

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6178603号  
(P6178603)

(45) 発行日 平成29年8月9日(2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月21日(2017.7.21)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 L 27/12 (2006.01)	C O 8 L 27/12
C O 8 B 11/06 (2006.01)	C O 8 B 11/06
C O 8 B 3/14 (2006.01)	C O 8 B 3/14
C O 8 L 1/02 (2006.01)	C O 8 L 1/02
C O 8 K 9/04 (2006.01)	C O 8 K 9/04

請求項の数 18 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-77592 (P2013-77592)	(73) 特許権者 596170170 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国、コネチカット州 068 56、ノーウォーク、ビーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 4 5
(22) 出願日 平成25年4月3日(2013.4.3)	
(65) 公開番号 特開2013-221152 (P2013-221152A)	
(43) 公開日 平成25年10月28日(2013.10.28)	
審査請求日 平成28年3月29日(2016.3.29)	
(31) 優先権主張番号 13/446,519	(74) 代理人 110001210 特許業務法人Y K I 国際特許事務所
(32) 優先日 平成24年4月13日(2012.4.13)	(72) 発明者 ブリン・メアリー・ドゥーリー カナダ国 オンタリオ州 エム5ティ ー 1 ビー7 トロント カー・ストリート 6-78
(33) 優先権主張国 米国 (US)	
早期審査対象出願	
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面官能化ナノ結晶セルロースを含む強化含フッ素ポリマー複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含フッ素ポリマーと、  
ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質で官能化されたフッ素官能基化ナノ結晶セルロースと

を含み、 $500\text{ psi}(35.1535\text{ kg/cm}^3) \sim 5000\text{ psi}(351.535\text{ kg/cm}^3)$  に及ぶ引張り強さを有する強化含フッ素ポリマー複合体であって、

前記フッ素化基質は、  
 $2\text{H}$ 、 $2\text{H}$ 、 $3\text{H}$ 、 $3\text{H}$ -ペルフルオロデカン酸であり、エステル結合により前記ナノ結晶セルロースと結合し、

又は、前記フッ素化基質は、  
ペルフルオロアルキルジメチルクロロシランであり、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合により前記ナノ結晶セルロースと結合する、強化含フッ素ポリマー複合体。

【請求項 2】

$500\text{ in}\cdot\text{lbf/in}^3(3445\text{ kNm/m}^3) \sim 10000\text{ in}\cdot\text{lbf/in}^3(68900\text{ kNm/m}^3)$  に及ぶ靱性を有する、請求項 1 に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

【請求項 3】

前記フッ素官能基化ナノ結晶セルロースは、 $5 \sim 90\%$  の % 表面官能化を有する、請求項 1 に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 4】

前記フッ素官能基化ナノ結晶セルロースは、結晶構造を有する棒様フッ素官能基化ナノ結晶セルロース（NCC）粒子を含む、請求項 1 に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 5】

前記フッ素官能基化NCC粒子は、20～3000nmの長さを有する、請求項 4 に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 6】

前記フッ素官能基化NCC粒子は、2～1000のアスペクト比（長さ：幅）を有する、請求項 4 に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 7】

フッ素官能基化NCC粒子は凝集しておらず、かつ前記含フッ素ポリマー複合体中に実質的に均一に分散している、請求項 4 に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 8】

前記フッ素官能基化ナノ結晶セルロースおよび前記含フッ素ポリマーは、固体-固体分散物を形成する、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 9】

前記フッ素官能基化ナノ結晶セルロースは、30%を超過しない量で存在する、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 10】

前記含フッ素ポリマーは、含フッ素プラスチック、フッ素樹脂、熱弾性体、含フッ素エラストマー、ポリペルフルオロエーテルエラストマー、ポリ（プロピレン-テトラフルオロエチレン）、ペルフルオロアルコキシポリマー樹脂、フッ素化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ素化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの三元重合体、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 11】

前記含フッ素ポリマーは、50～99.9重量%の量で存在している、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 12】

前記含フッ素ポリマーは、40～80重量%のフッ素含有量を有する、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 13】

さらに、含フッ素ポリマーの架橋剤を含む、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 14】

前記含フッ素ポリマーは架橋されている、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体。

## 【請求項 15】

請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の強化含フッ素ポリマー複合体と、溶媒と、を含む、含フッ素ポリマー複合体の懸濁液。

## 【請求項 16】

前記フッ素官能基化ナノ結晶セルロースは、結晶構造を有する棒様フッ素官能基化ナノ結晶セルロース（NCC）粒子を含む、請求項 15 に記載の懸濁液。

## 【請求項 17】

前記フッ素官能基化NCC粒子は、可溶化した含フッ素ポリマー中で実質的に均一に分散されている、請求項 16 に記載の懸濁液。

## 【請求項 18】

前記懸濁液は、1日を超える期間、実質的に均一に分散した状態で安定している、請求項 17 に記載の懸濁液。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本明細書は一般的に、ナノ結晶セルロースに関し、より具体的には、強化含フッ素ポリマー複合体を調製して、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質で官能化されたフッ素官能基化ナノ結晶セルロースをポリマーマトリックスへと組み込んで、複合材料におけるナノ結晶セルロース粒子と含フッ素ポリマーの間の接着を高める方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、ナノ結晶セルロース（NCC）に関する研究は、特にその再生可能性および持続可能性、ならびに強化材としてのその適用のため、ますます人気となっている。NCCは、セルロース繊維の無定形領域および準結晶領域を酵素加水分解または酸性加水分解のいずれかによって加水分解し、それを水に分散させることによってセルロースから生じることができる。結果として生じる結晶ナノ粒子は、ひとときわ優れて丈夫であり、それとともに軸方向のヤング率は、KEVLAR（登録商標）のヤング率と理論上類似しており、複合系においてナノ粒子を強化填材として使用するのに望ましくする。

10

## 【0003】

NCCは、填材に対する有効な代替物であり得るが、NCCの形態および結晶構造が保存されるような方法でNCC表面を化学的に官能化する難題が残っている。さらに、NCCは、水性媒体中で安定した懸濁液を形成するかもしれないが、非極性の溶媒またはポリマーにおいて容易に分散することがなおもできない。したがって、含フッ素ポリマー複合体における強化材としてうまく採用されるよう官能化したNCC表面を提供する必要がある。

20

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

含フッ素ポリマーと、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質で官能化されたフッ素官能基化ナノ結晶セルロースとを含む、強化含フッ素ポリマー複合体が提供される。

