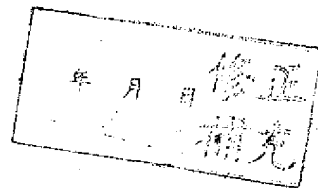


公告本

申請日期	87 年 12 月 4 日
案 號	87120213
類 別	C08J3/00, C08B1/00

A4
C4



(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 455600

一、發明 名稱	中 文	纖維素分散物
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(1) 小野博文 (2) 松井敏彦 (3) 宮本郁也
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國大阪府高槻市上土室二一八一一九一 二
	住、居所	(2) 日本國大阪府高槻市大藏司二一四七一一〇 (3) 日本國大阪府茨木市沢良宜東町四一三四一四 〇五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六 號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 名 姓 名	(1) 山本一元

裝

訂

線

455600

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

日本
日本
日本
日本

1998 年 4 月 14 日	10-102898
1998 年 4 月 27 日	10-116570
1998 年 5 月 7 日	10-124939
1997 年 12 月 4 日	9-348698

☒有主張優先權
☒有主張優先權
☒有主張優先權
☒有主張優先權

(請先閱) 面之注意事項再填寫本頁各欄

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明(1)

本發明係有關可高度地分散於分散媒體，成高透明性之纖維素分散物，凝聚性低，硬度大之球狀微粒子，球狀複合體微粒子及此等之製造方法者。

天然高分子之纖維素或以纖維素為起始原料之微粒子及此等之分散液係廣被利用於醫藥品成形助劑，食品添加劑，化粧品添加劑，各種成形目的之結合劑，過濾助劑，緩釋性藥品之支持體等者。

以纖維素為起始原料之分散液及纖維素微粒子係在任何情形下均可做為與其他功能性物質（醫藥品，油劑，香料等）混合，分散之複合系被使用。所以被要求其具有在複合系中可高度地分散功能性物質，使其能安定地存在之功能（以下稱其為分散安定性）。

惟以往之纖維素分散液通常在 $pH \leq 3$ 之酸性範圍下纖維素會凝聚，對酸性製品無法發揮其做為添加劑之功能乃成為其缺點。又，雖非為纖維素，如含水溶性纖維素衍生物（羥乙基纖維素或羧甲基纖維素等）之水溶性高分子則在複合系中具高分散安定性，被利用做為塗料或化粧品或醫藥用貼劑之增粘劑。通常此等係做為 $0.5 \sim 3$ 重量 % 左右之水溶液被使用，惟例如水系塗料用之水溶性纖維素衍生物則很難經常保持所要求之粘度與趨流性（低剪切速度下粘度高，且高剪切速度下可導致降低粘度之現象）間的良好平衡性，可以展延之粘度者趨流性低，常會有發生滴垂之現象等問題。更何況常因用途之不同，有很多情形還不喜好水溶性高分子特有之粘連感，牽絲性等，乃成

（請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

其問題所在。

又，以往雖曾有人希望以天然素材，且具增粘作用，分散性之纖維素分散液代替水溶性高分子，利用於塗料或化粧品等塗劑，惟以往之纖維素分散液係塗佈表面之潤滑性或透明性均不足，被要求提高此等性質，亦即希望開發可以更高度分散以往之纖維素微粒子之分散液。

另外，水溶性高分子亦被使用於如化粧品用乳液或凝膠狀整髮劑之類被要求其溶液具透明性之用途。以往之纖維素分散液通常均成白濁狀不透明溶液，完全無法使用於此領域。又，在已有之纖維素分散物中混合染料或顏料等色素物質還會有無法確保其色素物質特有之發色性等問題。

因此為使纖維素分散物更具分散安定性，潤滑性，透明性等功能，使其可適用於更廣泛之產業領域起見，乃要求其具有不遜於複合系中水溶性高分子之程度的高度分散安定性，更具微細化，透明性。

做為各種添加劑被使用之以往纖維素分散液係通常依「微晶纖維素(MCC)」或「微細化纖維狀纖維素(MFC)」之製造方法所得之微粒子與分散媒體(通常係水)所成者。

有關纖維素分散物之先行技術有特開平3-

163135號公報中所揭示之微細化纖維素素材之分散液。該公報上係揭示經由解聚處理，繼而濕式粉碎累積體積50%之粒徑為 $0.3 \sim 6 \mu m$ ，且含2重量%以上 $3 \mu m$ 以下之粒子累積體積比率為25%以上之微粒化纖維

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明(3)

素素材之懸濁液予以製造的技術。製造該分散液所用之纖維素原料雖記載亦可以使用再生纖維素素材，但無實施例，並且依上述製造方法既使用這種原料亦無法得到纖維素Ⅱ型結晶成份比率為0.4以下者。又，雖記載聚合度以300以下為宜，但實質上均較本發明纖維素之平均聚合度(DP)為高。更如本案說明書之比較例2所示，無法得具有透明性之分散物。

另外，特開平3-163135號公報還稱可藉由微細化纖維素分散液中之纖維素素材，即可顯現趨流性，提高保水性，粘性，分散安定性等，同時例如做為食品添加物使用時可以減少其粗糙感，異物感或粉粉狀的感覺，可以改善其嚼食感與增加添加量。同時該公報還指出纖維素系微粒子添加劑群之微細化程度的界限，與過度微細化時會降低分散安定性，可以顯示出分散安定化效果之懸濁液中微粒子濃度之下限值(2重量%)等。

特開昭56-100801號公報中係揭示微小纖維狀纖維素者。該微小纖維狀纖維素係被軋碎成纖維狀，有短徑(D)為 $1\mu m$ 以下者，惟得到之長徑(L)係 $100\mu m$ 左右者(L/D大時其向異性高)。即使由這種微小纖維狀纖維素調製分散液時，亦如特開平3-163135號公報所指稱，絕無法得到如本發明以纖維素Ⅱ型結晶為主成份之低結晶性，且低聚合度，透明性高之分散物。

特表平9-508658號公報中係揭示在高溫(

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

60 ~ 70 °C) 之濃度硫酸中水解天然纖維素微粒子，自粒徑為數 ~ 數百 μm 粒子所成膠體分散物作成液晶性纖維素薄膜之技術。由此所得纖維素結晶子係藉由帶電基而被衍生物化，由於此電荷排斥而抑制其凝聚或會合，但無法得到本發明目的之纖維素添加劑的增粘效果或分散安定效果，產業上之利用領域不相同。具體上只記載活用自液晶性膠體分散液所得薄膜之光學特性的適用例而已。由於該公報之技術係在纖維素結晶子不溶解之條件下硫酸水解，所以無法得纖維素 I 型結晶成份之份率為 0.1 以下者，另外在水解之過程中使纖維素粒子之表面衍生物化，與本發明之分散物並不相同。

又，SU 1178763 A 公報中係揭示溶解纖維素於 65 ~ 75 % 之硫酸，以特定條件使其再沈澱自該溶液可以高收率回收纖維素之第一階段，與含酶水解纖維素之第二階段所成纖維素為主之棉的水解方法。此方法係包含以酸溶解，使其再沈澱，過濾，洗淨，乾燥，繼而以纖維素酶水解之方法，與本發明並不相同。尤其纖維素酶水解方法中，被水解之纖維素係經由纖維二糖等水溶性物質，完全被解聚為葡萄糖。與之相比本發明係不溶於水之纖維素所成分散物及其製造方法者。

另外，特開昭 54-160801 號公報中係揭示回收纖維素，自該纖維素製造葡萄糖之方法。該公報中係記載在加壓下，藉由數重量 % 左右之稀酸，自玉米莖，蔗渣等含纖維素物質除去半木纖維素後，溶解該殘渣（木纖維

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

素)於濃酸，繼而以所選出之溶劑稀釋，再沈澱，以高收率回收纖維素，再將所得纖維素與纖維素酶，稀酸或稀酸與纖維素之組合予以水解以得葡萄糖之方法。並未得本發明之纖維素分散物。

又，藉由噴霧乾燥法可以自纖維素分散物得纖維素系微粒子，這種纖維素系微粒子因係來自天然素材，具安全性，吸濕性等特長，所以可以將其活用於各種用途，惟以往之纖維素系微粒子係具有如下之問題。即，(1)在複合系中分散安定性高，機械性強度(例如硬度)高者係粒徑較大，真球度低。而且(2)真球度高者則分散安定性低，機械強度低。

例如將真球度低之微粒子添加予化粧品用基質時常常無法抑制其變粗糙感或不透明感，充分確保其塗面之平滑性或延展性等。所以幾乎無法使用於此用途。使用於印刷用塗液時亦會碰到同樣問題。又，強度低之微粒子係將添加該微粒子之製品填壓於容器時，或以較強壓力塗佈時常會壓壞或軋壞粒子，降低其延展性，發生粗糙感，減少容量等製品性能起變化等問題。在此一併陳述，通常人對素材不感覺粗糙感之粒徑係約 $20\mu\text{m}$ 以下。

習知之球狀微粒子有聚甲基丙烯酸甲酯或尼龍等合成樹脂製之微粒子，惟仍希望開發出做為添加劑可使用於廣泛用途，且無上述各缺點之纖維素球狀微粒子。

以往之纖維素系微粒子係有以噴乾法乾燥MCC或MFC分散液以製得者，與以乳化法相分離粘性溶液等纖

五、發明說明(6)

維素溶液為液滴狀，以凝固劑予以固化所得者。與前者相比，後者較易得到球狀微粒子。以下就代表性之纖維素微粒子的公知技術說明之。

特開平3-111426號公報中係揭示球狀纖維素粒子之製造方法者。藉由酸水解，鹼氧化分解，酶分解，蒸汽爆炸分解，水蒸汽蒸煮預處理原料纖維素後，調製懸濁液之步驟，與濕式粉碎之步驟，與噴霧法乾燥步驟以製造粒子之方法。此方法中係以噴霧法乾燥濕式粉碎所得平均粒徑 $1 \sim 2 \mu m$ 之微細化纖維素粒子的懸濁液，以得平均粒徑 $3 \sim 12 \mu m$ 左右之球狀粒子。依本發明人等之看法發現上述方法基本上係在MCC之基本技術中組合濕式粉碎與特定條件之乾燥法者，所得球狀粒子係高結晶性者。該公報之說明書中雖記載可用再生纖維素為原料，但無實施例，既使使用再生纖維素為原料，上述方法中係保持使用之纖維素為結晶狀態下，無法得纖維素II型結晶成份之份率為0.4以下者。又，在本案說明書比較例13亦表示，以噴霧法乾燥／造粒棒狀之微細化MCC，其真球度亦無法提高多少。且真球度亦未被定量。就此點而言與本發明不同。

特開平5-200268號公報中係揭示平均粒徑為 $1.5 \mu m$ 以下球狀纖維素微粒子之製造方法者。該公報係有關將不溶於水之分散媒體中添加粘膠液與界面活性劑之粘膠乳液，與不溶於水之分散媒體中添加粘膠凝固液之粘膠凝固液乳液混合物，使其反應以製造上述球狀纖維素之

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

技術。

所用粘膠液係自棉絨或紙漿所得「一般之爆漿用」添加劑。由此記載可知所得微粒子之平均聚合度係最少亦為約3000左右，與本發明之纖維素不同。又，其係使用含界面活性劑或硫酸水溶液等之水的凝固液，再生與固化被衍生物化之纖維素的製造方法，所以所得微粒子會因相分離法而在內部含有空隙，無法避免其成為多孔質。又，包含特開平5-200268號公報在內之類似公知技術中均幾乎未明示可以自此微粒子懸濁液獲得乾燥微粒子之乾燥方法。本發明人等曾發現不使微小多孔質粒子凝聚欲維持真球狀之下使其乾燥，雖有低溫減壓乾燥或凍結乾燥等手法，但極為艱難。又，纖維素係愈微細化愈難於精製。即，以特開平5-200268號公報揭示之方法係極難製造為多孔質性小，且可保持原來之球狀，且凝聚性小之乾燥微粒子。這種乾燥多孔質微粒子係強力壓碎，或以高壓壓縮時很容易被壓扁或軋碎等。就這點而言，與本發明之幾無多孔質性，低聚合度，球狀且強度大之纖維素纖維素微粒子完全不同。

又，纖維素學會第5次年次大會演講要旨集，P92(1998)中曾有人提出有關調製粒徑 $5 \sim 10 \mu m$ 多孔質纖維素珠之報告。該技術係使粘膠分散於水溶性多糖類之鹼溶液中，添加硫酸於此分散液中，進行纖維素之凝固。再生及多糖類之水解者。因具多孔質性，所以其吸水性，吸油性據報告係「與纖維性纖維素或微晶纖維素相比

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明(8)

示有更高數值」。此纖維素珠粒係因製法之關係極可能含有多糖類，且具多孔質性之功能。基本上此技術係與特開平5-200268號公報類似之技術，仍具有同樣之問題。

特開平8-283457號公報中係揭示由晶化度為5%以下之再生纖維素所成，真球度為0.8~1.0，平均粒徑為20~2000 μ m之球狀纖維素及其製法者。此發明係以提供低結晶性，易進行加成反應或交連反應之球狀纖維素為目的，其利用領域為醫療用基材，吸附劑，層析用填充劑等。此球狀粒子之製造方法係將纖維素溶解於二甲基乙醯胺／氯化鋰或N-甲基吡咯烷酮／氯化鋰溶媒後，滴入乙醇中使其凝固為球狀（滴下法），或將上述溶液加入含多價醇基之界面活性劑與分散媒之混合物中，攪拌／使之乳化予以分散凝固（分散凝固法）。

此球狀微粒子係粒徑大，與本發明不同。又，該公報還記載為避免纖維素添加劑所擁有之纖維素低聚合度化現象，使用纖維素之有機溶媒添加劑的內容，很明顯地，與本發明之低聚合度的微粒子不同。

特開平8-283457號公報之發明亦為自纖維素添加劑所得之微粒子，仍具有上述問題。

如上所述，迄今仍未有人提供粒徑為20 μ m以下，真球狀，不易凝聚，且粒子强度高之纖維素微粒子。

本發明係以提供具有完全不遜於複合系中水溶性高分子之水準的高度水溶性高分子及透明性，且可適用於更廣

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

泛之產業領域的纖維素分散物，複合纖維素分散物及此等之製造方法為目的者。

又，本發明係以提供自上述纖維素分散物所得球狀纖維素微粒子，及纖維素複合體微粒子及此等之製造方法為目的。

即，本發明係提供與已有之纖維素分散液相比，具有極高之懸濁，分散，乳化等分散安定性，可以顯示出更優之增粘性，賦予保形性，賦予組織性，耐不透明性，上膠性，塗敷性，構造安定性，凝膠化性，界面活性等，具有不遜於水溶性高分子溶液之高分散性（透明性）的高機能性纖維素分散物及其製造方法者。

另外，本發明係提供粒徑小，不易凝聚，且粒子强度高之球狀纖維素微粒子，並且在該微粒子中複合功能性添加劑之纖維素複合體微粒子及其製造方法者。

本發明人等係發現具有特定聚合度與結晶性與特有分散構造之纖維素分散物，可以不遜於水溶性高分子，高度地分散於分散媒體，結果可得較以往之纖維素分散液更高之透明性，而且又發現自該分散物所得微粒子可呈球狀，不易凝聚，且粒子强度高，遂據此完成了本發明。

即，本發明係

(1) 一種纖維素分散物，其特徵為含纖維素 I 型結晶成份之份率為 0.1 以下且纖維素 II 型結晶成份之份率為 0.4 以下之纖維素，以及分散媒體所成分散物，且構成之纖維素的平均粒徑為 5 μ m 以下者。

五、發明說明(10)

(2) 如上述(1)之纖維素分散物，其中該纖維素之平均聚合度(DP)為100以下，且對纖維素分散物中纖維素濃度為0.05重量%時之該分散物的660nm波長可視光透過率為40%以上者。

(3) 如上述(1)或(2)之纖維素分散物，其中構成之纖維素的平均粒徑為2μm以下。

(4) 如上述(1)，(2)或(3)記載之纖維素分散物，其中對纖維素分散物中纖維素濃度為0.05重量%時之該分散物的660nm波長可視光透過率為80%以上者。

(5) 如上述(1)，(2)或(3)記載之纖維素分散物，其中分散媒體為水及/或有機溶媒。

(6) 如上述(4)所記載之纖維素分散物，其中有機溶媒為水溶性醇類。

(7) 一種複合纖維素分散物，其特徵為含如上述(1)，(2)，(3)或(4)記載之纖維素分散物，及可以與分散媒體互溶之功能性添加劑的複合纖維素分散物中，對該複合纖維素分散物中纖維素濃度為0.05重量%時之該分散物的660nm波長可視光透過率為40%以上。

(8) 如上述(7)記載之複合纖維素分散物，其為透過率80%以上者。

(9) 如上述(7)或(8)記載之複合纖維素分散物，其中功能性添加劑為選自多價醇，水溶性多糖，水溶

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

性高分子及水溶性香料所成群者。

(10) 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為包含在水或含50重量%以上水之凝固劑中，使溶解纖維素於無機酸水溶液之纖維素溶液再沈澱，調製為纖維素之懸濁液，對該懸濁液中之纖維素予酸水解處理，繼而自該懸濁液除去該酸者。

(11) 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為包含在水或含50重量%以上水之凝固劑中，使溶解纖維素於無機酸水溶液之纖維素溶液再沈澱，調製為纖維素之懸濁液，繼而自該懸濁液調製纖維素之脫水餅塊後，將該脫水餅塊投入50℃以上之水中對纖維素施予酸水解處理，繼而自該懸濁液除去該酸者。

(12) 如上述(10)或(11)所記載之纖維素分散物之製造方法，其中自該懸濁液除去酸的步驟後，再含施予高度之粉碎處理者。

(13) 如上述(10)，(11)或(12)記載之纖維素分散物之製造方法，其中無機酸為硫酸。

(14) 如上述(10)，(11)或(12)之纖維素分散物之製造方法，其中為使懸濁液維持為pH 2以上，自懸濁液除去酸。

(15) 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為在上述(10)，(11)或(12)之纖維素分散物之製造方法中，以水溶性之有機溶媒取代除去酸後所得纖維素分散物中之水。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

(16) 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為在上述 (10)，(11) 或 (12) 記載之纖維素分散物之製造方法中，加入功能性添加劑於除去酸後所得之纖維素分散物。

(17) 如上述 (16) 記載之纖維素分散物之製造方法，其中在加入該功能性添加劑之步驟後，更施予高度粉碎處理者。

(18) 一種纖維素微粒子，其特徵為由纖維素 I 型結晶成份之份率為 0.1 以下，纖維素 II 型結晶成份之份率為 0.4 以下之纖維素所成，且平均粒徑為 $0.2 \sim 20 \mu m$ ，且掃描型電子顯微鏡下所觀察之長徑 (L) 與短徑 (D) 之比 (L/D) 為 1.2 以下，且凝聚係數為 $1.0 \sim 3.0$ ，惟

