

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6847413号
(P6847413)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月5日(2021.3.5)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 35/636 (2006.01)	C O 4 B 35/636 5 0 0
B 2 8 B 1/26 (2006.01)	B 2 8 B 1/26

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-235863 (P2016-235863)	(73) 特許権者	000003506 第一工業製薬株式会社
(22) 出願日	平成28年12月5日(2016.12.5)		京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(65) 公開番号	特開2018-90454 (P2018-90454A)	(73) 特許権者	514168843 地方独立行政法人京都市産業技術研究所
(43) 公開日	平成30年6月14日(2018.6.14)		京都府京都市下京区中堂寺粟田町91番地
審査請求日	令和1年10月2日(2019.10.2)	(74) 代理人	100074332 弁理士 藤本 昇
		(74) 代理人	100114432 弁理士 中谷 寛昭
		(72) 発明者	北村 武大 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機材料含有組成物、及び、鑄込成形品の製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鑄込成形に用いられる無機材料含有組成物であって、

無機材料(A)と、各グルコースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部がカルボキシル基に変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)と、水(C)と、分散剤(D)とを含有し、

前記セルロース繊維(B)の含有量が、100質量部の前記無機材料(A)に対して、0.025~0.05質量部である、無機材料含有組成物。

【請求項2】

前記セルロースが、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものである、請求項1に記載の無機材料含有組成物。

【請求項3】

前記セルロース繊維(B)が、針葉樹系パルプ由来である、請求項1又は2に記載の無機材料含有組成物。

【請求項4】

前記無機材料含有組成物が、20において、300~5500mPa・sの粘度を有する、請求項1~3のいずれかに記載の無機材料含有組成物。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の無機材料含有組成物を鑄込成形して鑄込成形品を製造する、鑄込成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、無機材料含有組成物、及び、鑄込成形品の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、例えばセラミックス製品等の成形品が、鑄込成形によって製造されている。

鑄込成形は、スリップキャストとも呼ばれ、アルミナなどの粉末状の無機材料と、結合剤と、水とを混合して調製したスラリー状の混合物（無機材料含有組成物）を、水を通過させ得る多孔を有する多孔質体によって形成された鑄型に注入し、鑄型の各孔に水を通過させることによって乾燥させて、成形品を形成する成形方法である。鑄型としては、例えば石膏によって形成されたものが用いられる。また、得られた鑄込成形品は、焼成されることによって焼成体とされて、各種製品用途に使用されている。

【0003】

この種の鑄込成形品の製造方法としては、結合剤として、ポリビニルアルコール重合体を用い、該結合剤と、無機材料と、水とを含有する無機材料含有組成物を鑄込成形することによって鑄込成形品を製造する方法が提案されている（特許文献1参照）。

また、結合剤としてセルロース繊維を用い、同様にして鑄込成形品を製造する方法も提案されている（特許文献2、3参照）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特許第3598422号公報

【特許文献2】特開平5-139782号公報

【特許文献3】特開2010-265153号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

ところで、鑄込成形により生産されるセラミックスは、無機材料と水等とを含むスラリーを調製後、スラリーを鑄型に注入し、湿潤成形体を得た後に、湿潤成形体を乾燥・焼成することによって生産されている。これらのセラミックスは、生産性や歩留り向上の観点から、成形体が容易に脱型し易いことが望まれている。しかし、スラリーの粘度が低く、無機材料が凝集、沈殿などによって均一に分散していない場合、湿潤成形体のムラや割れが発生し、その結果、湿潤成形体の強度が低下し、湿潤成形体を鑄型から脱型することが困難になるおそれがある。さらに、焼成後のセラミックスの緻密性が失われ、物性の低下が発生し易くなるという問題がある。よって、スラリー中の無機材料は、適度な粘度によって均一に分散していることが望ましい。

【0006】

特許文献1のように、結合剤としてポリビニルアルコールを用いる場合、スラリーの増粘効果が乏しいため、無機材料の凝集や沈殿が発生し易く、スラリー中の無機材料の分散状態が不均一化するおそれがある。その結果、湿潤成形体に割れやムラが発生し、これによって、鑄型から脱型し難くなり、焼成体の変形や割れが発生するおそれがある。一方、結合剤として繊維状セルロースを用いることが考えられるが、特許文献2、3のように、物理的処理によって製造された繊維状セルロースは、増粘効果が不十分なため、無機材料の離水や沈殿が発生し、スラリー中の無機材料の分散状態が不均一化し、これによって、鑄型から脱型し難くなるおそれがある。また特許文献2、3は、多孔質のセラミックスを対象とするものであり、緻密なセラミックスへの適応に関して記載されてない。

【0007】

上記事情に鑑み、本発明は、鑄込成形により生産されるセラミックスにおいて、無機材料と水とを含むスラリーを均一に調製することができ、スラリーを鑄型に注入することに

よって得られる湿潤成形体を、鋳型から容易に脱型することができ、しかも、緻密な焼成体を得ることが可能な無機材料含有組成物、及び、鋳込成形品の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る無機材料含有組成物は、

鋳込成形に用いられる無機材料含有組成物であって、

無機材料(A)と、アニオン変性されたセルロースを含むセルロース繊維(B)と、水(C)と、分散剤(D)とを含有する無機材料含有組成物である。

【0009】

かかる構成によれば、上記アニオン変性されたセルロースを含むセルロース繊維(B)を用いることによって、無機材料含有組成物の粘度を十分に向上させることができ、無機材料(A)と水(C)と分散剤(D)とを含む無機材料含有組成物を均一に調製でき、無機材料含有組成物の沈降を抑制でき、湿潤成形体の割れやムラ、焼成体の変形や割れを抑制し得る。

しかも、アニオン変性されたセルロースを含むセルロース繊維(B)を用いることによって、湿潤成形体を鋳型から容易に脱型することが可能になり、十分に緻密で強度が高い焼成体を得ることも可能となる。

よって、鋳込成形により生産されるセラミックスにおいて、無機材料(A)と水(C)とを含むスラリーを均一に調製することができ、スラリーを鋳型に注入することによって得られる湿潤成形体を、鋳型から容易に脱型することができ、しかも、緻密な焼成体を得ることが可能になる。

【0010】

上記の無機材料含有組成物においては、前記セルロース繊維(B)が、アニオン基としてカルボキシル基を含有することが好ましい。

【0011】

かかる構成によれば、セルロース繊維(B)に、アニオン基としてカルボキシル基が存在することによって、セルロース繊維(B)が微細化されたものとなり得る。かかるセルロース繊維(B)を、無機材料(A)と水(C)とを含むスラリー中に均一に分散することにより、無機材料(A)の分散状態を安定に持続させることが可能になり、これによって、良好な鋳込成形品および焼成体がもたらされる。