## 【0005】

含フッ素ポリマーと、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質で官能化されたフッ素官能基化ナノ結晶セルロースと、懸濁液を形成するための有効量の溶媒とを含む、含フッ素ポリマー複合体の懸濁液も提供される。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0006】

一般に、本明細書は、ナノ結晶セルロース（NCC）および、NCCが含フッ素ポリマーポリマー複合体のマトリックス内で分散可能であることができるよう、NCCを改質する方法に関する。本明細書は本明細書において説明される詳細な実施形態に限定されず、一部の成分および過程は本明細書に基づいて変更してもよい。本明細書において開示される範囲はすべて、別段の記載がない限り、すべての端点および中間値を含む。加えて、以下の通り定義されることになっているいくつかの用語に対して引用がなされてもよい。

40

## 【0007】

用語「フッ素官能基化する」は、例えば、フッ素化基質またはフッ素含有置換基をNCCの表面上へ付着させる過程を指す。

## 【0008】

用語「フッ素化基質」は、例えば、1つの試薬とフッ素化種との組み合わせから結果として生じる産物（例えば、シラン基質とフッ素化求電子剤との反応産物等）などのフッ素化物質を指す。

## 【0009】

用語「ナノ結晶セルロースの表面」は、例えば、NCCの外周領域（例えば、化学反応に関係するのに好適な部分を含有するNCCの外周領域）を指す。

50

## 【 0 0 1 0 】

用語「部分」および／または「部分」は、例えば、1つの分子の特定の官能基または官能部分（例えば、N C Cの表面上に密にぎっしり詰まったヒドロキシル部分など）を指す。

## 【 0 0 1 1 】

用語「表面改質剤」は、例えば、フッ素化基質などの、N C Cの表面上に付着するまたは付着した物質を指す。

## 【 0 0 1 2 】

用語「凝集していない」は、例えば、小さな凝集塊、ひと塊、または塊体を凝集または形成しない懸濁粒子の組み合わせを指す。

10

## 【 0 0 1 3 】

用語「フッ素化求電子剤」は、例えば、フッ素化したベンジル基、アルキル基、シラン基、アミン基、エーテル基、エステル基、およびこれらに類するものに共有結合した非金属性脱離基（例えば、ハロゲン、トシラート、メシラート、アルコキシド、ヒドロキシド、およびこれらに類するものなど）を含有する化学物質を指す。アルキルが完全にフッ素化したまたは部分的にフッ素化したフルオロカーボン鎖の例としては、二重結合もしくは三重結合などの不飽和結合を含有するもの、または鎖のフッ素化部分もしくは非フッ素化部分に沿った分岐鎖を含有するものが挙げられる。また、このようなフッ素化求電子剤は、例えば元素分析または赤外分光法またはエネルギー分散型X線分光法によってN C C表面官能化の程度を検出、測定、検討、または分析するための試薬として機能してもよい。

20

## 【 0 0 1 4 】

用語「穏和な条件」は、例えば、N C C粒子の劣化もしくは分解または官能化反応体および試薬の劣化を結果として生じないように穏やかである実験条件を指す。

## 【 0 0 1 5 】

用語「均一性」は、例えば、混合物とは対照的な化合物および元素の特徴的な特性を指す。用語は、互いにおいて均一に分散した2または3以上の化合物または元素から構成された混合物または溶液を説明するために使用してもよい。

## 【 0 0 1 6 】

用語「中程度に極性のある」は、例えば、非極性表面改質により結果として生じる官能化したN C Cの凝集が最小であるのに十分な極性を溶媒が維持しながら、それと同時に、親水性の非官能化N C Cが溶媒中に置かれる場合、N C Cが完全に溶解していないような溶媒の極性の程度を指す。

30

## 【 0 0 1 7 】

用語「極性の程度」は、例えば、誘電定数 $A_N$ 、 $A_N$ 、 $B$ 、 $B'$ 、 $B-2$ 、 $BCo$ 、 $B_{KT}$ 、 $Bpe$ 、 $Co$ 、 $Z$ 、 $K$ 、 $s$ 、 $DN$ 、 $SB$ 、 $SPP$ 、 $*$ 、およびこれらに類するものなどの溶媒極性尺度などの当該技術分野で公知の何らかの手段によって測定されてもよい溶媒の極性の量を指す。

## 【 0 0 1 8 】

用語「アルキル」は、パラフィン系炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、およびこれらに類するものを指す。また、これらの基は、一般式 $C_nH_{2n+1}$ によって表されてもよく、例えば、約2～約16の炭素原子、または約4～約12の炭素原子など、1～約20の炭素原子を含有する炭素鎖（その異性体形態、その混合物、およびそれらに類するものを含む。）を有してもよい。アルキル鎖は、鎖の主要部分から伸長するフッ素化または非フッ素化分岐鎖も含有してもよい。

40

## 【 0 0 1 9 】

用語「アルコキシ」は、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、イソプロポキシ、イソブトキシ、およびこれらに類するもののアルキル基、ならびに一般式 $R-O$ （式中、 $R$ は例えば、約2～約16の炭素原子、または約4～約12の炭素原子など、1～約20の炭素原子の炭素鎖（その異性体、その混合物、およびそれらに類するものを

50

含む。)であってもよい。)によって表される酸素原子に対する単結合を有するアルキル基を指す。

【0020】

用語「有機溶媒」は、例えば、酢酸、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、四塩化炭素、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジグリム、グリム(DME)、ジメチルエーテル、DMF、DMSO、ジオキサン、エタノール、酢酸エチル、エチレングリコール、グリセリン、ヘプタン、HMPA、HMP、ヘキサン、メタノール、メチルト-ブチルエーテル、塩化メチレン、ニトロメタン、ペンタン、石油エーテル、1-プロパノール、2-プロパノール、ピリジン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、トリエチルアミン、水、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、これらの混合物、およびそれらに類するものを指す。

10

【0021】

用語「塩基」は、例えば、炭酸塩塩基、有機アミン塩基、および無機水酸化物塩基を指す。好適な炭酸塩塩基には、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸セシウム、およびこれらに類するものが含まれる。好適な有機アミン塩基には、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、およびアニリンなどの第一級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジフェニルアミンなどの第二級アミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(DBU)、1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン(Proton Sponge(登録商標))などの第三級アミン、ならびにイミダゾール、ピリジン、およびキノリンなどの第三級芳香族アミンが含まれる。好適な無機水素化物塩基には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化第一鉄、水酸化鉄(II)、水酸化第二鉄、水酸化鉄(III)、水酸化亜鉛、水酸化リチウム、これらの混合物、およびそれらに類するものが含まれる。

