

## 第5章 植物系繊維強化材料に関する特許調査

## 第5章 植物系繊維強化材料に関する特許調査

### I. 調査目的

本調査ではセルロースナノファイバーと樹脂との複合化に関する特許状況を調査するに当たり、セルロースの概念を広く取り、主要3種類の樹脂との複合化技術に関して特許を選別、分類化する事により、バイオナノファイバーに関する先行技術を明確にし、かつ今後のプロジェクトの特許対応（出願、権利化判断）に供することを目的とする。

### II. 調査内容

#### 1. 調査手順

調査は以下の手順にて取り進めた。

- 1) 関連対象特許の検索
- 2) プロジェクトメンバーによる1次スクリーニングでの対象外特許の削除
- 3) 特許の請求項読み込みによる対象特許の選別と分類化

#### 2. 対象特許

セルロースはナノファイバーに限定せず、パルプ等広くセルロースに関するものを対象とし、また、複合化の対象樹脂としてポリプロピレン系、不飽和ポリエステル系およびゴム系に限定し、日本並びに主要国および北欧特許を対象とした。

検索の調査範囲ならびに検索式を以下に示す。

##### 1) 調査範囲

以下の(1)および(2)に関して、日本特許および主要国(PCT出願(WO)、米国(US)、欧州(EP)、イギリス(GB)、ドイツ(DE)、フランス(FR))および北欧特許(ノルウェー(NO)、スウェーデン(SE)、フィンランド(FI))について調査した。

(1) セルロース(草、木粉などを含む)樹脂との組成物または複合体に関するもの。

(2) パルプ用途であって、樹脂を含んだものの、製造法、組成に特徴を有するもの。

但し、(1)、(2)とも、「樹脂」は、ポリプロピレン系、不飽和ポリエステル系およびゴム系に限定している。

##### 2) 検索対象

###### 2-1. 日本特許検索

###### ①期間

- ・ Docupat (全文公報検索システム) 発行日: 1993年～2008年9月末
- ・ PATOLIS 出願日: 1988年～発行日1992年末

## ②検索式

No. 検索項目 検索条件

- 1 更新 FI C08C, C08F10, C08F110, C08F210, C08F253, C08F255, C08F267/06, C08F283/01 OR
- 2 更新 FI C08G63 OR
- 3 要約+請求項 不飽和 OR
- 4 要約+請求項 セルロース, 木片, 木質, 繊維, 木粉, 草木 OR
- 5 要約+請求項 高分子, ポリマ, 重合体, 樹脂 OR
- 6 更新 FI C08L7, C08L9, C08L11, C08L13, C08L15, C08L17, C08L19, C08L21, C08L23, C08L67/06, C08L67/07 OR
- 7 要約+請求項 木片, 木質, 木粉, 草木, 植物 OR
- 8 要約+請求項 繊維, 天然, 自然 OR
- 9 要約+請求項 セルロース OR
- 10 更新 FI C08L1, C08B1, C08B3, C08B5, C08B7, C08B9, C08B11, C08B13, C08B15, C08B16, C08B17, C08F251/02 OR
- 11 要約+請求項 ポリエステル, エステルポリマ, エステル重合体, エステル共重合体, エステル樹脂 OR
- 12 要約+請求項 ゴム, ガム, ポリプロペン, ポリプロピレン, プロピレンポリマ, プロピレン共重合, プロピレン重合, プロピレンポリマ OR
- 13 要約+請求項 エラストマ OR
- 14 要約+請求項 熱可塑, オレフィン, プロペン, プロピレン, エチレン性 OR
- 15 更新 FI C08L, C08K, C08J OR
- 16  $(1+2*3)*4*5+(1+2*3+6)*(7*8*5+5*9)+10*(1+2*3+(3*11+12+13*14)*15)$
- 17 更新 FI D21B, D21C, C08L1, C08B1, C08B3, C08B5, C08B7, C08B9, C08B11, C08B13, C08B15, C08B16, C08B17, C08F251/02 OR
- 18 要約+請求項 セルロース, 植物, 草, 材木, 藁 OR
- 19 要約+請求項 繊維, フィブリル, ウィスカ, ファイバ OR
- 20 要約+請求項 ゴム, エラストマ, ガム, ポリプロペン, ポリプロピレン, プロピレンポリマ, プロピレン共重合, プロピレン重合, プロピレンポリマ OR
- 21 要約+請求項 製造, 製法, 相溶, 改質, 表面処理, 砕, 微細, 微小, 修飾, 変性, 疎水, 撥水 OR
- 22  $17*(18+19)*(1+20)+18*19*21*1$
- 23 16+22

## 2-2. 外国特許検索

### ①期間

WPINDEX 公報発行日 (BASIC) : 1989 年から 2008 年 9 月末

尚、検索結果の出力では社内データベースを併用した。

## ②検索式

WFINDEX (STN)

L1 S (C08B OR C08F0251-02 OR C08L0001)/IPC

L2 S CELLULOS? OR GRASS? OR STRAW? OR WOOD OR PULP OR TURF

L3 S (C08C OR C08F0010 OR C08F0110 OR C08F0210 OR C08F0253 OR C08F0255 OR C08F0267-06 OR C08F0283-01 OR C08G0063 OR C08L0007 OR C08L0009 OR C08L0011 OR C08L0013 OR C08L0015 OR C08L0017 OR C08L0019 OR C08L0021 OR C08L0023 OR C08L0067)/IPC

L4 S GUM OR ELASTOMER# OR RUBBER# OR POLYPROPENE OR POLYPROPYLENE? OR (PROPENE OR PROPYLENE) (2W) (POLYMER# OR COPOLYMER?) OR POLYESTER?

L5 S (C08B OR C08F0251-02 OR C08L0001)/IPC

L6 S FIBRIL? OR FIBER? OR FIBRE? OR FIBROUS OR WHISKER? OR MICROFIBRIL? OR NANOFIBRIL? OR MICROFIBER? OR MICROFIBRE? OR NANOFIBER? OR NANOFIBRE? OR NANOFIBROUS OR MICROFIBROUS OR NANOWHISKER? OR MICROWHISKER? OR FILAMENT? OR NANOFILAMENT? OR MICROFILAMENT?

L7 S (C08? OR B32B OR D21B OR D21C)/IPC

L8 S ?CELLULOSE OR ?CELLULOSIC OR CELLULOS? OR GRASS? OR STRAW? OR WOOD OR PULP OR TURF

L9 S L8(S) (FIBER? OR FIBRE? OR FIBROUS OR WHISKER? OR FIBRIL? OR MICROFIBRIL? OR NANOFIBRIL? OR MICROFIBER? OR MICROFIBRE? OR NANOFIBER? OR NANOFIBRE? OR NANOFIBROUS OR MICROFIBROUS OR NANOWHISKER? OR MICROWHISKER? OR FILAMENT? OR NANOFILAMENT? OR MICROFILAMENT?)

L10 S L1 AND L2 AND L3 AND L4

L11 S L5 AND L4(L)L8 OR L2(L)L4 AND L3

L12 S L10-L11

L13 S L5 AND L6(L)L4 OR L7 AND L9(L)L4

L14 S L3 AND L9

L15 S L12-L14

L16 S L15 AND PY.B>1989 AND PD.B<=20080930

L17 S L16 AND (WO OR US OR EP OR DE OR GB OR FR OR NO OR SE OR FI)/PC

## 3. 分類方法

1次スクリーンにて抽出された特許を特許の種類（製造物、製造法、用途）、セルロース技術（種類、処理法、処理剤）、樹脂種別、樹脂改質法（改質剤、変性法）、樹脂相溶化法（相溶化剤、方法）、混練技術に分類した。また備考欄にはその特許の技術ポイントが分かるように記入を行った。分類基準並びにその分類表の概要を表1に示す。

尚、分類に際しては研究開発の参考となる先行技術と問題特許を抽出する事を目的に出るだけ幅広い抽出を心掛けた。分類手法は次に従った。

- 1) 日本語及び英語の特許は明細書全文を、また非英語の特許はデータベースが提供する英語抄録を読み込みの対象とした。

- 2) 明細書を読み込みの対象とした場合は請求範囲をベースとし、詳細な説明に配合剤としてセルロースが例示された物を極力抽出した。
- 3) 組成物・製造法と同様に用途特許についても関係が有りそうな物を極力抽出した。

