

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年3月19日(19.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/037424 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 15/00 (2006.01) D21C 9/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072171
- (22) 国際出願日: 2014年8月25日(25.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-189747 2013年9月12日(12.09.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 敦賀 貴光(TSURUGA Takamitsu); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 小柳 賢司(OYANAGI Kenji); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 濱口 高嘉(HAMAGUCHI Takayoshi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2015/037424 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE

(54) 発明の名称: セルロースの製造方法

(57) Abstract: According to one embodiment, a method for producing cellulose is provided, in which a chemical pulp and a mixed solution comprising 1.0 to 30.0% by weight of sulfuric acid, 0.5 to 40% by weight of hydrogen peroxide and 50.0 to 94.0% by weight of water are used, and the produced cellulose has a polymerization degree of 350 or less and a Hunter whiteness degree of 90% or more.

(57) 要約: 一実施形態によると、化学パルプと、硫酸 1.0~30.0重量%、過酸化水素 0.5~40重量%、および水 50.0~94.0重量%を含む混合溶液とを使用し、得られるセルロースの重合度が350以下であり、ハンター白色度が90%以上である、セルロースの製造方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：セルロースの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] セルロースは、食品、医薬品、工業用途などの種々の用途に使用されている。

[0003] 食品にセルロースを添加することにより増粘および分散効果が得られるため、食感が向上する。また、その吸水性および吸油性は、揚げ物等の食感改善にも有効である。

[0004] 医薬品においては、錠剤、散剤（粉薬）、顆粒剤などの固形製剤に、成型、増量、希釈を目的とする賦形剤として添加される。

[0005] また、セルロースは、スラリーに添加してろ過性を向上させるろ過助剤としても用いられている。

さらには、被覆アーク溶接棒の溶接作業性を改善したり、優れた機械的特性を与えるためにセルロースが添加されることもある。セルロースは、石綿の代替として自動車の摩擦材の基材等に利用されることもある。

[0006] 上記のような用途で使用されるセルロースの特徴として、流動性および崩壊性に優れた、白色状の粉末であることが求められる。セルロースの流動性および崩壊性は、重合度の影響を受けることが知られている。

[0007] 特許文献1には、精製木材パルプなどを鉱酸、塩化第二鉄などにより加水分解して、レベルオフ重合度のセルロース製品を製造する方法が開示されているが、得られたセルロースの白色度に関しては何ら記述がない。

[0008] 非特許文献1には、高純度の天然セルロースを鉱酸で加水分解し、精製および乾燥して、微結晶セルロースを得る方法が開示されている。

[0009] 特許文献2には、非漂白クラフトパルプまたは漂白クラフトパルプを原料として使用した微結晶性セルロースの製造方法が開示されている。この方法

は、塩酸や硫酸などの鉱酸のみによる加水分解ではなく、ペルオキシ酸による加水分解を利用している。

[0010] 特許文献3には、木材チップを木粉化したものを酸性水溶液で処理する方法が開示されており、過酸化水素を併用してもよいことが記載されている。本方法は、微細繊維状セルロースを得るための方法であり、結晶セルロースを得る方法ではない上に、高白色度のセルロースを得ることが出来ない。

[0011] 特許文献4には、硫酸などの鉱酸でパルプセルロースの酸加水分解を行う際に、オゾン処理や過酸化水素等の過酸化物の添加を行っても構わないと記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：米国特許第2978446号明細書
特許文献2：特表2003-504427号公報
特許文献3：特開2012-036508号公報
特許文献4：特開2005-029627号公報

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：紙パルプ技術タイムス、昭和60年8月、5ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明者らが、特許文献1や非特許文献1を参考に、非漂白クラフトパルプ又は漂白パルプを硫酸で加水分解することにより、重合度が低下したセルロースを製造することを試みたところ、得られるセルロースが着色しやすいことが分かった。

[0015] また、特許文献2を参考に、非漂白クラフトパルプ又は漂白パルプを活性酸素で加水分解することにより、重合度が低く、白色度の高いセルロースを製造することを試みたところ、次の様な問題があることがわかった。特許文献2の方法では、活性酸素は、例えばペルオキシ酸から誘導され、ペルオキ

シ酸は、例えば、十分な量の酸と十分な量の過酸化物とを反応させることにより得られる。ここで、過酸化物の希釈液を使用する場合、その濃度は50%以上であることが求められる。過酸化物は、安全性、輸送性および保存性の観点から、高濃度から低濃度のものまで流通している。そのため、種々の濃度の過酸化物が利用できないと不便である。また、高濃度のペルオキシ酸は、ステンレス材質に対して腐食性が認められるため、ペルオキシ酸を調製する際に一般的に使用されている器具が利用できないという問題もある。

[0016] ここで、特許文献2における活性酸素が、例えばペルオキシ―硫酸に由来する場合について検討する。ペルオキシ―硫酸は、硫酸と過酸化水素の平衡混合物中に存在すると言われている。もしも特許文献2においてパルプの加水分解に使用している反応液が平衡組成であるならば、原料としての硫酸や過酸化水素水の濃度はセルロース製造には影響を及ぼさず、水での希釈後の硫酸および過酸化水素の濃度のみがセルロース製造に影響を及ぼすはずである。そこで、本発明者らが検討したところ、高濃度の（例えば、50%以上の濃度の）過酸化水素水と濃硫酸とを反応させてペルオキシ―硫酸を生成させた場合、その後水で希釈しても、得られる混合溶液は、硫酸―過酸化水素―水の平衡組成とは異なる組成であることが分かった。また、ペルオキシ―硫酸の収率は、原料の過酸化水素水の濃度が高いほど向上することも分かった。すなわち、特許文献2記載の技術は、非平衡状態の混合溶液中に存在する高濃度のペルオキシ―硫酸をパルプ分解に使用していることが分かった。

[0017] パルプは水を吸収すると膨潤しやすいため、パルプを浸すために必要な薬液の量は、パルプ重量の数倍から数十倍にも上る。ここで、特許文献2を応用し、過酸化物および酸を、パルプ分解に必要な最小限の量よりも多く使用することを想定する。この場合、生成するペルオキシ酸は、混合溶液の平衡状態の濃度から遠く離れた濃度で存在することになるため、ペルオキシ酸の濃度が経時的に変動しやすいという問題がある。

[0018] また、高濃度の過酸化物と高濃度の酸とを反応させた後に水で希釈した混合溶液を使用する場合、パルプとの反応後の廃液を再利用することが難しい

という問題が発生する。特許文献2の方法においては、高濃度の過酸化物と高濃度の酸との反応によって得られる十分な量のペルオキシ酸が必要とされる。ペルオキシ酸生成反応によって、原料の過酸化物および酸が消費されており、また、その後の水での希釈工程により、混合溶液における過酸化物および酸の濃度は大きく低下する。従って、ペルオキシ酸生成反応に必要なこれら物質の濃度が低下した反応後の廃液を、同じ反応にそのまま再利用することはできない。再利用するには、反応後の廃液を蒸留設備等で分離して、各々の成分を回収する必要があるが発生し、経済的ではない。

[0019] 上記のような問題点を解決すべく、本発明は、化学パルプと、硫酸、過酸化水素および水の混合溶液とを使用して、平均重合度が350以下でハンター白色度が90%以上のセルロースを製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは、セルロースの製造法について検討を行った結果、平均重合度が350以下であり、ハンター白色度が90%以上のセルロースを製造できる方法を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本願は以下の発明を包含する。

