

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年9月9日(09.09.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/108461 A1

(51) 国際特許分類:

D01F 2/00 (2006.01) *C08J 5/06* (2006.01)
C08B 1/00 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
C08B 3/00 (2006.01) *C08L 1/00* (2006.01)
C08B 3/06 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08B 11/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054325

(22) 国際出願日: 2011年2月25日(25.02.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-049565 2010年3月5日(05.03.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): オリンパス株式会社(OLYMPUS CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1510072 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目4
3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 白水 航平
(SHIRAMIZU Kohei) [JP/JP]; 〒1510072 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内 Tokyo (JP). 志賀 直仁(SHIGA Naohito)

[JP/JP]; 〒1510072 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内 Tokyo (JP). 真柄 敬(MAGARA Takashi) [JP/JP]; 〒1510072 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内 Tokyo (JP). 小国 康平(OGUNI Kohei) [JP/JP]; 〒1510072 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス株式会社内 Tokyo (JP). 林 蓮貞(LIN Lianzhen) [JP/JP]; 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社KR I内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

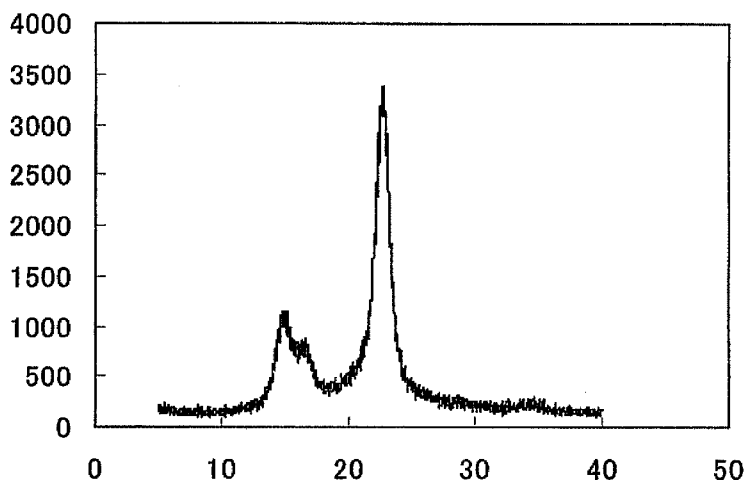
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CELLULOSE NANOFIBERS, METHOD FOR PRODUCING SAME, COMPOSITE RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: セルロースナノファイバーとその製造方法、複合樹脂組成物、成形体

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are cellulose nanofibers which have an average polymerization degree of 600-30,000 (inclusive), an aspect ratio of 20-10,000 and an average diameter of 1-800 nm, while having an X-ray diffraction pattern with a 1 β -type crystal peak.

(57) 要約: 本発明は、600以上30000以下の平均重合度と、20~10000のアスペクト比と、1~800nmの平均直径と、1 β 型の結晶ピークを有するX線回折パターンと、を備えるセルロースナノファイバーである。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

セルロースナノファイバーとその製造方法、複合樹脂組成物、成形体 技術分野

[0001] 本発明は、セルロースナノファイバーとその製造方法、複合樹脂組成物、成形体に関する。

本願は、2010年03月05日に出願された日本国特許出願第2010-049565号に対して優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] セルロースナノファイバーは、従来から高分子複合材料の補強材として使用されている。前記セルロースナノファイバーは、パルプ等のセルロース繊維を機械的にせん断することにより得られるのが一般的である。

[0003] 例えば、特許文献1には、セルロースパルプの水懸濁液を高圧ホモジナイザー処理して得られる微小繊維状セルロースが開示されている。

[0004] また、特許文献2には、バクテリアに生産させたセルロース超微細繊維をアセチル化させて得られるアセチルセルロース超微細繊維が開示されている。バクテリアに生産させたセルロース超微細繊維の質量平均重合度は、1700以上である。そのため、バクテリアに生産させたセルロース超微細繊維は、ヤング率や引張強度の点で優れている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-17592号公報

特許文献2：特開平9-291102号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、繊維に機械的なせん断力を加えるため、得られる微小繊維状セルロースは、重合度が200前後になり

