

(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
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/192634 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 1/02 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063586
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 22 日(22.05.2014)
- (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 2013-112304 2013 年 5 月 28 日(28.05.2013) JP
- (71) 出願人: ハリマ化成株式会社(HARIMA CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 栗原 隆紀(KURIHARA, Takanori); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之(OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 3 6 号 セントラル新大阪ビル 3 F いくみ特許事務所内 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CELLULOSE NANOFIBER MATERIAL AND CELLULOSE FILM

(54) 発明の名称: セルロースナノファイバー材料およびセルロースフィルム

(57) Abstract: A cellulose nanofiber material containing a polyacrylamide resin having a charge of +1.00 mEq/g or lower, and cellulose nanofibers.

(57) 要約: セルロースナノファイバー材料は、セルロースナノファイバーと、電荷が+1.00 mEq/g 以下のポリアクリルアミド系樹脂とを含有する。



WO 2014/192634 A1

明 細 書

発明の名称：

セルロースナノファイバー材料およびセルロースフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、セルロースナノファイバー材料およびセルロースフィルムに関し、詳しくは、セルロースナノファイバー材料、および、そのセルロースナノファイバー材料からなるセルロースフィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、各種産業分野において用いられる梱包材料において、ガスバリア性が要求される場合には、例えば、アルミニウムなどの金属からなる金属箔や、塩化ビニリデンフィルムなどが用いられている。しかし、金属箔を用いると、透明な梱包材料を得ることができないため、梱包材料を透過して内容物を確認できず、また、廃棄の際には不燃物として処理しなければならないなどの不具合がある。また、例えば、塩化ビニリデンフィルムを用いると、焼却時にダイオキシン類を生じるなどの不具合がある。

[0003] そこで、金属や塩素を含まず、さらに環境負荷の少ない天然物由来の材料が注目されており、そのような材料として、例えば、セルロースナノファイバーからなるセルロースナノファイバー材料が提案されている。また、そのようなセルロースナノファイバー材料をシートとして用いることも知られており、具体的には、セルロースナノファイバーから構成される膜を備え、膜内の少なくとも一方の表面近傍に位置したセルロースナノファイバーが、膜表面に対して略平行に配向しているシートが提案されている（特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-202101号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、特許文献1に記載されるシートは、透明性およびガスバリア性には優れるものの、強度などの機械物性が十分ではないという不具合がある。

[0006] 本発明の目的は、優れた機械物性を備えるセルロースナノファイバー材料、および、そのセルロースナノファイバー材料からなるセルロースフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のセルロースナノファイバー材料は、セルロースナノファイバーと、電荷が $+1.00\text{ meq/g}$ 以下のポリアクリルアミド系樹脂とを含有することを特徴としている。

[0008] また、本発明のセルロースナノファイバー材料では、前記セルロースナノファイバーと前記ポリアクリルアミド系樹脂との総量100質量部に対して、前記ポリアクリルアミド系樹脂の含有割合が、30質量部以下であることが好適である。

[0009] また、本発明のセルロースナノファイバー材料では、前記セルロースナノファイバーの電荷と、前記ポリアクリルアミド系樹脂の電荷との合計が0.90以下であることが好適である。

[0010] また、本発明のセルロースナノファイバー材料では、前記セルロースナノファイバーと、前記ポリアクリルアミド系樹脂とが、ともにアニオン性であることが好適である。

[0011] また、本発明のセルロースフィルムは、セルロースナノファイバー材料からなることを特徴としている。

発明の効果

[0012] 本発明のセルロースナノファイバー材料およびセルロースフィルムは、セルロースナノファイバーと、電荷が $+1.00\text{ meq/g}$ 以下のポリアクリルアミド系樹脂とを含有するため、優れた機械物性を備える。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例2～4および比較例1～6において得られたフィルムの、引張り強度およびヤング率を示す。

[図2]図2は、実施例3、6、8、10、12、14、16および比較例9において得られたフィルムの、引張り強度およびヤング率を示す。

[図3]図3は、実施例1～16、比較例1、9および10において得られたフィルムの、引張り強度の相対値を示す。

[図4]図4は、実施例17～30および比較例7において得られたフィルムの、引張り強度の相対値を示す。

[図5]図5は、実施例31～50、比較例8、11および12において得られたフィルムの、引張り強度の相対値を示す。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のセルロースナノファイバー材料は、セルロースナノファイバー（CNF）と、ポリアクリルアミド系樹脂（PAM）とを含有する。

[0015] セルロースナノファイバーは、ミクロフィブリル（ナノファイバー）の集束体であるセルロース原料を、解繊することにより得られる。

[0016] セルロース原料としては、例えば、植物、動物、バクテリア産生ゲルなどのセルロースの生合成系から単離した精製セルロースが挙げられ、具体的には、例えば、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、綿系パルプ（例えば、コットンリントナー、コットンリントなど）、非木材系パルプ（例えば、麦わらパルプ、バガスパルプなど）などのパルプ類、さらには、バクテリアセルロース、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などが挙げられる。

[0017] これらのセルロース原料は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0018] セルロース原料として、好ましくは、パルプ類、より好ましくは、針葉樹系パルプが挙げられる。

[0019] セルロース原料を解繊する方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用することができ、例えば、N-オキシル化合物を触媒として用い、セル

ロース原料を酸化させて解繊する方法が挙げられる。このような方法では、例えば、特開2008-1728号公報、国際公開WO2009/069641などに記載の方法に準拠することができる。

[0020] 具体的には、この方法では、まず、水に上記のセルロース原料を分散させ、分散液を調製するとともに、分散液中において、N-オキシル化合物の存在下、セルロース原料を酸化させる。

[0021] 分散液中において、セルロース原料の濃度は、特に制限されないが、例えば、分散液の総量に対して、5質量%程度に設定される。

[0022] また、この方法では、セルロース原料として、好ましくは、単離および精製の後、ネバードライ状態（未乾燥状態）で保存したものが用いられる。ネバードライ状態で保存することで、ミクロフィブリルの集束体を膨潤しやすい状態に保持することができるので、セルロース原料を効率よく解繊することができ、繊維径の小さいセルロースナノファイバーを得ることができる。

[0023] また、必要により、上記セルロース原料を、予め叩解処理し、その表面積を拡大することもできる。これにより、セルロース原料を効率よく解繊することができ、生産性を高めることができる。

[0024] N-オキシル化合物としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-N-オキシル（以下、TEMPOと略する。）およびその誘導体が挙げられる。

[0025] TEMPO誘導体としては、例えば、4-アセトアミド-TEMPO、4-カルボキシー-TEMPO、4-フォスフォノオキシ-TEMPOなどが挙げられる。

[0026] これらN-オキシル化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0027] また、N-オキシル化合物として、好ましくは、TEMPOが挙げられる。

[0028] N-オキシル化合物の配合割合は、セルロース原料分散液に対して、例えば、0.1 mmol/L以上であり、また、例えば、4 mmol/L以下、

好ましくは、 2 mmol/L 以下である。

[0029] また、この方法では、N-オキシル化合物の還元体を酸化させるため、共酸化剤を添加することができる。

[0030] 共酸化剤としては、例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩（例えば、アルカリ金属塩など。以下同様。）、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、過有機酸などが挙げられ、好ましくは、次亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0031] 次亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩としては、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウムなどが挙げられ、好ましくは、次亜塩素酸ナトリウムが挙げられる。

[0032] これら共酸化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0033] 共酸化剤の配合割合は、セルロース原料 1 g に対して、例えば、 0.5 mmol 以上であり、また、例えば、 10 mmol 以下、好ましくは、 8 mmol 以下である。

[0034] また、この方法では、さらに、助触媒を添加することもできる。

[0035] 助触媒は、例えば、共酸化剤に応じて選択することができ、具体的には、例えば、共酸化剤として、次亜ハロゲン酸のアルカリ金属塩が使用される場合、助触媒としては、例えば、臭化ナトリウム、臭化カリウムなどの臭化アルカリ金属などが挙げられる。

[0036] 助触媒の添加量は、N-オキシル化合物に対して、例えば、1倍モル量以上、好ましくは、10倍モル量以上であり、また、例えば、40倍モル量以下、好ましくは、20倍モル量以下である。

[0037] また、分散液のpHは、例えば、中性からアルカリ性の範囲で維持される。具体的には、例えば、7以上、好ましくは、8以上であり、また、例えば、11以下である。

[0038] なお、分散液のpHは、例えば、分散液に公知の酸、アルカリを適宜の割合で添加することにより調整することができ、また、例えば、分散液に公知の緩衝液を適宜の割合で添加することにより調整することもできる。

- [0039] また、セルロース原料の酸化処理における、温度条件、圧力条件および処理時間は、特に制限されず、適宜設定される。
- [0040] これにより、酸化セルロースを得ることができる。また、この方法では、必要に応じて、例えば、ろ過法、遠心分離法などにより触媒などを、系外へ除去し、酸化セルロースを精製することもできる。
- [0041] 次に、この方法では、上記により得られた酸化セルロースを、分散装置を用いて分散媒中に分散させるとともに、解繊させる。これにより、セルロースナノファイバーの分散液を得る。
- [0042] 分散媒としては、例えば、水、親水性有機溶媒などが挙げられる。
- [0043] 親水性有機溶媒としては、例えば、炭素数 1 ～ 4 のアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、グリセリンなど）、エーテル類（例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど）、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイドなどが挙げられる。これら分散媒は、単独使用または 2 種類以上併用することができる。分散媒として、好ましくは、水が挙げられる。
- [0044] 分散装置（解繊装置）としては、種々のものを使用することができる。例えば、家庭用ミキサー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、二軸混練り装置、石臼などが挙げられ、さらに、家庭用、工業生産用に汎用的に用いられる解繊装置などが挙げられる。また、各種ホモジナイザー、各種レファイナーなどのような強力で叩解能力のある解繊装置を用いることにより、より効率的に繊維径の小さいセルロースナノファイバーを得ることができる。
- [0045] なお、分散条件は、特に制限されず、装置の種類に応じて適宜設定される。また、必要により、得られるセルロースナノファイバーの分散液から、未