[1] 化学パルプと、

硫酸 1.0～30.0重量%、過酸化水素 0.5～40重量%、および水 50.0～94.0重量%を含む混合溶液と
を使用し、

得られるセルロースの重合度が350以下であり、ハンター白色度が90%以上である

セルロースの製造方法。

[1-2] 硫酸、過酸化水素および水を混合して混合溶液を調製することと、

化学パルプを前記混合溶液に浸漬することと
を含み、

前記混合溶液は、硫酸 1.0～30.0重量%、過酸化水素 0.5～40重量%、および水 50.0～94.0重量%を含み、

得られるセルロースの重合度が350以下であり、ハンター白色度が90%以上である

セルロースの製造方法。

[2] 前記混合溶液は、硫酸(x)－過酸化水素(y)－水(z)系の三角図において、(x、y、z)が、

点A (3.0、3.0、94.0)

点B (7.0、0.5、92.5)

点C (24.0、0.5、75.5)

点D (30.0、3.0、67.0)

点E (30.0、10.0、60.0)

点F (10.0、40.0、50.0)

点G (1.0、24.0、75.0)

(ただし、x、y、zは重量比を示し、 $x + y + z = 100$ である)

を頂点とする七角形ABCDEFGの線上および内部に存在する範囲の値であらわされる混合溶液である、[1]または[1-2]に記載のセルロースの製造方法。

[3] 前記混合溶液は、

前記点Aに代替して点H (3.0、9.0、88.0)とし、

前記点Bに代替して点I (6.0、2.0、92.0)とした場合に、

七角形HICDEFGの線上および内部に存在する範囲の値であらわされる混合溶液である、[2]に記載のセルロースの製造方法。

[4] 前記混合溶液は、

前記点Aに代替して点J (6.0、9.0、85.0)とし、

前記点Bに代替して点K (12.0、3.0、85.0)とした場合に、

七角形JKDEFGの線上および内部に存在する範囲の値であらわされる混合溶液である、[2]に記載のセルロースの製造方法。

[5] 硫酸、過酸化水素および水を混合して混合溶液を調製することと、
化学パルプを前記混合溶液に浸漬することと

を含む、[1]～[4]のいずれかに記載のセルロースの製造方法。

[6] 前記化学パルプと前記混合溶液との反応温度は、60℃～110℃
である、[1]～[5]のいずれかに記載のセルロースの製造方法。

[7] 前記混合溶液の調製は、水に対して硫酸および過酸化水素を添加す
ることにより行われる[5]または[6]に記載のセルロースの製造方法。

[8] 前記混合溶液の調製は、硫酸、50重量%未満の濃度の過酸化水素
水および水を混合することにより行われる[5]～[7]のいずれかに記載
のセルロースの製造方法。

[8-1] 前記混合溶液の調製は、水に対して硫酸および50重量%未満
の濃度の過酸化水素水を添加することにより行われる[5]～[8]のい
ずれかに記載のセルロースの製造方法。

[9] 前記混合溶液におけるペルオキシ硫酸の濃度は、前記混合溶液に
対して0.01～25重量%である[1]～[8-1]のいずれかに記載の
セルロースの製造方法。

[10] 前記混合溶液におけるペルオキシ硫酸の濃度は、硫酸、過酸化
水素および水を含む平衡溶液におけるペルオキシ硫酸の濃度以下である、
[9]に記載のセルロースの製造方法。

[11] 前記混合溶液におけるペルオキシ硫酸の濃度は、0.01～1
7.1重量%である[10]に記載のセルロースの製造方法。

[12] [1]～[11]のいずれかに記載のセルロースの製造方法によ
って製造された、重合度が350以下でハンター白色度が90%以上である
セルロース。

[13] 硫酸、過酸化水素、および水を使用して、化学パルプを原料とし
てセルロースを製造する方法であって、

硫酸(x)－過酸化水素(y)－水(z)系の三角図において、(x、y
、z)が、

点A (3. 0、3. 0、94. 0)

点B (7. 0、0. 5、92. 5)

点C (24. 0、0. 5、75. 5)

点D (30. 0、3. 0、67. 0)

点E (30. 0、10. 0、60. 0)

点F (10. 0、40. 0、50. 0)

点G (1. 0、24. 0、75. 0)

(ただし、 x 、 y 、 z は重量比を示し、 $x + y + z = 100$ である)

を頂点とする七角形A B C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値であらわされる混合溶液を使用する、セルロースの製造方法。

[14] 前記(x 、 y 、 z)は、

前記頂点Aに代替して頂点H (3. 0、9. 0、88. 0)とし、

前記頂点Bに代替して頂点I (6. 0、2. 0、92. 0)とした場合に

、

七角形H I C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値を有する、[13]に記載のセルロースの製造方法。

[15] 前記(x 、 y 、 z)は、

前記頂点Aに代替して頂点J (6. 0、9. 0、85. 0)とし、

前記頂点Bに代替して頂点K (12. 0、3. 0、85. 0)とした場合に、

七角形J K C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値を有する、[13]に記載のセルロースの製造方法。

[16] 化学パルプを混合溶液に浸漬する温度が、 60°C 以上 110°C 以下であることを特徴とする、[13]～[15]のいずれか記載のセルロースの製造方法。

[17] 硫酸、過酸化水素および水を、あらかじめ混合してから使用する[13]～[16]のいずれかに記載のセルロースの製造方法。

[18] 前記混合溶液におけるペルオキシー硫酸の濃度は、硫酸、過酸化

水素および水を含む平衡溶液におけるペルオキシ硫酸の濃度以下である、

[13] ~ [17] のいずれかに記載のセルロースの製造方法。

[19] [13] ~ [18] のいずれかに記載のセルロースの製造方法によって製造された、重合度が350以下でハンター白色度が90%以上であるセルロース。

[20] さらに、前記混合溶液を再利用することを含む、[1] ~ [11] および [13] ~ [19] のいずれかに記載のセルロースの製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明の製造方法により、平均重合度が350以下でハンター白色度が90%以上のセルロースを製造することができる。また、本発明の製造方法によると、セルロース製造のための溶液を再利用することが可能である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]硫酸、過酸化水素および水の三角図。

発明を実施するための形態

[0023] <製造方法の概要>

1つの実施形態によると、本発明のセルロースの製造方法は、
化学パルプと、

硫酸 1.0~30.0重量%、過酸化水素 0.5~40重量%、および水 50.0~94.0重量%を含む混合溶液と
を使用する。

より具体的には、本発明のセルロースの製造方法は、

硫酸、過酸化水素および水を混合して、硫酸 1.0~30.0重量%、
過酸化水素 0.5~40重量%、および水 50.0~94.0重量%を含む混合溶液を調製することと、

化学パルプを上記混合溶液に浸漬することと
を含む。

[0024] すなわち、原材料である化学パルプを、硫酸、過酸化水素および水を含んだ混合溶液で低重合度化処理する。さらに、セルロースを精製する工程、水

、過酸化水素および硫酸を含んだ混合溶液を再利用する工程などを含んで良い。

上記方法により、平均重合度が350以下でハンター白色度が90%以上の結晶セルロースが得られる。また、食品用、医薬品用、工業用途に好適なセルロースを製造できる。

[0025] <原材料>

(1) 硫酸

硫酸の製法としては、二酸化硫黄からの製造、硝酸式製造法、接触式製造法があり、いずれを使用しても構わない。

[0026] 硫酸としては、濃度が90～98重量%の濃硫酸や濃度が90重量%未満の希硫酸が流通しているが、所望の濃度に調節することが出来れば、流通品の濃度は限定されない。所定の濃度とするために希釈して使用しても良い。なお、流通品には、工業用硫酸と精製硫酸があり、いずれを使用することもでき、これらの混合液も使用できる。

[0027] (2) 過酸化水素

過酸化水素の製法としては、アンスラキノン等を出発原料とした有機法、硫酸を原料とする電解法、酸素および水素を用いた直接法があるが、いずれを使用することもでき、複数の方法を組み合わせで使用してもよい。

