

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6796437号  
(P6796437)

(45) 発行日 令和2年12月9日(2020.12.9)

(24) 登録日 令和2年11月18日(2020.11.18)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 1/02 (2006.01)		CO8L 1/02
CO8K 3/00 (2018.01)		CO8K 3/00
CO8K 5/00 (2006.01)		CO8K 5/00

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-181125 (P2016-181125)	(73) 特許権者	000003506
(22) 出願日	平成28年9月16日 (2016. 9. 16)		第一工業製薬株式会社
(65) 公開番号	特開2018-44099 (P2018-44099A)		京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地
(43) 公開日	平成30年3月22日 (2018. 3. 22)	(72) 発明者	難波 達也
審査請求日	令和1年6月1日 (2019. 6. 1)		京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内
		(72) 発明者	後居 洋介
			京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内
		(72) 発明者	神野 和人
			京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内
		審査官	岡部 佐知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子含有組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記条件 (A) ~ (F) を満たす微細繊維状セルロース、有機溶剤、および微細繊維状セルロース以外の微粒子を含有することを特徴とする微粒子含有組成物。

(A) 数平均繊維径が 2 nm 以上 500 nm 以下

(B) 平均アスペクト比が 10 以上 1000 以下

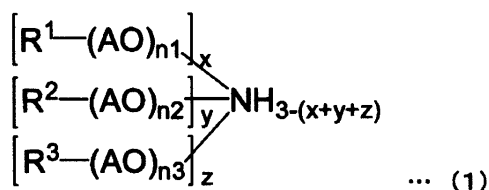
(C) セルロース I 型結晶構造を有する

(D) アニオン性官能基を有する

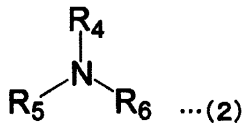
(E) 上記 (D) に記載のアニオン性官能基の一部に下記式 (1) で示すポリエーテルアミンが結合している

(F) 上記 (D) に記載のアニオン性官能基の一部、または全てに下記一般式 (1) で示すポリエーテルアミンと下記一般式 (2) で示すアミン化合物が結合している

【化 1】



〔上記式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は直鎖もしくは分岐の炭素数1以上10以下のアルキル基、または水素原子を示し、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ はそれぞれ0以上80以下を示し、 $(n_1 + n_2 + n_3)$ は10以上240以下を示し、AOは炭素数2以上4以下のオキシアリレン基を示し、 $x$ の平均値は0.5以上1以下、 $y$ 、 $z$ の平均値は0以上1以下を示す。〕  
【化2】



10

〔上記式(2)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は直鎖あるいは分岐の炭素数2以上18以下のアルキル基、または水素原子を示す。〕

## 【請求項2】

上記微細繊維状セルロースのアニオン性官能基がカルボキシ基である請求項1に記載の微粒子含有組成物。

## 【請求項3】

上記微粒子が、B、C、N、Ce、Co、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、W、Fe、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Al、Ga、In、Si、SnおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、またはその化合物からなる微粒子である請求項1または2に記載の微粒子含有組成物。

20

## 【請求項4】

上記微粒子と上記微細繊維状セルロースとの含有量の固形分比率が質量比で、微粒子/微細繊維状セルロース = 0.1 ~ 1000の範囲である請求項1から3のいずれか一項に記載の微粒子含有組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、微粒子含有組成物に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

従来、有限な資源である石油由来のプラスチック材料が多用されていたが、近年、環境に対する負荷の少ない技術が脚光を浴びるようになった。かかる技術背景の下、天然に多量に存在するバイオマスであるセルロースから製造される微細繊維状セルロースが注目されている。微細繊維状セルロースは水中で微粒子を分散安定化できる。例えば特許文献1には、数平均繊維径が2 ~ 150 nmであり、かつセルロース分子中の各グルコースユニットのC6位が選択的にカルボキシ基に変性された微細セルロース繊維が水中での微粒子の分散剤として提案されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

40

## 【0003】

【特許文献1】特開2013-249448号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

特許文献1に記載の微細セルロースは、親水性が高いため低極性の溶媒への分散性に乏しく、低極性の溶媒中の分散剤として使用することは困難である。発明の課題は、低極性の溶媒中で微粒子を分散安定化した微粒子含有組成物を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

50

本発明者らは、微細繊維状セルロース、有機溶媒、および微粒子を含有することを特徴とする微粒子含有組成物により、上記課題を解決したものである。

すなわち本発明は、下記[1]ないし[5]を提供することを課題とする。

[1] 下記条件(A)～(E)を満たす微細繊維状セルロース、有機溶媒、および微粒子を含有することを特徴とする微粒子含有組成物。

(A) 数平均繊維径が2 nm以上500 nm以下

(B) 平均アスペクト比が10以上1000以下

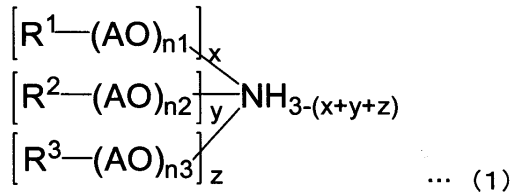
(C) セルロースI型結晶構造を有する

(D) アニオン性官能基を有する

(E) (D)記載のアニオン性官能基の一部、または全てに下記式(1)で示すポリエーテルアミンが結合している

【0006】

【化1】



10

20

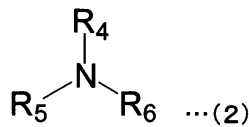
[上記式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は炭素数1以上20以下の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、炭素数1以上20以下のアリーレン基、または水素原子を示し、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ はそれぞれ0以上80以下を示し、 $(n1+n2+n3)$ は10以上240以下を示し、 $AO$ は炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基を示し、 $x$ の平均値は0.5以上1以下、 $y$ 、 $z$ の平均値は0以上1以下を示す。]

[2]上記微細繊維状セルロースがさらに下記条件を満たすことを特徴とする[1]に記載の微粒子含有組成物。

(F) (D)記載のアニオン性官能基の一部、または全てに上記一般式(1)で示すポリエーテルアミンと下記一般式(2)で示すアミン化合物が結合している。

【0007】

【化2】



30

[上記式(2)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数1以上20以下の直鎖あるいは分岐のアルキレン基、炭素数1以上20以下のアリーレン基、または水素原子を示す。]

[3]上記微細繊維状セルロースのアニオン性官能基がカルボキシル基であることを特徴とする[1]または[2]に記載の微粒子含有組成物。

[4]上記微粒子が、B、C、N、Ce、Co、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、W、Fe、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Al、Ga、In、Si、SnおよびSbからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、またはその化合物からなる微粒子であることを特徴とする[1]ないし[3]のいずれか一つに記載の微粒子含有組成物。

40

[5]上記微粒子と上記微細繊維状セルロースとの含有量の固形分比率が質量比で、微粒子/微細繊維状セルロース=0.1～1000の範囲であることを特徴とする[1]ないし[4]のいずれか一つに記載の微粒子含有組成物。

【発明の効果】

【0008】

50

本発明の微粒子含有組成物は、低極性の溶媒中で微粒子の均一分散状態を長期間保持することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の微粒子含有組成物は所定の微細繊維状セルロース、有機溶剤、および微粒子を含有する。

【0010】

[微細繊維状セルロース]