解繊のセルロース原料などの粗大物を除去することもできる。

[0046] このようにして得られるセルロースナノファイバーは、最大繊維径が、例えば、3 nm以上であり、また、例えば、1000 nm以下、好ましくは、500 nm以下、より好ましくは、30 nm以下である。

[0047] また、数平均繊維径が、例えば、2 nm以上であり、また、例えば、150 nm以下、好ましくは、100 nm以下、より好ましくは10 nm以下である。

[0048] 最大繊維径および数平均繊維径が、上記範囲であれば、機械物性および透明性に優れたセルロースナノファイバー材料を得ることができる。

[0049] なお、最大繊維径および数平均繊維径は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）により観察して求めることができる。

[0050] また、上記方法により得られるセルロースナノファイバーの重合度は、例えば、200以上、好ましくは、500以上であり、また、例えば、1200以下、好ましくは、800以下である。

[0051] なお、重合度は、後述する実施例の方法に準拠して、測定することができる。

[0052] また、上記したようにTEMPO触媒を用いてセルロースナノファイバーを得る場合、セルロース分子内のCH₂OH基が酸化され、COO⁻化するため、セルロースナノファイバーは、アニオン性を示す。

[0053] 具体的には、セルロースナノファイバーの電荷は、例えば、-2.00 meq/g以上、好ましくは、-1.60 meq/g以上、より好ましくは、-1.50 meq/g以上であり、また、例えば、0.00 meq/g未満、好ましくは、-0.10 meq/g未満、より好ましくは、-1.00 meq/g以下である。

[0054] なお、セルロースナノファイバーの電荷は、後述する実施例の方法に準拠して、測定することができる。

[0055] また、セルロース原料の質量に対する、TEMPO触媒を用いて得たセルロースナノファイバーのカルボキシ基量は、例えば、1.00 mmol/g

以上、好ましくは、 1.30 mmol/g 以上であり、また、例えば、 2.00 mmol/g 以下、好ましくは、 1.85 mmol/g 以下である。

[0056] なお、セルロース原料の質量に対するセルロースナノファイバーのカルボキシ基量は、後述する実施例の方法に準拠して、測定される。

[0057] また、セルロースナノファイバーを得る方法としては、上記方法に限定されず、その他の方法、例えば、TEMPO触媒を用いることなく、上記分散装置を用いて処理し、ナノファイバー化する方法や、例えば、酸加水分解法などを採用することもできる。

[0058] ポリアクリルアミド系樹脂としては、例えば、アクリルアミドの単独重合体（ポリアクリルアミド）、アクリルアミドを主成分とする共重合体などが挙げられる。

[0059] アクリルアミドを主成分とする共重合体とは、共重合体を構成するユニットのうち、アクリルアミドに由来するユニットが、 $50\text{ 質量}\%$ 以上、好ましくは、 $80\text{ 質量}\%$ 以上であり、残部がアクリルアミドと共重合可能なモノマー由来のユニットである共重合体と定義される。

[0060] アクリルアミドと共重合可能なモノマーとしては、例えば、ノニオン性モノマー、アニオン性モノマー、カチオン性モノマーが挙げられる。

[0061] ノニオン性モノマーとしては、例えば、ジアセトンアクリルアミド、アルキルアクリレート、ヒドロキシアクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

[0062] アニオン性モノマーとしては、例えば、モノカルボン酸系モノマー（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸など）、ジカルボン酸系モノマー（例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など）、ビニル基を有するスルホン酸系モノマー（例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸など）などの有機酸系モノマーなどが挙げられる。また、これらの有機酸系モノマーのナトリウム塩、カリウム塩などの塩も用いることができる。

[0063] カチオン性モノマーとしては、例えば、第三級アミノ基を有するモノマー

が挙げられ、具体的には、例えば、第三級アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体（例えば、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート（例えば、ジメチルアミノエチルアクリレートなど）、ジアルキルアミノプロピル（メタ）アクリレートなど）、第三級アミノ基を有する（メタ）アクリルアミド誘導体（例えば、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジアルキルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドー3-メチルブチルジメチルアミンなど）などが挙げられる。また、上記第三級アミノ基を有するモノマーの塩も用いることができる。塩としては、例えば、塩酸塩、硫酸塩などの無機塩、例えば、ギ酸塩、酢酸塩などの有機塩が挙げられる。さらに、例えば、メチルクロリド（塩化メチル）、メチルブロミド、ベンジルクロリド、ベンジルブロミド、ジメチル硫酸、エピクロルヒドリンなどで第三級アミノ基を四級化した第四級塩も挙げられる。

[0064] これら共重合可能なモノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0065] 例えば、アクリルアミドと共重合させるモノマーとして、ノニオン性モノマーを用いれば、ノニオン性のポリアクリルアミド系樹脂が得られ、また、アニオン性モノマーを用いれば、アニオン性のポリアクリルアミド系樹脂が得られる。さらに、アクリルアミドと共重合させるモノマーとして、アニオン性モノマーおよびカチオン性モノマーを併用すれば、両イオン性のポリアクリルアミド系樹脂が得られる。好ましくは、アニオン性モノマーを用い、アニオン性ポリアクリルアミド系樹脂を得る。なお、共重合可能なモノマーを用いずに得られるポリアクリルアミドも、ノニオン性のポリアクリルアミド系樹脂に分類される。

[0066] ポリアクリルアミド系樹脂を得るには、例えば、アクリルアミド、さらには、必要に応じて、上記アクリルアミドと共重合可能なモノマーを配合して、それらを乳化重合などの公知の方法により重合させる。

[0067] 具体的には、例えば、所定の反応容器に上記各種モノマーおよび水を仕込

み、触媒、架橋剤、連鎖移動剤などを適宜配合し、重合することにより、ポリアクリルアミド系樹脂を得ることができる。

[0068] なお、この方法では、モノマーの一部または全部を反応容器中に滴下しながら重合させることもできる。

[0069] 触媒は、重合開始剤として水溶液での重合反応に通常用いられるラジカル重合開始剤であれば、特に制限されるものはなく、例えば、過酸化物（例えば、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシドなど）、過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなど）、臭素酸塩（例えば、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウムなど）、過ホウ素酸塩（例えば、過ホウ素酸ナトリウムなど）などが挙げられる。また、これらと、還元剤である、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、遷移金属塩、有機アミンなどとを組み合わせたレドックス系触媒、または、アゾ系触媒も用いることができる。これら重合開始剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0070] これらの触媒の配合割合は、用いられるモノマーの総質量に対し、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.05質量%以上であり、また、例えば、10質量%以下、好ましくは、4質量%以下である。なお、触媒は一括投入してもよいが、複数回に分けて分割投入してもよい。

[0071] 架橋剤としては、例えば、2官能性架橋剤（例えば、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリルアミド、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリルアミド、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼン、ジアリルアクリルアミドなど）、多官能性架橋剤（例えば、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンアクリレート、ジアクリロイルイミドなど）、N-置換アクリルアミド系モノマー（例えば、ジメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド）などが挙げられる。これら架橋剤は、単独使

用または2種類以上併用することができる。

[0072] これらの架橋剤の配合割合は、用いられるモノマーの総量に対し、例えば、0.005モル%以上、好ましくは、0.01モル%以上であり、また、例えば、1モル%以下、好ましくは、0.2モル%以下である。

[0073] 連鎖移動剤としては、イソプロピルアルコールのほか、メルカプト類（例えば、メルカプトエタノール、チオ尿素、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸、チオ乳酸、アミノエタンチオール、チオグリセロール、チオリンゴ酸など）、アリル類（例えば、アリルアルコール、アリルスルホン酸ソーダ、メタアリルスルホン酸ソーダなど）などが挙げられる。これら連鎖移動剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0074] これらの連鎖移動剤の配合割合は、用いられるモノマーの総量に対し、例えば、0.01モル%以上、好ましくは、0.02モル%以上であり、また、例えば、10モル%以下、好ましくは、4モル%以下である。

[0075] 重合温度は、例えば、40℃以上であり、また、例えば、100℃以下である。重合時間は、例えば、0.5時間以上であり、また、例えば、8時間以下である。

[0076] これにより、ポリアクリルアミド系樹脂を得ることができる。

[0077] また、この方法では、得られたポリアクリルアミド系樹脂を変性させることもでき、具体的には、まず、ポリアクリルアミドを合成し、次いで、得られたポリアクリルアミドに対して、公知の方法でマンニッヒ反応させ、カチオン変性させてもよく、さらに、上記の方法により得られたポリアクリルアミドに対して、公知の方法でホフマン分解反応させ、カチオン変性させてもよい。

[0078] このようにして得られるポリアクリルアミド系樹脂の電荷は、用いられるモノマーの種類および配合量により異なるが、例えば、 -2.00 meq/g 以上、好ましくは、 -1.20 meq/g 以上であり、また、例えば、 $+1.00\text{ meq/g}$ 以下、好ましくは、 $+0.60\text{ meq/g}$ 以下、より好

