

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5055314号
(P5055314)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 1/00	(2006.01)	CO8L 1/00	
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	
CO8J 3/14	(2006.01)	CO8J 3/14	CEP
HO2K 5/02	(2006.01)	HO2K 5/02	

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-45044 (P2009-45044)	(73) 特許権者	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(22) 出願日	平成21年2月27日(2009.2.27)	(74) 代理人	100100310 弁理士 井上 学
(65) 公開番号	特開2010-195996 (P2010-195996A)	(74) 代理人	100098660 弁理士 戸田 裕二
(43) 公開日	平成22年9月9日(2010.9.9)	(72) 発明者	北條 房郎 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作 所 日立研究所内
審査請求日	平成23年2月8日(2011.2.8)	審査官	岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース／樹脂複合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロースが溶解したイオン性液体を用いて、樹脂微粒子を分散した極性溶媒中にセルロースを再析出させて形成したセルロース結晶を含み、前記セルロース結晶のセルロースI型結晶成分の分率と、セルロースII型結晶成分の分率と、セルロース非結晶成分の分率との和が1であり、前記セルロースI型結晶成分の分率が0.4以上、前記セルロースII型結晶成分の分率が0.1以上であり、

前記樹脂微粒子の樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネートのいずれかであることを特徴とするセルロース／樹脂複合体。

【請求項2】

請求項1に記載のセルロース／樹脂複合体が、フィルム状であることを特徴とするセルロース／樹脂複合体。

【請求項3】

請求項1または2に記載のセルロース／樹脂複合体を用いたことを特徴とするモータ用筐体。

【請求項4】

イオン性液体中にセルロースを溶解する工程と、樹脂微粒子を分散した極性溶媒中に、前記セルロースが溶解したイオン性液体を添加してセルロースを再析出する工程と、

前記樹脂微粒子が分散し、セルロースが再析出した溶液をろ過、洗浄してセルロース／

樹脂粉体を形成する工程と、

前記セルロース／樹脂粉体を加熱，加圧して、樹脂を融解し、セルロース／樹脂複合体を形成する工程と、

を有し、

前記樹脂微粒子の樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネートのいずれかであることを特徴とするセルロース／樹脂複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロース／樹脂複合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

持続型社会の構築においては従来の大量生産，大量消費，大量廃棄型から循環型への変換が強く望まれている。特に従来、石油等の枯渇資源を材料に用いて形成されていた工業製品をバイオマス資源に置きかえることが必要である。このような状況の中、木質材料の主成分であるセルロースの有効利用が望まれている。そこで、従来、石油由来の樹脂で形成されてきた材料にセルロースを複合化が成されている。中でもI型結晶構造を有するセルロースを樹脂と複合化することにより樹脂の低熱膨張化や強度の増加などが図られている。

【0003】

I型結晶構造を有するセルロースは紙，木質材料や衣料として利用されてきたが、しかし、天然セルロースの多くは繊維状であり任意の形で樹脂と均一に分散させることが困難であった。

【0004】

樹脂に他の化合物を複合化させて、樹脂が本来有している特性を向上させた繊維強化樹脂、すなわち、マイクロファイブリル化したセルロース繊維からなる不織布に樹脂を含浸させることにより形成することができるナノファイバシートなどが知られている。また、バクテリアセルロースからなる集合体に繊維を含浸させ、繊維強化複合材料を形成する方法が知られている（非特許文献1，2参照）。いずれの公知例もI型のセルロース結晶を有するセルロースから成る繊維集合体に樹脂を含浸させることにより樹脂との複合材料を形成している。この方法は繊維に樹脂を含浸させて複合材料を形成するため、複雑な形状を有する材料、あるいは、厚みのある材料、または溶融粘度の高い熱可塑性樹脂等を成形，加工することが難しい。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Appl. Phys. A 2005, A80, 155.