微細繊維状セルロースは、以下の条件を満たすものである。

【0011】

<平均繊維径>

上記微細繊維状セルロースの数平均繊維径は2nm以上500nm以下であるが、好ましくは2nm以上150nm以下であり、より好ましくは2nm以上100nm以下であり、特に好ましくは3nm以上80nm以下である。上記数平均繊維径が2nm未満であると、微細繊維状セルロースが溶解することにより、溶剤中で微細繊維状セルロースの3次元的ネットワークが形成されなくなり、溶剤を高粘度化できないという問題があり、上記数平均繊維径が500nmを超える場合も微細繊維状セルロースが溶剤中に沈降する問題がある。また最大繊維径は、微細繊維状セルロースの分散性の点で、1000nm以下であることが好ましく、特に好ましくは500nm以下である。

【0012】

上記微細繊維状セルロースの数平均繊維径および最大繊維径は、例えば、つぎのようにして測定することができる。すなわち、固形分率で0.05~0.1重量%の微細セルロースの水分散体を調製し、その分散体を、親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストして、透過型電子顕微鏡(TEM)の観察用試料とする。なお、大きな繊維径の繊維を含む場合には、ガラス上へキャストした表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を観察してもよい。そして、構成する繊維の大きさに応じて5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。その際に、得られた画像内に縦横任意の画像幅の軸を想定し、その軸に対し、20本以上の繊維が交差するよう、試料および観察条件(倍率等)を調節する。そして、この条件を満たす観察画像を得た後、この画像に対し、1枚の画像当たり縦横2本ずつの無作為な軸を引き、軸に交錯する繊維の繊維径を目視で読み取っていく。このようにして、最低3枚の重複しない表面部分の画像を、電子顕微鏡で撮影し、各々2つの軸に交錯する繊維の繊維径の値を読み取る(したがって、最低20本×2×3=120本の繊維径の情報が得られる)。このようにして得られた繊維径のデータにより、最大繊維径および数平均繊維径を算出する。

【0013】

<平均アスペクト比>

上記微細繊維状セルロースの平均アスペクト比は10以上1000以下であるが、好ましくは100以上、より好ましくは200以上である。平均アスペクト比が10未満であると表面電荷が少なくなり、溶剤を高粘度化できないおそれがある。

【0014】

上記微細繊維状セルロースの平均アスペクト比は、例えば以下の方法で測定することができる。すなわち、先に述べた方法に従い、数平均繊維径、および繊維長を算出し、これらの値を用いて平均アスペクト比を下記式に従い算出した。

【0015】

【数1】

$$\text{平均アスペクト比} = \text{繊維長}[\text{nm}] / \text{数平均繊維径}[\text{nm}] \cdots (1)$$

【0016】

<セルロースI型結晶構造>

上記微細繊維状セルロースは、I型結晶構造を有する天然由来のセルロース原料を微細化

10

20

30

40

50

した繊維である。すなわち、天然セルロースの生合成の過程においては、ほぼ例外なくミクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化して高次な固体構造を構成する。

【0017】

上記微細繊維状セルロースを構成するセルロースがI型結晶構造を有することは、例えば、広角X線回折像測定により得られる回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と、 $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2つの位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

【0018】

<アニオン性官能基>

上記微細繊維状セルロースはアニオン性官能基を有する。

【0019】

本発明のアニオン性官能基としては特に制限されないが具体的には、カルボキシル基、リン酸基、硫酸基が挙げられるが、これらの内、セルロースへのアニオン性官能基の導入の容易さという理由からカルボキシル基が好ましい。

【0020】

セルロースにカルボキシルを導入する方法としては、セルロースの水酸基にカルボキシル基を有する化合物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物およびそれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種を反応させる方法、セルロースの水酸基を酸化する事によりカルボキシル基に変換する方法が挙げられる。

【0021】

上記カルボキシル基を有する化合物としては特に限定されないが、具体的にはハロゲン化酢酸が挙げられ、ハロゲン化酢酸としては、クロロ酢酸、ブromo酢酸、ヨード酢酸等が挙げられる。

【0022】

上記カルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては特に限定されないが、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。

【0023】

上記カルボキシル基を有する化合物の誘導体としては特に限定されないが、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。

【0024】

カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては特に限定されないが、マレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

【0025】

カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては特に限定されないが、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等の、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が置換基（例えば、アルキル基、フェニル基等）で置換されたものが挙げられる。

【0026】

上記セルロースの水酸基を酸化する方法としては特に制限されないが具体的には、N-オキシル化合物を酸化触媒とし、共酸化剤を作用させる方法が挙げられる。

【0027】

本発明において、セルロースにカルボキシル基を導入する方法としては、繊維表面の水酸基の選択性に優れており、反応条件も穏やかであることから、セルロースの水酸基を酸化する方法が好ましい。以下、水酸基の酸化によりカルボキシル基が導入されたセルロースを酸化セルロースという。

【0028】

10

20

30

40

50

また、一実施形態としてセルロースにリン酸基を導入する方法としては、以下の方法が挙げられる。すなわち、乾燥した、あるいは湿潤状態のセルロース繊維原料にリン酸またはリン酸誘導体の粉末や水溶液を混合する方法、セルロース繊維原料の分散液にリン酸またはリン酸誘導体の水溶液を添加する方法等が挙げられる。これら方法においては、通常、リン酸またはリン酸誘導体の粉末や水溶液を混合または添加した後に、脱水処理、加熱処理等を行う。ここで、リン酸またはリン酸誘導体としては、リン原子を含有するオキソ酸、ポリオキソ酸あるいはそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。これにより、セルロースを構成するグルコースユニットの水酸基にリン酸基を含む化合物またはその塩が脱水反応してリン酸エステルが形成され、リン酸基又はその塩が導入される。

10

【0029】

本発明の微細繊維状セルロースのアニオン性官能基の含量は微細繊維状セルロースの分散性の点から0.5mmol/g以上2.5mmol/g以下の範囲が好ましく、より好ましくは1.5mmol/g以上2.0mmol/g以下の範囲である。

【0030】

上記微細繊維状セルロースのアニオン性官能基量は、たとえばアニオン性官能基がカルボキシル基の場合は以下の方法で測定する。すなわち、乾燥重量を精秤したセルロース試料から0.5~1重量%スラリーを60ml調製し、0.1Mの塩酸水溶液によってpHを約2.5とした後、0.05Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行う。測定はpHが約11になるまで続ける。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量(V)から、下記の式(2)に従いカルボキシル基量を求めることができる。

20

【0031】

【数2】

$$\text{カルボキシル基量}[\text{mmol/g}] = V[\text{ml}] \times [0.05/\text{セルロース重量}] \cdots (2)$$

上記微細繊維状セルロースのアニオン性官能基量は、たとえばアニオン性官能基がカルボキシルメチル基の場合は以下の方法で測定する。すなわち、上記微細繊維状セルロースを0.6質量%スラリーに調製し、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.4とした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが11になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量からカルボキシル基量を測定し、下式を用いて算出することが出来る。

30

【0032】

【数3】

$$\text{カルボキシメチル基量}[\text{mmol/g}] = (162 \times C) / (1 - 58 \times C) \times 1000 \cdots (3)$$

C:カルボキシル基量[mol/g]

【0033】

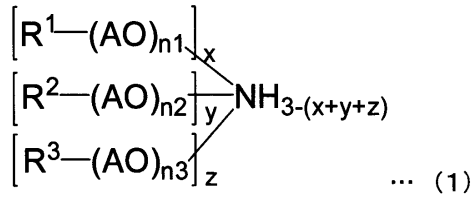
&lt;ポリエーテルアミン&gt;