【0012】

上記の無機材料含有組成物においては、前記セルロースが、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたものであることが、好ましい。

【0013】

かかる構成によれば、セルロース繊維(B)に、N-オキシル化合物を触媒とし、共酸化剤を用いた酸化法によってアニオン変性されたセルロースが存在することによって、セルロース繊維が微細化されたものとなり得る。かかるセルロース繊維(B)を、無機材料(A)と水(C)とを含むスラリー中に均一に分散することにより、無機材料(A)の分散状態を安定に持続させることが可能になり、これによって、良好な鋳込成形品および焼成体がもたらされる。

【0014】

上記の無機材料含有組成物においては、前記セルロース(B)が、針葉樹由来のクラフトパルプから得られたものであることが好ましい。

【0015】

かかる構成によれば、針葉樹由来のクラフトパルプから得られたセルロース繊維(B)は、微細化され易いという特性を有するため、セルロース繊維(B)が均一に分散した、比較的高い粘度を有するセルロース水分散体が得られる。よって、無機材料含有組成物の粘度を向上させることができ、無機材料(A)の分散状態を安定に持続させることが可能になる。

10

20

30

40

50

【0016】

上記無機材料含有組成物においては、無機材料含有組成物中のセルロース繊維（B）の含有量は、100質量部の無機材料（A）に対して、0.025～0.25質量部であることが好ましい。

【0017】

ここで、セルロース繊維（B）の含有量が0.025質量部未満である場合には、無機材料（A）の分散安定性が低下し、無機材料含有組成物中で無機材料（A）の沈殿や離水が発生し易くなるため、無機材料含有組成物の成形性に悪影響を及ぼすおそれがある。一方、セルロース繊維（B）の含有量が0.25質量部を超える場合には、無機材料含有組成物の粘度が増大し、無機材料含有組成物の鑄込みに悪影響を及ぼすおそれがある。

10

しかし、上記構成によれば、セルロース繊維（B）の含有量が、100質量部の無機材料（A）に対して、0.025～0.25質量部であることによって、無機材料含有組成物の成形性や鑄込みに悪影響が及ぼされることを、抑制し得る。

【0018】

上記無機材料含有組成物においては、前記無機材料含有組成物が、20 において、300～5500 mPa・sの粘度を有することが好ましい。

【0019】

ここで、無機材料含有組成物の粘度が300 mPa・s未満である場合には、無機材料含有組成物中で無機材料（A）の沈殿や、離水が発生し易くなり、一方、5500 mPa・sを超える場合には、無機材料含有組成物の粘度が増大し過ぎて、無機材料含有組成物の鑄込みに悪影響を及ぼすおそれがある。

20

しかし、上記構成によれば、無機材料含有組成物の粘度が300～5500 mPa・sであることによって、無機材料含有組成物中で無機材料（A）の沈殿や、離水が発生することを抑制することができ、また、鑄込みに悪影響が及ぼされることを、抑制し得る。

【0020】

本発明の鑄込成形品の製造方法は、前記無機材料含有組成物を鑄込成形して鑄込成形品を製造する方法である。

【0021】

かかる構成によれば、無機材料含有組成物中の無機材料（A）の沈殿を抑制でき、湿潤成形体のムラや焼成体の変形や割れを抑制することができ、無機材料含有組成物を鑄型に注入後、乾燥することで得られる湿潤成形体を鑄型から容易に脱型することができ、しかも、焼成することによって緻密な焼成体を得ることが可能となる。

30

よって、鑄込成形によって生産されるセラミックスにおいて、無機材料（A）と水（C）とを含むスラリーを均一に調製することができ、スラリーを鑄型に注入することによって得られる湿潤成形体を、鑄型から容易に脱型することができ、しかも、緻密な焼成体を得ることが可能になる。

【発明の効果】

【0022】

以上の通り、本発明によれば、鑄込成形により生産されるセラミックスにおいて、無機材料と水とを含むスラリーを均一に調製することができ、スラリーを鑄型に注入することによって得られる湿潤成形体を、鑄型から容易に脱型することができ、しかも、緻密な焼成体を得ることが可能な無機材料含有組成物、及び、鑄込成形品の製造方法が提供される。

40

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0024】

本実施形態の無機材料含有組成物は、鑄込成形に用いられる無機材料含有組成物であって、無機材料（A）と、アニオン変性されたセルロースを含むセルロース繊維（B）と、水（C）と、分散剤（D）とを含有する無機材料含有組成物である。

50

【0025】

前記無機材料(A)は、セラミックス製造に使用され得る金属若しくは非金属の酸化物の粉末、または、これらの非酸化物の粉末が挙げられる。また、これらの粉末は、単独で使用されても、混合して使用されてもよい。具体的には、金属または非金属としては、B、Li、Na、V、Mo、Mn、Te、P、Pb、Bi、C、N、Ce、Co、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、W、Fe、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Al、Ga、In、Si、Sn及びSbからなる群より選ばれた少なくとも1つの元素、またはその化合物であることが好ましい。

【0026】

前記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)は、アニオン変性されたセルロースによって形成されたものである。アニオン変性されたセルロースとしては、アニオン基を有するセルロースであれば、特に限定されない。該セルロースとしては、硝酸セルロース、硫酸化セルロース、リン酸化セルロース、カルボキシメチルセルロースなどが好ましいが、N-オキシル化合物を触媒とする酸化法によってアニオン変性されたカルボキシ基を含有することが最も好ましい。すなわち、セルロース繊維(B)は、N-オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化されたことによる、アニオン変性されたカルボキシ基を含有することが、最も好ましい。

このように、N-オキシル化合物を触媒とする酸化法によってアニオン変性されたカルボキシ基を含有するセルロースを含むセルロース繊維(B)としては、数平均繊維径が2~150nmのセルロース繊維であって、そのセルロースが、セルロースI型結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位が選択的にアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシ基のいずれかとなったものであり、カルボキシ基の含量が1.2~2.5mmol/g、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が0.3mmol/g以下であり、フェーリング試薬によるアルデヒド基の検出が認められない、セルロース繊維が挙げられる。なお、該セルロースは、少なくとも該カルボキシ基を有しており、該カルボキシ基に加えて、該アルデヒド基及びケトン基の少なくとも1つを有していてもよい。

かかるアニオン変性されたセルロースから得られるセルロース繊維(B)は、I型結晶構造を有する天然由来のセルロース固体原料を表面酸化し、微細化して形成された繊維である。