20

【0022】

用語「無定形領域」は、例えば、分子格子構造を有さないことまたは不規則なもしくは十分に定義されていない結晶構造を有することを特徴とし、結果的に酸の攻撃に対する弱い耐性を生じる、例えばセルロース繊維などの材料の領域を指す。

30

【0023】

用語「準結晶領域」は、例えば、部分的に無定形かつ部分的に結晶性である構造を有するが完全に一方または他方であるわけではない構造を有することを特徴とし、結果的に材料の無定形領域と比較して酸の攻撃に対するわずかに強い耐性を生じる、例えばセルロース繊維などの材料の領域を指す。

【0024】

用語「結晶領域」は、例えば、酸の攻撃に対する強い耐性を結果的に生じる粒子の規則正しい規則的な配置を備えた固体特徴を有する、例えばセルロース繊維などの材料の領域を指す。

40

【0025】

用語「溶媒交換」は、例えば、溶質が第一の溶媒から取り出された後に、第二の溶媒の中に置かれる過程を指す。

【0026】

用語「水性NCC分散物」は、例えば、水マトリックス中に均一に分布したNCCからなる2相系を指す。

【0027】

用語「強化含フッ素ポリマー複合体」は、例えば、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質で官能化されたある量のフッ素官能基化NCCを有する含フッ素ポリマー複合体、および/または、ナノ結晶セルロースの外周のみが、例えばフッ素官能基化NCCを有さ

50

ない対照含フッ素ポリマー複合体と比べて高い引張り応力もしくは引張り強さなどの高い機械的強度および特性を提供するフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースを指す。

#### 【0028】

（官能化ナノ結晶セルロースの形成）

実施形態においては、NCCは、セルロース繊維から得ることができる。これらのセルロース繊維は、無定形領域もしくは準結晶領域および結晶領域の2つの異なる領域を有することを特徴とする。一実施形態においては、NCCは、セルロース繊維の結晶領域と比較して酸の攻撃に対する弱い耐性を有するセルロース繊維の無定形領域もしくは不規則な準結晶領域の酸加水分解を通じて調製することができる。加水分解反応の間、セルロース繊維の無定形領域もしくは不規則な準結晶領域は加水分解され、結果的にこの欠陥での微小繊維の除去を生じる。結果的に、棒形状または針形状を有するNCC粒子が製造される。

10

#### 【0029】

新たに形成されたNCC粒子は、軸方向の強いヤング率を有して例外的に丈夫であってもよく、無定形領域もしくは不規則な準結晶領域が存在しないことを除き、元のセルロース繊維と類似の形態および結晶化度を有してもよい。例えば、NCC粒子は、約100～約170 GPa、具体的には約105～約143 GPa、またはより具体的には約110～約130 GPaのヤング率を有してもよい。NCC粒子は、約25～約3000 nm、具体的には約35～約1000 nm、またはより具体的には約50～約700 nmの長さも有してもよい。加えて、さらに、NCC粒子の幅は約80 nm未満、具体的には約60 nm未満、またはより具体的には約45 nm未満の幅を有してもよい。別の実施形態においては、NCC粒子は、約2～約1000、具体的には約3～約500、またはより具体的には約5～約350のアスペクト比（長さ：幅）を有してもよい。

20

#### 【0030】

別の実施形態においては、NCCは、ヒドロキシル基が密にぎっしり詰まった表面を有してもよく、ヒドロキシル基の一部は、酸分解法のために硫酸エステルに変換されてもよい。なおも別の実施形態においては、NCC表面はまた、カルボン酸化してもよい。これらのヒドロキシル基の存在によって、その表面上で化学的改質を実施することができる。したがって、一実施形態においては、セルロースを強化材料として使用する場合、強いNCC核の完全性が維持されるようにNCCの表面をただ官能化することが緊要である。

30

#### 【0031】

エネルギー分散型X線分光法（EDS）による粒子の元素分布の分析を使用して、フッ素原子が粒子の外部表面上にしか存在しないことを確認してもよい。官能化した粒子の構造は、粒子の大きさを分析して官能化の前および後の粒子の大きさを比較することができる何らかの技術によって確認することもできる。NCC粒子の大きさを決定するのに通常使用される技術は、走査型電子顕微鏡法（SEM）、透過型電子顕微鏡法（TEM）、および/または原子間力顕微鏡法（AFM）である。広角X線回折法（WAXD）は、結晶化度の程度を決定するために使用される。粒子の大きさおよび結晶化度は、官能化の前および後ではほぼ10%以内であるべきである。

40

#### 【0032】

実施形態においては、フッ素官能基化は、NCC粒子に強度を与える原因となるこの材料の結晶の性質を損なうことなく、帯電した硫酸エステルと水素結合により押しやられる粉碎された凝集物とを除去することによって、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたフッ素官能基化NCC、および/または所望の場合、ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースを形成してもよい。

#### 【0033】

50

他の実施形態においては、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたフッ素官能基化NCC、および/または所望の場合、ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースを形成するために、セルロースは、不均一条件を使用することによって官能化のために調製されることができる。不均一条件下で、フッ素官能基化NCCは不溶性のままであり、フッ素官能基化NCC粒子の大きさの減少は観察されない。さらに、部分的に官能化した何らかのセルロース鎖は、それらが十分に可溶性になるとすぐに、フッ素官能基化NCCの結晶面から反応媒体中に偏析される。別の実施形態においては、表面官能化のために採用される条件はまた、NCCの表面から硫酸エステルを開裂して表面電荷を除去し、それにより結果的にNCC-含フッ素ポリマーの親和性の亢進を生じてよい。しかしながら、なおも別の実施形態においては、フッ素官能基が硫酸塩を越えて及んで周囲の媒体を電荷から遮蔽するので、硫酸エステルは必ずしも除去する必要はない。

10

#### 【0034】

NCCの表面単独改質などの改質は、例えばエステル化、アセチル化、シリル化、表面上でポリマーをグラフトすること、およびフッ素、シラン、もしくはフッ素化基質による官能化、ならびにこれらに類するものを含む、種々の方法によって実施されてもよい。一実施形態によると、NCC表面は、何らかの好適な種類のフッ素化求電子剤を使用してフッ素官能基化することができる。実施形態においては、フッ素化求電子剤は、約20～約80重量%、具体的には約30～約70重量%、またはより具体的には約40～約60重量%の範囲のフッ素含有量を有してもよい。