[0028] また、過酸化水素水は、35～70重量%の濃度で流通しているが、所望の濃度に調節することが出来れば、この濃度範囲には限定されない。

流通品には、工業用、電子工業用および食品添加物用の過酸化水素水があり、いずれを使用することも可能であり、複数種を組み合わせで使用することもできる。複数種を組み合わせで使用する場合、その組み合わせはなんら限定されるものではない。

[0029] (3) 化学パルプ

化学パルプはパルプチップから製造される。パルプチップの原料としては、ラジアータパイン、スプルースに代表される針葉樹、ならびにユーカリ、アカシアに代表される広葉樹が挙げられる。これら針葉樹および広葉樹のパ

ルプをそれぞれ単独で使用することもできるし、複数種を組み合わせで使用することもできる。複数種を組み合わせで使用する場合、その組み合わせはなんら限定されるものではない。

[0030] 化学パルプは、上記パルプチップを原料として、サルファイト蒸解法またはクラフト蒸解法、あるいはこれら方法を組み合わせることにより製造される。

上記方法で製造された化学パルプは、非漂白パルプまたは漂白パルプのいずれでもよく、これらの組み合わせであってもよい。

また、化学パルプには、製紙用パルプと製精度の高い溶解パルプがあるが、いずれも使用することができ、これらを組み合わせで使用することもできる。

[0031] 化学パルプは、蒸解または漂白後の含水状態で使用しても良く、乾燥された板状のパルプを使用してもよい。

本発明に使用される化学パルプは、上記のいずれの種類のパルプでも良いが、好ましくは漂白パルプが使用される。

[0032] <製造工程>

以下、各製造工程について、順に説明する。

[0033] (1) 硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液の組成

硫酸－過酸化水素－水の混合溶液中の硫酸濃度は1.0～30.0重量%であり、好ましくは1.0～24.0重量%であり、より好ましくは2.0～20.0重量%である。混合溶液中の過酸化水素濃度は0.5～40.0重量%であり、好ましくは0.5～24.0重量%であり、より好ましくは0.5～15.0重量%である。混合溶液中の水の割合は50.0～94.0重量%であり、55.5～94.0重量%であり、より好ましくは65.0～94.0重量%である。ここで、混合溶液中の硫酸濃度および過酸化水素濃度は、希釈されていない（すなわち100%の）硫酸および過酸化水素としての混合溶液に対する濃度（重量%）を意味する。

上記範囲の値で示されるような3成分（硫酸、過酸化水素および水）の割

合を有する混合溶液を使用する場合、平均重合度が350以下でハンター白色度が90%以上のセルロースを製造することができる。

[0034] 好ましくは、混合溶液中の硫酸(x)、過酸化水素(y)および水(z)の混合比(x、y、z)は、図1に示す七角形ABCDEFGの線上および内部に存在する範囲の値を有する。七角形ABCDEFGは、図1に示す硫酸(x)－過酸化水素(y)－水(z)の三角図において、(x、y、z)が以下の値を有する頂点A～Gによって形成される：

A (3.0、3.0、94.0)

B (7.0、0.5、92.5)

C (24.0、0.5、75.5)

D (30.0、3.0、67.0)

E (30.0、10.0、60.0)

F (10.0、40.0、50.0)

G (1.0、24.0、75.0)

(ただし、x、y、zは重量比を示し、 $x + y + z = 100$ である)

[0035] より好ましくは、混合比(x、y、z)、

図1に示す三角図において、

上記点Aに代替して点H(3.0、9.0、88.0)とし、

上記点Bに代替して点I(6.0、2.0、92.0)とした場合に、

七角形HICDEFGの線上および内部に存在する範囲の値であらわされる

。

さらに好ましくは、混合比(x、y、z)、

図1に示す三角図において、

上記点Aに代替して点J(6.0、9.0、85.0)とし、

上記点Bに代替して点K(12.0、3.0、85.0)とした場合に、

七角形JKDEFGの線上および内部に存在する範囲の値であらわされる

。

[0036] 七角形ABCDEFGの線上および内部に存在する範囲の値で示されるよ

うな3成分（硫酸、過酸化水素および水）の割合を有する混合溶液を使用する場合、平均重合度が350以下でハンター白色度が90%以上のセルロースを製造することができる。

七角形H I C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値で示されるような3成分の割合を有する混合溶液を使用する場合、平均重合度が300以下でハンター白色度が90%以上のセルロースを製造することができる。

七角形J K C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値で示されるような3成分の割合を有する混合溶液を使用する場合、平均重合度が250以下でハンター白色度が90%以上のセルロースを製造することができる。

[0037] 線分A Bの外側（すなわち、線分A Bより上側）に位置する値で示されるような3成分の割合を有する混合溶液を使用した場合、得られるセルロースの平均重合度が350超となり、低重合度化が進まない。

線分B Cの外側（すなわち、線分B Cより右側）に位置する値で示されるような3成分の割合を有する混合溶液を使用した場合、平均重合度が350以下のセルロースを得られたとしても、そのハンター白色度が90%未満となる。あるいは、90%以上のハンター白色度を有するセルロースを得られたとしても、その平均重合度が350超となる。

線分C D、D E、E F、およびF Gの外側（すなわち、これら線分より下側）に位置する値で示されるような3成分の割合を有する混合溶液を使用した場合、十分な白色度が得られないため好ましくない。これは、硫酸と過酸化水素とを混合した際の発熱が大きいため、反応温度が上昇して反応液が沸騰し、パルプが黒くなることによるものである。

線分A Gの外側（すなわち、線分A Gより左側）に位置する値で示されるような3成分の割合を有する混合溶液を使用した場合、得られるセルロースの平均重合度が350超となり、低重合度化が進まない。

[0038] 硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液においては、ペルオキシ硫酸が生成するが、混合溶液中のペルオキシ硫酸の濃度は、0.01~25重量%であることが好ましく、0.01~17.1重量%であることがより好

ましく、0.01～6.4重量%であることが特に好ましく、0.01～4.0重量%であることが最も好ましい。これらの値は、室温（25℃）で測定した数値であり、室温においては、混合溶液中のペルオキシ硫酸濃度の経時変化はほとんど生じない。

[0039] 上記において、ペルオキシ硫酸の好ましい濃度について述べたが、本発明においては、ペルオキシ硫酸はそれほどの重要性を持っていない。すなわち、特に高濃度のペルオキシ硫酸を必要とするわけではなく、上記で述べたような割合で硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液を使用すれば、製造されるセルロースの平均重合度や白色度は目的の範囲内に入るからである。また、本発明の製造方法においては、硫酸や過酸化水素の濃度が高いというだけでは、すなわちペルオキシ硫酸濃度が高いというだけでは、反応後のセルロースの白色度が高くないからである。そのため、本発明においては、ペルオキシ硫酸を生成させるための意識的な操作は必要ない。すなわち、硫酸、過酸化水素および水を、上述したような割合で混合できればよい。

[0040] 本発明の方法によると、混合溶液中のペルオキシ硫酸の濃度が低くても、望ましい重合度および白色度を有するセルロースを得ることができる。例えば、混合溶液におけるペルオキシ硫酸の濃度は、硫酸、過酸化水素および水を含む平衡溶液におけるペルオキシ硫酸の濃度以下であってもよい。そのような濃度は、具体的には、混合溶液に対するペルオキシ硫酸の濃度として、17.1重量%以下、0.01～6.4重量%、または0.01～4.0重量%である。

