

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6498193号
(P6498193)

(45) 発行日 平成31年4月10日 (2019. 4. 10)

(24) 登録日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 B 15/02 (2006. 01)	C O 8 B 15/02
C O 8 B 15/08 (2006. 01)	C O 8 B 15/08
D 2 1 H 11/18 (2006. 01)	D 2 1 H 11/18

請求項の数 15 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-526669 (P2016-526669)	(73) 特許権者	501239516
(86) (22) 出願日	平成26年7月11日 (2014. 7. 11)		ストラ エンソ オーワイジェイ
(65) 公表番号	特表2016-531975 (P2016-531975A)		フィンランド国 O O 1 O 1 ヘルシンキ
(43) 公表日	平成28年10月13日 (2016. 10. 13)		ピーオー ボックス 3 O 9
(86) 国際出願番号	PCT/FI2014/050572	(74) 代理人	110000855
(87) 国際公開番号	W02015/007953		特許業務法人浅村特許事務所
(87) 国際公開日	平成27年1月22日 (2015. 1. 22)	(72) 発明者	ヒルトゥネン、ヤーッコ
審査請求日	平成29年6月14日 (2017. 6. 14)		フィンランド国、ヴェーテーター、ピー、
(31) 優先権主張番号	20135773		オー、ボックス 1 O O O、ヴェーテーター
(32) 優先日	平成25年7月16日 (2013. 7. 16)		ー 気付
(33) 優先権主張国	フィンランド (FI)	(72) 発明者	ヘイスカネン、イスト
前置審査			フィンランド国、イマトラ、カナヴァー
			アウキオ 1 O アーエス 1 3 - 1 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化又はマイクロフィブリル化セルロースの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 15～30重量%の範囲の濃度を有する水性パルプ懸濁液を作製する工程であって、該水性パルプ懸濁液が、全体の乾燥固体に基づいて、5重量%未満のリグニン含量を有する、上記工程

(b) 少なくとも1種の酸化剤並びにA Z A D O及びT E M P Oから選択される少なくとも一種の媒介触媒を前記懸濁液に添加する工程、並びに

(c) 懸濁液の機械的混合又は剪断下、触媒酸化のために繊維間の摩擦により繊維の内部構造をオープンにして、セルロース性水酸基を酸化する工程を含む、セルロースを酸化する方法。

【請求項 2】

水性パルプ懸濁液が、全体の乾燥固体に基づいて、0.01から1重量%の範囲のリグニン含量を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

工程(c)からの前記酸化懸濁液をフィブリル化し、マイクロフィブリル化セルロース(M F C)を含むゲル状懸濁液を得る、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記フィブリル化が、均質化である、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

工程(a)における懸濁液の濃度が、20から30重量%である、請求項1から4まで

のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記酸化剤が、アルカリ次亜塩素酸塩である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

アルカリ臭化物が、共触媒として添加される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

アルカリ次亜塩素酸塩及びアルカリ臭化物が、最初に前記懸濁液に添加され、その後、A Z A D O 又は T E M P O 又はそれらの組合せが添加される、請求項 1 から 7 のいずれか
10 一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸化懸濁液が、洗浄され、そしてその後、低濃度にてフィブリル化される、請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記懸濁液が、5 重量%以下の範囲の濃度にてフィブリル化される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記懸濁液が、3 から 4 %の範囲の濃度にてフィブリル化される、請求項 9 に記載の方法。
20

【請求項 12】

工程 (a) のセルロース性パルプが、中間乾燥することなく、クラフトパルプ化プロセスから得られる、請求項 1 から 11 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記クラフトパルプが、機械的に破壊され、そして遠心分離又は加圧により少なくとも 15 %の濃度にされる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記酸化懸濁液が、任意に洗浄され、そしてその後、少なくとも 10 重量%の濃度にてフィブリル化される、請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

ミクロフィブリル化セルロース (M F C) 生成物の懸濁液の粘度を高める方法であって、前記 M F C が、
30

(a) 少なくとも 15 ~ 30 重量%の範囲の濃度を有する水性パルプ懸濁液を作製する工程であって、該水性パルプ懸濁液が、全体の乾燥固体に基づいて、5 重量%未満のリグニン含量を有する、上記工程、