凝聚係數 = (以雷射繞射，散射式粒徑分佈測定裝置所得體積換算分佈所算出之平均粒徑) $\div$ (以掃描型電子顯微鏡予以體積換算之平均粒徑)。

(19) 其為平均聚合度 (DP) 100 以下，且於 $100 kgf/cm^2$ 之壓力加壓後之 L/D 為 1.2 以下。

(20) 一種纖維素複合體微粒子，其特徵為在上述 (18) 或 (19) 記載之纖維素微粒子中，至少分散有一種功能性添加劑之微粒子，且該微粒子之平均粒徑為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

0.2 ~ 20 μm ，且以掃描型電子顯微鏡所觀測之長徑(L)與短徑(D)之比(L/D)為1.2以下，且凝聚係數為1.0 ~ 3.0者。

(21)如上述(20)所記載之纖維素複合體微粒子，其中功能性添加劑為至少一種選自油系化合物，水溶性高分子，保濕劑，界面活性劑，金屬氧化物，紫外線遮劑，無機鹽，金屬粉，樹膠類，染料，碳黑，矽化合物，膠乳，乳膠劑，胺基酸類，香料及防腐劑所成群者。

(22)一種纖維素微粒子之製造方法，其特徵為包含混合上述(1)，(2)，(3)或(4)記載之纖維素分散物與至少一種之功能性添加劑，藉由噴霧乾燥法造粒該混合液，並使其乾燥者。

(23)一種纖維素塗膜，其特徵為塗佈上述(1)，(2)，(3)或(4)記載之纖維素分散物於無機材料基板，塑膠基板或紙之表面上，再予以乾燥者。

(25)一種纖維素複合體塗膜，其特徵為將上述(7)，(8)或(9)記載之纖維素分散物塗佈於無機材料基板，塑膠基板或紙之表面上，再予以乾燥者。

本發明中纖維素I及纖維素II型結晶成份之份率(x_1 及 x_2)係以廣角X射線繞射法依以下手法算出者。

纖維素I型結晶成份之份率(x_1)係將乾燥纖維素試料粉碎成粉狀並成形為錠劑，以線源CuK α 藉由反射法得廣角X射線繞射圖，自該圖中歸屬於纖維素I型結晶之(110)面峰值的 $2\theta = 15.0^\circ$ 之絕對峰值強度h。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

，以及自此面間隔中之基線的峰值強度 h_1 ，依以下式(1)所求得之數值。

同樣，纖維素 II 型結晶成份之份率 (χ_{II}) 係將乾燥纖維素試料粉碎成粉狀並成形為錠劑，以線源 $Cu K \alpha$ 藉由反射法得廣角 X 射線繞射圖，自該圖中歸屬於纖維素 I 型結晶之 (110) 面峰值的 $2\theta = 15.0^\circ$ 之絕對峰值強度 h_{0*} ，以及自此面間隔中之基線的峰值強度 h_{1*} ，依以下式(1)所求得之數值。

$$\chi_I = h_1 / h_0 \quad (1)$$

$$\chi_{II} = h_{1*} / h_{0*} \quad (2)$$

又，如本發明分散物之含有分散媒體之纖維素試料係以減壓乾燥法等手段乾燥，成為乾燥纖維素試料。

本發明中規定之平均聚合度 (DP) 係以 Ubbelohde 型粘度計測定 (25℃) 溶解上述乾燥纖維素試料於 Cadoxen [二氫氧化三(乙二胺)鎳] 之稀薄纖維素溶液的比粘度，自其固有粘度數 $[\eta]$ ，依以下粘度式(3)及換算式(4)算出之值。

$$[\eta] = 3.85 \times 10^{-2} \times M_w^{0.76} \quad (3)$$

$$DP = M_w / 162 \quad (4)$$

本發明之透過率係以可視紫外分光光度計 (島津公司

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

製，可視紫外分光光度計(UV-2500PC)測定。首先對調製為纖維素濃度0.05%的分散液施予10分鐘之超音波處理，儘快地將該分散液填充在光程1cm之石英管中，以入射波長660nm可視光時之入射光強度(以水為對照試料時之通過對照管的光強度 I_0)與透過光之強度(通過試料管時之光強度 I_t)間之比(I_t/I_0)的百分率(%)表示之。分散液之纖維素濃度之調整係不論該分散液之分散媒體組成為何，均以水稀釋予以進行。

波長660nm之可視光透過率係通常以溶液或薄膜等之濁度表示其尺度。

惟粒徑為約20 μ m以上的高結晶性纖維素粒子係會在水或酒精等分散媒體中立即沈澱，實質上無法測其透過率。惟事實上自這種纖維素微粒子完全無法期待得到本發明目的透明且均一性高之分散體。

分散液之平均粒徑係以雷射繞射式粒度分佈測定裝置(堀場製作所公司製，雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置LA-920；下限檢出值係0.02 μ m)測定。為了要在儘可能切斷分散媒體中粒子間締合之狀態下測定粒徑，依以下步驟調製試料。以水稀釋分散物之水使其為約0.5%之纖維素濃度後，以具有15000rpm以上旋轉速度之能力的攪合機混合處理10分鐘，作成均勻之懸濁液。繼而對此懸濁液施予30分超音波處理，將所得水分散試料裝入粒度分佈測定裝置之試管中，再次施予3分鐘之超音波處理後，測定粒度分佈。本發明之平均粒徑

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

係相當於以 M i e 散射理論式算出之體積換算粒度分佈所求得之重量平均粒徑。

纖維素微粒子及纖維素複合化微粒子之平均粒徑係採用依以下方法以掃描型電子顯微鏡觀察 (日立製作所製, S - 8 0 0 A 型) 予以測定之值。

將微粉末試料放在檢鏡用試料台上, 藉離子濺射裝置等蒸鍍金或鉑等金屬做為檢鏡試料。平均粒徑係自加速電壓 5 K V 擴大倍率 3 0 0 0 倍觀察此檢鏡試料的畫像, 測定隨意抽出 5 0 個粒子之粒徑, 求得重量平均粒徑。

又, 微粒子之長徑 (L) 與短徑 (D) 之比係依上述測定平均粒徑之方法予以測定長徑 (L) 與短徑 (D), 採用其平均值者。

又, 纖維素微粒子之凝聚係數係以 (自雷射繞射・散射式粒度分佈測定裝置所得體積換算分佈所算出之平均粒徑) $\div$ (以掃描型電子顯微鏡予以體積換算之平均粒徑) 予以定義。本發明中之凝聚係數係以堀場製作所製, 雷射繞射 / 散射式粒度分佈測定裝置 (L A - 9 2 0 / 乾燥用單元) 所得重量平均粒徑與上述掃描型電子顯微鏡所得重量平均粒徑之比予以算出。

掃描型電子顯微鏡檢鏡所得平均粒徑係相當於凝聚係數為 1 . 0 0 者。與之相比, 上述使用粒度分佈裝置所得平均粒徑係集合為粉末狀態下之微粒子的平均粒徑, 反映出該微粒子固有之凝聚狀態者。因此比較此比值, 即可評估該微粒子所具有之「易於凝聚之程度」。

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

本發明微粒子加壓後會破壞與變形之程度可依以下方法測知。採用 0.2 g 乾微粒子，填充於 12.5 mm ϕ 直徑之錠劑成型器（島津製作所公司製），以 600 mm Hg 以下之減壓狀態吸引 3 分鐘預成形後，繼而施予 3 分鐘之 100 kgf / cm² 壓力，壓縮成形。成形為錠劑後之微粒子錠片係以瑪瑙製磨棒輕敲小心地打碎，使其變細。以掃描型電子顯微鏡檢鏡（日立製作所製，S-800 A 型）觀察細碎之試料，調查原有微粒被破壞與變形之情況。欲判斷有無破壞與變形係以測定隨意選出之 50 個微粒子的平均 L/D 予以判斷。 L/D 為 1.2 以下時認為無破壞與變形。

本發明係含有纖維素 I 型結晶成份之份率為 0.1 以下，且纖維素 II 型結晶成份之份率為 0.4 以下的纖維素，以及分散媒體所成之分散物，且構成之纖維素的平均粒徑為 5 μ m 以下，且纖維素在分散媒體中呈高度地締合之狀態的纖維素分散物。

本發明中重要的是分散物中之纖維素結晶化度與分散媒體中之分散狀態。

本發明中之分散物中的纖維素係纖維素 I 型結晶成份量 (x_1) 為 0.1 以下，較佳為 0.06 以下，纖維素 II 型結晶成份 (x_2) 為 0.4 以下，較佳為 0.3 以下之低結晶性。本發明之分散物中的纖維素結晶成份之份率 (x_c ，即 $x_1 + x_2$ 之和) 可以成幾乎近於零之數值。

至於 MCC 及 MFC 係具有天然纖維素之結晶型（纖

（請先閱讀背面之注意事項再寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(18)

維素 I 型)，且其結晶成份之份率 (χ_1) 係通常為 0.6 以上。又，平均聚合度係 MCC 為 100 ~ 300，MFC 為 300 以上。

又，再生纖維素纖維（銅胺絲纖維，嫫縈纖維）之纖維素 II 型結晶成份之份率 (χ_2) 則與其製造方法有極大之相關，惟通常為 0.4 ~ 0.6。因此酸水解此等纖維所得纖維素之 χ_2 係遠超出 0.4 以上之值。

通常水解反應係優先自纖維素之非晶質（不定形）或結晶性較低之領域切斷其分子鏈，以達成低聚合度化與微細化。換言之，水解後之纖維素係通常較原料纖維素之結晶化度更高，聚合度較低。所以自結晶性高之紙漿或棉以 MCC 或 MFC 之製法所得之纖維素原來即具極高之結晶性。本發明之分散物的纖維係以低結晶性做為其特徵者。

另外，本發明之分散物係在纖維素在分散媒體中呈高度締合之狀態，且依本發明規定之測定法其構成之纖維素平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $3.5\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $2\mu\text{m}$ 以下者。平均粒徑之下限係近乎本發明規定之測定法的檢出下限值 $0.02\mu\text{m}$ 左右者。

本發明中「構成纖維素之平均粒徑」係指依據本發明平均粒徑測定法，以超音波等手段儘可能使分散體中等方性地締合，分散之纖維素的微小膠體微細分散時，該纖維素所具有「擴廣（直徑）」之大小而言者。依據此種看法的理由係因本發明纖維素在分散物中存在之形態，與已有之 MCC 或 MFC 之纖維素粒子在懸濁液中存在之形態有

（請先閱讀背面之注意事項再為本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(19)

很明顯之不同所使然。

有關此之三個實驗性證據示如以下。

首先，圖2係以光學顯微鏡示出調製為平均粒徑的本發明水分散物的照片，圖3係以光學顯微鏡示出已有之微細化纖維素(MCC，平均粒子係約 $3\mu m$)水分散體的照片。

由圖2可知，以光學顯微鏡觀察本發明之分散物時無法明確地確認。

與之相比，圖3中可明確地觀察具有形狀向異性之微細化纖維素的結晶塊。由此結果可知，與具有同樣粒徑之微細化纖維素相比，本發明之纖維素係極高度地分散於分散物(這時係水)中。

其次將本發明之纖維素濃度為0.005重量%的水分散物澆鑄於玻璃樣品上，將掃描探針顯微鏡(SPM, Nano Scope III a型, Digital Instrument公司製 Tappingmold, $200nm \times 200nm$ 視野)乾燥後之表面的照片示於圖4。可以觀察到連結直徑約 $0.01\mu m$ 球狀粒子(圖中以白色虛線圍起來之部份)成念珠狀的原纖維狀構造。

可見本發明之分散物中所含纖維素應為如上述之原纖維狀物。

以往之微細化纖維素分散液係基本上使原料纖維素之結晶塊軋細為短徑數十 μm 至 $1\mu m$ 以下左右(L/D可能為10以上)之纖維素塊分散於其中者，決無法觀察到如本發明之微細球狀粒子孤立成連結體之構造。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

另外示本發明分散物經凍結乾燥時之掃描型電子顯微鏡照片於圖5。

可以觀察到寬 $0.1\mu\text{m}$ 以下之細長原纖維狀物成無數的交纏構成爲網狀構造體。本發明之分散物中，以此乾燥狀態所觀察到之網狀構造體系更以分散媒體等方性地被分散成稀薄狀態，達到某一程度大小時即締合而成爲微膠。

如上述，本發明之纖維素粒子之締合性極高，視其締合狀態之切斷程度而改變其「擴大」之大小。例如本發明之分散物的平均粒徑係不施予超音波處理測定長時間一直靜置之狀態的試料時，可能可以測出數百 μm 左右，惟若依本發明規定之粒徑測定法測定同樣之分散物時被檢出之平均粒徑係爲 $5\mu\text{m}$ 以下。由此可證明在本發明之分散媒體中粒徑極小之纖維素係極高度被締合。

MCC或MFC之分散液中通常無法觀察到如例示之平均粒徑上的極大變化。換言之，此可能係MCC或MFC之基本單位係由較本發明品更粗大且剛直之棒狀物所成，所以粒子間之締合係較鬆懈所致。

爲此，本發明之分散物可以顯示以往微細化纖維素無法達成之優異增粘性，分散安定性，乳化安定性，保水性，吸濕性，透明性等之作用效果。

本發明分散物中之纖維素係以平均聚合度(DP)爲100以下爲宜，更佳係50以下。

纖維素之DP爲10.0以下時可得締合性及透明性優

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

之分散物。

本發明之目的係在於提供不溶於水之纖維素分散物者，平均聚合度(DP)係20以上。聚合度為7~10以下者會成為水溶性者所以不適宜。

本發明之纖維素分散物係具透明性，纖維素濃度為0.05重量%分散物對波長660nm可視光之透過率較佳係40%以上，更佳係60%以上，最佳係80%以上。

本發明中規定之透過率為40%以上的高透明性分散物中纖維素平均粒徑係5 μ m以下。尤其平均粒徑3.5 μ m以下的本發明分散液係大約有60%以上透過率。依本發明人等之試驗結果，已有之纖維素系微粒子分散液中幾乎沒有可滿足本發明要件，且具有本發明透過率者。

透過率為80%以上的分散物中之纖維素平均粒徑係具有2 μ m以下之數值者。本發明分散物之平均粒徑係最佳可成為測定裝置之檢出下限值的0.02 μ m左右，該分散物之透過率係95%以上，大約可提高至大約不遜於離子交換水之程度。透過率為80%以上之分散物可以更顯著地表現其增粘性，分散安定性，乳化安定性，保水性，吸濕性，透明性等作用效果。

更高度地微細化本發明分散物中之纖維素，使其為平均粒徑為0.8 μ m以下時，亦可以得到以本發明規定之測定透過率法中予以測定2重量%纖維素濃度透過率為50%以上的透明性極優分散物。亦可得纖維素濃度1重

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

量%下爲透過率90%，纖維素濃度0.5重量%下爲透過率93%之優異分散物。

上述本發明之分散物可發揮如下之優異作用效果。

第一，已有之微細化纖維素分散液可使用之利用分野幾乎均可使用。第二，可以表現出較已有品更優之分散安定效果，增粘效果，趨流性效果，保濕效果，形態保持效果等。爲此爲得同樣效果可以更減少其添加量或使用量。第三，具備如下之僅本發明分散物可獨自發揮之效果。即(1)由於其爲透明性極高之分散物，所以可使用於必須維持透明性的用途，例如墨水，顏料，染料，化粧品等。尤其塗佈本發明之透明性爲80%以上之分散物於玻璃板所成被膜時，未仔細看時幾乎看不出其塗膜之存在。(2)具有極優之塗膜形成性。以往之纖維素分散液係與粒徑呈異方性，所以即使調節爲適於塗敷之粘度亦只能成爲塗膜形成性本身極低，或凹凸不平，易剝離之塗膜面的塗膜。以本發明分散物時可得具平滑塗膜面，且堅固，透明高之塗膜。(3)具有優異之乳化安定效果及界面活性效果。此性能對已有之纖維素分散液而言，亦爲幾乎無法期待之性能。(4)粘著性低，完全無粘連感亦爲必須特別提之一點。

本發明之分散物係即使纖維素濃度爲2重量%，亦與特開平3-163135號公報所記載之微細化纖維素不同，具有可使用做爲增粘劑之粘度，呈凝膠狀亦同時具高分散安定性。特開平3-163135號公報中曾記載使

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

粒徑為 $0.3 \mu m$ 以下時會降低分散液之安定，這種見解完全不符合本發明之分散物。尤其本發明之透過率 80% 以上之平均粒徑 $0.3 \mu m$ 以下分散物，既使纖維素濃度為 1 重量% 亦保持凝膠狀之形狀，且分散安定性亦優。

本發明分散物中之纖維素濃度係通常在 $0.3 \sim 10$ 重量% 範圍，更佳係 $0.5 \sim 6$ 重量%，惟可視其所要求之性能適當地決定。例如使用本發明分散物做為洗臉用料欲使其洗臉後具保濕性時，其濃度亦可為 0.5 重量% 以下，須要似凝膠之保形性能時則 1.5 重量% 以上為宜。本發明之透過率 80% 以上的纖維素分散物中，纖維素濃度為 1.5 重量% 以上時會示有趨流性之性質。具有此種性質時在管狀容器中可以保持其保形性，擠出時則可成液體狀，可在要求此特性之領域發揮其實力。又，與其他成份混合時，混合時可示有液體之性質所以極具實用性。纖維素濃度為 1.5 重量% 以下時不具顯之趨流性，而具有溶液狀之性質。視其用途此分散物可以直接使用，亦可做為複合纖維素分散物之母液有效利用。

如上述，以往以微細化纖維素分散物幾乎以物理方法或化學方法或兼用此二種方法自天然纖維素製造。以此等方法其平均聚合度無法成為所謂之下限聚合度 (LODP，天然纖維素係約 100 ，再生纖維素係約 40) 以下。又，以該方法所得纖維素之晶化度係常久較原料纖維素之晶化度高乃為公知之事實。另外，既使分散高結晶性之微細化纖維素於分散媒體，與媒體間之折射率差大，且媒體

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

無法充分地分散於纖維素內部，所以只能得到白濁之分散液而已。

另外，本發明之分散物係親水性，同時又為親油性（所謂兩親媒性），並且亦具有對纖維素為特徵性之羥基的高度互相作用。本發明之分散物係具有此等性質之纖維素被高度微細化存在於系中，所以可與許多功能性添加劑混合使用，而成為兼具本發明纖維素分散物所具有優異特性，與功能性添加劑所具有特性之分散物（以下稱此為複合纖維素分散物）。

