

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-70342  
(P2020-70342A)

(43) 公開日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 1/08 (2006.01)</b>		CO8L 1/08	4C090
<b>CO8B 15/00 (2006.01)</b>		CO8B 15/00	4F070
<b>CO8B 15/04 (2006.01)</b>		CO8B 15/04	4J002
<b>CO8B 15/08 (2006.01)</b>		CO8B 15/08	
<b>CO8L 101/00 (2006.01)</b>		CO8L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 39 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2018-205047 (P2018-205047)  
(22) 出願日 平成30年10月31日 (2018.10.31)

(71) 出願人 000122298  
王子ホールディングス株式会社  
東京都中央区銀座4丁目7番5号  
(74) 代理人 110000109  
特許業務法人特許事務所サイクス  
(72) 発明者 趙 孟農  
東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内  
Fターム(参考) 4C090 AA05 BA28 BA29 BB92 BB96  
BB97 BD23 CA34 CA36 CA46  
DA03 DA28 DA29 DA31  
4F070 AA02 AB03 AC20 AC40 AC67  
BA07 FA05 FA08 FB07 FC08

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セルロース含有組成物、液状組成物、固形状体及びセルロース含有組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、セルロースを含む凝集体を再分散させてセルロース含有組成物を得る場合において、熱による黄変を抑制できるセルロース含有組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、アニオン性基を有するセルロースと、分子量が1000以下のキレート化合物とを含むセルロース含有組成物に関する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アニオン性基を有するセルロースと、分子量が 1000 以下のキレート化合物とを含むセルロース含有組成物。

**【請求項 2】**

前記キレート化合物の含有量が、前記セルロース含有組成物中の全固形分に対して質量比率で 1 質量% 以上 30 質量% 以下である請求項 1 に記載のセルロース含有組成物。

**【請求項 3】**

前記セルロースが、I 型結晶構造を有するセルロースである請求項 1 又は 2 に記載のセルロース含有組成物。

**【請求項 4】**

前記セルロースが、繊維幅が 1000 nm 以下の繊維状セルロースである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のセルロース含有組成物。

**【請求項 5】**

多価金属イオンと、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種とをさらに含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセルロース含有組成物。

**【請求項 6】**

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のセルロース含有組成物を、水及び有機溶媒から選択される少なくとも一種に混合してなる液状組成物。

**【請求項 7】**

pH が 10 以下である請求項 6 に記載の液状組成物。

**【請求項 8】**

樹脂をさらに含む請求項 6 又は 7 に記載の液状組成物。

**【請求項 9】**

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のセルロース含有組成物、もしくは請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の液状組成物から形成される固形状体。

**【請求項 10】**

アニオン性基を有するセルロースと多価金属イオンを混合し、セルロース濃縮物を得る第 1 工程と、

前記セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合し、分子量が 1000 以下のキレート化合物を得る第 2 工程とを含むセルロース含有組成物の製造方法。

**【請求項 11】**

前記第 2 工程では、前記有機酸及び含窒素化合物の合計モル量を P とし、前記セルロースが有するアニオン性基のモル量を Q とした場合に、 $P/Q$  の値が 0.20 以上となるように、前記セルロース濃縮物と、前記有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合する請求項 10 に記載のセルロース含有組成物の製造方法。

**【請求項 12】**

前記セルロースが、I 型結晶構造を有するセルロースである請求項 10 又は 11 に記載のセルロース含有組成物の製造方法。

**【請求項 13】**

前記セルロースが、繊維幅が 1000 nm 以下の繊維状セルロースである請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のセルロース含有組成物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、セルロース含有組成物、液状組成物、固形状体及びセルロース含有組成物の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

10

20

30

40

50

従来、セルロース繊維は、衣料や吸収性物品、紙製品等に幅広く利用されている。セルロース繊維としては、繊維径が10 μm以上50 μm以下の繊維状セルロースに加えて、繊維径が1 μm以下の微細繊維状セルロースも知られている。微細繊維状セルロースは、新たな素材として注目されており、その用途は多岐にわたる。例えば、微細繊維状セルロースを含むシートや樹脂複合体、増粘剤の開発が進められている。

#### 【0003】

例えば、特許文献1には、(A)水50質量%以上95質量%以下、(B)カルボキシメチルセルロース又はその塩を80質量%以上含むアニオン性水溶性高分子化合物、(C)アニオン性官能基とイオン架橋を形成する架橋剤、(D)所定構造を有するノニオン性水溶性高分子化合物2.5質量%以上8質量%以下、を含有する含水ゲル組成物が開示されている。ここでは、優れた使用感を発揮し得るゲルであって、安定性にも優れたゲルを得ることが検討されている。また、特許文献2には、アニオン変性セルロースナノファイバーに対して、無機系凝集剤を1~10質量%含有していることを特徴とするアニオン変性セルロースナノファイバーの濃縮物が開示されている。ここでは、再分散性が良好なCNF濃縮物を得ることが検討されている。

10

#### 【0004】

特許文献3では、セルロースナノファイバーを含むゲル状シートが提案されている。ここでは、所定のセルロースナノファイバー、多価金属イオン、および多価アルコールを含有し、セルロースナノファイバーのアニオン性官能基が多価金属イオンにより架橋されていることを特徴とするゲル状シート組成物が開示されており、このようなゲル状シートは優れた耐水性に加えて、乾燥耐性を有するとされている。

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特開2016-124870号公報

【特許文献2】特開2016-186018号公報

【特許文献3】特開2018-2668号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

従来、セルロースを含むスラリーに多価金属イオン等の凝集剤や架橋剤を添加し、架橋構造を形成することで凝集体(ゲル)が形成されていた。このような凝集体(ゲル)は、溶媒に再分散させた後に各種用途に用いられる場合もある。しかし、本発明者らは、このように再分散後に得られたセルロース含有組成物が熱によって黄変する場合があることを突き止めた。

30

#### 【0007】

そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、セルロースを含む凝集体を再分散させてセルロース含有組成物を得る場合において、熱による黄変を抑制できるセルロース含有組成物を提供することを目的として検討を進めた。

#### 【課題を解決するための手段】

40

#### 【0008】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、アニオン性基を有するセルロースと、分子量が1000以下のキレート化合物とを含むセルロース含有組成物を得ることにより、熱による黄変を抑制できることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

#### 【0009】

[1] アニオン性基を有するセルロースと、分子量が1000以下のキレート化合物とを含むセルロース含有組成物。

[2] キレート化合物の含有量が、セルロース含有組成物中の全固形分に対して質量比で1質量%以上30質量%以下である[1]に記載のセルロース含有組成物。

50

[ 3 ] セルロースが、I型結晶構造を有するセルロースである[ 1 ]又は[ 2 ]に記載のセルロース含有組成物。

[ 4 ] セルロースが、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースである[ 1 ]～[ 3 ]のいずれかに記載のセルロース含有組成物。

[ 5 ] 多価金属イオンと、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種とをさらに含む[ 1 ]～[ 4 ]のいずれかに記載のセルロース含有組成物。

[ 6 ] [ 1 ]～[ 5 ]のいずれかに記載のセルロース含有組成物を、水及び有機溶媒から選択される少なくとも一種に混合してなる液状組成物。

[ 7 ] pHが10以下である[ 6 ]に記載の液状組成物。

[ 8 ] 樹脂をさらに含む[ 6 ]又は[ 7 ]に記載の液状組成物。

[ 9 ] [ 1 ]～[ 5 ]のいずれかに記載のセルロース含有組成物、もしくは[ 6 ]～[ 8 ]のいずれかに記載の液状組成物から形成される固形状体。

[ 10 ] アニオン性基を有するセルロースと多価金属イオンを混合し、セルロース濃縮物を得る第1工程と、

セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合し、分子量が1000以下のキレート化合物を得る第2工程とを含むセルロース含有組成物の製造方法。

[ 11 ] 第2工程では、有機酸及び含窒素化合物の合計モル量をPとし、セルロースが有するアニオン性基のモル量をQとした場合に、 $P/Q$ の値が0.20以上となるように、セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合する[ 10 ]に記載のセルロース含有組成物の製造方法。

[ 12 ] セルロースが、I型結晶構造を有するセルロースである[ 10 ]又は[ 11 ]に記載のセルロース含有組成物の製造方法。

[ 13 ] セルロースが、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースである[ 10 ]～[ 12 ]のいずれかに記載のセルロース含有組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、熱による黄変を抑制できるセルロース含有組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、リン酸基を有する繊維状セルロースに対するNaOH滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。

【図2】図2は、カルボキシ基を有する繊維状セルロースに対するNaOH滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

【0013】

(セルロース含有組成物)

本発明は、アニオン性基を有するセルロースと、分子量が1000以下のキレート化合物とを含むセルロース含有組成物に関する。

【0014】

本発明のセルロース含有組成物は、上記構成を有するものであるため、熱による黄変を抑制することができる。このため、本発明のセルロース含有組成物に熱をかけた場合であっても、黄色度の低いセルロース含有組成物が得られる。また、本発明のセルロース含有組成物を用いて、シート等の固形状体を形成した際には、黄色度の低い固形状体(セルロース含有シート)を得ることができる。例えば、本明細書においては、セルロース含有組

10

20

30

40

50

成物からセルロース含有シートを形成する際に70程度に加熱した場合であっても、得られるセルロース含有シートの黄色度が低く抑えられている。ここで、セルロース含有シートの黄色度を評価する際には、YI値を指標とすることができる。具体的には、JIS K 7373に準拠して測定されるセルロース含有シートのYI値は、3.2以下であることが好ましく、3.0以下であることがより好ましく、2.8以下であることがさらに好ましい。なお、YI値の測定には、例えば、Colour CUTE i (スガ試験機株式会社製)を用いることができる。

#### 【0015】

本発明のセルロース含有組成物においては、アニオン性基を有するセルロースに加えて、分子量が1000以下のキレート化合物を含むため、セルロース含有組成物から形成されるセルロース含有シートのYI値を上述したような所定範囲とすることができる。従来のセルロース含有組成物の製造工程においては、セルロース凝集体を再分散させるためにアルカリ化合物が添加されることがあり、この場合、セルロース含有組成物中における水酸化物イオンを含む化合物の生成もしくは残留が黄変の原因となっていた。しかし、本発明の組成物の製造工程においては、水酸化物イオンを含む化合物の代わりに分子量が1000以下のキレート化合物が生成され、これにより、セルロース含有組成物から形成されるセルロース含有シートのYI値を上述したような所定範囲にコントロールすることができる。

10

#### 【0016】

なお、セルロース含有組成物をセルロースの固形分濃度が0.5質量%になるよう、イオン交換水に分散させた場合、得られる分散液のpHは10.0以下であることが好ましく、9.8以下であることがより好ましく、9.6以下であることがさらに好ましい。

20

#### 【0017】

本発明のセルロース含有組成物は、液状であってもよく、固形状やゲル状であってもよい。本発明のセルロース含有組成物は、シートや成形体といった固形状体を形成するために用いられることが好ましい。すなわち、本発明のセルロース含有組成物は、固形状体形成用組成物であることが好ましく、シート形成用組成物であってもよい。

#### 【0018】

(セルロース)

本発明のセルロース含有組成物は、アニオン性基を有するセルロースを含む。本明細書においてセルロースは、結晶性セルロースであってもよく、非結晶性セルロースであってもよい。また、結晶領域と非結晶領域が混在したセルロースであってもよく、微結晶性セルロースであってもよい。なお、セルロースは、繊維状セルロースであってもよく、非繊維状セルロースであってもよい。

30

#### 【0019】

非結晶性セルロースとしては、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースの塩、セロウロン酸、セロウロン酸の塩、リン酸セルロース、リン酸セルロースの塩、亜リン酸セルロース、亜リン酸セルロースの塩を挙げることができる。