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 243110.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、樹脂中にセルロースを均一に分散させたセルロース／樹脂複合体、その製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明のセルロース／樹脂複合体は、セルロースが溶解したイオン性液体を用いて極性溶媒中にセルロースを再析出させて形成したセルロース結晶を含み、前記セルロース結晶のセルロースI型結晶成分の分率と、セルロースII型結晶成分の分率と、セルロース非結晶成分の分率との和が1であり、前記セルロースI型結晶成分の分率が0.4

10

20

30

40

50

以上、前記セルロースII型結晶成分の分率が0.1以上であることを特徴とする。

【0008】

また、セルロース/樹脂複合体の製造方法は、イオン性液体中にセルロースを溶解する工程と、樹脂微粒子を分散した極性溶媒中に、前記セルロースが溶解したイオン性液体を添加してセルロースを再析出する工程と、前記樹脂微粒子が分散し、セルロースが再析出した溶液をろ過、洗浄してセルロース/樹脂粉体を形成する工程と、前記セルロース/樹脂粉体を加熱、加圧して、樹脂を融解し、セルロース/樹脂複合体を形成する工程とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、樹脂中にセルロースを均一に分散できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明はイオン液体に可溶化しているセルロースを再析出させる際に樹脂微粒子と混合した後、樹脂を加熱することによりセルロースが樹脂中に均一に分散したセルロース/樹脂複合体を得ることにある。

【0012】

具体的には、(1)セルロースの溶解しているイオン液体に樹脂微粒子を分散させ、アルコールまたは水溶液中にイオン液体を滴下することによりセルロースと樹脂の分散液を得る工程、あるいはセルロースの溶解しているイオン液体を樹脂微粒子が分散しているアルコールまたは水溶液中に滴下することによりセルロースと樹脂微粒子の分散液を得る工程、(2)セルロースと樹脂微粒子の分散液をろ過、乾燥させることによりセルロースと樹脂微粒子の粉体を得る工程、(3)セルロースと樹脂微粒子の粉体を加熱、加圧することにより樹脂微粒子を溶融して樹脂とセルロースの複合体を得る工程、以上の(1)~(3)工程により形成することができる。

【0013】

本発明に用いることのできるセルロースはイオン液体に溶解させることができるものであれば良い。木材やコットン、海藻等の植物繊維から分離したセルロース、ホヤの被囊等の動物繊維から分離したセルロース、及びバクテリアセルロース等が挙げられ、好ましくは植物から分離したセルロースである。パルプ、コットン、及び木材を粉状にしリグニン等を除去した木粉等を用いることができる。なお、これらのセルロースは1種を単独で用いても、2種以上を混合させて用いてもよい。

【0014】

本発明に用いることのできる樹脂微粒子は本発明に用いられる樹脂成分については熱可塑性樹脂であれば特に制限されることはなく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、酢酸ビニル樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、アセタール樹脂、ポリカーボネート、繊維素プラスチック、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリグルタミン酸、ポリリジン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等のポリエーテル、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリ-4-ヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバレレート、ポリエチレンアジペート、ポリカプロラクトン、ポリプロピオラクトン等のポリエステルなどの熱可塑性樹脂を用いることができる。樹脂微粒子の平均粒子径は1mm以下が望ましい。1mm以上であると樹脂溶融によりセルロースと複合化する際、セルロースの凝集が生じてしまう。

【0015】

本発明で提供するセルロースと樹脂の複合材料では、セルロース繊維の重量分率が60重量%未満であることが望ましい。セルロース繊維の重量分率が60重量%以上であると溶融粘度の増加等、成形性に問題が発生する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

セルロースはイオン液体にセルロースが可溶なことが知られており、イオン液体に可溶化したセルロースをアルコールや水などのイオン液体を溶解することのできる極性液体に添加することによりイオン液体が極性溶媒に溶けると共に、アルコールや水等の液体に不溶なセルロースが再析出することが知られている (US2003/0157351, J. Am. Chem. 2002. 124, 4974-4975, Macromolecules 2005, 38, 8272-8277)。

【 0 0 1 7 】

用いることのできる極性溶媒としてはセルロース成分が不溶で、イオン性液体を溶解することのできる溶媒であれば特に限定はない。例えば、水、メタノールやエタノール等のアルコール類、アセトニトリル、フランやジオキサン等のエーテル、アセトン等のケトン

10

【 0 0 1 8 】

セルロースはイオン性液体に溶解しているセルロースを極性溶媒と混合することによりセルロースを得ることができる。得られるセルロースはチューブ、繊維、粒子等混合時の処理により任意の形状のセルロースを得ることができる。

【 0 0 1 9 】

イオン性液体に溶解しているセルロースを極性溶媒中に再析出させる際、溶媒中に樹脂微粒子を分散させながらセルロースを再析出し、析出したセルロースと樹脂微粒子を均一に混合しながらろ過、精製、乾燥することにより、セルロースに樹脂微粒子が均一に分散したセルロースと樹脂の粉体を得ることができる。得られたセルロースと樹脂の粉体を樹脂微粒子の融点以上に加熱することにより樹脂微粒子を熔融させ、圧縮させることによりセルロースが樹脂中に均一に分散したセルロースと樹脂の複合材料を得ることができる。