可使用於本發明複合纖維素分散物之功能性添加劑可為多元醇，水溶性多糖，水溶性高分子，水溶性香料等。詳而言，多元醇可為二乙二醇，二丙二醇，1，3-丁二醇，山梨糖醇，麥芽糖醇等。水溶性多糖可為葡聚糖，軟骨素硫酸鈉，直鏈澱粉，支鏈澱粉，瓊脂糖，果膠脂酸鈉，藻酸鈉，阿拉伯膠，漢氏膠，古柯膠，刺梧桐樹脂，黃蓍膠，酪蛋白鈉，明膠等。水溶性高分子可為羥乙基纖維素，羥丙基纖維素，甲基纖維素，羧甲基纖維素，羧乙基纖維素，聚丙烯醯胺，聚丙烯酸，聚乙烯吡咯烷酮，等。水溶性香料可為乙醯甲基甲醇，乙醯基乙酸乙酯，茴香醛，鄰胺基苯甲酸甲酯，苯甲酸甲酯，異戊酸乙酯，異硫氰酸烯丙酯，甲酸異戊酯，甲酸乙酯，肉桂醛，肉桂酸，乙酸異丁酯，香茅醛，3，4-二甲氧基苯甲醛，萘晶醇， β -苯乙基醇，丙酸異戊酯，丙酸乙酯，苯甲醇，麥芽醇等。此等功能性添加劑之添加量係考慮其實用性時，例如

五、發明說明 (25)

爲多元醇則以重量份率表示爲數%至數十%，較佳係30%以下，水溶性多糖或水溶性高分子時係數%以下，較佳爲2%以下，水溶性香料時係1%以下，較佳係0.1%以下。以此等濃度即可得十足透過率與十足添加效果。

另外，除上述功能性添加劑之外，還可混合例如油系化合物，保濕劑，界面活性劑，金屬氧化物，紫外線遮蔽劑，無機鹽，金屬粉，樹膠類，染料，顏料，碳黑，矽化合物，苯乙烯-丁二烯膠乳，丙烯酸酯系膠乳等膠乳，乳膠劑，胺基酸類，防腐劑，生藥等功能性添加劑。即可調製爲膠態狀者，乳膠狀者，乳霜狀者，泡沫狀者等各種性質之配合物。

例如本發明分散物係對氧化鈦或二氧化矽之類的無機系微粒子具有高分散安定性，另一方面對油劑亦具優異之乳化安定性。添加無機系微粒子於本發明之纖維素分散物中予以混合，即可得具有紫外線隔絕效果或光觸媒效果之分散物。不使用界面活性劑或乳化劑即可使許多油劑分散安定化，所以可單純其配合成份或提供無粘連性之配合物。又，可以與各種界面活性劑，乳化劑共存。又，與對羥苯基苯甲酸丙酯等防腐劑的混合性亦佳，亦可提供與要求良好發色性之染料或顏料所成之高透明性配合物。

此等功能性添加劑中，具有較本發明之分散媒體更高沸點者係添加後可用減壓乾燥法等手法自所得複合纖維素分散物除去水或醇等分散媒體，此亦有其有利之處。此手法係欲提高複合纖維素分散物中之功能性化合物含量時更

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

為適宜。又，本發明之纖維素分散物或複合纖維素分散物可以塗佈於玻璃基板或紙上形成為透明被膜，或流延塗佈特弗龍處理過之鐵板，以形成薄膜，這時若欲在分散媒體蒸發後使該功能性添加劑殘留於該被膜或薄膜中時，使用高沸點者亦極為適宜。

此等複合纖維素分散物係如後述，較佳係以高度粉碎處理（這時係採混合作用）技術予以調製。施予高度粉碎處理可成為均勻，且透明性高之本發明複合纖維素分散物。

本發明纖維素分散物之透過率為80%以上之高透過率時係表示分散物中之纖維素已被微細化至可視光波長或其以下波長為止。纖維素分散液之白度係一次粒子內部固體構造因微結晶—非晶形間之密度差而產生之散射所引起者，惟本發明之纖維素分散物則因纖維素之結晶性低，所以可能藉此可以極度降低白度之提高。

另外，本發明之分散物係靜置時或低剪應力下雖粘度高，但高剪應力下則可顯著降低粘度，即所謂之趨流性優亦為其特徵。

又，已有之纖維素分散液係pH值幾乎為3以下，常引起與分散媒體之分離（同時有離水現象），嚴重破壞做為添加劑之功能。與之相比，本發明之分散物係在pH2~3範圍完全不會產生離水現象，不但如此即使為pH約1，其離水之程度亦顯較已有品少。即，本發明之分散物係具備可以在較已有品更廣泛之pH範圍使用的優異分散安

（請先閱讀背面之注意事項）
寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明(27)

定性。

本發明分散物中之分散媒體通常為水，惟視其目的還可用甲醇，乙醇，丙醇等醇類。亦可以為以丙酮，乙腈，二甲亞碸，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺等有機溶媒取代上述分散媒體之一部份或全部的分散物，或以此等之混合溶媒取代一部份或全部上述分散媒體之分散物。使用甲苯或二甲苯等烴類，乙酸乙烯酯等酯類等疏水性有機溶媒時，可以製造步驟之除去無機酸的階段，以水溶性且亦可以溶解於疏水性有機溶媒之乙腈等有機溶媒取代水，醇類等分散媒體後，再以疏水性有機溶媒取代該有機溶媒即可製得。雖無法避免降低其透明性，但還可以被容許使用。

又，如上述透明性高之透過率80%以上的分散物係對上述纖維素分散物施予高度粉碎處理即可順利製得。本發明中所述高度粉碎處理係指以超音波發生裝置，珠磨裝置，高壓及超高壓勻質器等充分混合與微細化試料之操作而言者。

另外，複合纖維素分散物還可以添加後述之本發明功能性添加劑，得以更擴大本發明分散物之應用。

本發明之纖維素分散物可藉由在水或含有50重量%以水之凝固劑中，使溶解纖維素於無機酸水溶液之纖維素溶液（以下稱為纖維素料）再沈澱，調製為纖維素懸濁液，繼而對該懸濁液中之纖維素施予酸水解處理，繼而自該懸濁液除去酸的製造方法製得。

亦可以在再沈澱後調製纖維素之脫水餅塊，繼而將該

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

脫水餅塊投入 50℃ 以上之水中，對纖維素施予酸水解處理以製得。溶解纖維素之無機酸水溶液可為大約 60 重量 % 以上之硫酸 75 重量 % 以上之磷酸，60 重量 % 以上之硝酸，40 重量 % 以上之鹽酸等各種水溶液，其中以硫酸水溶液為宜。溶解纖維素所需之無機酸水溶液濃度係視使用之纖維素種類或溶解溫度而不同。例如用硫酸水溶液時，於 -10 ~ 30℃ 下，再生纖維素可溶於約 58 重量 % 之硫酸水溶液，但天然纖維素則需約 60 重量 % 以上者。處理溫度太高時各無機酸水溶液均會以水解作用較溶解作用為優先進行，所以溶解溫度以 30℃ 以下為宜。溶解溫度太高時，因水解而會極度降低聚合度，無法得高分子溶液特有之粘稠溶液。自極度低粘度之纖維素料無法得到其後以再沈澱步驟極易回收之凝聚物（絮凝物）的懸濁液，所以並不適宜。纖維素料之粘度係以 100 ~ 3000 泊左右為宜。實用上欲以 DP 為 500 以上之纖維素為原料獲得適於本發明之纖維素料時，以溶解過程中使其產生適度之水解，引導其成為上述所希望之粘度較為適宜。例如欲製造此粘度範圍之硫酸水溶液的纖維素料時，以 20℃ 以下，更佳以 10℃ 以下之溶解溫度為宜。

本發明中使用之纖維素係基本上含木材等夾雜物之纖維素物質亦無妨，惟較合理係以工業上極易取得之高純度纖維素為宜。例如棉絨，棉毛纖維或精製紙漿等。亦可為如細菌纖維素等。又可為再生纖維素。纖維素料中之纖維素濃度係通常使用 2 ~ 10 重量 %。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

繼而使纖維素料再沈澱於水或含50重量%以上水之凝固劑中，使其為懸濁液，使絮凝狀之纖維素片析出。

溶解之纖維素料的再沈澱係在適度攪拌之狀態下，以(1)將該料投入所定之凝固劑中的方法，或(2)將所定之凝固劑投入該料中之方法均可，更佳係藉由可供給一定量之溶解料與凝固劑之具混合功能的裝置，於定溫下固定地使之接觸予以再沈澱之方法為宜。為得高透明性之分散物，以及在其後之精製步驟中順利析出極佳之大纖維素片起見，儘可能在低溫，更佳係在30℃以下進行沈澱處理。

本發明之凝固劑係最好使用水，或水與50重量%以下水溶性醇類的混合物為宜。凝固劑之選擇係視其最後之本發明分散物之纖維素濃度，粘度而不同，不必予以限定，惟例如為甲醇，乙醇，異丙醇時係50重量%以下，較佳係30重量%以下為宜。

纖維素料與凝固劑之比率係考慮分散物之性能或纖維素回收率予以決定，大約對纖維素料使用2重量倍以上之量的凝固劑即可高收率地獲得纖維素片。

此懸濁液係繼而施予酸水解處理。這時可直接加溫此懸濁液予以酸水解，亦可以一旦過濾懸濁液中絮凝之纖維素片得到脫水餅塊，再將之投入50℃以上水中後進行酸水解亦無妨。後者之方法中可以用使用於溶媒之酸以外的無機酸或有機酸取代，亦可廣泛地選擇再沈條件與水解條件，所以可設定為多種多樣之製造條件。各方法均需將其

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(30)

調整為所希望之酸濃度。

酸水解步驟中，本發明之纖維素可成為更低聚合度與微細化。

本發明之水解中所用酸可為硫酸，鹽酸，磷酸，硝酸等無機酸，乙酸，一或二氯代乙酸，三氟化乙酸等有機酸，惟以硫酸及鹽酸為宜，更以硫酸為佳。

水解時較佳之酸濃度應兼顧酸之種類或水解溫度予以決定，惟只要溫度為 50°C 以上，酸濃度係以30重量%以下，3重量%以上為宜。只要為此範圍，纖維素之回收放率高，亦易於精製。水解溫度係大約為 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳係 $70\sim 95^{\circ}\text{C}$ ，反應時間係約 $5\sim 180$ 分鐘，較佳係 $10\sim 120$ 分鐘。溫度超過 100°C 時，常因副反應而極易使纖維素著色，所以不適宜。 50°C 以下時，很難獲得本發明規定之纖維素，並且水解時間會超過180分鐘，太長的時間在工業上不利。

以上述之本發明方法被水解之懸濁液中纖維素絮凝物的外觀係基本上保持為再沈澱時被作成之粗大粒子形狀。

水解後之懸濁液中的纖維素可藉由水或水溶性醇類及其混合物重覆清洗，脫溶媒，即可除去酸使洗液之pH為2以上，較佳係4以上。欲使脫水餅塊調製時之洗液pH為2以上時，最好以含有稀薄之鹼性物質的水溶液或水與醇類之混合液等洗淨，脫溶媒。

除去酸，欲提高纖維素濃度（濃縮）時通常可用過濾，離心分離，壓搾等方法。組合此等方法亦為有效之手法

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

。在此階段以其他分散媒取代亦無妨。

脫水餅塊中的纖維素濃度係通常為 5 ~ 10 重量 %。

本發明之分散物可以直接將除去酸後之脫水餅塊，或添加分散媒體使其成所希望之纖維素濃度後，藉由混練機，勻和器，攪合機等混練裝置予以混練或粗粉碎即可製得。

透過率 80 % 以上之本發明分散物可以採用溶媒粉碎法或壓力粉碎法手法，再次高度地微粉碎上述本發明之分散物即可製得。

例如以勻和器高度粉碎處理時係以使用可以達 700 kgf / cm² 以上操作壓力的超高壓勻和器為宜。藉由重覆高度粉碎處理即可得勻質，透過率 80 % 以上之本發明分散物。

本發明之分散物可以使用硫酸做為溶解纖維素原料之無機酸及水解之酸即可順利製成。以纖維素之溶解性等觀點做為溶媒以 58 ~ 75 重量 % 之硫酸水溶液為宜。使冷卻為 20 °C 以下之濃硫酸水溶液的纖維素料，再沈澱於水或含 50 % 以上水之凝固劑，以調製 5 ~ 30 重量 % 硫酸水溶液所成纖維素懸濁液為宜。水解反應係與硫酸濃度，反應溫度及反應時間有密切關係。本發明中係採用 5 ~ 30 重量 % 硫酸濃度，50 ~ 100 °C 之反應溫度，及 10 ~ 180 分鐘之反應時間做為一般之水解條件者。採用本發明之製造方法的另一實施形態，一旦過濾懸濁液，調製為脫水餅塊，然後將該脫水餅塊投入 50 °C 水中予以

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

水解之製法時，基本上亦可依上述水解條件進行。繼而清洗，脫水，並脫硫酸至脫水餅塊之洗液可成 pH 2 以上，較佳成爲 4 以上，然後視其需要以稀薄氨水或稀薄氫氧化鈉水等中和，再以其分散媒體洗淨即可。脫水餅塊係被稀釋爲所希望之纖維素濃度，被粗粉碎，而成爲本發明之分散物。本發明之透過率爲 80 % 以上之分散物則可用已述之粉碎法予以高度粉碎處理即可製得。

本發明分散體之分散媒體可爲以任意比率互相混合各水溶之有機溶媒者，亦可爲混合水與水溶有機溶媒所成者。

水溶有機溶媒可爲甲醇，乙醇，丙醇，丙酮，乙腈，二甲亞碲，二甲基甲醯胺，二甲基乙醯胺等。

以水溶性之有機溶媒做爲分散物之分散媒體係因爲此水溶之有機溶媒可做爲重覆清洗脫水餅塊而用。又，以任意比率混合沸點較水爲高之水溶有機溶媒後，亦可藉加熱等方法除去該纖維素分散物中所含之水。混合該水溶有機溶媒時，有在初期脫溶媒途中之脫水餅塊中混合該有機溶媒之方法，或混合該有機溶媒於脫溶媒完後之脫水餅塊中的方法。上述使用沸點較水高之水溶性有機溶媒的方法係可以自纖維素分散物完全除去水，所以可謂爲較佳之方法。

如上述以水爲分散媒體之本發明分散物係可以用水以外之水溶性有機溶媒取代一部份或全部分散媒體者。添加各種功能性添加劑以製造複合纖維素分散物時，極容易選擇對使用之功能性添加劑之親和性最佳之分散媒體組成。

(請先閱讀背面之注意事項再爲本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(33)

另外，本發明中更可以採用以任意比率混合，或取代水溶性有機溶媒後，施予高度粉碎處理，以製造纖維素分散物之方法。

本發明之透過率40%以上的複合纖維素分散物可以採用與混合水溶性有機溶媒之本發明分散物一樣之製法製得。即，以對使用之功能性添加劑具最高親和的分散媒體組成調製之透過率40%以上的分散體中，以任意比率混合該功能性添加劑，藉由混練機，勻和器或攪合機等混練裝置混合即可製得。透過率80%以上之複合纖維素分散物則可依上述方法在本發明之透過率為80%以上之分散物中混合功能性添加劑即可。

對本發明之複合纖維素分散物施予高度粉碎處理時可得更均勻，透明性高之複合纖維素分散物。

藉由噴乾法，即可以自本發明之纖維素分散物及複合纖維素分散物分別得到，微粒子及纖維素複合體微粒子。

以下說明纖維素微粒子及纖維素複合體微粒子如下。

纖維素微粒子係纖維素I型結晶成份之份率為0.1以下，纖維素II型結晶成份之份率為0.4以下，較佳為0.3以下之低結晶性纖維素所成。又以平均聚合度(DP)為100以下之纖維素所成為其特徵。

本發明之纖維素微粒子之平均粒徑係0.2~20 μm ，較佳係0.2~10 μm 。粒徑為20 μm 以上之纖維素微粒子雖可製造，但很難得到本發明目的之無粗糙感，富於軋壓性之微粒子。粒徑為0.2 μm 以下之纖維

(請先閱讀背面之注意事項)(寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(34)

素粒子雖亦可製造，且製造時粒子之收集效果會大幅度降低，所以不適宜。

本發明之纖維素微粒子係真球度極高 L/D 為 1.2 以下者。只要使用呈液體性質之纖維素濃度的本發明分散物即可滿足此要件，惟既使該分散物為呈凝膠狀之纖維素濃度，本發明之分散物係具有趨流性者，在噴乾之噴霧時可以是低粘性之液體狀態，所以還能適於採用。分散媒體係以使用表面張力高，液滴之球狀形成能力高之水，或富含水之系為宜。此事在製造纖維素複合體微粒子時亦可謂一樣。

L/D 為 1.2 以上時，做為粉末之輥壓性會降低，亦會變為粗糙感，所以不佳。本發明之纖維素微粒子則可使 L/D 為大約 1.0。本發明之纖維素微粒子的 L/D 係以自透過率 80% 以上之本發明分散物調製，比自透過率 40% 之分散物調製可得更高者。

本發明之纖維素微粒子係凝聚性低，凝聚係數為 1.0 ~ 3.0 較佳為 1.0 ~ 1.8 者。凝聚係數為 3.0 以上時，會顯著降低後述之纖維素複合微粒子之分散性，且會失去已述本發明之球狀微小粒子的特性，所以不適宜。本發明之纖維素微粒子若為凝聚係數 1.8 以下時，可以有效地表現本發明微粒子之優異特性，所以更為適宜。

另外，本發明之纖維素微粒子係以 100 kgf/cm^2 之壓力加壓亦不會破壞或變形之壓縮強度高的微粒子

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

。即，其特徵為加壓後之微粒子還具有 1.2 以下之 L/D 。特開平 5-200268 號公報等所揭示之粘液溶液的相分離法所得微粒子係加壓或壓軋為壓縮強度以上時，粒子會破裂，並易於變形。與之相比，本發明之纖維素微粒子係以 100 kgf/cm^2 壓力，較佳時以 200 kgf/cm^2 壓力亦不會發生變形。

以相分離法自粘液溶液所得纖維素微粒子群係即使以乾燥球狀微粒子製得亦成多孔質，只要為約 50 kgf/cm^2 壓力，該多孔質微粒子即變形（壓扁），不如本發明纖維素微粒子之對壓縮具有強度。