すなわち、天然セルロースの生合成の過程においては、ほぼ例外なくマイクロフィブリルと呼ばれるナノファイバーがまず形成され、これらが多束化して高次な固体構造を構成するが、上記マイクロフィブリル間の強い凝集力の原動となっている表面間の水素結合を弱めるために、その水酸基(セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基)の一部が酸化され、カルボキシ基やアルデヒド基やケトン基に変換されている。

【0027】

ここで、上記セルロース繊維(B)を構成する、アニオン変性されたセルロースがI型結晶構造を有することは、例えば、広角X線回折像測定によって得られる回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 14 \sim 17^\circ$ 付近と、 $2\theta = 22 \sim 23^\circ$ 付近の2つの位置に典型的なピークを持つことから同定することができる。

【0028】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)の数平均繊維径は、2~150nmの範囲であることが必要であるが、分散安定性の点から、好ましくは2~100nmであり、特に好ましくは3~80nmである。上記数平均繊維径が小さすぎると、本質的に分散媒体に溶解してしまい、上記数平均繊維径が大きすぎると、セルロース繊維(B)が沈降してしまい、セルロース繊維(B)を配合することによる機能性を発現することができなくなる。

【0029】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)の最大繊維径は、1000nm以下であることが好ましく、特に好ましくは500nm以下である。上記セ

10

20

30

40

50

ルロース繊維（B）の最大繊維径が大きすぎると、セルロース繊維（B）が沈降してしまい、セルロース繊維（B）の機能性の発現が低下する傾向がみられる。

【0030】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維（B）の数平均繊維径および最大繊維径は、以下のようにして測定される値である。

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

【0031】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維（B）においては、該セルロースは、該セルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基の少なくとも一部が選択的に酸化変性されてアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなったものである。

カルボキシル基の含量（カルボキシル基量）は、1.2～2.5mmol/gの範囲であり、好ましくは1.5～2.0mmol/gの範囲である。

カルボキシル基量が小さすぎると、セルロース繊維（B）の沈降や凝集を生じる場合があり、カルボキシル基量が大きすぎると、水溶性が強くなり過ぎるおそれがある。

これに対し、カルボキシル基の含量（カルボキシル基量）は、1.2～2.5mmol/gの範囲であることによって、セルロース繊維（B）の沈降や凝集を抑制することができ、また、水溶性が強くなり過ぎることも抑制し得る。

【0032】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維（B）のカルボキシル基量の測定は、例えば、乾燥質量を精秤したセルロース試料から0.5～1質量%スラリーを60ml調製し、0.1Mの塩酸水溶液によってpHを約2.5とした後、0.05Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行う。測定はpHが約11になるまで続ける。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（V）から、下記の式（1）に従いカルボキシル基量を求めることができる。

カルボキシル基量（mmol/g）＝V（ml）×〔0.05/セルロース質量（g）〕・・・（1）

【0033】

なお、カルボキシル基量の調整は、後述するように、セルロース繊維（B）の酸化工程で用いる共酸化剤の添加量や反応時間を制御することにより行うことができる。

【0034】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維（B）においては、上記酸化変性後、還元剤により還元されることが好ましい。これにより、アルデヒド基およびケトン基の一部または全部が還元され、水酸基に戻る。なお、カルボキシル基は還元されない。そして、上記還元により、上記セルロース繊維（B）の、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量を、0.3mmol/g以下とすることが好ましく、特に好ましくは0～0.1mmol/gの範囲、最も好ましくは実質的に0mmol/gである。これにより、単に酸化変性させたものよりも、分散安定性が増し、特に

気温等に左右されず長期にわたり分散安定性に優れるようになる。また、上記のように、セミカルバジド法による測定でのアルデヒド基とケトン基の合計含量が 0.3 mmol/g 以下であるセルロース繊維を、上記セルロース繊維 (B) として本実施形態の無機材料含有組成物に用いると、長期保存による凝集物の発生をより抑えることができる。

【0035】

ここで、N - オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いる酸化について述べる。N - オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いる酸化は、針葉樹由来のクラフトパルプ等の天然セルロースを、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン (TEMPO) 等の N - オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いて酸化する方法である。

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維 (B) においては、上記酸化反応によって生じたアルデヒド基およびケトン基が、還元剤により還元されたものであることが好ましい。上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維 (B) を容易に得ることができるようになり、無機微粒子含有組成物として、より良好な結果を得ることができるようになるからである。また、かかる観点から、上記還元剤による還元が、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) によるものであると、より好ましい。

【0036】

セミカルバジド法による、アルデヒド基とケトン基との合計含量の測定は、例えば、次のようにして行われる。すなわち、乾燥させた試料に、リン酸緩衝液により $\text{pH} = 5$ に調整したセミカルバジド塩酸塩 3 g/l 水溶液を正確に 50 ml 加え、密栓し、二日間振とうする。つぎに、この溶液 10 ml を正確に 100 ml ビーカーに採取し、 5 N 硫酸を 25 ml 、 0.05 N ヨウ素酸カリウム水溶液 5 ml を加え、 10 分間攪拌する。その後、 5% ヨウ化カリウム水溶液 10 ml を加えて、直ちに自動滴定装置を用いて、 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し、その滴定量等から、下記の式 (2) に従って、試料中のカルボニル基量 (アルデヒド基とケトン基との合計含量) を求めることができる。なお、セミカルバジドは、アルデヒド基やケトン基と反応しシッフ塩基 (イミン) を形成するが、カルボキシル基とは反応しないことから、上記測定により、アルデヒド基とケトン基のみを定量できると考えられる。

【0037】

$$\text{カルボニル基量 (mmol/g)} = (D - B) \times f \times [0.125 / w] \cdots (2)$$

D : サンプルの滴定量 (ml)

B : 空試験の滴定量 (ml)

f : 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター (-)

w : 試料量 (g)

【0038】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維 (B) においては、繊維表面上のセルロース分子中の各グルコースユニットの C 6 位の水酸基のみが選択的に酸化変性されてアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基のいずれかとなっている。このセルロース繊維 (B) 表面上のグルコースユニットの C 6 位の水酸基のみが選択的に酸化されているか否かは、例えば、 ^{13}C - NMR チャートによって確認することができる。すなわち、酸化前のセルロースの ^{13}C - NMR チャートで確認できるグルコース単位の 1 級水酸基の C 6 位に相当する 62 ppm のピークが、酸化反応後は消失し、代わりにカルボキシル基等に由来するピーク (178 ppm のピークはカルボキシル基に由来するピーク) が現れる。このようにして、グルコース単位の C 6 位水酸基のみがカルボキシル基等に酸化されていることを確認することができる。

