

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年1月24日 (24.01.2008)

PCT

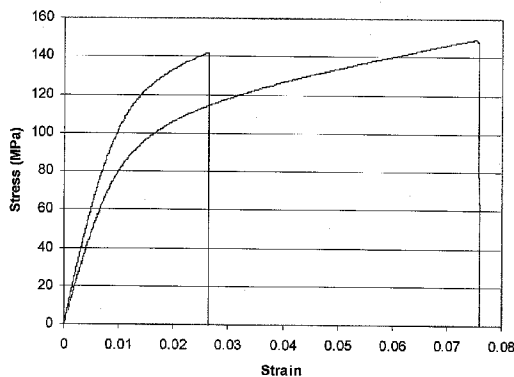
(10) 国際公開番号  
WO 2008/010464 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08B 1/00* (2006.01)      *D21H 11/20* (2006.01)  
*D06M 11/00* (2006.01)      *D06M 101/04* (2006.01)  
*D06M 11/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064005
- (22) 国際出願日: 2007年7月13日 (13.07.2007)
- (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2006-197513    2006年7月19日 (19.07.2006)    JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立  
 大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP];  
 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1  
 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 浩之 (YANO,  
 Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国  
 立大学法人京都大学生存圏研究所内 Kyoto (JP). ナ  
 カガイトアントニオノリオ (NAKAGAITO, Antonio  
 Norio) [BR/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国  
 立大学法人京都大学生存圏研究所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒  
 5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北  
 浜 T N Kビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,  
 BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

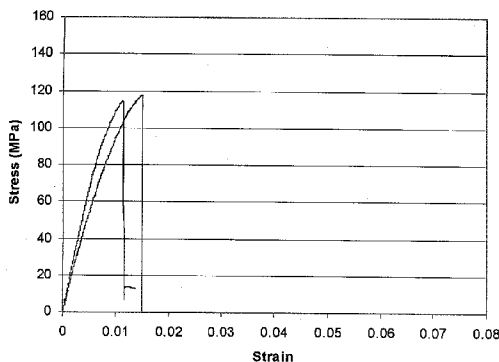
[ 続葉有 ]

(54) Title: MICROFIBRILLATED CELLULOSE HAVING CELLULOSE TYPE-II CRYSTALLINE STRUCTURE, AND MOLDED ARTICLE CONTAINING THE MICROFIBRILLATED CELLULOSE

(54) 発明の名称: セルロースII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロース及び該マイクロフィブリル化セルロースを含有する成形体



(57) Abstract: Although a microfibrillated cellulose has been conventionally added to a resin molded article for the purpose of improving the properties of a resin such as strength, it is only possible to achieve the same level of strength as that of the resin itself. The object is to provide a resin molded article having a higher strength. A molded article can be produced by blending a resin with a microfibrillated cellulose having a type-II crystalline structure produced by treating a microfibrillated cellulose with an alkali solution. The molded article can be largely increased in tensile strength or flexural strength, tensile strain at break or flexural strain at break, and fracture toughness (work-of-fracture) compared to a molded article produced with a resin containing a conventional microfibrillated cellulose.



(57) 要約: 樹脂の強度等の特性の向上を目的としてマイクロフィブリル化セルロースが樹脂成形体に配合されていたが、樹脂本来の強度と同程度の強度しか得られていなかった。このため、本発明はより強度の高い樹脂成形体の提供を課題とする。マイクロフィブリル化セルロースをアルカリ溶液処理して得られるII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースを樹脂に配合することによって、得られる成形体は、通常マイクロフィブリル化セルロースを配合した樹脂の成形体と比較して、引張強度又は曲げ強度、引張破壊ひずみ又は曲げ破壊ひずみ、及び破壊じん性（破壊までの仕事量）が大幅に増強される。



WO 2008/010464 A1



SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

セルロースII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロース及び該マイクロフィブリル化セルロースを含有する成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、セルロースII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロース、該マイクロフィブリル化セルロースを含有する成形体、該マイクロフィブリル化セルロース及び成形体の製造方法、並びにマイクロフィブリル化セルロース及び成形体の強度を増強する方法に関する。

### 背景技術

[0002] すべての植物の細胞壁は、セルロースマイクロフィブリルと呼ばれる幅約4nmの高強度ナノファイバーが基本骨格となっている。マイクロフィブリル化セルロースはパルプなどの植物繊維をセルロースマイクロフィブリルのレベルにまで解繊して得られる、伸びきり鎖結晶からなるナノファイバーである。また、バクテリア(主として酢酸菌)由来のマイクロフィブリル化セルロースも知られており、これを利用した食品としてナタデココがよく知られている。マイクロフィブリル化セルロースは軽くて強い特性を有することが知られており、これを樹脂に配合することによって樹脂の強度等の物性を向上させることが試みられている(例えば、特許文献1参照)。

[0003] マイクロフィブリル化セルロースにフェノール樹脂等の樹脂を添加する方法が行われているが、破壊ひずみが小さくなって脆性が大きくなり、場合によっては樹脂の強度が低下することもあり、強度及び破壊ひずみ等の向上が要望されていた。

[0004] 一方、セルロースは、その結晶構造により、I型、II型、III型、IV型が知られている。天然由来のセルロース(例えば木綿)はI型であり、マイクロフィブリル化セルロースもI型である。I型セルロースを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することによって、結晶構造が変化しII型セルロースになることが知られている。