ましくは、 $+0.10 \text{ meq/g}$ 以下、さらに好ましくは、 0.00 meq/g 以下、特に好ましくは、 -0.50 meq/g 以下、とりわけ好ましくは、 -1.00 meq/g 以下である。

[0079] ポリアクリルアミド系樹脂の電荷が上記範囲内であれば、優れた機械物性を備えるセルロースナノファイバー材料を得ることができる。

[0080] また、このようにして得られるポリアクリルアミド系樹脂の重量平均分子量は、例えば、10万以上、好ましくは、50万以上であり、また、例えば、800万以下、好ましくは、500万以下である。

[0081] なお、重量平均分子量は、後述する実施例の方法に準拠して、測定することができる。

[0082] 上記セルロースナノファイバーおよび上記アクリルアミド系樹脂からなるセルロースナノファイバー材料の形状や構造などには、特に制限がなく、適宜選択することができる。

[0083] 具体的には、例えば、セルロースフィルム、セルロースシート、スポンジ状の構造体、ゲル状の構造体などが挙げられ、好ましくは、セルロースフィルムが挙げられる。

[0084] 以下において、セルロースフィルムの製造方法について、詳述する。

[0085] 本発明のセルロースフィルムの製造では、まず、上記セルロースナノファイバーと、上記ポリアクリルアミド系樹脂とを分散媒に分散させ、分散液を調製する。

[0086] 分散媒としては、例えば、水、上記した親水性有機溶媒などが挙げられる。これら分散媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。分散媒として、好ましくは、水が挙げられる。

[0087] また、この方法において、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂は、目的および用途に応じて適宜選択されるが、セルロースナノファイバーの電荷と、ポリアクリルアミド系樹脂の電荷との合計が、例えば、 0.90 以下、好ましくは、 0.50 以下、より好ましくは、 0.00 以下、さらに好ましくは、 -0.10 以下、特に好ましくは、 -1.00 以

下、殊に好ましくは、 -1.50 以下、とりわけ好ましくは、 -2.00 以下であり、また、通常、 -4.00 以上であることが挙げられる。

[0088] なお、ここで、電荷の合計とは、セルロースナノファイバーの電荷の数値（無次元）と、ポリアクリルアミド系樹脂の電荷の数値（無次元）とを和算した値であって、それらの配合割合に依存することなく、用いられるセルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の種類により決定される。

[0089] すなわち、この方法では、好ましくは、用いられる上記セルロースナノファイバーおよび上記ポリアクリルアミド系樹脂は、それらの電荷の合計が、上記範囲となるように選択される。

[0090] 上記セルロースナノファイバーの電荷と、上記ポリアクリルアミド系樹脂の電荷との合計が、上記範囲にあれば、機械物性に優れるセルロースフィルムを得ることができる。

[0091] また、この方法において、好ましくは、上記セルロースナノファイバーと、上記ポリアクリルアミド系樹脂とが、両方ともアニオン性であることが挙げられる。すなわち、この方法では、好ましくは、上記セルロースナノファイバーとしてアニオン性のセルロースナノファイバーが用いられるとともに、上記ポリアクリルアミド系樹脂としてアニオン性のポリアクリルアミド系樹脂が用いられる。

[0092] 上記セルロースナノファイバーおよび上記ポリアクリルアミド系樹脂が、ともにアニオン性であれば、セルロースナノファイバーと、ポリアクリルアミド系樹脂とが、負電荷により反発するため、分散性の向上を図ることができ、機械物性に優れるセルロースフィルムを得ることができる。

[0093] また、分散液中の上記セルロースナノファイバーおよび上記ポリアクリルアミド系樹脂の配合割合は、それらの総質量 100 質量部に対して、セルロースナノファイバーの配合割合が、例えば、 50 質量部以上、好ましくは、 60 質量部以上、より好ましくは、 70 質量部以上、さらに好ましくは、 75 質量部以上であり、また、例えば、 99 質量部以下、好ましくは、 97 質

量部以下、より好ましくは、95質量部以下である。また、ポリアクリルアミド系樹脂の配合割合が、例えば、1質量部以上、好ましくは、3質量部以上、より好ましくは、5質量部以上であり、また、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下、より好ましくは、30質量部以下、さらに好ましくは、25質量部以下である。

[0094] セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の配合割合が、上記範囲にあれば、機械物性に優れたセルロースフィルムを得ることができる。

[0095] 上記セルロースナノファイバーと、上記ポリアクリルアミド系樹脂とを分散媒に分散させる方法としては、特に制限されず、公知の方法で攪拌すればよく、また、分散装置を用いることもできる。

[0096] そのような分散装置としては、例えば、家庭用ミキサー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザーなどが挙げられる。なお、分散条件は、特に制限されず、装置の種類に応じて適宜設定される。

[0097] また、得られる分散液のpHは、例えば、4以上、好ましくは、6以上であり、また、例えば、10以下、好ましくは、8以下である。

[0098] 次いで、この方法では、得られた分散液を容器中において乾燥させる。

[0099] 乾燥方法としては、例えば、分散媒が水である場合には、凍結乾燥法が挙げられ、また、例えば、分散媒が水と親水性有機溶媒の混合液である場合には、ドラムドライヤー乾燥法や、スプレイドライヤーによる噴霧乾燥法などが挙げられる。なお、乾燥条件は、特に制限されず、適宜設定することができる。

[0100] これにより、セルロースフィルムを得ることができる。

[0101] また、上記した分散液を、例えば、基材（例えば、紙、樹脂フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートなど）など）の表面に、塗工して乾燥することにより、基材の片面または両面に、セルロースフィルムからなるセルロースナノファイバー層を形成することもできる。

[0102] 塗工する方法としては、例えば、ロールコーターや、バーコーターなどの

公知の塗工機を用いて塗工することができる。また、乾燥する方法としては、公知の乾燥機を用いることができる。

[0103] これにより、機械物性に優れるセルロースナノファイバー層を、基材に対するガスバリア層として形成することができ、基材とセルロースナノファイバー層とからなる、機械物性に優れるガスバリア材料を得ることができる。

[0104] このようなセルロースナノファイバー材料およびセルロースフィルムは、セルロースナノファイバーと、電荷が $+1.00\text{ meq/g}$ 以下のポリアクリルアミド系樹脂とを含有するため、優れた機械物性を備える。

[0105] また、上記セルロースフィルムにおける上記セルロースナノファイバーおよび上記ポリアクリルアミド系樹脂の含有割合は、それらの総質量100質量部に対して、セルロースナノファイバーの含有割合が、50質量部以上、好ましくは、60質量部以上、より好ましくは、70質量部以上、さらに好ましくは、75質量部以上であり、また、例えば、99質量部以下、好ましくは、97質量部以下、より好ましくは、95質量部以下である。また、ポリアクリルアミド系樹脂の含有割合が、例えば、1質量部以上、好ましくは、3質量部以上、より好ましくは、5質量部以上であり、また、例えば、50質量部以下、好ましくは、40質量部以下、より好ましくは、30質量部以下、さらに好ましくは、25質量部以下である。

[0106] セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の配合割合が、上記範囲にあれば、セルロースフィルムは、優れた機械物性、とりわけ、優れた引張り強度およびヤング率を示す。

[0107] 具体的には、セルロースフィルムの引張り強度は、例えば、50 MPa以上、好ましくは、150 MPa以上、より好ましくは、200 MPa以上、さらに好ましくは、250 MPa以上であり、通常、500 MPa以下である。

[0108] なお、引張り強度は後述する実施例の方法に準拠して、測定することができる。

[0109] また、具体的には、セルロースフィルムのヤング率は、例えば、4 GPa

以上、好ましくは、 10 GPa 以上、より好ましくは、 12 GPa 以上、さらに好ましくは、 14 GPa 以上であり、通常、 20 GPa 以下である。

[0110] なお、ヤング率は後述する実施例の方法に準拠して、測定することができる。

[0111] また、セルロースフィルムの厚みは、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、例えば、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0112] なお、セルロースナノファイバー材料をセルロースシートとして製造する場合、その厚みは、例えば、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、例えば、 5 mm 以下である。

[0113] また、上記セルロースフィルムまたは上記セルロースシートは、単層であってもよく、また、複数の層が積層されていてもよい。

[0114] また、得られたセルロースフィルムは、透明性に優れている。具体的には、波長 600 nm におけるセルロースフィルムの光透過率は、例えば、 50% 以上、好ましくは、 65% 以上、より好ましくは、 75% 以上、さらに好ましくは、 85% 以上であり、通常、 100% 以下である。

[0115] なお、セルロースフィルムの光透過率は、後述する実施例の方法に準拠して、測定することができる。

実施例

[0116] (調製例1)

(セルロースナノファイバーAの調製)

(酸化処理)

市販の針葉樹漂白パルプの $1\text{ 質量}\%$ スラリー(蒸留水 100 mL)に、TEMPO、 1 mmol および臭化ナトリウム 1 mmol を溶かし、その後、次亜塩素酸ナトリウム 5 mmol を加えて反応させた。

[0117] 反応中には、 0.5 M の水酸化ナトリウムを適宜添加して、 pH を 10 に保ち続け、 pH の低下が観察されなくなった時点で反応を終わらせた。

[0118] その後、水で十分に洗浄し、pH 7 程度のTEMPO触媒酸化パルプを得た。

(解繊処理)