表 1. 分類基準表

No.	判定	(国際)公開・公表番号	出願人・権利者	発明・考案名称	特許の種類			複合化方法								その他	備考	
					製造物(組成物)	製造法	用途	セルロース等			樹脂				混練方法			
								種類	処理法	処理剤	種類	改質法		相溶化法				
												改質剤	変性法	相溶化剤				方法等
該当例	本調査の対象でない場合は"0"を付与						植物 草・木 木粉 パルプ セルロース 等	粉碎 摩砕 解繊 表面処理 表面改質 等	表面処理剤 表面改質剤 等	P/O PE PP UP ゴム SBR IR 等	アクリル酸 (AA) 無水マレイ ン酸 エポキシ含 有モノマー 等	ブレンド ランダム 共重合 グラフト共 重合 等	EAA MAH変性 PP 等	混合法 等	2軸押出機 パンバリー 等	左記 に該 当し ない 物	技術のポイントを 記入	
記入例	0(ノイズ) 1(該当)				1 (該 当)	1 (該 当)	1 (該 当)	植物 草・木 木粉 パルプ セルロース (該当の 場合)	1 (該 当の 場 合)	1 (該 当の 場 合)	P/O PP TSR UP ゴム IR (該当の 場合)	1 (該 当の 場 合)	1 (該 当の 場 合)	1 (該 当の 場 合)	1 (該 当の 場 合)	1 (該 当の 場 合)	架橋剤 CMC界面活性剤 低結晶性PP MAH変性PP グラフト 等	

【対象樹脂】

- ・ポリプロピレン：主成分がポリエチレンも含めポリオレフィン全般を対象とする。
- ・不飽和ポリエステル：主成分が不飽和及び飽和の二塩基酸と二価アルコールの縮合物にスチレンモノマーを共重合させた樹脂を対象とする。また上位概念である熱硬化性樹脂（TSR）も含める。
- ・ゴム：主成分が全てのゴムを対象とする。

### Ⅲ. 調査結果

#### 1. 検索結果

セルロースと樹脂の複合化に関する検索の結果、7,013件（日本特許3,925件、外国特許3,088件）が選別された。結果を表2に示す。

尚、出力に関しては便宜的に①ポリプロピレン、②不飽和ポリエステル（UP）、および③ゴムに分け、各々について日本語または英語を優先し、対応特許（パテントファミリー）を用いて出力した。ファミリー別出力の分け方は以下の通り。

JPあり／WO（英語または日本語）あり／USあり／GBあり／EP（英語）あり／  
WO（非英語）／EP（非英語）／その他

（注）対応特許（パテントファミリー）は調査時点のWPINDEXのデータを利用している。

表2. 検索結果と対象特許数

樹脂種	日本語			英語					非英語			合計	
	JP (日本)	WO (国際)	計	US (米国)	GB (英国)	WO (国際)	EP (欧州)	計	WO (国際)	EP (欧州)	その他		計
PP他	1,426	5	1,431	958	14	167	38	1,177	63	22	122	207	2,815
UP他	1,542	12	1,554	769	11	133	20	933	63	32	108	203	2,690
ゴム他	957	6	963	389	15	66	7	477	25	7	36	68	1,508
合計	3,925	23	3,948	2,116	40	366	65	2,587	151	61	266	478	7,013

ここで、樹脂種別に関しては、便宜的に、①（①に該当するもの）>②（①以外で②であるもの）>③（①、②以外のもの）の3つに分けている（日本特許）。

① FI にプロピレン関連の C08F10, C08F110, C08F210, C08F255 があるもの、または請求項＋クレームに、ポリプロピレン, ポリプロペン, プロピレンポリマ, プロピレン共重合, プロピレン重合, プロピレンポリマ  
があるもの

② FI にポリエステル関連の C08G63, C08F283/01 があるもの、または請求項＋クレームに、不飽和およびポリエステル, エステルポリマ, エステル重合体, エステル共重合体, エステル樹脂のいずれかの記載があるもの

同様に海外特許に関しても、①、②は以下を基準としている。

① 国際特許分類で、プロピレン関連の C08F0010, C08F0110, C08F0210, C08F0255, C08L0023 があるもの、または抄録中のキーワードが (POLYPROPENE OR POLYPROPYLENE? OR (PROPENE OR PROPYLENE) (2W) (POLYMER# OR COPOLYMER?)) に該当するもの

② 国際特許分類でポリエステル関連の C08G0063、C08L0067 があるもの、または抄録中のキーワードに POLYESTER? があるもの

結果的に日本特許が 3, 945 件、海外特許が 3, 065 件（英語文：2, 587 件、非英語文：478 件）の合計 7, 013 件が抽出された。

これをプロジェクトチームによる 1 次スクリーニングの対象とした。



## 2. 分類結果

分類の対象は1において検索された結果の抄録からプロジェクトメンバーが抽出した以下の特許を対象（表3）として、請求項読み込み等にて分類を行った。

表3. 分類対象特許

樹脂種	日本語			英語					非英語				合計
	JP (日本)	WO (国際)	計	US (米国)	GB (英国)	WO (国際)	EP (欧州)	計	WO (国際)	EP (欧州)	その他	計	
PP他	556	0	556	747	7	128	26	908	35	13	87	135	1,599
UP他	622	2	624	346	1	24	7	378	11	19	40	70	1,072
ゴム他	218	0	218	14	1	3	1	19	0	0	0	0	237
合計	1,396	2	1,398	1,107	9	155	34	1,305	46	32	127	205	2,908

本調査の目的から、より広範囲に拾い上げる分類作業を行ったが、最終的に分類の対象とした2次抽出の件数はPP他：436件、UP他：117件、ゴム他：118件の合計671件となった（表4）。

表4. 分類特許

樹脂種	日本語			英語					非英語				合計
	JP (日本)	WO (国際)	計	US (米国)	GB (英国)	WO (国際)	EP (欧州)	計	WO (国際)	EP (欧州)	その他	計	
PP他	165	0	165	139	3	59	9	210	17	3	41	61	436
UP他	82	1	83	22	1	7	0	30	1	1	2	4	117
ゴム他	114	0	114	2	0	2	0	4	0	0	0	0	118
合計	361	1	362	163	4	68	9	244	18	4	43	65	671

### 1) 分類結果の概要

各個別特許の分類詳細は添付資料を参照願うとして、ここでは分類の特徴を以下に示す。

#### ①特許の種類

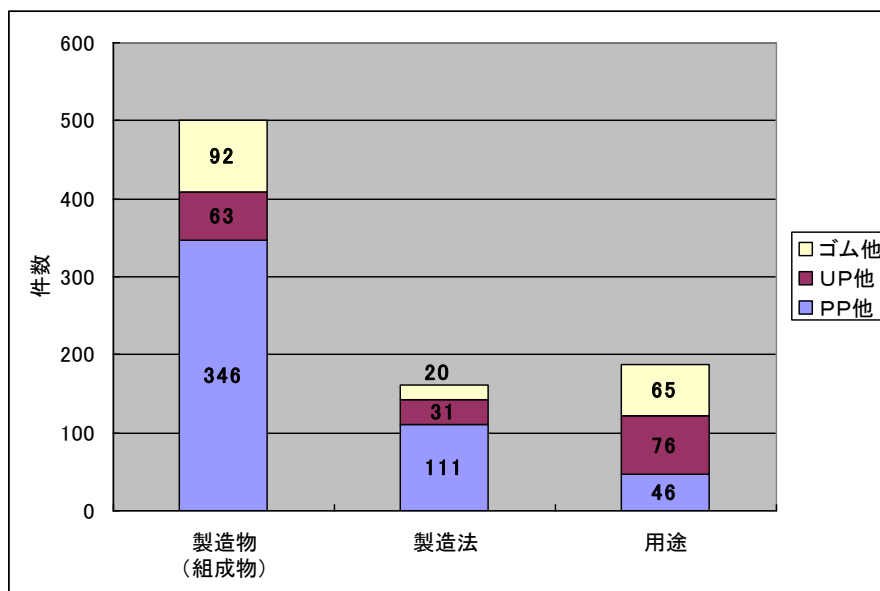
特許の種類を製造物（組成物）特許、製造法特許、用途特許に分類したが、全件数671件中製造物（組成物）が501件（74.7%）と一番多く、製造法特許、用途特許はそれぞれ162件（24.1%）、187件（27.9%）に留まる。

注：特許によっては請求項で製造物と用途、あるいは製造法と用途など、複数の内容を含む場合がある。よって、ここでの件数はのべ件数を表す。

特にPP他ポリオレフィンの系では製造物特許が79.4%と多く、製造法が25.5%、用途は10.6%に過ぎない。これに対し、UPおよびゴムの場合は用途特許がそれぞれ65.0%、55.1%を占める。PP他の製造物（組成物）特許が多い理由は、極性のないPPへ極性のセ