特許文献1:特表平9-509694号公報

### 発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、強度(引張強度、曲げ強度、破壊ひずみ、破壊じん性(破壊までの仕事量))が増強されたマイクロフィブリル化セルロース及びマイクロフィブリル化セルロースを含有する成形体の提供を目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者はマイクロフィブリル化セルロースをアルカリ溶液に浸漬処理したところ、マイクロフィブリル化セルロースの結晶構造がII型に変化し、そのII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースから作製したシートの引張強度、引張破壊ひずみ及び破壊じん性(破壊までの仕事量)が大幅に増強され、その増強の程度が他のセルロース繊維を配合した成形体における増強の程度よりも格段に大きいことを見出し、本発明を完成させた。なお、上記したように、アルカリ溶液処理したマイクロフィブリル化セルロースを配合した成形体の機械的特性の向上が確認できたことから、アルカリ溶液処理によってマイクロフィブリル化セルロース自身も成形体と同様に機械的特性が向上されていると考えられた。

[0007] すなわち、本発明は下記のマイクロフィブリル化セルロース、該マイクロフィブリル化セルロースを含有する成形体、該マイクロフィブリル化セルロース及び成形体の製造方法、及びマイクロフィブリル化セルロース及び成形体の強度増強方法にかかるものである。

項1. セルロースII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロース。

項2. 項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを1～100重量%及び樹脂を0～99重量%含有する成形体。

項3. マイクロフィブリル化セルロースをアルカリ溶液処理することを特徴とする項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースの製造方法。

項4. アルカリ溶液処理がアルカリ水溶液にマイクロフィブリル化セルロースを浸漬する処理である項3に記載の製造方法。

項5. 植物セルロース繊維を含有する材料からマイクロフィブリル化セルロースを製造する方法であって、該材料をアルカリ溶液処理することを特徴とする項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを製造する方法。

項6. アルカリ溶液処理がアルカリ水溶液に前記材料を浸漬する処理である項5に記載の製造方法。

項7. 項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを1～100重量%及び樹脂を0～99重量%配合及び成形することを特徴とする項2に記載の成形体の製造方法。

項8. マイクロフィブリル化セルロースをアルカリ溶液処理することを特徴とするマイクロフィブリル化セルロースの強度増強方法。

項9. アルカリ溶液処理がアルカリ水溶液にマイクロフィブリル化セルロースを浸漬する処理である項8に記載の強度増強方法。

項10. マイクロフィブリル化セルロースとして項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを使用することを特徴とする、マイクロフィブリル化セルロースを1～100重量%及び樹脂を0～99重量%含有する成形体の強度増強方法。

[0008] 本発明のマイクロフィブリル化セルロースはその結晶構造の主体がII型であり一部であれば他の結晶構造を有しうる。好ましいマイクロフィブリル化セルロースはII型結晶構造の占める割合が10～100%、より好ましくは30～100%、よりいっそう好ましくは50～100%、最も好ましくは70～100%である。

[0009] なお、II型結晶構造とは結晶系が単斜晶系でX線回折から明らかにした結晶単位胞のサイズが $a:0.908(\text{nm}), b:0.817(\text{nm}), \gamma:117.1(^{\circ})$ な結晶構造である。また、I型結晶構造は結晶系が単斜晶系でX線回折から明らかにした結晶単位胞のサイズが $a:0.793(\text{nm}), b:0.803(\text{nm}), \gamma:97.2(^{\circ})$ な結晶構造である。マイクロフィブリル化セルロースの結晶構造はX線回折、ラマン分析、固体NMR分析等によって確認することができる。

[0010] 本発明のマイクロフィブリル化セルロースの繊維径は平均値が4nm～400nmであることが好ましく、4nm～200nmであることがより好ましく、4nm～100nmであることがより一層好ましい。また、その繊維長は平均値が50nm～50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、100nm～10 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0011] 本発明の成形体は、II型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースを1～100重量%及び樹脂を0～99重量%含有する。一般的なマイクロフィブリル化セルロースは樹脂を併用しなくても成形できることが知られており、本発明のII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロース(以下、II型マイクロフィブリル化セルロース称することがある)も樹脂を併用しなくても成形体とすることができる。しかし、一般には樹脂を併用することにより成形加工が容易になり、また成形体の特性等を変化させられるので必要

に応じて樹脂を併用した成形体とすることができる。成形体におけるII型マイクロフィブリル化セルロースの含有量は1～100重量%、好ましくは3～100重量%、より好ましくは5～100重量%、より一層好ましくは10～100重量%である。

成形体における樹脂の含有量は0～99重量%、好ましくは0～98重量%、より好ましくは0～97重量%、より一層好ましくは0～95重量%である。

[0012] 樹脂は特に限定されないが、例えばポリ乳酸、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、フッ素樹脂、ポリアミド、アセタール樹脂、ポリカーボネート、繊維素プラスチック、ポリグリコール酸、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、ポリヒドロキシバリ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、ポリエチレングリコール等のポリエーテル、ポリグルタミン酸、ポリリジン等のポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン、ケイ素樹脂、ポリイミド等の熱可塑性樹脂などを使用でき、一種単独又は二種以上組み合わせて使用できるがこれらに限定されない。好ましくは、ポリ乳酸等の生分解性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂である。

[0013] 生分解性樹脂の例としては、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、 $\epsilon$ -カプロラクトン、N-メチルピロリドン、炭酸トリメチレン、パラジオキサノン、1,5-ジオキセパン-2-オン、水酸化酪酸、水酸化吉草酸などのホモポリマー、コポリマー又はこれらポリマーの混合物が挙げられ、一種単独又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましい生分解性樹脂は、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンであり、より好ましいのはポリ乳酸である。

[0014] 本発明の成形体にはII型マイクロフィブリル化セルロース、樹脂に他の添加成分を配合することもできる。例えば、でんぷん類、アルギン酸等の多糖類、ゼラチン、ニカワ、カゼイン等の天然たんぱく質、セラミックス、金属粉末等の無機化合物、着色剤、香料、顔料、流動調整剤、レベリング剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、紫外線分散剤、分散剤、消臭剤を使用できるがこれらに限定されない。