[0041] (2) 硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液の調製方法

上述したような割合になるように、硫酸、過酸化水素、および水を反応器に投入し、混合する。投入順序は特に限られない。また、混合装置に特に制限はなく、槽型の容器に攪拌装置を使用して混合しても良いし、容器に外部循環装置を接続する外部循環方式でも良い。また、ラインミキサーを使用して混合しても良い。混合温度は0～100℃以下で良く、好ましくは20～

90℃である。均一に混合されていれば、混合時間には特に制限はない。

[0042] 過酸化水素および硫酸は、予め水で希釈してから反応器に投入してもよい。よって、硫酸、過酸化水素、および水の投入方法としては、以下の24通りが例示される（以下に示す（1）、（2）、（3）の順に、反応器に投入する）。投入方法は、滴下のようにゆっくり投入しても良いし、速やかに投入しても良い。

（1）濃硫酸－（2）50重量%以上の過酸化水素水－（3）水

（1）濃硫酸－（2）50重量%未満の過酸化水素水－（3）水

（1）濃硫酸－（2）水－（3）50重量%以上の過酸化水素水

（1）濃硫酸－（2）水－（3）50重量%未満の過酸化水素水

（1）希釈された硫酸－（2）50重量%以上の過酸化水素水－（3）

水

（1）希釈された硫酸－（2）50重量%未満の過酸化水素水－（3）

水

（1）希釈された硫酸－（2）水－（3）50重量%以上の過酸化水素

水

（1）希釈された硫酸－（2）水－（3）50重量%未満の過酸化水素

水

（1）水－（2）希釈された硫酸－（3）50重量%以上の過酸化水素

水

（1）水－（2）希釈された硫酸－（3）50重量%未満の過酸化水素

水

（1）水－（2）濃硫酸－（3）50重量%以上の過酸化水素水

（1）水－（2）濃硫酸－（3）50重量%未満の過酸化水素水

（1）水－（2）50重量%以上の過酸化水素水－（3）希釈された硫

酸

（1）水－（2）50重量%以上の過酸化水素水－（3）濃硫酸

（1）水－（2）50重量%未満の過酸化水素水－（3）希釈された硫

酸

(1) 水 - (2) 50重量%未満の過酸化水素水 - (3) 濃硫酸

(1) 50重量%未満の過酸化水素水 - (2) 希釈された硫酸 - (3)

水

(1) 50重量%未満の過酸化水素水 - (2) 濃硫酸 - (3) 水

(1) 50重量%未満の過酸化水素水 - (2) 水 - (3) 濃硫酸

(1) 50重量%未満の過酸化水素水 - (2) 水 - (3) 希釈された硫

酸

(1) 50重量%以上の過酸化水素水 - (2) 水 - (3) 希釈された硫

酸

(1) 50重量%以上の過酸化水素水 - (2) 水 - (3) 濃硫酸

(1) 50重量%以上の過酸化水素水 - (2) 希釈された硫酸 - (3)

水

(1) 50重量%以上の過酸化水素水 - (2) 濃硫酸 - (3) 水 (ただし、濃硫酸を滴下ではなく、速やかに投入する)。

[0043] 上記において、「50重量%以上(未満)の過酸化水素水」とは、過酸化水素水中に過酸化水素が50重量%以上(未満)の濃度で含まれていることを意味する。「濃硫酸」とは、硫酸の濃度が90重量%以上である水溶液を指し、「希釈された硫酸」とは、濃硫酸を水で希釈したものを指す(例えば、硫酸の濃度が80重量%以下、50重量%以下、30重量%以下、または4重量%以下の水溶液)。使用する硫酸および過酸化水素水の濃度および量は適宜調節することが可能であり、得られる混合溶液中の硫酸(100%として)、過酸化水素(100%として)および水の割合が、上述した範囲内(すなわち、硫酸:1.0~30.0重量%、過酸化水素:0.5~40.0重量%、水:50.0~94.0重量%)に入るように調節すればよい。

[0044] 好ましくは、混合溶液の調製は、水に対して硫酸および過酸化水素を添加することにより行われる。すなわち、上述した投入方法のうち、以下に示すものが好ましい。

(1) 水－(2) 希釈された硫酸－(3) 50重量%以上の過酸化水素水

(1) 水－(2) 希釈された硫酸－(3) 50重量%未満の過酸化水素水

(1) 水－(2) 濃硫酸－(3) 50重量%以上の過酸化水素水

(1) 水－(2) 濃硫酸－(3) 50重量%未満の過酸化水素水

(1) 水－(2) 50重量%以上の過酸化水素水－(3) 希釈された硫酸

(1) 水－(2) 50重量%以上の過酸化水素水－(3) 濃硫酸

(1) 水－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 希釈された硫酸

(1) 水－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 濃硫酸

[0045] あるいは、混合溶液の調製は、硫酸、50重量%未満の過酸化水素水および水を混合することにより行われる。すなわち、上述した投入方法のうち、以下に示すものが好ましい。

(1) 濃硫酸－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 水

(1) 濃硫酸－(2) 水－(3) 50重量%未満の過酸化水素水

(1) 希釈された硫酸－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 水

(1) 希釈された硫酸－(2) 水－(3) 50重量%未満の過酸化水素水

(1) 水－(2) 希釈された硫酸－(3) 50重量%未満の過酸化水素水

(1) 水－(2) 濃硫酸－(3) 50重量%未満の過酸化水素水

(1) 水－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 希釈された硫酸

(1) 水－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 濃硫酸

(1) 50重量%未満の過酸化水素水－(2) 希釈された硫酸－(3)

水

(1) 50重量%未満の過酸化水素水－(2) 濃硫酸－(3) 水

(1) 50重量%未満の過酸化水素水－(2) 水－(3) 濃硫酸

(1) 50重量%未満の過酸化水素水－(2) 水－(3) 希釈された硫

酸

[0046] より好ましくは、混合溶液の調製は、水に対して硫酸および過酸化水素を添加することにより行われ、且つ50重量%未満の過酸化水素水を使用する。すなわち、上述した投入方法のうち、以下に示すものがより好ましい。

(1) 水－(2) 希釈された硫酸－(3) 50重量%未満の過酸化水素

水

(1) 水－(2) 濃硫酸－(3) 50重量%未満の過酸化水素水

(1) 水－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 希釈された硫

酸

(1) 水－(2) 50重量%未満の過酸化水素水－(3) 濃硫酸

[0047] すなわち、水に対して硫酸および過酸化水素を添加して、硫酸 1.0～30.0重量%、過酸化水素 0.5～40重量%、および水 50.0～94.0重量%を含む混合溶液（好ましくは、硫酸、過酸化水素および水の混合比が上述した七角形A B C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値で表される混合溶液、より好ましくは、硫酸、過酸化水素および水の混合比が上述した七角形H I C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値で表される混合溶液、特に好ましくは硫酸、過酸化水素および水の混合比が上述した七角形J K C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値で表される混合溶液）を調製する態様が好ましい。このように調製された混合溶液において、ペルオキシ－硫酸の濃度は、0.01～25重量%であることが好ましく、硫酸、過酸化水素および水を含む平衡溶液におけるペルオキシ－硫酸の濃度以下であることがより好ましい。

[0048] あるいは、硫酸、50重量%未満の濃度の過酸化水素水および水を混合して、硫酸 1.0～30.0重量%、過酸化水素 0.5～40重量%、お

よび水 50.0～94.0重量%を含む混合溶液（好ましい組成は、上述した通り）を調製する態様が好ましい。この態様におけるペルオキシ―硫酸の濃度は、上記態様と同様である。