20

#### 【0035】

実施形態においては、グラフト重合技術による（表面単独改質などの）改質は、NCC粒子の円筒状粒子形状を保存する。加えて、NCC粒子表面にグラフトされたポリマーの分子量は、約100,000原子質量単位を超過すべきではなく、かつ約3の因子を超えてNCC粒子のアスペクト比を低下させるべきではない。

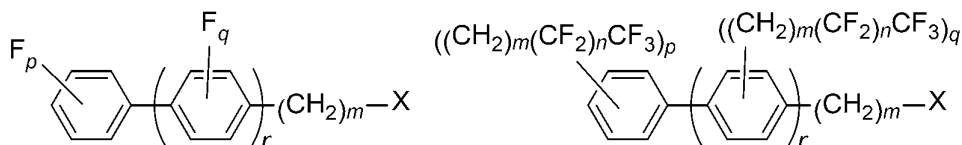
#### 【0036】

実施形態においては、NCC表面は、少なくとも1つのフッ素化求電子剤をNCC粒子の表面に付着させることによって改質してもよい。一実施形態においては、フッ素化求電子剤は、少なくとも1つのNCCの表面上の硫酸エステル基を超えて及んでもよい。他の実施形態においては、例えば表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースなどのフッ素官能基化NCCには、少なくとも1つのフッ素化求電子剤に加えて少なくとも1つのNCC粒子を含んでもよい。フッ素官能基化のためのフッ素化求電子剤に関する例証となる例としては、式(1)～(3)

30

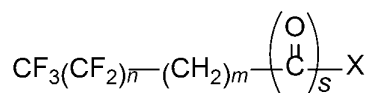
## 【化 1】

(1)

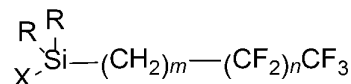


10

(2)



(3)



20

(式中、(1)はフルオロベンジル求電子剤であり、(2)はフルオロアルキル求電子剤であり、(3)はフルオロシリル求電子剤であり、「X」は例えばトシラート、メシラート、塩素、臭素、ヨウ素、アルコキシド、水酸化物、またはこれらに類するものによって表されてもよく、「R」は例えばアルキル基、アルコキシ基、またはこれらに類するものによって表されてもよく、かつ繰返し単位「n」は1～約10、または約2～約8など、0～約11であってもよく、かつ繰返し単位「m」は1～約5、または約2～約4など、0～約6であってもよく、かつ繰返し単位「r」は1～約4など、0～約5であってもよく、かつ繰返し単位「p」は1～約4など、0～約5であってもよく、かつ繰返し単位「q」は1～3など、0～約4であってもよく、かつ繰返し単位「s」は0または1であってもよい。)によって表されるフッ素化求電子剤が挙げられ得る。

30

## 【0037】

完全にフッ素化したまたは部分的にフッ素化した脂肪族フルオロカーボン鎖の例としては、二重結合もしくは三重結合などの不飽和結合を含有するもの、または鎖のフッ素化部分もしくは非フッ素化部分に沿った分岐鎖を含有するものが挙げられる。

## 【0038】

他の実施形態においては、表面改質は、NCC表面上でヒドロキシル基と反応する場合に部位特異的である求電子剤を包含してもよい。例えば、このような求電子剤は、例えば RfX (式中、「X」はハロゲン、トシラート、メシラート、アルコキシド、水酸化物、またはこれらに類するものを含んでもよい脱離基であり、かつ「Rf」はフッ素化したベンジル基、アルキル基、シラン基、アミン基、エーテル基、エステル基、およびこれらに類するものを含有してもよい。)などの一般式によって表されてもよい。

40

## 【0039】

加えて、実施形態においては、フッ素化求電子剤による表面官能化は、表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースであってもよいフッ素官能基化NCCの大きさを約5%～約10%を超えて低下させることのない様式で実施されてもよい(ここで、表面グルコース部分のかなりの程度の可溶化および加水分解が予想されるべきである。)。実施形態においては、表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースであってもよいフッ素官能基化NCC

50



C粒子は、約35～約1000nm、または約50～約700nmなど、約20～約3000nmの長さを有してもよい。加えて、さらに、表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースであってもよいフッ素官能基化NCC粒子の幅は約50nm未満、または約35nm未満など、約70nm未満の幅を有してもよい。別の実施形態においては、表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースであってもよいフッ素官能基化NCC粒子は、約2～約1000、具体的には約3～約500、またはより具体的には約5～約350のアスペクト比（長さ：幅）を有してもよい。

#### 【0040】

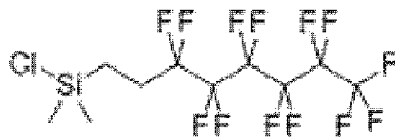
さらに、実施形態においては、フッ素化求電子剤におけるフッ素の量は、例えば約10～約90重量%、具体的には約20～約80重量%であることができる。NCC粒子の表面へのフッ素化求電子剤の付加は結果的に、粒子の低い表面自由エネルギーおよび、含フッ素ポリマー-NCC複合体におけるNCC粒子の高い分散を生じる。

#### 【0041】

（ナノ結晶セルロース表面のフッ素官能基化）

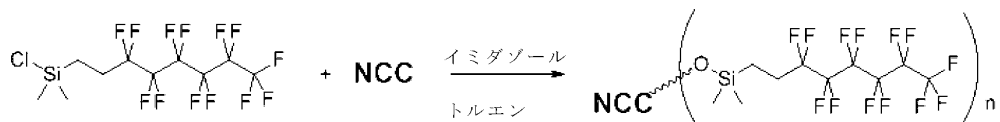
実施形態においては、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたフッ素官能基化NCC、および/または所望の場合、ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースを形成するようNCC表面をフッ素官能基化するために、以下の式

#### 【化2】



の表面改質剤などの表面開始剤を使用してもよい。例えば、先の式の表面改質剤は、イミダゾールなどのアミン塩基およびトルエン液の存在下でNCC表面をフッ素官能基化してもよい。フルオロシラン表面単独フッ素官能基化NCCであってもよい、結果として生じるフルオロシランフッ素官能基化NCCはしたがって、上記表面改質剤ペルフルオロアルキル（クロロジメチルシラン）が共有結合したNCCを含有してもよい。NCC表面のフッ素官能基化は、以下の反応式（式中、「n」は、表面