[0015] 本発明の成形体は引張強度又は曲げ強度、引張破壊ひずみ又は曲げ破壊ひず

み、及び破壊じん性において優れたものであり、例えば、後述の試験例では、II型マイクロフィブリル化セルロースをI型マイクロフィブリル化セルロースに置き換えた成形体と比較して、引張破壊ひずみが約3倍高かった。

[0016] 本発明のII型マイクロフィブリル化セルロースはマイクロフィブリル化セルロースをアルカリ溶液処理することによって製造することが可能であり、また、植物セルロース繊維を含有する材料をアルカリ溶液処理し、アルカリ溶液処理によりII型結晶構造に変化したセルロース材料を公知のマイクロフィブリル化セルロースの製造方法と同様な方法で微細化することによっても製造することが可能である。本明細書では便宜上、前者をマイクロフィブリル化セルロースの製造方法1、後者をマイクロフィブリル化セルロースの製造方法2と称することがある。

[0017] マイクロフィブリル化セルロースの製造方法1において、被処理物であるマイクロフィブリル化セルロースの製造方法は公知であり、一般的には、セルロースをリファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕ないし叩解することによって解繊又は微細化して製造されるが、特開2005-42283号公報に記載の方法等の公知の方法で製造することもできる。また、微生物(例えば酢酸菌(アセトバクター))を利用して製造することもできる。さらに、市販品を利用することも可能である。セルロースは、植物(例えば木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農業残廃物、布、パルプ、再生パルプ、古紙)、動物(例えばホヤ類)、藻類、微生物(例えば酢酸菌(アセトバクター))等を起源とするものが知られているが、本発明ではそのいずれも使用できる。好ましくは植物、微生物由来のセルロース繊維であり、より好ましくは植物由来のセルロース繊維である。

[0018] 非処理物であるマイクロフィブリル化セルロースの繊維径は平均値が4nm~400nmであることが好ましく、4nm~200nmであることがより好ましく、4nm~100nmであることがより一層好ましい。また、その繊維長は平均値が50nm~50 $\mu$ mであることが好ましく、100nm~10 $\mu$ mであることがより好ましい。

[0019] マイクロフィブリル化セルロースの製造方法1におけるアルカリ溶液処理は、マイクロフィブリル化セルロース(被処理物)にアルカリ溶液を接触させることにより行われる。接触の方法は特に制限されないが、被処理物をアルカリ溶液に浸漬する方法、被処理

物にアルカリ溶液を噴霧する方法、被処理物にアルカリ溶液を滴下する方法、被処理物にアルカリ溶液を流しかける方法などが例示される。好ましいアルカリ溶液処理の方法は、被処理物をアルカリ溶液に浸漬する方法である。

- [0020] アルカリ溶液処理においてアルカリ溶液としては、水酸化アルカリ水溶液、アンモニア水等を使用することができる。好ましくは水酸化アルカリ水溶液、アンモニア水であり、より好ましくは水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水であり、より一層好ましくは水酸化ナトリウム水溶液である。アルカリ溶液の濃度は特に制限されるものではなく、通常5～40重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～25重量%、より一層好ましくは15～25重量%である。
- [0021] アルカリ溶液処理の温度は通常0～150℃、好ましくは15～100℃、より好ましくは15～60℃である。また、アルカリ溶液処理の時間は通常1秒～24時間好ましくは1分～18時間、より好ましくは1～16時間である。また、アルカリ溶液処理は加圧条件下で行うこともできる。
- [0022] アルカリ溶液処理後は必要に応じて水等で洗浄、乾燥等の工程を経てセルロースI型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースを得る。
- [0023] 本発明のマイクロフィブリル化セルロースの製造方法2は、植物セルロース繊維を含有する材料をアルカリ溶液処理し、アルカリ溶液処理によりII型結晶構造に変化したセルロース材料を公知のマイクロフィブリル化セルロースの製造方法と同様な方法で解繊又は微細化することによって製造するものである。植物セルロース繊維を含有する材料としては、例えば木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、布、パルプ、再生パルプ、古紙が例示できるが、これらに限定されず、マイクロフィブリル化セルロースの製造に利用されている植物セルロース繊維を含有するものを使用できる。また、これらの材料は必要に応じてリファイナー等により、アルカリ溶液処理を効率よく行える形状(例えば、粉体、繊維状、シート状等)とすることができる。これらの材料は、リグニンなどの細胞壁マトリックス成分が含まれる場合は、その一部またはすべてを除去するなどして、セルロース結晶がアルカリで十分膨潤する状態に調整した後、製造方法1において説明したと同じアルカリ溶液処理に供される。
- [0024] アルカリ溶液処理された材料は、マイクロフィブリル化セルロースの製造に使用される



公知の解繊又は微細化技術、一般的には高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕ないし叩解することによって本発明のマイクロフィブリル化セルロースとされるが、特開2005-42283号公報に記載の方法等の特殊な公知の方法を応用して製造することもできる。

[0025] 本発明の成形体の製造方法は、マイクロフィブリル化セルロースを成形又は必要に応じて樹脂を0～99重量%配合して成形して成形体を製造する方法において、マイクロフィブリル化セルロースとして本発明のマイクロフィブリル化セルロースを使用する点に特徴がある。成形の方法は、一般的なマイクロフィブリル化セルロースを成形する方法、マイクロフィブリル化セルロースを含有する樹脂を成形する方法を適用することができる。

[0026] 本発明のマイクロフィブリル化セルロースの強度増強方法は、アルカリ溶液処理により、マイクロフィブリル化セルロースの引張強度又は曲げ強度、引張破壊ひずみ又は曲げ破壊ひずみ、及び破壊じん性(破壊までの仕事量)を増強するものである。前述のように、II型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースから作製したシートの引張強度、引張破壊ひずみ及び破壊じん性が、通常マイクロフィブリル化セルロースのそれら物性と比較して、大幅に増強されたことから、アルカリ溶液処理によってマイクロフィブリル化セルロース自身も成形体と同様に強度特性が向上されていると考えられる。本発明の強度増強方法におけるアルカリ溶液処理は、本発明のマイクロフィブリル化セルロースの製造方法におけるアルカリ溶液処理と同様とすることができる。すなわち、本発明の強度増強方法におけるアルカリ溶液処理条件は上記の本発明の製造方法1におけるアルカリ溶液処理条件を採用することができる。