ルロースを複合化するためにマレイン化PPなど親和性を増加する添加剤などが必要なためと考えられる。

図1. 特許の種類



②セルロースの種類

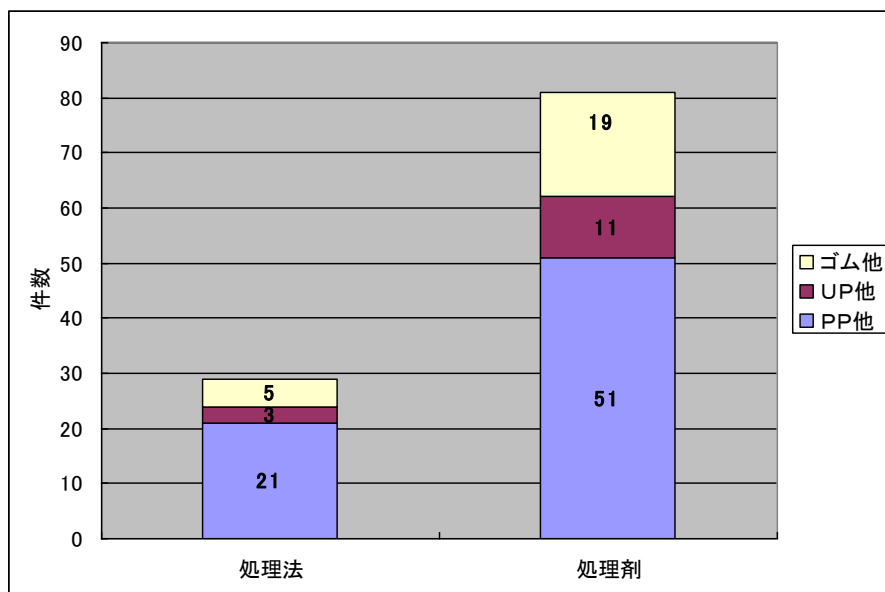
種類としてはセルロースとの一般呼称の他、木、木粉、植物性繊維、天然繊維、有機繊維等の他、フィラー、植物、有機充填剤、強化剤、糖類（内容としてはセルロースを含む）など多岐にわたる表現が使われている。請求項で不明の場合は明細書にてセルロースに関係するか否かで判断した。

③セルロースの処理

セルロースと樹脂を複合化するためには、セルロース自体の処理（修飾）あるいは樹脂の処理（修飾）をする必要がある。セルロース側から見てセルロースを処理する方法に特徴がある特許が29件（4.3%）、処理剤に特徴があるものが81件（12.1%）であった。

樹脂別では処理剤・処理法に特徴がある特許がPP（16.5%）、UP（12%）、ゴム（20.3%）であった。

図2. セルロースの処理に特徴のある特許



尚、処理剤としては次のようなものが挙げられていた。

PPの場合：多塩基酸無水物、第四級アンモニウムアルキル塩、イソシアネート系樹脂、CCA  
1、尿素／ホルムアルデヒド、熱硬化性樹脂（フェノール、不飽和ポリエステル）、（エポキシ）、シランカップリング剤、酸化剤（過酸化物等）、チタニウムカップリング剤、オゾン、脂肪酸とロジン酸、ポリ無水マレイン酸、コポリアミドなど

UPの場合：多塩基酸無水物、エポキシ化合物、メラミン系樹脂、有機酸、酸変性エチレン共重合体、シリコンなど

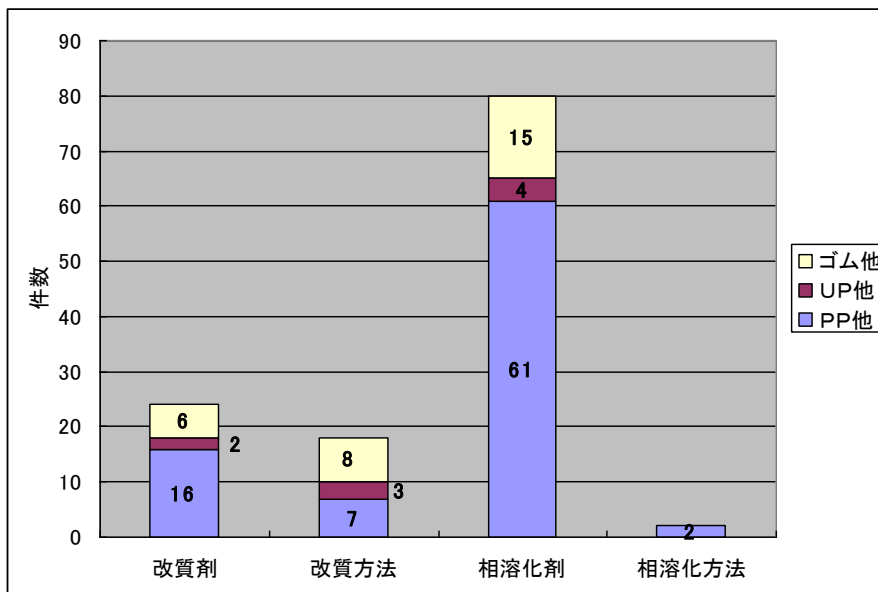
ゴムの場合：多塩基酸無水物、不飽和モノエポキシ化合物、脂肪族-芳香族疎水基含有グリシジルエーテル化合物、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、イソシアネート、ハロゲン化アルキル化剤、酸化アルキレン/グリシジル化合物など

#### ④樹脂の処理

樹脂の面からは、樹脂の改質剤に特徴のあるもの24件（3.6%）、改質方法に特徴のあるもの18件（2.7%）、相溶化剤に特徴があるもの80件（11.9%）、相溶化方法に特徴のあるもの2件（0.3%）であった。

樹脂別ではPP（19.7%）、ゴム（24.6%）に比較してUP（7.7%）の割合が少ない。

図3. 樹脂側の処理に特徴のある特許



樹脂の変性剤としては不飽和基含有シランカップリング剤、不飽和カルボン酸系モノマー、マレイン酸、エポキシ化剤などが挙げられていた。セルロース改質との併用も含まれる。

また、多く使用される相溶化剤としては次のようなものが挙げられていた。

PPの場合：MAH変性PP、セルロース誘導体、カルボキシ基変性P/O、ポリビニルブチラール、ポリグリセロールの脂肪酸エステルなど、特にマレイン酸変性P/Oが圧倒的に多い

ゴムの場合：不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン、官能基含有ゴム強化熱可塑性樹脂、マレイミド共重合体、ケテンダイマー、アルケニルコハク酸誘導体

### ⑤混練

混練に関する特許は全体的に少ない。PPが9件（2.1%）、UPが4件（3.4%）、ゴムが5件（4.2%）に留まる。

## 2) 技術の特徴

### ①全体考察

セルロースは極性材料であり、極性の不飽和ポリエステルとは相溶性が良いと考えられる。また、不飽和ポリエステルの場合、アルキッド樹脂の合成段階やスチレンモノマーを配合した段階（液体状態）でセルロースが配合出来る為に組成物の製造では有利であり、セルロースとの界面強化や混合方法について注目すべき特許は見当たらなかった。

ゴムは各種の極性添加物を通常配合する事、ラテックス段階（液体状態）でセルロースを混合出来る事で組成物の製造では有利であり、不飽和ポリエステルと同様にセルロースとの界面強化

や混合方法について注目すべき特許は見当たらなかった。

一方、ポリプロピレンは非極性であり、またセルロースをポリプロピレンの熔融状態で混合するしか方法が無い為に、セルロースとの界面強化や押出機での混合方法について工夫が必要と考えられる。従って、ポリオレフィンとセルロースとの組成物に着目して要素技術を整理した。

## ②ポリオレフィンに応用可能な樹脂とセルロースとの組成物に関する要素技術

下記の要素技術が見出された。

- ・相溶化剤：官能基としては酸、エポキシ、シラノール、イソシアネート等があり、ポリプロピレンの場合は無水マレイン酸が一般的である。  
配合手段としては、官能基を含有する化合物のブレンド、モノマーとのランダム共重合、樹脂へのグラフト共重合があり、ポリプロピレンに無水マレイン酸を導入する場合はグラフト共重合となる。
- ・カップリング剤：セルロースとの反応性が期待されるシラン系、チタネート系、アルミネート系があり、特にシランカップリング剤が一般的である。無水マレイン酸変性ポリプロピレンの場合、アミノシランが有効と思われる。
- ・セルロースの表面処理：無処理の場合が一般的だが、エステル化、二重結合等を導入した例があった。
- ・混練方法：2軸押出機でポリオレフィンとセルロースを混合する事が一般的だが、2軸押出機中でセルロースの解繊と樹脂（生分解性樹脂の例）との混合を同時に行った例としては既知の下記2件（分割1件含む）が見出された。