、結果的に十分な機械的強度を得ることができない。

[0007] また、特許文献2記載のバクテリアに生産させて得られるセルロースファイバーは、 $I\alpha$ 型結晶成分が多いため、補強効果が弱い。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、補強効果に優れたセルロースナノファイバーと、前記セルロースナノファイバーの製造する方法、前記セルロースナノファイバーを含有する複合樹脂組成物、前記複合樹脂組成物を成形してなる成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] (1) 本発明のセルロースナノファイバーは、平均重合度が600以上3000以下であり、アスペクト比が20~10000であり、平均直径が1~800nmであり、X線回折パターンにおいて、 $I\beta$ 型の結晶ピークを有する。(2) 本発明のセルロースナノファイバーは、水酸基が修飾基により化学修飾されていることが好ましい。(3) 本発明のセルロースナノファイバーは、SP値が8~13の有機溶媒における飽和吸収率が300~500質量%であることが好ましい。(4) 本発明のセルロースナノファイバーは、前記有機溶媒が、非水溶性溶媒であることが好ましい。(5) 本発明のセルロースナノファイバーは、前記修飾基により、水酸基がエステル化またはエーテル化されていることが好ましい。(6) 本発明のセルロースナノファイバーは、 θ の範囲を0~30とするX線回折パターンが、 $14 \leq \theta \leq 18$ に1つ又は2つのピークと、 $21 \leq \theta \leq 24$ に1つのピークとを有し、他にはピークを有さないことが好ましい。(7) 本発明のセルロースナノファイバーは、全体の水酸基のうち0.01%から50%が化学修飾されていることが好ましい。(8) 本発明の複合樹脂組成物は、前記セルロースナノファイバーを樹脂中に含有する。(9) 本発明の複合樹脂組成物は、400~700nmにおける平均光線透過率が60%以上であることが好ましい。(10) 本発明の成形体は、前記複合樹脂組成物を成形してなる。(11) 本発明のセルロースナノファイバーの製造方法は、セルロース原料を、イオン液体を含む溶液中で解繊処理及び化学修飾する。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、補強効果に優れたセルロースナノファイバーと、前記セルロースナノファイバーを製造する方法、前記セルロースナノファイバーを含有する複合樹脂組成物、前記複合樹脂組成物を成形してなる成形体を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明のセルロースナノファイバーのX線回折分析結果を示した図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明のセルロースナノファイバーの平均重合度は、600以上3000以下である。好ましくは600以上5000以下であり、より好ましくは800以上5000以下である。平均重合度が600以上であれば、十分な補強効果が得られる。
- [0013] 従来のセルロースナノファイバーは、セルロース繊維原料にホモジナイズ処理等の機械的せん断を施すことにより得られる。そのため、従来のセルロースナノファイバーは、重合度が低く、十分な補強効果を得ることができない。また、前記機械的せん断は、セルロース繊維原料に大きなダメージを与える。そのため、得られたセルロースナノファイバーは、強度やアスペクト比が低い。後述する本発明のセルロースナノファイバーの製造方法によれば、セルロース繊維原料にダメージを与えないため、600以上の重合度を有するセルロースナノファイバーを容易に得ることができる。
- [0014] 十分な補強効果を得るために、本発明のセルロースナノファイバーのアスペクト比は、20～10000であり、好ましくは20～2000である。本明細書および特許請求の範囲において、「アスペクト比」とは、セルロースナノファイバーにおける平均繊維長と平均直径の比（平均繊維長／平均直径）を意味する。上述したように、本発明のセルロースナノファイバーの製造方法によれば、セルロース繊維原料にダメージを与えない。そのため、平均繊維長が長く、アスペクト比が20以上のセルロースナノファイバーを得

ることができる。なお、アスペクト比が10000以下のセルロースナノファイバーは、成形性が高い。

[0015] 本発明のセルロースナノファイバーの平均直径は、1～800nmであり、好ましくは1～300nmであり、より好ましくは1～100nmである。平均直径が1nm以上のセルロースナノファイバーを製造すれば、製造コストを低く抑えることができる。平均直径が800nm以下のセルロースナノファイバーを製造すれば、アスペクト比の低下を抑えることができる。その結果、本発明のセルロースナノファイバーは安価で十分な補強効果を得ることができる。

[0016] 本発明のセルロースナノファイバーは、X線回折パターンにおいて、I β 型の結晶ピークを有する。セルロースI型は、I α 型結晶とI β 型結晶の複合結晶である。木綿などの高等植物由来セルロースは、I α 型結晶よりI β 型結晶を多く含む。バクテリアセルロースは、I β 型結晶よりI α 型結晶を多く含む。本発明のセルロースナノファイバーは、木材等を用いて得られるため、I β 型結晶を主に含んでいる。

従って、本発明のセルロースナノファイバーは、図1に示されるように θ の範囲を0～30とするX線回折パターンにおいて、I β 型結晶に特有のパターンを示す。具体的には、 $14 \leq \theta \leq 18$ に1つ又は2つのピークと、 $21 \leq \theta \leq 24$ に1つのピークとを有し、他の範囲にはピークを有さない。