#### 【化3】



の約5%～約90%、具体的には約15%～約75%、またはより具体的には約25%～約50%の適用範囲であってもよい。）によって例示されてもよい。

#### 【0042】

別の実施形態においては、NCC表面のフッ素官能基化は、炭水化物保護基化学反応を使用して不均一条件下で実施してもよい。例えば、一実施形態においては、フッ素官能基化は、過剰量の表面改質剤を有する有機溶媒中にNCCの粒子を分散させることによって、容器中で実施してもよい。例えば、フッ素官能基化は、NCCの表面ヒドロキシル基すべてを反応させるのに必要であろう表面改質剤の量の少なくとも2倍、またはNCCの表面ヒドロキシル基すべてを反応させるのに必要であろう表面改質剤の量の少なくとも2倍から、NCCの表面ヒドロキシル基すべてを反応させるのに必要であろう表面改質剤の量の約10倍など、NCCの表面ヒドロキシル基すべてを反応させるのに必要であろう表面

改質剤の量の少なくとも 1.5 倍を有する有機溶媒中に NCC の粒子を分散させることによって実施してもよい。有機溶媒は、NCC の粒子を溶解することなく NCC の粒子の凝集を最少化するよう中程度の極性があってもよい。また、有機溶媒は、水性 NCC 分散物から始まる溶媒交換によって導入されてもよい。また、溶媒は水であってもよい。加えて、NCC 粒子の表面をフッ素官能基化すること、およびナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたフッ素官能基化 NCC、および/または所望の場合、ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースを形成することを援助するために、NCC の粒子および表面改質剤を含有する有機溶媒に塩基を添加してもよい。

10

#### 【0043】

所望のレベルの表面官能化を達成すると、フッ素官能基化 NCC 粒子を洗浄して反応副産物および未反応試薬を除去するために、遠心分離 - 再分散の繰返し周期によって、NCC 粒子を単離して有機溶媒から取り出してもよい。フッ素官能基化 NCC 粒子はその後、反応溶媒の除去によって単離し、必要な場合、すりつぶしまたはソックスレー抽出などの抽出によって精製してもよい。いずれの残留性の反応体、試薬、および反応副産物も沈殿および除去した後、フッ素官能基化 NCC 粒子の特性を、先に説明した EDS、SEM、TEM、AFM、および WAXD などの技術を使用して測定してもよい。

#### 【0044】

実施形態においては、NCC 表面をフッ素官能基化する場合、この NCC 結晶構造は崩壊していなくてもよく、その形状は保存されている。ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたこのようなフッ素官能基化 NCC は、例えば、ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースであってもよく、例えば、棒様結晶ナノ粒子または針様結晶ナノ粒子を含む特有の形状を有してもよい。さらに、フッ素官能基化 NCC 粒子は、約 5 ~ 約 90 %、具体的には約 15 ~ 約 75 %、およびより具体的には約 25 ~ 約 50 % の % 表面官能化を有してもよい。

20

#### 【0045】

実施形態においては、平均シリル化度を、例えば誘導結合プラズマ分光測定法などの公知の手段によって決定してもよい。さらに、フッ素官能基化 NCC 粒子の熱特性は、当技術分野で公知の何らかの手段、例えば、熱重量分析および示差走査熱量計によって決定してもよい。

30

#### 【0046】

（フッ素官能基化ナノ結晶セルロースの適用）

実施形態においては、強化含フッ素ポリマー複合体を形成するために、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたフッ素官能基化 NCC 粒子、および/またはナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースを、種々のポリマー複合体に組み込んでよい。例えば、一実施形態においては、このようなフッ素官能基化 NCC 粒子は、強化含フッ素ポリマー複合体を形成する含フッ素ポリマー中に分散してもよい。例えば、フッ素官能基化 NCC 粒子は、約 0.2 ~ 約 20 重量%、または約 0.5 ~ 約 15 重量%など、約 0.1 ~ 約 50 重量%の量で含フッ素ポリマー中に分散することができる。NCC を含有するナノ複合体材料は、高い引張り強さおよび/または例えば万能 Instron 試験機（Instron、Norwood、Massachusetts）を使用して決定される % 終局ひずみを含む改良した機械的特性を有することができる。

40

#### 【0047】

含フッ素ポリマーの例証となる例としては、例えば、含フッ素プラスチック、フッ素樹脂、熱弾性体、含フッ素エラストマー、ポリペルフルオロエーテルエラストマー、ポリ（

50

プロピレン - テトラフルオロエチレン)、ペルフルオロアルキオキシポリマー樹脂、ペルフルオロアルコキシポリマー樹脂、フッ素化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ素化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの三元重合体、これらの混合物、ならびにそれらに類するものが挙げられ得る。

#### 【0048】

市販の含フッ素エラストマーには、例えば、VITON(登録商標)A(ヘキサフルオロプロピレン(HEP)とフッ素化ビニリデン(VDFまたはVF2)の共重合体)、VITON(登録商標)B(テトラフルオロエチレン(TFE)とフッ素化ビニリデン(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)の三元重合体)、VITON(登録商標)GF(TFEとVF2とHFPの三元重合体)、ならびにVITON(登録商標)E、VITON(登録商標)E-60C、VITON(登録商標)E430、VITON(登録商標)910、VITON(登録商標)GH、およびVITON(登録商標)GFを含むことができる。VITON(登録商標)の名称は、E. I. Du Pont de Nemours社(Wilmington, DE)の商標であり、本明細書においては「VITON」とも呼ばれる。他の市販の含フッ素エラストマーには、例えばDYNEON(商標)含フッ素エラストマー、AFLAS(登録商標)含フッ素エラストマー(例えば、ポリ(プロピレン - テトラフルオロエチレン))、およびFLUOREL(登録商標)含フッ素エラストマー(例えば、FLUOREL(登録商標)II(例えば、LII900)(ポリ(プロピレン - テトラフルオロエチレン - フッ素化ビニリデン)の1つ)、FLUOREL(登録商標)2170、FLUOREL(登録商標)2174、FLUOREL(登録商標)2176、FLUOREL(登録商標)2177、および/またはFLUOREL(登録商標)LVS76)を含む、3M社(St. Paul, Minnesota)から入手可能なものを含むことができる。追加的な市販の含フッ素エラストマー材料には、Solvay Solexis(West Deptford, NJ)から入手可能なFOR(登録商標)-60KIR、FOR(登録商標)-LHF、FOR(登録商標)-NM、FOR(登録商標)-THF、FOR(登録商標)-TFS、FOR(登録商標)-TH、およびFOR(登録商標)-TN505として同定される「テクノフロン」を含むことができる。含フッ素ポリマーの量は、例えば、約50~約99.9重量%、具体的には約80~約99.8重量%、またはより具体的には約85~約99重量%であってもよい。