特開 2005-42283：脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ及びセルロース繊維並びにそのマイクロファイブリ化方法

特開 2007-262649：脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ並びにそのマイクロファイブリ化方法

この2件では、遠心分離器で一次壁及び二次壁外層を傷つけたパルプ又はセルロース繊維をセルロース非晶領域膨潤剤（水、アルコール）と共に二軸押出機に供給し、セルロース繊維を平均直径が数 $\mu\text{m}$ ～0.005 $\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $\geq 10$ まで解繊する技術が開示されている。

通常のフィラーサイズである $\mu\text{m}$ に比べ、ナノフィラーサイズである $\text{nm}$ ではフィラー径が千分の一になる。単純計算ではナノフィラーの表面積は通常フィラーの百万倍になると想定される。ナノフィラーは表面積が非常に大きいので、界面強化剤（相溶化材、カップリング剤等）の配合量は通常フィラーに比べ大幅な増量が必要と思われる。

## ③注目特許

セルロースナノファイバーに絞って、樹脂との組成物に関する注目特許を次頁以降に整理した。また、注目特許のまとめを表5、6に示した。

注目特許 1

公表番号	特表平 9-509694
公表日	平成 9 年 (1997) 9 月 30 日
優先日	1994 年 3 月 1 日
発明の名称	マイクロフィブリルセルロース強化ポリマーとその利用
出願人	エルフ アトケム ソシエテ アノニム
要約	マイクロフィブリルセルロースで強化されたポリマーと、それに対応するラテックス、粉末、フィルムおよび繊維としての応用。ポリマー／セルロース複合材料は被囊マイクロフィブリル等の形状因子の大きな個別化されたマイクロフィブリルセルロースを強化材として用いて製造される。ラテックスポリマーとマイクロフィブリルの安定懸濁液とからなる強化ラテックスを用いて作られる。種々の用途、特に塗料およびナノ複合材料での利用。
特許請求の範囲 (抜粋)	<p>1. 熱可塑性ポリマーマトリックスと、セルロース充填材とを含む組成物において、セルロース充填材が個別化されたマイクロフィブリルセルロースで構成され、このマイクロフィブリルセルロースは平均長さがマイクロメートル以上であり、直径が約 2～30 ナノメートルであり、形状因子が 60 以上であり、結晶化率は 20%以上、好ましくは 70%以上であることを特徴とする組成物。</p> <p>6. ラテックスポリマーと、セルロース充填材とを含む水性組成物において、セルロース充填材が組成物中で安定且つ個別化されて懸濁している請求項 1～5 に記載のマイクロフィブリルである水性組成物。</p> <p>7. ラテックスポリマーが<math>-40^{\circ}\text{C}</math>～<math>+90^{\circ}\text{C}</math>のガラス転位温度を有する熱可塑性ラテックスポリマーである請求項 6 に記載の水性組成物。</p> <p>15. ラテックスポリマーとマイクロフィブリルセルロースとの安定水溶性懸濁液を凍結乾燥して得られる請求項 1～5 に記載の組成物の粉末。</p> <p>17. 請求項 15 の粉末または請求項 16 のペレットを押出成形して得られる請求項 1～5 に記載の組成物からなる板。</p> <p>20. ラテックスポリマーとマイクロフィブリルセルロースの水性懸濁液との直接蒸発または凍結乾燥による請求項 1～5 に記載の組成物からなる製品の製造方法。</p> <p>21. 請求項 15 または 16 に記載の粉末またはペレットの圧縮成形または射出成形による製品の製造方法。</p>
概要	マイクロフィブリルセルロース (平均長さ $\geq 1\mu\text{m}$ 、直径: 約 2～30 nm、形状因子 $\geq 60$ 、結晶化率 $\geq 20$ ) で強化された熱可塑性ポリマーと、ラテックス、粉末、フィルムおよび繊維としての応用。ラテックスポリマーと表面電荷で懸濁安定化されたセルロース充填材とを含む水性組成物の凍結乾燥から作った粉末を成形する。

注目特許 2

公表番号	特表平 11-513425
公表日	平成 11 年 (1999) 11 月 16 日
優先日	1995 年 9 月 29 日
発明の名称	表面改質されたセルロースマイクロフィブリル、その製造方法及び複合材料におけるその使用方法
出願人	ロディア シミ
要約	特に複合材料の補強充填材又は構造化剤として用いるためのセルロースマイクロフィブリル、その製造方法並びにこのマイクロフィブリルを含む複合材料を開示する。特にこのマイクロフィブリルは長さ／平均径の比が 20 以上であって平均径が 1～50 nm である表面改質されたセルロースマイクロフィブリルである。このマイクロフィブリルの表面に存在する水酸基の 25% 以上はセルロースの水酸基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有する少なくとも一種の有機化合物によりエステル化されている。その結果、この有機化合物が酢酸のようなアセチル基を有する有機化合物である場合には、このマイクロフィブリルは高分子マトリックスとして酢酸セルロースを含む材料の補強充填材として用いられる。この補強された複合材料をフィルム、成形物、繊維又は編み糸等に成形してもよい。
特許請求の範囲 (抜粋)	<p>1. 表面に存在する水酸基の 25% 以上がこの水酸基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有する少なくとも一種の有機化合物によりエステル化されており、長さ／平均径の比が 20 以上であって平均径が 1～50 nm である表面改質されたセルロースマイクロフィブリル。</p> <p>3. 前記セルロースの水酸基と反応する官能基を少なくとも一つ有する有機化合物が、ヘテロ原子を含んでいてもよい飽和若しくは不飽和の炭化水素基を有するカルボン酸無水物若しくはカルボン酸ハロゲン化物又はこれらに該当するカルボン酸である請求項 1 又は 2 に記載のマイクロフィブリル。</p> <p>16. 請求項 1～7 のいずれかに記載のセルロースマイクロフィブリルを複合材料の補強充填材又は構造化剤として使用する方法。</p> <p>18. 前記マトリックスがセルロースエステル及び生分解性高分子から成る群から選択される請求項 17 に記載の複合材料。</p>
概要	表面水酸基の 25% 以上がエステル化された長さ／平均径が 20 以上、平均径が 1～50 nm のセルロースマイクロフィブリル。セルロースの水酸基と反応する有機化合物は、飽和又は不飽和の炭化水素基を有するカルボン酸無水物、ハロゲン化物。補強充填材、構造化剤としてマトリックス（生分解性樹脂を例示）に配合した複合材料。

注目特許 3

公表番号	特表 2002-524618
公表日	平成 14 年 8 月 6 日
優先日	平成 10 年 9 月 15 日 (1998. 9. 15)
発明の名称	変性表面を持つセルロースマイクロフィブリル、それらの製造方法およびそれらの用途
出願人	ロディア・シミ
要約	本発明は、マイクロフィブリルの表面に存在するヒドロキシル官能基が、該ヒドロキシル官能基と反応することが可能な、少なくとも一つの官能基を含む少なくとも一つの有機化合物によりエーテル化されることにおいて、および表面置換度 (DSS) が少なくとも 0. 05 であることにおいて特徴付けられる変性表面を持つセルロースマイクロフィブリルに関する。本発明は、また、前記マイクロフィブリルを得るための方法、および粘度変性剤、特殊加工剤、および／または強化充填剤としてのそれらの用途に関する。
特許請求の範囲 (抜粋)	<p>【請求項 1】 マイクロフィブリルの表面に存在するヒドロキシル官能基が、当該ヒドロキシル官能基と反応することが可能な、少なくとも一つの有機化合物によりエーテル化されることにおいて、および表面置換度 (DSS) が少なくとも 0. 05 であることにおいて特徴付けられる変性表面を持つセルロースマイクロフィブリル。</p> <p>【請求項 3】 セルロースのヒドロキシル官能基と反応することが可能である少なくとも一つの官能基を含む有機化合物が、シリル化剤、イソシアネート、ハロゲン化アルキル化剤、酸化アルキレンおよび／またはグリシジル化合物から選択されることにおいて特徴付けられる、請求項 1 および請求項 2 のいずれかに記載のマイクロフィブリル。</p> <p>【請求項 18】 熱可塑性プラスチック、熱硬化性材料、架橋または非架橋エラストマー、およびマッシュクにおける強化充填剤としての、請求項 1～14 のいずれかに記載のマイクロフィブリルの使用。</p>
発明の詳細な説明 (抜粋)	【0023】マイクロフィブリルの起源が何であれ、それらは、有利に、15より大きく、有利には50より大きく、より詳細には100より大きく、好ましくは500より大きいL/D比、および10Å～500Å、有利には15Å～200Å、さらに詳細には15Å～70Å、好ましくは18Å～40Åの間の平均直径(D)を示す。Lはマイクロフィブリルの長さを、Dはそれらの平均直径を示す。
概要	表面置換度(エーテル化)が0.1～1のセルロースマイクロフィブリル(平均直径は10～500Å)。セルロースの水酸基と反応する有機化合物はシリル化剤、イソシアネート、ハロゲン化アルキル化剤、酸化アルキレン、グリシジル化合物。熱可塑性プラスチック、熱硬化性材料、架橋または非架橋エラストマーにおける強化充填剤としての使用。