[0027] 本発明の成形体の強度増強方法は、本発明の成形体の製造方法と同じく、マイクロフィブリル化セルロースを成形又は必要に応じて樹脂を0～99重量%配合して成形するにあたって、マイクロフィブリル化セルロースとして本発明のマイクロフィブリル化セルロースを使用する点に特徴がある。成形の方法は、一般的なマイクロフィブリル化セルロースを成形する方法、マイクロフィブリル化セルロースを含有する樹脂を成形する方法を適用することができる。本発明の成形体の強度増強方法では、一般的なマイクロフィブリル化セルロースを使用して得られる成形体と比較して、引張強度又は曲げ強度、引張破壊ひずみ又は曲げ破壊ひずみ、及び破壊じん性が増強される。特に破壊ひずみ

及び破壊じん性の増強の程度は、後述の試験例に示すように、パルプを含有する成形体におけるパルプのアルカリ処理の有無による破壊ひずみ及び破壊じん性の増強と比較して顕著に大きいものであった。

[0028] 本発明のマイクロフィブリル化セルロース、本発明の製造方法又は強度増強方法により得られるマイクロフィブリル化セルロースは、成形体の材料として非常に有用である。なぜなら、本発明のマイクロフィブリル化セルロースの成形体及び該マイクロフィブリル化セルロースを含有する樹脂成形体は、一般的なマイクロフィブリル化セルロースの成形体及び該マイクロフィブリル化セルロースを含有する樹脂成形体と比較して強度特性が非常に優れているからである。したがって、従来マイクロフィブリル化セルロース成形体及びマイクロフィブリル化セルロース含有樹脂成形体が使用されていた分野に加え、従来のマイクロフィブリル化セルロース成形体及びマイクロフィブリル化セルロース含有樹脂成形体よりも耐衝撃性が要求される分野にも使用できる。例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等；携帯電話等の移動通信機器等の筐体、構造材、内部部品等；携帯音楽再生機器、映像再生機器、印刷機器、複写機器、スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品等；建築材；文具等の事務機器等として使用できる。

### 発明の効果

[0029] 本発明では強度、例えば引張強度、曲げ強度、引張破壊ひずみ、曲げ破壊ひずみ、破壊じん性が大きく増強されたマイクロフィブリル化セルロース及び該マイクロフィブリル化セルロースを含有する成形体を提供することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明を実施例等により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 実施例

[0031] 試験例：

マイクロフィブリル化セルロース(以下、MFCと称することがある)、アルカリ溶液処理マイクロフィブリル化セルロース、パルプ、アルカリ溶液処理パルプをシート状に成形し、

各々、フェノール樹脂を混合し、引張強度試験、曲げ強度試験、X線回析を行った。結果を図1(引張強度試験)、図2(曲げ強度試験)及び図3(X線回析)に示した。

[0032] <試料>

- ・MFC:「セリッシュ」(KY100G、ダイセル化学工業製)
- ・パルプ:NBKP(漂白済み針葉樹クラフトパルプ、大昭和製紙製)
- ・フェノール樹脂:レゾールタイプ(PL2340、数平均分子量3300、群栄化学工業社製)

[0033] <シートの作成>

固形分0.2重量%のパルプ懸濁水をよく攪拌し、吸引濾過することによってフィルター上に製膜し、濾紙を取り除いた。厚さ約0.2mmのシートを作った後、そのシートが水分量約40%になるまで脱水し、70°Cで24時間乾燥させた。同様にして、固形分0.2重量%のMFCの懸濁水からシートを作成した。

[0034] <アルカリ溶液処理>

MFCシート及びパルプシートを、各々、20%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に常温で12時間浸漬した後、流水中で水洗してアルカリを除去した。なお、対照とするシートにはこのアルカリ処理は行わなかった。

[0035] <引張試験用サンプルの作成>

4種のシート(非アルカリ溶液処理MFCシート、アルカリ溶液処理MFCシート、非アルカリ溶液処理パルプシート及びアルカリ溶液処理パルプシート)を引張試験に供するため成形した。

MFCシートを4重に重ね合わせた後、フェノール樹脂を10重量%溶解したメタノール溶液に20°Cで浸漬した。なお、最終の成形体におけるフェノール樹脂含有量をなるべく均等にするため、パルプシートの場合はフェノール樹脂を溶解したメタノール溶液の濃度は5%とした。その後、メタノールを除去して、金型内で、100MPa、160°C、30分間ホットプレス成形した。得られた成形体は、大きさが50mm×40mm×0.3mm、密度が、1.42g/cm<sup>3</sup>であった。また、非アルカリ溶液処理MFC成形体、アルカリ溶液処理MFC成形体、非アルカリ溶液処理パルプ成形体及びアルカリ溶液処理パルプ成形体におけるフェノール樹脂の含有量は、各々、19.3重量%、18

. 5重量%、18. 9重量%及び16. 0重量%であった。

[0036] <曲げ試験用サンプルの作成>

4種のシート(非アルカリ溶液処理MFCシート、アルカリ溶液処理MFCシート、非アルカリ溶液処理パルプシート及びアルカリ溶液処理パルプシート)を曲げ試験に供するために成形した。