以上可知，本發明之微粒子的特徵係在於其為低結晶性，低聚合度，微小粒徑，高真球度及凝聚性低，機械性強度或硬度高。

本發明之纖維素微粒子因兼具低結晶性及具微小粒徑，所以與其他成份之親和性，即吸附性或生物分解性高，且保濕性高，具 12 重量%之水份率。具有公知微結晶纖維素（MCC）之約 2 倍的保濕率。又，可以有效地利用於以染料，顏料等使其著色之用途。為此可以形成為具濕潤性之緻密層。此特性很難由已有之微細化纖維素取代。

又，本發明之纖維素微粒子係具兩親媒性者，對許多水溶性物質，金屬氧化物，油脂類，膠乳等的親和性高，還具有天然素材才能具有之安全性及生物分解性。為此本發明之微粒子極適於做為化粧用粉底等複合系中的輥壓劑，並且極容易分散於其他之配合成份。

（請先閱讀背面之注意事項再為本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(36)

另外，本發明之纖維素微粒子係來自天然纖維素之素材，還具有優異之保濕性或親油性，所以比已有之尼龍 12 或聚丙烯酸甲酯之球狀微粉末具備更高之附加價值。

除此外，本發明之纖維素微粒子還具有高度之賦形性。在化粧用粉底，軟膏等常會有加壓成形或加壓填充被利用之情形，所以與賦形性極低之上述合成高分子微粉末相比，本發明之纖維素微粒子之利用價值更高。

其次，就本發明之複合纖維素微粒子說明之。

本發明之纖維素複合體微粒子係本發明之纖維素微粒子中至少含一種功能性添加劑，分散於其中之微粒子，該微粒子之平均粒徑為 $0.2 \sim 20 \mu m$ ，且以掃描型電子顯微鏡所觀察之長徑 (L) 與短徑 (D) 之比 (L/D) 為 1.2 以下，且凝聚係數為 $1.0 \sim 3.0$ 者。又，以 $100 kgf/cm^2$ 壓力加壓亦不會破壞或變形，乃壓縮强度高之微粒子。本發明之纖維素複合體微粒子係兼具構成之本發明之纖維素微粒子由來之優異作用效果，以及添加之功能性添加劑之功能，而且各種功能性添加劑不會凝聚，可以高度地分散，功能性添加劑之持續效力極高。

本發明中所用功能性添加劑係至少一種選自油系化合物，水溶性高分子，保濕劑，界面活性劑，金屬氧化物，紫外線遮蔽劑，無機鹽，金屬粉，樹脂類，染料，顏料，肥料，碳黑，矽化合物，膠乳，乳膠劑，胺基酸類，香料，生藥及防腐劑所成群。

更詳而言可為甲基聚矽氧烷，聚矽氧聚醚共聚物等矽

(請先閱讀背面之注意事項)

裝

訂

線

五、發明說明(37)

油，橄欖油，澳洲胡桃油，蓖麻油等植物油，動物油，羊毛脂，流動石蠟，角鯊烷等油系化合物，或CMC，MC，HEC，HPC等纖維素衍生物等之水溶性高分子，透明質酸，甘油，1，3-亞丁基二醇，山梨糖醇，聚丙二醇，二丙二醇，部份乙醯基化殼質等保濕劑，烷基硫酸鹽，烷基醚硫酸鹽，N-醯基麩胺酸鹽，N-醯基甲基牛磺酸，醯基膠原肽，乙酸甜菜鹼，蔗糖脂肪酸酯，聚甘油脂肪酸酯，山梨糖醇酐脂肪酸酯，聚氧化乙烯烷基醚，烷基葡萄糖苷，卵磷脂等之界面活性劑，氧化鈦，氧化鋅，氧化鋁，氧化鐵，氧化鋁等金屬化合物，咪唑丙烯酸，Oxybenzon（二苯甲酮-3），苯基水楊酸酯，水楊酸辛酯，對甲氧基肉桂酸乙基己酯，對胺基苯甲酸，對胺基苯甲酸，對胺基苯甲酸乙酯，對胺基甘油苯甲酸酯，對二甲胺基丙甲酸戊酯，對二甲胺基苯甲酸辛酯，二苯甲醯甲烷等紫外線遮蔽劑，苯乙烯-丁二烯膠乳，丙烯酸酯系膠乳等膠乳。亦可用上述分散物中記載之功能性添加劑。又，在此記載之功能性添加劑亦可使用於上述分散物。

本發明之纖維素微粒子含藉由噴霧乾燥法造粒本發明之纖維素分散物，經乾燥之製造法予以製得者。更具體言，以藉由噴霧式或具有盤式分散化功能之噴霧乾燥器造粒本發明之分散物，並且予以乾燥之方法為宜。噴霧乾燥法中之微粒子之平均粒徑可視供給之纖維素分散物中的纖維素複合體，分散媒體之種類，對乾燥單元之纖維素分散物的供給量或供給壓力，乾燥速度等予以調節。

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

本發明分散體之纖維素濃係考慮送液時之流動性或乾燥時之熱交換率時以 1 ~ 4 重量 % 為宜。調命纖維素濃度之分散物可用管泵等送液手段供給予噴霧乾燥器之壓力噴嘴或盤式切斷部，使分散物分散為液滴狀，釋出至乾燥部，同時進行造粒與乾燥，繼而導至回收部回收。

乾燥部之入口溫度係視分散物之纖維素濃度，分散物之供給量，乾燥部之熱交換率等而異，本發明之水分散物時係通常採用 100 ~ 250 °C，較佳係 120 ~ 200 °C 左右。出口部溫度係最好控制為 100 °C 以下。做為分散媒體含有有機溶媒之本發明分散物時係考慮分散媒體之性質，尤其在分散媒體中之沸點，採用較分散媒體之沸點高約 20 °C 以上溫度為宜。分散媒體之供給量係視分散物之纖維素濃度等而不同，只要所得微粒子之粒徑為 2 ~ 5 μm ，即以大約 10 ~ 40 ml / 分鐘左右為宜。

噴霧乾燥法中係以瞬間可使分散為液滴狀之分散物乾燥之條件下，同時進行造粒與乾燥，所以極容易得到內部構造緻密且球狀之微粒子。以上述噴霧乾燥法自本發明分散物所得微粒子係壓縮強度大者。

以噴霧乾燥法用 MCC 或 MFC 為原料製造乾燥微粒子亦無法得到本發明之平均粒徑為 0.2 ~ 20 μm ，且 L/D 為 1.20 以下之球狀微粉末。因 MCC 或 MFC 之基本單位係分別為棒狀粒子及梗直之纖維狀等形狀向異性高之粒子，所以採用噴霧乾燥法時 L/D 雖可較小 (L/D 係最佳也只能 2.0 左右) 但不能成球狀。又，其平

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

均聚合度大，晶化度高，所以與本發明之微粒子不同。

其次，就本發明之纖維素複合體微粒子的製造方法說明之。

本發明之纖維素複合體微粒子係混合本發明之纖維素分散物與至少一種之功能性添加劑，與上述之本發明微粒子一樣藉由噴霧乾燥法造粒並乾燥此混合液即可製得。

本發明複合體微粒子之先質物的被複合化的分散物係藉由勻和器，攪合器，其他混練機混合功能性添加劑於調節纖維素濃度之本發明分散物中，經由分散即可獲得者，更佳係以高壓或超高壓勻和器之高度粉碎處理，混合，分散化以獲得。混合，分散之功能性添加劑的混合比率係對纖維素而言為50重量%以下，較佳係30重量%以下。本發明之纖維素複合體微粒子係兼具有本發明纖維素微粒子之特性，以及複合之功能性添加劑特性的微粒子者。

本發明提供之分散物及微粒子係具有比以往品更高之懸濁・分散・乳化等之分散安定化作用，做為效果更佳之增粘劑，賦形劑，混濁劑，上膠劑，油脂代替物，構造材料等，可以活用於廣泛之產業領域的纖維素素材。

另外本發明之纖維素分散物及複合纖維素分散物還可以塗佈於無機材料基板，塑膠基板，或紙等表面，以形成具有透明性之塗膜。無機基板可為玻璃基板，金屬氧化物基板，碳材料基板等。又，可以流延塗佈於塗敷特弗龍之鐵板上，乾燥後剝離即可形成為透明之纖維素薄膜。

以下藉由實施例更詳細說明本發明。又，此項中所示

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

分散物之物性值係除非特別提起，否則均採用以本發明規定之測定方法測定之數值。例如懸濁液中之纖維素的平均粒徑係除非特別提起，否則均以上述「構成之纖維素的平均粒徑」測定法評估。又，分散物之透過率亦除非有例外，否則均以本發明記載之方法以調製為纖維素濃度

0.05 重量 % 時之分散物的透過率表示。

以下實施例及比較例中，表示組成成份之 % 係除非例外，否則均表示重量 %。

實施例 1

於 -5°C 以 150 r p m 攪拌條件下，將切斷紙漿薄片為 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 片狀之聚合度 760 的木材紙漿（以下僅簡稱為木材紙漿）溶解於 65 % 硫酸水溶液 10 分鐘，使其成為 5 % 之纖維素濃度，得到纖維素料。該纖維素料係透明且均勻，未看到溶解不均之處。於重量為 2.5 倍量之水中（ 5°C ）一邊攪拌一邊倒入上述纖維素料，使纖維素凝膠成絮凝狀得到懸濁液。於 85°C 水解此懸濁液 20 分鐘，繼而重覆充分地水洗使洗液為 pH 4 以上為止，並減壓脫水，得到纖維素濃度為約 6 % 之白色且帶透明性之凝膠狀物。以家庭用食物處理機（刀片切器）混合均勻化處理 3 分鐘，得 S 1 試料。

S 1 試料之纖維素係平均聚合度為 38，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.28，平均粒徑 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ 且分散物之透過率為 56 %。

（請先閱讀背面之注意事項再為本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(41)

以下實施例中除非有特別提起，否則均如此實施例一樣切斷原料纖維素之固體為片狀，在所定之無機酸中充分攪拌，調製為幾乎無溶解渣成份的纖維素料。

實施例 2

示透過率為 80% 以上之本發明調製例如下。

以水稀釋實施例 1 所得 S 1 試為 2% 纖維素濃度，以攪合器，15000 rpm 旋轉速度混合 5 分鐘。繼而以超高壓勻和器 (Microfluidizer M-110EH 型，瑞穗工業公司製，操作壓力 1750 kg/cm²) 處理此稀釋後之 S 1 試料，得到處理 1 次 (1 Pass)，與處理 4 次 (4 Pass) 之二種凝膠狀試料。以處理 1 次者為 S 2 A 試料，處理 4 次者為 S 2 B 試料。

S 2 A 試料之纖維素係平均聚合度為 38，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.28，平均粒徑為 0.86 μm ，且分散物之透過率為 74%。

S 2 B 試料之纖維素係平均聚合度為 38，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.28，平均粒徑為 0.18 μm ，且分散物之透過率為 95%。

尤其 S 2 B 試料雖為纖維素濃度 2% 之水分散物，但卻具有如洋菜般之凝膠性質。

實施例 3

以乙醇對實施例 1 所得 S 1 試進行重覆五次之混合與

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明(42)

離心分離與傾析得一試料，以丙酮同樣操作得另一試料。這時乙醇取代物中纖維素濃度係7%，丙酮取代物中之纖維素濃度係6%。分別以分散媒體稀釋此試料使其均為纖維素濃度3%，以攪合器，15000rpm旋轉速度施予粗粉碎處理10分鐘，最後得二個試料。上述所得乙醇取代物為S3A試料，丙酮取代物為S3B試料。S3A試料，S3B試料之纖維素均為平均聚合度38，晶化度係0， α_D 為0.28，平均粒徑係分別為3.5(S3A)，及3.9(S3B) μm 。分散體之透過率係S3A試料為52%，S3B試料為43%。二試料均為白色半透明性且為具有粘性之分散物。

實施例4

以水／乙醇混合物稀釋實施例1所得S1試料，使分散物中之纖維素濃度為1%，分散媒體之組成為水50體積%，乙醇50體積%，然後以15000rpm旋轉速度之攪合器混合處理5分鐘。與實施例2一樣對此混合物施予超高壓勻和器處理4次，得具粘性之分散物。以此分散物為S4A試料。其次，在實施例2所得經超高壓勻和器處理過之透明性高的分散物S2B中加入乙醇與水，調製為分散物中之纖維素濃度為1%，分散媒體之組成為水50體積%，乙醇50體積%，然後以15000rpm旋轉速度之攪合器混合處理5分鐘。以此分散物為S4B試料。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

S 4 A 試料之纖維素係平均聚合度為 38，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.28，平均粒徑為 $0.56 \mu m$ ，且分散物之透過率為 96%。S 4 A 試料係具凝膠狀之性質者。S 4 B 試料之纖維素係平均聚合度為 38，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.28，平均粒徑為 $2.6 \mu m$ ，且分散物之透過率為 71%者。S 4 B 試料雖具透明性但卻為稍顯粗糙感之不均質凝膠狀分散物。就分散物之均一性與透明性觀點，以有機溶媒做為分散媒體加入時係以首先在本發明之分散物中加入適量之有機溶媒，充分混合後施予高度之粉碎處理最為有效。分散物 S 4 A 試料係極適於做為對疏水表面之塗劑者。

實施例 5

以丙酮稀釋實施例 3 所得 S 3 B 試料，調製為纖維素濃度 1%，然後以 15000 rpm 旋轉速度之攪合器混合處理 5 分鐘。再與實施例 2 一樣，對此混合物施予 4 次超高壓勻和器處理，得得具粘性之分散物。以此分散物為 S 5 試料。

S 5 S 試料之纖維素係平均聚合度為 38，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.28，平均粒徑為 $1.2 \mu m$ ，且分散物之透過率為 87%。S 5 試料係具流動性之分散物。

實施例 6

以水稀釋實施例 1 之 S 1 試料，同時添加予先調製之

(請先閱讀背面之注意事項)(寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(44)

羥乙基纖維素 (H E C ; 東京化成工業公司製, 4500 ~ 6500 CPS, (2% 水溶液, 25℃)) 之 2% 水溶液, 調製為纖維素濃度 1.0%, H E C 濃度 1.0% 之被複合化的纖維素分散物, 然後以 15000 rpm 旋轉速度之攪合器處理 3 分鐘, 再與實施例 2 一樣以超高壓勻和器高度粉碎處理 1 次。得透明性高, 均勻且極高粘性之凝膠狀物質的複合纖維素分散物。以此試料為 S 6 A。S 6 A 試料之分散物的透過率係 87%。

其次, 以水/乙醇混合物稀釋實施例 1 所得 S 1 試料, 使其成為分散物中之纖維素濃度為 1%, 分散媒體中組成為水 50 體積%, 乙醇 50 體積%, 此混合物中添加固體成份 46.1% 之丙烯酸酯系膠乳 (旭化成公司製, 等級 E-315; 平均粒徑 0.3 μ m), 使膠乳濃度可與纖維素濃度等量 (膠乳濃度 = 纖維素濃度 = 1%), 然後以 15000 rpm 旋轉速度之攪合器混合處理 5 分鐘後, 再與實施例 2 一樣以超高壓勻和器高度粉碎處理三次。得到具透明性, 均勻且高粘性之複合纖維素分散物。以此試料為 S 6 B。S 6 B 試料之分散物的透過率係 84%。

S 6 B 試料係做為使疏化水聚合物材料之表面成為親水性的塗劑極為有效。

比較例 1

測定已有之纖維素試料的透過率。

調製市販之 4 種微細化纖維素 (三種粒徑不同之

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

M C C (平均粒徑為 $50\ \mu\text{m}$, 約 $20\ \mu\text{m}$, 約 $5\ \mu\text{m}$) 與一種 M F C (平均粒徑約 $100\ \mu\text{m}$) 之 0.05% 水分散液。依序列為 R 1 A , R 1 B , R 1 C , R 1 D 試料。其次, 使用切斷市販嫋縈長纖維及銅胺長纖維為長約 1mm 者, 於 30% 硫酸水溶液中, 於 80°C 水解 2 小時, 充分水洗至 pH 為 4 以上為止, 脫水, 得纖維素濃度分別為 14% 及 17% 之水分散物。此等分散物中平均粒徑係嫋縈纖維之處理物為 $4.6\ \mu\text{m}$, 銅胺長纖維之處理物為 $6.8\ \mu\text{m}$ 。調製此二種分散液之 0.05% 之水分散物, 分別做為 R 1 E , R 1 F 試料。

調製此分散試料時係以 15000rpm 旋轉速度之攪合器混合 3 分鐘後, 施予 10 分鐘超音波處理。

此等六個試料中, 平均粒徑為 $20\ \mu\text{m}$ 以上的 M C C (R 1 A 與 R 1 B 試料) 係纖維素會立即沈澱, 所以實質上無法測定透過率。又, R 1 A 與 R 1 B 係以目視即可清楚地看到白濁之粒子。

R 1 C , R 1 D , R 1 E 及 R 1 F 試料之透過率係分別為 30 , 27 , 23 及 45% 。粒子晶化度係 R 1 A , R 1 B 及 R 1 C 均為 χ_1 為 $0.63 \sim 0.65$ 範圍, χ_2 為 0 , R 1 D 與 R 1 E 均為 χ_1 為 0 , χ_2 分別為 0.52 及 0.57 。R 1 D , R 1 D 及 R 1 E 試料係透過率低, 與本發明不相同。R 1 F 試料之透過率雖在本發明範圍, 但晶化度高, 且粒徑亦大, 與本發明不相同。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

實施例 7

於 50 r p m 攪拌下在 -5°C 溶解 5 分鐘聚合度 760 之木材紙漿於 65% 硫酸水溶液，使纖維素濃度為 5%，得纖維素料。此條件下所得纖維素料雖為透明者，但有此溶解不均之處。在 5°C 2.5 倍量之水中一邊攪拌一邊倒入此纖維素料，使纖維素凝膠為絮凝狀得懸濁液。於 85°C 水解 20 分鐘此懸濁液，繼而重覆充分水洗使洗液之 pH 為 4 以上為止及減壓脫水的操作，得纖維素濃度約 6% 之帶白色且透明性之凝膠狀物。以家庭用食品處理機（刀切器）混合均勻化處理 3 分鐘此凝膠狀物，以此試料 S7A 試料。S7A 試料之纖維素係平均聚合度為（DP）42，晶化度係 χ_1 為 0.06， χ_2 為 0.15，平均粒徑為 $2.7\mu\text{m}$ ，且分散物之透過率為 51%。 χ_1 值不是為 0 係因溶解木材紙漿之過程中，看來雖為透明但實際上仔細看時可見到未溶解成份存在所致。