【0039】

また、上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維 (B) におけるアルデヒド基の検出は、例えば、フェーリング試薬により行うこともできる。すなわち、例えば、乾燥させた試料に、フェーリング試薬 (酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムとの混合溶液と、硫酸銅五水和物水溶液) を加えた後、 80°C で 1 時間加熱したとき、上澄みが青色、セルロース繊維部分が紺色を呈するものは、アルデヒド基は検出されな

かったと判断することができ、上澄みが黄色、セルロース繊維部分が赤色を呈するものは、アルデヒド基は検出されたと判断することができる。

【0040】

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)は、例えば、(1)酸化反応工程、(2)還元工程、(3)精製工程、(4)分散工程(微細化処理工程)等により製造することができる。以下、各工程を順に説明する。

【0041】

(1)酸化反応工程

天然セルロースとN-オキシル化合物とを水(分散媒体)に分散させた後、共酸化剤を添加して、反応を開始する。反応中は0.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10~11に保ち、pHに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なす。ここで、共酸化剤とは、直接的にセルロース水酸基を酸化する物質ではなく、酸化触媒として用いられるN-オキシル化合物を酸化する物質のことである。

【0042】

上記天然セルロースは、植物、動物、バクテリア産生ゲル等のセルロースの生合成系から単離した精製セルロースを意味する。より具体的には、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリント、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ、バクテリアセルロース(BC)、ホヤから単離されるセルロース、海藻から単離されるセルロース等を挙げることができる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。これらのなかでも、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ、コットンリント、コットンリント等の綿系パルプ、麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプから単離されたセルロースが好ましく、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプから単離されたセルロースが、叩解等の表面積を高める処理を施すと、反応効率を高めることができ、生産性を高めることができるため、より好ましい。また、単離、精製の後、乾燥させない(ネバードライ)で保存していたものを使用すると、マイクロフィブリルの集束体が膨潤し易い状態であるため、反応効率を高め、微細化処理後の数平均繊維径を小さくすることができるため、より好ましい。

【0043】

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

【0044】

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

【0045】

上記共酸化剤としては、例えば、次亜ハロゲン酸またはその塩、亜ハロゲン酸またはその塩、過ハロゲン酸またはその塩、過酸化水素、過有機酸等が挙げられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。なかでも、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸ナトリウム等のアルカリ金属次亜ハロゲン酸塩が好ましい。そして、上記次亜塩素酸ナトリウムを使用する場合は、反応速度の点から、臭化ナトリウム等の臭化アルカリ金属の存在下で反応を進めることが好ましい。上記臭化アルカリ金属の添加量は、上記N-オキシル化合物に対して約1~40倍モル量、好ましくは約10~20倍モル量である。

【0046】

上記反応水溶液のpHは約8~11の範囲で維持されることが好ましい。水溶液の温度

は約4～40において任意であるが、反応は室温(25)で行うことが可能であり、特に温度の制御は必要としない。所望のカルボキシル基量等を得るためには、共酸化剤の添加量と反応時間により、酸化の程度を制御する。通常、反応時間は約5～120分、長くとも240分以内に完了する。

【0047】

(2)還元工程

上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)の製造においては、上記酸化反応後に、さらに還元反応を行うことが好ましい。具体的には、酸化反応後の微細酸化セルロースを精製水に分散し、水分散体のpHを約10に調整し、各種還元剤により還元反応を行う。本実施形態に使用する還元剤としては、一般的なものを使用することが可能であるが、好ましくは、 LiBH_4 、 NaBH_3CN 、 NaBH_4 等があげられる。なかでも、コストや利用可能性の点から、 NaBH_4 が好ましい。

10

【0048】

還元剤の量は、微細酸化セルロースを基準として、0.1～4質量%の範囲が好ましく、特に好ましくは1～3質量%の範囲である。反応は、室温または室温より若干高い温度で、通常、10分～10時間、好ましくは30分～2時間行う。

【0049】

上記の反応終了後、各種の酸によって反応混合物のpHを約2に調整し、精製水をふりかけながら遠心分離機で固液分離を行い、ケーキ状の微細酸化セルロースを得る。固液分離は濾液の電気伝導度が5mS/m以下となるまで行う。

20

【0050】

(3)精製工程

つぎに、未反応の共酸化剤(次亜塩素酸等)や、各種副生成物等を除く目的で精製を行う。反応物繊維は通常、この段階ではナノファイバー単位までばらばらに分散しているわけではないため、通常の前製法、すなわち水洗とろ過とを繰り返すことで高純度(99質量%以上)の反応物繊維と水との分散体とする。

【0051】

上記精製工程における精製方法は、遠心脱水を利用する方法(例えば、連続式デカンダー)のように、上述した目的を達成できる装置であればどのような装置を利用しても差し支えない。このようにして得られる反応物繊維の水分散体は、絞った状態で固形分(セルロース)濃度としておよそ10質量%～50質量%の範囲にある。この後の分散工程を考慮すると、50質量%よりも高い固形分濃度とすると、分散に極めて高いエネルギーが必要となることから好ましくない。

30

【0052】

(4)分散工程(微細化処理工程)

上記精製工程にて得られる水を含浸した反応物繊維(水分散体)を、分散媒体中に分散させて、分散処理を行う。処理に伴って粘度が上昇し、微細化処理されたセルロース繊維の分散体を得ることができる。その後、上記セルロース繊維の分散体を乾燥することによって、上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)を得ることができる。なお、上記セルロース繊維の分散体を乾燥することなく、分散体の状態で無機微粒子含有組成物に用いても差し支えない。

40

【0053】

本実施形態の無機微粒子含有組成物においては、上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)の分散媒体として、水や、水と有機溶媒の混合溶液等が用いられる。

【0054】

上記分散工程で使用する分散機としては、高速回転下でのホモミキサー、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、超音波分散処理機、ピーター、ディスク型レファイナー、コニカル型レファイナー、ダブルディスク型レファイナー、グラインダー等の強力で叩解能力のある装置を使用することにより、より効率的かつ高度なダウンサイジングが可能

50

となり、経済的に有利に無機微粒子含有組成物を得ることができる点で好ましい。なお、上記分散機としては、例えば、スクリー型ミキサー、パドルミキサー、ディスパー型ミキサー、タービン型ミキサー、ディスパー、プロベラミキサー、ニーダー、ブレンダー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ペブルミル、ビーズミル粉碎機等を用いても差し支えない。また、2種類以上の分散機を組み合わせて用いても差し支えない。