MFCシートを15重に重ね合わせた後、フェノール樹脂を10重量%溶解したメタノール溶液に20℃で浸漬した。なお、最終の成形体におけるフェノール樹脂含有量をなるべく均等にするため、パルプシートの場合はフェノール樹脂を溶解したメタノール溶液の濃度は5%とした。その後、メタノールを除去して、金型内で、100MPa、160℃、30分間ホットプレス成形した。得られた成形体は、大きさが50mm×40mm×1mm、密度が、1. 42g/cm<sup>3</sup>であった。また、非アルカリ溶液処理MFC成形体、アルカリ溶液処理MFC成形体、非アルカリ溶液処理パルプ成形体及びアルカリ溶液処理パルプ成形体におけるフェノール樹脂の含有量は、各々、13. 6重量%、18. 5重量%、18. 9重量%及び19. 3重量%であった。

[0037] <引張強度試験>

引張試験用サンプルを30mm×4mm×0. 3mmの大きさに切断し、長さ方向の両端をチャック(チャック間の距離は20mm)で挟み、1mm/分の変形速度で引っ張った。結果を図1に示す。

[0038] <曲げ強度試験>

曲げ強度用サンプルを40mm×7mm×1mmの大きさに切断し、長さ方向の両端を2点で支持し(スパン30mm)、5mm/分の変形速度で中央に集中加重を加えた(3点支持中央集中荷重方式)。結果を図2に示す。

[0039] <X線回析>

上記のシートの作成方法と同様にして、厚さ0. 1mmの非アルカリ溶液処理MFCシート及びアルカリ溶液処理MFCシート(25mm×25mm×0. 1mm)を作成しX線回析に供した。結果を図3に示す。

[0040] 引張強度試験(図1)では、MFCは20%濃度のアルカリ溶液処理(NaOH水溶液浸せき12時間)の有無で、破壊ひずみが約0. 025(非アルカリ溶液処理MFC)から

約0.075(アルカリ溶液処理MFC)へと、約3倍も増大した(図1上段)。これに対して、パルプは、アルカリ処理で破壊ひずみは増大したが、それは約0.01(非アルカリ溶液処理パルプ)が約0.014(アルカリ溶液処理パルプ)になった程度であった(図1下段)。したがって、アルカリ処理によって得られるセルロース繊維含有成形体の引張破壊ひずみ増強効果(破壊じん性(破壊までの仕事量)増強効果)は、MFCの方が、パルプよりもはるかに大きいものであった。

[0041] 曲げ強度試験(図2)では、パルプでは、曲げによる破壊ひずみは、アルカリ処理により、約0.032(非アルカリ溶液処理パルプ)から約0.04(アルカリ溶液処理パルプ)に増大し、アルカリ処理による効果は約1.25倍であり、約25%の向上であった(図2下段)。これに対して、MFCでは、約0.032(非アルカリ溶液処理MFC)から少なくとも0.11(アルカリ溶液処理MFC)に増大した(なお、アルカリ溶液処理MFCの試験では、大きくたわんで破断しなかったため、試験を途中でストップした。)(図2上段)。したがって、アルカリ処理によって得られるセルロース繊維含有成形体の曲げ破壊ひずみ増強効果(破壊じん性(破壊までの仕事量)増強効果)は、MFCの方が、パルプよりもはるかに大きいものであった。

[0042] MFCシートのX線の回折(図3)では、回折角約 $22.5^{\circ}$ に見られるセルロースI(図3b)の特徴的なピークが消失し、セルロースII(図3a)に特有のピークが回折角約 $20^{\circ}$ に現れている。したがって、アルカリ処理によって、セルロースの結晶形態がセルロースIからセルロースIIに変化したことが明らかである。また、同様の結晶構造変化はパルプシートにおいても認められた。

#### 産業上の利用可能性

[0043] 本発明は従来マイクロフィブリル化セルロースが利用されていた分野だけでなく、より強度の求められる分野にも利用可能である。

#### 図面の簡単な説明

[0044] [図1]試験例の引張強度試験の結果を表すグラフであり、上段はMFCサンプル、下段はパルプサンプルの結果を表す。また、縦軸は応力(MPa)、横軸はひずみである。