[0049] 特に好ましいのは、水に対して硫酸および50重量%未満の濃度の過酸化水素水を添加して、硫酸 1.0～30.0重量%、過酸化水素 0.5～40重量%、および水 50.0～94.0重量%を含む混合溶液（好ましい組成は、上述した通り）を調製する態様である。この態様におけるペルオキシ―硫酸の濃度も、上記態様と同様である。

[0050] 硫酸、過酸化水素および水の混合は、反応タンクで行ってもよいが、別のタンクで混合した後、反応タンクに移送してもよい。また、パルプは、混合溶液を調製してから投入してもよいが、最初から反応タンクに投入してもよい。また、混合溶液の調製途中にも投入することができ、いずれの薬液の添加後に投入してもよい。

[0051] ペルオキシ―硫酸について追記すると、ペルオキシ―硫酸の初期濃度は、水、硫酸、および過酸化水素水の添加量およびこれらの濃度のみならず、混合方法によっても影響を受ける。例えば、比較的高濃度の硫酸および／または比較的高濃度の過酸化水素水を使用し、硫酸と過酸化水素水とを混合した後、水で希釈する場合は、ペルオキシ―硫酸の初期濃度（すなわち、混合直後の濃度）は、平衡溶液におけるペルオキシ―硫酸の濃度よりも高くなる傾向にある。一方、例えば、予め希釈した過酸化水素水および／または予め希釈した硫酸を使用する場合は、ペルオキシ―硫酸の初期濃度は、平衡溶液におけるペルオキシ―硫酸の濃度よりも低くなる傾向にある。混合溶液の組成は、その後の処理条件によっては平衡組成に向けて変化し始める。このような組成の経時的変化を嫌う場合は、ペルオキシ―硫酸の濃度が、硫酸、過酸化水素および水を含む平衡溶液におけるペルオキシ―硫酸の濃度付近になるように混合溶液を調製するか、あるいは、平衡状態にしてから次の工程を実施すれば良い。十分な温度で十分な時間混合することにより、混合溶液は平衡状態になる。例えば、60℃で10～180分、70℃で10～120分

、90℃で10～90分混合することにより、平衡状態となり得る。

[0052] 混合溶液は、セルロース製造の過程で、上記平衡状態をもたらす温度および時間を経ていると言える。そして、本発明の方法は、ペルオキシ硫酸の濃度にかかわらず（すなわち、ペルオキシ硫酸の濃度が低くても）実施することができる。従って、パルプの低重合度化処理に必要な最低量より過剰の硫酸、過酸化水素を混合溶液中に仕込んでおき、セルロース製造後に混合溶液の廃液を回収することにより、組成が安定した混合溶液として、廃液を再利用することができる。すなわち、セルロース製造後の廃液においては、過剰に存在した過酸化水素および硫酸が再び平衡状態を作り出しており、そのような混合溶液を再びパルプの低重合度化処理に使用することが可能である。

[0053] 水、硫酸および過酸化水素を含む混合溶液のpHは、混合溶液中の各成分の重量比によって決定されるが、pHは2以下が好ましく、より好ましくは1以下である。

[0054] (3) 低重合度化処理

低重合度化処理とは、硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液を用いてパルプを分解し、セルロースを生成させる処理である。好ましくは、化学パルプを所定の時間、所定の温度で混合溶液に浸漬することにより行われる。

[0055] 混合溶液と化学パルプとを含む反応溶液中のパルプの割合は、0.1～20重量%の範囲が良く、より好ましくは1～15重量%である。これ以外の場合には混合溶液がパルプに十分に浸透しないため好ましくない。

[0056] 反応温度は、20℃～130℃の範囲が良く、より好ましくは50℃～120℃、更に好ましくは60℃～110℃である。

反応時間は、5分～240分の範囲が良く、より好ましくは15分～180分、さらに好ましくは30～120分である。

[0057] <設備>

低重合度化処理は、反応チューブやタワーを用いた連続装置、またはバッチでの反応槽を用いて実施することが出来る。混合溶液が十分に循環できる

よう、攪拌翼を用いてもよく、混合溶液を抽出ラインを經由して循環させてもよい。

[0058] <添加剤、その他>

薬剤のパルプへの浸透を早めるため、浸透剤として界面活性剤を用いることができる。界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性、双性、ノニオン性等があるが、特に限定されない。これらのいずれかを単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

[0059] 低重合度化処理を促進するため、有機酸、リン酸、オゾン等の添加および紫外線の照射を行ってもよい。上記のいずれかを単独で使用した場合でも処理を促進できるが、いくつかを組み合わせて使用しても良い。

有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸等が挙げられるが、装置の腐食および効果を考慮すると酢酸が好適に使用される。

[0060] また、低分子化促進のためにオゾンを添加することは好適である。オゾンは、酸素、空気、P S A（圧カスイング吸着）を使用した酸素より容易に製造することが出来る。

[0061] 更に、反応セル中で紫外線を照射することによっても反応は促進される。紫外線は、U V A、U V B、U V Cに分けられる。紫外線照射装置としては、U V BおよびU V Cを主に発生する低圧紫外線ランプ、U V Aを主に発生する高圧紫外線ランプのいずれも使用することが出来るが、低圧紫外線ランプが好適に使用される。

[0062] (4) セルロースを精製する工程

セルロースを精製する工程は以下の工程を含んで良い。

- (a) 脱水工程
- (b) 中和工程またはアルカリ抽出工程
- (c) 洗浄工程
- (d) 乾燥工程
- (e) 粉碎工程
- (f) 分級工程

[0063] 以下、各工程について順に説明する。

(a) 脱水工程

脱水工程とは、遠心分離機、フィルタープレス、ベルトプレス、オリバー型フィルター、ヤングフィルター等により、低重合度化処理によって得られたセルロースを脱水する工程である。

[0064] (b) 中和工程またはアルカリ抽出工程

脱水後のセルロースには、まだ過酸化水素、硫酸などが残留している。これらを除くために、中和工程またはアルカリ抽出工程を行う。

中和工程とは、アルカリ剤を使用して、セルロース中に残留している酸を中和する工程である。中和で使用するアルカリ剤は、水溶液中の濃度として好ましくは0.01重量%~50重量%で使用するが、更に好ましくは0.1重量%~25重量%である。アルカリ剤水溶液とセルロースとを含む反応系において、セルロースの割合は、1重量%~15重量%が好適である。アルカリ剤としては、NaOH、KOH、アンモニア水等の無機アルカリ性物質、トリメチルアンモニウムヒドロキシドの様な有機アルカリ性物質が使用出来るが、後処理の容易性から無機アルカリ性物質が好適に使用される。

[0065] アルカリ抽出工程とは、酸を用いて処理したパルプ中に残存する酸成分の中和やセルロース中の不純物を除去する工程である。アルカリ抽出において使用するアルカリ剤は、水溶液中の濃度として好ましくは0.01重量%~10重量%で使用するが、更に好ましくは0.1重量%~1重量%である。アルカリ剤水溶液とセルロースとを含む反応系において、セルロースの割合は、1重量%~15重量%が好適である。アルカリ剤としてNaOH、KOH、アンモニア等の無機アルカリ性物質、トリメチルアンモニウムヒドロキシドの様な有機アルカリ性物質が使用出来るが、後処理の容易性から無機アルカリ性物質が好適に使用される。

[0066] (c) 洗浄工程

洗浄工程とは、薬剤の付着したセルロースを水と接触させることにより、薬剤を除去する工程である。例えば、インペラー式攪拌機を有した攪拌槽を

使用することが出来る。中和工程やアルカリ抽出工程を経ずに、脱水工程後のセルロースを直接洗浄しても良い。なお、遠心ろ過、オリバー型フィルター、ヤングフィルター等を用いることにより、脱水と同時に洗浄をすることも出来る。