#### 【0020】

非結晶性セルロースにおいては、グルコース単位あたり置換された水酸基の平均数(置換度(DS))は、0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.4以上であることがさらに好ましい。また、非結晶性セルロースの置換度(DS)は、3.0以下であることが好ましく、2.0以下であることがより好ましく、1.7以下であることがさらに好ましい。なお、非結晶性セルロースは水に可溶であることが好ましい。

40

#### 【0021】

中でも、本実施形態においてセルロース含有組成物に含まれるセルロースは、結晶性セルロースであることが好ましい。結晶性セルロースは、I型結晶構造、II型結晶構造、又はIII型結晶構造であることが好ましく、I型結晶構造を有するセルロースであることがより好ましい。ここで、セルロースがI型結晶構造を有することは、グラファイトで

50

単色化したCuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$ )を用いた広角X線回折写真より得られる回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 $17^\circ$ 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 $23^\circ$ 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。セルロースに占めるI型結晶構造の割合は、たとえば30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。これにより、耐熱性と低線熱膨張率発現の点でさらに優れた性能が期待できる。結晶化度については、X線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求められる(Seagalら、Textile Research Journal、29巻、786ページ、1959年)。

#### 【0022】

また、本実施形態においてセルロース含有組成物に含まれるセルロースは、繊維状セルロースであることがより好ましい。セルロースが繊維状セルロースである場合、繊維状セルロースの繊維幅は、1000nm以下であることが好ましい。本明細書においては、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを微細繊維状セルロースと呼ぶこともある。なお、微細繊維状セルロースの繊維幅は100nm以下であることがより好ましく、8nm以下であることがさらに好ましい。

#### 【0023】

繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば電子顕微鏡観察などにより測定することが可能である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば1000nm以下である。繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば2nm以上1000nm以下であることが好ましく、2nm以上100nm以下であることがより好ましく、2nm以上50nm以下であることがさらに好ましく、2nm以上10nm以下であることが特に好ましい。繊維状セルロースの平均繊維幅を2nm以上とすることにより、セルロース分子として水に溶解することを抑制し、繊維状セルロースによる強度や剛性、寸法安定性の向上という効果をより発現しやすくすることができる。なお、繊維状セルロースは、たとえば単繊維状のセルロースである。

#### 【0024】

繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば電子顕微鏡を用いて以下のようにして測定される。まず、濃度0.05質量%以上0.1質量%以下の繊維状セルロースの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてTEM観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のSEM像を観察してもよい。次いで、観察対象となる繊維の幅に応じて1000倍、5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。但し、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

#### 【0025】

(1) 観察画像内の任意箇所に一本の直線Xを引き、該直線Xに対し、20本以上の繊維が交差する。

(2) 同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Yを引き、該直線Yに対し、20本以上の繊維が交差する。

#### 【0026】

上記条件を満足する観察画像に対し、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を目視で読み取る。このようにして、少なくとも互いに重なっていない表面部分の観察画像を3組以上得る。次いで、各画像に対して、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を読み取る。これにより、少なくとも20本 $\times$ 2 $\times$ 3=120本の繊維幅を読み取る。そして、読み取った繊維幅の平均値を、繊維状セルロースの平均繊維幅とする。

#### 【0027】

繊維状セルロースの繊維長は、特に限定されないが、たとえば0.1 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.1 $\mu$ m以上800 $\mu$ m以下であることがより好ましく、0.1 $\mu$ m以上600 $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制できる。また、繊維状セルロ

10

20

30

40

50

ースのスラリー粘度を適切な範囲とすることも可能となる。なお、繊維状セルロースの繊維長は、たとえばTEM、SEM、AFMによる画像解析より求めることができる。

【0028】

繊維状セルロースの軸比（繊維長／繊維幅）は、特に限定されないが、たとえば20以上1000以下であることが好ましく、50以上1000以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、微細繊維状セルロースを含有するシートを形成しやすい。また、溶媒分散体を作製した際に十分な増粘性が得られやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば繊維状セルロースを水分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

【0029】

本実施形態における繊維状セルロースは、たとえば結晶領域と非結晶領域をともに有していてもよい。特に、結晶領域と非結晶領域をともに有し、かつ軸比が高い微細繊維状セルロースは、後述する微細繊維状セルロースの製造方法により実現されるものである。

【0030】

本実施形態における繊維状セルロースは、アニオン性基を有する。アニオン性基としては、たとえばリン酸基またはリン酸基に由来する置換基（単にリン酸基ということもある）、カルボキシ基またはカルボキシ基に由来する置換基（単にカルボキシ基ということもある）、およびスルホン基またはスルホン基に由来する置換基（単にスルホン基ということもある）から選択される少なくとも1種であることが好ましく、リン酸基およびカルボキシ基から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、リン酸基であることが特に好ましい。

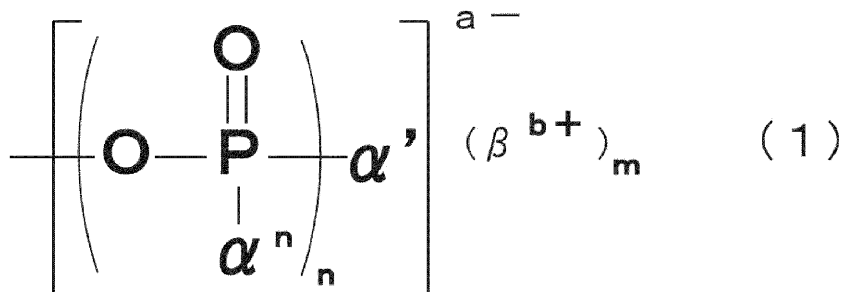
【0031】

リン酸基またはリン酸基に由来する置換基は、たとえば下記式（1）で表される置換基であり、リンオキソ酸基またはリンオキソ酸に由来する置換基として一般化される。

リン酸基は、たとえばリン酸からヒドロキシ基を取り除いたものにあたる、2価の官能基である。具体的には $-PO_3H_2$ で表される基である。リン酸基に由来する置換基には、リン酸基の塩、リン酸エステル基などの置換基が含まれる。なお、リン酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮合した基（たとえばピロリン酸基）として繊維状セルロースに含まれていてもよい。また、リン酸基は、たとえば、亜リン酸基（ホスホン酸基）であってもよく、リン酸基に由来する置換基は、亜リン酸基の塩、亜リン酸エステル基などであってもよい。

【0032】

【化1】



【0033】

式（1）中、 $a$ 、 $b$ 及び $n$ は自然数である（ただし、 $a = b \times m$ である）。 $1$ 、 $2$ 、 $\dots$ 、 $n$ 及び $\alpha'$ のうち $a$ 個が $O^-$ であり、残りは $R$ 、 $OR$ のいずれかである。なお、各 $n$ 及び $\alpha'$ の全てが $O^-$ であっても構わない。 $R$ は、各々、水素原子、飽和-直鎖状炭化水素基、飽和-分岐鎖状炭化水素基、飽和-環状炭化水素基、不飽和-直鎖状炭化水素基、不飽和-分岐鎖状炭化水素基、不飽和-環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。

【0034】

飽和-直鎖状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、又は $n$ -ブ

10

20

30

40

50

チル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和 - 分岐鎖状炭化水素基としては、*i* - プロピル基、又は *t* - ブチル基等が挙げられるが、特に限定されない。飽和 - 環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和 - 直鎖状炭化水素基としては、ビニル基、又はアリル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和 - 分岐鎖状炭化水素基としては、*i* - プロペニル基、又は 3 - ブテニル基等が挙げられるが、特に限定されない。不飽和 - 環状炭化水素基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられるが、特に限定されない。芳香族基としては、フェニル基、又はナフチル基等が挙げられるが、特に限定されない。

#### 【 0 0 3 5 】

また、Rにおける誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖又は側鎖に対し、カルボキシ基、ヒドロキシ基、またはアミノ基などの官能基のうち、少なくとも1種類が付加又は置換した状態の官能基が挙げられるが、特に限定されない。また、Rの主鎖を構成する炭素原子数は特に限定されないが、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。Rの主鎖を構成する炭素原子数を上記範囲とすることにより、リン酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透を容易にし、微細セルロース繊維の収率を高めることもできる。

#### 【 0 0 3 6 】

$b^+$ は有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンである。有機物からなる1価以上の陽イオンとしては、脂肪族アンモニウム、または芳香族アンモニウムが挙げられ、無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、若しくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、若しくはマグネシウム等の2価金属の陽イオン、または水素イオン等が挙げられるが、特に限定されない。これらは1種または2種類以上を組み合わせ適用することもできる。有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、またはカリウムのイオンが好ましいが、特に限定されない。

#### 【 0 0 3 7 】

繊維状セルロースに対するアニオン性基の導入量は、たとえば繊維状セルロース1g(質量)あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00mmol/g以上であることが特に好ましい。また、繊維状セルロースに対するアニオン性基の導入量は、たとえば繊維状セルロース1g(質量)あたり5.20mmol/g以下であることが好ましく、3.65mmol/g以下であることがより好ましく、3.50mmol/g以下であることがさらに好ましく、3.00mmol/g以下であることが特に好ましい。アニオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、繊維状セルロースの安定性を高めることが可能となる。また、アニオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維状セルロースの増粘剤などの種々用途において良好な特性を発揮することができる。ここで、単位mmol/gにおける分母は、アニオン性基の対イオンが水素イオン( $H^+$ )であるときの繊維状セルロースの質量を示す。

#### 【 0 0 3 8 】

繊維状セルロースに対するアニオン性基の導入量は、たとえば伝導度滴定法により測定することができる。伝導度滴定法による測定では、得られた繊維状セルロースを含有するスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを加えながら伝導度の変化を求めることにより、導入量を測定する。

#### 【 0 0 3 9 】

図1は、リン酸基を有する繊維状セルロースに対するNaOH滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するリン酸基の導入量は、たとえば次のように測定される。まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。次いで、水酸化ナトリウム

10

20

30

40

50



水溶液を加えながら電気伝導度の変化を観察し、図1に示すような滴定曲線を得る。図1に示すように、最初は急激に電気伝導度が低下する（以下、「第1領域」という）。その後、わずかに伝導度が上昇を始める（以下、「第2領域」という）。さらにその後、伝導度の増分が増加する（以下、「第3領域」という）。なお、第2領域と第3領域の境界点は、伝導度の2回微分値、すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。このように、滴定曲線には、3つの領域が現れる。このうち、第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の強酸性基量と等しく、第2領域で必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の弱酸性基量と等しくなる。リン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上弱酸性基が失われ、第1領域に必要としたアルカリ量と比較して第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、強酸性基量は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。このため、単にリン酸基導入量（またはリン酸基量）または置換基導入量（または置換基量）と言った場合は、強酸性基量のことを表す。したがって、上記で得られた滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を滴定対象スラリー中の固形分（g）で除して得られる値が、リン酸基導入量（mmol/g）となる。

10

#### 【0040】

図2は、カルボキシ基を有する繊維状セルロースに対するNaOH滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら電気伝導度の変化を観察し、図2に示すような滴定曲線を得る。滴定曲線は、図2に示すように、電気伝導度が減少した後、伝導度の増分（傾き）がほぼ一定となるまでの第1領域と、その後に伝導度の増分（傾き）が増加する第2領域に区分される。なお、第1領域、第2領域の境界点は、伝導度の2回微分値、すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象の微細繊維状セルロース含有スラリー中の固形分（g）で除して得られる値が、カルボキシ基の導入量（mmol/g）となる。

20

#### 【0041】

なお、上述のカルボキシ基導入量（mmol/g）は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量であることから、酸型の繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（酸型）と呼ぶ）を示している。一方で、カルボキシ基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（C型））を求めることができる。すなわち、下記計算式によって算出する。

30

カルボキシ基量（C型）＝カルボキシ基量（酸型）／[1＋（W－1）×（カルボキシ基量（酸型））／1000]

W：陽イオンCの1価あたりの式量（たとえば、Naは23、Alは9）

#### 【0042】

なお、滴定法による置換基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液の滴定間隔が短すぎる場合、本来より低い置換基量となることがあるため、適切な滴定間隔、例えば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を30秒に50μLずつ滴定するなどが望ましい。