注目特許 4

公開番号	特開 2005-42283
公開日	平成 17 年 2 月 17 日 (2005. 2. 17)
優先日	平成 15 年 7 月 8 日 (2003. 7. 8)
発明の名称	脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ及びセルロース系繊維並びにそのマイクロフィブリル化方法
出願人	関西ティール・エル・オー株式会社、三菱化学株式会社
要約	<p>【課題】樹脂成分の前処理を必要とすることなく、汎用の混練手段で、樹脂成分中に繊維成分を均一に微細分散させて、高剛性で高強度なファイバー／生分解性樹脂複合材料を製造する。【解決手段】脂肪族ポリエステル (A) 1～100 重量%と、ポリ乳酸 (B) 99～0 重量%とからなる樹脂成分 1～99.9 重量部と、一次壁及び二次壁外層を傷つけた前処理パルプ及び／又はセルロース系繊維 (C) からなる繊維成分 99～0.1 重量部とを、セルロース非晶領域膨潤剤 (D) の存在下で溶融混練する脂肪族ポリエステル組成物の製造方法。溶融混練中に繊維成分を解繊してマイクロフィブリル化すると共に樹脂成分中に均一に微細分散させることができる。</p>
特許請求の範囲 (抜粋)	<p>【請求項 3】一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるパルプ及び／又はセルロース系繊維 (C) を、セルロース非晶領域膨潤剤 (D) の存在下に混練することにより、繊維成分を解繊することを特徴とするパルプ及び／又はセルロース系繊維のマイクロフィブリル化方法。</p> <p>【請求項 4】(a) 脂肪族ジオールと、(b) 脂肪族ジカルボン酸及び／又はその誘導体とを反応させて得られる脂肪族ポリエステル (A) からなる樹脂成分 1～99.9 重量部と、一次壁及び二次壁外層を傷つけた前処理パルプ及び／又はセルロース系繊維 (C) からなる繊維成分 99～0.1 重量部とを、セルロース非晶領域膨潤剤 (D) の存在下で溶融混練処理することを特徴とする脂肪族ポリエステル組成物の製造方法。</p> <p>【請求項 8】請求項 4 ないし 7 のいずれか 1 項において、前記溶融混練処理が、二軸押出機に前記樹脂成分、繊維成分及びセルロース非晶領域膨潤剤を供給して、該二軸押出機内で該セルロース非晶領域膨潤剤の存在下に前記繊維成分を該樹脂成分中に解繊、分散させる解繊・分散工程と、その後、該樹脂成分を溶融させると共に該繊維成分を更に解繊、微細分散させる溶融・分散工程と、その後、該セルロース非晶領域膨潤剤を分離すると共に混練物を押し出すセルロース非晶領域膨潤剤分離・押出工程とを備えることを特徴とする脂肪族ポリエステル組成物の製造方法。</p>
概要	脂肪族ポリエステル、一次壁及び二次壁外層を傷つけたパルプ又はセルロース繊維をセルロース非晶領域膨潤剤 (水、アルコール) と共に二軸押出機に供給し、セルロース繊維を平均直径が数 $\mu\text{m}$ ～0.005 $\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $\geq 10$ まで解繊する。

注目特許 5

公開番号	特開 2006-206864
公開日	平成 18 年 8 月 10 日 (2006. 8. 10)
優先日	平成 16 年 12 月 27 日 (2004. 12. 27)
発明の名称	ゴム／短繊維マスターバッチ及びその製造方法並びにそれらのマスターバッチを用いた空気入りタイヤ
出願人	横浜ゴム株式会社
要約	<p>【課題】 短繊維がゴム中に均一に分散したゴム／短繊維マスターバッチの提供。【解決手段】 平均径 0. 5 <math>\mu</math>m 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、これから水を除去して得られるゴム／短繊維のマスターバッチ及びその実用的な製造方法並びにそれらのマスターバッチを用いた空気入りタイヤ。</p>
特許請求の範囲 (抜粋)	<p>【請求項 1】 平均径 0. 5 <math>\mu</math>m 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、その混合液から水を除去して得られるゴム／短繊維のマスターバッチ。</p> <p>【請求項 3】 前記短繊維がセルロース、アラミド及びポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の短繊維である請求項 1 又は 2 に記載のゴム／短繊維のマスターバッチ。</p> <p>【請求項 4】 平均 0. 5 <math>\mu</math>m 未満の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、次にその混合液を、パルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させることを特徴とするゴム／短繊維マスターバッチの製造方法。</p> <p>【請求項 7】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の前記ゴム／短繊維マスターバッチを配合したゴム組成物。</p>
発明の詳細な説明 (抜粋)	<p>【0011】 本発明では、平均径 0. 5 <math>\mu</math>m 未満（好ましくは 0. 001～0. 4 <math>\mu</math>m）の短繊維の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、その混合液から水を除去してゴム／短繊維のマスターバッチを製造する。従来のように、バンバリーミキサーなどでゴムに短繊維を混合すると分散不良となりやすいが、本発明のようにあらかじめ平均径が 0. 5 <math>\mu</math>m 未満の短繊維を水中でフィブリル化させた分散液とし、これをゴムラテックスと混合して乾燥させることにより、短繊維をゴム中に均一に分散させることができ、このゴム／短繊維マスターバッチを利用して、ゴム補強性と耐疲労性のバランスが取れたゴム組成物を得ることができる。このゴム組成物は耐カット性、その他の物性に優れるので空気入りタイヤのビード部、特にガムフィニッシングやリムクッション用に、そしてランフラットタイヤのサイドウォール部に使用するのに好適である。</p>
概要	<p>平均径 0. 5 <math>\mu</math>m 未満（好ましくは 0. 001～0. 4 <math>\mu</math>m）の短繊維（セルロースを含む）の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、次にパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させて得られるゴム／短繊維のマスターバッチ並びにそれらのマスターバッチを用いた空気入りタイヤ。</p>

注目特許 6

公開番号	特開 2007-146143
公開日	平成 19 年 6 月 14 日 (2007. 6. 14)
優先日	平成 17 年 10 月 26 日 (2005. 10. 26)
発明の名称	繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤及び封止剤
出願人	国立大学法人京都大学、ローム株式会社、三菱化学株式会社、株式会社日立製作所、パイオニア株式会社、日本電信電話株式会社
要約	<p>【課題】封止剤、接着剤又は充填剤として用いられる繊維強化複合樹脂組成物で、高度な透明性を有し、更には、近年の低熱膨張性、高強度、軽量性、高熱伝導性の要求レベル、特に等方的な高熱伝導性を十分に満たし得る繊維強化複合樹脂組成物を提供する。</p> <p>【解決手段】封止剤、接着剤又は充填剤として用いられる、繊維とマトリックス樹脂の液状前駆体とを含む繊維強化複合樹脂組成物で、該繊維が平均繊維径 4～200 nm の繊維であり、該組成物を板状に硬化させた硬化物の 50 μm 厚換算における波長 400～700 nm の全光線透過率が 70% 以上であって、該硬化物の厚さ方向の熱伝導率及び板面方向の熱伝導率がいずれも 0.4 W/m・K 以上であり、該組成物内でランダムに配向していることを特徴とする繊維強化複合樹脂組成物。</p>
特許請求の範囲 (抜粋)	<p>【請求項 1】 封止剤、接着剤又は充填剤として用いられる、繊維とマトリックス樹脂の液状前駆体とを含む繊維強化複合樹脂組成物で、該繊維が平均繊維径 4～200 nm の繊維であり、該組成物を板状に硬化させた硬化物の 50 μm 厚換算における波長 400～700 nm の全光線透過率が 70% 以上であって、該硬化物の厚さ方向の熱伝導率及び板面方向の熱伝導率がいずれも 0.4 W/m・K 以上であり、該繊維が該組成物内でランダムに配向していることを特徴とする繊維強化複合樹脂組成物。</p> <p>【請求項 2】請求項 1 において、該繊維がセルロース繊維であることを特徴とする繊維強化複合樹脂組成物。</p> <p>【請求項 5】請求項 3 又は 4 において、該セルロース繊維がマイクロフィブリル化セルロース繊維を更に磨砕処理してなることを特徴とする繊維強化複合樹脂組成物。</p> <p>【請求項 7】請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該マトリックス樹脂が、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、及び熱硬化型ポリアミド樹脂よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする繊維強化複合樹脂組成物。</p>
概要	封止剤、接着剤又は充填剤として用いられる繊維（セルロース繊維、径 4～200 nm）とマトリックス樹脂の液状前駆体とを含む繊維強化複合樹脂組成物。硬化物の光線透過度、熱伝導率、繊維のランダム配向を規定。セルロース繊維はマイクロフィブリル繊維を更に磨砕処理した物。