上記微細繊維状セルロースは、ポリエーテルアミンが結合してなる。セルロース繊維はポリエーテルアミンにより表面修飾することで、低極性の溶媒中に分散し、微粒子の分散安定化を発現するものとなる。

40

【0034】

## 【化3】



上記式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は炭素数1以上20以下の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、炭素数1以上20以下のアリーレン基、または水素原子を示し、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ はそれぞれ0以上80以下を示し、 $(n1+n2+n3)$ は10以上240以下を示し、 $AO$ は炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基を示し、 $x$ の平均値は0.5以上1以下、 $y$ 、 $z$ の平均値は0以上1以下を示す。そして、上記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は炭素数1以上10以下のアルキル基が好ましく、炭素数1以上3以下のアルキル基がより好ましい。また $AO$ は炭素数2のオキシアルキレン基が好ましく、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ はそれぞれ20以上80以下が好ましく、 $(n1+n2+n3)$ は20以上160以下であることが好ましく、20以上80以下であることがより好ましい。 $x$ の平均値は0.8以上1以下、 $y$ 、 $z$ の平均値は0以上0.2以下であることが好ましい。

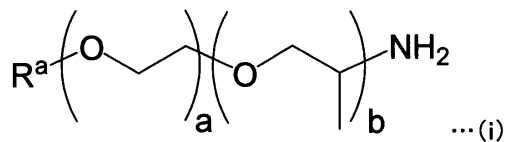
10

## 【0035】

本発明で好適に使用できるポリエーテルアミンとしては例えば下記式(i)：

## 【0036】

## 【化4】



〔式中、 $R^a$ は炭素数1以上20以下の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、炭素数1以上20以下のアリーレン基、または水素原子を示し、 $EO$ 及び $PO$ はランダム又はブロック状に存在し、 $a$ は $EO$ の平均付加モル数を示す正の数、 $b$ は $PO$ の平均付加モル数を示す正の数であり、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ0以上80以下が好ましく、 $a+b$ は10以上80以下であり、好ましくは20以上80以下である〕が挙げられる。

30

## 【0037】

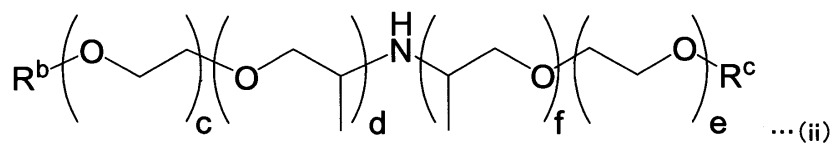
市販品で好適に使用できるポリエーテルアミンとしては、例えば、HUNTSMAN社製のJeffamine M-2070、Jeffamine M-2005、Jeffamine M-1000、Jeffamine M-2095、Jeffamine M-3085、XTJ-436、BASF社製のPolyetheramine D 2000等が挙げられる。

## 【0038】

また本発明で好適に使用できるポリエーテルアミンとしては例えば下記式(ii)：

## 【0039】

## 【化5】



〔式中、 $R^b$ 、 $R^c$ は炭素数1以上20以下の直鎖または分岐のアルキレン基、炭素数1以上20以下のアリーレン基、または水素原子を示し、 $EO$ 及び $PO$ はランダム又はブロック状に存在し、 $c$ および $e$ は $EO$ の平均付加モル数を示し、 $d$ および $f$ は $PO$ の平均付加モル数を示し、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ はそれぞれ0以上80以下であり、 $c+d$ および $e+f$

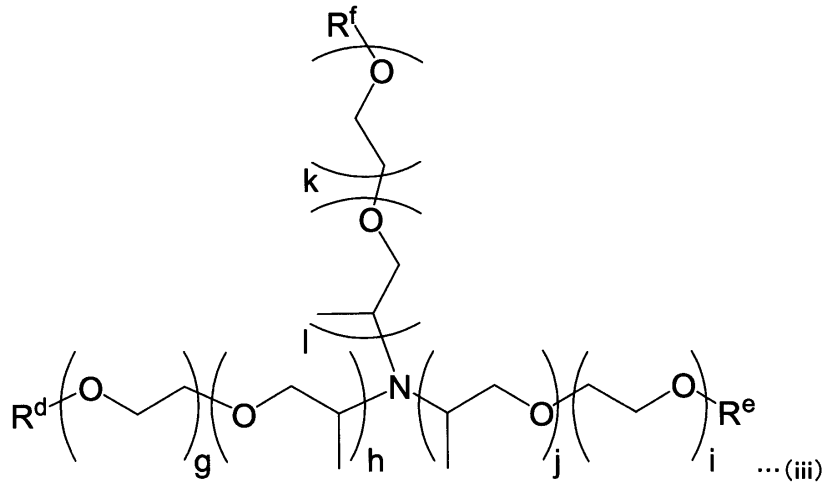
50

は 10 以上 160 以下であり、好ましくは 20 以上 80 以下である]

下記式 (iii)

【0040】

【化6】



10

〔式中、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ は炭素数1以上20以下の直鎖あるいは分岐のアルキレン基、炭素数1以上20以下のアリーレン基、または水素原子を示し、EO及びPOはランダム又はブロック状に存在し、 $g$ 、 $i$ および $k$ はEOの平均付加モル数を示し、 $h$ 、 $j$ および $l$ はPOの平均付加モル数を示し、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、および $l$ はそれぞれ0以上80以下であり、 $g + h$ 、 $i + j$ 、および $k + l$ はそれぞれ10以上240以下であり、好ましくは20以上160以下であり、より好ましくは20以上80以下である〕で表される化合物が挙げられる。

20

【0041】

本発明の上記微細繊維状セルロースは、上記ポリエーテルアミンを1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。

【0042】

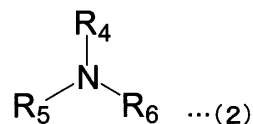
<アミン化合物>

また微細繊維状セルロースのカルボキシル基の一部がポリエーテルアミンと結合してなる場合、残りのカルボキシル基に下記一般式(2)で示されるアミン化合物を結合してもよい。

30

【0043】

【化7】



40

上記式(2)中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数1以上20以下の直鎖あるいは分岐のアルキレン基、炭素数1以上20以下のアリーレン基、または水素原子を示す。

そして、上記 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は炭素数2以上18以下のアルキル基が好ましく、炭素数2以上8以下のアルキル基がより好ましい。

【0044】

上記式(2)で示されるアミン化合物は特に限定するものではないが例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、エタノールアミン、ベンジルアミンなどの第一級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジアリルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、ターシャリーブチルエチルア

50

ミン、ジエタノールアミン、ジベンジルアミンなどの第二級アミン、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルメチルアミン、ジオクタデシルメチルアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、ラウリルジエタノールアミン、トリベンジルアミンなどの三級アミン等があげられる。

【0045】

これらの内、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、エタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジアリルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、ターシャリーブチルエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルメチルアミン、ジオクタデシルメチルアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、ラウリルジエタノールアミンが好ましく、トリエチルアミン、トリスプロピルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルメチルアミン、ジオクタデシルメチルアミンがより好ましい。