(b) 少なくとも 1 種の酸化剤並びに A Z A D O 及び T E M P O から選択される少なくとも一種の媒介触媒を前記懸濁液に添加する工程、

(c) 前記懸濁液の機械的混合又は剪断下、触媒酸化のために繊維間の摩擦により繊維の内部構造をオープンにして、セルロース性水酸基を酸化する工程、並びに

(d) 工程 (c) にて得られた懸濁液をフィブリル化して、M F C を含むゲル状懸濁液
40 を得る工程、

を含む方法により製造される、上記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化セルロースを製造する方法に関する。本発明は、更に、ミクロフィブリル化セルロース (M F C) を製造する方法及び M F C 生成物の懸濁液の粘度を高める方法を含む。本発明との関連では、ミクロフィブリル化セルロースには、ナノフィブリル化セルロース (N F C) として知られているものも含まれる。

【0002】

10

20

30

40

50

マイクロフィブリル化セルロース (MFC) は、本明細書では、セルロースフィブリルとフィブリル凝集体から構成される繊維材料として定義される。フィブリルは、非常に細く、通常、直径は約5から100 nm、平均約20 nmであり、繊維長は約20 nmから200 μ mであるが、通常は100 nmから100 μ mである。ナノフィブリル化セルロース (NFC) は、前記フィブリルサイズ範囲の下限値の繊維径を有するMFCの特定の分類に属する。MFCでは、個々のマイクロフィブリルは、部分的に又は全体的に互いに離れている。フィブリル化され、且つ表面にマイクロフィブリルを有する繊維、及びスラリーの水相に分離して位置するマイクロフィブリルは、前記定義のMFCに含まれる。MFCは、一般的に、約1から300 m²/gの範囲の非常に大きいオープン活性表面を有し、そして特に製紙の分野における、更にプラスチック又はゴムのような複合体、食品、医薬品、家庭用ケア製品、塗料のような分散物等における、広範な最終的用途に有用である。

10

【0003】

MFCを製造する先行技術の方法には、例えば押出機による精砕 (refining)、粉碎、叩打、均質化及びフィブリル化による機械的粉碎が含まれる。これらの機械的な方法は、予備工程としての化学的即ち化学酵素処理により強めることができる。

【0004】

米国特許第4,341,807号には、繊維懸濁液に、懸濁液の圧力を低下させる小径オリフィスを繰り返し通過させることによるMFCの製造について記載されている。出発懸濁液は、0.5から10重量%のセルロースを含有する。生成物は、MFCの均質なゲル形成懸濁液である。

20

【0005】

WO2007/091942 A1には、最初に、化学パルプを精砕し、その後、1種以上の木材分解酵素で処理し、そして最後に、均一化して、最終的な生成物としてのMFCを製造する方法が記載されている。パルプの濃度は、0.4から10%が好ましいと教示されている。利点は、高圧フリユイダイザーやホモジナイザーの目詰まりを回避することであると述べられている。

【0006】

酸化剤の助けを借りて、特に一次酸化剤として次亜塩素酸塩及び媒介触媒として2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-オキシド (TEMPO) ラジカルを用いるMFCの調製に関する幾つかの研究がある。アルカリ臭化物を共触媒として使用することができる。このような溶液の例は、例えば、Saitoらによる「Biomacromolecules」2007年、8巻、2485~2491頁、Fukuzumiらによる「Biomacromolecules」2009年、10巻、162~165頁、及びOkitaらによる「Biomacromolecules」2010年、11巻、1696~1700頁の刊行物に記載されている。Saitoらによると、濃度1重量%、pH10の繊維スラリーを、セルロース1g当たり1.3から5.0 mmolのNaClO、0.1 mmolのTEMPO、及び1 mmolの臭化ナトリウムを添加することにより、そして、混合物を室温でNaOHを添加しながら攪拌することにより酸化した。その後、酸化セルロースを攪拌して、繊維を膨潤させ、そして最終的に、分散液を高粘度且つ透明にした。非常に類似した記載が、Fukuzumiら及びOkitaらからも見出された。