其次以水稀釋所得 S7A 試料，使其為纖維素濃度 2%，以 15000 旋轉條件攪拌以攪合器處理 5 分鐘。其後與實施例 2 一樣以超高壓勻和器處理 4 次，得透明性高之凝膠狀物。以此試料為 S7B。

S7B 試料之纖維素係平均聚合度為 42，晶化度係 χ_1 為 0.06， χ_2 為 0.15，平均粒徑為 $0.21\mu\text{m}$ ，且分散物之透過率為 90%。

實施例 8

（請先閱讀背面之注意事項）（寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(47)

於 50 r p m 攪拌下在 -5°C 溶解 5 分鐘聚合度 760 之木材紙漿於 65% 硫酸水溶液，使纖維素濃度為 5%。2.5 倍量之水中一邊攪拌一邊倒入此溶液，使纖維素凝膠為絮凝狀得懸濁液。於 80°C 分別以 0, 5, 1, 2, 3 小時進行水解處理，繼而充分水洗使洗液之 pH 為 4 以上為止，並予以脫水濃縮，得纖維素濃度約 5~7% 之帶白色且透明性之凝膠狀物。分別以家庭用食品處理機（刀切器）處理此凝膠狀物 3 分鐘。得 4 個試料。以水解時間為 0, 5, 1, 2, 3 小時之試料分別做為 S8A, S8B, S8C 及 S8D 試料。

S8A ~ S8D 試料之平均聚合度係 54 (S8A), 38 (S8B), 34 (S8C), 29 (S8D), 晶化度均為 x_1 為 0, x_2 係 0.16 (S8A), 0.28 (S8B), 0.32 (S8C), 0.35 (S8D), 平均粒徑係 4.2 (S8A), 2.1 (S8B), 1.3 (S8C), 0.86 (S8D), 分散液之透過率係 48% (S8A), 53% (S8B), 70% (S8C), 88% (S8D)。

實施例 9

在 -5°C 溶解聚合度 760 之木材紙漿於 65% 硫酸水溶液。分別將此溶液一邊攪拌一邊倒入以重量而言分別為 1, 2.5, 2.5, 5.0 倍量之水中，使纖維素凝聚為絮凝狀得懸濁液。於 80°C 水解 1 小時此懸濁液，繼而

(請先閱讀背面之注意事項)
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

重覆充分水洗使洗液之 pH 爲 4 以上爲止及操作，得纖維素濃度約 5 ~ 7 之帶白色且透明性之凝膠狀物。以家庭用食品處理機（刀切器）混合均勻化處理 3 分鐘此凝膠狀物，得三個試料，使此等在 1，2.5，2.5，5.0 倍量之水中再沈澱得最後生成物，分別以其爲 S 9 A，S 8 B 及 S 9 B 試料。

S 9 A，S 8 B 及 S 9 B 試料之纖維素平均聚合度係 26 (S 9 A)，38 (S 8 B)，76 (S 9 B)，晶化度係 α 均爲 0， α 係 0.10 (S 9 A)，0.28 (S 8 B)，0.32 (S 9 B)，平均粒徑係 0.95 (S 9 A)，2.1 (S 8 B)，4.8 (S 9 B)，分散液之透過率係 72 % (S 9 A)，53 % (S 8 B)，42 % (S 9 B)。

比較例 2

使聚合度 760 之木材紙漿分散於 4 % 鹽酸水溶液中，於 80 °C 水解 30 分鐘，充分地水洗所得之經水解的鹽酸水懸濁液，使洗液之 pH 爲 4 以上爲止。在所得纖維素濃度 50 % 的餅塊狀中加入水，予以混合調製爲纖維素濃度 4 %，以 0.69 公升 / 分鐘之流量將漿料注入內容量 2 公升，媒體填充率 80 % 的媒體攪拌濕式粉碎裝置 (Ashizawa 公司製 Pearl mill™) 中，合計處理 5 次。藉此步驟得到不透明乳白色乳霜狀之懸濁液。以所得懸濁液爲 R 2 A。以水稀釋此懸濁液使纖維素濃度達 2 % 爲止，與

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

實施例 2 一樣以超高壓勻和器處理 4 次，以所得懸濁液為 R 2 B。R 2 A 與 R 2 B 試料之粒子係平均聚合度均為 120，晶化度係同樣 χ_1 為 0.66， χ_2 為 0，平均粒徑為 $2.8 \mu m$ (R 2 A) 及 $0.86 \mu m$ (R 2 B)，且分散液之透過率係 21% (R 2 A) 及 28% (R 2 B)。二試料均為白色乳霜狀之性質。尤其 R 2 B 試料的粒子係雖具有極小之粒徑，但結晶性高，不具有如本發明分散體的高透明性。

比較例 3

於 $30^\circ C$ 將聚合度 760 之木材紙漿分散於 65% 硫酸水溶液，使纖維素濃度為 1%，於 $70^\circ C$ 水解此分散液 10 分鐘後，使其與重量比為 10 倍量的水混合，以 15000 rpm 旋轉數離心分離 20 分鐘。在離心沈管中留下白色沈澱物，丟棄上澄液，混合此白色沈澱物與重量比為 10 倍量的水，使其分散後，再以 15000 rpm 之旋轉數離心分離 20 分鐘。重覆此離心分離，傾析，水混合之步驟至上澄液之 pH 為 3 以上，以滲析處理所得懸濁液使其更接近中性。得到最後之纖維素濃度約 1%，pH = 4.5 之白色但稍具透明性之非粘性的懸濁液。以此懸濁液為 R 3 試料。此 R 3 試料之纖維素係平均聚合度為 106，晶化度係 χ_1 為 0.80， χ_2 為 0，平均粒徑為 $0.18 \mu m$ ，且分散物之透過率為 36%。此比較例所得 R 3 試料之粒子係粒徑雖極小，但結晶性極高，

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

與本發明之分散物完全不同。由於在極嚴厲之條件下於硫酸中處理，所以可能在粒子表面導入有具負離子的礬基，為此粒子間產生排斥，很難使粒子締合而成粘性極低之分散液者，幾乎不具本發明分散物極被期待之增粘效果。

實施例 10

於 0℃ 溶解聚合度 760 之木材紙漿於 75% 硫酸水溶液，使纖維素濃度為 6%，一邊攪拌將此溶液倒入重量為 5 倍量水中，使纖維素凝聚為絮凝狀得懸濁液。於 90℃ 水解 2 小時此絮凝狀之硝酸分散物，繼而充分水洗使洗液之 pH 為 4 以上為止藉由脫水得纖維素濃度約 6% 之帶白色且透明性之凝膠狀物。以家庭用食品處理機（刀切器）混合均勻化處理 3 分鐘此凝膠狀物，以此試料為 S10。此 S10 試料之纖維素係平均聚合度為 40，晶化度係 χ_1 為 0.02， χ_2 為 0.12，平均粒徑為 0.32 μm ，且分散物之透過率為 71%。

實施例 11

於 10℃ 溶解，聚合度 760 之木材紙漿於 80% 磷酸水溶液，使纖維素濃度為 4%，一邊攪拌一邊將此溶液倒入以重量為 5 倍量之水中，使纖維素凝膠為絮凝狀。於 90℃ 水解 2 小時此絮凝狀之硝酸分散物，繼而充分水洗使洗液之 pH 為 4 以上為止，經由脫水，得纖維素濃度約 6% 之帶白色且透明性之凝膠狀物。以家庭用食品處理機

（請先閱讀背面之注意事項再寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

(刀切器)混合均勻化處理3分鐘此凝膠狀物。以此試料為S11。此S11試料之纖維素係平均聚合度為39，晶化度係 χ_1 為0.01， χ_2 為0.20，平均粒徑為 $0.64\mu m$ ，且分散物之透過率為65%。

實施例 12

於 $0^\circ C$ 將聚合度1200之木材紙漿溶解於42%鹽酸水溶液中，使纖維素濃度為4%，一邊攪拌一邊將此溶液倒入以重量為4倍量之水中，使纖維素凝聚為絮凝狀。於 $90^\circ C$ 水解2小時此絮凝狀物之鹽酸分散物，繼而充分水洗使洗液之pH為4以上為止，經由脫水，得纖維素濃度15%之帶白色且透明性之凝膠狀物。以家庭用食品處理機(刀切器)混合均勻化處理3分鐘此凝膠狀物。以此試料為S12。此S12試料之纖維素係平均聚合度為39，晶化度係 χ_1 為0， χ_2 為0.23，平均粒徑為 $0.22\mu m$ ，且分散物之透過率為71%。

實施例 13

於 $-5^\circ C$ 將聚合度1200精製棉絮溶解於70%硫酸水溶液中，使纖維素濃度為5%，一邊攪拌一邊將此溶液倒入以重量為2.5倍量之水中，使纖維素凝聚為絮凝狀得懸濁液。直接於 $85^\circ C$ 水解45分鐘此懸濁液，繼而充分水洗使洗液之pH為4以上為止，得纖維素濃度5.5%之帶白色且透明性之凝膠狀物。以家庭用食品處

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

理機（刀切器）混合均勻化處理 3 分鐘此凝膠狀物。以此為 S 1 3 A 試料。再以水稀釋此 S 1 3 A 試料，使纖維素濃度為 2 %，以 1 5 0 0 0 r p m 之旋轉速度之攪合器混合 5 分鐘，與實施例 2 一樣以超高壓勻和器重覆處理 5 次此混合物，得分散物 S 1 3 B。

S 1 3 A 試料之纖維素係平均聚合度為 3 6，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.39，平均粒徑為 $1.6 \mu m$ ，且分散物之透過率為 57 %。

S 1 3 B 試料之纖維素係平均聚合度為 3 6，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.39，平均粒徑為 $0.23 \mu m$ ，且分散物之透過率為 94 %。

實施例 1 4

於 $-5^\circ C$ 將聚合度 7 6 0 之木材紙漿溶解於 6 5 % 硫酸水溶液中，使纖維素濃度為 5 %，一邊攪拌一邊將此溶液倒入以重量為 2.5 倍量之水中，使纖維素凝聚為絮凝狀得懸濁液。以玻璃濾器過濾此懸濁液，得到含硫酸之脫水餅塊。將此脫水餅塊投入重量為 2 倍量之 $90^\circ C$ 水中，此溫度下慢慢攪拌，水解 3 0 分鐘，繼而充分水洗使洗液之 p H 為 4 以上為止，及經脫水，得纖維素濃度 6.2 % 之帶白色且透明性之凝膠狀物。以家庭用食品處理機（刀切器）混合均勻化處理 3 分鐘此凝膠物。以此試料為 S 1 4 A。

再以水稀釋 S 1 4 A 試料為纖維素濃度 2 %，以

（請先閱讀背面之注意事項再為本頁）

裝

訂

（一）線

五、發明說明 (53)

15000 r p m 旋轉速度之攪合器混合 5 分鐘。與實施例 1 一樣以超高壓勻和器處理此混合物 4 次 (4 pass)，得凝膠狀物。以其為 S 1 4 B。

S 1 4 A 試料之纖維素係平均聚合度為 43，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.27，平均粒徑為 $3.6 \mu m$ ，且分散物之透過率為 51%。S 1 4 A 試料雖呈糊狀但不會粘連，稍帶透明性。

S 1 4 B 試料之纖維素係平均聚合度為 43，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.27，平均粒徑為 $0.18 \mu m$ ，且分散物之透過率為 93%。

實施例 15

依以下方法調製具高纖維素濃度之分散物。在實施例 1 之 S 1 試料加入對纖維素量為等重量之甘油，以瑞穗工業公司製混練裝置 P V K - 3 將其混練處理 1 小時。於 $80^\circ C$ ，10 mm Hg 條件低速混練約 3 小時所得半透明粘上狀之分散物，使分散物中之水大約完全地乾燥。由於分散物之重量變化，得纖維素 50%，甘油 50% 之固體絮凝狀分散物。以此分散物為 S 1 5 試料。加水於 S 1 5 試料中調製為纖維素濃度 4%，藉由 15000 r p m 旋轉速度之攪合器分散處理 3 分鐘，結果得到具粘性，且均勻之半透明狀分散物，確認 S 1 5 試料對水之分散性極高。

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(54)

實施例 16 及比較例 4

在此欲以微觀性或巨觀性之水準確認本發明分散物之纖維素較以往方法所得纖維素粒子係被更高度地微細化，更高度地被分散者起見，以掃描型探針顯微鏡，掃描型電子顯微鏡及光學顯微鏡予以觀察。以水稀釋實施例 2 之 S 2 B 試料，調製為 0.002% 之分散物，施予超音波處理 3 分鐘。以滴管吸取所得分散物，滴一滴在顯微鏡標本玻璃片上，放置於室溫使其乾燥，以此試料為 S 16 A，使用 Digital Instrument 公司製 Nano Scope III a，於 Tapping mode™ 觀察此試料表面之掃描型探針顯微鏡畫像。將所得表面像示於圖 4。由圖 4 可知，構成本發明分散物之纖維素為寬 10 ~ 15 nm，長度百 ~ 數百之原纖維狀之纖維素，其基本粒子係更由 10 ~ 15 nm 直徑之 1 次粒子所成。

另外，在此以分散物乾燥試料之掃描型電子顯微鏡照片表示本發明之分散物中微粒子係一邊高度地分散，一邊還締合在一起。圖 5 表示冷凍乾燥實施例 S 2 B 試料（纖維素濃度 2%）所得白色試料（以此為 S 16 B 試料）的掃描型電子顯微鏡照片。由圖 5 可知，S 16 B 試料係原纖維狀之微粒子互相締合以形成為微細網狀構造者，由於經過冷凍乾燥，在乾燥過程多少會發生一些凝聚，所以根據推測實際上之分散物（S 2 B 試料）中應該被形成有比照片中更微細分散之纖維素被形成為網狀構造才是。

其次，預先以水稀釋實施例 1 之 S 1 試料為纖維素濃

（請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(55)

度 0.5%，使用攪合器充分分散，得 S 1 6 C 試料。用 S 1 6 C 試料及以同樣方法調製比較例 2 之 R 2 A 試料為纖維素濃度 0.5% 的試料（稱為 R 4 試料），分別以滴管吸取 2 ~ 3 滴放在玻璃片上，蓋住覆蓋玻璃片在水不會乾燥之狀態下觀察。在圖 2 及圖 3 分別表示以同一擴大倍率攝影 S 1 6 C 試料與 R A 試料之顯微鏡照片。

由圖 3 可看出 R 4 試料係針狀粒子分散於其中，圖 2 之 S 1 6 C 試料則看不出粒狀物質。於此狀態下以雷射繞射式粒度分佈測定裝置測定平均粒徑，結果平均粒徑分別為 $164\ \mu\text{m}$ (S 1 6 C) 及 $3.3\ \mu\text{m}$ (R 4)。另外，依本發明之平均粒徑測定法測定此等試料之平均粒徑時平均粒徑係 $2.3\ \mu\text{m}$ (S 1 6) 及 $3.2\ \mu\text{m}$ (R A)。由本實施例之結果可知，本發明之分散物係由極小單位之粒子所成此等係締合存在於其中，惟其締合之程度係藉由超音波處理較易於發生脫去締合之程度的緩和性者。

實施例 1 7 及比較例 5

本發明之纖維素分散物係與以往法所得微細化纖維素的水分散物相比，具有較高之增粘作用，另外同時還具有與以往不同之液流體特性者。

稀釋實施例 1 之 S 1 試料為纖維素濃度 4%，以均質混合器處理 10 分鐘，調製 S 1 7 試料。使用 Haake 公司製錐形板型旋轉粘度計 (Reo Stress RS100，錐形角度 4° ， $35\ \text{mm}\ \phi$ ， 25°C) 測定 S 1 7 試料與比較例 2 之

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

— 線

五、發明說明 (56)

R 2 A 試料的粘性舉動。

圖 6 中示 S 1 7 試料與比較例 2 之 R 2 A 試料的粘度 (η) 對剪切速度 ($\dot{\gamma}$) 依賴性，圖 7 中示 S 1 7 試料與比較例 2 之 R 2 A 試料的粘度 (η) 對剪應力 (γ) 依賴性。

以同一剪切速度來加以比較時 S 1 7 試料係具有比 R 2 A 試料更高大約二位數 (10^2 倍) 的粘度。由此結果可知，本發明之水分散物可以與以往所知者相比能期待其更高之增粘效果。就粘度與剪應力之關係而言，二試料之表現亦完全不一樣。即，R 2 A 試料係經由不依賴剪應力示有一定粘度之牛頓粘性領域，隨著應力之增大而粘度會階段性地降低，與之相比，S 1 7 試料則至某一程度之應力，應力增大時會同時使粘度慢慢增大，其後一口氣降低粘度，而可看極明確之趨流性。這種可在 S 1 7 見到之傾向係具有粘性同時還具有彈性之凝膠上所具有特徵，於靜置狀態下觀察時 R 2 A 具有流動性，但 S 1 7 則流動性低。

實施例 1 8

以 Haake 公司製錐形板型旋轉粘度計 (Rheo Stress RS100，錐形角度 4° ， $35\text{ mm } \varnothing$ ， 25°C) 比較實施例 2 之分散物 S 2 B 試料 (纖維素濃度 2%) 之粘性舉動，與以水稀釋實施例 1 之 S 1 試料為纖維素濃度 2% 後以攪合器，於 15000 rpm 旋轉速度下混合處理 5 分鐘所

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (57)

得試料 (S 1 8 試料) 之粘性舉動。圖 8 表示 S 2 B 試料與 S 1 8 試料之粘度 (η) 對剪切速度 ($\dot{\gamma}$) 之依賴性，圖 9 表示 S 2 B 試料與 S 1 8 試料之粘度 (η) 對剪應力 (τ) 之依賴性。

相當於高度粉碎處理 S 1 8 試料的 S 2 B 試料係例如在剪切速度 10^{-1} s^{-1} 之類的低剪切速度下係具有相當於 S 1 8 試料之約 10 倍的高粘度 (約 $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)，但在 10^3 s^{-1} 之類的高剪切速度下時則縮減其差異至 S 1 8 試料之 2 倍左右為止，成低粘度 (約 $30 \sim 40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)。此乃表示 S 2 B 試料不但做為增粘劑具優異性，與 S 1 8 試料相比具有更大之趨流性。

又，就粘度與剪應力之關係而言，與 S 1 8 試料相比，S 2 B 試料可以在達到剪應力之前維持高粘性，其後會有一口氣失去粘性之傾向。這種傾向係凝膠之一種特徵，表示 S 2 B 試料中被形成有較高度之網狀構造者。即，本發明之分散物可藉由施予高度粉碎處理而具高透明性，不但如此做為增粘劑亦具有極高之性能。

