパー、ミキサー、パドル翼等の攪拌翼を取り付けた攪拌装置を用いて、水分散液を攪拌しながら、有機溶剤(C)を添加することが好ましい。

【0063】

水分散液を攪拌する際の攪拌速度(回転数)は、セルロースナノファイバー(A)の凝集を抑え、形成される粒子の形状及び大きさのばらつきを小さくする観点から、好ましくは500rpm以上、より好ましくは1000rpm以上、更に好ましくは1500rpm以上、より更に好ましくは2000rpm以上であり、また、好ましくは5000rpm以下、より好ましくは4500rpm以下、より好ましくは4000rpm以下、更に好ましくは3500rpm以下、より更に好ましくは3000rpm以下である。

【0064】

また、水分散液の温度は、セルロースナノファイバー(A)の凝集を抑え、形成される粒子の形状及び大きさのばらつきを小さくする観点から、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、更に好ましくは15℃以上であり、また、添加した有機溶剤(C)の揮発を抑制する観点から、好ましくは45℃以下、より好ましくは40℃以下、更に好ましくは35℃以下である。

【0065】

有機溶剤(C)の添加方法としては、形成される粒子の形状及び大きさのばらつきを小さくする観点から、一定時間ごとに一定量ずつ添加する方法が好ましい。

具体的には、水分散液の全量100質量部に対する、10秒ごとの有機溶剤(C)の添加量としては、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは3質量部以上、より更に好ましくは5質量部以上であり、また、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、より更に好ましくは7質量部以下である。

【0066】

有機溶剤(C)の添加開始からの攪拌時間は、形成される粒子の形状及び大きさのばらつきを小さくする観点から、好ましくは3分以上、より好ましくは5分以上、更に好ましくは10分以上であり、また、好ましくは180分以下、より好ましくは120分以下、更に好ましくは60分以下、より更に好ましくは40分以下、特に好ましくは20分以下である。なお、攪拌時間とは、有機溶剤(C)の添加から攪拌を終了するまでの時間を指す。有機溶剤(C)を十分に分散させるとともに粒子の形成を促進させるため、必要量の有機溶剤(C)の添加終了後も、有機溶剤(C)添加開始からの上記時間が経過するまで攪拌を継続することが望ましい。

【0067】

<組成物の用途>

本発明の組成物に含まれる粒子は、有機溶剤を内包する粒子であって、経時的に有機溶剤を少しずつ外部へ放出することができる性質である徐放性を有すると共に、一定又はそれ以上の圧力をかけると外殻が破れて有機溶剤を外部へ供給することができる。

このような特性を有する粒子を含む組成物は、農業、食品、化粧品、薬剤等の分野において使用し得る。

10

20

30

40

50

具体的には、加圧に応じて供給される液体香料、温度に応じて供給される液体香料、温度に応じて舌の上で味が変化する食材、温度に応じて徐放される冷却材、感圧型接着剤、ドラックデリバリーシステム等が挙げられる。

より具体的には、上記各用途における有効成分（香料、栄養分、機能性物質、薬剤等）を適当な有機溶剤に混合したものを、上述したセルロースナノファイバーを含む外殻からなる中空粒子に取り込ませた組成物を調製して、それぞれの用途に用いることができる。

【実施例】

【0068】

本発明について、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、下記物性値の測定法は、以下のとおりである。

10

【0069】

(1) セルロースナノファイバーの直径（太さ）の平均、長さの平均、平均アスペクト比
透過型電子顕微鏡（カールツァイス社製、製品名「LEO912」）を用いて、任意に選択した10本のセルロースナノファイバーの直径（太さ）及び長さを測定し、10本の平均値を、対象となるセルロースナノファイバーの「直径（太さ）の平均」及び「長さの平均」とした。また、「長さの平均/直径（太さ）の平均」を平均アスペクト比とした。