上記操作で得られたTEMPO触媒酸化パルプの0.15質量%スラリーを機械処理し、解繊させた。その後、遠心分離によって、未解繊パルプなどの粗大物を除去して、セルロースナノファイバーA（以下、CNF-Aと略する。）を得た。

(調製例2)

(セルロースナノファイバーBの調製)

次亜塩素酸ナトリウム5mmolに代えて、次亜塩素酸ナトリウム10mmolを加えた以外は、調製例1と同様にして、セルロースナノファイバーB（以下、CNF-Bと略する。）を得た。

(調製例3)

(セルロースナノファイバーCの調製)

酸化処理することなく、機械処理のみで解繊した以外は、調製例1と同様にして、セルロースナノファイバーC（以下、CNF-Cと略する。）を得た。

[0119] 各セルロースナノファイバーの物性（重合度、カルボキシ基量、電荷）について、表1に示す。

[0120] なお、重合度、カルボキシ基量および電荷は、以下の方法により測定した。

<重合度の測定方法>

重合度は、次に示す銅エチレンジアミン溶液を用いた粘度法で求めた。真空乾燥などの処理によって絶乾状態にしたセルロースナノファイバーを銅エチレンジアミン溶液1に溶解して溶液2を調製し、粘度計を用いて粘度を測定する。溶液2の粘度を η 、溶液1の粘度を η_0 として、下記計算式によりセルロースナノファイバー溶液の極限粘度 $[\eta]$ を求めた。

[0121] 極限粘度 $[\eta] = (\eta / \eta_0) / \{c (1 + A \times \eta / \eta_0)\}$

ここで c は、セルロースナノファイバーの濃度 (g/dL) であり、 A は、溶液 1 の種類によって決定される値であり、 0.5 M 銅エチレンジアミン溶液を用いた場合の A は 0.28 である。

[0122] さらに、重合度 DP を以下の式より求める。

[0123] $DP^a = [\eta] / K$

ここで K と a は高分子と用いている溶媒の種類によって決まる値であり、銅エチレンジアミンに溶解したセルロースの場合、 K は 5.7×10^{-3} 、 a は 1 である。

[0124] 粘度計は毛細管粘度計が好ましく、その例にはキャノン・フェンスケ粘度計が含まれる。

<カルボキシ基量の測定方法>

各調製例において得られたセルロースナノファイバーを用いて、 $0.5 \sim 1$ 質量%分散液を 60 mL 調製した。次いで、 0.1 M の塩酸水溶液により pH を約 2.5 とした後に、 0.05 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して電気伝導度を測定した。その後、分散液の pH が 11 になるところで、滴下を止めた。そして、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、下記式を用いてカルボキシ基量を算出した。

[0125] $\text{カルボキシ基量 (mmol/g)} = V (\text{mL}) \times 0.05 (\text{mmol/mL}) / \text{セルロースナノファイバーの質量 (g)}$

<電荷の測定方法>

流動電位法を用いた滴定装置 (PCD-04 および PCD-T3 、Mutek 社製) により測定した。すなわち、試料として、セルロースナノファイバー 0.01 質量%、 $\text{pH} 7$ の水分散液を調製した。次いで、その分散液 10 g を専用のセルに入れ、セルを測定器にセットし、スイッチを入れた。この時に示されている値が滴定前の流動電位 (単位 mV) であって、数値が $+$ であれば、上記分散液がカチオン電荷を持っており、一方、数値が $-$ であれば、上記分散液がアニオン電荷を持っていると判断した。次いで、上記滴定

前の流動電位が示す電荷と逆の電荷を示す滴定液、すなわち、滴定前の流動電位がカチオン電荷を示す分散液の場合には、アニオン滴定液を用い、滴定前の流動電位がアニオン電荷を示す分散液の場合には、カチオン滴定液を用い、流動電位が0になるまで滴定した。流動電位が0になったときの滴定量から、電荷を下記式により計算した。

[0126] なお、カチオン滴定液として、0.0025N Poly (diallyldimethylammonium Chloride) Solution (Wako社製)を用い、アニオン滴定液として、0.0025N Potassium Polyvinyl Sulfate Titration Solution (Wako社製)を用いた。

[0127] 電荷 (meq/g) = 滴定量 (mL) × 滴定液濃度 (N) / (分散液量 (g) × 分散液濃度 (%)) × 100

[0128] [表1]

表1

調製例No.	セルロース ナノファイバー	重合度	カルボキシ基量 (mmol/g)	電荷 (meq/g)
調製例1	CNF-A	600	1.36	-1.16
調製例2	CNF-B	427	1.81	-1.53
調製例3	CNF-C	874	0.06	-0.10

[0129] (調製例4)

(ポリアクリルアミド系樹脂の調製)

アクリルアミド68.0gと、アクリル酸6.6gと、ジメチルアクリルアミド0.05gと、メタアリルスルホン酸ソーダ0.25gと、過硫酸アンモニウム0.05gを配合して水中で共重合させ、電荷-1.06meq/g、重量平均分子量206万のポリアクリルアミド系樹脂A（以下、PAM-Aと略する。）を得た。

[0130] なお、電荷は、試料として、ポリアクリルアミド系樹脂0.05質量%、pH7の水分散液を用いた以外は、セルロースナノファイバーの電荷の測定方法と同様の手順で測定した。また、重量平均分子量は、以下の方法により

測定した（以下同様。）。

＜重量平均分子量の測定方法＞

重量平均分子量は、SEC（サイズ排除クロマトグラフィー）法によって測定した。標準物質として、POLY（ETHYLENE OXIDE）（TSK Standard、SE-8（重量平均分子量10万）、東ソー社製）を用い、検出器にTDA302（ガードカラム1本、カラム2本、濃度検出器、光散乱検出器および粘度検出器を搭載、VISCOTEK社製）を用いて測定した。

（調製例5）

アクリルアミド68.9gと、イタコン酸10.2gと、ジメチルアクリルアミド0.10gと、メタアリルスルホン酸ソーダ0.25gと、過硫酸アンモニウム0.10gとを配合して水中で共重合させ、電荷 -1.64 meq/g 、重量平均分子量198万のポリアクリルアミド系樹脂B（以下、PAM-Bと略する。）を得た。

（調製例6）

アクリルアミド71.3gと、アクリル酸3.3gと、メチレンビスアクリルアミド0.05gと、メタアリルスルホン酸ソーダ0.20gと、過硫酸アンモニウム0.10gとを配合して水中で共重合させ、電荷 -0.77 meq/g 、重量平均分子量211万のポリアクリルアミド系樹脂C（以下、PAM-Cと略する。）を得た。

（調製例7）

アクリルアミド74.5gと、ジメチルアクリルアミド0.05gと、メタアリルスルホン酸ソーダ0.25gと、過硫酸アンモニウム0.10gとを配合して水中で共重合させ、電荷 0.00 meq/g 、重量平均分子量205万のポリアクリルアミド系樹脂D（以下、PAM-Dと略する。）を得た。

（調製例8）

アクリルアミド67.6gと、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化

メチル四級塩 18.7 g と、ジメチルアクリルアミド 0.05 g と、メタアリルスルホン酸ソーダ 0.20 g と、過硫酸アンモニウム 0.10 g とを配合して水中で共重合させ、電荷 +1.27 meq/g、重量平均分子量 189 万のポリアクリルアミド系樹脂 E（以下、PAM-E と略する。）を得た。

（調製例 9）

アクリルアミド 66.9 g と、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル四級塩 10.8 g と、アクリル酸 3.8 g と、メチレンビスアクリルアミド 0.10 g とメタアリルスルホン酸ソーダ 0.25 g と、過硫酸アンモニウム 0.10 g とを配合して水中で共重合させ、電荷 -0.06 meq/g、重量平均分子量 201 万のポリアクリルアミド系樹脂 F（以下、PAM-F と略する。）を得た。

（調製例 10）

アクリルアミド 74.0 g と、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル四級塩 2.1 g と、ジメチルアクリルアミド 0.05 g と、メタアリルスルホン酸ソーダ 0.25 g と、過硫酸アンモニウム 0.10 g とを配合して水中で共重合させ、電荷 +0.09 meq/g、重量平均分子量 210 万のポリアクリルアミド系樹脂 G（以下、PAM-G と略する。）を得た。

（調製例 11）

アクリルアミド 70.3 g と、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル四級塩 10.5 g と、ジメチルアクリルアミド 0.05 g と、メタアリルスルホン酸ソーダ 0.25 g と、過硫酸アンモニウム 0.10 g とを配合して水中で共重合させ、電荷 +0.52 meq/g、重量平均分子量 204 万のポリアクリルアミド系樹脂 H（以下、PAM-H と略する。）を得た。

[0131] 各ポリアクリルアミド系樹脂の物性（イオン性、電荷）について、表 2 に示す。

[0132]

[表2]

表2

調製例No.	ポリアクリル アミド系樹脂	イオン性	電荷 (meq/g)
調製例4	PAM-A	アニオン	-1.06
調製例5	PAM-B	アニオン	-1.64
調製例6	PAM-C	アニオン	-0.77
調製例7	PAM-D	ノニオン	0.00
調製例8	PAM-E	カチオン	+1.27
調製例9	PAM-F	両イオン	-0.06
調製例10	PAM-G	カチオン	+0.09
調製例11	PAM-H	カチオン	+0.52

[0133] (実施例1)

(セルロースフィルムの製造)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を5質量部となる割合で含有するセルロースフィルムを製造した。