[0067] (d) 乾燥工程

乾燥方法としては、一般的な乾燥機を用いる方法だけでなく、溶媒で置換する方法が利用できる。乾燥機を用いる方法としては、熱風式乾燥機、スチーム・チューブドライヤー、通期型乾燥装置、噴霧乾燥機、気流乾燥装置、ドラムドライヤー、連続流動層乾燥装置、赤外線乾燥器、高周波加熱乾燥器、凍結乾燥機、ラピッドドライヤーなどを使用する方法が挙げられる。溶媒で置換する方法としては、例えば、セルロース中の水分をエタノールで置換した後、風乾する方法が挙げられる。

乾燥温度は30～220℃が好ましい。220℃超で乾燥を行うとセルロースの熱分解が生じ得るため好ましくない。乾燥は、加圧下、常圧下、減圧下のいずれで行っても良い。

[0068] (e) 粉砕工程

粉砕工程は機械的処理で行われ、例えば、衝撃式ミルおよび／または気流式ミルを単独使用あるいは併用して、さらには、同機種で複数回処理することにより行うことができる。

[0069] 衝撃式ミルとしては、イノマイザ（ホソカワミクロン株式会社製）、パルベライザ（ホソカワミクロン株式会社製）、ファインインパクトミル（ホソカワミクロン株式会社製）、スーパーミクロンミル（ホソカワミクロン株式会社製）、ファインミル（日本ニューマチック工業株式会社製）、イクシードミル（榎野産業株式会社製）、ウルトラプレックス（榎野産業株式会社製）、コントラプレックス（榎野産業株式会社製）、コロプレックス（榎野産業株式会社製）、サンプルミル（株式会社セイシン製）、バンタムミル（株式会社セイシン製）、トルネードミル（三庄インダストリー株式会社製）、ハンマーミル（三庄インダストリー株式会社製）、ネアミル（株式会社ダル

トン製)、自由粉碎機(株式会社奈良機械製作所製)、ニューコスモマイザー(株式会社奈良機械製作所製)、ターボミル(フロイント・ターボ工業株式会社製)、ギャザーミル(株式会社西村機械製作所製)、スーパーパウダーミル(株式会社西村機械製作所製)、ブレードミル(日清エンジニアリング株式会社製)、スーパーローター(日清エンジニアリング株式会社製)、NP aクラッシャー(エヌピーエーシステム株式会社製)、パルプ粉碎機(株式会社瑞光製)、ワンダーブレンダー(大阪ケミカル株式会社製)ユニバーサルミル(株式会社徳寿工作所製)、カッターミル(東京アトマイザー製造株式会社製)、ターボカッター(フロイント・ターボ工業株式会社製)、ナイフミル(パルマン社製)、ロータリーカッターミル(株式会社奈良機械製作所製)、パルプ粗砕機(株式会社瑞光製)等が例示される。

[0070] 気流式ミルとしては、ナノジェットマイザー(株式会社アイシンナノテクノロジーズ)、MSCミル(日本コークス工業株式会社製)、ミクロンジェット(ホソカワミクロン株式会社製)、カウンタジェットミル(ホソカワミクロン株式会社製)、クロスジェットミル(株式会社栗本鐵工所製)、超音速ジェット粉碎機(日本ニューマチック工業株式会社製)、スーパージェットミル(日清エンジニアリング株式会社製)、セレンミラー(増幸産業株式会社製)、ニューマイクロシクロマット(株式会社増野製作所製)、クリプトロン(川崎重工業株式会社製)等が例示される。

[0071] (f) 分級工程

分級工程とは、乾式分級、湿式分級またはふるい分け分級方法により、セルロースを粒子径によって分別する操作である。得られたセルロースは、必要により分級して使用することが出来る。

スプレードライヤーを使用すると、乾燥、微細化、および分級を同時に行うことが出来る。

[0072] (5) 硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液を再利用する工程

上述した通り、本発明においては、低重合度化処理に使用した硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液を、脱水工程および/または洗浄工程から回

収して繰り返し使用することが可能である。低重合度化処理で消費された過酸化水素および硫酸を追加して使用してもよい。

[0073] <セルロース>

(1) ハンター白色度

本発明の方法で製造されるセルロースのハンター白色度は、90%以上である。ハンター白色度は、より好ましくは95%以上、特に好ましくは97%以上である。ハンター白色度は、例えば、90~99%、92~98%、または95~98%である。その測定法は以下のとおりである。

色差計を用い、紛体およびペースト用試料台上の試料の表面色を測定してハンター白色度を求める。ハンター白色度は、次式で求められる。

$$W(L a b) = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

W(L a b) : セルロースのハンター白色度

L : 明度指数

a : 青-黄次元を示す色座標

b : 緑-赤次元を示す色座標

[0074] (2) 平均重合度

本発明の方法で製造されるセルロースの平均重合度は、350以下であり、好ましくは300以下であり、特に好ましくは250以下である。平均重合度は、例えば、100~350であり、100~300であり、または100~250である。平均重合度は、第16改正日本薬局方解説書、結晶セルロース確認試験(3)記載の銅エチレンジアミンを用いた粘度測定法により測定される。

実施例

[0075] 以下に実施例、比較例および参考例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0076] (1) 試験条件

<使用した水>

以下の実施例、比較例および参考例においては、ヤマト科学製超純水製造

装置オートピュアWR-7000により得られたイオン交換水を使用した。イオン交換水の電気伝導度は18.2 M Ω (25.0 $^{\circ}$ C)、TOC含有量は5 ppbであった。

[0077] <pH測定>

特に言及する場合を除き、pHは、本体（堀場製作所製、D-51）およびpH電極（堀場製作所製、9615-10D）を用いて測定した。

[0078] <ペルオキシ硫酸の定量方法>

滴定試薬として0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウムを使用し、指示薬としてでんぷんを使用して、混合溶液中の全過酸化物濃度を定量した。次に、滴定試薬として0.025 mol/L硫酸セリウムを使用し、指示薬としてフェロインを使用して、混合溶液中の過酸化水素濃度を定量した。ペルオキシ硫酸濃度は、全過酸化物濃度から過酸化水素濃度を控除して求めた。

[0079] <ハンター白色度>

色差計を用い、紛体およびペースト用試料台上の試料の表面色を測定してハンター白色度（以下、単に「白色度」とも称する）を求めた。ハンター白色度の算出には、次式を使用した。

$$W(L a b) = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$$

W(L a b) : セルロースのハンター白色度

L : 明度指数

a : 青-黄次元を示す色座標

b : 緑-赤次元を示す色座標

[0080] <平均重合度>

平均重合度は、第16改正日本薬局方解説書、結晶セルロース確認試験（3）記載の銅エチレンジアミンを用いた粘度測定法により測定した。

[0081] (2) 実施例および比較例

表1に、実施例および比較例において低重合度化処理に用いた、硫酸/過酸化水素/水の組成を示す。表1における硫酸（重量%）および過酸化水素（重量%）の数値は、硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液中の硫酸お

よび過酸化水素の濃度であって、希釈されていない（すなわち100%の）硫酸および過酸化水素としての濃度を意味する。表1における記号A～Kは、図1における点A～Kに対応する。

[0082] <実施例1>

イオン交換水78.6gに、95重量%硫酸2.8gと35重量%過酸化水素水7.7gを順次添加し、硫酸3重量%、過酸化水素3重量%を含む水溶液を90g調製した。この溶液と、長さ40mm、幅5mmに細断した漂白広葉樹パルプ（白色度95.1%、重合度1,566）10g（絶乾重量）とを、90℃で120分間反応させた。反応後に吸引ろ過を行い、イオン交換水で水洗を3回行った後、再び吸引ろ過を行った。最後の水洗工程において、セルロースとイオン交換水を含む懸濁液中のpHを試験紙（東洋濾紙株式会社製UNI-V）にて測定し、pHが5～7の間になっていることを確認した。このサンプルを、減圧乾燥器（アズワン製VACUUM OVEN AVO-250N）にて、70℃、100mmHg以下で乾燥した後、衝撃式小型粉砕機（大阪ケミカル株式会社製 ワンダーブレンダー）で粉砕した。