(2) 水分散液、組成物のpH

23、相対湿度50%の環境下、コンパクトpHメータ（株式会社堀場アドバンスドテクノ製、製品名「LAQUAtwin pH-22B」）を用いて、pH4.01標準液とpH6.86標準液の2点校正を行った後、平面センサ全体を覆うように試料を滴下して測定した。

20

(3) 有機溶剤の粘度

JIS Z 8803:2011に準拠して、B型粘度計を用いて、23、回転数5rpmにて測定した。

(4) 組成物の粘度、TI値

JIS Z 8803:2011に準拠して、B型粘度計を用いて、23、回転数5rpm及び50rpmにおける組成物の粘度を測定した。また、〔回転数5rpmにおける粘度〕/〔回転数50rpmにおける粘度〕の比をTI値とした。

【0070】

実施例1~13、比較例1~2

30

組成物の調製に際し、下記の市販品のセルロースナノファイバーを含む水分散液(1)又は(2)を使用した。

・水分散液(1): 製品名「BINFi-s AMa 10002」、株式会社スギノマシン製。直径（太さ）の平均=76.8nm、長さの平均=1.4μm、平均アスペクト比=18.2である、機械処理型のセルロースナノファイバーを2質量%含む水分散液。

水分散液(1)は、セルロースナノファイバー100質量部に対して、水を4900質量部含有するものであり、水分散液(1)のpH=7.0であった。

・水分散液(2): 製品名「TEMPO酸化CNF」、日本製紙株式会社製。直径（太さ）の平均=3.8nm、長さの平均=0.7μm、平均アスペクト比=184である、化学処理型のセルロースナノファイバーを1質量%含む水分散液。

40

水分散液(2)は、セルロースナノファイバー100質量部に対して、水を9900質量部含有するものであり、水分散液(2)のpH=7.0であった。

【0071】

上記水分散液(1)又は(2)に、表1に示す種類の有機溶剤を、水分散液(1)又は(2)中のセルロースナノファイバー100質量部に対して表1に示す配合量となるように添加した。

具体的には、超高速マルチ攪拌システム（プライミクス株式会社製、製品名「ラボ・リユーション（登録商標）」、攪拌羽：ホモディスパー（同社製、羽の直径35mm））を用いて、23の水分散液を、回転数3000rpmで攪拌した。攪拌開始後、表1に記載の有機溶剤を、水分散液(1)又は(2)の全量100質量部に対して、10秒毎に5

50

質量部の速さで添加した。有機溶剤を添加後も攪拌を続け、攪拌開始から10分後に攪拌を終了し、組成物を調製した。

【0072】

【表1】

表1

	組成物						[有機溶剤/CNF] (質量比)	組成物の全量(100質量%) に対する各成分の配合量		
	水分散液			有機溶剤				CNF	水	有機溶剤
	種類	CNF 配合量 (質量部)	水 配合量 (質量部)	種類	5rpmでの 23°C粘度 (mPa·s)	配合量 (質量部)				
実施例1	水分散液(1)	100	4900	ヘプタン	0.42	100	1.00	1.96	96.08	1.96
実施例2	水分散液(1)	100	4900	n-ヘキサデカン	5.46	100	1.00	1.96	96.08	1.96
実施例3	水分散液(1)	100	4900	トルエン	0.59	100	1.00	1.96	96.08	1.96
実施例4	水分散液(1)	100	4900	シクロヘキサノン	2.02	100	1.00	1.96	96.08	1.96
実施例5	水分散液(1)	100	4900	メチルエチルケトン	0.40	100	1.00	1.96	96.08	1.96
実施例6	水分散液(1)	100	4900	n-ドデカン	1.38	10	0.10	2.00	97.80	0.20
実施例7	水分散液(1)	100	4900	n-ドデカン	1.38	100	1.00	1.96	96.08	1.96
実施例8	水分散液(1)	100	4900	n-ドデカン	1.38	500	5.00	1.82	89.09	9.09
実施例9	水分散液(1)	100	4900	n-ドデカン	1.38	2000	20.00	1.43	70.00	28.57
実施例10	水分散液(1)	100	4900	n-ドデカン	1.38	3000	30.00	1.25	61.25	37.50
実施例11	水分散液(2)	100	9900	n-ドデカン	1.38	100	1.00	0.99	98.02	0.99
実施例12	水分散液(2)	100	9900	n-ドデカン	1.38	3000	30.00	0.77	76.15	23.08
実施例13	水分散液(2)	100	9900	n-ヘキサデカン	5.46	200	2.00	0.98	97.06	1.96
比較例1	水分散液(1)	100	4900	n-ドデカン	1.38	1	0.01	2.00	97.98	0.02
比較例2	水分散液(1)	100	4900	n-ドデカン	1.38	5000	50.00	1.00	49.00	50.00