[0134] 具体的には、まず、CNF-Aの0.15質量%水分散液と、PAM-Aの0.15質量%水分散液とを調製し、それらを、CNF-AおよびPAM-Aの総量100質量部に対して、PAM-Aが5質量部となる割合で混合した。次いで、得られた混合液をシャーレに注ぎ、乾燥させることによって、厚み約10 μ mのセルロースフィルムを製造した。

(実施例2)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ

ド系樹脂を 10 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様に
して、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 3)

セルロースナノファイバーとして CNF-A を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-A を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 25 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 4)

セルロースナノファイバーとして CNF-A を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-A を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 40 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 5)

セルロースナノファイバーとして CNF-A を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-B を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 10 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 6)

セルロースナノファイバーとして CNF-A を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-B を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 25 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 7)

セルロースナノファイバーとして CNF-A を用い、また、ポリアクリル

アミド系樹脂としてPAM-Cを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例8)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Cを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例9)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例10)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例11)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Fを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 1 2)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Fを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 1 3)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Gを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 1 4)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Gを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 1 5)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Hを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 1 6)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Hを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ

ド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に
して、セルロースフィルムを製造した。

(実施例17)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を5質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例18)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例19)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例20)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を40質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例21)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリル

アミド系樹脂としてPAM-Bを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を5質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例22)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Bを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例23)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Bを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例24)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を5質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例25)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 26)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 27)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Gを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 28)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Gを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 29)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Hを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 30)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Hを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ

ド系樹脂を 25 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様に
して、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 3 1)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-A を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 5 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 3 2)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-A を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 10 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 3 3)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-A を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 15 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 3 4)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-A を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 25 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 3 5)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル

アミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を40質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にして、セルロースフィルムを製造した。

(実施例36)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Bを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を5質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にして、セルロースフィルムを製造した。

(実施例37)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Bを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にして、セルロースフィルムを製造した。

(実施例38)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Bを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を15質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にして、セルロースフィルムを製造した。

(実施例39)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Bを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にして、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 40)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を5質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 41)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 42)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を15質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 43)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Dを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 44)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Fを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミ

ド系樹脂を 5 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様に
して、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 4 5)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-F を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 10 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 4 6)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-F を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 25 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 4 7)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-G を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 10 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 4 8)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル
アミド系樹脂として PAM-G を用いて、セルロースナノファイバーおよび
ポリアクリルアミド系樹脂の総量 100 質量部に対して、ポリアクリルアミ
ド系樹脂を 25 質量部となる割合で含有させた以外は、実施例 1 と同様にし
て、セルロースフィルムを製造した。

(実施例 4 9)

セルロースナノファイバーとして CNF-C を用い、また、ポリアクリル

アミド系樹脂としてPAM-Hを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(実施例50)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Hを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(比較例1)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用いて、CNF-Aのみからセルロースフィルムを製造した。

[0135] 具体的には、まず、CNF-Aの0.15質量%水分散液を調製し、得られた分散液をシャーレに注ぎ、乾燥させることによって、厚み約10 μ mのセルロースフィルムを製造した。

(比較例2)

ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Aを用いて、PAM-Aのみから、比較例1と同様にし、ポリアクリルアミド系樹脂のフィルムを製造した。

(比較例3)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂の代わりにポリビニルアルコール（重合度1700、VF-17、電荷：-0.02meq/g、完全ケン化タイプ：ケン化度(DS)>98%、(日本酢ビ・ポバール社製)）(以下、PVAと略する。)を用いて、セルロースナノファイバーおよびポリビニルアルコールの総量100質量部に対して、ポリビニルアルコールを10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(比較例 4)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂の代わりにPVAを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリビニルアルコールの総量100質量部に対して、ポリビニルアルコールを25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(比較例 5)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂の代わりにPVAを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリビニルアルコールの総量100質量部に対して、ポリビニルアルコールを50質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(比較例 6)

ポリアクリルアミド系樹脂の代わりにPVAを用いて、PVAのみから、比較例1と同様に、ポリビニルアルコールのフィルムを製造した。

(比較例 7)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Bを用いて、CNF-Bのみから、比較例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(比較例 8)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用いて、CNF-Cのみから、比較例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(比較例 9)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Eを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様に、セルロースフィルムを製造した。

(比較例 10)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Aを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Eを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を40質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(比較例11)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Eを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を10質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

(比較例12)

セルロースナノファイバーとしてCNF-Cを用い、また、ポリアクリルアミド系樹脂としてPAM-Eを用いて、セルロースナノファイバーおよびポリアクリルアミド系樹脂の総量100質量部に対して、ポリアクリルアミド系樹脂を25質量部となる割合で含有させた以外は、実施例1と同様にし、セルロースフィルムを製造した。

[0136] 各実施例および各比較例における配合処方を表3～7に示す。

(評価1) ポリアクリルアミド系樹脂の配合割合と機械物性との関連について

実施例2～4および比較例1～6において得られたフィルムの、引張り強度およびヤング率を、下記の方法により測定した。その結果を図1に示す。

<引張り強度の測定方法>

各実施例および比較例のフィルムを、縦30mm、横2mm、厚さ10 μ mに裁断し、試験片とした。次いで、小型卓上試験機EZ-S（ロードセル容量：500N、引張り速度：1mm/min、つかみ具間距離：10mm、島津製作所製）を用いて、縦長の方向に試験片を挟み、測定開始と同時に、試験片を上方向へ引張った。この試験において、試験片の破断時にかかっ

ていた力 (N) とフィルムの形状 (幅×厚さ＝断面積 (m²)) から、応力 (引張り強度) を下記式により算出した。各実施例および比較例について 10 回測定を行い、その平均値を引張り強度の値とした。

[0137] 応力 (Pa) = 力 (N) / 断面積 (m²)

＜ヤング率の測定方法＞

ヤング率は、引張り強度測定時に得られる応力－ひずみ曲線の初期段階における直線部分 (例えば、応力 20～40 MPa の領域) の傾きから、下記の算出式によって求めた。

[0138] ヤング率 (Pa) = 傾き×初期の長さ (つかみ具間距離, 10 mm) / 断面積 (m²)

(評価 2) ポリアクリルアミド系樹脂の電荷と機械物性との関連について

実施例 3、6、8、10、12、14、16 および比較例 9 において得られたフィルムの、引張り強度およびヤング率を、評価 1 と同様にして測定した。その結果を図 2 に示す。

(評価 3) セルロースナノファイバー A を用いた場合におけるポリアクリルアミド系樹脂の電荷および配合割合と機械物性との関連について

実施例 1～16 比較例 1、9 および 10 において得られたフィルムの、引張り強度を、評価 1 と同様にして測定した。そして、比較例 1 の引張り強度を 100 として、各実施例の引張り強度の比較例 1 に対する相対値 (引張り強度インデックス) をそれぞれ算出した。その結果を図 3 に示す。

(評価 4) セルロースナノファイバー B を用いた場合におけるポリアクリルアミド系樹脂の電荷および配合割合と機械物性との関連について

実施例 17～30 および比較例 7 において得られたフィルムの、引張り強度を、評価 1 と同様にして測定した。そして、引張り強度の比較例 7 に対する相対値を、評価 3 と同様にして算出した。その結果を図 4 に示す。

(評価 5) セルロースナノファイバー C を用いた場合におけるポリアクリルアミド系樹脂の電荷および配合割合と機械物性との関連について

実施例 31～50、比較例 8、11 および 12 において得られたフィルム

の、引張り強度を、評価1と同様にして測定した。そして、引張り強度の比較例8に対する相対値を、評価3と同様にして算出した。その結果を図5に示す。

[0139] また、上記の実施例1～50および比較例1～12のフィルムで得られた引張り強度およびヤング率を表3～7に示す。

(評価6) セルロースフィルムの波長600nmにおける光透過率

実施例1～50および比較例1～12で得られたフィルムの、光透過率を下記の方法により測定した。得られた測定結果を代表し、波長600nmにおける光透過率を、表3～7に示す。

<光透過率の測定方法>

紫外可視近赤外分光光度計V-670（日本分光社製）を用いて、400nm～800nmの波長領域における光透過率を測定した。具体的には、各実施例および比較例で得られたフィルムを専用のホルダーに挟み込んでセットし、400nm～800nmの波長領域における光透過率を走査速度100nm/minで連続的に測定した。

[0140]

[表3]

表3

No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	A	A	A	A	A
		電荷 (meq/g)	-1.16	-1.16	-1.16	-1.16	-1.16
		質量部	95	90	75	60	90
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	A	A	A	A	B
		電荷 (meq/g)	-1.06	-1.06	-1.06	-1.06	-1.64
		質量部	5	10	25	40	10
合計の電荷			-2.22	-2.22	-2.22	-2.22	-2.80
評価	引張り強度(MPa)		244	248	266	233	235
	ヤング率(GPa)		12.8	13.0	14.2	11.2	12.5
	波長600nmにおける光透過率 (%)		90	90	90	90	90
No.			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	A	A	A	A	A
		電荷 (meq/g)	-1.16	-1.16	-1.16	-1.16	-1.16
		質量部	75	90	75	90	75
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	B	C	C	D	D
		電荷 (meq/g)	-1.64	-0.77	-0.77	0.00	0.00
		質量部	25	10	25	10	25
合計の電荷			-2.80	-1.93	-1.93	-1.16	-1.16
評価	引張り強度(MPa)		238	246	267	242	264
	ヤング率(GPa)		13.2	13.1	14.2	12.6	14.0
	波長600nmにおける光透過率 (%)		90	90	90	90	90
No.			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	A	A	A	A	A
		電荷 (meq/g)	-1.16	-1.16	-1.16	-1.16	-1.16
		質量部	90	75	90	75	90
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	F	F	G	G	H
		電荷 (meq/g)	-0.06	-0.06	+0.09	+0.09	+0.52
		質量部	10	25	10	25	10
合計の電荷			-1.22	-1.22	-1.07	-1.07	-0.64
評価	引張り強度(MPa)		240	248	240	261	234
	ヤング率(GPa)		12.6	12.7	12.6	13.9	12.2
	波長600nmにおける光透過率 (%)		90	89	90	90	89