20

【 0 0 2 0 】

本発明で用いるイオン液体とは室温においても液体状態を保ち、主として室温以下で溶解する塩又は塩の混合物である。このような塩または混合物は、カチオンおよびアニオンを含む化合物である。カチオンとしてはイミダゾリウムイオン等の環状アミジンイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン等の有機カチオンを一種または二種以上を混合して用いることができる。アニオンとしては、ハロゲン、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 等を一種または二種以上を混合して用いることができる。

30

【 0 0 2 1 】

本発明の混合物及び複合材に用いるセルロースとはセルロースI型結晶成分の分率と、セルロースII型結晶成分の分率と、セルロース非結晶成分の分率との和が1であり、該セルロースI型結晶成分の分率が0.4以上、該セルロースII型結晶成分の分率が0.1以上である。イオン性液体に溶解しているセルロースを極性溶媒と混合することによりセルロースを得る場合、イオン性液体に溶解しているセルロースを長時間保存してから極性溶媒と混合することによりセルロースを得ると得られるセルロースの結晶性が悪く、非結晶成分が多くなり、樹脂との複合材を形成した場合に、形成した複合材の線膨張係数を充分低減できない。

40

【 0 0 2 2 】

本発明におけるセルロースI型結晶とII型結晶の結晶分率とは、乾燥したセルロース試料を粉状に粉砕し錠剤に成形し、X線源にCu-Kを用いて、反射法で得た広角X線回折図における、それぞれの結晶ピークから求めた値である。すなわち、セルロースI型結晶の結晶分率(X_{I1})はセルロースI型の結晶の(110)面ピークである $2\theta = 15.0^\circ$ における絶対ピーク強度 h_0 と、この面間隔におけるベースラインからのピーク強度 h_1 から式(1)により求められる値である。同様に、セルロースII型結晶の結晶分率(X_{II1})はセルロースII型の結晶の(110)面ピークである $2\theta = 12.6^\circ$ における絶対ピーク強度 h_0^* と、この面間隔におけるベースラインからのピーク強度 h_1^* から式(2)に

50

より求められる値である。

【0023】

$$i_1 = h_1 / h_0 \quad \dots (1)$$

$$i_{11} = h_1^* / h_0^* \quad \dots (2)$$

【0024】

ビスコース法 (C. F. Cross, E. T. Bevan, and C. Beadle, Ber., 26, 1090-1097 (1893).), 銅アンモニウム法, 有機溶媒法 (C. F. Cross, E. T. Bevan, and C. Beadle, Ber., 26, 1090-1097 (1893).) 等で得られる、いわゆる再生セルロースは大部分がセルロースII型結晶からなり、本発明のセルロースI型結晶成分の分率と、セルロースII型結晶成分の分率と、セルロース非結晶成分の分率との和が1であり、該セルロースI型結晶成分の分率が0.4以上、該セルロースII型結晶成分の分率が0.1以上であることを特徴とするセルロースとは異なるものである。

10

【0025】

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

【実施例1】

【0026】

ダイセル製の湿潤セリッシュKY-100Gを脱水、乾燥させた。イオン性液体(1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド)をオイルバスで100℃に温め、溶融させた。溶融させたイオン液体中へ100℃のまま、乾燥させたセリッシュKY-100Gを10wt%となるよう添加した。マグネチックスターラで3時間攪拌し、イオン性液体中へセリッシュKY-100Gを溶解させた。得られたセルロース-イオン液体をマグネチックスターラで攪拌しながら、再析出セルロースが30wt%となるように平均粒子径110μmの樹脂微粒子(高強度ポリエチレン)HDPE(商品名サンファイン、アサヒケミカルズ社製)を分散させたエタノール中へ滴下した。滴下後、超音波ホモジナイザ(商品名VC-130、SONIC and MATERIALS社製)にて5分間攪拌し、エタノール中でセルロースを再析出させた。その後、濾過、エタノールによる洗浄を行い、セルロース/樹脂粉体を得た。得られたセルロース/樹脂粉体におけるセルロースの結晶性を測定したところ、セルロースI型結晶成分の分率が0.5、該セルロースII型結晶成分の分率が0.3であった。