10

20

【0073】

実施例及び比較例で調製した組成物について、粘性(5rpm及び50rpmにおける粘度、TI値)を測定及び算出すると共に、下記の評価及び測定を行った。これらの結果を表2に示す。

【0074】

(1) 組成物中の固形分率の測定

上底面の直径7.2cm、下底面の直径6.8cm、高さ8cmの円錐台形のコップを用いて、コップの上底面に、一辺10cmの正方形に切断したテトロンメッシュ(#200メッシュ)を載せて、クリップでコップの淵とテトロンメッシュを固定し、測定用容器を作成した。

30

実施例及び比較例で調製した組成物10gを、この測定用容器のテトロンメッシュ上に薄く広げるように塗布し1分間静置した。そして、測定用容器内に落下した組成物中の液体の質量w[g]を測定し、下記式から、組成物中の固形分率を算出した。

・固形分率[質量%] = 100 - (w[g] / 10[g] × 100)

【0075】

(2) 粒子の存在の有無の観察

図2(a)に示す平面模式図のように、スライドガラス11の表面上に、各厚さ125μmの2枚の帯状のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム21、22を、水平方向に5cm離れるように平行に設置し、2枚のPETフィルム21、22で挟まれた隙間30を設け、隙間30に、調製した組成物を約0.06ml滴下した。

40

そして、図2(b)に示す正面模式図のように、別のスライドガラス12を、2枚のPETフィルム21、22と、隙間30に満たした組成物40とを覆うように積層し、測定サンプル100を作製した。

上記測定サンプルを用いて、デジタル顕微鏡(キーエンス社製、製品名「VHX-5000」)を用いて、倍率500倍にて、組成物を観察した際のデジタル画像を取得した。そして、当該デジタル画像から、セルロースナノファイバーを含む外殻を備える粒子の存在を確認し、以下の基準で評価した。

50

- ・ A : 前記粒子の存在が確認できた。
- ・ F : 前記粒子の存在が確認できなかった。

なお、以下の(3)～(5)の評価は、前記粒子が確認できた組成物についてのみ行った。

【0076】

(3) 粒子の平均粒子径、及び、粒子の平均粒子径に対する標準偏差の算出

上記(2)で得たデジタル画像から、任意に選択した36個の粒子の粒子(粒子を構成する外殻の外径)を測定し、粒子の平均粒子径、及び、粒子の平均粒子径に対する標準偏差を算出した。

【0077】

(4) 粒子に有機溶剤が取り込まれているか否かの確認

23、50%RH(相対湿度)の環境下で、調製した組成物をガラス板の表面に着滴し、組成物の表面をガラス棒で叩いた際に、粒子が割れて有機溶剤が放出されるか否かの様子を、デジタル顕微鏡(キーエンス社製、製品名「VHX-5000」)を用いて、倍率500倍で観察しながら確認し、下記基準で評価した。

- ・ A : 粒子が割れて有機溶剤が放出される様子が確認された。
- ・ F : 粒子に変化は起こらず、有機溶剤が放出される様子は確認できなかった。

【0078】

(5) 粒子の徐放性の確認

直径4.2cmの円柱状のガラス製の透明容器に、調製した組成物を100g入れたものを試験サンプルとした。また、測定対象となる組成物100g中に含まれる質量の有機溶剤を、上記の同じ種類の透明容器に入れたものを比較サンプルとした。