[0141]

[表4]

表4

No.			実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	A	B	B	B	B
		電荷 (meq/g)	-1.16	-1.53	-1.53	-1.53	-1.53
		質量部	75	95	90	75	60
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	H	A	A	A	A
		電荷 (meq/g)	+0.52	-1.06	-1.06	-1.06	-1.06
		質量部	25	5	10	25	40
合計の電荷		-0.64	-2.59	-2.59	-2.59	-2.59	
評価	引張り強度(MPa)		248	224	228	248	220
	ヤング率(GPa)		13.4	11.6	12.6	13.5	11.2
	波長600nmにおける光透過率 (%)		89	90	90	90	90
No.			実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	B	B	B	B	B
		電荷 (meq/g)	-1.53	-1.53	-1.53	-1.53	-1.53
		質量部	95	90	75	95	90
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	B	B	B	D	D
		電荷 (meq/g)	-1.64	-1.64	-1.64	0.00	0.00
		質量部	5	10	25	5	10
合計の電荷		-3.17	-3.17	-3.17	-1.53	-1.53	
評価	引張り強度(MPa)		222	223	237	224	227
	ヤング率(GPa)		11.5	12.4	13.3	11.7	12.2
	波長600nmにおける光透過率 (%)		90	90	90	90	90
No.			実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	B	B	B	B	B
		電荷 (meq/g)	-1.53	-1.53	-1.53	-1.53	-1.53
		質量部	75	90	75	90	75
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	D	G	G	H	H
		電荷 (meq/g)	0.00	+0.09	+0.09	+0.52	+0.52
		質量部	25	10	25	10	25
合計の電荷		-1.53	-1.44	-1.44	-1.01	-1.01	
評価	引張り強度(MPa)		243	226	241	223	234
	ヤング率(GPa)		13.0	12.5	13.2	12.1	13.0
	波長600nmにおける光透過率 (%)		90	90	90	89	88

[0142]

[表5]

表5

No.			実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	C	C	C	C	C
		電荷 (meq/g)	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
		質量部	95	90	85	75	60
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	A	A	A	A	A
		電荷 (meq/g)	-1.06	-1.06	-1.06	-1.06	-1.06
		質量部	5	10	15	25	40
合計の電荷			-1.16	-1.16	-1.16	-1.16	-1.16
評価	引張り強度(MPa)		295	264	250	244	231
	ヤング率(GPa)		11.4	12.4	12.3	12.0	11.1
	波長600nmにおける光透過率 (%)		78	80	81	82	77
No.			実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	C	C	C	C	C
		電荷 (meq/g)	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
		質量部	95	90	85	75	95
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	B	B	B	B	D
		電荷 (meq/g)	-1.64	-1.64	-1.64	-1.64	0.00
		質量部	5	10	15	25	5
合計の電荷			-1.74	-1.74	-1.74	-1.74	-0.10
評価	引張り強度(MPa)		276	295	273	242	262
	ヤング率(GPa)		11.2	12.6	12.6	11.5	11.4
	波長600nmにおける光透過率 (%)		77	78	80	77	79
No.			実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	C	C	C	C	C
		電荷 (meq/g)	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
		質量部	90	85	75	95	90
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	D	D	D	F	F
		電荷 (meq/g)	0.00	0.00	0.00	-0.06	-0.06
		質量部	10	15	25	5	10
合計の電荷			-0.10	-0.10	-0.10	-0.16	-0.16
評価	引張り強度(MPa)		254	244	235	282	283
	ヤング率(GPa)		11.3	11.1	10.8	11.0	11.2
	波長600nmにおける光透過率 (%)		82	84	85	78	86

[0143]

[表6]

表6

No.			実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	C	C	C	C	C
		電荷 (meq/g)	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
		質量部	75	90	75	90	75
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	F	G	G	H	H
		電荷 (meq/g)	-0.06	+0.09	+0.09	+0.52	+0.52
		質量部	25	10	25	10	25
	合計の電荷		-0.16	-0.01	-0.01	+0.42	+0.42
評価	引張り強度(MPa)		240	249	238	239	235
	ヤング率(GPa)		11.3	11.4	10.6	10.5	10.3
	波長600nmにおける光透過率 (%)		88	83	85	80	78

[0144]

[表7]

表7

No.			比較例1	比較例2	比較例7	比較例8
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	A	—	B	C
		電荷 (meq/g)	-1.16	—	-1.53	-0.10
		質量部	100	—	100	100
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	—	A	—	—
		電荷 (meq/g)	—	-1.06	—	—
		質量部	—	100	—	—
合計の電荷			-1.16	-1.06	-1.53	-0.10
評価	引張り強度(MPa)		225	80	213	230
	ヤング率(GPa)		10.7	4.9	10.4	10.0
	波長600nmにおける光透過率 (%)		90	90	90	75
No.			比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	A	A	A	—
		電荷 (meq/g)	-1.16	-1.16	-1.16	—
		質量部	90	75	50	—
	ポリビニルアルコール	種類	—	—	—	—
		電荷 (meq/g)	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02
		質量部	10	25	50	100
合計の電荷			-1.18	-1.18	-1.18	-0.02
評価	引張り強度(MPa)		210	204	167	48
	ヤング率(GPa)		10.3	10.0	8.8	2.0
	波長600nmにおける光透過率 (%)		90	90	90	90
No.			比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
配合処方	セルロース ナノファイバー	種類	A	A	C	C
		電荷 (meq/g)	-1.16	-1.16	-0.10	-0.10
		質量部	75	60	90	75
	ポリアクリルアミド 系樹脂	種類	E	E	E	E
		電荷 (meq/g)	+1.27	+1.27	+1.27	+1.27
		質量部	25	40	10	25
合計の電荷			+0.11	+0.11	+1.17	+1.17
評価	引張り強度(MPa)		210	196	223	187
	ヤング率(GPa)		11.1	9.8	9.6	9.8
	波長600nmにおける光透過率 (%)		83	82	64	54

[0145] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明のセルロースナノファイバー材料およびセルロースフィルムは、各

種産業分野における梱包材料などとして、好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] セルロースナノファイバーと、電荷が $+1.00\text{ meq/g}$ 以下のポリアクリルアミド系樹脂とを含有することを特徴とする、セルロースナノファイバー材料。
- [請求項2] 前記セルロースナノファイバーと前記ポリアクリルアミド系樹脂との総量 100 質量部に対して、前記ポリアクリルアミド系樹脂の含有割合が、 30 質量部以下であることを特徴とする、請求項1に記載のセルロースナノファイバー材料。
- [請求項3] 前記セルロースナノファイバーの電荷と、
 前記ポリアクリルアミド系樹脂の電荷との合計が 0.90 以下であることを特徴とする、請求項1に記載のセルロースナノファイバー材料。
- [請求項4] 前記セルロースナノファイバーと、
 前記ポリアクリルアミド系樹脂とが、ともにアニオン性であることを特徴とする、請求項1に記載のセルロースナノファイバー材料。
- [請求項5] セルロースナノファイバーと、電荷が $+1.00\text{ meq/g}$ 以下のポリアクリルアミド系樹脂とを含有するセルロースナノファイバー材料からなることを特徴とする、セルロースフィルム。

[図1]