#### 【0049】

実施形態においては、ポリマーマトリックスには、比較的柔軟でありかつ弾性特性を示すエラストマーを形成するようもたらされる硬化剤(本明細書においては架橋剤または架橋剤とも呼ばれる。)で架橋結合したポリマーを含むことができる。例えば、ポリマーマトリックスがフッ素化ビニリデン含有含フッ素エラストマーを使用する場合、硬化剤には、ビスフェノール化合物、ジアミノ化合物、アミノフェノール化合物、アミノ - シロキサン化合物、アミノ - シラン、および/またはフェノール - シラン化合物を含むことができる。例示的なビスフェノール架橋剤は、E. I. du Pont de Nemours社から入手可能なVITON(登録商標)Curative No. 50(VC-50)であることができる。VC-50は、溶媒懸濁液中で可溶性であることができ、例えばVITON(登録商標)-GF(E. I. du Pont de Nemours社)との架橋結合のための反応部位で容易に利用可能であることができる。

#### 【0050】

別の実施形態においては、含フッ素ポリマー中でのフッ素官能基化NCCの分散物は、例えば、噴霧、流動、浸漬、もしくはこれらに類する他の方法によることを含むいくつかの方法で塗装されてもよく、または薄膜を製造するために基材上へ流涎して硬化させてもよい。また、フッ素官能基化NCCが含フッ素ポリマー複合体に組み込まれた薄膜は、例えば溶液を基にした柄出し技術および析出技術、ならびに化合技術を含む他の公知の手段によって生じてもよい。溶液を基にした技術には、例えば、回転塗布、溶液流涎、浸漬塗装、流し塗り、塗装、刷毛塗り、ローラー塗装、パッド印刷、孔版/スクリーン印刷、フ

レキソ印刷、グラビア、オフセット印刷、インクジェット印刷、マイクロコンタクトプリント法およびこれらに類するもの、またはこれらの過程の組み合わせを含んでもよい。例えば、ギャップ印刷を使用してベルトまたはプレートなどの平らな基材を塗装することができるのに対し、流し塗里を使用して、ドラム基材またはロール基材などの円筒状の基材を塗装することができる。塗装技術、押出成形技術、および/または鋳造技術を含む種々の層形成技術を適用して、ナノ複合体材料を形成することができる。加えて、化合技術は、例えば圧延機技術、内部バッチ混合技術、または押出成形機技術を含む従来の機械的混合によって実施してもよい。

#### 【0051】

複合体分散物の適用後に、例えば、蒸着、照射、乾燥、焼入れ、および/または肥厚化過程を含む硬化過程を実施することができる。硬化過程は、使用するポリマー（複数可）および硬化剤（複数可）によって決定することができる。例示的な実施形態においては、ナノ複合体材料を形成するための硬化過程には、例えば、段階的な硬化過程を含むことができる。

#### 【0052】

実施形態においては、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたフッ素官能基化NCC粒子、および/または、ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースの所望の濃度は、複合体へと分散して混合（または化合）してもよく、ここで、フッ素官能基化NCC粒子は、実質的に凝集しておらず、または凝集しておらず（例えば、フッ素官能基化NCC粒子の5重量%未満が凝集しており、またはフッ素官能基化NCC粒子の1重量%未満が凝集しており、またはフッ素官能基化NCC粒子はいずれも凝集していない。）、複合体中に実質的に均一に分散している。例えば、実施形態においては、フッ素官能基化NCC粒子の（1Lあたり、または1mLあたりなど、単位容積あたりの）濃度は、複合体全体におけるフッ素官能基化NCC粒子の平均濃度の $\pm 3\%$ 以内であってもよく、またはフッ素官能基化NCC粒子の（1Lあたり、または1mLあたりなど、単位容積あたりの）濃度は、複合体全体におけるフッ素官能基化NCC粒子の平均濃度の $\pm 1\%$ 以内であってもよく、またはフッ素官能基化NCC粒子の（1Lあたり、または1mLあたりなど、単位容積あたりの）濃度は、複合体全体中いたるところで一定であってもよい。

#### 【0053】

実施形態においては、ナノ結晶セルロースの外周がフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化されたフッ素官能基化NCC粒子、および/または、ナノ結晶セルロースの外周のみがフッ素化基質（例えば、フッ素化基、フッ素化種、および/またはフッ素化分子）で官能化された表面単独フッ素官能基化ナノ結晶セルロースを含フッ素ポリマーと組み合わせて、含フッ素ポリマー複合体のマスタバッチを形成してもよい。例えば、マスタバッチは、含フッ素ポリマー中に分散したフッ素官能基化NCC粒子を含んでもよく、1つの相がコロイド状の大きさの範囲などにおいて（例えば、1ナノメートルと1ミクロンの間の範囲において）細かく分割され、バルクの物質中いたるところに分布しているフッ素官能基化NCC粒子である2相系など、固体-固体分散物を結果として生じてもよく、フッ素官能基化NCC粒子は、分散した相または内部相であってもよく、含フッ素ポリマー（純粋な含フッ素ポリマーまたは1もしくは2以上の含フッ素ポリマーの配合物であってもよい）は連続相であってもよい。実施形態においては、マスタバッチ（および/または最終的な含フッ素ポリマー複合体）におけるフッ素官能基化NCC粒子の重量% + 含フッ素ポリマーの重量%は100%に等しい。

#### 【0054】

例えば、本明細書の方法には、含フッ素ポリマー複合体のあらかじめ調製したマスタバッチの使用に続いて、フッ素官能基化NCC粒子の濃度を降下過程によってあらかじめ

10

20

30

40

50

決めておいたレベルまで低下させることを含んでもよく、ここで、マスターバッチは、マスターバッチを形成するために採用されたのと同じ含フッ素ポリマー（または含フッ素ポリマーの配合物）であってもなくてもよい純粋な含フッ素ポリマーおよび、おそらくはカップリング剤または本明細書において説明されている他の任意の成分と化合し、結果的に、フッ素官能基化NCC粒子が含フッ素ポリマーマトリックス中で実質的に凝集しておらずかつ実質的に均一に分散している化合した含フッ素ポリマー複合体を生じる。