また、本発明のセルロースナノファイバーは、I β 型結晶を主に含んでいるので、I α 型結晶を多く含むバクテリアセルロースに比べて補強効果に優れている。

[0017] 本発明のセルロースナノファイバーは、機能性を高めるための化学修飾を施してもよい。セルロースナノファイバーを複合材料に使用するため、前記セルロースナノファイバーの表面にある水酸基を修飾基により化学修飾し、前記水酸基の数を減らすことが好ましい。これにより、セルロースナノファイバー間で生じる水素結合の数を減らし、セルロースナノファイバー同士の強い密着を防ぐことができる。その結果、セルロースナノファイバーは、高

分子材料に容易に分散し、当該高分子材料と良好な界面結合を形成することができる。また、本発明のセルロースナノファイバーは、化学修飾により耐熱性を有する。そのため、化学修飾された本発明のセルロースファイバーを他の材料に混入させることで、他の材料に耐熱性を付与することができる。

前記セルロースナノファイバー中の全ての水酸基のうち修飾基により化学修飾される割合は、好ましくは0.01%~50%であり、より好ましくは10%~20%である。

[0018] 前記化学修飾は、水酸基と反応するものであれば良い。セルロースナノファイバーのエーテル化あるいはエステル化が、簡便に効率よく化学修飾できるので好ましい。

エーテル化剤として、メチルクロライド、エチルクロライド等のハロゲン化アルキル；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の炭酸ジアルキル；硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等の硫酸ジアルキル；エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド等が好ましい。また、エーテル化は上記エーテル化剤によるアルキルエーテル化に限定されるものではなく、ベンジルブロマイド等によるエーテル化やシリルエーテル化等も好ましい。例えば、シリルエーテル化剤として、*n*-ブトキシトリメチルシラン、*tert*-ブトキシトリメチルシラン、*sec*-ブトキシトリメチルシラン、イソブトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、オクチルジメチルエトキシシラン、シクロヘキシルオキシトリメチルシラン等のアルコキシシラン；ブトキシポリジメチルシロキサン等のアルコキシシロキサン；ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ジフェニルテトラメチルジシラザン等のシラザンが挙げられる。また、トリメチルシリルクロライド、ジフェニルブチルクロライド等のシリルハライド；*t*-ブチルジメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート等のシリルトリフルオロメタンスルホネートも使用できる。

エステル化剤として、ヘテロ原子を含んでも良いカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。前記エステル化剤は、酢酸

、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸、メタクリル酸及びこれらの誘導体が好ましく、酢酸、無水酢酸、無水酪酸がより好ましい。

なお、エーテル化、エステル化の中でも、アルキルエーテル化、アルキルシリル化、アルキルエステル化が、樹脂への分散性を向上させるために好ましい。

[0019] 上記のように化学修飾された本発明のセルロースナノファイバーは、溶解性パラメータ（以下、SP値）が8～13の有機溶媒に対して、飽和吸収率が300～5000質量%であることが好ましい。前記SP値の有機溶媒に分散させたセルロースナノファイバーは、親油性樹脂との親和性が高く、補強効果が高い。

SP値が8～13の有機溶媒としては、酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、キシレン、トルエン、ベンゼン、エチルベンゼン、ジブチルフタレート、アセトン、イソプロパノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、エタノール、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、二硫化炭素、ピリジン、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール、*n*-ブタノール、ニトロメタン等が挙げられる。

[0020] 前記有機溶媒としては、キシレン、トルエン、ベンゼン、エチルベンゼン、ジクロロメタン、シクロヘキサン、四塩化炭素、塩化メチレン、酢酸エチル、二硫化炭素、シクロヘキサノール、ニトロメタン等の非水溶性溶媒（25℃の水と任意の割合で混合しない溶媒）がより好ましい。すなわち、上記のように化学修飾された本発明のセルロースナノファイバーは、非水溶性溶媒中においても分散することができる。そのため、従来のセルロースナノファイバーが親油性樹脂に分散し難いのに対し、上記のように化学修飾された本発明のセルロースナノファイバーは、親油性樹脂に容易に分散することができる。