注目特許7

公開番号	特開 2007-262649 (特開 2005-42283 の分割)
公開日	平成 17 年 10 月 11 日 (2007. 10. 11)
優先日	平成 15 年 7 月 8 日
発明の名称	脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ並びにそのマイクロフィブリル化方法
出願人	関西ティール・エル・オー株式会社、三菱化学株式会社
要約	<p>【課題】樹脂成分の前処理を必要とすることなく、汎用の混練手段で、樹脂成分中に繊維成分を均一に微細分散させて、高剛性で高強度なファイバー／生分解性樹脂複合材料を製造する。【解決手段】脂肪族ポリエステル (A) 1～100重量%と、ポリ乳酸 (B) 99～0重量%とからなる樹脂成分 1～99.9重量部と、一次壁及び二次壁外層を傷つけた前処理パルプ及び／又はセルロース系繊維 (C) からなる繊維成分 99～0.1重量部とを、セルロース非晶領域膨潤剤 (D) の存在下で溶融混練する脂肪族ポリエステル組成物の製造方法。溶融混練中に繊維成分を解繊してマイクロフィブリル化すると共に樹脂成分中に均一に微細分散させることができる。</p>
特許請求の範囲 (抜粋) 2007年7月 12日補正	<p>【請求項 1】<u>固形分 2 重量%濃度のスラリーを遠心分離器により 1000G で 15 分間処理した後の保水率が 150～600%であることを特徴とする一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるパルプ。</u></p> <p>【請求項 2】請求項 1 において、<u>リファイナー処理により、一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるパルプ。</u></p> <p>【請求項 3】<u>一次壁及び二次壁外層を傷つけてなる、固形分 2 重量%濃度のスラリーを遠心分離器により 1000G で 15 分間処理した後の保水率が 150～600%であるパルプ (C) を、セルロース非晶領域膨潤剤 (D) の存在下に混練することにより、繊維成分を解繊することを特徴とするパルプのマイクロフィブリル化方法。</u></p> <p>【請求項 4】(a) 脂肪族ジオールと、(b) 脂肪族ジカルボン酸及び／又はその誘導体とを反応させて得られる脂肪族ポリエステル (A) からなる樹脂成分 1～99.9重量部と、一次壁及び二次壁外層を傷つけた、<u>固形分 2 重量%濃度のスラリーを遠心分離器により 1000G で 15 分間処理した後の保水率が 150～600%である前処理パルプ (C) からなる繊維成分 99～0.1重量部とを、セルロース非晶領域膨潤剤 (D) の存在下で溶融混練処理することを特徴とする脂肪族ポリエステル組成物の製造方法。</u></p>
概要	特開 2005-42283 の分割。全文補正の請求範囲は、一次壁及び二次壁外層を傷つけたパルプの製造方法として、遠心分離器での処理条件を規定。好ましくはリファイナー処理。

注目特許 8

公表番号	特開 2008-527109
公表日	平成 20 年 7 月 24 日
優先日	平成 17 年 1 月 10 日
発明の名称	マイクロファイバーおよびマイクロ粉末を含有するスラリー、ならびにその使用方法および製造方法
出願人	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
要約	マイクロファイバーおよびマイクロ粉末を含有するスラリー、ならびにかかるスラリーの製造方法が提供される。マイクロファイバーおよびマイクロ粉末を含有するスラリーは、マイクロ粉末のみを含有するスラリーと比較してより安定であり、処理するのが容易であり、そしてマイクロ粉末はスラリーから分離したり、または凝集する可能性が少ない。
特許請求の範囲 (抜粋)	<p>【請求項 1】少なくとも 1 つの液体媒体、少なくとも 1 つのマイクロファイバー、および少なくとも 1 つのマイクロ粉末を含んでなるマイクロファイバーおよびマイクロ粉末スラリー。</p> <p>【請求項 5】液体媒体が水性溶剤、非水性溶剤、モノマー、水、樹脂、ポリマー、ポリマー前駆体、キャリア、およびそれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載のスラリー。</p> <p>【請求項 7】有機マイクロファイバーが脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリフルオロカーボン、フェノール系誘導体、ポリベンズイミダゾール、ポリフェニレントリアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキサジアゾール、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、綿、絹、羊毛、およびそれらの混合物から選択されるポリマー材料を含んでなる、請求項 6 に記載のスラリー。</p> <p>【請求項 18】マイクロ粉末が 0.01~100 ミクロンの平均直径を有する、請求項 1 に記載のスラリー。</p> <p>【請求項 19】請求項 1 に記載のマイクロファイバーおよびマイクロ粉末スラリーから製造される材料。</p> <p>【請求項 20】材料、樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、およびエラストマーから選択される、請求項 19 に記載の材料。</p>
発明の詳細な説明 (抜粋)	【0021】……マイクロファイバーは好ましくは約 1 nm~約 12 ミクロン、より好ましくは約 5 ナノメートル~約 1 ミクロン、最も好ましくは約 5 ナノメートル~約 100 ナノメートルの直径を有する。……
概要	マイクロファイバー (1 nm~12 μm) およびマイクロ粉末スラリー (0.01~100 μm)、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーから製造される材料。実施例は、ケブラー・マイクロファイバー、テフロンマイクロ粉末と PET の組成物を開示。組成物は、重合槽中で DMT、EG と混合し重合する事により製造される。

注目特許 9

公開番号	US2005/0256262A1
公開日	Nov. 17, 2005
出願日	Mar. 4, 2005
発明の名称	COATING OR COMPOSITE MOULDING OR MASTIC COMPOSITION COMPRISING ADDITIVES BASED ON CELLULOSE MICROFIBRILS
出願人	[INVENTOR]: Alain Hill, Rueil Malmaison (FR) [INVENTOR]: Isabelle Silberzan, Paris (FR)
要約	The invention relates to a coating or composite moulding or mastic composition comprising, by weight: A) 100 parts of at least one reactive or non-reactive organic binder B) 0.001 to 20 parts of at least one additive comprising cellulose microfibrils modified at the surface by at least one compound B1, the said cellulose microfibrils having an aspect ratio $l/d$ of greater than 20 and a mean cross-section $d$ ranging from 1 to 50 nm, the said compound B1 having at least one hydrophilic part and at least one hydrophobic part, the said microfibrils being modified at the surface by physical route, by physical adsorption of the said compound B1 C) optionally, at least one organic diluent D) optionally, up to 300 parts of at least one component chosen from fillers, fibres, pigments, dyes and other conventional additives. The invention also relates to a specific process for the preparation of this composition, to specific uses and to an intermediate composition for the preparation of such a composition.
特許請求の 範囲 (抜粋)	1) A coating or composite moulding or mastic composition, wherein it comprises, by weight: A) 100 parts of at least one reactive or non-reactive organic binder B) 0.001 to 20 parts of at least one additive comprising cellulose microfibrils modified at the surface by at least one compound B1, the said cellulose microfibrils having an aspect ratio $l/d$ of greater than 20 and a mean cross-section $d$ ranging from 1 to 50 nm, the said compound B1 having at least one hydrophilic part and at least one hydrophobic part, the said microfibrils being modified at surface by physical route by the physical adsorption of said compound B1 C) optionally, at least one organic diluent D) optionally, up to 300 parts of at least one component chosen from fillers, fibres, pigments, dyes and other conventional additives. 12) The composition according to claim 1, wherein the said organic binder A is reactive and is selected from epoxy/amines starting from crosslinkable two-component systems, unsaturated polyesters, vinyl esters, modified or unmodified alkyds, polyurethanes starting from crosslinkable two-component systems, and more particularly acrylic polyurethanes starting from crosslinkable