[図2]試験例の曲げ強度試験の結果を表すグラフであり、上段はMFCサンプル、下

段はパルプサンプルの結果を表す。また、縦軸は応力 (MPa)、横軸はひずみである

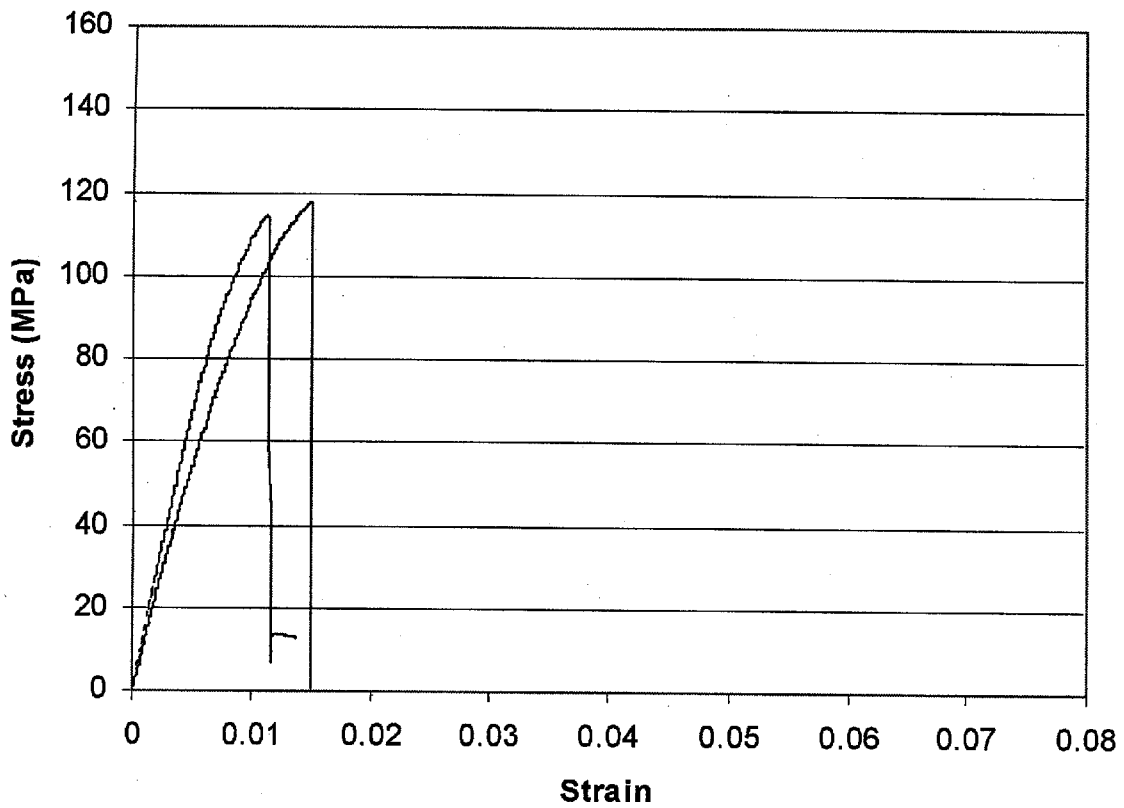
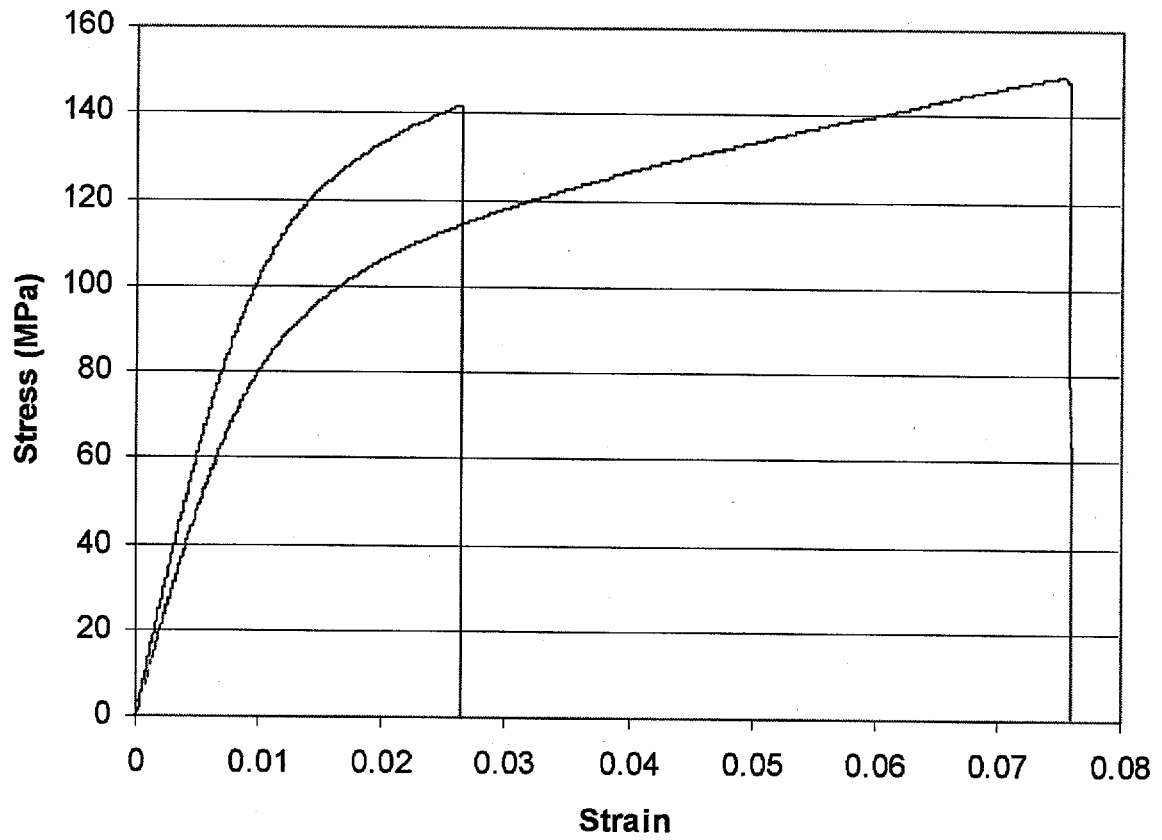
。

[図3]試験例におけるX線回析の結果を表すグラフである。aはアルカリ処理サンプルのチャート、bは非アルカリ処理サンプルのチャートを示す。縦軸は強度、横軸は回析角である。