實施例 19 及比較例 6

為證明本發明分散物係在塗佈於材料表面 (皮膚，牆壁等) 時不會有粘連感，實施以下之評估。使實施例 18 之 S 1 8 試料，實施例 2 之 S 2 B 試料，一般之增粘劑之羧甲基纖維素 (CMC; Ardorich 公司製，取代度 0.9，重量平均分子量 700,000) 及羥乙基纖維素 (HEC

(請先閱讀背面之注意事項)
為本頁

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

：東京化成工業公司製 4500 ~ 6500 cps . (2 % 水溶液，25℃)) 分別成 3 % 水溶液 (以 CMC 水溶液為比較例 R 6 A 試料，HEC 水溶液為比較例 R 6 B 試料) 得四種試料，針對此四試料評估其有無牽絲性與塗佈於手背上時之粘連性。後者係統針名品評者之評估，結果示於表 1。

表 1

	試料	牽絲性	粘連感
實施例	S 1 8	無	無
實施例	S 2 B	無	無
比較例	R 6 A	有	有
比較例	R 6 B	有	有

由此結果可知，本發明之分散物係不具牽絲性，無粘連感，可使用者感觸清爽者。此表示本發明之分散物並非藉由分子分散之分子鏈纏合而導致其具增粘作用，基本上係藉粒子間之締合性以表現其增粘效果者。

實施例 20 及比較例 7

比較本發明分散體之塗膜性能，與以往技術所得分散液之塗膜性能。實施例使用 S 2 B，S 4 A，S 1 8，比較例則用 R 2 A 及 R 2 B，塗佈此等於 2.5 cm ×

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(59)

7.5 cm 之玻璃板上成約 60 μ m 厚度後，於 60 $^{\circ}$ C 恆溫室中乾燥得 4 種塗膜試料。分別比較所得塗膜表面之透明性，有無粗糙感，乾燥完時有無裂痕以及塗膜強度。在此評估塗膜對玻璃面之粘著程度時係以膠帶用力擦貼於塗膜上，再予以剝離之操作，在同一處施行三次，評估塗膜會剝離至何種程度，所得結果示於表 2。

表 2

	塗膜原液	透明性	粗糙感	裂痕	粘著強度
實施例	S 2 B	透明	無	無	不會剝離
實施例	S 4 A	透明	無	無	不會剝離
實施例	S 1 8	半透明	無	無	不會剝離
比較例	R 2 A	不透明	有	有	不會剝離
比較例	R 2 B	不透明	有	有	不會剝離

由表 2 可知，由本發明之分散物（S 2 B，S 4 A，S 1 8）所成塗膜，由比較例之微細化纖維素分散液所成塗膜均在玻璃表面具有塗膜性及對玻璃面具有高粘著性。惟對塗膜之透明性及有無粗糙感上言，本發明之分散物所成塗膜係較比較例 R 2 A 及 R 2 B 具有更優異之性能。尤其未注意看時幾乎看不出有 S 2 B，S 4 A 所成之塗膜，其高透明性可見一般。另外，以 S 2 B 或 S 4 A 塗敷之玻璃板係以口吹氣亦不會起模糊（防模糊效果），又具帶電

五、發明說明(60)

防止效果等，表示可成為兼具有纖維素之親水性與透明性的新穎塗敷材料。

實施例 2 1

為表示實施例 2 0 之透明塗膜亦可形成在疏水性之塗膜薄膜上起見，進行以實驗。

使用塗佈機，將三個分散物 S 2 B，S 4 A 及 S 6 B 分別塗佈於市販之 O H P 薄片（P E T 薄膜）約 6 0 μ m 厚，結果使用水分散物之 S 2 B 試料時分散物會在薄膜表面撥開，無法很順利地流延。與之相比，使用 S 4 A 試料或 S 6 B 試料時可以均勻地流延。以所得 S 4 A 試料及 S 6 B 試料塗佈，於 6 0 $^{\circ}$ C 恆溫室中乾燥，得二個塗膜（分別以 S 4 A 試料及 S 6 B 試料塗敷之膜為 S 2 1 A 試料及 S 2 1 B 試料）。此等之透明性極高，與實施例 2 0 一樣具有防模糊性及防帶電效果。以實施例 2 0 一樣之方法以膠帶測試此二試料之粘著強度，結果 S 2 1 A 試料係塗敷之纖維素塗膜被剝離，但 S 2 1 B 試料則不會剝離。根據推測此可能係因 S 2 1 B 試料係藉由被複合化的膠乳之功能而提高了對 P E T 之粘著性所致。

可知塗佈本發明分散物於疏水性表面時，可以調製為含有疏水性之水可溶性有機溶媒的均勻分散物，或混合疏水性之功能性添加劑，使之分散即可以得極佳之高透明性的纖維素塗劑。

五、發明說明(61)

實施例 22 及比較例 8

為證明使用本發明分散物所得塗膜在乾燥時具高保濕性起見，進行以下實驗。

與實施例 20 一樣，塗佈 S 2 B，S 1 8 及 R 2 A 試料於玻璃板。在此以 S 2 B 試料及 S 1 8 試料所成塗佈為實施例 22，R 2 A 所成試料為比較例 8。於 120℃，1 mm Hg 環境下使用減壓乾燥機乾燥 2 小時所得三個塗佈試料。然後自乾燥機取出，儘快測其重量 (W₀)。

測重量後立即移至 25℃，50% RH 之環境下，評估經 200 小時後之重量增加部份 (ΔW)，以水份率評估塗膜之保濕性。水份率係自乾燥後立即測得之塗膜重量 W₀，與乾燥後到達吸濕平衡為止之重量增加部份 ΔW，由以下定義者。

$$\text{水份率} = (\Delta W / (W_0 + \Delta W)) \times 100 (\%)$$

做為參考例以上述條件對再生纖維素長纖維 (Bemberg 銅氨纖維，旭化成工業公司製) 亦進行保濕性之評估。所得結果示於表 3。

五、發明說明(62)

表 3

	塗膜原液	水份率(%)
實施例	S 2 B	1 4 . 1
實施例	S 1 8	1 4 . 0
比較例	R 2 A	5 . 0
比較例	Bemberg®	1 2 . 2

由表中所示可知，本發明之塗膜之保濕性係顯然較比較例為高。再生纖維素（結晶型係纖維素Ⅱ型）素材雖示較高保濕性，惟欲使其成塗膜時以往方法只能採用塗佈銅氨原液或粘膠原液，使凝固劑或再生劑與之作用成為塗膜之方法。另一方面，塗佈如試料 R 2 A 的纖維素Ⅰ型者，使之乾燥所得塗膜則可看出其保濕性低。

實施例 2 3 及比較例 9

本發明之分散物係與以往所知製法所得纖維素分散液相比，其 pH 值低且具安定性。

在 S 1 8 及 R 2 A 試料中加入水及鹽酸，調製具有三種 pH (= 1 , 2 , 3) 之纖維素 1 % 試料共六種，以旋轉數 5 0 0 0 r p m 之勻和器攪拌 1 分鐘為試料，將之放入透明玻璃瓶中，靜置於桌上 1 0 0 小時後，比較其離水性，即觀察其水與懸濁液是否會有相分離現象。有無離水係以目視觀察判斷。

五、發明說明(63)

所得結果示於表4。圖10中表示離水試驗後之各試料狀態的照片。

表4

	原料試料	p H	離水性
實施例	S 1 8	1	稍見離水
實施例	S 1 8	2	未見離水
實施例	S 1 8	3	未見離水
比較例	R 2 A	1	完全離水
比較例	R 2 A	2	完全離水
比較例	R 2 A	3	完全離水

本發明之分散物係在p H為2以上時不會離水，與之相比，比較例則在評估之全部環境下均引起離水現象。

實施例24

使用塗佈機將實施例2所得分散物S 2 B試料流延塗佈於塗特弗龍之鐵板上，使其為厚 $250\mu\text{m}$ ，於 60°C 氣氛下乾燥。繼而採取鐵板所形成纖維素薄膜。將此分散物薄膜貼在分光光度計試料托器，測其波長 660nm 之透過率，結果為 94% ，可知所得薄膜係具極高透明度者（惟對照光係可使空氣通過）。由此事可知，本發明之高透明性的纖維素分散物係不用如粘膠塗液之類的濕式法，

五、發明說明(64)

亦可用乾式法即極容易作成透明之薄膜狀成形物。

實施例 2 5

將實施例 2 所得分散物 S 2 B 試料塗佈於紙製之複印紙上使其為厚 100 μ m，自然乾燥之。與未處理之紙相比，可得具光澤性之紙。為比較此處理紙與未處理紙的印字性，使用雷射型之印刷機（染料墨水）印刷，結果處理紙比較能印出色濃且鮮明之字。此係複印紙係紙漿分散間因毛細管現象成為很容易擴散墨水成份之構造，而塗佈本發明之分散物後可適度地抑制該毛細管現象所致。

實施例 2 6

實施例 2 所得 S 2 B 試料中添加對纖維素而言為 0.1% 之天藍（直接染料），以 5000 r p m 旋轉數之勻和器處理 10 分鐘後，使用塗佈機流延塗佈於塗敷特弗龍之鐵板上使其為 250 μ m 厚度，於 60℃ 氣氛下乾燥。自被形成被膜之鐵板上採樣纖維素薄膜，得到極透明之藍色薄膜。

實施例 2 7 及比較例 1 0

為證明本發明之分散物係做為乳化安定劑（乳化助劑）極為有效起見進行以下之實驗。

使用實施例 2 所得 S 2 B 試料與比較例 2 所得 R 2 A 試料（均為纖維素濃度 2% 的水分散物），在其中混合流

五、發明說明(65)

動石蠟，水，聚氧乙烯（P O E）月桂醚（Emulgen 109P，花王公司製），分別調製為含1.0%纖維素，10%流動石蠟，0.1% P O E月桂醚之S 2 B試料與R 2 A試料之分散物。使用真空乳化裝置（P V Q - 3 U N，瑞穗工業公司製），於100 mm H g減壓下，以9000 r p m旋轉速度之勻和器處理15分鐘。繼而以緩慢攪拌條件減壓脫泡，得到二種白色乳霜狀之複合纖維素分散物。以使用S 2 B試料所得複合纖維素分散物為S 2 7試料（實施例27），用R 2 A試料所得複合纖維素分散物為R 1 0（比較例10）試料。針對各試料調查調製後經200小時之複合纖維素分散物的狀態，將其塗在手背上比較其油膩性。油膩性係以對品嚐者5名所聽到的予以評估。結果S 2 7試料係具有極佳之流延性，幾乎不覺油膩。與之相比，R 1 0試料會令人感到油膩，且其延展性亦顯然較S 2 7試料差。此乃表示以勻和器處理所產生之微小油滴具有使其成高度分散安定化之效果，此效果在本發明之S 2 7試料表現極優。

實施例28及比較例11

其次為調查本發明之分散物是否具有做為「乳化劑本身」之性能，進行以下實驗。

使用實施例1所得S 1試料（纖維素濃度6%之水分散物）與比較例2所得R 2 A試料（纖維素濃度4%之水分散物），分別混合入流動石蠟與水於其中，分別調製成

五、發明說明(66)

含 2 % 纖維素，10 % 流動石蠟之水分散物，以攪合器，15000 rpm 旋轉速度處理 5 分鐘此等之複合纖維素分散物。以 S 1 試料為原料者為 S 2 8 A 試料（實施例），以 R 2 A 試料為原料者為 R 1 1 A 試料（比較例）。其後對此二試料之 S 2 8 A 及 R 1 1 A，與實施例 2 一樣以超高壓勻和器處理 1 次。分別得 S 2 8 B 試料（實施例）及 R 1 1 B 試料（比較例比較例）。將此等四種試料之性質（水／油層之分離狀態），塗在手背時之油膩性與延展性評估，結果示於表 5。對延展性係以至少有延展性（○），與幾乎無（×）予以評估。

表 5

	試料	性狀	塗佈時之油 膩感	塗佈時之延 展性
實施例	S 2 8 A	無油水分離	稍油膩	×
實施例	S 2 8 B	無油水分離	無油膩	○
比較例	R 1 1 A	有油水分離	極油膩	×
比較例	R 1 1 B	有油水分離	極油膩	×

所得組成物之粘度係依序為 S 2 8 B > S 2 8 A > R 1 1 B > R 1 1 A。尤其 S 2 8 B 與 S 2 8 A 係乳霜狀，亦確認具高增粘效果。由此結果可知，本發明之分散物係做為乳化劑亦有效，既使不用一般之乳化劑的界面活性

五、發明說明(67)

劑，亦可充分進行乳化。尤其施予高度粉碎處理更能順利地進行乳化。

實施例29及比較例12

為表示本發明之分散物對無機系之微粒子亦具高度分散安定性，進行以下實驗。

使用實施例1之S1試料，實施例2之S2B試料，比較2之R2A試料，分別調製含4.0%二氧化鈦，1.0%纖維素之水分散物，以15000rpm旋轉速度之攪合器混合處理10分鐘。在此二氧化鈦之微粉末係使用石原產業公司製之金紅石型TTO-51(C)(一次粒徑0.03~0.05 μ m)。以用S1試料，S2B試料，R2A試料所得試料分別做為S29A試料，S29B試料及R12A試料。評估此等三種試料經攪合器處理後200小時之離水狀態，結果S29A與S29B係完全無離水現象成均勻之白色乳霜狀物，與之相比，R12A可見到離水，由目測可看出有一部份產生凝聚。

其次對微粒子矽石進行同樣之混合試驗。使用實施例1之S1試料，實施例2之S2B試料，比較例2之R2A試料，分別調製4.0%微粒子矽石，1.5%纖維素之水分散物，於攪合器以15000rpm旋轉速度混合處理10分鐘。在此，微粒子矽石係用旭玻璃公司製Sunsphear H-31(平均粒徑3.7 μ m)。以使用S1B試

(請先閱讀背面之注意事項再
為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(68)

料，S 2 B 試料，R 2 A 試料所得試料分別為 S 2 9 C 試料，S 2 9 D 試料及 R 1 2 B 試料。評估此等三個試料在攪合器處理後經 2 0 0 小時之離水狀態，結果，S 2 9 C 與 S 2 9 D 係完全無離水成為均勻之白色分散物，與之相比，R 1 2 B 係明顯地看出離水，由此可確認本發明之分散物係無機系微粒子具有高度之分散安定性。

實施例 3 0

在實施例 2 之 S 2 B 試料中加入含市販之彩色墨水卡匣 (Epson Mach Jet Color) 中所含墨水 (紅，黃，藍)，以實施例 2 7 之真空乳化裝置混合，調查其混溶性。

對纖維素添加至約 1 0 重量 % 之墨水時全部墨水均可得具透明感之凝膠狀著色物。添加 3 0 重量 % 之紅墨水，黃墨水時亦可以均勻地混溶。但藍色墨水則在添加 3 0 重量 % 時引起相分離。添加 3 0 重量 % 紅墨水之試料係滲出比原墨水少。

實施例 3 1 及比較例 1 3

在此實施例中表示自本發明分散物調製本發明纖維素微粒子之例。

以水稀釋實施例 1 之 S 1 試料，於攪合器以 1 5 0 0 0 r p m 旋轉速度混合處理 5 分鐘，得纖維素濃度為 1，2，3，4 % 之計 4 種試料。依序以其為 S 3 1 a，S 3 1 b，S 3 1 c，S 3 1 d 試料。以水稀

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

釋此四種試料與比較例 2 之 R 2 A 試料成纖維素濃度 2 %
 , 於攪合器中以 1 5 0 0 0 r p m 旋轉速度處理 5 分鐘成
 分散液 (做為 R 1 3 * 試料) , 分別用噴霧式噴乾器 (
 S D - 1 0 0 0 型 , 東京理科器械公司製) 以噴霧乾燥法
 乾燥得白色粉末。控制入口溫度為 1 5 5 °C , 出口溫度為
 8 5 ~ 9 0 °C , 以 1 5 m l / 分鐘之供給量將各試料供予
 噴嘴 , 回收自回收燒瓶所收集之白色粉末。依序將
 S 3 1 a , S 3 1 b , S 3 1 c , S 3 1 d 及 R 1 3 * 之
 各試料所得白色粉末做為 S 3 1 A , S 3 1 B , S 3 1 C
 , S 3 1 D , R 1 3 試料。將 S 3 1 A ~ S 3 1 D 及
 R 1 3 試料之性狀示於表 6 。

表 6

試料名	S31A	S31B	S31C	S31D	R13
原液之纖維素濃度	1	2	3	4	2
平均粒徑 (μ m)	1.5	2.3	3.5	4.2	3.2
L / D	1.0	1.0	1.1	1.1	1.9
凝聚係數	2.2	1.6	1.4	1.3	1.8

另外 S 3 1 A ~ S 3 1 D 試料之粒子均為平均聚合度
 3 8 , 晶化度係 χ_1 為 0 , χ_2 為 0 . 2 8 。 R 1 3 試料之
 粒子係平均聚合度 1 2 0 , 晶化度係 χ_1 為 0 . 6 6 , χ_2
 為 0 。

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(70)

以手觸摸 S 3 1 A ~ S 3 1 D 試料之纖維素微粒子時，感覺潤滑，幾乎無粗糙感。將同樣自纖維素 2 % 分散液所得 S 3 1 B 試料與 R 1 3 試料之掃描型電子顯微鏡照片分別示於圖 1 1 及圖 1 2。

分別錠劑成形器，以 $100 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ 壓力成形 0.2 g 之 S 3 1 A ~ S 3 1 D 各試料，結果其成形均極佳。

另外以上述條件以研鉢將壓力成形後之試料壓碎為粉末狀，以掃描型電子顯微鏡檢視此等粉末試料，結果幾乎均未被破壞，各微粒子均可完全維持壓力成形前之球形。評估壓力成形 S 3 1 A ~ S 3 1 D 試料後回收之粉末的 L/D ，均為 1.2 以下。

實施例 3 2

以實施例 3 1 一樣之條件以噴霧乾燥器造粒及乾燥實施例 2 之 S 2 B 試料（纖維素濃度 2 %），得白色粉末之 S 3 2 試料。

S 3 2 試料係平均粒徑為 $2.7 \mu\text{m}$ ， L/D 為 1.0，凝聚係數係 1.7。另外 S 3 2 試料之粒子係平均聚合度為 38，晶化度係 χ_1 為 0， χ_2 為 0.28。又，以 $100 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ 壓力予以壓力成形 S 3 2 試料後之 L/D 係 1.0。

實施例 3 3

五、發明說明(71)