#### 【0055】

実施形態においては、本明細書において説明される任意の成分をマスターバッチに添加してもよく、または含フッ素ポリマー複合体のマスターバッチの形成後に添加してもよい。

10

#### 【0056】

他の実施形態においては、含フッ素ポリマー複合体は、懸濁液を形成するのに有効な溶媒中に分散してもよい。有効な溶媒には、水性溶媒および有機溶媒が含まれてもよい。例示的な懸濁液には、実質的に凝集していないまたは凝集していない（例えば、フッ素官能基化NCC粒子の5重量%未満が凝集しており、またはフッ素官能基化NCC粒子の1重量%未満が凝集しており、またはフッ素官能基化NCC粒子はいずれも凝集していない）。フッ素官能基化NCC粒子の実質的に均一に分散した懸濁液で可溶化した含フッ素ポリマーを含んでもよい。例えば、実施形態においては、フッ素官能基化NCC粒子の（1Lあたり、または1mLあたりなど、単位容積あたりの）濃度は、懸濁液全体におけるフッ素官能基化NCC粒子の平均濃度の $\pm 3\%$ 以内であってもよく、またはフッ素官能基化NCC粒子の（1Lあたり、または1mLあたりなど、単位容積あたりの）濃度は、懸濁液全体におけるフッ素官能基化NCC粒子の平均濃度の $\pm 1\%$ 以内であってもよく、またはフッ素官能基化NCC粒子の（1Lあたり、または1mLあたりなど、単位容積あたりの）濃度は、懸濁液全体中いたるところで一定であってもよい。実施形態においては、懸濁液は、懸濁液を分散させるのを援助するために、公知の方法によって超音波処理または均一化してもよい。実施形態においては、懸濁液は、1時間を超える期間、または1週間を超えるかもしくは1か月間を超える期間など、1日を超える期間、実質的に均一に分散した状態で比較的安定であってもよい。

20

#### 【0057】

実施形態においては、有効な溶媒中に分散した含フッ素ポリマー複合体の懸濁液の安定性は、他の含フッ素ポリマー懸濁液と比較して高い。懸濁液の安定性とは、フッ素官能基化NCC粒子が溶媒中に懸濁したままでありかつ容器の底に沈殿していないままである傾向である。実施形態においては、基材を塗装するためにフッ素官能基化NCC粒子と含フッ素ポリマーとの懸濁液を使用して、表面に均一な塗装を生じてもよい。本明細書の結果のフッ素官能基化NCC粒子を使用した均一な塗装は、凝集しておりかつ均一に分散していない粒子を含有する塗装と比較して、塗装の機械的強度の低下ならびに塗装の熱伝導性および電気伝導性の低下を回避する。

30

#### 【0058】

本明細書の実施形態においては、含フッ素ポリマー複合体中のフッ素含有量は、例えば約30～約90重量%、具体的には約40～約80重量%の量であってもよい。加えて、実施形態の含フッ素ポリマー複合体は、約300psi～約10000psi、もしくは約500psi～約5000psi、もしくは約700psi～約4000psiに及ぶ引張り強さ、または約500フィート重量ポンド/立方インチ～約10000フィート重量ポンド/立方インチ、もしくは約1000フィート重量ポンド/立方インチ～約8000フィート重量ポンド/立方インチ、もしくは約1200フィート重量ポンド/立方インチ～約6000フィート重量ポンド/立方インチに及ぶ靱性を有してもよい。

40

#### 【0059】

（フッ素官能基化ナノ結晶セルロースの特徴づけ）

本明細書の実施形態においては、フッ素官能基化NCC粒子は、いくつかの方法で特徴づけてもよい。例えば、エネルギー分散型X線分光法（EDS）を使用して、局所的化学

50

組成の分析を実施することができる。バルクの化学組成は、元素分析（E A）によって決定することができる。官能化した粒子の詳細なナノ結晶構造（形状、大きさ、アスペクト比）は、種々の顕微鏡技術、例えば、走査型電子顕微鏡法（S E M）、透過型電子顕微鏡法（T E M）、および原子間力顕微鏡法（A F M）に依って検討することができる。広角X線回折法（W A X D）は、結晶化度の程度を決定するために使用することができる。フーリエ変換赤外（F T - I R）分光法およびラマン分光法は、振動様式および粒子上に存在する官能基を研究するために使用することができる。動的光散乱（D L S）は、粒子の大きさを決定するために使用することができる。電位測定は、表面の電荷および密度を決定するために使用することができる。熱重量分析（T G A）および示差走査熱量計（D S C）は、粒子の熱容量および熱安定性の变化を理解するために採用することができる。

10

#### 【0060】

例えば、含フッ素ポリマー複合体材料の特性は、フッ素官能基化N C Cとの真の統合性を保証するために検討してもよい。研究手順には、例えば、走査分析技術および機械的分析技術の使用を含んでもよい。一実施形態においては、これには、例えば、示差走査熱量計および動的機械的分析を含んでもよい。また、A F M、S E M、T E Mなどの顕微鏡技術は、複合体の分散および薄膜の質を評価するために使用することができる。

#### 【0061】

含フッ素ポリマー複合体は、種々の光学特性を呈してもよい。加えて、実施形態の含フッ素ポリマー複合体は、高い分散安定性も呈する。含フッ素ポリマー複合体のこのような分散安定性は、温度変化によって特徴づけられてもよい。含フッ素ポリマー複合体の安定性は、高温への曝露の前および後に先に説明された顕微鏡画像撮影技術を使用して評価することができる。

20

#### 【0062】

本明細書の一実施形態によると、前記含フッ素ポリマー複合体中に分散したN C Cの均一性は決定されてもよい。一実施形態においては、含フッ素ポリマー複合体中のN C C分散の均一性は、例えば、A F M技術、S E M技術、T E M技術、およびE D S技術を含む顕微鏡画像撮影技術を使用することによって可視化してもよい。加えて、N C C含フッ素ポリマー複合体の表面自由エネルギーは、例えば、ルイス酸 - 塩基法を使用することによって、F i b r o D A T 1 1 0 0機器（F i b r o S y s t e m s A B , S w e d e n）を使用した接触角測定の結果から算出してもよい。

30

#### 【0063】

本明細書は、上記の問題の一部または全部を対応しており、例えばフッ素化炭化水素およびフッ素化アルキルシランを含むC H F系含フッ素ポリマーに最良に接着して、結果的にこのマトリックス内の強化セルロースのフロキュレートしていない分散を可能にするポリマー / 充填材相互作用の強度の増大を生じることが公知の官能基を使用したN C C表面の官能化に関する説明も提供する。