	<p>two-component systems, acrylated acrylic oligomers, binders which can be crosslinked thermally or under UV and/or EB radiation, silanized polyethers or silanized polyurethanes.</p> <p>21) The composition according to claim 1, wherein the said composition is a composite moulding composition.</p> <p>22) The composite moulding composition according to claim 21, wherein it comprises at least one organic binder A selected from: unsaturated polyesters, vinyl esters, crosslinkable two-component epoxy/amine or epoxy/polyamide systems or crosslinkable two-component polyurethane systems.</p>
概要	<p>界面活性剤で処理したセルロース・マイクロファイバー（径1～50nm）と熱硬化性樹脂からなる組成物。実施例3でオルトフタル酸系不飽和ポリエステルとの組成物を開示。</p>

注目特許 10

公開番号	US2008/0118765A1
公開日	Aug. 7, 2008
出願日	Feb. 6, 2008
発明の名称	SUSTAINABLE POLYMERIC NANOCOMPOSITES
出願人	POLYNEW INC., Golden, CO (US)
要約	The development described provides methods of producing functionalized cellulose in a one-step acid treatment process and of using the cellulose so derived to make composite polymer materials. The composite materials may include mixtures of the acid treated cellulose, functionalized cellulose polymers, including but not limited to cellulose acetate, cellulose butyrate, cellulose propionate, methyl cellulose, and ethyl cellulose, biobased and/or biodegradable polymers, impact modifying agents, and other components such as nucleating agents and pigments. The composite materials formed possess thermomechanical properties that differ from those of similar polymer composites made using prior art. In particular, the composite and nanocomposite materials are characterized by increased heat distortion temperatures and improved impact strengths.
特許請求の範囲 (抜粋)	What is claimed is: 1. A method for preparing a composite, comprising the steps of: a. Treating cellulose using an acid mixture of hydrochloric acid and an organic acid and then washing and drying;b. Adding to the resulting cellulose one or more of molten lactide, lactide solution, molten polylactide, and polylactide solution; andc. Subjecting the mixture to intensive mixing. 7. The method according to claim 1, in which the acid-treated cellulose is fractionated by size using techniques selected from the group consisting of centrifugation, membrane separation, filtration, field flow fractionation, or chromatography.
発明の詳細な説明	SUMMARY [0009].....These composites may consist of cellulosic particles of variable sizes from a few nanometers to hundred of microns in their minimum dimension. .....
概要	塩酸及び有機酸で処理した後に水洗し乾燥したセルロースをポリ乳酸と混合した物。塩酸処理したセルロースは遠心分離、膜分離、濾過、field flow fractionation、クロマトでサイズ分割される。樹脂複合体中のセルロース粒子のサイズは数nm～100μmまで可変。



注目特許 1 1

公開番号	US2008/0146701A1
公開日	Jun. 19, 2008
出願日	Sep. 9, 2004
発明の名称	MANUFACTURING PROCESS OF CELLULOSE NANOFIBERS FROM RENEWABLE FEED STOCKS
出願人	[INVENTOR]: Mohini M. Sain, Toronto (CA) [INVENTOR] Arpana Bhatnagar, North York (CA)
要約	Cellulose nanofibers have been processed from renewable feedstock in particularly from natural fibers, root crops and agro fibers, wherein the pulp was hydrolysed at a moderate temperature of 50 to 90 degree C., one extraction was performed using dilute acid and one extraction using alkali of concentration less than 10%; and residue was cryocrushed using liquid nitrogen, followed by individualization of the cellulose nanofibers using mechanical shear force. The nanofibers manufactured with this technique have diameters in the range of 20-60 nm and much higher aspect ratios than long fibers. Due to its lightweight and high strength its potential applications will be in aerospace industry and due to their biodegradable potential with tremendous stiffness and strength, they find application in the medical field such as blood bags, cardiac devices, valves as a reinforcing biomaterial.
特許請求の範囲 (抜粋)	1. Cellulose nanofibers separated from the secondary cell wall by a unique chemi-mechanical process. 4. Cellulose nanofibers wherein diameter of the nanofibers are between 5 nm to 50 nm. 7. A process for preparation of cellulose nano-fibers from secondary cell wall of pulps obtained from natural fibers, root crops and agro based fibers containing hemicellulose, lignin, pectin and mineral materials using the following steps: (a) hydrolyzing, the pulp with dilute acid at a temperature between about 70 degree C. to 90 degree C. to extract pectin and hemicellulose partially (b) obtaining solid residue from suspension of step (a); (c) a second extraction of cellulosic materials from step (b) using alkaline conditions and recovering the solid residue by separating the suspension; (d) washing the residue from step (c); (e) cryocrushing of the residue to obtain cell wall fragments; (f) diluting the cellulosic material from step (e) in water or any other solvent to obtain 0.1% to 10% consistency; (g) defibrillating the cell suspension from step (f); defibrillation step is carried out using a high pressure defibrillator using novel cell rupture technique such as passing the

	<p>cell suspension through a small diameter orifice subjecting the suspension to a pressure of about 60 to 80 MPa.</p> <p>14. A process where a dispersing agent such as chlorosilanes, vinyl silanes, maleated polypropylene (MAPP) etc. used to disperse the nanofibers after step (g)</p> <p>15. A process for manufacturing cellulose nanofiber dispersed plastic composite by extrusion, injection molding, and casting</p> <p>16. A process wherein nanofibers can be used as reinforcement for composites making for medical, packaging and industrial applications based on bio-plastics and plastics by film casting, molding and extrusion processes.</p> <p>17. An aqueous composition comprising a latex polymer and a cellulose nanofibers filler, in a stable suspension and individualized in the composition</p>
<p>概要</p>	<p>化学的と機械的な処理で二次細胞壁から分離したセルロースナノ繊維（径5～50 nm）。化学的処理ではパルプを塩酸、次にアルカリで処理。その後の機械的処理では、凍結粉碎した細胞壁破片を懸濁した後、60～80 MPaで小径のオリフィスから押し出す。繊維はクロルシラン、ビニルシラン、無水マレイン酸変性PP等を分散剤として樹脂と複合化し、押出、射出、フィルム成形に使用。</p>

注目特許 1 2

公開番号	US2008/0188636A1
公開日	Aug. 7, 2008
出願日	Feb. 6, 2008
発明の名称	POLYMER DERIVATIVES AND COMPOSITES FROM THE DISSOLUTION OF LIGNOCELLULOSICS IN IONIC LIQUIDS
出願人	North Carolina State University
要約	The present invention provides wood derivatives and composite materials prepared by first solvating a lignocellulosic material using an ionic liquid. The solvated lignocellulosic material can be derivatized to incorporate functional groups, particularly groups that facilitate later combination with polymer materials, including non-polymer polymers. The polymeric materials can be combined with the derivatized lignocellulosic material in solution, or the derivatized lignocellulosic material can be isolated and later combined with the polymeric material in a melt. The invention encompasses a variety of wood derivatives, composites, and nanocomposites useful for preparing multiple types of products, including membranes, fibers, and formed parts.
特許請求の範囲 (抜粋)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. A composite material comprising an ionic liquid solvated lignocellulosic material in combination with a further polymeric component.</li> <li>2. The composite material according to claim 1, wherein the further polymeric component comprises a natural polymer.</li> <li>3. The composite material according to claim 1, wherein the further polymeric component comprises a synthetic polymer.</li> <li>5. The composite material according to claim 1, wherein the further polymeric component is selected from the group consisting of polysaccharides, polyesters, polyamides, aromatic polyamides, polyimides, polyurethanes, polysiloxanes, aromatic polymers, phenol polymers, polysulfides, polyacetals, polyolefins, halogenated polyolefins, polyethylene oxides, polyacrylates, polymethacrylates, polycarbonates, polydienes, and combinations thereof.</li> </ol>
概要	イオン性液体で溶媒和されたリグノセルロース材料と樹脂との組成物。樹脂は天然又は合成樹脂で、ポリオレフィン、ポリジエン等を含む。また、リグノセルロースはカルボン酸誘導体でエステル化された物や脂肪族炭化水素のハロゲン化物でエーテル化された物を含む。