そして、試験サンプル及び比較サンプルを、蓋をしていない状態で、23で、相対湿度50%とし、連続作動させたドラフト内で、6時間静置した。

静置後にドラフトから取り出した試験サンプル及び比較サンプルの臭いを、5人の評価者が確認した。そして、表2には「比較サンプルに比べて試験サンプルの方が臭いがする」と判断した評価者の数を記載した。当該評価者の数が多いほど、高い確度で粒子が徐放性を有しているといえる。

【0079】

10

20

【表 2】

表2

	[有機溶剤/CNF] (質量比)	組成物の粘性評価			組成物 中の 固形分率 (質量%)	粒子の各種評価				
		5rpmでの 23°C粘度 (mPa・s)	50rpmでの 23°C粘度 (mPa・s)	TI値		粒子 の存在 の有無	平均 粒子径 (μm)	標準偏差 (μm)	有機溶剤 の取り込 みの有無	徐放性 の有無
実施例1	1.00	42000	5600	7.50	100.0	A	20.4	4.1	A	5
実施例2	1.00	41000	5900	6.95	100.0	A	33.0	18.8	A	5
実施例3	1.00	26000	5000	5.20	100.0	A	22.3	9.2	A	5
実施例4	1.00	25000	5300	4.72	100.0	A	23.6	9.8	A	5
実施例5	1.00	23000	4000	5.75	100.0	A	20.5	5.1	A	5
実施例6	0.10	32000	6000	5.33	100.0	A	14.0	3.9	A	3
実施例7	1.00	48400	6900	7.01	100.0	A	24.1	10.3	A	5
実施例8	5.00	54500	7400	7.36	100.0	A	23.8	10.1	A	5
実施例9	20.00	63300	10700	5.92	100.0	A	23.6	9.3	A	5
実施例10	30.00	67000	11400	5.88	99.3	A	26.8	8.7	A	5
実施例11	1.00	11000	1500	7.33	100.0	A	21.9	9.6	A	5
実施例12	30.00	8000	1500	5.33	98.7	A	25.8	12.7	A	5
実施例13	2.00	5000	1000	5.00	100.0	A	19.3	7.6	A	5
比較例1	0.01	20000	4800	4.17	100.0	F	(*)	(*)	(*)	(*)
比較例2	50.00	(**)	(**)	(**)	62.4	F	(*)	(*)	(*)	(*)

(*)粒子の存在が確認されなかったので、評価をしていない。

(**)有機溶剤からなる有機層が分離して、一様な組成物とならなかったため、測定していない。

【 0 0 8 0 】

図 1 は、実施例 7 の組成物をデジタル顕微鏡で観察した際に取得した画像であり、粒子が存在していることが分かる。実施例 1 ~ 6 及び 8 ~ 13 の組成物においても、同様の粒子の存在が確認された。そして、これらの粒子が徐放性を有することも確認された。

なお、実施例 7 の組成物の pH は 7 . 0 であった。

【 0 0 8 1 】

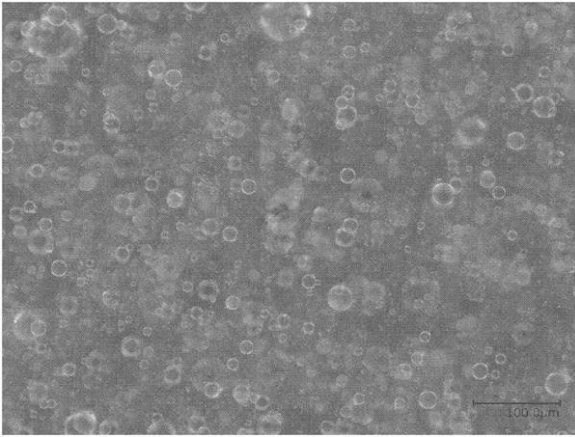
また、実施例 7 及び 10 で調製した組成物をそれぞれ、支持体である PET フィルム (東洋紡株式会社製コスモシャイン (登録商標) 、品番「 A 4 1 0 0 」、厚さ : 5 0 μm) の易接着層面上に塗布し、120 で 10 分間乾燥して、厚さ 5 0 μm の塗膜を形成し、当該塗膜の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) (株式会社日立製作所製 S - 4 7 0 0) で観察した際の画像を取得した。そして、画像に写し出された前記粒子のうち、任意に選択した 3 6 個の粒子の外殻の厚さをそれぞれ測定し、これらの平均値を、上記の「外殻の厚さの平均」として算出した。