[0021] 前記親油性樹脂としては、水に難溶であり、耐水性が必要とされる工業用

材料として広く使われているものが好ましい。前記親油性樹脂は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂のどちらでも良い。特に、植物性由来樹脂、二酸化炭素を原料とした樹脂、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のアルキレン樹脂、スチレン樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、アミド樹脂、アセタール樹脂、カーボネート樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、イミド樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エステル樹脂、アクリル樹脂、アミド樹脂、フッ素樹脂、スチロール樹脂、エンジニアリングプラスチックなどを例示できる。また、エンジニアリングプラスチックとしては、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、変性ポリフェニレンオキサイド、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアリレート、ポリアリルエーテルニトリル等が好ましい。また、上記樹脂のうち、2種類以上の樹脂を混合しても良い。なお、上記樹脂のうち、ポリカーボネートは衝撃強度が強いため、特に良い。

[0022] ポリカーボネートとしては、通常用いられるものを使用できる。例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートが好ましい。

[0023] 芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等が挙げられる。

[0024] カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル

、ハロホルメート等が挙げられる。具体的には、ホスゲン、2価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。

[0025] ポリカーボネートとしては、芳香族を含まないポリカーボネートでもよい。芳香族を含まないポリカーボネートとしては、脂環式ポリカーボネートや脂肪族ポリカーボネートなどが挙げられる。前記ポリカーボネート樹脂は、直鎖状あるいは分岐鎖状であってもよい。ポリカーボネート樹脂は、前記芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体を重合して得られる重合体と、他の重合体との共重合体であってもよい。

前記ポリカーボネート樹脂は、従来公知の方法で製造できる。例えば、従来公知の方法として、界面重合法、溶融エステル交換法、ピリジン法などの種々の方法が挙げられる。

[0026] 本発明の複合樹脂組成物における樹脂の種類としては、前記に上げた親油性樹脂の他に、親水性樹脂も用いることが出来る。例えば、未修飾セルロースナノファイバーや、スルホン酸基、カルボン酸基、またはこれらの塩などの親水性の官能基で化学修飾したセルロースナノファイバーが、親水性の樹脂に対する分散性が良く、好適に使用できる。親水性の樹脂としては、ポリビニルアルコールや、親水化処理した樹脂が挙げられる。この中でもポリビニルアルコールは、安価であり、セルロースナノファイバーの分散性も良く、特に好ましい。

[0027] また、本発明の複合樹脂組成物は、さらにフィラー、難燃助剤、難燃剤、酸化防止剤、離形剤、着色剤、分散剤等の添加剤を加えても良い。

フィラーとしては、カーボン繊維、ガラスファイバー、クレー、酸化チタン、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、マイカ、モンモリロナイト、硫酸バリウム、バルーンフィラー、ビーズフィラー、カーボンナノチューブなどを使用できる。

難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、窒素系難燃剤、金属水酸化物、リン系難燃剤、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩、シリコーン系難

燃剤、膨張性黒鉛などを使用できる。

難燃助剤としては、ポリフルオロオレフィン、酸化アンチモンなどを使用できる。

酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤やフェノール系酸化防止剤などを使用できる。

離型剤としては、高級アルコール、カルボン酸エステル、ポリオレフィンワックス及びポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

着色剤としては、カーボンブラックやフタロシアニンブルーなどの任意の着色剤を使用できる。

分散剤としては、セルロースナノファイバーが樹脂に分散できるものであればよく、アニオン性、カチオン性、ノニオン性および両性の界面活性剤、高分子型分散剤、および両剤の併用が挙げられる。

[0028] 本発明のセルロースナノファイバーは、樹脂中での分散性に優れているため、前記セルロースナノファイバーを含有する本発明の複合樹脂組成物は透明性に優れている。セルロースナノファイバーを2質量%含有する厚さ20 μm の複合樹脂組成物において、400~700 nmにおける平均光線透過率が60%以上であることが好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上が特に好ましい。前記平均光線透過率が60%以上の場合、透明性が保たれるため、透明性が要求される用途に対して好適に使用される。

また、前記化学修飾されたセルロースナノファイバーを含有する複合樹脂組成物は、光線透過率を低下させることなく、吸水性の低下、耐熱性の向上を実現することができる。

このとき、本発明の複合樹脂組成物に他の添加物が含有される場合は、透明性を低下させ難いものを選択するのが良い。

[0029] 本発明の成形体は前記複合樹脂組成物を成形してなる。本発明の成形体も、セルロースナノファイバーを含有するため、強度や耐熱性において優れている。前記成形体としては特に限定されないが、医療機器、音響機器等に用いられる。特に強度が求められるカメラ用成形体、鏡枠に前記成形体は好適

に用いられる。

[0030] 本発明のセルロースナノファイバーの製造方法においては、セルロース原料を、イオン液体を含む溶液中で解繊処理及び化学修飾することにより、前記セルロースナノファイバーを製造する。