【0055】

必要に応じて上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)を乾燥してもよく、上記セルロース繊維(B)の分散体の乾燥法としては、例えば、分散媒体が水である場合は、スプレードライ、凍結乾燥法、真空乾燥法等が用いられ、分散媒体が水と有機溶媒の混合溶液である場合は、ドラムドライヤーによる乾燥法、スプレードライヤーによる噴霧乾燥法等が用いられる。

なお、上記セルロース繊維(B)が乾燥されない場合には、用いられた水は、水(C)として使用され得る。

【0056】

本実施形態の無機材料含有組成物における、無機材料(A)に対するセルロース繊維(B)の添加量は無機材料含有組成物の分散安定性、その粘度、湿潤成形体の割れの抑制や、その離型性の観点から、無機材料(A)100質量部に対して、好ましくは0.025~1.0質量部、より好ましくは0.025~0.5質量部、最も好ましくは0.025~0.25質量部の範囲である。

【0057】

前記水(C)は、無機材料含有組成物の分散安定性と鑄型への注入のし易さという観点から、成形に難をきたさない範囲で添加することが望ましい。

【0058】

本実施形態の無機材料含有組成物は、上記した無機材料(A)、アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)及び水(C)に加えて、分散剤(D)を含有する。

【0059】

無機材料含有組成物が分散剤(D)を含有することによって、組成物中に無機材料(A)及びセルロース繊維(B)を、より十分に分散させることができるため、これら材料の局在化を抑制することができる。

これにより、より確実に、脱形性の低下を抑制することができ、しかも、十分に緻密で強度が高い焼成体を得ることが可能となる。

【0060】

前記分散剤(D)としては、公知の界面活性剤や高分子分散剤が挙げられる。このような分散剤(D)としては、ポリカルボン酸系、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合系、アルキルスルホン酸系等の公知のアニオン性分散剤、ポリエチレングリコール、高級アルコールアルキレンオキサイド系等の公知の非イオン性分散剤、4級アンモニウム系等の公知のカチオン性分散剤、変性ポリアミド系、変性ポリウレタン系、変性ポリエステル系、ポリビニルピロリドン系などの高分子分散剤が挙げられる。上記界面活性剤としては、水に溶解、分散できるものが好ましく、例えば、アルキルスルホコハク酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸エステル塩等のスルホン酸系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル等のリン酸エステル系界面活性剤、高級アルコールのアルキレンオキサイド付加物、アルキルアリアルフェノールのアルキレンオキサイド付加物等の非イオン系界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤等が挙げられる。これらは単独でもしくは二種類以上併せて用いられる。

【0061】

また前記分散剤(D)としては、天然系、半合成系、合成系の分散剤も挙げられる。天然系の分散剤としては、ペクチン、カラギナン、ローカストビーンガム、キサンタンガム

、ジェランガム、タマリンドガム、ゼラチン、プルラン、寒天、グルコマンナン、アラビアガム、デンプン、ヒアルロン酸等が挙げられる。半合成系の分散剤としては、カルボキシメチルデンプン、アルファ化デンプン、シクロデキストリン、デキストリン、ヒドロキシプロピルデンプンなどが挙げられる。合成系の分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

【0062】

本実施形態の無機材料含有組成物における分散剤(D)の固形分の含有量は、組成物全体の0.01~10質量%の範囲が好ましく、より好ましくは組成物全体の0.02~5.0質量%の範囲である。分散剤(D)の固形分の含有量が0.02質量%未満の場合、スラリー中の無機物の分散状態が不安定化するため、成形に不適となるおそれがある。分散剤(D)の固形分の含有量が5.0質量%を超える場合、スラリー粘度が過度に上昇することによって成形に難をきたすおそれがある。これに対し、分散剤(D)の固形分の含有量が0.02~5.0質量%の場合、スラリー中の無機物の分散状態の不安定化及び粘度の過度の上昇が抑制されるため、成形に好適となる。

【0063】

本実施形態の無機微粒子含有組成物には、上記の無機材料(A)、アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)、水(C)、分散剤(D)の他、これらとともに、本発明の効果を損なわない範囲内で、可塑剤、有機溶媒、防腐剤、消泡剤、増粘剤、潤滑剤、無機塩等を必要に応じて適宜に配合することができる。

【0064】

本実施形態の無機材料含有組成物は、例えば、無機材料(A)、アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)、水(C)及び分散剤(D)を配合し、さらに必要に応じてその他の材料を配合した後、これらを混合処理等することにより調製することができる。

具体的には、本実施形態の無機材料含有組成物は、無機材料(A)と、アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)と、水(C)と、分散剤(D)と、さらに必要に応じて他の材料とを混合することによって、スラリー状の混合物として調製することができる。

【0065】

上記混合処理としては、例えば、真空ホモミキサー、ディスパー、プロペラミキサー、ニーダー等の各種混練器、ブレンダー、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ペブルミル、ボールミル、高圧ホモジナイザー(超高压ホモジナイザー等)等を用いた混合処理があげられる。

【0066】

本実施形態の無機材料含有組成物は、適度な粘度を有することにより、無機材料含有組成物の沈殿を抑制でき、無機材料含有組成物の鋳型への注入を円滑に行えることが好ましい。無機材料含有組成物は20において、30rpmの回転数における粘度が、好ましくは5500mPa・s以下、より好ましくは4000mPa・s以下の粘度を有することにより、鋳型への注入を円滑に行うことができる。また、好ましくは100mPa・s以上、より好ましくは300mPa・s以上の粘度を有することにより、無機物の沈殿を抑制することができ、無機材料含有組成物を乾燥することにより得られる湿潤成形体の割れやムラなどを抑制し、鋳型からの離型性が向上するという利点がある。

【0067】

本実施形態の無機材料含有組成物によれば、上記アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維(B)を用いることによって、無機材料含有組成物の粘度が十分に向上するため、無機材料(A)と水(C)と分散剤(D)とを含む無機材料含有組成物を均一に調製でき、無機材料含有組成物の沈降を抑制でき、湿潤成形体の割れやムラ、焼成体の変形や割れを抑制し得る。

しかも、アニオン変性されたセルロースを含むセルロース繊維（Ｂ）を用いることによって、湿潤成形体を鋳型から容易に脱型することが可能になり、十分に緻密で強度が高い焼成体を得ることも可能となる。

よって、鋳込成形により生産されるセラミックスにおいて、無機材料（Ａ）と水（Ｃ）とを含むスラリーを均一に調製することができ、スラリーを鋳型に注入することによって得られる湿潤成形体を、鋳型から容易に脱型することができ、しかも、緻密な焼成体を得ることが可能になる。