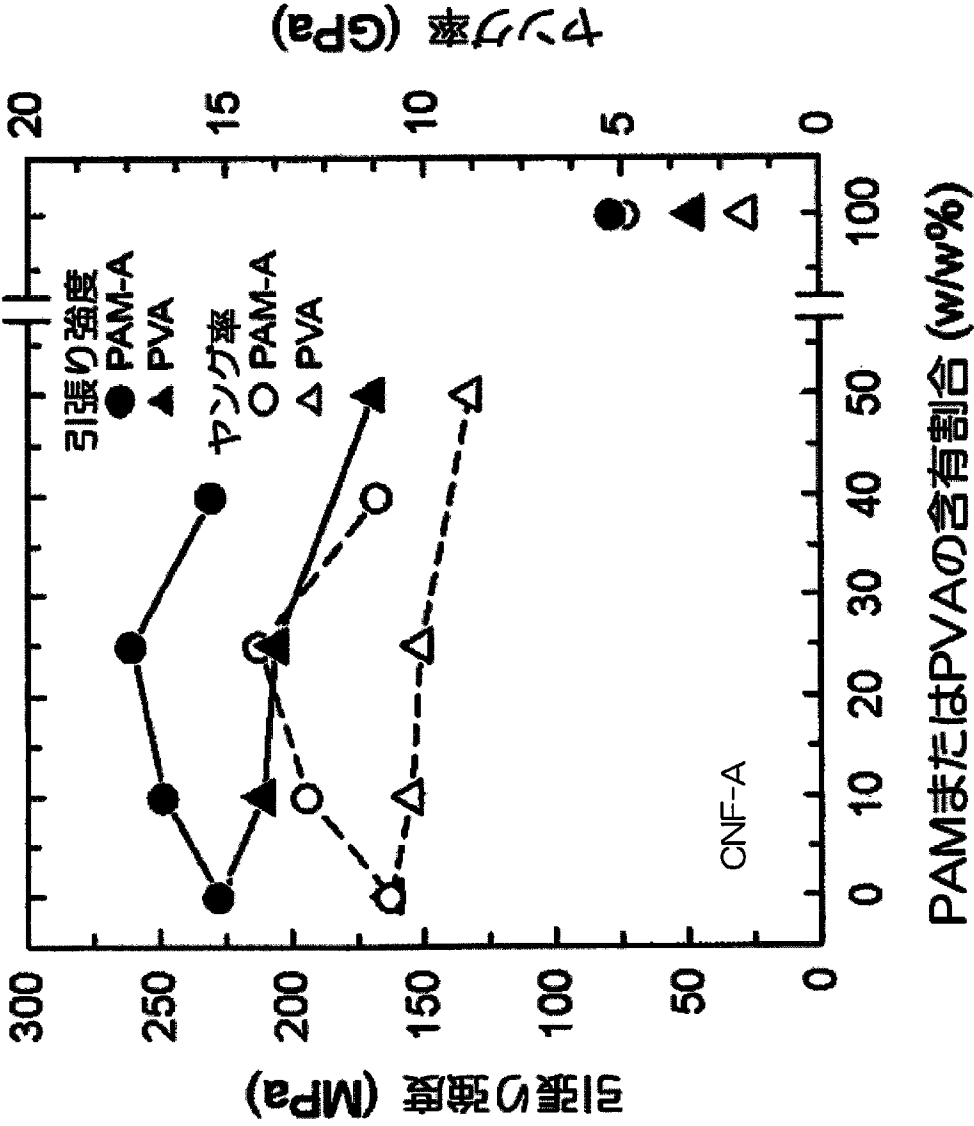


図 1

[図2]

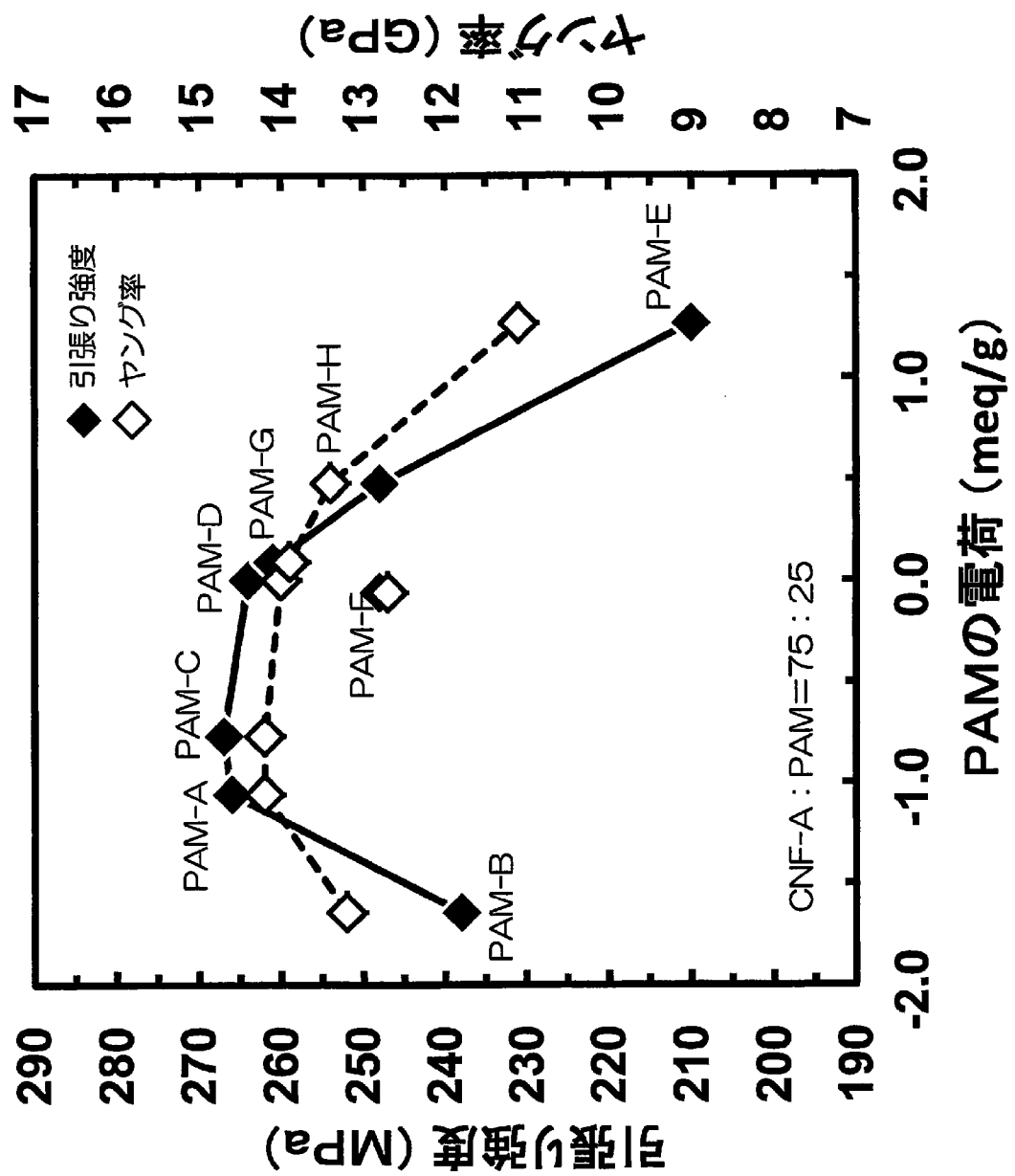
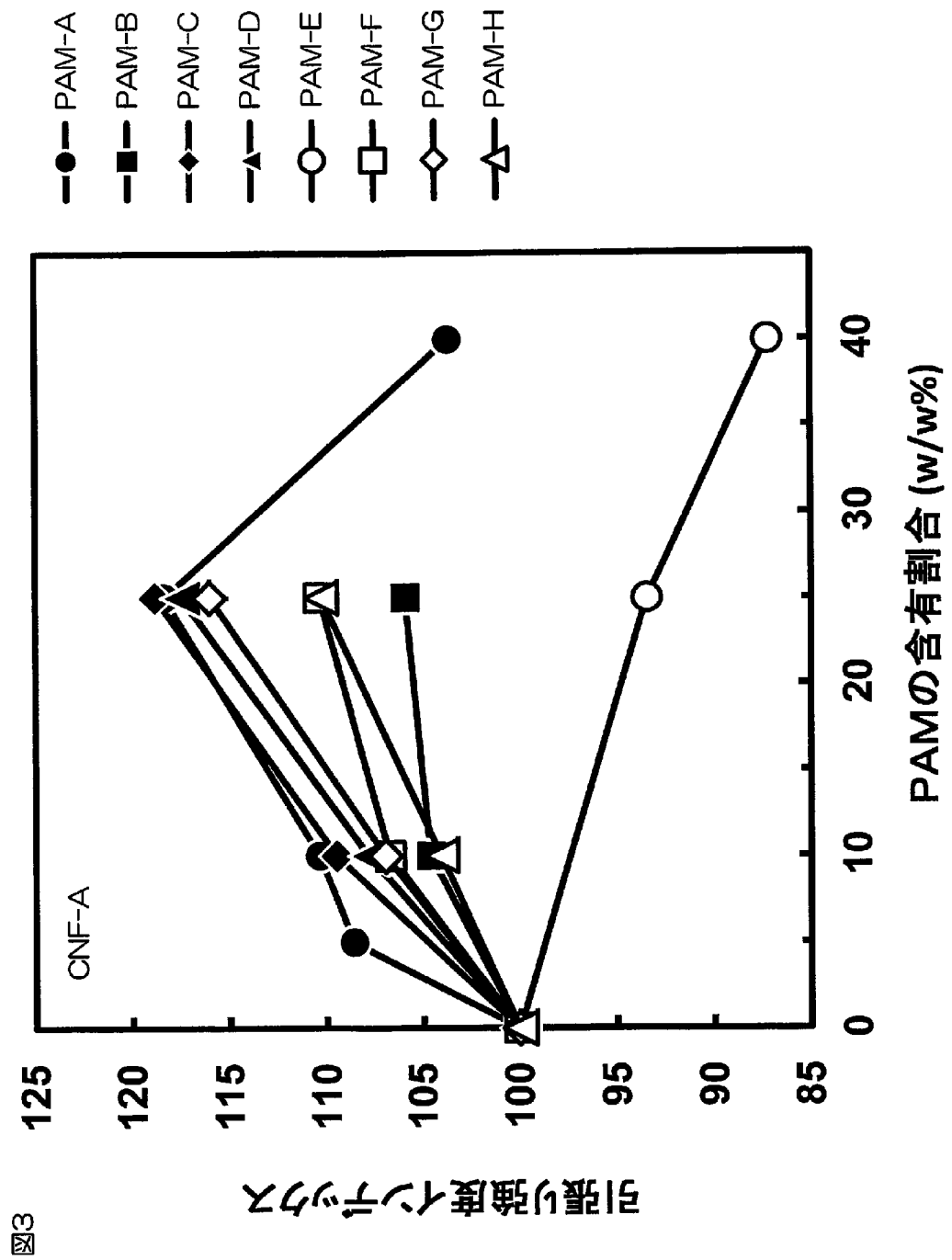
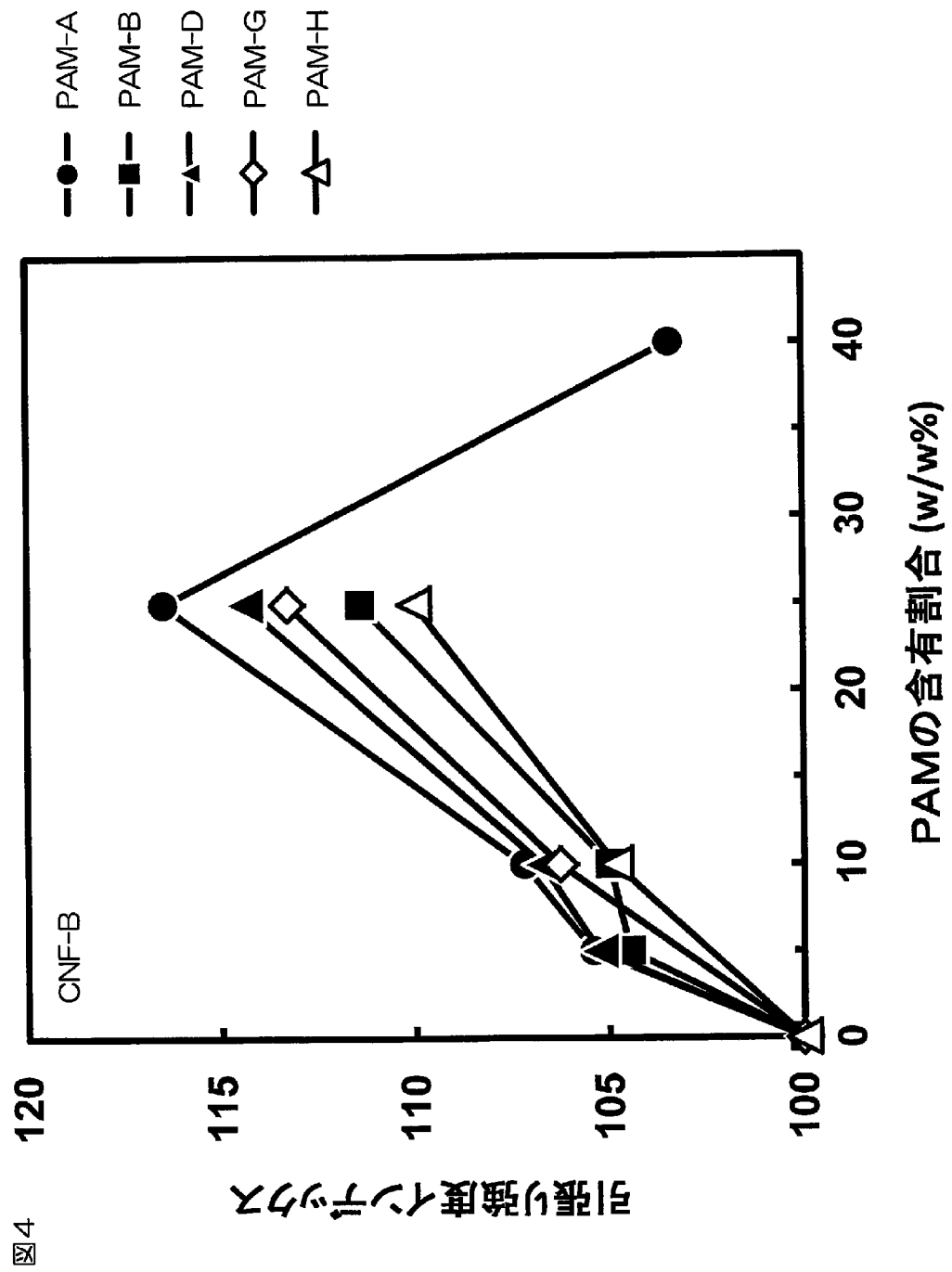