[0031] 前記セルロース原料としては、特に限定されない。例えば、前記セルロース原料として、綿、麻などの天然セルロース原料、クラフトパルプ、サルファイトパルプなどの木材化学処理パルプ、セミケミカルパルプ、古紙またはその再生パルプ等が挙げられる。特にコスト、品質、及び環境への影響の観点から、木材化学処理パルプが好ましい。

前記セルロース原料の形状としては、特に限定されない。ただし、処理の容易さ及び溶媒の浸透促進の観点から、前記セルロース原料は適宜粉砕してから用いることが好ましい。

[0032] 前記イオン液体を含む溶液（以下、処理液）とは、下記化学式で表されるイオン液体と有機溶媒を含有する溶媒である。

[0033] [化1]



[式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基であり、 R_2 は炭素数1～4のアルキル基またはアリル基である。 X^- はハロゲン、擬ハロゲン、炭素数1～4のカルボキシレート、またはチオシアネートである。]

[0034] 前記イオン液体としては、塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-アリル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-アリル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムが挙げられる。

イオン液体のみで繊維原料を解繊処理することも出来る。しかしながら、溶解力が高すぎて微細繊維まで溶解する可能性がある場合、前記イオン液体に有機溶媒を添加して使用することが好ましい。

添加する有機溶媒種は、イオン液体との相溶性、セルロースまたはキチン材料との親和性、混合溶媒の溶解性、粘度などを考慮し適宜選択すればよい。特に、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキサイド、アセトニトリル、メタノール、エタノールの内のいずれかの一つ以上を使用することが好ましい。これらの有機溶媒の共存により、セルロースの微細繊維間へのイオン液体の浸透が促進され、イオン液体による微細繊維の結晶構造の破壊を防ぐことが出来る。

[0035] 前記処理液中のイオン液体の含有量は、セルロース原料、イオン液体、有機溶媒の種類に依存するため、適宜調整すればよい。前記処理液中のイオン液体の含有量は、膨潤、溶解能力の観点から20質量%以上であることが好ましく、溶解力の高い有機溶媒を用いる場合は30質量%以上であることがより好ましく、メタノール等の溶解力の低い有機溶媒を用いる場合は50質量%以上であることが特に好ましい。

[0036] 前記処理液に対するセルロース原料の添加量は、0.5～30質量%の範囲にあることが好ましい。経済的な効率の観点から、前記処理液に対するセルロース原料の添加量は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い。一方、解繊度の均一性の観点から、前記処理液に対するセルロース原料の添加量は30質量%以下であることが好ましく、20質量%であることがより好ましい。

[0037] 処理温度は、セルロース原料が膨潤し微細繊維間の結合物が軟化・溶解する適切な温度を選択すればよい。前記処理温度は、通常20～120℃がよい。

前記処理温度が20℃以上であれば、処理速度及び処理液の粘度の観点から、解繊効果が低くなることはない。前記処理温度が120℃以下であれば、前記微細繊維間の結合物が過度に軟化・溶解することもない。そのため、前記処理温度が20～120℃の場合、セルロースナノファイバーの収率を保つことができる。

[0038] 本発明のセルロースナノファイバーの製造方法においては、前記処理液中で解繊処理に続いて、化学修飾を行う。化学修飾としては、上述したようなエーテル化、エステル化、シリル化が好ましい。

[0039] 本発明のセルロースナノファイバーの製造方法によれば、繊維にダメージを与えないため、従来存在しなかった600以上の重合度を有するセルロースナノファイバーを得ることができる。

実施例

[0040] 以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0041] (実施例1)

ろ紙をハサミで3mm角に切断したもの2gを200mlのフラスコに入れ、次にN,N-ジメチルアセトアミド50mlとイオン液体塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム60gを前記フラスコに加え、攪拌した。その後、前記フラスコ内の内容物をろ過し、セルロースナノファイバーを得た。さらに、得られたセルロースナノファイバーを洗浄後、蒸留水に分散させ、ポリビニルアルコール水溶液と混合した。これをフィルムに成形し、乾燥させ、セルロースナノファイバーを含有するポリビニルアルコール複合樹脂組成物を得た。このとき得られたセルロースナノファイバーの修飾率は0%であった。

[0042] (実施例2)

実施例1で得られたセルロースナノファイバーを無水酢酸（エステル化剤）を用いてアセチル化し、アセチル化セルロースナノファイバーを得た。このとき得られたセルロースナノファイバーの修飾率は10%であった。次に、予めジクロロメタンに溶解させたポリカーボネートと、このアセチル化セルロースナノファイバーとをジクロロメタン中で混合し、乾燥させることで、セルロースナノファイバーを含有するポリカーボネート複合樹脂組成物を得た。