【 0 0 6 8 】

本実施形態の無機材料含有組成物は、鋳込成形に用いられ、該無機材料含有組成物を鋳込成形することによって、鋳込成形品を製造することが可能となる。

10

すなわち、本実施形態の鋳込成形品の製造方法は、前記無機材料含有組成物を鋳込成形して鋳込成形品を製造する方法である。

【 0 0 6 9 】

具体的には、上記の通り、無機材料（Ａ）と、アニオン変性されたセルロースを含有するセルロース繊維（Ｂ）と、水（Ｃ）と、分散剤（Ｄ）と、さらに必要に応じてその他の材料とを混合して得られたスラリー状の混合物としての無機材料含有組成物を、水を通して得られる多孔を有する多孔質体によって形成された鋳型に注入し、鋳型の孔に水を通して乾燥させることによって乾燥させて、湿潤成形体を形成する。

【 0 0 7 0 】

上記鋳型成形としては、例えば、鋳型として石膏、多孔性樹脂、多孔質セラミックス、多孔金属等によって形成されたものを用いる。また、本実施形態の鋳型成形品の製造方法では、上記無機材料含有組成物を鋳型成形した後、焼成することによって、焼成体としての鋳型成形品を形成してもよい。

20

【 0 0 7 1 】

上記焼成としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えばトンネル型焼成炉や箱型焼成炉や電気炉等の焼成装置を用いた焼成処理が挙げられる。

焼成条件としては、一般的な無機材料（Ａ）の焼成プロセスと同様の条件を用いることができる。

【 0 0 7 2 】

上記鋳込成形品の相対密度は、90%以上が好ましく、97%以上がより好ましい。

30

上記相対密度が90%以上であることによって、鋳込み成形品の強度等の特性が向上するという利点がある。なお、上記相対密度は、実施例に記載の方法によって測定される値である。

【 0 0 7 3 】

本実施形態の鋳込成形品の製造方法によれば、上記無機材料含有組成物を用いることによって、無機材料含有組成物中の無機材料（Ａ）の沈降を抑制でき、湿潤成形体のムラや焼成体の変形や割れを抑制することができ、無機材料含有組成物を鋳型に注入後、乾燥することで得られる湿潤成形体を鋳型から容易に脱型することができ、しかも、焼成することによって緻密な焼成体を得ることが可能となる。

よって、鋳込成形により生産されるセラミックスにおいて、無機材料（Ａ）と水（Ｃ）とを含むスラリーを均一に調製することができ、スラリーを鋳型に注入することによって得られる湿潤成形体を、鋳型から容易に脱型することができ、しかも、緻密な焼成体を得ることが可能になる。

40

【 0 0 7 4 】

本実施形態の無機材料含有組成物、及び、鋳込成形品は、例えば、衛生陶器、産業用構造部材等の用途に好適に使用することができる。

【実施例】

【 0 0 7 5 】

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「%」とあるのは、特に限

50

定のない限り質量基準を意味する。

【0076】

まず、実施例および比較例に先立ち、実施例用のセルロース繊維を製造した。

【0077】

〔セルロース水分散体 B 1 の製造〕

(1) 酸化工程

TEMPO を 0.5 g (0.08 mmol/g) と、臭化ナトリウムを 5.0 g (1.215 mmol/g) とを、精製水 1600 g に溶解させ、10 に冷却した。この溶液に、乾燥重量で 200 g 相当分の漂白針葉樹クラフトパルプ (NBKP) (主に 1000 nm を超える繊維径の繊維からなる) を分散させた後、12% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、固形分換算で 15.0 g (5 mmol/g) を加えて反応を開始した。反応の進行に伴い pH が低下するので、24% NaOH 水溶液を適宜加えながら pH = 10 ~ 10.5 となるように調整し 2.0 時間反応させた。

【0078】

(2) 還元工程

上記反応物を遠心分離機で固液分離した後、精製水を加えて固形分濃度 4% に調整した。その後、24% NaOH 水溶液にてスラリーの pH を 10 に調整した。スラリーの温度を 30 として NaBH₄ を 0.3 g (0.2 mmol/g) を加え 2 時間反応させた。

【0079】

(3) 精製工程

上記反応物に 1M HCl を添加して pH を 2 に調整した後、ガラスフィルターにてろ過した。その後、十分な量のイオン交換水による水洗、ろ過を行い、得られたろ液の電気伝導度を測定した。水洗を繰り返しても、ろ液の電気伝導度に変化がなくなった時点で精製工程を終了した。このようにして、水を含んだ固形分量 20% のセルロース繊維を得た。

【0080】

(4) 分散工程

上記セルロース繊維に水と水酸化ナトリウムを適量加えて 2% のスラリーとし、高圧ホモジナイザーを用い、150 MPa で 2 パスの微細化処理を行って、セルロース水分散体 B 1 を得た。

後述する方法で測定したところ、得られたセルロース水分散体 B 1 のカルボキシル基の含有量は 1.97 mmol/g、カルボニル基の含有量は 0.10 mmol であり、一方、アルデヒド基含有量の検出は認められなかった。セルロース水分散体 B 1 の粘度は 65.110 mPa·s であった。セルロース水分散体 B 1 が含有するセルロース繊維の数平均繊維径は 4 nm であった。該セルロース繊維が含有するセルロースの結晶構造は、I 型結晶構造が「あり」であった。

【0081】

〔セルロース水分散体 B 2 の製造〕

分散工程において、水酸化ナトリウムに代えてトリエタノールアミンを適量用いること以外は、セルロース水分散体 B 1 の製造と同様にして、セルロース水分散体 B 2 を得た。

後述する方法で測定したところ、得られたセルロース水分散体 B 2 のカルボキシル基の含有量は 1.97 mmol/g、カルボニル基の含有量は 0.10 mmol であり、一方、アルデヒド基含有量の検出は認められなかった。セルロース水分散体 B 2 の粘度は 63.150 mPa·s であった。セルロース水分散体 B 2 が含有するセルロース繊維の数平均繊維径は 4 nm であった。該セルロース繊維が含有するセルロースの結晶構造は I 型結晶構造が「あり」であった。

【0082】

〔セルロース水分散体 B 3 の製造〕

セルロースの原料種として広葉樹パルプを用いること以外は、セルロース水分散体 B 1 の製造と同様にして、セルロース水分散体 B 3 を得た。

10

20

30

40

50

後述する方法で測定したところ、得られたセルロース水分散体 B 3 のカルボキシル基の含有量は 1.86 mmol/g 、カルボニル基の含有量は 0.11 mmol であり、一方、アルデヒド基含有量の検出は認められなかった。セルロース水分散体 B 3 の粘度は $37820 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。セルロース水分散体 B 3 が含有するセルロース繊維の数平均繊維径は 10 nm であった。該セルロース繊維が含有するセルロースの結晶構造は、I 型結晶構造が「あり」であった。