40

#### 【0043】

セルロースは上述したアニオン性基の対イオンを有しており、対イオンとしては、例えば、プロトン（H<sup>+</sup>）、ナトリウムイオン（Na<sup>+</sup>）、カルシウムイオン（Ca<sup>2+</sup>）、カリウムイオン（K<sup>+</sup>）、マグネシウムイオン（Mg<sup>2+</sup>）、アルミニウムイオン（Al<sup>3+</sup>）、亜鉛イオン（Zn<sup>2+</sup>）等に加えて、有機オニウムイオン等を例示することができる。有機オニウムイオンとしては、例えば、テトラブチルアンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、オクチ

50

ルジメチルエチルアンモニウム、ラウリルジメチルエチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、ラウリルジメチルベンジルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、メチルトリ - n - オクチルアンモニウム、ヘキシルアンモニウム、n - オクチルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、ヘキサデシルアンモニウム、ステアリルアンモニウム、N, N - ジメチルドデシルアンモニウム、N, N - ジメチルテトラデシルアンモニウム、N, N - ジメチルヘキサデシルアンモニウム、N, N - ジメチル - n - オクタデシルアンモニウム、ジヘキシルアンモニウム、ジ(2 - エチルヘキシル)アンモニウム、ジ - n - オクチルアンモニウム、ジデシルアンモニウム、ジドデシルアンモニウム、ジデシルメチルアンモニウム、N, N - ジドデシルメチルアンモニウム、N, N - ジデシルメチルアンモニウム、ポリオキシエチレンドデシルアンモニウム、アルキルジメチルベンジルアンモニウム、ジ - n - アルキルジメチルアンモニウム、ベヘニルトリメチルアンモニウム、テトラフェニルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、アセトニルトリフェニルホスホニウム、アリルトリフェニルホスホニウム、アミルトリフェニルホスホニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ジフェニルプロピルホスホニウム、トリフェニルホスホニウム、トリシクロヘキシルホスホニウム、トリ - n - オクチルホスホニウム等を挙げることができる。セルロース含有組成物を水系溶媒や親水性樹脂と混合する場合には、対イオンはプロトン ( $H^+$ )、ナトリウムイオン ( $Na^+$ )、カルシウムイオン ( $Ca^{2+}$ )、カリウムイオン ( $K^+$ )、マグネシウムイオン ( $Mg^{2+}$ )、アルミニウムイオン ( $Al^{3+}$ )、亜鉛イオン ( $Zn^{2+}$ ) 等であることが好ましく、一方で、セルロース含有組成物を疎水性溶媒や疎水性樹脂と混合する場合には、セルロースが上述したような有機オニウムイオンを有することが好ましい。

#### 【0044】

(繊維状セルロースの製造方法)

<繊維原料>

微細繊維状セルロースは、セルロースを含む繊維原料から製造される。セルロースを含む繊維原料としては、特に限定されないが、入手しやすく安価である点からパルプを用いることが好ましい。パルプとしては、たとえば木材パルプ、非木材パルプ、および脱墨パルプが挙げられる。木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ (LBKP)、針葉樹クラフトパルプ (NBKP)、サルファイトパルプ (SP)、溶解パルプ (DP)、ソーダパルプ (AP)、未晒しクラフトパルプ (UKP) および酸素漂白クラフトパルプ (OKP) 等の化学パルプ、セミケミカルパルプ (SCP) およびケミグラウンドウッドパルプ (CGP) 等の半化学パルプ、碎木パルプ (GP) およびサーモメカニカルパルプ (TMP、BCTMP) 等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、特に限定されないが、たとえばコットンリントーおよびコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わらおよびバガス等の非木材系パルプが挙げられる。脱墨パルプとしては、特に限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施態様のパルプは上記の1種を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。上記パルプの中でも、入手のしやすさという観点からは、たとえば木材パルプおよび脱墨パルプが好ましい。また、木材パルプの中でも、セルロース比率が大きく解繊処理時の微細繊維状セルロースの収率が高い観点や、パルプ中のセルロースの分解が小さく軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる観点から、たとえば化学パルプがより好ましく、クラフトパルプ、サルファイトパルプがさらに好ましい。なお、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを用いると粘度が高くなる傾向がある。

#### 【0045】

セルロースを含む繊維原料としては、たとえばホヤ類に含まれるセルロースや、酢酸菌が生成するバクテリアセルロースを利用することもできる。また、セルロースを含む繊維原料に代えて、キチン、キトサンなどの直鎖型の含窒素多糖高分子が形成する繊維を用いることもできる。

#### 【0046】

### <リン酸基導入工程>

微細繊維状セルロースがリン酸基を有する場合、微細繊維状セルロースの製造工程は、リン酸基導入工程を含む。リン酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、リン酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも1種の化合物(以下、「化合物A」ともいう)を、セルロースを含む繊維原料に作用させる工程である。この工程により、リン酸基導入繊維が得られることとなる。

#### 【0047】

本実施形態に係るリン酸基導入工程では、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を、尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種(以下、「化合物B」ともいう)の存在下で行ってもよい。一方で、化合物Bが存在しない状態において、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を行ってもよい。

10

#### 【0048】

化合物Aを化合物Bとの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態、湿潤状態またはスラリー状の繊維原料に対して、化合物Aと化合物Bを混合する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料を用いることが好ましく、特に乾燥状態の繊維原料を用いることが好ましい。繊維原料の形態は、特に限定されないが、たとえば綿状や薄いシート状であることが好ましい。化合物Aおよび化合物Bは、それぞれ粉末状または溶媒に溶解させた溶液状または融点以上まで加熱して溶融させた状態で繊維原料に添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、溶媒に溶解させた溶液状、特に水溶液の状態に添加することが好ましい。また、化合物Aと化合物Bは繊維原料に対して同時に添加してもよく、別々に添加してもよく、混合物として添加してもよい。化合物Aと化合物Bの添加方法としては、特に限定されないが、化合物Aと化合物Bが溶液状の場合は、繊維原料を溶液内に浸漬し吸液させたのちに取り出してもよいし、繊維原料に溶液を滴下してもよい。また、必要量の化合物Aと化合物Bを繊維原料に添加してもよいし、過剰量の化合物Aと化合物Bをそれぞれ繊維原料に添加した後に、圧搾や濾過によって余剰の化合物Aと化合物Bを除去してもよい。

20

#### 【0049】

本実施態様で使用される化合物Aとしては、リン原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物が挙げられ、具体的には、リン酸もしくはその塩、亜リン酸もしくはその塩、脱水縮合リン酸もしくはその塩、無水リン酸(五酸化二リン)などが挙げられるが、特に限定されない。リン酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば100%リン酸(正リン酸)や85%リン酸を使用することができる。亜リン酸としては、たとえば99%亜リン酸(ホスホン酸)が挙げられる。脱水縮合リン酸は、リン酸が脱水反応により2分子以上縮合したものであり、例えばピロリン酸、ポリリン酸等を挙げることができる。リン酸塩、亜リン酸塩、脱水縮合リン酸塩としては、リン酸、亜リン酸または脱水縮合リン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。これらのうち、リン酸基の導入の効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、またはリン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、またはリン酸二水素アンモニウムがより好ましい。

30

40

#### 【0050】

繊維原料に対する化合物Aの添加量は、特に限定されないが、たとえば化合物Aの添加量をリン原子量に換算した場合において、繊維原料(絶乾質量)に対するリン原子の添加量が0.5質量%以上100質量%以下となることが好ましく、1質量%以上50質量%以下となることがより好ましく、2質量%以上30質量%以下となることがさらに好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。一方で、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記上限値以下とすることにより、収率向上の効果とコストのバランスをとることが

50

できる。

【0051】

本実施態様で使用する化合物Bは、上述のとおり尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種である。化合物Bとしては、たとえば尿素、ピウレット、1-フェニル尿素、1-ベンジル尿素、1-メチル尿素、および1-エチル尿素などが挙げられる。

反応の均一性を向上させる観点から、化合物Bは水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性をさらに向上させる観点からは、化合物Aと化合物Bの両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。

【0052】

繊維原料（絶乾質量）に対する化合物Bの添加量は、特に限定されないが、たとえば1質量%以上500質量%以下であることが好ましく、10質量%以上400質量%以下であることがより好ましく、100質量%以上350質量%以下であることがさらに好ましい。

10

【0053】

セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応においては、化合物Bの他に、たとえばアミド類またはアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、たとえばホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、たとえばメチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、特にトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

20

【0054】

リン酸基導入工程においては、繊維原料に化合物A等を添加又は混合した後、当該繊維原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リン酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、たとえば50以上300以下であることが好ましく、100以上250以下であることがより好ましく、130以上200以下であることがさらに好ましい。また、加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置を用いることができる。

30

【0055】

本実施形態に係る加熱処理においては、たとえば薄いシート状の繊維原料に化合物Aを含浸等の方法により添加した後、加熱する方法や、ニーダー等で繊維原料と化合物Aを混練又は攪拌しながら加熱する方法を採用することができる。これにより、繊維原料における化合物Aの濃度ムラを抑制して、繊維原料に含まれるセルロース繊維表面へより均一にリン酸基を導入することが可能となる。これは、乾燥に伴い水分子が繊維原料表面に移動する際、溶存する化合物Aが表面張力によって水分子に引き付けられ、同様に繊維原料表面に移動してしまう（すなわち、化合物Aの濃度ムラを生じてしまう）ことを抑制できることに起因するものと考えられる。

40

【0056】

また、加熱処理に用いる加熱装置は、たとえばスラリーが保持する水分、及び化合物Aと繊維原料中のセルロース等を含む水酸基等との脱水縮合（リン酸エステル化）反応に伴って生じる水分、を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましい。このような加熱装置としては、例えば送風方式のオープン等が挙げられる。装置系内の水分を常に排出することにより、リン酸エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもできる。このため、軸比の高い微細繊維状セルロースを得ることが可能となる。

【0057】

加熱処理の時間は、たとえば繊維原料から実質的に水分が除かれてから1秒以上300

50

分以下であることが好ましく、1秒以上1000秒以下であることがより好ましく、10秒以上800秒以下であることがさらに好ましい。本実施形態では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、リン酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

#### 【0058】

リン酸基導入工程は、少なくとも1回行えば良いが、2回以上繰り返して行うこともできる。2回以上のリン酸基導入工程を行うことにより、繊維原料に対して多くのリン酸基を導入することができる。本実施形態においては、好ましい態様の一例として、リン酸基導入工程を2回行う場合が挙げられる。

#### 【0059】

繊維状セルロースに対するリン酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース1g(質量)あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.40mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.60mmol/g以上であることが特に好ましい。また、繊維状セルロースに対するリン酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース1g(質量)あたり5.20mmol/g以下であることが好ましく、3.65mmol/g以下であることがより好ましく、3.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。リン酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。

#### 【0060】

<カルボキシ基導入工程>

微細繊維状セルロースがカルボキシ基を有する場合、微細繊維状セルロースの製造工程は、カルボキシ基導入工程を含む。カルボキシ基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、オゾン酸化やフェントン法による酸化、TEMPO酸化処理などの酸化処理やカルボン酸由来の基を有する化合物もしくはその誘導体、またはカルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物もしくはその誘導体によって処理することにより行われる。

#### 【0061】

カルボン酸由来の基を有する化合物としては、特に限定されないが、たとえばマレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばカルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては、特に限定されないが、たとえばマレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

#### 【0062】

カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物としては、特に限定されないが、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、特に限定されないが、たとえばジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等のカルボキシ基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が、アルキル基、フェニル基等の置換基により置換されたものが挙げられる。

#### 【0063】

カルボキシ基導入工程において、TEMPO酸化処理を行う場合には、たとえばその処理をpHが6以上8以下の条件で行うことが好ましい。このような処理は、中性TEMPO酸化処理ともいう。中性TEMPO酸化処理は、例えばリン酸ナトリウム緩衝液(pH=6.8)に、繊維原料としてパルプと、触媒としてTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)等のニトロキシラジカル、犠牲試薬として次亜塩素酸ナトリウムを添加することで行うことができる。さらに亜塩素酸ナトリウムを共存させ