30

40

【0007】

Saitoらによる「Ind. Eng. Chem. Res.」2007年、46巻、773~780頁には、改良された湿潤引張強度を有するシートを得るための、セルロースのTEMPO媒介酸化、及びポリ (アクリルアミド) (CPAM)、ポリ (ビニルアミン) (PVAm)、及びポリ (アミドアミン-エピクロロヒドリン) (PAE) 等のカチオン性ポリマーの添加が記載されている。

【0008】

Peltonらによる「Biomacromolecules」、2011年、12巻、942~948頁では、希釈パルプ懸濁液に、酸化に必要なTEMPOを大量に投与す

50

ることは環境的且つ経済的欠点であると認識し、そしてセルロース繊維上にTEMPPOを吸着させるためにPVAmを使用することを教示することによって、それに対処している。従って、酸化は繊維の外表面に限定されるので、消費されるTEMPPOの量はより少なくなる。

【0009】

上記の先行技術文献は、多くとも10重量%の濃度の希釈懸濁液を使用することによって、低濃度(LC)の精砕において起こられる反応と方法として定義することができるものに関する。WO2012/097446 A1には、代わりに、化学的又は機械的な繊維の高濃度(HC)の精砕を複数回行う(multipass)ことによりNFCを作製する方法が記載される。HCは、20重量%より高い排出濃度をいうと定義される。

10

【0010】

WO2012/072874 A1には、NFCを製造する多段階過程を教示しており、その方法では、セルロースを、第1リファイナーを用いて精砕し、その生成物をアクセプト分画とリジェクト分画に分割し、水をアクセプト分画から除去し、そして最終的にアクセプト分画を、第2リファイナーを用いて精砕して、繊維径が2から200nmのゲル状生成物を得る。第1精砕段階では、材料の濃度は、10重量%未満であるが、水を除去することにより約15重量%又は20重量%にまで高め、その洗浄効果を高める。第2精砕では、パルプは希釈されて、10重量%未満の濃度に戻されるであろう。

【0011】

WO2011/114004では、繊維を基本的に不活性に保つイオン性液体、すなわち溶解塩を用いた処理に基づいて、リグノセルロース材料をフィブリル化する異なるアプローチが記載されている。イミダゾリウム系カチオンを含む塩は、このような液体の例として挙げられている。そのプロセスは、フィブリル間又は仮導管間の結合を弱め、そして繊維壁からフィブリル又は仮導管を分離させると述べられている。

20

【0012】

WO2012/050589には、高濃度のセルロース原材料を少なくとも1種の化学物質を用いて、少なくとも部分的に押出機にて処理し、そして任意にその押出機の精砕部分において別の精砕工程を少なくとも5%の濃度にて実行することが記載されている。

【0013】

ハンマー又はボールミルを用いる従来の低濃度精砕に関する問題は、多量のエネルギーが、プロセスの初期段階の後に継続するフィブリル化のために消費されることである。化学物質(例えば、TEMPPO)又は酵素を使用して半結晶性リグノセルロースを部分的に加水分解することは、特にゲル状MFC生成物を目的とする場合に有用であるが、その場合、主な欠点は、材料とエネルギーのコストが高いことである。更に、過剰に化学物質を使用すると、更なる化学的回収策の利用が必要になる場合がある。

30

【0014】

ハンマー又はボールミルを用いる精砕の代わりに、マイクロフリュイダイザー又はホモジナイザーを使用することができる。しかし、フィブリル化工程には、円滑に且つエネルギー効率良く操作するために、パルプ懸濁液の前処理と比較的低濃度であることが必要となる。

40

【0015】

低濃度フィブリル化に共通する欠点は、得られる懸濁液が低濃度であり、扱いが困難で、特に使用するために別の場所に移送する場合、更なる工程段階が必要となることである。一方、高濃度フィブリル化は、エネルギー消費が比較的高く、リファイナーの初期稼動性が悪く、従って、既知の高濃度法は、経済的に実行可能ではない。

【0016】

一般的に、既存の方法に関する問題は、生産性が劣ることと工程の規模拡大が困難なことである。ホモジナイザーに基づくフィブリル化の規模拡大には、フィブリル化ユニットの多段階セット、及び濃度エンハンサーが必要となり、これにより、工程の規模拡大が更に困難になる。