得られたセルロースの重合度と白色度を測定し、その結果を表1に示した。また、硫酸、過酸化水素および水を含む混合溶液中のペルオキシ硫酸の濃度も示した（混合直後の濃度）。

[0083] <実施例2～21>

硫酸／過酸化水素／水の配合量を、表1の実施例2～21の組成に従って変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0084] <実施例22>

硫酸／過酸化水素／水の配合量を、表1の実施例22の組成に従って変更し、低重合度化処理の反応温度を80℃に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0085] <実施例23>

35重量%過酸化水素水14.0gに、95重量%硫酸44.6gを70℃に維持しながら滴下したあと、室温（25℃）に冷却した。この溶液のp

Hは-0.20であり、ペルオキシ-硫酸濃度は17.0重量%であった。この溶液を合計263.7gになるよう水で希釈し、混合した。水で希釈した後の混合溶液に対するペルオキシ-硫酸濃度は、3.0重量%であった。この混合溶液135gに、漂白広葉樹パルプ（白色度95.1%、重合度1,566）15g（絶乾重量）を長さ40mm、幅5mmに細断したものを浸漬し、90℃で2時間反応させた。反応後に吸引ろ過を行い、イオン交換水で水洗を3回行った後、再び吸引ろ過を行った。ろ別された残渣に1重量%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを12.9に調整した後、100℃で1時間加熱した（アルカリ抽出）。その後、吸引ろ過を行い、イオン交換水による水洗を3回行った後、再び吸引ろ過を行った。ろ別された残渣を箱型乾燥機で乾燥し、衝撃式小型粉砕機で粉砕した。

得られたセルロースは、重合度267、ハンター白色度90.8%であった。

水、硫酸、過酸化水素の重量比は、実施例4（点D）に近い。実施例4とはアルカリ抽出処理の有無が異なる。

[0086] <実施例24>

漂白広葉樹パルプ（白色度95.1%、重合度1,566）15g（絶乾重量）を長さ40mm、幅5mmに細断したものを、実施例23で調製した混合溶液30gとパルプ濃度が10重量%になるような重量のイオン交換水とを十分に混合させた溶液に浸漬し、105℃で2時間反応させた。反応後に吸引ろ過を行い、イオン交換水で水洗を3回行った後、再び吸引ろ過を行った。ろ別された残渣に1重量%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを12.9に調整した後、80℃で1時間加熱した（アルカリ抽出）。その後、吸引ろ過を行い、イオン交換水による水洗を3回行った後、再び吸引ろ過を行った。ろ別された残渣を箱型乾燥機で乾燥し、衝撃式小型粉砕機で粉砕した。得られたセルロースは、重合度266、ハンター白色度94.5%であった。

[0087] <実施例25>

漂白針葉樹パルプ（白色度88.0%、重合度1,254）50g（絶乾重量）を長さ40mm、幅5mmに細断したものを、実施例23で調製した混合溶液450gに浸漬し、90℃で2時間反応させた。反応後に吸引ろ過を行い、イオン交換水で水洗を3回行った後、再び吸引ろ過を行った。ろ別された残渣を水に分散させた後、1重量%アンモニア水を加えて中和した。中和後のpHは6.6であった。得られたセルロースの重合度は235であった。

[0088] <比較例1～12>

硫酸／過酸化水素／水の配合量を、表1の比較例1～12の組成に従って変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0089] <比較例13>

硫酸／過酸化水素／水の配合量を、表1の比較例13の組成に従って変更し、低重合度化処理の反応温度を50℃に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。

[0090] <比較例14>

漂白広葉樹パルプ（白色度95.1%、重合度1,566）15g（絶乾重量）を長さ40mm、幅5mmに細断したものを、実施例23で調製した溶液であって水で希釈する前の溶液（ペルオキシー硫酸濃度：17.0重量%）30gに投入した。その結果、パルプは黒く着色した。

[0091]

[表1]

		硫酸 (重量%)	過酸化水素 (重量%)	水 (重量%)	重量 合 度	白色 度 (%)	ペルオキシ 硫酸 (重量%)
実施例-1	A	3.0	3.0	94.0	322	97.7	0.58
実施例-2	B	7.0	0.5	92.5	336	97.4	0.18
実施例-3	C	24.0	0.5	75.5	238	94.1	0.11
実施例-4	D	30.0	3.0	67.0	208	91.8	1.07
実施例-5	E	30.0	10.0	60.0	153	92.0	1.87
実施例-6	F	10.0	40.0	50.0	109	92.5	17.07
実施例-7	G	1.0	24.0	75.0	227	98.3	6.40
実施例-8	H	3.0	9.0	88.0	258	98.0	3.38
実施例-9	I	6.0	2.0	92.0	298	97.8	0.59
実施例-10	J	6.0	9.0	85.0	246	98.1	2.89
実施例-11	K	12.0	3.0	85.0	244	98.0	0.83
実施例-12		9.0	1.0	90.0	309	97.7	
実施例-13		9.0	3.0	88.0	281	98.1	
実施例-14		15.0	10.0	75.0	164	96.0	
実施例-15		20.0	20.0	60.0	142	95.8	
実施例-16		20.0	10.0	70.0	183	98.3	
実施例-17		5.0	30.0	65.0	188	94.2	
実施例-18		15.0	15.0	70.0	152	98.0	
実施例-19		10.0	20.0	70.0	183	98.5	
実施例-20		10.0	30.0	60.0	137	98.4	
実施例-21		16.0	2.0	82.0	247	96.8	0.63
実施例-22		16.0	2.0	82.0	320	96.6	0.63
比較例-1		0.0	3.0	97.0	989	91.6	0
比較例-2		3.0	0.0	97.0	475	96.9	0
比較例-3		3.0	2.0	95.0	370	97.7	0.33
比較例-4		7.0	0.0	93.0	373	96.8	0
比較例-5		24.0	0.0	76.0	241	70.0	0
比較例-6		30.0	0.0	70.0	222	44.9	0
比較例-7		0.0	25.0	75.0	351	94.7	0
比較例-8		40.0	0.0	60.0	199	20.4	0
比較例-9		40.0	1.0	59.0	209	25.5	0.35
比較例-10		30.0	1.0	69.0	222	67.8	0.22
比較例-11		30.0	2.0	68.0	213	83.7	0.60
比較例-12		40.0	10.0	50.0	151	55.0	2.94
比較例-13		16.0	2.0	82.0	833	—	0.63

[0092] (3) 参考例

＜参考例1＞

35重量%過酸化水素水24.0gに95重量%硫酸76.0gを70℃に維持しながら滴下した。この溶液を室温(25℃)に冷却した後、350

、0 g のイオン交換水で希釈し、ペルオキシ―硫酸の濃度を測定した。ペルオキシ―硫酸濃度は3.0重量%であった。

[0093] <参考例2>

イオン交換水350 g に、35重量%過酸化水素水24.0 g を混合し、95重量%硫酸76.0 g を70℃に維持しながら滴下した。この溶液を室温(25℃)に冷却した後、ペルオキシ―硫酸の濃度を測定した。ペルオキシ―硫酸濃度は0.3重量%であった。参考例1と参考例2のペルオキシ―硫酸濃度は異なっており、混合方法によって生成するペルオキシ―硫酸の濃度が変化すること、および混合溶液は室温で直ちに平衡組成になるわけではないことが分かった。