10

20

30

40

50

ることによって、酸化の過程で発生するアルデヒドを、効率的にカルボキシ基まで酸化することができる。

【0064】

また、TEMPO酸化処理は、その処理をpHが10以上11以下の条件で行ってもよい。このような処理は、アルカリTEMPO酸化処理ともいう。アルカリTEMPO酸化処理は、たとえば繊維原料としてのパルプに対し、触媒としてTEMPO等のニトロキシラジカルと、共触媒として臭化ナトリウムと、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより行うことができる。

【0065】

繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、置換基の種類によっても変わるが、たとえばTEMPO酸化によりカルボキシ基を導入する場合、微細繊維状セルロース1g(質量)あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.90mmol/g以上であることが特に好ましい。また、繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、2.50mmol/g以下であることが好ましく、2.20mmol/g以下であることがより好ましく、2.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。その他、置換基がカルボキシメチル基である場合、微細繊維状セルロース1g(質量)あたり5.8mmol/g以下であってもよい。

10

【0066】

<洗浄工程>

本実施形態における微細繊維状セルロースの製造方法においては、必要に応じてアニオン性基導入繊維に対して洗浄工程を行うことができる。洗浄工程は、たとえば水や有機溶媒によりアニオン性基導入繊維を洗浄することにより行われる。また、洗浄工程は後述する各工程の後に行われてもよく、各洗浄工程において実施される洗浄回数は、特に限定されない。

20

【0067】

<アルカリ処理工程>

微細繊維状セルロースを製造する場合、アニオン性基導入工程と、後述する解繊処理工程との間に、繊維原料に対してアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法としては、特に限定されないが、例えばアルカリ溶液中に、アニオン性基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

30

【0068】

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。本実施形態においては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムをアルカリ化合物として用いることが好ましい。また、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水または有機溶媒のいずれであってもよい。中でも、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水、またはアルコールに例示される極性有機溶媒などを含む極性溶媒であることが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であることがより好ましい。アルカリ溶液としては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液が好ましい。

40

【0069】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば5以上80以下であることが好ましく、10以上60以下であることがより好ましい。アルカリ処理工程におけるアニオン性基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば5分以上30分以下であることが好ましく、10分以上20分以下であることがより好ましい。アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえばアニオン性基導入繊維の絶対乾燥質量に対して100質量%以上100000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上100000質量%以下であることがより好ましい。

【0070】

50

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の使用量を減らすために、アニオン性基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、アニオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄してもよい。アルカリ処理工程の後であって解繊処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行ったアニオン性基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

#### 【0071】

##### <酸処理工程>

微細繊維状セルロースを製造する場合、アニオン性基を導入する工程と、後述する解繊処理工程の間に、繊維原料に対して酸処理を行ってもよい。例えば、アニオン性基導入工程、酸処理、アルカリ処理及び解繊処理をこの順で行ってもよい。

10

#### 【0072】

酸処理の方法としては、特に限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中に繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、特に限定されないが、たとえば10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。また、使用する酸性液のpHは、特に限定されないが、たとえば0以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい。酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸または硫酸を用いることが特に好ましい。

20

#### 【0073】

酸処理における酸溶液の温度は、特に限定されないが、たとえば5℃以上100℃以下が好ましく、20℃以上90℃以下がより好ましい。酸処理における酸溶液への浸漬時間は、特に限定されないが、たとえば5分以上120分以下が好ましく、10分以上60分以下がより好ましい。酸処理における酸溶液の使用量は、特に限定されないが、たとえば繊維原料の絶対乾燥質量に対して100質量%以上100000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

30

#### 【0074】

##### <解繊処理>

アニオン性基導入繊維を解繊処理工程で解繊処理することにより、微細繊維状セルロースが得られる。解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、特に限定されないが、たとえば高速解繊機、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモキサー、超音波分散機、またはピーターなどを使用することができる。上記解繊処理装置の中でも、粉碎メディアの影響が少なく、コンタミネーションのおそれが少ない高速解繊機、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザーを用いるのがより好ましい。

40

#### 【0075】

解繊処理工程においては、たとえばアニオン性基導入繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、および極性有機溶媒などの有機溶媒から選択される1種または2種以上を使用することができる。極性有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン性極性溶媒等が好ましい。アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケト

50

ン（MEK）等が挙げられる。エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）等が挙げられる。

【0076】

解繊処理時の微細繊維状セルロースの固形分濃度は適宜設定できる。また、アニオン性基導入繊維を分散媒に分散させて得たスラリー中には、例えば水素結合性のある尿素などのアニオン性基導入繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

10

【0077】

（キレート化合物）

本発明のセルロース含有組成物は、分子量が1000以下のキレート化合物を含む。キレート化合物は、金属イオンと有機酸等のキレート剤から形成される化合物である。金属イオンとしては、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、鉄イオン、マンガンイオン、銅イオン、コバルトイオン、クロムイオン等を挙げることができる。キレート剤としては、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも1種を挙げることができる。有機酸は、多価有機酸であることが好ましく、多価カルボン酸であることがより好ましい。このような有機酸としては、例えば、シュウ酸、クエン酸、マロン酸、フタル酸、リンゴ酸、グルコン酸等を挙げることができる。中でも、有機酸は、シュウ酸及びクエン酸から選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、含窒素化合物としては、アミノカーボネートや、ヒドロキシアミノカーボネート、多価有機アミン等を挙げることができる。このような含窒素化合物としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミノ五酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、トリエタノールアミン、2,2'-ビピリジン、エチレンジアミン等を挙げることができる。中でも、含窒素化合物は、エチレンジアミン四酢酸であることが好ましい。なお、キレート剤は、上述した有機酸や含窒素化合物の塩であってもよい。有機酸や含窒素化合物の塩としては、例えば、シュウ酸の塩として、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カルシウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸テトラブチルアンモニウム等、クエン酸の塩として、クエン酸ナトリウム、クエン酸カルシウム、クエン酸カリウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸テトラブチルアンモニウム等、エチレンジアミンの塩としてエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四カリウム、エチレンジアミン四酢酸テトラブチルアンモニウム等を挙げることができる。

20

30

【0078】

キレート化合物の分子量は1000以下であればよく、500以下であることがより好ましく、400以下であることがさらに好ましく、350以下であることが一層好ましく、320以下であることが特に好ましい。また、キレート化合物の分子量は120以上であることが好ましく、140以上であることがより好ましい。キレート化合物の分子量は、キレート化合物の元素分析や質量分析により測定することができる。また、紫外、可視光、及び/又は赤外吸収スペクトルの分析や核磁気共鳴吸収スペクトルの分析等により、キレート剤の配位構造を決定した後、多価金属イオンの分子量及びキレート剤の分子量から算出することもできる。なお、キレート化合物はセルロース含有組成物から限外ろ過膜や透析膜等、任意の分離手法を用いてセルロースと分離することができる。この場合、上記分離手法によってキレート化合物含有水溶液を回収した後、各測定に供試することができる。

40

【0079】

キレート化合物の含有量は、セルロース含有組成物中の全固形分に対して質量比率で1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましい。また、キレート化合物の含有量は、セルロース含有組成

50



物の全質量に対して30質量%以下であることが好ましく、28質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることがさらに好ましい。なお、セルロース含有組成物中に含まれる全固形分とは、具体的には、アニオン性基を有するセルロース、アニオン性基を有するセルロースの対イオン、及びキレート化合物を指し、第三成分を除く固形分である。キレート化合物の含有量は例えば、分光光度法により測定することができる。具体的には、キレート化合物含有水溶液の特定波長における吸光度から検量線を用いて、キレート化合物の含有量を算出する。なお、キレート化合物はセルロース含有組成物から限外ろ過膜や透析膜等、任意の分離手法を用いてセルロースと分離することができる。この場合、上記分離手法によってキレート化合物含有水溶液を回収した後、各測定に供試することができる。また、固形状体であるセルロース含有組成物からキレート化合物を分離する際、任意の抽出溶媒（水等）を用いてもよい。

10

#### 【0080】

（その他の成分）

本発明のセルロース含有組成物は、多価金属イオンと、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種とをさらに含むことが好ましい。本発明のセルロース含有組成物は後述するように、アニオン性基を有するセルロースの分散液に、多価金属イオンと、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種と、を混合して得られる組成物である。具体的には、アニオン性基を有するセルロースの分散液に、多価金属イオンを混合し、セルロース濃縮物を得た後に、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合する。これにより、セルロース濃縮物中に含まれる多価金属イオンの少なくとも一部と有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種がキレートを形成し、セルロース含有組成物中に分子量が1000以下のキレート化合物が含まれることとなる。なお、セルロース含有組成物の製造工程において、添加される多価金属イオンと、有機酸及び/又は含窒素化合物の全てを反応させてキレート化合物とすることは通常条件下では不可能であるため、セルロース含有組成物には、キレート化合物を形成せずに残留した多価金属イオンと、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種とが含まれることになる。

20

#### 【0081】

本発明のセルロース含有組成物は、さらに任意成分を含んでもよい。任意成分としては、例えば、消泡剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、安定剤、界面活性剤、防腐剤等を挙げることができる。また、繊維状セルロース分散液は、任意成分として、親水性高分子、親水性低分子、有機イオン等を含んでもよい。

30

#### 【0082】

親水性高分子は、親水性の含酸素有機化合物（但し、上記セルロース繊維は除く）であることが好ましく、含酸素有機化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、カゼイン、デキストリン、澱粉、変性澱粉、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル化ポリビニルアルコール等）、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸塩類、アクリル酸アルキルエステル共重合体、ウレタン系共重合体、セルロース誘導體（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）等が挙げられる。

40

#### 【0083】

親水性低分子は、親水性の含酸素有機化合物であることが好ましく、多価アルコールであることがさらに好ましい。多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール等が挙げられる。

#### 【0084】

有機イオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオンやテトラアルキルホスホニウムイオンを挙げることができる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、トリブチ

50

ルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルエチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオンが挙げられる。テトラアルキルホスホニウムイオンとしては、例えばテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、およびラウリルトリメチルホスホニウムイオンが挙げられる。また、テトラプロピルオニウムイオン、テトラブチルオニウムイオンとして、それぞれテトラ  $n$  - プロピルオニウムイオン、テトラ  $n$  - ブチルオニウムイオンなども挙げることができる。

10

**【0085】**

(セルロース含有組成物の製造方法)

本発明のセルロース含有組成物の製造方法は、アニオン性基を有するセルロースと、多価金属イオンと、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種と、を混合する工程を含むことが好ましい。より具体的には、セルロース含有組成物の製造方法は、アニオン性基を有するセルロースと多価金属イオンを混合し、セルロース濃縮物を得る第1工程と、セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合し、分子量が1000以下のキレート化合物を得る第2工程とを含むことが好ましい。なお、セルロース含有組成物の製造方法で用いられるアニオン性基を有するセルロースとしては、上述したセルロースを好ましいセルロースとして挙げることができる。具体的には、アニオン性基を有するセルロースは、I型結晶構造を有するセルロースであることが好ましく、さらに、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースであることが好ましい。

20

**【0086】**

第1工程では、アニオン性基を有するセルロースと多価金属イオンを混合する。この場合、アニオン性基を有するセルロースの分散液に多価金属イオンを添加し、混合することが好ましい。これにより、アニオン性基を有するセルロースの分散液から分散媒の一部または全部を除去し、セルロース濃縮物を得ることができる。多価金属イオンとしては、例えば、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、鉄イオン、マンガンイオン、銅イオン、コバルトイオン、クロムイオン等を挙げることができる。なお、第1工程では多価金属イオンを添加してもよいが、多価金属の塩を添加することで結果として多価金属イオンが添加されてもよい。多価金属の塩としては、例えば、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)、ポリ塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸亜鉛、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化クロム等を挙げることができる。