以盤式噴霧乾燥器使用實施例31之S31d試料(纖維素濃度4%)，進行噴霧乾燥法之乾燥得白色粉末。控制入口溫度為160℃，出口溫度為85~90℃，以40ml/分鐘之供給量供給各試料予盤部，經噴乾後回收被收集至袋濾器之白色粉末。以所得白色粉末為S33試料。S33試料係平均粒徑 $17\mu\text{m}$ ， L/D 為1.1，凝聚係數係1.2。另外S33試料之纖維素微粒子係平均聚合度為38，晶化度係 χ_1 為0， χ_2 為0.28。以100kgf/cm²壓力予以壓力成形後之 L/D 係1.1。此S33試料係以手指觸摸亦感覺平滑，幾乎不覺粗糙感。另外，做為參考例以手指觸摸平均粒徑為約 $50\mu\text{m}$ 之MCC微粒子則感到有粗糙感。

實施例34

使用實施例31所得S31B試料，調製以下組成之擬似粉底膏。

<組成>

A群：12% S31B纖維素微粒子，5%氧化鈦，10%微粒子氧化鈦，2%高嶺土，0.02%紅氧化鐵，0.2%黃氧化鈦，0.05%黑氧化鐵。

B群：6%巴西棕櫚蠟。

C群：3%肉桂酸辛基甲氧酯，2%山梨糖醇酐倍半異硬脂酸酯，30%流動石蠟，12%甲基聚矽氧烷。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(72)

<調製法>

首先，以真空溶解裝置，於室溫混合C群，加入A群於其中，使之混合・分散。在此混合物中加入B群，於90℃混合溶解後，倒入皿中，經冷卻得油性之擬似粉底膏。

<評估>

試驗性地由20～30歲左右之5名女性試用者使用此擬似粉底膏。雖無法詳予檢討，但總評而言對肌膚極順和，極具潤滑感。

實施例35

在本發明中調製含具有紫外線遮蔽性能的金屬氧化物之纖維素複合體微粒子。

添加對纖維素而言為40%之微粒子氧化鈦於實施例31所得S31a試料（纖維素濃度1%），以攪合器於15000rpm旋轉數混合處理5分鐘。以超高壓勻和器處理4次此混合物，得噴霧乾燥用試料分散物。以上述噴霧式噴乾器乾燥此分散物，得白色粉末試料S35。

此S35試料係平均粒徑 $3.0\mu\text{m}$ ，L/D係1.1之球狀微粒子，凝聚係數2.3。又以100kgf/cm²壓力予以壓力成形後之L/D係1.1。

五、發明說明(73)

實施例 3 6

在本實施例中調整含保濕性高之甘油的纖維素複合體微粒子。添加對纖維素而言為20%之甘油於實施例31所得纖維素分散體S31b試料(纖維素濃度2%)，於攪合器以15000rpm旋轉數混合處理後，以上述噴霧式噴乾器乾燥。以掃描型電子顯微鏡觀察所得纖維素複合體微粒子(S36試料)結果看到其呈真球狀之形狀，其平均粒徑係 3.2μ ， L/D 係1.1，凝聚係數1.5。又，以壓力 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 壓力成形後 L/D 係1.2。此纖維素複合體微粒子之 25°C ，60%RH氣氛下平衡水份率係18%，與不含甘油之粒子在相同條件下平衡水份率(14.2%)相比較，可知可成為高保濕性之粒子。

實施例 3 7

此實施例中調製為提高延展性而含二甲基聚矽氧烷的纖維素複合體微粒子。

添加對纖維素而言為2%二甲基聚矽氧烷於實施例31所得纖維素分散物S31b試料(纖維素濃度2%)，於勻和器以9000rpm旋轉速度混合乳化20分鐘後，以上述噴霧式噴霧乾燥器乾燥。以掃描型電子顯微鏡觀察所得粒子(S27試料)，結果獲知其呈真球狀之形狀，其平均粒徑係 3.4μ ， L/D 係1.1，凝聚係數1.7。

五、發明說明(74)

以壓力 $100 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 壓力成形此微粒子後 L / D 係 1.2 。

將所得微粒子塗在手背上，結果與不添加微粒子者相比，極具潤滑感，延展性亦高。

實施例 38

在此實施例中調製對肌膚親和性高之纖維素複合體微粒子。

添加對纖維素為 20% 卵磷脂於實施例 31 所得纖維素分散物 S31b 試料（纖維素濃度 2% ）中，於攪合器以 15000 rpm 旋轉數混合處理 5 分鐘後，與實施例 2 一樣以超高壓勻和器混合粉碎處理二次，以上述之噴霧式噴乾器乾燥所得複合纖維素分散物。以掃描型電子顯微鏡觀察所得粒子（做為 S38 試料），結果看出具真球狀形狀，其平均粒徑係 2.5μ ， L / D 係 1.1 ，凝聚係數 2.0 。以壓力 $100 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 壓力成形後之 L / D 係 1.2 。塗所得微粒子於手背上，完全不會感到粗糙感，有潤滑感。卵磷脂係具有保濕作用，緩和刺激作用，防老化作用，所以可利用做為粉底膏等之化粧料。

實施例 39

在此實施例中調製含黑色顏料的纖維素複合體微粒子。

添加對纖維素為 15% 碳黑於實施例 31 所得纖維素

（請先閱讀背面之注意事項）
寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明 (75)

分散物 S 3 1 b 試料 (纖維素濃度 2%) 中，於攪合器以 1 5 0 0 0 r p m 旋轉數混合處理 5 分鐘後，與實施例 2 一樣以超高壓勻和器混合粉碎處理一次。以噴霧式噴乾器乾燥此複合纖維素分散物。以掃描型電子顯微鏡觀察所得粒子 (做為 S 3 9 試料)，結果看出具真球狀形狀，其平均粒徑係 2.5μ ， L/D 係 1.1，凝聚係數係 1.8。以壓力 $100 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ 壓力成形後之 L/D 係 1.1。所得微粒子係呈深黑色。

實施例 4 0

在此實施例中調製含香葉醇之纖維素複合體微粒子。

添加 2 對纖維素為 1% 香料成份之香葉醇於實施例 3 1 所得纖維素分散物 S 3 1 b 試料 (纖維素濃度 2%) 中，於攪合器以 1 5 0 0 0 r p m 旋轉數混合處理 5 分鐘後。以上述之噴霧式噴乾器乾燥。以掃描型電子顯微鏡觀察所得粒子 (做為 S 4 0 試料)，結果看出具真球狀形狀，其平均粒徑係 2.8μ ， L/D 係 1.0，凝聚係數係 1.6。以壓力 $100 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ 壓力成形後之 L/D 係 1.0。所得微粒子具有玫瑰香味，由於含芳香成份於纖維素基材內部，所以為緩釋性者。

實施例 4 1

在此實施例中調製含色素之纖維素複合體微粒子。

添加對纖維素為 1% 之紅色色素之若丹明 B 於實施例

(請先閱讀背面之注意事項)
(寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (76)

3 1 所得纖維素分散物 S 3 1 b 試料 (纖維素濃度 2 %) 中，於攪合器以 1 5 0 0 0 r p m 旋轉數混合處理 5 分鐘後。以噴霧式噴乾器乾燥。以掃描型電子顯微鏡觀察所得紅色粒子 (做為 S 4 1 試料)，結果看出具真球狀形狀，其平均粒徑係 2.8μ ， L/D 係 1.0，凝聚係數係 1.6。以壓力 100 kg f/cm^2 壓力成形後之 L/D 係 1.0。此微粒子可利用做為腮紅用基材。

產業可利用性

本發明之纖維素分散物可達成以往微細化纖維素分散液無法具有之以下各種功能，即 (1) 分散安定性，增粘性，趨流性，保濕性，形態保持性等，更具有 (2) 高透明性，(3) 優異之塗膜性，(4) 優異之乳化安定性，界面活性，(5) 完全不具粘連感等。除此外，自本發明之上述分散物所得纖維素微粒子及纖維素複合體微粒子係大約呈真球狀，粒徑小，難於凝聚，粒子強度高的特性。為此不具粗糙感，輥壓性優，分散性優，且可耐於壓力成形等，更可提供兼具有添加之功能性添加劑特性的纖維素微粒子及纖維素複合體微粒子。

因此本發明之分散物可以廣泛地被利用於醫藥品成形助劑，化粧品添加劑，各種成形用之粘結劑，過濾助劑，緩釋性醫藥品之支持物等。

圖面之簡單說明

(請先閱讀背面之注意事項)

裝

訂

線

五、發明說明(77)

圖 1 係示廣角 X 射線圖型中求得 h_0 , h_1 , h_{0*} , h_{1*} 之方法的說明圖。

圖 2 係 S 1 6 C 試料之光學顯微鏡照片。

圖 3 係 R 4 試料之光學顯微鏡照片。

圖 4 係 S 1 6 A 試料之鑄件表面的掃描探針顯微鏡畫像。

圖 5 係 S 1 6 B 試料之掃描型電子顯微鏡照片。

圖 6 係表示 S 1 7 試料與 R 2 A 試料中，粘度 (η) 對切變速度 (γ) 之依賴性圖表。

圖 7 係表示 S 1 7 試料與 R 2 A 試料中，粘度 (η) 對切變應力 (τ) 之依賴性圖表。

圖 8 係表示 S 2 B 試料與 S 1 8 試料中，粘度 (η) 對切變速度 (γ) 之依賴性圖表。

圖 9 係表示 S 2 B 試料與 S 1 8 試料中，粘度 (η) 對切變應力 (τ) 之依賴性圖表。

圖 10 係表示評估 S 1 8 試料及 R 2 A 試料之稀釋分散液 (纖維素濃度 1%) 在 pH = 1, 2, 3 時之離水性的結果 (調製為分散液後經 100 小時之狀態)，以照片示之。

圖 11 係 S 3 1 B 試料之掃描型電子顯微鏡照片。

圖 12 係 R 1 3 試料之掃描型電子顯微鏡照片。

(請先閱讀背面之注意事項)

(寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:纖維素分散物)

本發明係有關一種含纖維素 I 型結晶成份之份率爲 0.1 以下, 纖維素 II 型結晶成份之份率爲 0.4 以下之纖維素, 以及分散媒體所成分散物, 並且構成之纖維素平均粒徑爲 $5\ \mu\text{m}$ 以下的纖維素分散物。平均粒徑爲 $0.2 \sim 20\ \mu\text{m}$, 且以掃描型電子顯微鏡所觀測之長徑 (L) 與短徑 (D) 之比 (L/D) 爲 1.2 以下, 凝聚係數爲 1.0 ~ 3.0 之纖維素微粒子及纖維素複合體微粒子。本發明可提供具有優異之分散安定性等效果, 且透明性高之纖維素分散物。另外, 還提供不具粗糙感, 滾動性優, 及分散性高等性能之纖維素微粒子及纖維素複合體微粒子者。

英文發明摘要(發明之名稱: CELLULOSE DISPERSION)

A cellulose dispersion which is a dispersion comprising a dispersing medium and a cellulose having a fraction of cellulose I type crystal component of not more than 0.1 and a fraction of cellulose II type crystal component of not more than 0.4 and in which the average particle diameter of the constitutive cellulose is not more than $5\ \mu\text{m}$. Cellulose particles and cellulose composite particles which have an average particle diameter of 0.2 to $20\ \mu\text{m}$, a ratio of long diameter (L) to short diameter (D) observed through a scanning electron microscope (L/D) of not more than 1.2 and a coefficient of aggregation of 1.0 to 3.0. The present invention provides a cellulose dispersion which has an excellent effect such as dispersion stability or the like and is high in transparency. Moreover, it provides cellulose particles and cellulose composite particles which have such performances as no rough feel, excellent rolling properties, high dispersibility and the like.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 87120213 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 7 月修正

1. 一種纖維素分散物，其特徵為含纖維素 I 型結晶成份之分率為 0.1 以下且纖維素 II 型結晶成份之分率為 0.4 以下之纖維素，以及分散媒體所成分散物，且構成之纖維素的平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之纖維素分散物，其中該纖維素之平均聚合度 (DP) 為 100 以下，且對纖維素分散物中纖維素濃度為 0.05 重量% 時之該分散物的 660 nm 波長可視光透過率為 40% 以上者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之纖維素分散物，其中構成之纖維素的平均粒徑為 $2\ \mu\text{m}$ 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項之纖維素分散物，其中對纖維素分散物中纖維素濃度為 0.05 重量% 時之該分散物的 660 nm 波長可視光透過率為 80% 以上者。
5. 如申請專利範圍第 2 項之纖維素分散物，其中對纖維素分散物中纖維素濃度為 0.05 重量% 時之該分散物的 660 nm 波長可視光透過率為 80% 以上者。
6. 如申請專利範圍第 2 或第 4 項或第 5 項中任一項之纖維素分散物，其中分散媒體為水及 / 或有機溶媒。
7. 如申請專利範圍第 6 項之纖維素分散物，其中有機溶媒為水溶性醇類。
8. 一種複合纖維素分散物，其特徵為含如申請專利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

範圍第 1、2、4 或第 5 項中任一項之纖維素分散物，及可以與分散媒體互溶之功能性添加劑的複合纖維素分散物中，對該複合纖維素分散物中纖維素濃度為 0.05 重量 % 時之該分散物的 660 nm 波長可視光透過率為 40 % 以上。

9. 如申請專利範圍第 8 項之複合纖維素分散物，其為透過率 80 % 以上者。

10. 如申請專利範圍第 8 項之複合纖維素分散物，其中功能性添加劑為選自多價醇，水溶性多糖，水溶性高分子及水溶性香料所成群者。

11. 如申請專利範圍第 9 項之複合纖維素分散物，其中功能性添加劑為選自多價醇，水溶性多糖，水溶性高分子及水溶性香料所成群者。

12. 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為包含在水或含 50 重量 % 以上水之凝固劑中，使溶解纖維素於無機酸水溶液之纖維素溶液再沈澱，調製為纖維素之懸濁液，對該懸濁液中之纖維素予酸水解處理，繼而自該懸濁液除去該酸者。

13. 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為包含在水或含 50 重量 % 以上水之凝固劑中，使溶解纖維素於無機酸水溶液之纖維素溶液再沈澱，調製為纖維素之懸濁液，繼而自該懸濁液調製纖維素之脫水餅塊後，將該脫水餅塊投入 50 °C 以上之水中對纖維素施予酸水解處理，繼而自該懸濁液除去該酸者。

455600

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍

1 4 . 如申請專利範圍第 1 2 項之纖維素分散物之製造方法，其中自該懸濁液除去酸的步驟後，再含施予高度之粉碎處理者。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 3 項之纖維素分散物之製造方法，其中自該懸濁液除去酸的步驟後，再含施予高度之粉碎處理者。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 2 至 1 5 項中任一項之纖維素分散物之製造方法，其中無機酸為硫酸。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 2 至 1 5 項中任一項之纖維素分散物之製造方法，其中為使懸濁液維持為 pH 2 以上，自懸濁液除去酸。

1 8 . 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為在如申請專利範圍第 1 2 至 1 5 項中任一項之纖維素分散物之製造方法中，以水溶性之有機溶媒取代除去酸後所得纖維素分散物中之水。

1 9 . 一種纖維素分散物之製造方法，其特徵為如申請專利範圍第 1 2 至 1 5 項中任一項之纖維素分散物之製造方法中，於除去酸後所得之纖維素分散物裡，添加選自於多電子價醇，水溶性多醣，水溶性高分子，水溶性香料，油系化合物，保濕劑，界面活性劑，金屬氧化物，紫外線遮蔽劑，無機鹽，金屬粉，染料，顏料，碳黑，矽化合物，膠乳，乳膠劑，胺基酸類，防腐劑以及中藥所成群之功能性添加劑者。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 9 項之纖維素分散物之製

裝

訂

線

六、申請專利範圍

造方法，其中在加入該功能性添加劑之步驟後，更施予高度粉碎處理者。

2 1 . 一種纖維素微粒子，其特徵為由纖維素 I 型結晶成份之份率為 0 . 1 以下，纖維素 II 型結晶成份之份率為 0 . 4 以下之纖維素所成，且平均粒徑為 $0 . 2 \sim 20 \mu m$ ，且掃描型電子顯微鏡下所觀察之長徑 (L) 與短徑 (D) 之比 (L / D) 為 1 . 2 以下，且凝聚係數為 $1 . 0 \sim 3 . 0$ ，惟

凝聚係數 = (以雷射繞射，散射式粒度分佈測定裝置所得體積換算分佈所算出之平均粒徑) $\div$ (以掃描型電子顯微鏡予以體積換算之平均粒徑) 。

2 2 . 如申請專利範圍第 2 1 項之纖維素微粒子，其為平均聚合度 (DP) 100 以下，且於 $100 kg f / cm^2$ 之壓力加壓後之 L / D 為 1 . 2 以下。

2 3 . 一種纖維素複合體微粒子，其特徵為在如申請專利範圍第 2 1 或 2 2 項之纖維素微粒子中，分散功能性添加劑之微粒子，且該微粒子之平均粒徑為 $0 . 2 \sim 20 \mu m$ ，且以掃描型電子顯微鏡所觀測之長徑 (L) 與短徑 (D) 之比 (L / D) 為 1 . 2 以下，且凝聚係數為 $1 . 0 \sim 3 . 0$ 者。

2 4 . 如申請專利範圍第 2 3 項之纖維素複合體微粒子，其中功能性添加劑為一種選自油系化合物，水溶性高分子，保濕劑，界面活性劑，金屬氧化物，紫外線遮劑，無機鹽，金屬粉，樹膠類，染料，碳黑，矽化合物，膠乳