【0046】

上記ポリエーテルアミンと上記アミン化合物を併用する場合、微細繊維状セルロースの分散性と有機溶媒との相溶性の点から配合比率はモル比でポリエーテルアミン/アミン化合物 = 99 / 1 ~ 25 / 75 が好ましく、50 / 50 ~ 25 / 75 がより好ましい。

【0047】

[有機溶剤]

本発明の微粒子含有組成物に使用できる有機溶剤としては、特に制限されないが具体的には、後述する微細繊維状セルロースの製造工程で使用する有機溶剤をそのまま使用することができる。

【0048】

[微粒子]

本発明に好適に用いられる微粒子としては、例えば金属微粒子、金属酸化物微粒子、セラミックス微粒子、天然の粘土鉱物、その他の無機化合物や有機顔料等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0049】

上記金属微粒子としては、例えば、Ag (銀)、Au (金)、Cu (銅)、Al (アルミニウム)、Ta (タンタル)、W (タングステン)、Si (ケイ素)、Ti (チタン)、V (バナジウム)、Cr (クロム)、Mn (マンガン)、Fe (鉄)、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Zn (亜鉛)、Ga (ガリウム)、Ge (ゲルマニウム)、As (ヒ素)、Se (セレン)、Y (イットリウム)、Zr (ジルコニウム)、Nb (ニオブ)、Mo (モリブデン)、Tc (テクネチウム)、Ru (ルテニウム)、Rh (ロジウム)、Pd (パラジウム)、Cd (カドミウム)、In (インジウム)、Sn (スズ)、Sb (アンチモン)、Te (テルル)、Hf (ハフニウム)、Re (レニウム)、Os (オスミウム)、Ir (イリジウム)、Pt (白金)、Tl (タリウム)、Pb (鉛)、Bi (ビスマス)、およびこれら金属を含む合金等が挙げられる。

【0050】

上記金属酸化物微粒子、セラミックス微粒子としては、例えば、BeO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、SrO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、LaCrO<sub>3</sub>、ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、B<sub>4</sub>C、SiC、TiC、ZrC、HfC、TaC、WC、ThC、3ZrC・WC、4Ta

10

20

30

40

50

C・ZrC、ボラゾン、TiB<sub>4</sub>、ZrB<sub>4</sub>、LaB<sub>6</sub>、六方晶窒化ホウ素、立方晶窒化ホウ素、熱分解窒化ホウ素、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiN、サイアロン等が挙げられる。

【0051】

上記天然の粘土鉱物としては、例えば、カオリン鉱物、蛇紋石、パイロフェライト、タルク、雲母粘土鉱物、緑泥石、パーミキュライト、スメクタイト、セピオライト、パリゴルスカイト、アロフェン、イモゴライト、シリカ鉱物、長石、沸石、チタンの酸化鉱物、鉄およびアルミニウムの酸化鉱物と含水酸化鉱物、硫化鉱物、炭酸塩鉱物、硫酸塩鉱物等が挙げられる。

【0052】

上記その他の無機化合物としては、例えば、CaCO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、塩基性炭酸マグネシウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、鉛丹、黄鉛、黄色酸化鉄、チタンエロー、カドミウムエロー、モリブデートオレンジ、カドミウムレッド、群青、紺青、コバルトブルー、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、コバルトグリーン、コバルト紫、緑青、辰砂等が挙げられる。

10

【0053】

上記有機顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、染料レーキニトロ顔料、ニトロソ顔料等が挙げられる。

【0054】

本発明の微粒子含有組成物における上記微細繊維状セルロースの固形分の含有量は、微粒子の均一な分散性と保存安定性の点から、組成物全体の0.01質量%以上10質量%以下の範囲が好ましく、より好ましくは組成物全体の0.1質量%以上1.0質量%以下の範囲である。

20

【0055】

本発明の微粒子含有組成物における上記微粒子の固形分の含有量は、微粒子の均一な分散性と保存安定性の点から、組成物全体の0.1質量%以上50質量%以下の範囲が好ましく、より好ましくは組成物全体の0.1質量%以上10質量%以下の範囲である。

【0056】

本発明の微粒子含有組成物における上記微粒子と上記微細繊維状セルロースとの含有量の固形分比率が質量比で、微粒子/微細繊維状セルロース=0.1~1000の範囲が好ましく、特に好ましくは0.1~250の範囲、最も好ましくは0.1~20の範囲である。上記微粒子と上記微細繊維状セルロースとの含有量の固形分比率が上記範囲内であれば微粒子の均一分散性の点で好ましい。

30

【0057】

[微細繊維状セルロースの製造方法]

本発明の微細繊維状セルロースは、下記工程(1)~(4)を有する製造方法によれば、より効率的に製造できるため好ましい。

工程(1):セルロースI型結晶構造を有するセルロース繊維を水に分散させた後、そのセルロース繊維の水酸基を、カルボキシル基を有する置換基に変換する工程

工程(2):上記セルロース繊維の分散媒である水を有機溶剤に置換する工程

40

工程(3):上記分散媒置換後のセルロース繊維にポリエーテルアミンを添加する工程

工程(4):上記ポリエーテルアミンが結合したセルロース繊維を上記有機溶媒中でナノ解繊する工程

【0058】

<工程(1)>

工程(1)は、セルロースI型結晶構造を有するセルロースの水酸基を、酸化等によりカルボキシル基を有する置換基(カルボキシル基、カルボキシル塩基、カルボキシルアルキル基等)に変換させる工程である。

【0059】

セルロースI型結晶構造を有するセルロースとしては、通常、天然セルロースが用いら

50

れる。ここで、天然セルロースとは、植物、動物、バクテリア産生ゲル等のセルロースの生合成系から単離した精製セルロースを意味する。より具体的には、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリント、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ、バクテリアセルロース(BC)、ホヤから単離されるセルロース、海草から単離されるセルロース等が挙げられる。なかでも、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリント、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプが好ましい。上記天然セルロースは、叩解等の表面積を高める処理を施すと、反応効率を高めることができ、生産性を高めることができるため好ましい。

#### 【0060】

セルロースがI型結晶構造を有することは、例えば、広角X線回折像測定により得られる回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と、 $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2つの位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

#### 【0061】

上記セルロース繊維表面の水酸基がカルボキシル基を有する置換基に変換されたセルロースとしては、例えば、酸化セルロース、カルボキシメチルセルロース、多価カルボキシメチルセルロース、あるいは、その塩、等が挙げられる。なかでも、繊維表面の水酸基の選択性に優れており、反応条件も穏やかである、N-オキシル化合物を酸化剤として用いた酸化セルロースが好ましい。

#### 【0062】

上記の通り、本発明のカルボキシル基を有する微細繊維状セルロースの内、より好適に選択できるN-オキシル化合物を酸化剤として用いて酸化セルロースを得る方法について、以下に詳述する。

#### 【0063】

(酸化処理工程)

上記酸化セルロースは上記天然セルロースと、N-オキシル化合物と、共酸化剤の存在下で酸化処理をして、カルボキシ基を含有するセルロース繊維を得られる。

#### 【0064】

上記酸化反応におけるセルロースの分散媒体は水であり、反応水溶液中のセルロース濃度は、セルロースの十分な拡散が可能な濃度であれば任意である。通常は、反応水溶液の重量に対して約5%以下であるが、機械的攪拌力の強い装置を使用することにより反応濃度を上げることができる。