## 請求の範囲

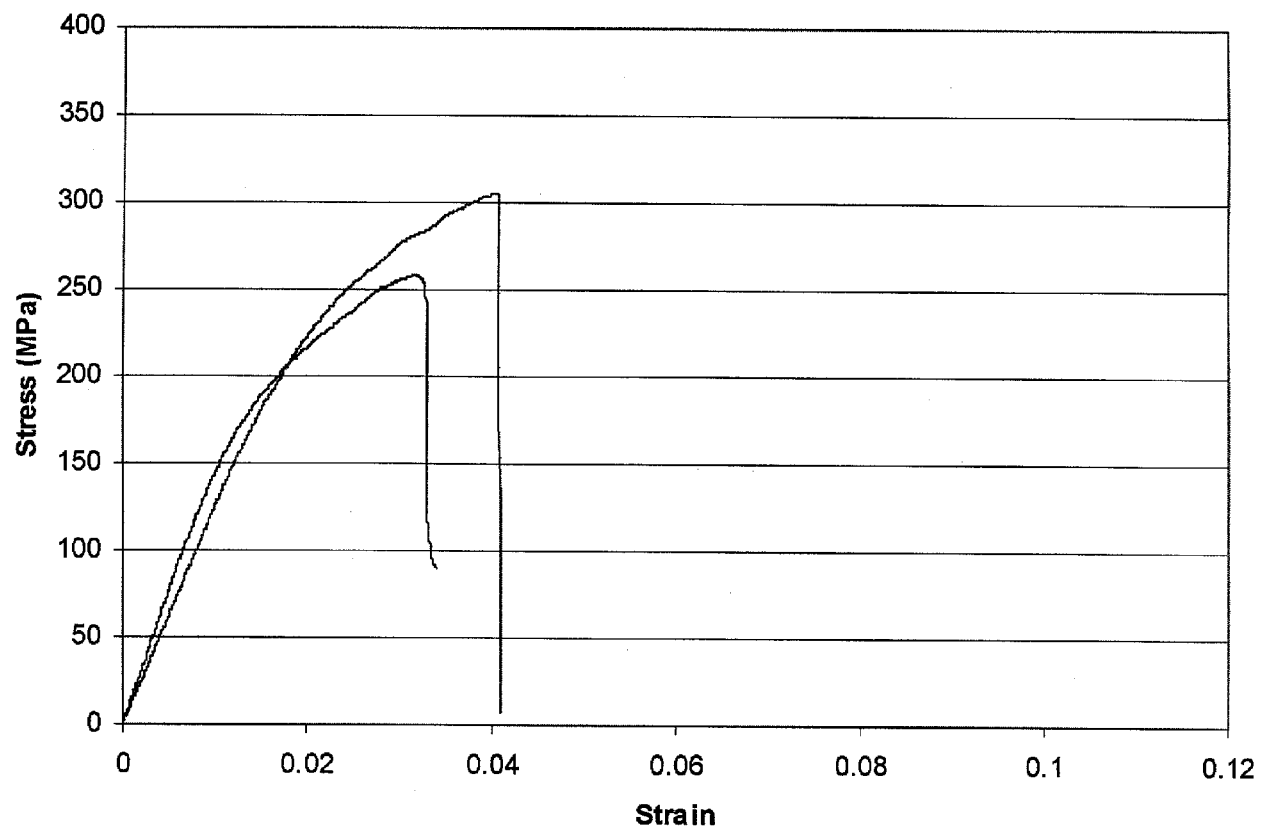
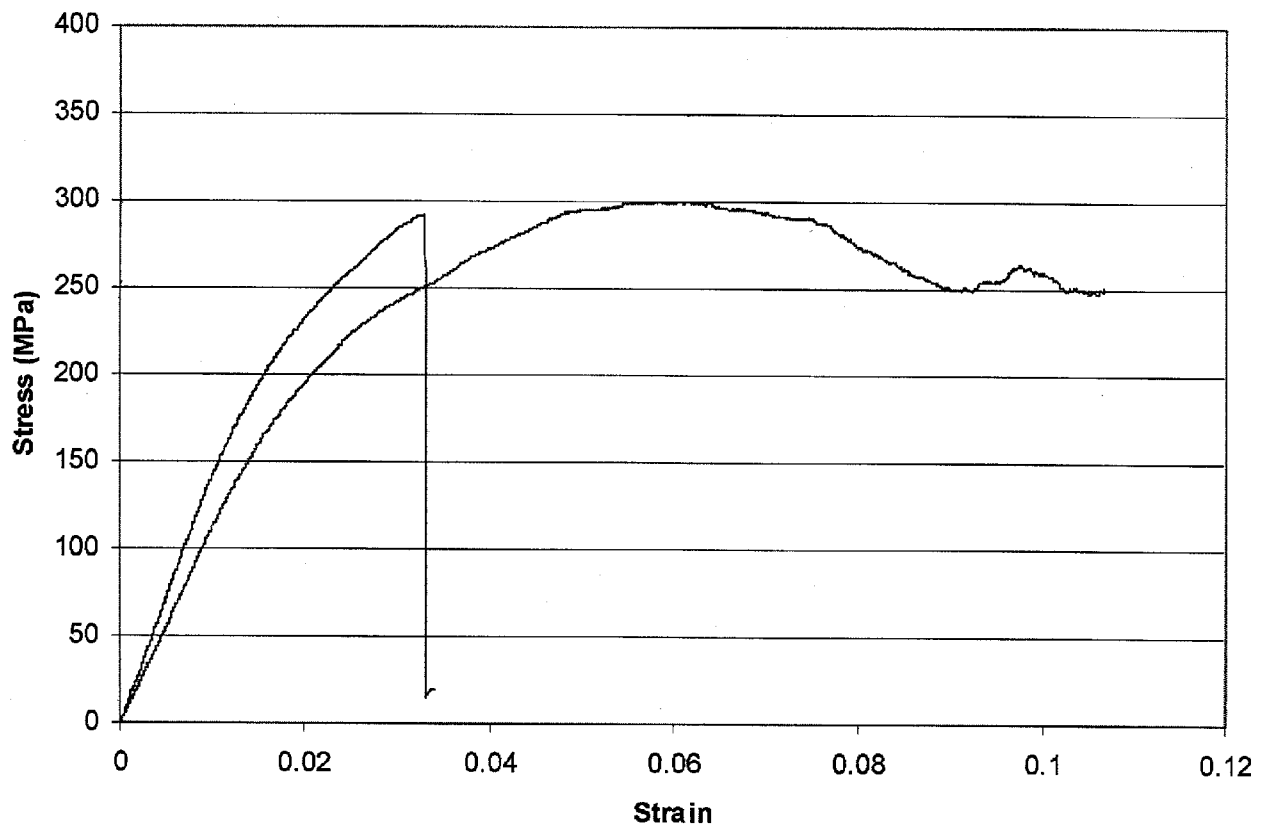
- [1] セルロースII型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロース。
- [2] 請求項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを1～100重量%及び樹脂を0～99重量%含有する成形体。
- [3] マイクロフィブリル化セルロースをアルカリ溶液処理することを特徴とする請求項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースの製造方法。
- [4] アルカリ溶液処理がアルカリ水溶液にマイクロフィブリル化セルロースを浸漬する処理である請求項3に記載の製造方法。
- [5] 植物セルロース繊維を含有する材料からマイクロフィブリル化セルロースを製造する方法であって、該材料をアルカリ溶液処理することを特徴とする請求項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを製造する方法。
- [6] アルカリ溶液処理がアルカリ水溶液に前記材料を浸漬する処理である請求項5に記載の製造方法。
- [7] 請求項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを1～100重量%及び樹脂を0～99重量%配合及び成形することを特徴とする請求項2に記載の成形体の製造方法。
- [8] マイクロフィブリル化セルロースをアルカリ溶液処理することを特徴とするマイクロフィブリル化セルロースの強度増強方法。
- [9] アルカリ溶液処理がアルカリ水溶液にマイクロフィブリル化セルロースを浸漬する処理である請求項8に記載の強度増強方法。
- [10] マイクロフィブリル化セルロースとして請求項1に記載のマイクロフィブリル化セルロースを使用することを特徴とする、マイクロフィブリル化セルロースを1～100重量%及び樹脂を0～99重量%含有する成形体の強度増強方法。