図2

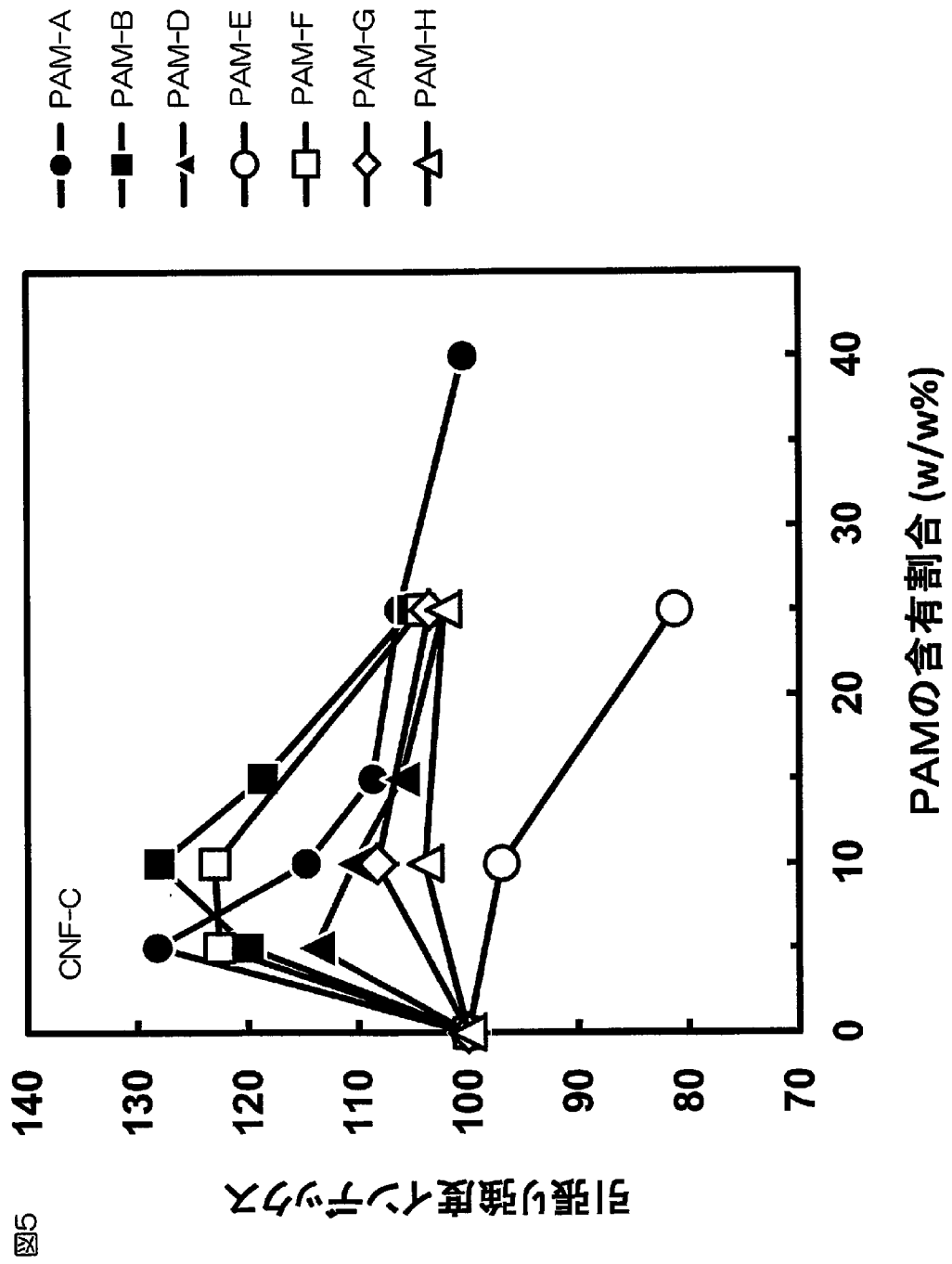
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L1/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L33/26(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)

C08L1/02, C08J5/18, C08L33/26

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-214943 A (Harima Chemicals, Inc.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2009-191197 A (Bridgestone Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; examples (Family: none)	1-4
X	JP 2012-162814 A (Oji Paper Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; comparative examples 3 to 5 (Family: none)	1-3, 5

☒ 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
11 June, 2014 (11.06.14)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-303361 A (Seiko PMC Corp.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; example 4 (Family: none)	1-3, 5
E, X	JP 2014-095008 A (Kao Corp.), 22 May 2014 (22.05.2014), claims; examples (Family: none)	1-5
P, X	Takanori KURIHARA et al., "Polyacrylamide to Cellulose-kei Sozai tono Shinki Fukugo Zairyo ni Kansuru Kenkyu", Kami Pulp Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu, 2013, 80, pages 84 to 87	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L1/02(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L33/26(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. C08L1/02, C08J5/18, C08L33/26

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

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
X	JP 2012-214943 A（ハリマ化成株式会社）2012. 11. 08, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1 - 5
X	JP 2009-191197 A（株式会社ブリヂストン）2009. 08. 27, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1 - 4

☒ 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 1 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

安田 周史

4 J

3 4 4 5

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

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
X	JP 2012-162814 A (王子製紙株式会社) 2012. 08. 30, 特許請求の範囲、比較例 3 - 5 (ファミリーなし)	1 - 3, 5
X	JP 2008-303361 A (星光PMC株式会社) 2008. 12. 18, 特許請求の範囲、実施例 4 (ファミリーなし)	1 - 3, 5
E, X	JP 2014-095008 A (花王株式会社) 2014. 05. 22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 5
P, X	栗原 隆紀 et al., ポリアクリルアミドとセルロース系素材との新規複合材料に関する 研究, 紙パルプ研究発表会講演要旨集, 2013, 80, p. 84-87	1 - 5