#### 【0065】

上記N-オキシル化合物としては、例えば、一般に酸化触媒として用いられるニトロキシラジカルを有する化合物が挙げられる。上記N-オキシル化合物は、水溶性の化合物が好ましく、なかでもピペリジニトロキシオキシラジカルが好ましく、特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシラジカル、または4-アセトアミド-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシラジカルが好ましい。上記N-オキシル化合物の添加は、触媒量で充分であり、好ましくは $0.1 \sim 4 \text{ mmol/l}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ mmol/l}$ の範囲で反応水溶液に添加する。

#### 【0066】

上記共酸化剤とは、直接的にセルロースの水酸基を酸化する物質ではなく、酸化触媒として用いられるN-オキシル化合物を酸化する物質のことである。例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、過有機酸等が挙げられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム等のアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましい。そして、上記次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合は、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属の存在下で反応を進めることが、反応速度の点において好ましい。上記臭化アルカリ金属の添加量は、上記N-オキシル化合物に対して約1~40倍モル量、好ましくは約10~20倍モル量である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 7 】

上記反応水溶液のpHは約8～11の範囲で維持されることが好ましい。水溶液の温度は約4～40において任意であるが、反応は室温(25)で行うことが可能であり、特に温度の制御は必要としない。目的とするカルボキシル基量等を得るために、酸化の程度を共酸化剤の添加量と反応時間により制御する。

## 【 0 0 6 8 】

(還元処理工程)

上記酸化処理後のセルロース繊維は、還元剤により還元させることが好ましい。これにより、アルデヒド基およびケトン基の一部ないし全部が還元され、水酸基に戻る。なお、カルボキシル基は還元されない。そして、上記還元による、上記酸化セルロースの、後述するセミカルバジド法によって算出されるカルボニル基(アルデヒド基とケトン基)の合計含量は、0.3mmol/g以下とすることが好ましく、特に好ましくは0.1mmol/g以下である。これにより、微細繊維状セルロースの分子量低下が抑制され、溶剤中での増粘効果を長期間維持することができる。なお、カルボニル基が0.5mmol/gを超えると、長期保存による凝集物の発生や、粘度が時間経過と共に著しく低下するといったおそれがある。なお、上記還元反応に使用する還元剤としては、一般的なものを使用することが可能であるが、好ましくは、LiBH<sub>4</sub>、NaBH<sub>3</sub>CN、NaBH<sub>4</sub>が挙げられる。なかでも、NaBH<sub>4</sub>は、コスト及び利用可能性という観点から特に好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

カルボキシル基を有する置換基に変換されたセルロースを還元剤の量は、基準として、0.1～20重量%の範囲が好ましく、特に好ましくは3～10重量%の範囲内である。反応条件は室温または室温より若干高い温度で、10分～10時間、好ましくは30分～2時間行なわれる。

## 【 0 0 7 0 】

セミカルバジド法による、カルボニル基(アルデヒド基とケトン基)の合計含量の測定は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、まず、乾燥させた試料に、リン酸緩衝液によりpH=5に調整したセミカルバジド塩酸塩3g/l水溶液を正確に50ml加え、密栓し、二日間振とうする。ついで、この溶液10mlを正確に100mlビーカーに採取し、5N硫酸を25ml、0.05Nヨウ素酸カリウム水溶液5mlを加え、10分間攪拌する。その後、5%ヨウ化カリウム水溶液10mlを加えて、直ちに自動滴定装置を用いて、0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し、その滴定量等から、下記の式に従い、試料中のカルボニル基量を求めることができる。なお、セミカルバジドは、アルデヒド基やケトン基と反応してシッフ塩基(イミン)を形成するが、カルボキシル基とは反応しないことから、上記測定により、カルボニル基量のみを定量できると考えられる。

## 【 0 0 7 1 】

【数4】

$$\text{カルボニル基量}[\text{mmol/g}] = (D - B) \times f \times (0.125 / w) \cdots (4)$$

D: サンプルの滴定量[ml]

B: 空試験の滴定量[ml]

f: 0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

w: 試料量[g]

## 【 0 0 7 2 】

<工程(2)>

工程(2)は、上記処理後のセルロース繊維を酸で洗浄することで、上記工程(1)で導入したカルボキシル基を酸型にし、適宜、ろ過と水洗とを繰り返して精製し、遠心分離機等により固液分離を行った後、有機溶剤によるセルロースの洗浄を、繰り返し行い、水から有機溶剤へと溶媒置換を行う工程である。

## 【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

## (酸)

上記酸は、セルロース繊維水分散液を酸性に維持できればよいため、酸の種類は特に限定されず、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、過酸化水素などの無機酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、アジピン酸、セバシン酸、セバシン酸ソーダ、ステアリン酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、フマル酸、グルコン酸などの有機酸のいずれであっても用いることができる。酸によるセルロース繊維の変質や損傷を回避でき、廃液処理の容易さなどの観点から、塩酸を用いることが好ましい。

## 【0074】

## (有機溶媒)

上記有機溶媒は、特に限定するものではない。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、2-ブタノール、1-ペンタノール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-メチル-1-プロパノールグリセリン等のアルコール類、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン、オレイン酸、リノレン酸、乳酸、安息香酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボン酸類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、流動パラフィン等の炭化水素類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトアニリド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酪酸メチル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソデシル、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ2-エチルヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸トリクレジル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のエステル類、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のポリエーテル類、ポリジメチルシロキサン等のシリコーンオイル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピオニトリル、エステル油、軽油、灯油、原油、サラダ油、大豆油、ヒマシ油、トリグリセライド、ポリイソプレン、フッ素変性油等が挙げられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。また、有機溶剤の代わりに、反応性の官能基を含む有機性媒体でもよい。例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、ノナンジオールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェニルグリシジルエーテルアクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、フェニルグリシジルエーテルアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートトルエンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエ

10

20

30

40

50

ーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、クロロスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、ビニル安息香酸等が挙げられる。

【0075】

<工程(3)>

工程(3)は、上記分散媒置換後の酸化セルローズに対し、上記式(1)に示されるポリエーテルアミンを添加する工程である。これにより、上記酸化セルローズのカルボキシル基に、上記式(1)に示されるポリエーテルアミンが結合し、セルローズの親油化が行われる。なお、上記反応は、上記有機溶媒中で行われる。

【0076】

<工程(4)>

工程(4)は、ポリエーテルアミンが結合したセルローズ繊維を有機溶剤中でナノ解繊する工程である。上記ナノ解繊に使用する分散機としては、例えば、高速回転下でのホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、超音波分散処理、ビーター、ディスク型レファイナー、コニカル型レファイナー、ダブルディスク型レファイナー、グラインダー等の強力で叩解能力のある装置を使用することで、より微細化することが可能となり、より効率のかつ高度なダウンサイジングが可能となる。なお、上記分散機としては、例えば、スクリー型ミキサー、パドルミキサー、ディスペー型ミキサー、タービン型ミキサー等を用いても差し支えない。

【0077】

本発明の微粒子含有組成物には、本発明の効果を損なわない範囲内で、防腐剤、界面活性剤、増粘剤、樹脂、着色剤、無機塩、pH調整剤、有機化合物等を必要に応じて適宜に配合することができる。

【実施例】

【0078】

実施例について比較例等と併せて説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例中、「%」とあるのは、特に限定のない限り重量基準を意味する。また、下記実施例1~19は比較例である。