【0083】

〔セルロース水分散体 B 4 の製造〕

セルロースの原料種としてリントーパルプを用いる以外は、セルロース水分散体 B 1 の製造と同様にして、セルロース水分散体 B 4 を得た。

後述する方法で測定したところ、得られたセルロース水分散体 B 4 のカルボキシル基の含有量は 1.79 mmol/g 、カルボニル基の含有量は 0.10 mmol であり、一方、アルデヒド基含有量の検出は認められなかった。セルロース水分散体 B 4 の粘度は $3060 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。セルロース水分散体 B 4 が含有するセルロース繊維の数平均繊維径は 12 nm であった。該セルロース繊維が含有するセルロースの結晶構造は、I 型結晶構造が「あり」であった。

【0084】

〔カルボキシル基量の測定〕

セルロース水分散体を用いて、セルロース繊維 0.25 g を水に分散させたセルロース水分散体 60 ml を調製し、 0.1 M の塩酸水溶液によって pH を約 2.5 とした後、 0.05 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、電気伝導度測定を行った。測定は pH が約 11 になるまで続けた。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量 (V) から、下記の式 (1) に従いカルボキシル基量を求めた。

カルボキシル基量 (mmol/g) = $V (\text{ml}) \times (0.05 / \text{セルロース質量} (\text{g})) \dots (1)$

【0085】

〔カルボニル基量の測定 (セミカルバジド法)〕

セルロース水分散体を乾燥させた試料を約 0.2 g 精秤し、これに、リン酸緩衝液によって pH = 5 に調整したセミカルバジド塩酸塩 3 g/l 水溶液を正確に 50 ml 加え、密栓し、二日間振とうした。次いで、この溶液 10 ml を正確に 100 ml ビーカーに採取し、 5 N 硫酸を 25 ml 、 0.05 N ヨウ素酸カリウム水溶液を 5 ml 加え、 10 分間攪拌した。その後、 5% ヨウ化カリウム水溶液 10 ml を加えて、直ちに自動滴定装置を用いて、 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定し、その滴定量等から、下記の式 (2) に従い、試料中のカルボニル基量 (アルデヒド基とケトン基との合計含量) を求めた。

カルボニル基量 (mmol/g) = $(D - B) \times f \times (0.125 / w) \dots (2)$

D : サンプルの滴定量 (ml)

B : 空試験の滴定量 (ml)

f : 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター (-)

w : 試料量 (g)

【0086】

〔アルデヒド基の検出〕

セルロース水分散体におけるセルロース繊維を 0.4 g 精秤し、日本薬局方に従って調製したフェーリング試薬 (酒石酸ナトリウムカリウム及び水酸化ナトリウムの混合溶液 5 ml と、硫酸銅五水和物水溶液 5 ml と) を加えた後、 80°C で 1 時間加熱した。そして、上澄みが青色、セルロース繊維部分が紺色を呈するものは、アルデヒド基が検出されなかったと判断し、「なし」と評価した。また、上澄みが黄色、セルロース繊維部分が赤色を呈するものは、アルデヒド基が検出されたと判断し、「あり」と評価した。

【0087】

〔数平均繊維径〕

セルロース水分散体におけるセルロース繊維の数平均繊維径を、透過型電子顕微鏡 (T

10

20

30

40

50

EM) (日本電子社製、JEM-1400)を用いて観察した。すなわち、各セルロース繊維を親水化処理済みのカーボン膜被覆グリッド上にキャストした後、2%ウラニルアセテート水溶液でネガティブ染色したTEM像(倍率:10000倍)から、先に述べた方法に従い、数平均繊維径を算出した。

【0088】

〔結晶構造〕

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

10

【0089】

また、セルロース水分散体B1~B4に関し、セルロース繊維表面上のグルコースユニットのC6位の水酸基のみが選択的にカルボキシル基等に酸化されているかどうかについて、 ^{13}C -NMRチャートで確認した結果、酸化前のセルロースの ^{13}C -NMRチャートで確認できるグルコース単位の1級水酸基のC6位に相当する62ppmのピークが、酸化反応後は消失し、代わりに178ppmにカルボキシル基に由来するピークが現れていた。このことから、セルロース水分散体B1~B4は、グルコース単位のC6位水酸基のみがアルデヒド基等に酸化されていることが確認された。

【0090】

つぎに、上記で得たセルロース水分散体を用い、下記のように、実施例および比較例の無機材料含有組成物を調製するとともに、この組成物を用いて鋳込成形品を作製した。そして、各無機材料含有組成物および鋳込成形品について、後記の基準に従って、各特性の評価を行い、その結果を後記の表1に示す。

20

【0091】

〔実施例1〕

無機材料(A)としてアルミナ(Al_2O_3)(A1-160SG-4、昭和電工社製)100gと、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製)0.2g、セルロース水分散体(B1)1.25g(セルロース繊維(B)の固形分として0.025g)、及び、水(C)として脱イオン水26.5gを混合した後、ボールミルを用いて24時間混合し、無機材料含有組成物を調製した。得られた無機材料含有組成物を石膏鋳型に注入し、室温で24時間、静置して乾燥することによって、湿潤成形体を得た。得られた湿潤成形体を電気炉で焼成し、鋳込成形品として焼成体を得た。

30

【0092】

〔実施例2〕

セルロース水分散体(B1)12.5g(セルロース繊維(B)の固形分として0.25g)、及び、水(C)として脱イオン水32.5gを用いること以外は、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0093】

〔実施例3〕

セルロース水分散体(B1)2.5g(セルロース繊維(B)の固形分として0.05g)、ポリビニルアルコール(JP-05、日本酢ビ・ポパール社製)0.5g、及び、水(C)として脱イオン水30.5gを用いること以外は、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

40

【0094】

〔実施例4〕

無機材料(A)として部分安定化ジルコニア(HSY-3.0、第一稀元素工業製)100g、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製、)0.2g、セルロース水分散体(B1)5.0g(セルロース繊維(B)の固形分として0.1g)、及び、水(C)として脱イオン水35gを混合した後、実施例

50

1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0095】

〔実施例5〕

セルロース水分散体(B2)12.5g(セルロース繊維(B)の固形分として0.25g)、水(C)として脱イオン水32.5gを用いること以外は、実施例2と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0096】