30

**【0087】**

第1工程では、多価金属イオンに加えて、さらに濃縮剤として酸や、アルカリ、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン性高分子凝集剤、アニオン性高分子凝集剤等を添加してもよい。また、セルロースの分散媒が水である場合、たとえばセルロースを含有するスラリーを有機溶媒によって処理することによりさらなる濃縮を行ってもよい。この際に用いられる有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえば次のものを使用することができる：メタノール、エタノール、1-プロパノール( $n$ -プロパノール)、1-ブタノール( $n$ -ブタノール)、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール(イソプロパノール、2-プロパノール)、イソペンチルアルコール(イソアミルアルコール)、 $t$ -ブチルアルコール(2-メチル-2-プロパノール)、1,2-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノン、メチル-ノルマル-ブチルケトン、エチルエーテル(ジエチルエーテル)、エチレングリコールモノエチルエーテル(セロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(セロソルブアセテート)、エチレングリコールモノ-ノルマル-ブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、エチレングリコ

40

50

ールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF、N,N-ジメチルホルムアミド）、ジメチルアセトアミド（DMAc、DMA、N,N-ジメチルアセトアミド）、オルト-ジクロルベンゼン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソペンチル（酢酸イソアミル）、酢酸エチル、酢酸ノルマル-ブチル、酢酸ノルマル-プロピル、酢酸ノルマル-ペンチル（酢酸ノルマル-アミル）、酢酸メチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、ジクロルメタン（二塩化メチレン）、スチレン、テトラクロルエチレン（パークロルエチレン）、1,1,1-トリクロルエタン、トルエン、ノルマルヘキサン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロルエタン（二塩化エチレン）、1,2-ジクロルエチレン（二塩化アセチレン）、1,1,2,2-テトラクロルエタン（四塩化アセチレン）、トリクロルエチレン、二硫化炭素、ガソリン、コールタールナフサ（ソルベントナフサを含む。）、石油エーテル、石油ナフサ、石油ベンジン、テレピン油、ミネラルスピリット（ミネラルシンナー、ペトロリウムスピリット、ホワイトスピリットおよびミネラルターペンを含む。）

10

20

30

40

50

#### 【0088】

第1工程は、さらに濾過処理工程を含むことが好ましく、得られるセルロース濃縮物に対して濾過処理を行うことが好ましい。濾過処理工程は、たとえば圧縮工程を含むことが好ましい。圧縮工程とはたとえば、フィルタープレスに液を圧入した後にダイアフラムで圧搾し、分散媒を除く工程である。このような圧縮工程を設けることにより、濃縮物中の分散媒の含有量を好ましい範囲に調節することができる。

#### 【0089】

濾過処理工程で使用する濾材は、特に限定されないが、たとえばステンレス製、濾紙、ポリプロピレン製、ナイロン製、ポリエチレン製、ポリエステル製などの濾材を使用できる。濾材の通気度は低いほど歩留りが高まるため、 $30\text{ cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ 以下が好ましく、 $10\text{ cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ 以下がさらに好ましい。また、圧縮工程では、圧搾装置を用いてもよい。このような装置としては、ベルトプレス、スクリュープレス、フィルタープレスなど一般的なプレス装置を用いることができ、装置は特に限定されない。

#### 【0090】

第1工程で得られるセルロース濃縮物の固形分濃度は、10質量%以上であることが好ましく、12質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましい。また、第1工程で得られるセルロース濃縮物の固形分濃度は、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0091】

第2工程は、第1工程で得られたセルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合し、分子量が1000以下のキレート化合物を得る工程である。第2工程で用いられる有機酸は、多価有機酸であることが好ましく、多価カルボン酸であることがより好ましい。このような有機酸としては、例えば、シュウ酸、クエン酸、マロン酸、フタル酸、リンゴ酸、グルコン酸等を挙げることができる。中でも、有機酸は、シュウ酸及びクエン酸から選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、第2工程で用いられる含窒素化合物としては、アミノカーボネートや、ヒドロキシアミノカーボネート、多価有機アミン等を挙げることができる。このような含窒素化合物としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミノ五酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、トリエタノールアミン、2,2'-ビピリジン、エチレンジアミン等を挙げることができる。中でも、含窒素化合物は、エチレンジアミン四酢酸であることが好ましい。なお、本明細書において、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種には、上述した有機酸や含窒素化合物の塩も含まれている。有機酸や含窒素化合物の塩としては、例えば、シュウ酸の塩として、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カルシウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸テトラブチルアンモニウ

ム等、クエン酸の塩として、クエン酸ナトリウム、クエン酸カルシウム、クエン酸カリウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸テトラブチルアンモニウム等、エチレンジアミンの塩としてエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四カリウム、エチレンジアミン四酢酸テトラブチルアンモニウム等、を挙げることができる。

【0092】

第2工程では、有機酸及び含窒素化合物の合計モル量をPとし、セルロースが有するアニオン性基のモル量をQとした場合に、P/Qの値が0.20以上となるように、セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合することが好ましい。P/Qの値は、0.25以上であることがより好ましく、0.30以上であることがさらに好ましく、0.40以上であることが一層好ましく、1.00以上であることが特に好ましい。また、P/Qの値は、15.0以下であることが好ましい。

10

【0093】

第2工程では、セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合することで、セルロース含有組成物が得られる。この際、セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種に加えて、さらに分散溶媒を混合することが好ましい。このようにして得られたセルロース含有組成物はスラリー状であるため、本明細書においては、セルロース含有組成物をセルロース再分散スラリーと呼ぶこともできる。第2工程で用いられる分散溶媒は、水及び有機溶媒から選択される少なくとも1種であることが好ましい。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール(IPA)、1-ブタノール、m-クレゾール、グリセリン、酢酸、ピリジン、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、酢酸エチル、アニリン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、ジエチルエーテルクロロホルム等を挙げることができる。中でも、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、メチルエチルケトン(MEK)、トルエンは好ましく用いられる。なお、セルロース濃縮物中のセルロースを再分散させるために用いる分散装置としては、たとえば上記解繊処理において記載した解繊処理装置と同様のものを使用することができる。

20

【0094】

第2工程では、セルロース濃縮物と、有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種を混合することで、セルロース含有組成物中に分子量が1000以下のキレート化合物が得られる。このようなキレート化合物の分子量は、500以下であることがより好ましく、400以下であることがさらに好ましく、350以下であることが一層好ましく、320以下であることが特に好ましい。また、キレート化合物の分子量は120以上であることが好ましく、140以上であることがより好ましい。

30

【0095】

第2工程で得られるセルロース含有組成物中に含まれる、セルロースのアニオン性基の対イオンとしては、プロトン(H<sup>+</sup>)、ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)、カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)、カリウムイオン(K<sup>+</sup>)、マグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)等に加えて有機オニウムイオン(例えば、テトラブチルアンモニウム(TBA<sup>+</sup>)等)を例示することができる。有機酸及び含窒素化合物から選択される少なくとも一種として、有機酸や含窒素化合物の塩を添加した場合、プロトン(H<sup>+</sup>)以外のイオンが対イオンとなる。

40

【0096】

第2工程で得られるセルロース含有組成物をさらに濃縮することで、ゲル状体や固形状体のセルロース含有組成物としてもよい。

【0097】

(液状組成物)

本発明は、上述したセルロース含有組成物を、水及び有機溶媒から選択される少なくとも一種と混合してなる液状組成物に関するものでもある。なお、上述したセルロース含有

50

組成物は、水もしくは有機溶媒の再分散スラリーであってもよく、このような場合には、セルロース含有組成物が液状組成物であるとも言える。一方、上述したセルロース含有組成物がゲル状体や固形状体である場合には、セルロース含有組成物を水及び有機溶媒から選択される少なくとも一種に混合し、セルロースを分散させることで液状組成物としてもよい。

#### 【0098】

液状組成物のpHは、10以下であることが好ましく、9.8以下であることがより好ましく、9.6以下であることがさらに好ましい。また、液状組成物のpHは、3.5以上であることが好ましい。液状組成物のpHは、pHメータ（堀場製作所製、D-52）を用いて、液状組成物に含まれるセルロースの含有量が0.5質量%となるよう希釈して、測定する。ここで、セルロースの含有量とは、キレート化合物内で錯体を形成している金属イオンが、アニオン性セルロースに対しイオンとしてイオン結合している状態のセルロースの質量である。キレート化合物内で錯体を形成している金属イオンが複数種類ある場合は、それらの存在比をアニオン性セルロースに対しイオンとしてイオン結合している金属イオンの比率とする。

10

#### 【0099】

繊維状セルロース分散液中における微細繊維状セルロースの含有量は、繊維状セルロース分散液の全質量に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることがさらに好ましい。また、微細繊維状セルロースの含有量は、繊維状セルロース分散液の全質量に対して、8.0質量%以下であることが好ましく、7.0質量%以下であることがより好ましく、6.0質量%以下であることがさらに好ましい。

20

#### 【0100】

液状組成物は、樹脂をさらにも含む。樹脂が親水性樹脂である場合には、液状組成物の溶媒は水系溶媒であることが好ましく、樹脂が疎水性樹脂である場合には、液状組成物の溶媒は有機溶媒であることが好ましい。

#### 【0101】

樹脂の種類は特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を挙げることができる。樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、塩素系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、アルコール系樹脂、これらの樹脂の前駆体等を挙げることができる。中でも、樹脂は、フッ素系樹脂、塩素系樹脂、及びアクリル系樹脂から選択される少なくとも1種であることが好ましい。樹脂の前駆体の種類は特に限定されるものではないが、たとえば、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の前駆体を挙げることができる。熱可塑性樹脂の前駆体とは、熱可塑性樹脂を製造するために使用されるモノマーや分子量が比較的低いオリゴマーを意味する。また、熱硬化性樹脂の前駆体とは、光、熱、硬化剤の作用によって重合反応または架橋反応を起こして熱硬化性樹脂を形成するモノマーや分子量が比較的低いオリゴマーを意味する。

30

#### 【0102】

液状組成物は、樹脂として、上述した樹脂種とは別にさらに水溶性高分子や水溶性低分子を含んでもよい。水溶性高分子としては、たとえば、キサンタンガム、グアーガム、タマリンドガム、カラギーナン、ローカストビーンガム、クインシード、アルギン酸、プルラン、カラギーナン、ペクチンなどに例示される増粘多糖類、カチオン化デンプン、生デンプン、酸化デンプン、エーテル化デンプン、エステル化デンプン、アミロース等のデンプン類、ポリグリセリン、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸の金属塩等を挙げることができる。水溶性低分子としては、たとえば、グリセリンやジグリセリン等が挙げられる。

40

#### 【0103】

液状組成物は、さらに他の添加剤を含有していてもよい。他の添加剤としては、例えば、消泡剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、安定剤、界面活性剤、防腐剤等を挙げる

50

ことができる。また、繊維状セルロース分散液は、任意成分としては、上述したような親水性高分子や有機イオン等を含有していてもよい。

【0104】

(固形状体)

本発明は、上述したセルロース含有組成物、もしくは上述した液状組成物から形成される固形状体に関するものでもある。固形状体の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、シート状や粉粒状であってもよい。ここで、粉粒状体は、粉状及び/又は粒状の物質である。なお、粉状物質は、粒状物質よりも小さいものをいう。一般的には、粉状物質は粒子径が1nm以上0.1mm未満の微粒子をいい、粒状物質は、粒子径が0.1mm以上10mm以下の粒子をいうが、特に限定されない。なお、本明細書においては、粉粒状体は粉体と呼ぶこともある。本明細書における粉粒状体の粒子径はレーザー回折法を用いて測定・算出することができる。具体的には、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置(Microtrac 3300EXII、日機装株式会社)を用いて測定した値とする。

10

【0105】

固形状体の水分含有量は、固形状体の全質量に対して、15質量%以下であることが好ましく、12質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。なお、固形状体の水分含有量の下限値は特に限定されるものではないが、0.1質量%以上であることが好ましい。