20

30

【0027】

得られたセルロース/樹脂粉体200℃で真空加熱プレスすることによりセルロースを30wt%含んだ0.3mmの樹脂/セルロース複合体フィルムを得た。得られたセルロースと樹脂の複合体フィルムの線膨張係数を熱機械試験機(商品名:TM9300、真空理工社製)で測定したところ 0.8×10^{-5} (1/K)(試験片:25×3(mm),測定範囲:25-110℃)であった。セルロースと樹脂微粒子を混合し、形成した複合体(比較例3)よりも低い線膨張係数であった。

【0028】

複合体フィルムを形成する際のセルロースと樹脂の複合体の量を増やして、厚さ2mmのセルロースと樹脂の複合体のシートを得た。得られた樹脂とセルロースの複合体シートをペレット状に切断、加工した後、得られたペレットを射出成形機でシリンダー温度205℃、金型温度80℃にて成形加工することにより曲げ強度試験用成形体を得ることができた。曲げ強度試験はJIS K7171の3点曲げ試験にて行った。得られた複合体の曲げ強度は70MPaであった。セルロースと樹脂微粒子を混合し、形成した複合体(比較例3)よりも高い強度であった。

40

【実施例2】

【0029】

樹脂微粒子に平均粒子径105μmのポリプロピレン微粒子(商品名サンアロマーPM900A、サンアロマー社製)を用いて、実施例1と同様の方法により、セルロースを30wt%含んだ樹脂とセルロースの複合体フィルム及びシートを得た。得られたフィルム

50

の線膨張係数は 3.2×10^{-5} (1/K) (試験片: 25×3 (mm), 測定範囲: -40 - 110) であった。

【0030】

得られた樹脂とセルロースの複合体シートを実施例1と同様に成形し曲げ強度試験用成形体を得た。得られた複合体の曲げ強度は120MPaであった。

【0031】

また、得られたペレットを射出成形機で射出成形機にてシリンダー温度205℃, 金型温度80℃にて成形加工することにより、モータ用筐体に利用可能な成形体を得ることができた。

【0032】

〔比較例1〕

樹脂微粒子に(高強度ポリエチレン)HDPE(商品名サンファイン、アサヒケミカルズ社製)を用いて、セルロースを添加せずに実施例1と同様の方法により樹脂フィルム及びシートを得た。得られたフィルムの線膨張係数は 2.8×10^{-5} (1/K) であった。また、得られた樹脂とセルロースの複合体シートを実施例1と同様に成形し曲げ強度試験用成形体を得た。得られた成形体の曲げ強度は20MPaであった。

【0033】

〔比較例2〕

樹脂微粒子にポリプロピレンを用いて、セルロースを添加せずに実施例1と同様の方法により樹脂フィルム及びシートを得た。得られたフィルムの線膨張係数は 10.2×10^{-5} (1/K) であった。また、得られた樹脂とセルロースの複合体シートを実施例1と同様に成形し曲げ強度試験用成形体を得た。得られた成形体の曲げ強度は50MPaであった。

【0034】

〔比較例3〕

ダイセル製の湿潤セリッシュKY-100Gをマグネチックスターラで攪拌しながら、セルロースが30wt%となるように平均粒子径110μmの樹脂微粒子(高強度ポリエチレン)を分散させた。超音波ホモジナイザにて5分間攪拌した。その後、濾過, エタノールによる洗浄を行い、セルロース/樹脂粉体を得た。得られたセルロース/樹脂粉体におけるセルロースの結晶性を測定したところ、セルロースI型結晶成分の分率が0.7、該セルロースII型結晶成分の分率が0.1であった。

【0035】

得られたセルロース/樹脂粉体を200℃で真空加熱プレスすることによりセルロースを30wt%含んだ複合体フィルム及びシートを得た。得られたフィルムの線膨張係数は 1.4×10^{-5} (1/K) であった。実施例1と同様に成形し、曲げ強度試験用成形体を得た。得られた複合体の曲げ強度は50MPaであった。

【0036】

〔比較例4〕

比較例3と同様の方法により平均粒子径105μmの樹脂微粒子(ポリプロピレン)を用いて、セルロースを30wt%含んだ複合体フィルム及びシートを得た。得られたフィルムの線膨張係数は 4.8×10^{-5} (1/K) であった。実施例1と同様に成形し曲げ強度試験用成形体を得た。得られた複合体の曲げ強度は80MPaであった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2007-530743(JP,A)
特開2007-092024(JP,A)
国際公開第2007/049485(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 1/32
C08J 3/00 - 3/28
C08L 101/00 - 101/14
H02K 5/00 - 5/26