[0043] (実施例3)

無水酢酸を実施例 2 の 2 倍量とした以外は、実施例 2 と同様の手順でセルロースナノファイバーを含有するポリカーボネート複合樹脂組成物を得た。このとき得られたセルロースナノファイバーの修飾率は 18 %であった。

[0044] (実施例 4)

無水酢酸の代わりにヘキサメチルジシラザン（シリルエーテル化剤）を加えた以外は、実施例 2 と同様の手順でセルロースナノファイバーを含有するポリカーボネート複合樹脂組成物を得た。このとき得られたセルロースナノファイバーの修飾率は 15 %であった。

[0045] (比較例 1)

ナタデココ（株式会社フジッコ製、平均重合度：3000 以上、平均アスペクト比：1000 以上、平均直径：70 nm）を乾燥して得られたバクテリアセルロースを使用した以外は、実施例 2 と同様の手順でセルロースナノファイバーを含有するポリカーボネート複合樹脂組成物を得た。

[0046] (比較例 2)

微結晶セルロース（メルク株式会社製、平均重合度：250、平均アスペクト比：10、直径：1～10 μm が混在）を使用した以外は、実施例 2 と同様の手順でセルロースナノファイバーを含有するポリカーボネート複合樹脂組成物を得た。

[0047] 各実施例及び各比較例の成形体を、以下の試験方法で測定し、結果を表 1 に示した。

[0048] (1) 平均重合度

高分子学会編「高分子材料試験法 2」、p. 267、共立出版（1965）に記載の銅エチレンジアミン法により測定した。

[0049] (2) アスペクト比と平均直径

セルロースナノファイバーの数平均繊維径と数平均長さについては SEM 解析により評価した。

詳細として、セルロースナノファイバー分散液をウェーハ上にキャストして SEM 観察し、得られた 1 枚の画像当たり 20 本以上の繊維について繊維

径と長さの値を読み取った。これを少なくとも3枚の重複しない領域の画像について行い、最低30本の繊維径と長さの情報を得た。

以上により得られた繊維径と長さのデータから、数平均繊維径と数平均長さを算出することができ、数平均長さと数平均繊維径との比からアスペクト比を算出した。アスペクト比が、20以上10000以下である場合には○、20以上10000以下でない場合には×と判定した。

[0050] (3) 結晶構造解析 (XRD)

セルロースナノファイバーの結晶構造を粉末X線回折装置Rigaku Ultima IVを用いて分析した。X線回折パターンが、 $14 \leq \theta \leq 18$ に1つ又は2つのピークと、 $21 \leq \theta \leq 24$ に1つのピークとを有し、他にはピークを有さない場合には○、それ以外の場合には△と判定した。また、実施例及び比較例において、前記セルロースナノファイバーの結晶構造が、I β 型の結晶型である場合には○、I β 型の結晶型でない場合には×と表記した。

[0051] (4) 水酸基の修飾率A1

水酸基の修飾率は、元素分析により得られた炭素、水素、酸素の元素割合から算出した。

[0052] (5) 飽和吸収率R

はじめに、重さ(W1)のセルロースナノファイバーをジクロロメタン(SP値9.7)に分散させ、2wt%の分散液を調製した。次に、前記分散液を遠心分離瓶に入れ、4500Gで30分の遠心分離を行った。その後、遠心分離された前記分散液の上部の透明な溶剤層を除いてから、下部のゲル層の重さ(W2)を量った。その結果から、下記式により飽和吸収率を算出した。

$$R = W2 / W1 \times 100\%$$

実施例3については、酢酸エチル(SP値9.1)、ジクロロメタン(SP値9.7)の2つの溶媒で評価を行った。このとき、酢酸エチルは1200質量%、ジクロロメタンは1500質量%であった。

飽和吸収率が、300以上5000質量%以下である場合には○、300以上5000質量%以下でない場合には△と判定した。

[0053] (6) 飽和平均光線透過率

厚さ20 μ m、セルロースナノファイバー2wt%含有の樹脂フィルムを作製し、株式会社島津製作所製のUV3600を用いて600nmにおける透過率を測定した。セルロースナノファイバーと樹脂が目視で混合していない場合を×と判定した。