【0106】

中でも、固形状体はシートであることが好ましい。固形状体がシートである場合、JIS K 7373に準拠して測定されるシートの黄色度(YI値)は、3.0以下であることが好ましく、2.8以下であることがより好ましく、2.6以下であることがさらに好ましい。なお、YI値の測定には、例えば、Colour CUTE i(スガ試験機株式会社製)を用いることができる。

20

【0107】

シートのヘーズは、たとえば2%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。一方で、シートのヘーズの下限値は、特に限定されず、たとえば0%であってもよい。ここで、シートのヘーズは、たとえばJIS K 7136に準拠し、ヘーズメータ(村上色彩技術研究所社製、HM-150)を用いて測定される値である。

30

【0108】

シートの全光線透過率は、たとえば85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、91%以上であることがさらに好ましい。一方で、シートの全光線透過率の上限値は、特に限定されず、たとえば100%であってもよい。ここで、シートの全光線透過率は、たとえばJIS K 7361に準拠し、ヘーズメータ(村上色彩技術研究所社製、HM-150)を用いて測定される値である。

【0109】

シートの坪量は、特に限定されないが、たとえば10g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、20g/m<sup>2</sup>以上であることがより好ましく、30g/m<sup>2</sup>以上であることがさらに好ましい。また、シートの坪量は、特に限定されないが、たとえば200g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、180g/m<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。ここで、シートの坪量は、たとえばJIS P 8124に準拠し、算出することができる。

40

【0110】

シートの密度は、特に限定されないが、たとえば0.1g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましく、0.5g/cm<sup>3</sup>以上であることがより好ましく、1.0g/cm<sup>3</sup>以上であることがさらに好ましい。また、シートの密度は、特に限定されないが、たとえば5.0g/cm<sup>3</sup>以下であることが好ましく、3.0g/cm<sup>3</sup>以下であることがより好ましい。ここで、シートの密度は、50mm角のシートを23℃、50%RH条件下で24時間調湿した後、シートの厚みおよび質量を測定することにより算出することができる。

【0111】

50

シート中におけるセルロースの含有量は、たとえばシートの全質量に対して、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましく、10質量%以上であることが特に好ましい。一方で、シート中におけるセルロースの含有量の上限値は、特に限定されず、シートの全質量に対して100質量%であってもよく、95質量%であってもよい。

【0112】

シートは、液状組成物に含まれ得る樹脂や他の添加剤を含んでいてもよい。また、シートには、水や有機溶媒が含まれていてもよい。

【0113】

(固形状体の製造方法)

固形状体がシート状体以外の形態である場合、固形状体の製造方法は、セルロース含有組成物もしくは液状組成物を濃縮する工程を含むことが好ましい。また、固形状体がシート状体である場合、固形状体の製造方法は、セルロース含有組成物もしくは液状組成物を基材上に塗工する塗工工程、または当該スラリーを抄紙する抄紙工程を含むことが好ましい。

10

【0114】

固形状体がシート状体以外の形態である場合、濃縮工程としては、例えば、乾燥工程、スプレードライ工程、造粒工程、加熱工程、粉碎工程、噴霧工程、濾過工程、凍結工程、昇華工程、搾水工程、加圧脱水工程、遠心脱水工程等を挙げることができる。中でも、濃縮工程は乾燥工程であることが好ましく、たとえば30~70に設定をしたオープンで、1~60分間乾燥を行うことが好ましい。

20

【0115】

固形状体がシート状体である場合、固形状体の製造方法は、セルロース含有組成物もしくは液状組成物を基材上に塗工する塗工工程、または当該スラリーを抄紙する抄紙工程を含むことが好ましく、中でも、固形状体の製造方法は、セルロース含有組成物もしくは液状組成物を基材上に塗工する塗工工程を含むことが好ましい。

【0116】

<塗工工程>

塗工工程では、たとえば繊維状セルロースを含むセルロース含有組成物もしくは液状組成物(以下、単にスラリーともいう)を基材上に塗工し、これを乾燥して形成されたシートを基材から剥離することによりシートを得ることができる。また、塗工装置と長尺の基材を用いることで、シートを連続的に生産することができる。

30

【0117】

塗工工程で用いる基材の材質は、特に限定されないが、セルロース含有組成物もしくは液状組成物(スラリー)に対する濡れ性が高いものの方が乾燥時のシートの収縮等を抑制することができて良いが、乾燥後に形成されたシートが容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂製のフィルムや板または金属製のフィルムや板が好ましいが、特に限定されない。たとえばポリプロピレン、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂のフィルムや板、アルミ、亜鉛、銅、鉄の金属のフィルムや板、および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレスのフィルムや板、真ちゅうのフィルムや板等を用いることができる。

40

【0118】

塗工工程において、スラリーの粘度が低く、基材上で展開してしまう場合には、所定の厚みおよび坪量のシートを得るため、基材上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠としては、特に限定されないが、たとえば乾燥後に付着するシートの端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。このような観点から、樹脂板または金属板を成形したものがより好ましい。本実施形態においては、たとえばポリプロピレン板、アクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリカーボネート板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜鉛板、銅板、鉄板等の金属

50

板、およびこれらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を成形したものをを用いることができる。スラリーを基材に塗工する塗工機としては、特に限定されないが、たとえばロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。シートの厚みをより均一にできることから、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターが特に好ましい。

#### 【0119】

スラリーを基材へ塗工する際のスラリー温度および雰囲気温度は、特に限定されないが、たとえば5 以上80 以下であることが好ましく、10 以上60 以下であることがより好ましく、15 以上50 以下であることがさらに好ましく、20 以上40 以下であることが特に好ましい。塗工温度が上記下限値以上であれば、スラリーをより容易に塗工できる。塗工温度が上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発を抑制できる。

10

#### 【0120】

塗工工程においては、シートの仕上がり坪量が好ましくは10 g/m<sup>2</sup>以上200 g/m<sup>2</sup>以下となるように、より好ましくは20 g/m<sup>2</sup>以上180 g/m<sup>2</sup>以下となるように、スラリーを基材に塗工することが好ましい。坪量が上記範囲内となるように塗工することで、強度に優れたシートが得られる。

#### 【0121】

塗工工程は、上述のとおり、基材上に塗工したスラリーを乾燥させる工程を含む。スラリーを乾燥させる工程は、特に限定されないが、たとえば非接触の乾燥方法、もしくはシートを拘束しながら乾燥する方法、またはこれらの組み合わせにより行われる。

20

#### 【0122】

非接触の乾燥方法としては、特に限定されないが、たとえば熱風、赤外線、遠赤外線もしくは近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、または真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線または近赤外線による乾燥は、特に限定されないが、たとえば赤外線装置、遠赤外線装置または近赤外線装置を用いて行うことができる。

#### 【0123】

加熱乾燥法における加熱温度は、特に限定されないが、たとえば20 以上150 以下とすることが好ましく、25 以上105 以下とすることがより好ましい。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができる。また、加熱温度を上記上限値以下であれば、加熱に要するコストの抑制および繊維状セルロースの熱による変色の抑制を実現できる。

30

#### 【0124】

##### <抄紙工程>

抄紙工程は、抄紙機によりスラリーを抄紙することにより行われる。抄紙工程で用いられる抄紙機としては、特に限定されないが、たとえば長網式、円網式、傾斜式等の連続抄紙機、またはこれらを組み合わせた多層抄き合わせ抄紙機等が挙げられる。抄紙工程では、手抄き等の公知の抄紙方法を採用してもよい。

40

#### 【0125】

抄紙工程は、スラリーをワイヤーにより濾過、脱水して湿紙状態のシートを得た後、このシートをプレス、乾燥することにより行われる。スラリーを濾過、脱水する際に用いられる濾布としては、特に限定されないが、たとえば繊維状セルロースは通過せず、かつ濾過速度が遅くなりすぎないものであることがより好ましい。このような濾布としては、特に限定されないが、たとえば有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしては特に限定されないが、たとえばポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。本実施形態においては、たとえば孔径0.1 μm以上20 μm以下であるポリテトラフルオロエチレンの多孔膜や、孔径0.1 μm以上20 μ

50



m以下であるポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられる。

【0126】

シート化工程において、スラリーからシートを製造する方法は、たとえば繊維状セルロースを含むスラリーを無端ベルトの上面に吐出し、吐出されたスラリーから分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させてシートを生成する乾燥セクションとを備える製造装置を用いて行うことができる。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

【0127】

抄紙工程において用いられる脱水方法としては、特に限定されないが、たとえば紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられる。これらの中でも、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、さらにロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、抄紙工程において用いられる乾燥方法としては、特に限定されないが、たとえば紙の製造で用いられている方法が挙げられる。これらの中でも、シリンダードライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどを用いた乾燥方法がより好ましい。

【0128】

(用途)

本発明のセルロース含有組成物は、たとえば増粘剤として各種用途に使用することができる。また、樹脂やエマルジョンと混合し補強材として用いることもできるし、セルロース含有組成物のスラリーを用いて製膜し、各種シートを作製してもよい。シートは、各種のディスプレイ装置、各種の太陽電池、等の光透過性基板の用途に適している。また、電子機器の基板、家電の部材、各種の乗り物や建物の窓材、内装材、外装材、包装用資材等の用途にも適している。さらに、糸、フィルタ、織物、緩衝材、スポンジ、研磨材などの他、シートそのものを補強材として使う用途にも適している。

【実施例】

【0129】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に

【0130】

<製造例1>

〔微細繊維状セルロース濃縮物Aの製造〕

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ(固形分93質量%、坪量208g/m<sup>2</sup>シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度(CSF)が700ml)を使用した。

【0131】

この原料パルプに対してリン酸化処理を次のようにして行った。まず、上記原料パルプ100質量部(絶乾質量)に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム45質量部、尿素120質量部、水150質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを165の熱風乾燥機で200秒加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸化パルプ1を得た。

【0132】

次いで、得られたリン酸化パルプ1に対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、100g(絶乾質量)のリン酸化パルプ1に対して10Lのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100μS/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0133】

洗浄後のリン酸化パルプ 1 に対して、さらに上記リン酸化処理、上記洗浄処理をこの順に 1 回ずつ行った。

【 0 1 3 4 】

次いで、洗浄後のリン酸化パルプ 1 に対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプ 1 を 1 0 L のイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、p H が 1 2 以上 1 3 以下のリン酸化パルプスラリー 1 を得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリー 1 を脱水して、中和処理が施されたリン酸化パルプ 1 を得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプ 1 に対して、上記洗浄処理を行った。

【 0 1 3 5 】

これにより得られたリン酸化パルプ 1 に対し F T - I R を用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 $1 2 3 0 \text{ cm}^{-1}$  付近にリン酸基に基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。

【 0 1 3 6 】

また、得られたリン酸化パルプ 1 を供試して、X 線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$  以上  $17^\circ$  以下付近と  $2\theta = 22^\circ$  以上  $23^\circ$  以下付近の 2 箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロース I 型結晶を有していることが確認された。

【 0 1 3 7 】

得られたリン酸化パルプ 1 にイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量 % のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で 2 0 0 M P a の圧力にて 6 回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液 A を得た。

【 0 1 3 8 】

X 線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロース I 型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を、透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3 ~ 5 n m であった。なお、後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は、 $2.00 \text{ mmol/g}$  だった。なお、弱酸性基量は、 $1.30 \text{ mmol/g}$  であった。

【 0 1 3 9 】

微細繊維状セルロース分散液 A 1 0 0 g を分取し、攪拌しながら 0 . 3 9 g の硫酸アルミニウムを添加した。さらに 5 時間攪拌を続けたところ、微細繊維状セルロースの凝集物が認められた。次いで、微細繊維状セルロース分散液 A を濾過した後、ろ紙で圧搾し、微細繊維状セルロース凝集物を得た。得られた微細繊維状セルロース凝集物を、イオン交換水で微細繊維状セルロースの含有量が 2 . 0 質量 % となるよう再懸濁した。その後、再び濾過と圧搾を行う操作を繰り返すことで洗浄し、微細繊維状セルロース濃縮物 A を得た。洗浄終点は、ろ液の電気伝導度が  $100 \mu\text{S/cm}$  以下となった点とした。得られた微細繊維状セルロース濃縮物 A の固形分濃度は 1 7 質量 % であった。