〔実施例6〕

セルロース水分散体(B3)12.5g(セルロース繊維(B)の固形分として0.25g)、水(C)として脱イオン水27.5gを用いること以外は、実施例2と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0097】

〔実施例7〕

無機材料(A)としてアルミナ(Al_2O_3)(A1-160SG-4、昭和電工社製)100g、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製)0.2g、セルロース水分散体(B1)12.5g(セルロース繊維(B)の固形分として0.25g)、及び、水(C)として脱イオン水27.5gを混合した後、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0098】

〔実施例8〕

無機材料(A)としてアルミナ(Al_2O_3)(A1-160SG-4、昭和電工社製)100g、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製)0.2g、セルロース水分散体(B4)12.5g(セルロース繊維(B)の固形分として0.25g)、及び、水(C)として脱イオン水26.5gを混合した後、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0099】

〔比較例1〕

無機材料(A)としてアルミナ(Al_2O_3)(A1-160SG-4、昭和電工社製)100g、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製)を0.2g、セリッシュKY100G(セルロース繊維が10質量%含有されたもの、ダイセルファインケム社製)を2.5g(セルロース繊維の固形分として0.25g)、及び、水(C)として脱イオン水25.3gを混合した後、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0100】

〔比較例2〕

無機材料(A)としてアルミナ(Al_2O_3)(A1-160SG-4、昭和電工社製)100g、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製)0.2g、ポリビニルアルコール(JP-05、日本酢ビ・ポパール社製)0.5g、及び、水(C)として脱イオン水33gとを混合した後、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

【0101】

〔比較例3〕

無機材料(A)としてアルミナ(Al_2O_3)(A1-160SG-4、昭和電工社製)100g、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製)0.2g、カルボキメチルセルロース(第一工業製薬製、セロゲンBSH-12)を固形分として0.05g、及び、水(C)として脱イオン水32gとを混合した後、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鋳込成形品として焼成体を得た。

10

20

30

40

50

【0102】

〔比較例4〕

無機材料(A)としてアルミナ(Al_2O_3) (A1-160SG-4、昭和電工社製) 100g、分散剤(D)としてA-6114(カルボン酸系共重合体アンモニウム塩、東亜合成社製、) 0.2g、セルロース水分散体(B1) 17.5g(セルロース繊維(B)の固形分として0.35g)、及び、水(C)として脱イオン水33gとを混合した後、実施例1と同様の方法によって、湿潤成形体を得た後、鑄込成形品として焼成体を得た。

【0103】

上記のようにして得られた実施例及び比較例の無機材料含有組成物、湿潤成形体、及び 10
、焼成体に関し、下記の方法によって各特性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0104】

〔粘度〕

無機材料含有組成物の粘度は、無機材料含有組成物を調製し、1時間経過後の粘度を、
B型粘度計(TVB-10型粘度計(東機産業社製))を用いて、30rpm、20 で
測定した。

【0105】

〔分散安定性〕

無機材料含有組成物の分散安定性を、以下のようにして評価した。すなわち、無機材料
含有組成物を試験管(全長165mm、内径14.5mm)に移し、室温で6時間静置した 20
後、離水状態、沈殿状態を観察し、無機材料含有組成物に離水や沈殿が認められない場
合は最良として「○」、沈殿がなく離水が1mm以内の場合は良好として「△」、沈殿が
あり10mm以上の離水が認められる場合は不良として「×」と表すことによって、評価
した。

【0106】

〔鑄込み性〕

無機材料含有組成物の鑄込み性を、以下のようにして評価した。すなわち、無機材料含
有組成物を鑄型に充填後、充填された無機材料含有組成物の液面が平坦である場合を最良
として「○」、凹凸ができるが数秒後に平坦になる場合を良好として「△」、凹凸ができ
て平坦にならない場合を不良として「×」と表すことによって、評価した。 30

【0107】

〔湿潤成形体の鑄型からの離型性〕

湿潤成形体の鑄型からの離型性を、以下のようにして評価した。すなわち、無機材料含
有組成物を石膏鑄型に注入し、室温で24時間静置して乾燥した後、湿潤成形体に割れが
なく、鑄型から湿潤成形体を離型できるものを良好として「○」、湿潤成形体に割れがあ
るものや鑄型からの離型が困難であるものを不良として「×」と表すことによって、評価
した。

【0108】

〔相対密度〕

相対密度を、以下のようにして算出した。すなわち、アルキメデス法により焼成体の密
度を測定し、その値を理論密度で除算することによって、算出した。理論密度は、完全結
晶格子から計算されるものであり、アルミナ(酸化アルミニウム)の理論密度は $4.0g/cm^3$
/ cm^3 、部分安定化ジルコニウムの理論密度は $6.0g/cm^3$ とした。 40

【0109】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
無機材料(A1) アルミナ	100	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100
無機材料(A2) ジルコニア	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
セルロース水分散体(B1)	1.25	12.5	2.5	5.0	—	—	12.5	—	—	—	—	17.5
セルロース水分散体(B2)	—	—	—	—	12.5	—	—	—	—	—	—	—
セルロース水分散体(B3)	—	—	—	—	—	12.5	—	—	—	—	—	—
セルロース水分散体(B4)	—	—	—	—	—	—	—	12.5	—	—	—	—
セリッシュ KY100G	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—
ポリビニルアルコール	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
カルボキシメチルセルロース	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—
水(C)	26.5	32.5	30.5	35	32.5	27.5	27.5	26.5	25.3	33	32	33
分散剤(D) A-6114	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
無機材料 (100 質量部) に対するセルロース繊維としての固形分 (質量部)	0.025	0.25	0.05	0.1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	—	—	0.35
無機材料含有組成物の粘度 (mPa・s, 20°C, 30 rpm)	360	3240	1240	660	3020	2100	5210	300	260	340	910	11800
無機材料含有組成物の分散安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	◎	◎	◎
鑄込み性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	×
湿潤成形体の鑄型からの離型性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎
相対密度	98	97	98	97	97	97	96	95	97	97	98	97

質量部

フロントページの続き

(72)発明者 高石 大吾

京都府京都市下京区中堂寺粟田町9 1 番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内

(72)発明者 稲田 博文

京都府京都市下京区中堂寺粟田町9 1 番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内

(72)発明者 荒川 裕也

京都府京都市下京区中堂寺粟田町9 1 番地 地方独立行政法人京都市産業技術研究所内

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開2018-065727(JP,A)

特開2010-265153(JP,A)

特開2011-038031(JP,A)

特開2003-081682(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00

B28B

JSTPlus(JDreamIII)