[図1]

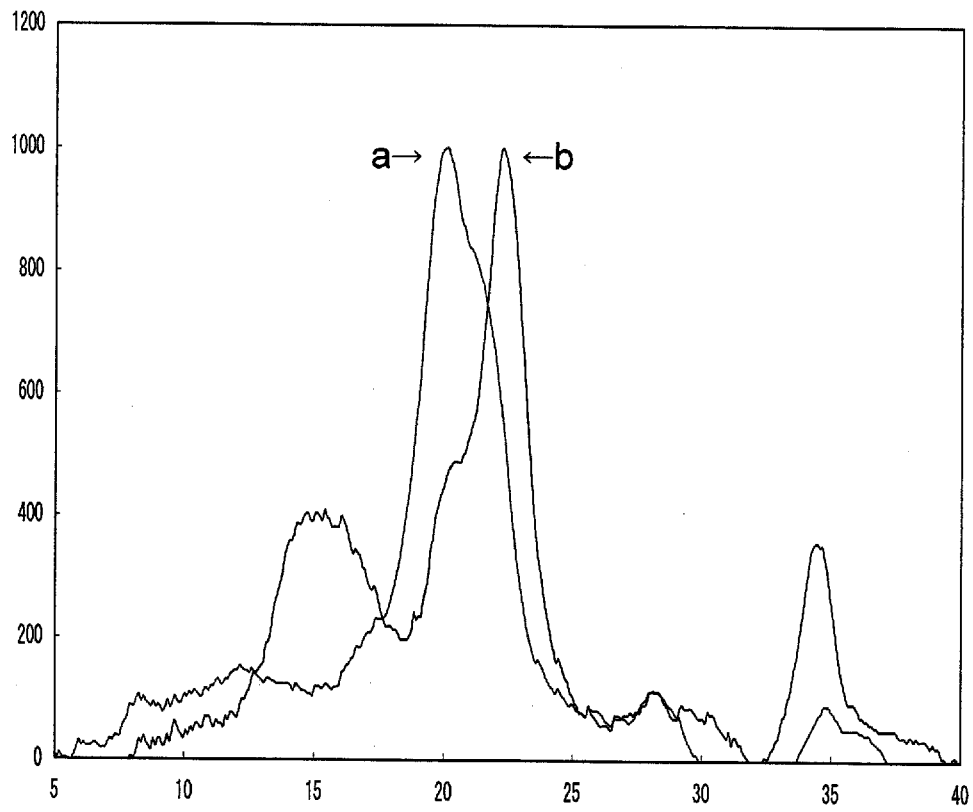




[図2]



[図3]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064005

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 10-251301 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Full text (Family: none)	1-10
A	WO 2001/34655 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA), 17 May, 2001 (17.05.01), Full text & US 7108907 B1                      & EP 1245576 A1 & AU 7959100 A                        & CA 2384767 A	1-10
A	JP 2005-68140 A (Nippon Paper Chemicals Co., Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-42283 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 17 February, 2005 (17.02.05), Full text & WO 2005/03450 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08B1/00(2006.01)i, D06M11/00(2006.01)i, D06M11/38(2006.01)i, D21H11/20(2006.01)i, D06M101/04(2006.01)n			
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 (IPC)) Int.Cl. C08B1/00-37/18, D06M11/00, D06M11/38, D21H11/20, D06M101/04			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
X	JP 9-124702 A (日清紡績株式会社) 1997.05.13, 特許請求の範囲, 段落【0005】, 【0025】, 【0068】 - 【0072】 ファミリーなし	1-10	
X	WO 1999/28350 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1999.06.10, 請求の範囲、明細書第14頁第7行-第18頁第10行 & US 6541627 B1 & EP 1036799 A1 & AU 1351399 A & CN 1281469 A & TW 455600 B	1-10	
X	JP 10-251301 A (日本製紙株式会社) 1998.09.22, 全文 ファミリーなし	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>			
* 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 14.08.2007		国際調査報告の発送日 28.08.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 菊地 則義	4 S   9 0 4 7
		電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

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 請求の範囲の番号
A	WO 2001/34655 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 2001.05.17, 全文 & US 7108907 B1 & EP 1245576 A1 & AU 7959100 A & CA 2384767 A	1-10
A	JP 2005-68140 A (日本製紙ケミカル株式会社) 2005.03.17, 全文 ファミリーなし	1-10
A	JP 2005-42283 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2005.02.17, 全文 & WO 2005/03450 A1	1-10