【 0 1 4 0 】

< 製造例 2 >

〔微細繊維状セルロース濃縮物 B の製造〕

リン酸二水素アンモニウムの代わりに亜リン酸（ホスホン酸）3 3 質量部を用いた以外は、製造例 1 と同様に操作を行い、リン酸化パルプ 2 を得た。

【 0 1 4 1 】

次いで、得られたリン酸化パルプ 2 に対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、1 0 0 g（絶乾質量）のリン酸化パルプ 2 に対して 1 0 L のイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するよう攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が  $100 \mu\text{S/cm}$  以下となった時点で、洗浄終点とした。

【 0 1 4 2 】

次いで、洗浄後のリン酸化パルプ 2 に対して中和処理を次のようにして行った。まず、洗浄後のリン酸化パルプ 2 を 1 0 L のイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら 1 N の水

10

20

30

40

50

酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pHが12以上13以下のリン酸化パルプスラリー2を得た。次いで、当該リン酸化パルプスラリー2を脱水して、中和処理が施されたリン酸化パルプ2を得た。次いで、中和処理後のリン酸化パルプ2に対して、上記洗浄処理を行った。

【0143】

これにより得られたリン酸化パルプ2に対しFT-IRを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 $1210\text{ cm}^{-1}$ 付近に亜リン酸基の互変異性体であるホスホン酸基のP=Oに基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基（ホスホン酸基）が付加されていることが確認された。

【0144】

また、得られたリン酸化パルプ2を供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 $17^\circ$ 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 $23^\circ$ 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースI型結晶を有していることが確認された。

【0145】

得られたリン酸化パルプ2にイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で200MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液Bを得た。

【0146】

X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースI型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を、透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3~5nmであった。なお、得られたリン酸化パルプ2の後述する測定方法で測定されるリン酸基量（強酸性基量）は $1.50\text{ mmol/g}$ だった。なお、弱酸性基量は、 $0.13\text{ mmol/g}$ であった。

【0147】

0.20gの硫酸アルミニウムを微細繊維状セルロース分散液Bに添加した以外は製造例1と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物Bを得た。得られた微細繊維状セルロース濃縮物Bの固形分濃度は16質量%であった。

【0148】

< 製造例3 >

〔微細繊維状セルロース濃縮物Cの製造〕

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分93質量%、坪量 $208\text{ g/m}^2$ シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700ml）を使用した。この原料パルプに対してTEMPO酸化処理を次のようにして行った。

【0149】

まず、乾燥質量100質量部相当の上記原料パルプと、TEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）1.6質量部と、臭化ナトリウム10質量部を、水10000質量部に分散させた。次いで、13質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0gのパルプに対して $10\text{ mmol}$ になるように加えて反応を開始した。反応中は0.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10以上10.5以下に保ち、pHに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

【0150】

次いで、得られたTEMPO酸化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、TEMPO酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、5000質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が $100\text{ }\mu\text{S/cm}$ 以下となった時点で、洗浄終点とした。

【0151】

また、得られたTEMPO酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 $17^\circ$ 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 $23^\circ$ 以下付近の2箇所の位置

10

20

30

40

50

に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

【0152】

得られたTEMPO酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で200MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液Cを得た。

【0153】

X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を、透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5nmであった。なお、後述する測定方法で測定されるカルボキシ基量は、1.80mmol/gだった。

10

【0154】

0.22gの硫酸アルミニウムを微細繊維状セルロース分散液Cに添加した以外は製造例1と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物Cを得た。得られた微細繊維状セルロース濃縮物Cの固形分濃度は16質量%であった。

【0155】

<製造例4>

〔微細繊維状セルロース濃縮物Dの製造〕

原料パルプとして、王子製紙製の針葉樹クラフトパルプ（固形分93質量%、坪量208g/m<sup>2</sup>シート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が700ml）を使用した。この原料パルプに対してカルボキシメチル化処理を次のようにして行った。

20

【0156】

まず、上記原料パルプ100質量部（絶乾質量）と、水酸化ナトリウム40質量部を、水1000質量部に添加した後、30分で90分間攪拌した。次いで、40質量%モノクロ酢酸ナトリウム150質量部を添加し、30分で30分間攪拌した後、70に昇温してさらに90分間攪拌して、パルプ中のセルロースにカルボキシメチル基を導入し、カルボキシメチル化パルプを得た。

【0157】

次いで、得られたカルボキシメチル化パルプに対して洗浄処理を行った。洗浄処理は、カルボキシメチル化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、5000質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100μS/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

30

【0158】

また、得られたカルボキシメチル化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、2θ = 14°以上17°以下付近と2θ = 22°以上23°以下付近の2箇所に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

【0159】

得られたカルボキシメチル化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、スターバースト）で200MPaの圧力にて6回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液Dを得た。

40

【0160】

X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を、透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5nmであった。なお、後述する測定方法で測定されるカルボキシメチル基量は、0.33mmol/gだった。

【0161】

0.04gの硫酸アルミニウムを微細繊維状セルロース分散液Dに添加した以外は製造

50

例 1 と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物 D を得た。得られた微細繊維状セルロース濃縮物 D の固形分濃度は 17 質量%であった。

【0162】

< 製造例 5 >

〔微細繊維状セルロース濃縮物 E の製造〕

硫酸アルミニウムの代わりに 0.55 g の硫酸亜鉛を微細繊維状セルロース分散液 A に添加した以外は製造例 1 と同様にして、微細繊維状セルロース濃縮物 E を得た。得られた微細繊維状セルロース濃縮物 E の固形分濃度は 17 質量%であった。

【0163】

< 製造例 6 >

〔セルロース濃縮物 F の製造〕

カルボキシメチルセルロース（第一工業製薬製、BSH-6、エーテル化度 0.72）にイオン交換水を添加し、固形分濃度が 2 質量%のセルロース水溶液を調製した。このセルロース水溶液 100 g を分取し、攪拌しながら 0.41 g の硫酸アルミニウムを添加した。さらに 5 時間攪拌を続けたところ、セルロースの凝集物が認められた。次いで、セルロース水溶液を濾過した後、ろ紙で圧搾し、セルロース凝集物を得た。得られたセルロース凝集物を、イオン交換水でセルロースの含有量が 2.0 質量%となるよう再懸濁した。その後、再び濾過と圧搾を行う操作を繰り返すことで洗浄し、セルロース濃縮物 F を得た。洗浄終点は、ろ液の電気伝導度が  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下となった点とした。得られたセルロース濃縮物 F の固形分濃度は 14 質量%であった。

【0164】

< 実施例 1 >

2.9 g の微細繊維状セルロース濃縮物 A に、5.0%のシュウ酸ナトリウム水溶液 5.8 g、及び水を添加し、微細繊維状セルロースの含有量が 1.0 質量%となるようにした。次いで、超音波ホモジナイザー（hiescher 製、UP400S）で 10 分間処理し、微細繊維状セルロース再分散スラリー（セルロース含有組成物）を得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は 203 であった。なお、微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはナトリウム ( $\text{Na}^+$ ) であった。

得られた微細繊維状セルロース再分散スラリーを、シートの仕上がり坪量が  $100 \text{g}/\text{m}^2$  となるように計量して、ガラスシャーレ上に注ぎ、70 の熱風乾燥機で 4 時間乾燥させ、微細繊維状セルロースシートを得た。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

【0165】

< 実施例 2 >

5.0%のクエン酸ナトリウム水溶液 5.5 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-クエン酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は 216 であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはナトリウム ( $\text{Na}^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

【0166】

< 実施例 3 >

5.0%のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム (EDTA) 水溶液 8.2 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-EDTA 錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は 315 であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

10

20

30

40

50

## 【0167】

## &lt;実施例4&gt;

5.0%のエチレンジアミン水溶液2.6gをシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-エチレンジアミン錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は147であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはプロトン( $H^+$ )であった。得られたシートの黄色度(YI)を後述の方法で測定した。

## 【0168】

## &lt;実施例5&gt;

2.9gの微細繊維状セルロース濃縮物Eを微細繊維状セルロース濃縮物Aの代わりに用い、シュウ酸ナトリウム水溶液の添加量を8.0gとした以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は245であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはナトリウムイオン( $Na^+$ )であった。得られたシートの黄色度(YI)を後述の方法で測定した。

## 【0169】

## &lt;実施例6&gt;

3.1gの微細繊維状セルロース濃縮物Bを微細繊維状セルロース濃縮物Aの代わりに用い、シュウ酸ナトリウム水溶液の添加量を2.9gとした以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は203であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはナトリウムイオン( $Na^+$ )であった。得られたシートの黄色度(YI)を後述の方法で測定した。

## 【0170】

## &lt;実施例7&gt;

3.1gの微細繊維状セルロース濃縮物Cを微細繊維状セルロース濃縮物Aの代わりに用い、シュウ酸ナトリウム水溶液の添加量を3.2gとした以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は203であった。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはナトリウムイオン( $Na^+$ )であった。得られたシートの黄色度(YI)を後述の方法で測定した。

## 【0171】

## &lt;実施例8&gt;

2.9gの微細繊維状セルロース濃縮物Dを微細繊維状セルロース濃縮物Aの代わりに用い、シュウ酸ナトリウム水溶液の添加量を0.6gとした以外は実施例1と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は203であった。微細繊維状セルロースのカルボキシメチル基の対イオンはナトリウムイオン( $Na^+$ )であった。得られたシートの黄色度(YI)を後述の方法で測定した。

## 【0172】

## &lt;実施例9&gt;

3.6gのセルロース濃縮物Fに、5.0%のシュウ酸ナトリウム水溶液6.0g、及び水を添加し、セルロースの含有量が1.0質量%となるようにした。次いで、超音波ホモジナイザー(hielscher製、UP400S)で10分間処理し、セルロース再溶解水溶液を得た。セルロース再分散水溶液中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレ

10

20

30

40

50

ート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は203であった。セルロースのカルボキシメチル基の対イオンはナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) であった。

セルロース再分散水溶液を、シートの仕上がり坪量が  $100 \text{ g/m}^2$  となるように計量して、ガラスシャーレ上に注ぎ、70 の熱風乾燥機で4時間乾燥させ、セルロースシートを得た。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

【0173】

<実施例10>

2.9 gの微細繊維状セルロース濃縮物Aに、55%のシュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液2.2 g、及びメチルエチルケトン (MEK) を添加し、微細繊維状セルロースの含有量が1.0質量%となるようにした。次いで、超音波ホモジナイザー (h i e l s c h e r 製、UP400S) で10分間処理し、微細繊維状セルロース再分散スラリーを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は203であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $\text{TBA}^+$ ) であった。

微細繊維状セルロース再分散スラリーを、シートの仕上がり坪量が  $100 \text{ g/m}^2$  となるように計量して、ガラスシャーレ上に注ぎ、50 の熱風乾燥機で2時間乾燥させ、微細繊維状セルロースシートを得た。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

【0174】

<実施例11>

55%のクエン酸三テトラブチルアンモニウム水溶液1.8 gをシュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例10と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-クエン酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は216であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $\text{TBA}^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

【0175】

<実施例12>

3.1 gの微細繊維状セルロース濃縮物Bを微細繊維状セルロース濃縮物Aの代わりに用い、シュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の添加量を1.1 gにした以外は実施例10と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は203であった。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $\text{TBA}^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

【0176】

<実施例13>

3.1 gの微細繊維状セルロース濃縮物Cを微細繊維状セルロース濃縮物Aの代わりに用い、シュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の添加量を1.2 gにした以外は実施例10と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は203であった。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $\text{TBA}^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