【0079】

まず、実施例および比較例に先立ち、実施例用のセルローズ繊維A1~A4および比較例用のセルローズ繊維A'1, A'2を、以下の製造例1~6に従って調製した。

【0080】

〔製造例1：セルローズ繊維A1（実施例用）の調製〕

針葉樹パルプ2gに、水150ml、臭化ナトリウム0.25g、TEMPO0.025gを加え、充分攪拌して分散させた後、13%次亜塩素酸ナトリウム水溶液（共酸化剤）を、上記パルプ1.0gに対して次亜塩素酸ナトリウム量が5.2mmol/gとなるように加え、反応を開始した。反応の進行に伴いpHが低下するため、pHを10~11に保持するように0.5N水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら、pHの変化が見られなくなるまで反応した（反応時間：120分）。反応終了後、0.1N塩酸を添加して中和した後、遠心分離機で固液分離し、純水を加えて固形分濃度4%に調整した。その後、24%NaOH水溶液にてスラリーのpHを10に調整した。スラリーの温度を30として水素化ホウ素ナトリウムをセルローズ繊維に対して0.2mmol/g加え、2時間反応させることで還元処理した。反応後、0.1N塩酸を添加して中和した後、ろ過と水洗を繰り返して精製し、セルローズ繊維A1を得た。

【0081】

〔製造例2：セルローズ繊維A2（実施例用）の調製〕

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を、上記パルプ1.0gに対して12.0mmol/gとした以外は、セルローズ繊維A1の調製法に準じて、セルローズ繊維A2を得た。

【0082】

〔製造例3：セルローズ繊維A3（実施例用）の調製〕

10

20

30

40

50

針葉樹パルプ100gを、イソプロパノール(IPA)435gと水65gとNaOH9.9gの混合液中にいれ、30で1時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸のIPA溶液23.0gを加え、70に昇温し1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロース繊維A3を得た。

#### 【0083】

〔製造例4：セルロース繊維A4（実施例用）の調整〕

尿素20g、リン酸二水素ナトリウム二水和物12g、リン酸水素二ナトリウム8gを20gの水に溶解させてリン酸化剤を調整し、家庭用ミキサーで粉碎した針葉樹パルプ(LBKP)20gをニーダーで攪拌しながらスプレー噴霧し、リン酸化剤含浸パルプを得た。次いで、リン酸化剤含浸パルプを140に加熱したダンパー付きの送風乾燥機内で60分間、加熱処理してリン酸化パルプを得た。得られたリン酸化パルプに水を加えて固形分濃度2%とし、攪拌、混合して均一に分散させた後、濾過、脱水の操作を2回繰り返した。次いで、得られた回収パルプに、水を加えて、固形分濃度2%とし、攪拌しながら、1N水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加し、pH12~13のパルプスラリーを得た。続いて、このパルプスラリーを濾過、脱水し、更に水を加えて濾過、脱水の操作を2回繰り返す、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロース繊維A4を得た。

#### 【0084】

〔製造例5：セルロース繊維A'1（比較例用）の調製〕

針葉樹漂白クラフトパルプ(NBKP)50gを水4950gに分散させ、パルプ濃度2%の分散液を調製した。この分散液をセレンディピターMKCA6-3（増幸産業社製）で30回処理し、セルロース繊維A'1を得た。

#### 【0085】

〔製造例6：セルロース繊維A'2（比較例用）の調製〕

原料の針葉樹パルプに替えて再生セルロースを使用するとともに、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を、再生セルロース1.0gに対して27.0mmol/gとした以外は、セルロース繊維A1の調製法に準じて、セルロース繊維A'2を調製した。上記セルロース繊維を用いて、下記評価方法に従い、各特性の評価を行った。

#### 【0086】

<結晶構造>

X線回折装置(リガク社製、RINT-Ultima3)を用いて、セルロース繊維の回折プロファイルを測定し、2シータ=14~17°付近と、2シータ=22~23°付近の2つの位置に典型的なピークが見られる場合は結晶構造(I型結晶構造)が「あり」と評価し、ピークが見られない場合は「なし」と評価した。

#### 【0087】

<カルボキシル基量の測定>

上記セルロース繊維0.25gを水に分散させたセルロース水分散体60mlを調製し、0.1Mの塩酸水溶液によってpHを約2.5とした後、0.05Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行った。測定はpHが11になるまで続けた。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において、消費された水酸化ナトリウム量(V)から、下記式に従いカルボキシル基量を求めた。

#### 【0088】

【数5】

$$\text{カルボキシル基量}[\text{mmol/g}] = V[\text{ml}] \times (0.05 / \text{セルロース重量}) \cdots (2)$$

#### 【0089】

<カルボキシメチル基量の測定>

上記セルロース繊維を0.6質量%スラリーに調製し、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.4とした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが11になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された

10

20

30

40

50

水酸化ナトリウム量からカルボキシル基量を測定し、下式を用いて算出することが出来る。

【 0 0 9 0 】

【 数 6 】

$$\text{カルボキシメチル基量}[\text{mmol/g}] = (162 \times C) / (1 - 58 \times C) \times 1000 \quad \dots(3)$$

C:カルボキシル基量[mol/g]

【 0 0 9 1 】

<リン酸基量の測定>

上記セルロース繊維をイオン交換水で固形分濃度 0.2 質量%となるように希釈した後、イオン交換樹脂による処理、アルカリを用いた滴定によって測定した。イオン交換樹脂による処理では、0.2 質量%微細セルロース繊維含有スラリーに体積で 1 / 10 の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット 1024；オルガノ株式会社、コンディショング済）を加え、1 時間振とう処理を行った。その後、目開き 90 μm のメッシュ上に注ぎ、樹脂とスラリーを分離した。アルカリを用いた滴定では、イオン交換後の微細セルロース繊維水分散体に、0.1 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、水分散体を示す電気伝導度の値の変化を計測した。すなわち、電気伝導度の値が最も小さくなるまでに加えたアルカリ量 [mmol] を、滴定対象スラリー中の固形分 [g] で除して、リン酸基量 [mmol/g] とした。

【 0 0 9 2 】

<カルボニル基量の測定>

上記セルロース繊維を約 0.2 g 精秤し、これに、リン酸緩衝液により pH = 5 に調整したセミカルバジド塩酸塩 3 g / l 水溶液を正確に 50 ml 加え、密栓し、二日間振とうした。つぎに、この溶液 10 ml を正確に 100 ml ビーカーに採取し、5 N 硫酸 25 ml、0.05 N ヨウ素酸カリウム水溶液 5 ml を加え、10 分間攪拌した。その後、5% ヨウ化カリウム水溶液 10 ml を加え、直ちに自動滴定装置を用いて、0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し、その滴定量等から、下記式に従い、試料中のカルボニル基量（アルデヒド基とケトン基との合計含量）を求めた。

【 0 0 9 3 】

【 数 7 】

$$\text{カルボニル基量}[\text{mmol/g}] = (D - B) \times f \times (0.125 / w) \quad \dots(4)$$

D: サンプルの滴定量 [ml]

B: 空試験の滴定量 [ml]

f: 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

w: 試料量 [g]

【 0 0 9 4 】

【 表 1 】

	セルロース繊維					
	A1	A2	A3	A4	A'1	A'2
I 型結晶構造	あり	あり	あり	あり	あり	なし
カルボキシル基量 [mmol/g]	1.2	2	0.6	-	<0.1	3.1
リン酸基量 [mmol/g]	-	-	-	0.7	-	-
カルボニル基量 [mmol/g]	0.14	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.59