注目特許 13

公開番号	W02007/136086A1
公開日	2007年11月29日(29.11.2007)
優先日	2006年5月23日(23.05.2006)
発明の名称	ポリ乳酸とセルロース繊維とを含有する材料
出願人	国立大学法人九州大学
要約	本発明は、ポリ乳酸75重量%以上を含む分解性の樹脂組成物であって、ポリ乳酸に対して0.05~10重量%のセルロースナノ繊維を含む、樹脂組成物を提供する。セルロースナノ繊維としては、セルロースを対向衝突処理して得られたものが好ましく、またバクテリアセルロースを対向処理して得られたものであることがさらに好ましい。本発明の樹脂組成物を用いて製造された成形加工品は、セルロースナノ繊維のポリ乳酸の結晶化を促進する作用により、成形加工性が良好であり、また耐熱性と強度とにおいて優れる。
特許請求の範囲 (抜粋)	[1] ポリ乳酸75重量%以上を含む分解性の樹脂組成物であって、ポリ乳酸に対して0.05~10重量%のセルロースナノ繊維を含む、樹脂組成物。 [2] セルロースナノ繊維が、セルロースを対向衝突処理して得られたものである、請求項1に記載の樹脂組成物。 [3] セルロースナノ繊維が、バクテリアセルロースを対向衝突処理して得られたものである、請求項2に記載の樹脂組成物。 [4] 請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物からなる、成形加工品。
概要	ポリ乳酸を75%以上含む分解性樹脂組成物で、ポリ乳酸に対し0.05~10重量%のセルロースナノ繊維を配合した物。セルロースナノ繊維は、セルロースを対向衝突処理した物。ポリ乳酸の結晶化を促進する効果がある

表5. セルロースナノファイバーと樹脂との組成物に関する注目特許リストまとめ (日本)

特許番号	発明の名称	出願人	概要
特表平 9-509694	マイクロフィブリルセルロース強化ポリマーとその利用	エルフ アトケム	マイクロフィブリルセルロース (平均長さ $\geq 1\mu\text{m}$ 、直径: 約 $2\sim 30\text{nm}$ 、形状因子 $\geq 60$ 、結晶化率 $\geq 20$ ) で強化された熱可塑性ポリマーと、ラテックス、粉末、フィルムおよび繊維としての応用。ラテックスポリマーと表面電荷で懸濁安定化されたセルロース充填材とを含む水性組成物の凍結乾燥から作った粉末を成形する。
特表平 11-513425	表面改質されたセルロースマイクロフィブリル、その製造方法及び複合材料におけるその使用方法	ロディア	表面水酸基の $25\%$ 以上がエステル化された長さ/平均径が $20$ 以上、平均径が $1\sim 50\text{nm}$ のセルロースマイクロフィブリル。セルロースの水酸基と反応する有機化合物は、飽和又は不飽和の炭化水素基を有するカルボン酸無水物、ハロゲン化物。補強充填材、構造化剤としてマトリックス (生分解性樹脂を例示) に配合した複合材料。
特表 2002-524618	変性表面を持つセルロースマイクロフィブリル、それらの製造方法およびそれらの用途	ロディア	表面置換度 (エーテル化) が $0.1\sim 1$ のセルロースマイクロフィブリル (平均直径は $10\sim 500\text{\AA}$ )。セルロースの水酸基と反応する有機化合物はシリル化剤、イソシアネート、ハロゲン化アルキル化剤、酸化アルキレン、グリシジル化合物。熱可塑性プラスチック、熱硬化性材料、架橋または非架橋エラストマーにおける強化充填剤としての使用。
特開 2005-42283	脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ及びセルロース繊維並びにそのマイクロフィブリル化方法	関西ティ・エル・オー 三菱化学	脂肪族ポリエステル、一次壁及び二次壁外層を傷つけたパルプ又はセルロース繊維をセルロース非晶領域膨潤剤 (水、アルコール) と共に二軸押出機に供給し、セルロース繊維を平均直径が数 $\mu\text{m}\sim 0.005\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $\geq 10$ まで解繊する。
特開 2006-206864	ゴム/短繊維マスターバッチ及びその製造方法並びにそれらのマスターバッチを用いた空気入りタイヤ	横浜ゴム	平均径 $0.5\mu\text{m}$ 未満 (好ましくは $0.001\sim 0.4\mu\text{m}$ ) の短繊維 (セルロースを含む) の水分散液とゴムラテックスとを攪拌混合し、次にパルス燃焼による衝撃波の雰囲気下に噴射して乾燥させて得られるゴム/短繊維のマスターバッチ並びにそれらのマスターバッチを用いた空気入りタイヤ。
特開 2007-146143	繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤及び封止剤	京都大学、ローム 三菱化学、日立製作所 パイオニア	封止剤、接着剤又は充填剤として用いられる繊維 (セルロース繊維、平均径 $4\sim 200\text{nm}$ ) とマトリックス樹脂の液状前駆体とを含む繊維強化複合樹脂組成物。硬化物の光線透過度、熱伝導率、繊維のランダム配向を規定。セルロース繊維はマイクロフィブリル繊維を更に磨砕処理した物。
特開 2007-262649 (2005-42283 分割)	脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ並びにそのマイクロフィブリル化方法	関西ティ・エル・オー 三菱化学	特開 2005-42283 の分割。全文補正の請求範囲は、一次壁及び二次壁外層を傷つけたパルプの製造方法として、遠心分離器での処理条件を規定。好ましくはリファイナリー処理。
特開 2008-527109	マイクロファイバーおよびマイクロ粉末を含有するスラリー、ならびにその使用方法および製造方法	イー・アイ・デュポン	マイクロファイバー (平均径 $1\text{nm}\sim 12\mu\text{m}$ ) およびマイクロ粉末スラリー ( $0.01\sim 100\mu\text{m}$ )、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーから製造される材料。実施例は、ケブラー・マイクロファイバー、テフロンマイクロ粉末とPETの組成物を開示。組成物は、重合槽中でDMT、EGと混合し重合する事により製造される。

表6. セルロースナノファイバーと樹脂との組成物に関する注目特許リスト (海外)

特許番号	発明の名称	出願人	要約
US2005/0256262	COATING OR COMPOSITE MOULDING OR MASTIC COMPOSITION COMPRISING ADDITIVES BASED ON CELLULOSE MICROFIBRILS	不明 (FR)	界面活性剤で処理したセルロース・マイクロファイバー (径1~50 nm) と熱硬化性樹脂からなる組成物。実施例3でオルトフタル酸系不飽和ポリエステルとの組成物を開示。
US2008/0118765	SUSTAINABLE POLYMERIC NANOCOMPOSITES	POLYNEW, INC. (US)	塩酸及び有機酸で処理した後に水洗し乾燥したセルロースをポリ乳酸と配合し、混合した物。塩酸処理したセルロースは遠心分離、膜分離、濾過、field flow fractionation、クロマトでサイズ分割される。樹脂複合体中のセルロース粒子のサイズは数nm~100 μmまで可変。
US2008/0146701	MANUFACTURING PROCESS OF CELLULOSE NANOFIBERS FROM RENEWABLE FEED STOCKS	不明 (CA)	化学的と機械的な処理で二次細胞壁から分離したセルロースナノ繊維 (径5~50 nm)。化学的処理ではパルプを塩酸、次にアルカリで処理。その後の機械的処理では、凍結粉碎した細胞壁破片を懸濁した後、60~80 MPaで小径のオリフィスから押し出す。繊維はクロロシラン、ビニルシラン、無水マレイン酸変性PP等を分散剤として樹脂と複合化し、押出、射出、フィルム成形に使用。
US2008/0188636	POLYMER DERIVATIVES AND COMPOSITES FROM THE DISSOLUTION OF LIGNOCELLULOSICS IN IONIC LIQUIDS	North Carolina State University (US)	イオン性液体で溶媒和されたリグノセルロース材料と樹脂との組成物。樹脂は天然又は合成樹脂で、ポリオレフィン、ポリジエン等を含む。また、リグノセルロースはカルボキシル酸誘導体でエステル化された物や脂肪族炭化水素のハロゲン化物でエーテル化された物を含む。
WO2007/136086	ポリ乳酸とセルロース繊維とを含有する材料	九州大学	ポリ乳酸を75%以上含む分解性樹脂組成物で、ポリ乳酸に対し0.05~10重量%のセルロースナノ繊維を配合した物。セルロースナノ繊維は、セルロースを対向衝突処理した物。ポリ乳酸の結晶化を促進する効果がある。