#### 【0064】

実施形態における表面処理したN C C生体複合体は、純粋な含フッ素ポリマーよりも優れた機械的特性を有してもよく、含フッ素ポリマーマトリックス中でフロキュレートしていない安定した分散物を形成してもよく、およびN C C表面の表面自由エネルギーを低下させてもよい。一般に、フッ素含有基の組み込みは、熱安定性を犠牲にすることなく可溶性を改良し、低い誘電定数および低い水吸収を有する材料を生じる。加えて、フッ素化には、特に低エネルギーの表面を結果的に生じる疎水性および疎油基の両特性も含む。したがって、本明細書の実施形態は、機械的頑健性を改良し、環境の影響を低下させ、かつ強靱な結晶セルロース充填材と含フッ素ポリマーマトリックスの間の強力な分子間非共有結合性相互作用を促進するために含フッ素ポリマーマトリックス中に分散した表面改質型N C Cを説明する。

40

#### 【実施例】

#### 【0065】

（N C C表面官能化）

50

実施例 1：ペルフルオロアルキルジメチルクロロシランを使用した NCC 表面の官能化  
所望の量のナノ結晶セルロースを有する懸濁液（100 g のメタノール中 2 mg、2 重量 %）を、数回の連続した遠心分離および再分散によって、アセトンに溶媒交換した後、無水トルエンに溶媒交換した。各溶媒交換工程後に超音波処理を実施した。この懸濁液を 3 つ首丸底フラスコに移し、アルゴンでパージした。過剰量の（ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル）ジメチルクロロシラン（Gelest 社から入手可能）を、攪拌した懸濁液に滴下して添加した。シラン添加後、（イミダゾールなどの）有機アミン塩基の溶液を滴下して添加し、反応が 50 を超過しないよう反応温度を監視した。反応物を室温で 16 時間攪拌した。この後、改質した材料をエタノールで、各工程において 1 分間当たり 10,000 回転でおよび 10 で 15 分間、4 回遠心分離および洗浄した。官能化したセルロースを 40 で 24 時間真空乾燥させた。

10

## 【0066】

実施例 2：2H, 2H, 3H, 3H - ペルフルオロデカン酸を使用した NCC 表面の官能化

所望の量のナノ結晶セルロースを有する懸濁液（100 g のメタノール中 2 mg、2 重量 %）を、数回の連続した遠心分離および再分散によって、アセトンに溶媒交換した後、無水トルエンに溶媒交換した。各溶媒交換工程後に超音波処理を実施した。この懸濁液を 3 つ首丸底フラスコに移し、過剰量の 2H, 2H, 3H, 3H - ペルフルオロウンデカン酸（SynQuest Laboratories から入手可能）を、攪拌した懸濁液に添加した後、触媒量の p - トルエンスルホン酸を添加した。セルロースナノ構造の表面改質を、105 で最長 24 時間実施した。表面処理の後、この材料を実施例 1 の通り精製および乾燥させた。

20

## 【0067】

（NCC 複合体形成）

実施例 3：官能化した NCC / 含フッ素ポリマーマスターバッチの調製

約 2 g の官能化した NCC（実施例 1 において調製）および約 65 g の VITON GF（E. I. du Pont de Nemours 社から入手可能）を約 100 に加熱し、HAKE PolyLab Rheomix Mixer などの内部化合装置を 1 分間当たり約 20 回転のローター速度で約 40 分間使用して混合し、3 重量 % のナノ結晶セルロースを含有する約 67 g のポリマー複合体を形成した。異なる搭載量の官能化した NCC を、この押出成形降下過程によって調製した。

30

## 【0068】

実施例 4：官能化した NCC / VITON 塗装複合体の調製

NCC / VITON 塗装分散物を実施例 3 から調製した化合済み NCC / VITON 材料を AO700 硬化剤（N - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、United Chemical Technologies 社から入手可能）またはメチルイソブチルケトン（MIBK）中の金属酸化物（酸化マグネシウムおよび / または水酸化カルシウム）およびビスフェノール VC - 50 硬化剤（E. I. du Pont de Nemours 社から入手可能な VITON Curative No. 50）のいずれかと混合することによって調製した。次に、結果として生じる塗装分散物を、プレス絞り（drawing）もしくは流し塗りのいずれか、または鋳型において鋳造することによって、好適な（例えば、アルミニウム箔または金属溶射したマイラもしくはガラス）基材に塗装した。塗装は、溶媒のほとんどを蒸着させておいた後、後硬化のために、勾配のある温度、例えば、約 149 で約 2 時間、および約 177 で約 2 時間、次に約 204 で約 2 時間、次に約 232 で約 6 時間硬化させておいた。

40

## 【0069】

実施例 5：官能化 NCC / VITON 塗装複合体の調製

約 0.5 g の官能化 NCC（実施例 1 において調製）および約 16.5 g の VITON GF（E. I. du Pont de Nemours 社から入手可能）をメチルイソブチルケトン中で回転混合することによって、NCC / VITON 塗装分散物を調製した

50

。イソプロピルアルコール中のA O 7 0 0 硬化剤（N - （2 - アミノエチル） - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、United Chemical Technologies社から入手可能）を、混合したN C C / V I T O N 溶液に添加した。実施例4において説明したのと同じ塗装技術および硬化過程を採用して、3重量%のナノ結晶セルロースを含有するポリマー複合体を得た。異なる搭載量の官能化したN C C を、この回転混合過程によって調製した。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
D 0 1 F 2/00 (2006.01) D 0 1 F 2/00 Z

(72)発明者 ユー・チ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 7エル3 オークビル ニコルス・ドライブ 2 5 5 8  
(72)発明者 キャロライン・ムーアラグ  
カナダ国 オンタリオ州 エル5イー 2ジェイ4 ミシサガ ミューア・ロード 1 5 8 8  
(72)発明者 チー・ツァン  
カナダ国 オンタリオ州 エル9ティー 7ワイ5 ミルトン ティルト・ポイント 4 3 4

審査官 大 わき 弘子

(56)参考文献 特開2011-148939(JP,A)  
特開2011-235451(JP,A)  
特開2011-184816(JP,A)  
特開2013-221153(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 L 2 7 / 1 2  
C 0 8 B 3 / 1 4  
C 0 8 B 1 1 / 0 6  
C 0 8 K 9 / 0 4  
C 0 8 L 1 / 0 2  
D 0 1 F 2 / 0 0