[0054] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
重合度	800	800	800	600	3000	250
アスペクト比	106	100	95	103	1000	10
平均直径 (nm)	100	100	100	100	70	1000
結晶型	○	○	○	○	×	○
修飾率 (%)	0	10	18	15	0	0
飽和吸収率	△	○	○	○	△	△
XRD	○	○	○	○	△	○
平均光線透過率 (%)	60	80	80	80	×	×

[0055] 表1に示すとおり、本発明の成形体は、平均光線透過率において優れていた。さらに、本発明のセルロースナノファイバーの水酸基が化学修飾された実施例2～4は、比較例1～2と比べて、飽和吸収率において優れていた。

[0056] 各実施例及び各比較例の成形体を、以下の試験方法で測定し、結果を表2に示した。

[0057] (1) 成形性

得られたセルロースナノファイバー含有の複合樹脂組成物を熱溶融させて成形し、成形状態を目視で判断した。成形性が良い場合には○、成形性が悪い場合には×と判定した。

[0058] (2) 熱線膨張率

100℃～180℃間の熱線膨張率を、株式会社リガク製Thermoplus TMA8310を用いて、5℃/分の加熱速度を有する空気雰囲気下で測定した。テストサンプルのサイズを20mm（長）×5mm（幅）とし

た。まず室温～ T_g の温度範囲内でファーストランを行ない、その後室温まで冷却し、セカンドランを行なった。その結果から、下記式により線膨張率を計算した。

$$\text{熱線膨張率} = (\text{180}^\circ\text{C時点の長さ} - \text{40}^\circ\text{C時点の長さ}) / \text{40}^\circ\text{C時点の長さ} \times 100 - 100$$

熱線膨張率が、5%以上の場合には○、5%未満の場合には×と判定した。

[0059] [表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
成形性	○	○	○	○	×	○
熱線膨張率	○	○	○	○	○	×

[0060] 表 2 に示すとおり、実施例で得られた本発明の成形体は、比較例と比べて、優れた成形性及び熱線膨張率を示した。

産業上の利用可能性

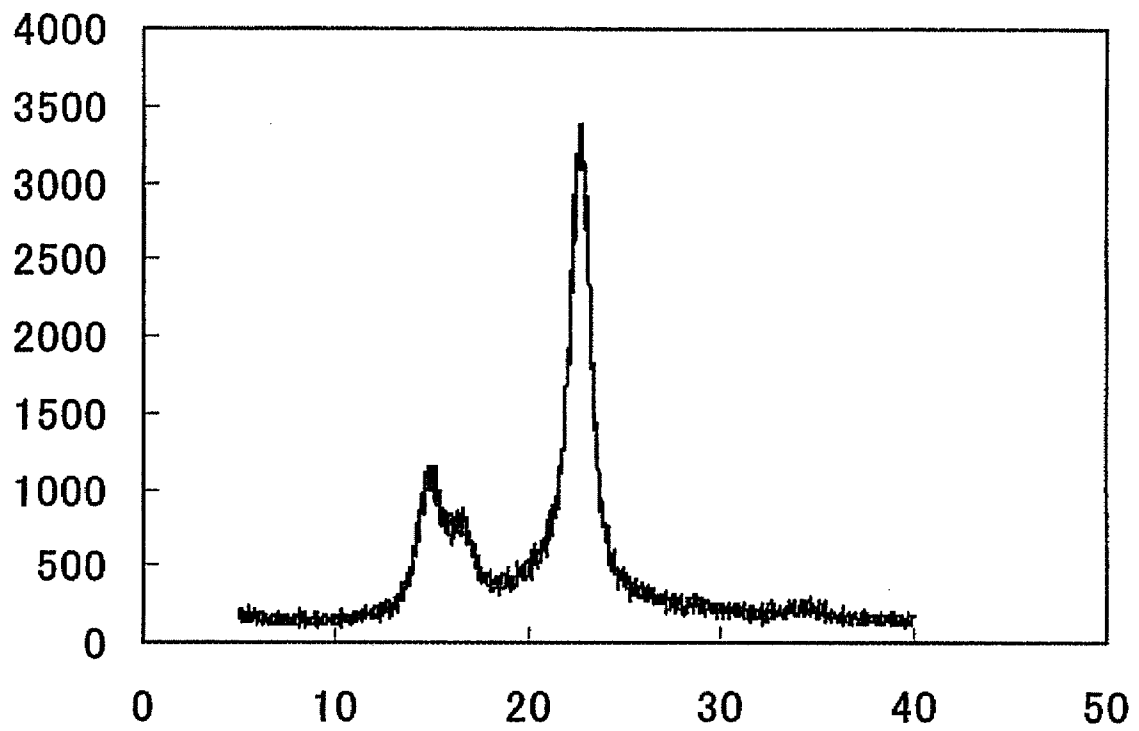
[0061] 本発明によれば、補強効果に優れたセルロースナノファイバーと、前記セルロースナノファイバーを製造する方法、前記セルロースナノファイバーを含有する複合樹脂組成物、前記複合樹脂組成物を成形してなる成形体を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 平均重合度が600以上30000以下であり、
アスペクト比が20～10000であり、
平均直径が1～800nmであり、
X線回折パターンにおいて、 $I\beta$ 型の結晶ピークを有するセルロースナノファイバー。
- [請求項2] 水酸基が修飾基により化学修飾されている請求項1に記載のセルロースナノファイバー。
- [請求項3] SP値8～13の有機溶媒における飽和吸収率が300～5000質量%である請求項2に記載のセルロースナノファイバー。
- [請求項4] 前記有機溶媒は、非水溶性溶媒である請求項3に記載のセルロースナノファイバー。
- [請求項5] 前記修飾基により、水酸基がエステル化またはエーテル化されている請求項2～4のいずれか一項に記載のセルロースナノファイバー。
- [請求項6] 全体の水酸基のうち0.01%から50%が修飾基により化学修飾されている請求項2～5のいずれか一項に記載のセルロースナノファイバー。
- [請求項7] θ の範囲を0～30とするX線回折パターンが、 $14 \leq \theta \leq 18$ に1つ又は2つのピークと、 $21 \leq \theta \leq 24$ に1つのピークとを有し、他にはピークを有さない請求項1～6のいずれか一項に記載のセルロースナノファイバー。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のセルロースナノファイバーを樹脂中に含有する複合樹脂組成物。
- [請求項9] 400～700nmにおける平均光線透過率が60%以上である請求項8に記載の複合樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項8又は9に記載の複合樹脂組成物を成形してなる成形体。
- [請求項11] セルロース原料を、イオン液体を含む溶液中で解繊処理及び化学修飾する請求項1～7のいずれか一項に記載のセルロースナノファイバ