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 5 】

## 〔実施例 1〕

上記セルロース繊維 A 1 にメタノールを加えてろ過し、メタノール洗浄を繰り返して、上記セルロース繊維に含まれる水をメタノールに置換した。その後、メタノールと、上記セルロース繊維 A 1 のカルボキシル基量と等量のポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、JEFFAMINE M-2070）とを加えて、セルロース繊維濃度を 2 % になるように希釈し、高圧ホモジナイザー（スギノマシン社製、スターバースト）を用いて圧力 100 MPa で 1 回処理し、ゲル状組成物を得た。上記ゲル状組成物にトルエンを加えて、ロータリーエバポレーター（東京理化学機器社製）によりメタノールを留去することで、分散溶剤をトルエンに置換した。その後、さらにトルエン（上記分散溶剤と同溶剤）とアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6 μm）を加え、T.K.ホモミクサー（PRIMIX 社製）を用いて 8000 rpm × 10 分間攪拌することにより、セルロース濃度を 0.5 %、微粒子濃度を 10 % に調整した微粒子含有組成物を得た。上記ゲル状組成物、微粒子含有組成物を用いて、下記評価方法に従い、各特性の評価を行った。

10

## 【 0 0 9 6 】

< 数平均繊維径、アスペクト比の測定 >

上記ゲル状組成物のセルロース繊維の数平均繊維径、および繊維長を、透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子社製 JEM-1400）を用いて観察した。すなわち、各セルロース繊維を親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストした後、2 % ウラニルアセテートでネガティブ染色した TEM 像（倍率：10000 倍）から、先に述べた方法に従い、数平均繊維径、および繊維長を算出した。さらに、これらの値を用いてアスペクト比を下記式に従い、算出した。

20

## 【 0 0 9 7 】

## 【数 8】

$$\text{アスペクト比} = \text{数平均繊維長} [\text{nm}] / \text{数平均繊維径} [\text{nm}] \cdots (1)$$

## 【 0 0 9 8 】

< 分散度の測定 >

上記微粒子含有組成物を試験管に移しとり、一日保存した後、試験管中の系全体に対して、機粒子が分散している層（分散層）の割合を試験管の目盛または定規等により長さを測定し、分散度 [%] を算出した。セルロース繊維が凝集してしまい、微粒子が沈降している場合は「×」と評価した。

30

## 【 0 0 9 9 】

## 【数 9】

$$\text{分散度} [\%] = (\text{微粒子の分散層の高さ} / \text{系全体の高さ}) \times 100 \cdots (5)$$

## 【 0 1 0 0 】

< 分散安定性の測定 >

上記微粒子含有組成物を試験管に移しとり、40 で一ヶ月保存した後、試験管中の系全体に対して、微粒子が分散している層（分散層）の割合を試験管の目盛または定規等により長さを測定し、分散度（保存後）[%] を算出した。上記分散度 [%] と上記分散度（保存後）[%] から、下記式を用いて、分散安定性 [%] を算出した。上記 < 分散度の測定 > にて、セルロース繊維が沈降している場合、分散安定性の測定は行わないこととした。

40

## 【 0 1 0 1 】

## 【数 10】

$$\text{分散安定性} [\%] = \text{分散度} (\text{保存後}) / \text{分散度} \times 100 \cdots (6)$$

## 【 0 1 0 2 】

50

〔実施例 2、5～19、比較例 1〕

セルロース繊維種類と、分散溶剤であるトルエンと、修飾剤であるポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）と、微粒子であるアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6 μm）と、微粒子含有組成物中のセルロース繊維濃度と微粒子濃度を、下記の表 2 のように変更した。それ以外は実施例 1 と同様の手法でゲル状組成物、および微粒子含有物を調製し、各特性の評価を行った。

【0103】

〔実施例 3〕

セルロース繊維 A 3 に水を加え、固形分 1 % に希釈し、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて 8000 rpm × 10 分間攪拌しながら、溶液の pH が 2 になるまで 1 N 塩酸を加えた。その後、濾過を行い、水で十分洗浄し、さらにメタノールで繰り返して洗浄することで、メタノールに溶剤置換した酸型セルロース繊維 A 3 を作製した。上記酸型セルロース繊維 A 3 にメタノールと、上記セルロース繊維 A 1 のカルボキシル基量と等量のポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）とを加えて、2 % に希釈し、高圧ホモジナイザー（スギノマシン社製、スターバースト）を用いて圧力 100 MPa で 1 回処理し、ゲル状組成物を得た。上記ゲル状組成物にトルエンを加えて、ロータリーエバポレーター（東京理化機器社製）によりメタノールを留去することで、分散溶剤をトルエンに置換した。その後、さらにトルエンとアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6 μm）を加え、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて 8000 rpm × 10 分間攪拌することにより、セルロース濃度を 0.5 %、微粒子濃度を 10 % に調整した微粒子含有組成物を得た。上記ゲル状組成物、および微粒子含有組成物を用いて、実施例 1 と同様の評価方法で、各特性の評価を行った。

【0104】

〔実施例 4〕

セルロース繊維 A 4 に水を加え、固形分 1 % に希釈し、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて 8000 rpm × 10 分間攪拌しながら、溶液の pH が 2 になるまで 1 N 塩酸を加えた。その後、濾過を行い、水で十分洗浄し、さらにメタノールで繰り返して洗浄することで、メタノールに溶剤置換した酸型セルロース繊維 A 4 を作製した。上記酸型セルロース繊維 A 4 にメタノールと、上記セルロース繊維 A 4 のリン酸基量と等量のポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）とを加えて、2 % に希釈し、高圧ホモジナイザー（スギノマシン社製、スターバースト）を用いて圧力 100 MPa で 1 回処理し、ゲル状組成物を得た。トルエンを加えて、ロータリーエバポレーター（東京理化機器社製）によりメタノールを留去することで、分散溶剤をトルエンに置換した。その後、さらにトルエンとアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6 μm）を加え、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて 8000 rpm × 10 分間攪拌することにより、セルロース濃度を 0.5 %、微粒子濃度を 10 % に調整した微粒子含有組成物を得た。上記ゲル状組成物、および微粒子含有組成物を用いて、実施例 1 と同様の評価方法で、各特性の評価を行った。

【0105】

〔実施例 20、21〕

セルロース繊維 A 1 をセルロース繊維 A 2 に、修飾剤であるポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）を下記表 2 記載のポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）/脂肪族アミンの混合溶液（モル比 50 / 50）に変更した以外は、実施例 1 と同様の手法でゲル状組成物、および微粒子含有組成物を調製し、各特性の評価を行った。

【0106】

〔実施例 22〕

セルロース繊維 A 1 をセルロース繊維 A 2 に、修飾剤であるポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）を下記表 2 記載のポリエーテルア

10

20

30

40

50

ミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）ノ脂肪族アミンの混合溶液（モル比75/25）に変更した以外は、実施例1と同様の手法でゲル状組成物、および微粒子含有組成物を調製し、各特性の評価を行った。

【0107】

〔実施例23〕

セルロース繊維A1をセルロース繊維A2に、修飾剤であるポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）を下記表2記載のポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）ノ脂肪族アミンの混合溶液（モル比25/75）に変更した以外は、実施例1と同様の手法でゲル状組成物、および微粒子含有組成物を調製し、各特性の評価を行った。