【0177】

<実施例14>

2.9 gの微細繊維状セルロース濃縮物Dを微細繊維状セルロース濃縮物Aの代わりに用い、シュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の添加量を0.2 gにした以外は実施

10

20

30

40

50

例 10 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム・シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は 203 であった。微細繊維状セルロースのカルボキシメチル基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

【0178】

< 比較例 1 >

5% の水酸化ナトリウム水溶液 3.4 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはナトリウムイオン ( $Na^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

10

【0179】

< 比較例 2 >

55% の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 2.0 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 1 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

20

【0180】

< 比較例 3 >

5% の水酸化ナトリウム水溶液 1.7 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 6 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはナトリウムイオン ( $Na^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

【0181】

< 比較例 4 >

5% の水酸化ナトリウム水溶液 1.9 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 7 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはナトリウムイオン ( $Na^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

30

【0182】

< 比較例 5 >

5% の水酸化ナトリウム水溶液 0.4 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 8 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのカルボキシメチル基の対イオンはナトリウムイオン ( $Na^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

40

【0183】

< 比較例 6 >

5% の水酸化ナトリウム水溶液 3.6 g をシュウ酸ナトリウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 9 と同様にして、セルロース再分散水溶液とセルロースシートを得た。セルロース再分散水溶液中には、アルミン酸イオンが形成されていた。セルロースのカルボキシメチル基の対イオンはナトリウムイオン ( $Na^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

【0184】

< 比較例 7 >

55% の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 2.0 g をシュウ酸二テトラブチルア

50



ンモニウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 10 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

【0185】

< 比較例 8 >

55%の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 1.0 g をシュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 12 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのリン酸基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

10

【0186】

< 比較例 9 >

55%の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 1.1 g をシュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 13 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

20

【0187】

< 比較例 10 >

55%の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 0.2 g をシュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 14 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロースシートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのカルボキシメチル基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) であった。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

30

【0188】

< 実施例 15 >

N-メチル-2-ピロリドン をメチルエチルケトンの代わりに用いた以外は実施例 10 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム-シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は 203 であった。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはテトラブチルアンモニウム ( $TBA^+$ ) であった。ポリフッ化ビニリデン (ソルベイ製、ソレフ 6020) の濃度が 2.0 質量%となるように、N-メチル-2-ピロリドンを添加し攪拌することで、ポリフッ化ビニリデン樹脂溶液を得た。微細繊維状セルロース再分散スラリーに、微細繊維状セルロース 10 質量部に対しポリフッ化ビニリデン樹脂が 90 質量部となるよう、ポリフッ化ビニリデン樹脂溶液を添加し、固形分濃度が 1.0 質量%となるようさらに N-メチル-2-ピロリドンを加えることで、樹脂含有微細繊維状セルロース分散液を得た。

40

樹脂含有微細繊維状セルロース分散液を、シートの仕上がり坪量が  $100\text{ g/m}^2$  となるように計量して、ガラスシャーレ上に注ぎ、100 の熱風乾燥機で 24 時間乾燥させ、微細繊維状セルロース含有樹脂シートを得た。得られたシートの黄色度 ( $YI$ ) を後述の方法で測定した。

【0189】

< 実施例 16 >

3.1 g の微細繊維状セルロース濃縮物 C を微細繊維状セルロース濃縮物 A の代わりに用い、シュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の添加量を 1.2 g にした以外は実施

50

例 15 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロース含有樹脂シートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミニウム・シュウ酸錯体のキレート化合物が形成されていた。このキレート化合物の分子量は 203 であった。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはテトラブチルアンモニウム (TBA<sup>+</sup>) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

#### 【0190】

##### < 比較例 11 >

55% の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 2.0 g をシュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 15 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロース含有樹脂シートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはテトラブチルアンモニウム (TBA<sup>+</sup>) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

10

#### 【0191】

##### < 比較例 12 >

55% の水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液 1.1 g をシュウ酸二テトラブチルアンモニウム水溶液の代わりに用いた以外は実施例 15 と同様にして、微細繊維状セルロース再分散スラリーと微細繊維状セルロース含有樹脂シートを得た。微細繊維状セルロース再分散スラリー中には、アルミン酸イオンが形成されていた。微細繊維状セルロースのカルボキシ基の対イオンはテトラブチルアンモニウム (TBA<sup>+</sup>) であった。得られたシートの黄色度 (YI) を後述の方法で測定した。

20

#### 【0192】

##### < 評価 >

##### 〔リン酸基量の測定〕

微細繊維状セルロースのリン酸基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液をイオン交換水で含有量が 0.2 質量% となるように希釈して作製した繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記繊維状セルロース含有スラリーに体積で 1/10 の強酸性イオン交換樹脂 (アンパーゼット 1024 ; オルガノ株式会社、コンディショング済) を加え、1 時間振とう処理を行った後、目開き 90 μm のメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

30

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を、30 秒に 1 回、50 μL ずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測することにより行った。リン酸基量 (強酸性基量) (mmol/g) は、計測結果のうち図 1 に示す第 1 領域に相当する領域において必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象スラリー中の固形分 (g) で除して算出した。なお、弱酸性基量 (mmol/g) は、計測結果のうち図 1 に示す第 2 領域に相当する領域において必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象スラリー中の固形分 (g) で除して算出した。

40

#### 【0193】

##### 〔カルボキシ基量及びカルボキシメチル基の測定〕

微細繊維状セルロースのカルボキシ基量及びカルボキシメチル基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液をイオン交換水で含有量が 0.2 質量% となるように希釈して作製した繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記繊維状セルロース含有スラリーに体積で 1/10 の強酸性イオン交換樹脂 (アンパーゼット 1024 ; オルガノ株式会社、コンディショング済) を加え、1 時間振とう処理を行った後、目開き 90 μm のメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

50

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の繊維状セルロース含有スラリーに、0.1 Nの水酸化ナトリウム水溶液を30秒に1回、50  $\mu$ Lずつ加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測することにより行った。カルボキシ基量及びカルボキシメチル基量 ( $\text{mmol/g}$ ) は、計測結果のうち図2に示す第1領域に相当する領域において必要としたアルカリ量 ( $\text{mmol}$ ) を、滴定対象スラリー中の固形分 ( $\text{g}$ ) で除して算出した。

【0194】

〔液状組成物のpHの測定〕

液状組成物のpHは、pHメータ（堀場製作所製、D-52）を用いて、液状組成物に含まれるセルロースの含有量が0.5質量%となるよう希釈して、測定した。ここで、セルロースの含有量とは、キレート化合物内で錯体を形成している金属イオンが、アニオン性セルロースに対イオンとしてイオン結合している状態のセルロースの質量である。

10

【0195】

〔シートの黄色度（YI）の測定〕

JIS K 7373に準拠し、Colour CUTE i（スガ試験機株式会社製）を用いて、対象となる微細繊維状セルロース含有シートの黄色度（YI）及び微細繊維状セルロース含有樹脂シートの黄色度（YI）を、測定した。

【0196】

【表 1】

実施例/比較例	セルロースの種類	セルロースのアニオン性基	多価金属イオンの種類	第2工程で添加する化合物	第2工程における分散対象溶媒	P/Q	キレート化合物分子量	液状組成物のpH	セルロースシートの黄色度YI		
実施例1	繊維状セルロース	リン酸基	アルミニウムイオン	シュウ酸ナトリウム	水	2.67	203	5.0	0.48		
実施例2				クエン酸ナトリウム		4.4	216	0.7			
実施例3				エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム		1.33	315	3.9	0.83		
実施例4				エチレンジアミン		2.67	147	9.6	2		
実施例5		非結晶性セルロース	亜リン酸基	亜鉛イオン		シュウ酸ナトリウム	2.67	245	5.2	0.42	
実施例6						カルボキシ基	2.67	203	4.9	2.88	
実施例7						カルボキシメチル基	1.33	203	4.9	0.65	
実施例8						カルボキシメチル基	1.33	203	4.8	0.67	
実施例9						リン酸基	1.33	203	5.2	0.36	
実施例10						リン酸基	2.67	203	8.8	2.27	
実施例11		繊維状セルロース	亜リン酸基	アルミニウムイオン		クエン酸三ナトリウム	MEK	1.33	216	8.6	2.52
実施例12						カルボキシ基		2.67	203	8.6	2.06
実施例13						カルボキシ基		1.33	203	8.6	2.18
実施例14						カルボキシメチル基		1.33	203	8.9	2.45
比較例1	リン酸基				-	-		10.4	3.63		
比較例2	リン酸基				-	-		11.4	>100		
比較例3	繊維状セルロース	亜リン酸基	アルミニウムイオン	水酸化ナトリウム	水	-	-	10.4	3.73		
比較例4				カルボキシ基		-	-	10.5	3.82		
比較例5				カルボキシメチル基		-	-	10.3	3.46		
比較例6				カルボキシメチル基		-	-	10.6	4.13		
比較例7	非結晶性セルロース	リン酸基	アルミニウムイオン	水酸化ナトリウム	MEK	-	-	12.5	68.7		
比較例8				カルボキシ基		-	-	12.3	65.3		
比較例9				カルボキシ基		-	-	12.4	>100		
比較例10				カルボキシメチル基		-	-	12.1	45.6		

10

20

30

40

【表 2】

	繊維状セルロースの アニオン性基	多価金属イオンの 種類	第2工程で添加する化合物	第2工程における 分散対象溶媒	複合対象樹脂	セルロースシート の黄色度YI
実施例15	リン酸基	アルミニウムイオン	シュウ酸 ニテトラブチルアンモニウム	NMP	ポリフッ化ビニリデン	2.1
実施例16	カルボキシ基					水酸化 テトラブチルアンモニウム
比較例11	リン酸基		>100			
比較例12	カルボキシ基		>100			

10

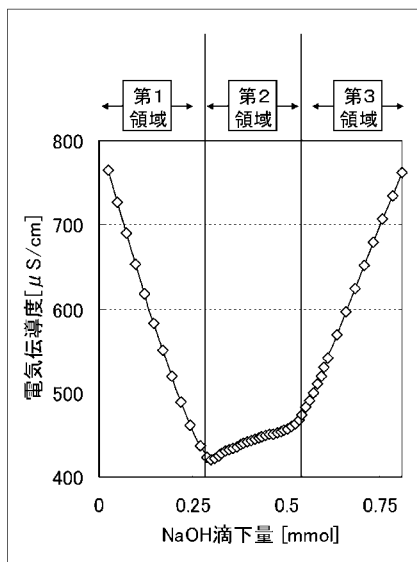
20

30

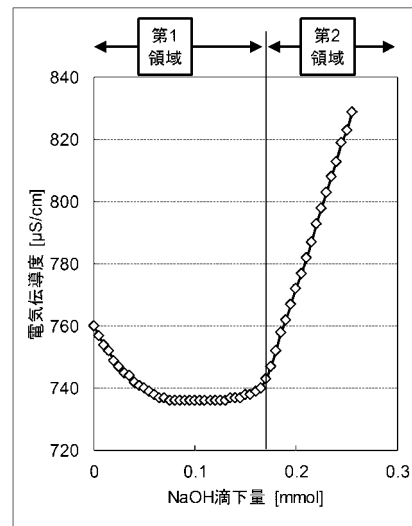
40

実施例で得られたシートは、黄色度が低かった。なお、実施例 15 及び 16 では、黄変しやすい樹脂として知られているポリフッ化ビニリデンを用いたが、黄色度が低い微細繊維状セルロース含有樹脂シートが得られた。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 8 J 3/21 (2006.01) C 0 8 J 3/21 C E P

Fターム(参考) 4J002 AA012 AA022 AB011 AB042 AB052 BD022 BD122 BE022 BF052 BG022  
CC032 CC182 CD002 CF002 CG002 CK022 CL002 CP032 EG056 EG057  
EG106 EG107 EN036 EN037 EN076 EN077 EN116 EN117 FA041 GC00  
GD00 GD05 GK01 GL00 GN00 GP00 GQ00 GQ01 HA03