一の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F2/00(2006.01)i, C08B1/00(2006.01)i, C08B3/00(2006.01)i, C08B3/06(2006.01)i, C08B11/00(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F2/00, C08B1/00, C08B3/00, C08B3/06, C08B11/00, C08J5/06, C08K7/02, C08L1/00, C08L101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), Wiley InterScience

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-203467 A (KRI Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraphs [0032], [0035]; examples 1 to 10 (Family: none)	1-11
Y	JP 2009-179913 A (KRI Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0021], [0023], [0029], [0036] (Family: none)	1-11
Y A	JP 2009-144262 A (KRI Inc.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; paragraphs [0041], [0042] (Family: none)	2-6, 11 1, 7-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2011 (15.03.11)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2011 (22.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-506401 A (The University of Alabama, PG Research Foundation, Inc.), 03 March 2005 (03.03.2005), entire text & US 2003/0157351 A1 & WO 2003/029329 A2 & CN 1596282 A	1-11
A	CAI Tao et al., Structure and Properties of Cellulose Fibers from Ionic Liquids, Journal of Applied Polymer Science, 2010.01.15, Vol.115, No.2, pages 1047-1053	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D01F2/00(2006.01)i, C08B1/00(2006.01)i, C08B3/00(2006.01)i, C08B3/06(2006.01)i, C08B11/00(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L1/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. D01F2/00, C08B1/00, C08B3/00, C08B3/06, C08B11/00, C08J5/06, C08K7/02, C08L1/00, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), Wiley InterScience

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-203467 A (株式会社K R I) 2009.09.10, 特許請求の範囲, 【0032】, 【0035】, 実施例 1-10 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2009-179913 A (株式会社K R I) 2009.08.13, 特許請求の範囲, 【0021】, 【0023】, 【0029】, 【0036】 (ファミリーなし)	1-11
Y A	JP 2009-144262 A (株式会社K R I) 2009.07.02, 特許請求の範囲, 【0041】, 【0042】 (ファミリーなし)	2-6, 11 1, 7-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横田 晃一

4 S

4 5 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-506401 A (ザ ユニヴァーシティー オブ アラバマ, ピージー リサーチ ファンデーション インコーポレイテッド) 2005.03.03, 全文 & US 2003/0157351 A1 & WO 2003/029329 A2 & CN 1596282 A	1-11
A	CAI Tao et al., Structure and Properties of Cellulose Fibers from Ionic Liquids, Journal of Applied Polymer Science, 2010.01.15, Vol.115, No.2, pages 1047-1053	1-11