[0094] <参考例3>

参考例1で調製した溶液を室温(25℃)で静置し、0分、15分、30分、45分、60分、90分、120分後のペルオキシ―硫酸濃度を測定して、経時変化を確認した。その結果を表2に示す。室温ではペルオキシ―硫酸濃度が変化しないことが分かる。

[0095] <参考例4>

参考例1で調製した溶液を90℃で静置し、0分、15分、30分、45分、60分、90分、120分後のペルオキシ―硫酸濃度を測定して、経時変化を確認した。ペルオキシ―硫酸濃度は時間とともに低下し、90分後に一定になることが分かる(平衡濃度)。

[0096] [表2]

経過時間	0分	15分	30分	45分	60分	90分	120分
室温 (25℃)、重 量%	2.9	3.1	3.0	2.9	2.9	3.0	3.0
90℃、重 量%	3.0	2.6	2.0	1.5	1.2	0.7	0.7

[0097] <参考例5>

70重量%過酸化水素水3.9 g に95重量%硫酸13.3 g を、70℃

に維持しながら滴下したあと、室温（25℃）に冷却した。この水溶液におけるペルオキシ硫酸濃度は、24.4重量%であった。この溶液を水で希釈し、106.7gにした。ペルオキシ硫酸濃度は4.2%であった。

[0098] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

請求の範囲

[請求項1]

化学パルプと、

硫酸 1.0～30.0重量%、過酸化水素 0.5～40重量%
、および水 50.0～94.0重量%を含む混合溶液と
を使用し、

得られるセルロースの重合度が350以下であり、ハンター白色度
が90%以上である

セルロースの製造方法。

[請求項2]

前記混合溶液は、(x、y、z)で表される、硫酸(x)、過酸化
水素(y)および水(z)の混合比を有し、

前記(x、y、z)は、七角形ABCDEFGの線上および内部に
存在する範囲の値を有し、

前記七角形ABCDEFGは、硫酸(x)－過酸化水素(y)－水
(z)の三角図において、(x、y、z)が以下の値を有する頂点A
～Gによって形成される：

A (3.0、3.0、94.0)

B (7.0、0.5、92.5)

C (24.0、0.5、75.5)

D (30.0、3.0、67.0)

E (30.0、10.0、60.0)

F (10.0、40.0、50.0)

G (1.0、24.0、75.0)

(ただし、x、y、zは重量比を示し、 $x + y + z = 100$ である)

請求項1に記載のセルロースの製造方法。

[請求項3]

前記混合比(x、y、z)は、

前記頂点Aに代替して頂点H(3.0、9.0、88.0)とし、

前記頂点Bに代替して頂点I(6.0、2.0、92.0)とした

場合に、

七角形H I C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値を有する、請求項2に記載のセルロースの製造方法。

[請求項4] 前記混合比(x、y、z)は、
前記頂点Aに代替して頂点J(6.0、9.0、85.0)とし、
前記頂点Bに代替して頂点K(12.0、3.0、85.0)とした場合に、

七角形J K C D E F Gの線上および内部に存在する範囲の値を有する、請求項2に記載のセルロースの製造方法。

[請求項5] 硫酸、過酸化水素および水を混合して混合溶液を調製することと、
化学パルプを前記混合溶液に浸漬することと
を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のセルロースの製造方法。

[請求項6] 前記化学パルプと前記混合溶液との反応温度は、60℃～110℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載のセルロースの製造方法。

[請求項7] 前記混合溶液の調製は、水に対して硫酸および過酸化水素を添加することにより行われる請求項5または6に記載のセルロースの製造方法。

[請求項8] 前記混合溶液の調製は、硫酸、50重量%未満の濃度の過酸化水素水および水を混合することにより行われる請求項5～7のいずれか1項に記載のセルロースの製造方法。

[請求項9] 前記混合溶液におけるペルオキシー硫酸の濃度は、前記混合溶液に対して0.01～25重量%である請求項1～8のいずれか1項に記載のセルロースの製造方法。

[請求項10] 前記混合溶液におけるペルオキシー硫酸の濃度は、硫酸、過酸化水素および水を含む平衡溶液におけるペルオキシー硫酸の濃度以下である、請求項9に記載のセルロースの製造方法。

[請求項11] 前記混合溶液におけるペルオキシー硫酸の濃度は、0.01～17

. 1 重量%である請求項 10 に記載のセルロースの製造方法。

[請求項12]

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のセルロースの製造方法によって製造された、重合度が 350 以下でハンター白色度が 90%以上であるセルロース。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/072171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08B15/00(2006.01)i, D21C9/10(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)
C08B15/00, D21C9/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-504427 A (Edward Mendell Co.), 04 February 2003 (04.02.2003), entire text (particularly, examples 2 to 5) & US 2003/0131957 A1 & US 2005/0145351 A1 & EP 1226179 A1 & WO 2001/002441 A1	1-12
A	5th edition Kagaku Binran Oyo Kagaku Hen I, Maruzen Co., Ltd., 14 September 1995 (14.09. 1995) (received date), pages I-708, I-803	1-12
A	Kagaku Binran Kiso Hen revised 3rd edition, 25 June 1984 (25.06.1984), page II-6	1-12

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 18 September, 2014 (18.09.14)	Date of mailing of the international search report 30 September, 2014 (30.09.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/132836 A1 (Oji Paper Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text & US 2009/0183845 A1 & EP 2022887 A1 & CN 101443514 A	1-12
A	JP 2007-169831 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 05 July 2007 (05.07.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2007-308815 A (Oji Paper Co., Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-088606 A (Oji Paper Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-095220 A (Oji Paper Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2009/081714 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text & US 2010/0314056 A1 & EP 2224055 A1 & CN 002709526 A	1-12
A	JP 2010-265564 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 November 2010 (25.11.2010), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2010-270410 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2010-285697 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 December 2010 (24.12.2010), entire text (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072171

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 2010-285698 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 December 2010 (24.12.2010), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2011-001636 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2011-001637 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08B15/00(2006.01)i, D21C9/10(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. C08B15/00, D21C9/10										
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 <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014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/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2003-504427 A (エドワード メンデル カンパニー) 2003.02.04, 全文 (特に、実施例 2~5) & US 2003/0131957 A1 & US 2005/0145351 A1 & EP 1226179 A1 & WO 2001/002441 A1	1-12								
A	第 5 版化学便覧応用化学編 I, 丸善株式会社, 1995.09.14 (受入日), p. I-708, I-803	1-12								
A	化学便覧基礎編改定第 3 版, 1984.06.25, p. II-6	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。										
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> 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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 18.09.2014	国際調査報告の発送日 30.09.2014									
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) 三木 寛	<table border="1" style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">4 P</td> <td style="padding: 2px;">4 1 5 1</td> </tr> </table>	4 P	4 1 5 1						
4 P	4 1 5 1									
電話番号 03-3581-1101 内線 3492										

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	WO 2007/132836 A1 (王子製紙株式会社) 2007. 11. 22, 全文 & US 2009/0183845 A1 & EP 2022887 A1 & CN 101443514 A	1-12
A	JP 2007-169831 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2007. 07. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-308815 A (王子製紙株式会社) 2007. 11. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-088606 A (王子製紙株式会社) 2008. 04. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-095220 A (王子製紙株式会社) 2008. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2009/081714 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2009. 07. 02, 全文 & US 2010/0314056 A1 & EP 2224055 A1 & CN 002709526 A	1-12
A	JP 2010-265564 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010. 11. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-270410 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-285697 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-285698 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010. 12. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2011-001636 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2011. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2011-001637 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2011. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-12