その結果、組成物中の前記粒子の外殻の厚さの平均は、実施例 7 で「 1 2 0 2 nm 」であり、実施例 10 で「 9 3 nm 」であった。

【 0 0 8 2 】

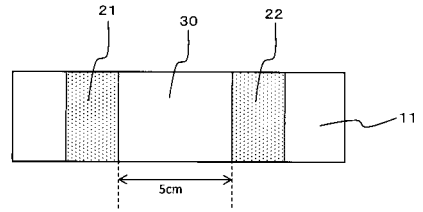
一方、比較例 1 ~ 2 で調製した組成物においては、粒子の存在は確認できなかった。

【 図 1 】

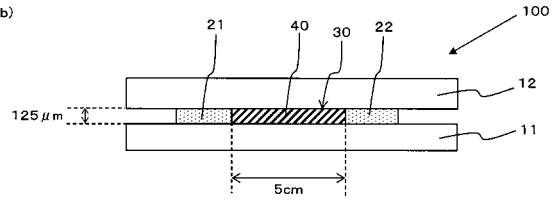


【 図 2 】

(a)



(b)



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/034044
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08L1/00 (2006.01) i, B01J13/02 (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) Int.Cl. C08L1/00, B01J13/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 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	WO 2015/059179 A1 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V.) 30 April 2015, claims, examples & EP 2865443 A1	1-12
X	WO 2017/126566 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 27 July 2017, claims, paragraphs [0011], [0059], examples (Family: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 15 October 2019 (15.10.2019)		Date of mailing of the international search report 29 October 2019 (29.10.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034044

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 2015-57277 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 26 March 2015 (Family: none)	1-12
A	JP 2018-76495 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 17 May 2018 (Family: none)	1-12
A	JP 2017-43750 A (DKS CO., LTD.) 02 March 2017 (Family: none)	1-12
A	JP 2018-104502 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 05 July 2018 (Family: none)	1-12
A	WO 2017/138574 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 17 August 2017 & US 2019/0127557 A1 & EP 3415537 A1 & CN 108602896 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 3 4 0 4 4	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L1/00(2006.01)i, B01J13/02(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 (IPC)) Int.Cl. C08L1/00, B01J13/02			
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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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	WO 2015/059179 A1 (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E. V.) 2015.04.30, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 2865443 A1	1-12	
X	WO 2017/126566 A1 (日本製紙株式会社) 2017.07.27, 特許請求の範囲, [0011], [0059], 実施例(ファミリーなし)	1-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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			
国際調査を完了した日 15.10.2019		国際調査報告の発送日 29.10.2019	
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) 三宅 澄也	4 J 1 2 0 1
		電話番号 03-3581-1101	内線 3457

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 3 4 0 4 4
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 2015-57277 A (日本合成化学工業株式会社) 2015.03.26, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2018-76495 A (日本製紙株式会社) 2018.05.17, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2017-43750 A (第一工業製薬株式会社) 2017.03.02, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2018-104502 A (日本製紙株式会社) 2018.07.05, (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2017/138574 A1 (日本製紙株式会社) 2017.08.17, & US 2019/0127557 A1 & EP 3415537 A1 & CN 108602896 A	1-12

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 宮田 壮

東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AB011 AB052 FA111 GA00 GB00 GB04 GT00 HA06

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。