六、申請專利範圍

，乳膠劑，胺基酸類，香料及防腐劑所成群者。

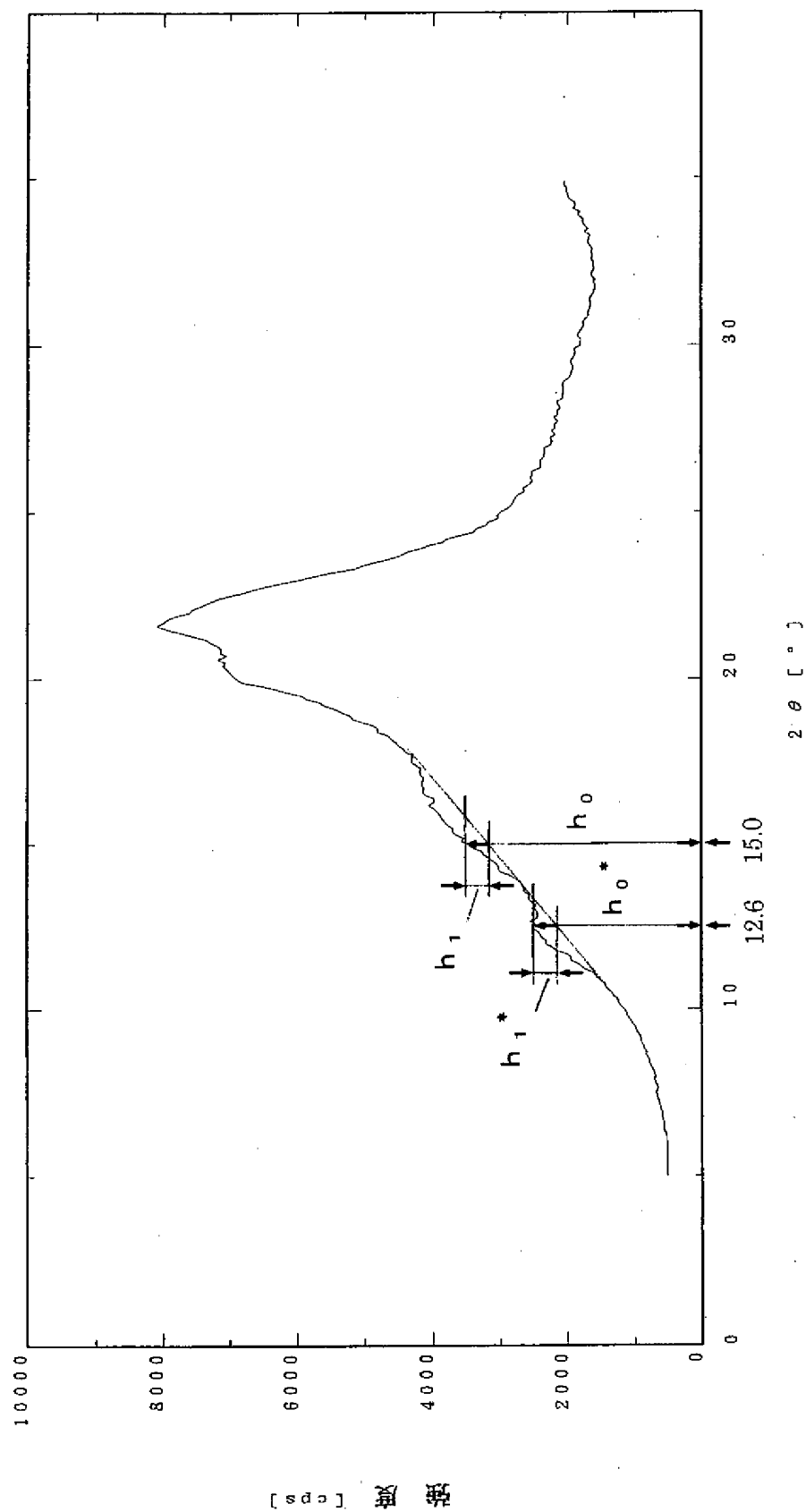
25．如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之纖維素分散物，其單獨或與一種的功能性添加物混合成之混合液，使用於包含噴霧乾燥法造粒，使其乾燥的纖維素複合體微粒子的製造方法中。

26．如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之纖維素分散物，其可作為塗佈於無機材料基板、塑膠基板或紙表面上，經乾燥所得之纖維素塗膜而使用。

27．如申請專利範圍第8項之纖維素分散物，其可作為塗佈於無機材料基板、塑膠基板或紙表面上，經乾燥所得之纖維素塗膜而使用。

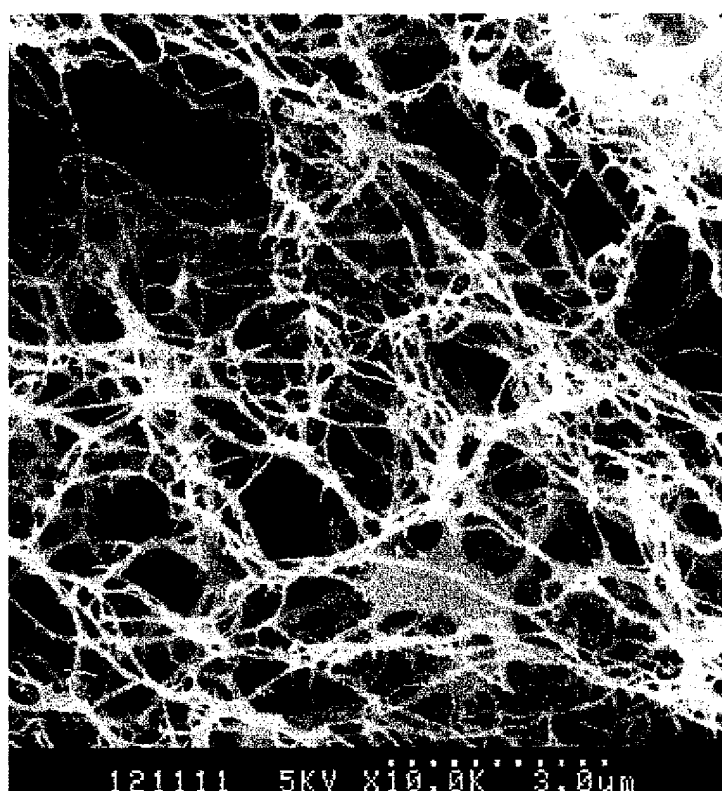
28．如申請專利範圍第9項之纖維素分散物，其可作為塗佈於無機材料基板、塑膠基板或紙表面上，經乾燥所得之纖維素塗膜而使用。

第1圖



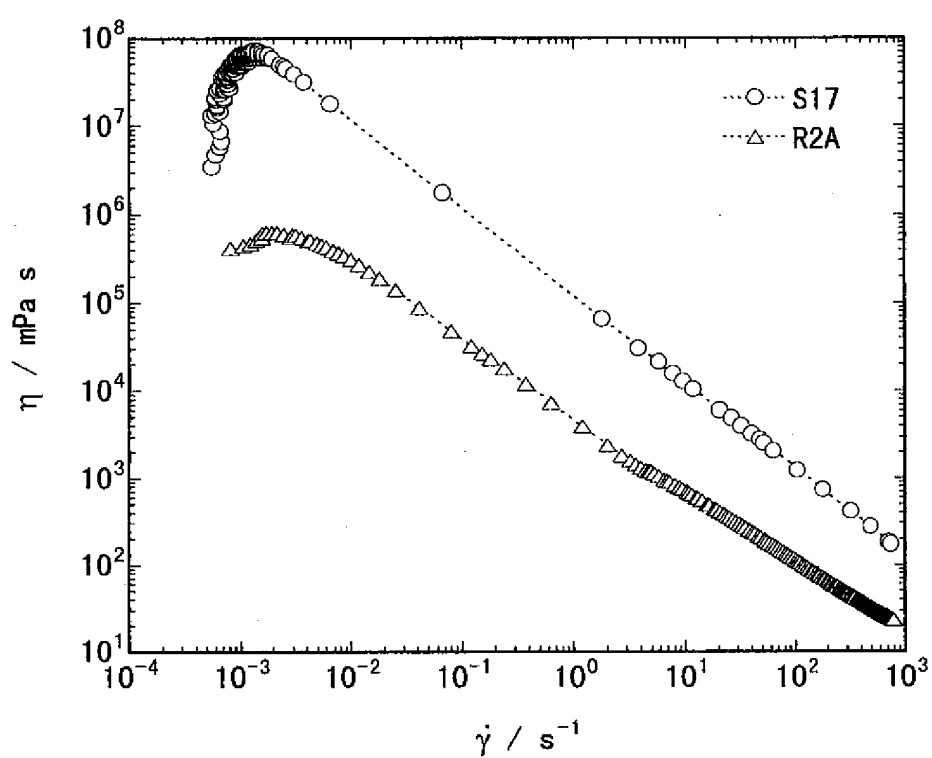
4556 00

第 5 圖

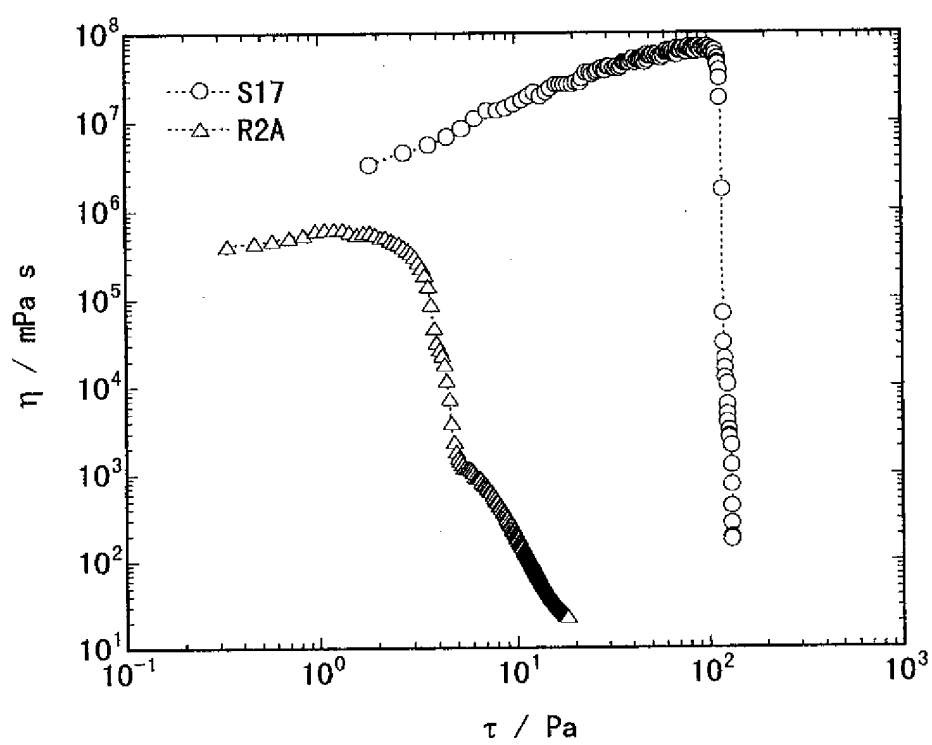


$3\mu\text{m}$

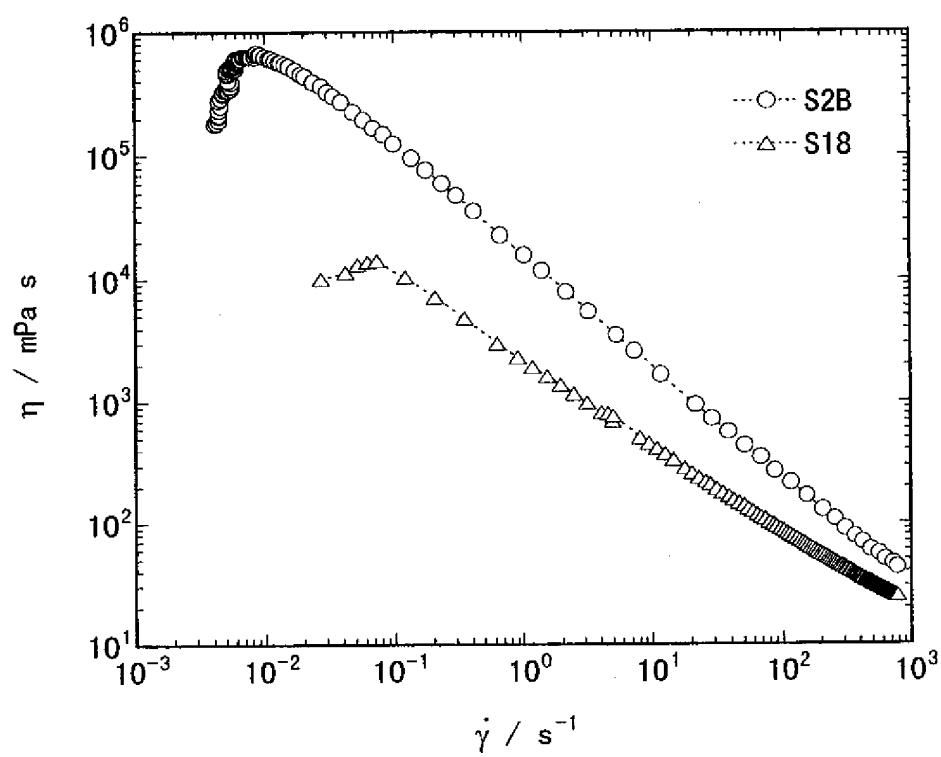
第 6 圖



第 7 圖

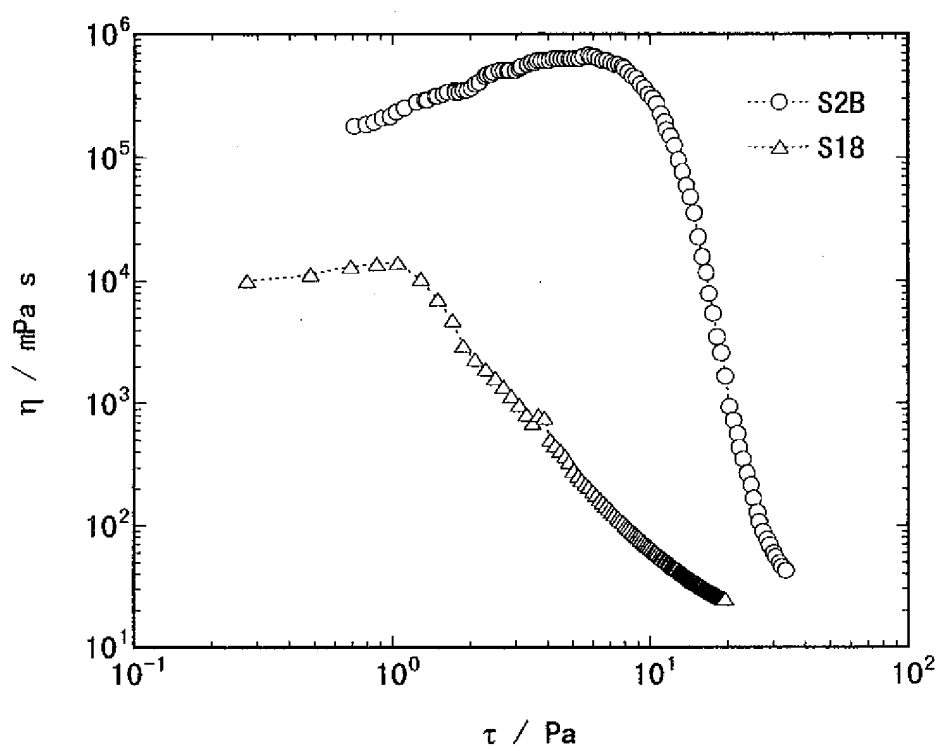


第 8 圖



455600

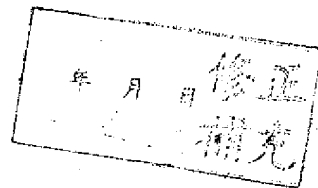
第 9 圖



公告本

申請日期	87 年 12 月 4 日
案 號	87120213
類 別	C08J3/00, C08B1/00

A4
C4



(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 455600

一、發明 名稱	中 文	纖維素分散物
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(1) 小野博文 (2) 松井敏彦 (3) 宮本郁也
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國大阪府高槻市上土室二一八一一一九一 二
	住、居所	(2) 日本國大阪府高槻市大藏司二一四七一一〇 (3) 日本國大阪府茨木市沢良宜東町四一三四一四 〇五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 旭化成股份有限公司 旭化成株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六 號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 名 姓	(1) 山本一元

裝

訂

線

455600

A5
B5修正
補充
年 月 日

四、中文發明摘要(發明之名稱:纖維素分散物)

本發明係有關一種含纖維素 I 型結晶成份之份率為 0.1 以下, 纖維素 II 型結晶成份之份率為 0.4 以下之纖維素, 以及分散媒體所成分散物, 並且構成之纖維素平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下的纖維素分散物。平均粒徑為 $0.2 \sim 20\ \mu\text{m}$, 且以掃描型電子顯微鏡所觀測之長徑 (L) 與短徑 (D) 之比 (L/D) 為 1.2 以下, 凝聚係數為 1.0 ~ 3.0 之纖維素微粒子及纖維素複合體微粒子。本發明可提供具有優異之分散安定性等效果, 且透明性高之纖維素分散物。另外, 還提供不具粗糙感, 滾動性優, 及分散性高等性能之纖維素微粒子及纖維素複合體微粒子者。

英文發明摘要(發明之名稱: CELLULOSE DISPERSION)

A cellulose dispersion which is a dispersion comprising a dispersing medium and a cellulose having a fraction of cellulose I type crystal component of not more than 0.1 and a fraction of cellulose II type crystal component of not more than 0.4 and in which the average particle diameter of the constitutive cellulose is not more than $5\ \mu\text{m}$. Cellulose particles and cellulose composite particles which have an average particle diameter of 0.2 to $20\ \mu\text{m}$, a ratio of long diameter (L) to short diameter (D) observed through a scanning electron microscope (L/D) of not more than 1.2 and a coefficient of aggregation of 1.0 to 3.0. The present invention provides a cellulose dispersion which has an excellent effect such as dispersion stability or the like and is high in transparency. Moreover, it provides cellulose particles and cellulose composite particles which have such performances as no rough feel, excellent rolling properties, high dispersibility and the like.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 87120213 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 7 月修正

1. 一種纖維素分散物，其特徵為含纖維素 I 型結晶成份之分率為 0.1 以下且纖維素 II 型結晶成份之分率為 0.4 以下之纖維素，以及分散媒體所成分散物，且構成之纖維素的平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之纖維素分散物，其中該纖維素之平均聚合度 (DP) 為 100 以下，且對纖維素分散物中纖維素濃度為 0.05 重量% 時之該分散物的 660 nm 波長可視光透過率為 40% 以上者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之纖維素分散物，其中構成之纖維素的平均粒徑為 $2\ \mu\text{m}$ 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項之纖維素分散物，其中對纖維素分散物中纖維素濃度為 0.05 重量% 時之該分散物的 660 nm 波長可視光透過率為 80% 以上者。
5. 如申請專利範圍第 2 項之纖維素分散物，其中對纖維素分散物中纖維素濃度為 0.05 重量% 時之該分散物的 660 nm 波長可視光透過率為 80% 以上者。
6. 如申請專利範圍第 2 或第 4 項或第 5 項中任一項之纖維素分散物，其中分散媒體為水及 / 或有機溶媒。
7. 如申請專利範圍第 6 項之纖維素分散物，其中有機溶媒為水溶性醇類。
8. 一種複合纖維素分散物，其特徵為含如申請專利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線