10

【0108】

〔比較例2〕

セルロース繊維A3にメタノールを加え、ろ過し、メタノールで繰り返して洗浄することでセルロース繊維に含まれる水をメタノールに溶剤置換した。その後、さらにメタノールを加えて2%に希釈して、高圧ホモジナイザー（スギノマシン社製、スターバースト）を用いて圧力100MPaで1回処理し、ゲル状組成物を得た。上記ゲル状組成物にトルエンを加えて、ロータリーエバポレーター（東京理化機器社製）によりメタノールを留去することで、分散溶剤をトルエンに置換した。その後、さらにトルエンとアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6μm）を加え、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて8000rpm×10分間攪拌することにより、セルロース濃度を0.5%、微粒子濃度を10%に調整した微粒子含有組成物を得た。上記ゲル状組成物、および微粒子含有組成物を用いて、実施例1と同様の評価方法で、各特性の評価を行った。

20

【0109】

〔比較例3〕

セルロース繊維A1にメタノールを加え、ろ過し、メタノールで繰り返して洗浄することでセルロース繊維に含まれる水をメタノールに溶剤置換し、ゲル状組成物を得た。上記ゲル状組成物にトルエンを加えて、ロータリーエバポレーター（東京理化機器社製）によりメタノールを留去することで、分散溶剤をトルエンに置換した。その後、さらにトルエンとアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6μm）を加え、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて8000rpm×10分間攪拌することにより、セルロース濃度を0.5%、微粒子濃度を10%に調整した微粒子含有組成物を得た。上記ゲル状組成物、および微粒子含有組成物を用いて、実施例1と同様の評価方法で、各特性の評価を行った。

30

【0110】

〔比較例4〕

セルロース繊維A2に水を加えて希釈し、凍結乾燥を行った。凍結乾燥物にメタノールと、上記セルロース繊維A2のカルボキシル基量と等量のポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2070）とを加えて2%に希釈し、高圧ホモジナイザー（スギノマシン社製、スターバースト）を用いて圧力100MPaで1回処理し、ゲル状組成物を得た。上記ゲル状組成物にトルエンを加えて、ロータリーエバポレーター（東京理化機器社製）によりメタノールを留去することで、分散溶剤をトルエンに置換した。その後、さらにトルエンとアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6μm）を加え、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて8000rpm×10分間攪拌することにより、セルロース濃度を0.5%、微粒子濃度を10%に調整した微粒子含有組成物を得た。上記ゲル状組成物、および微粒子含有組成物を用いて、実施例1と同様の評価方法で、各特性の評価を行った。

40

【0111】

〔比較例5〕

トルエンにアルミナ（フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6μm）を加え、T.K.ホモミクサー（PRIMIX社製）を用いて8000rpm×10分間攪拌するこ

50

とにより、微粒子濃度を10%に調整した微粒子含有組成物を得た。上記微粒子含有組成物を用いて、実施例1と同様の評価方法で、各特性の評価を行った。

【0112】

【表2】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
微粒子含有組成物	セルロース繊維種類	A1	A2	A3	A4	A2	A2	A2	A2	A2
	セルロース繊維濃度[%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.05	0.1
	修飾剤	M-2070	M-2070	M-2070	M-2070	M-2095 <sup>*1</sup>	M-2005 <sup>*2</sup>	M-2070	M-2070	M-2070
	微粒子種類	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*4</sup>	アルミナ <sup>*5</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>
	微粒子濃度[%]	10	10	10	10	10	10	0.1	50	25
	微粒子/セルロース繊維	20	20	20	20	20	20	0.1	1000	250
評価	溶剤	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
	数平均繊維径[nm]	58	4	58	10	4	7	4	4	4
	平均アスペクト比	127	280	140	201	283	250	280	280	280
	分散度[%]	90	100	95	100	100	100	100	90	100
	分散安定性[%]	95	95	95	95	95	95	95	94	95

10

		実施例									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	
微粒子含有組成物	セルロース繊維種類	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A2	
	セルロース繊維濃度[%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	修飾剤	M-2070	M-2070	M-2070	M-2070	M-2070	M-2070	M-2070	M-2070	M-2070	
	微粒子種類	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	チツカホウ素 <sup>*6</sup>	ジルコニア <sup>*7</sup>	酸化チタン <sup>*8</sup>
	微粒子濃度[%]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	微粒子/セルロース繊維	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
評価	溶剤	メタノール	メチルイソブチルケトン	酢酸ブチル	オクタン	ジエチルカーボネート	アクリル酸ブチル	トルエン	トルエン	トルエン	
	数平均繊維径[nm]	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	平均アスペクト比	280	280	280	280	280	280	280	280	280	
	分散度[%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	分散安定性[%]	95	95	95	95	95	95	95	95	95	

20

		実施例					比較例				
		19	20	21	22	23	1	2	3	4	5
微粒子含有組成物	セルロース繊維種類	A2	A2	A2	A2	A2	A2	A3	A'1	A'2	—
	セルロース繊維濃度[%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	修飾剤	M-2070	M-2070/ジメチルオクタデシルアミン	M-2070/トリオクチルアミン	M-2070/トリオクチルアミン	M-2070/トリオクチルアミン	トリエチルアミン	NaOH	—	M-2070	—
	微粒子種類	フタロシアニンブルー <sup>*9</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>	アルミナ <sup>*3</sup>
	微粒子濃度[%]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	微粒子/セルロース繊維	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—
評価	溶剤	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
	数平均繊維径[nm]	4	6	5	4	7	210	233	250	※10	—
	アスペクト比	280	222	245	236	221	31	33	56	※10	—
	分散度[%]	100	100	100	100	100	x	x	x	x	x
	分散安定性[%]	95	100	100	97	100	—	—	—	—	—

30

- 1 HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2095
- 2 HUNTSMAN社製、JEFFAMINE M-2005
- 3 フジミ社製、PWA-9、平均粒子径：6.6 μm
- 4 フジミ社製、PWA-45、平均粒子径：37.2 μm
- 5 日本アエロジル社製、AEROSIL Alu C、平均粒子径：13 nm
- 6 電気化学工業社製、SPG、平均粒子径：4.1 μm
- 7 堺化学工業社製、SZR-CW、平均粒子径：5 nm
- 8 石原産業社製、タイペーク CR-50、平均粒子径：250 nm
- 9 日本ピグメント社製、フタロシアニンブルー
- 10 数平均繊維径が1 nm以下であるため測定不可。

40

【0113】

上記表2の結果より、実施例の微粒子含有組成物は分散度の点で良好な結果が得られた。これに対して、比較例1、2の微粒子含有組成物では修飾剤の疎水性が足りないために、また比較例3の微粒子含有組成物では修飾剤が無いために、セルロース繊維が溶剤中で凝集し、微粒子を分散できず、分散度の向上には至らなかった。比較例4の微粒子含有組成物ではセルロース繊維は凝集することなく溶剤中に分散したが、セルロース繊維が結晶構造を有さないために、微粒子の分散安定化は困難であり、分散度の向上には至らなかつ

50

た。

【産業上の利用可能性】

【0114】

本発明の微粒子含有組成物は、広範な有機溶剤中で微粒子を分散安定ができることから、塗料・インキ分野など、好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2015-143336(JP,A)  
中国特許出願公開第105121734(CN,A)  
米国特許出願公開第2009/0298976(US,A1)  
特開2014-105114(JP,A)  
特表2013-540165(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/16