50

【0017】

特に既知のTEMPO媒介酸化は、化学的コストが高いために不経済的であり、従って、これまでは広範な実用的用途を得ていない。先行技術において示唆されているように酸化を繊維表面のみに限定することは、ゲル状の最終的なMFC生成物を調製するには適していない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明によって解決される問題は、材料コストを低減し、この製造経路を経済的に実行可能にするように、特にMFCの製造においてセルロース性パルプの酸化処理を改良することである。更に、目的は、全体的なエネルギー消費を低減し、高濃度にて酸化パルプを得ることであり、これは、更なる乾燥、又はその後、別の場所にウェット又はドライ移送されるのに適しており、そこで、それを最終的な生成物として使用するためにMFCにする。更なる目的は、高粘度の懸濁液の形態で最終的なMFC生成物を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明による解決手段は、(i) 少なくとも15重量%の濃度を有する水性パルプ懸濁液を作製する工程、(ii) 少なくとも1種の酸化剤を前記懸濁液に添加する工程、そして(ii i) 機械的混合又はせん断下で前記懸濁液を酸化する工程、によって酸化セルロースを製造することである。本発明によると、MFCを含むゲル状懸濁液は、工程(ii i) からの酸化懸濁液をフィブリル化し、好ましくは均質化する更なる工程(iv) により得られる。小さいせん断力を用いる軽く且つ穏やかな機械的混合下での上記のような比較的高濃度における酸化により、繊維構造及び均質性が改善され、そして、微粉物の形成が減少する。使用される化学物質の量は、より低濃度における酸化に比べて典型的により少ない。高濃度であることと共に穏やかな処理をすることにより、繊維の切断を回避し、これにより、高アスペクト比のMFCを得るように導かれる。酸化パルプのフィブリル化により、繊維を効果的に個々のフィブリルに破壊し、そしてMFCの懸濁液を得、それは、驚くべきことに、従来の低濃度における酸化パルプに比べて、非常に高粘度を有することがわかった。

【発明の効果】

【0020】

本発明によると、高濃度の場合、材料全体が均一に酸化されるように、繊維のせん断が促進され、そしてその内部構造がオープンになる。このような破壊により、フィブリル化され、そして透明性が高められた懸濁液が得られ、これには、最終製品としてのMFCを得るために、更にフィブリル化することは殆ど必要ない。同時に、媒介酸化触媒の量を、従来の低濃度における酸化に必要とされた量の一部に減少する。

【0021】

物流を改良するために、酸化をパルプミルにて行うことができ、そこでは、セルロース性パルプ出発物質、及びなお高濃度にて得られる酸化懸濁液を、その後、洗浄し、低濃度においてフィブリル化して、最終的な生成物を得るために、別の場所、例えばMFC生成物の最終的な用途の場所に移送する。酸化懸濁液は、水性懸濁液を再生成するために、容易に水中に再分散されるので、移送のために更に乾燥することができる。この方法によって得られるフィブリルの高い表面電荷密度によって、再湿潤性及び分散性が高められる。

【0022】

MFCの代わりに、高濃度の酸化懸濁液を最終製品とすることができる。換言すると、MFCを得る最終的なフィブリル化工程は、その最も広い条件において、本発明に必要ではない。高濃度のこのような懸濁液は、例えば、コーティング又はバリア分散物の構成成分として有用である。

【0023】

均質化の代わりに、MFCを生成するためのフィブリル化工程は、機械的研削、流動化

10

20

30

40

50

、機械的フィブリル化、押出等であってもよく、このような代替的なフィブリル化技術は、当業者にはそれ自体知られている。

【0024】

好ましくは、酸化の対象となるパルプ懸濁液の濃度は、20から30重量%の範囲である。40重量%、50重量%又は60重量%までの更に高い濃度が有用な場合もある。数時間かかる場合もある酸化の過程で、乾燥のため、濃度は増加する場合がある。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、酸化後（フィブリル化処理前）の例1（濃度5W%の酸化）の光学顕微鏡像（倍率2.5×）である。バーの長さは1mmである。

10

【図2】図2は、酸化後（フィブリル化処理前）の例2の光学顕微鏡像（倍率2.5×（濃度20W%の酸化））である。例1と比べた場合、明らかに繊維がよりフィブリル化されていることがわかる。バーの長さは、1mmである。

【図3】図3は、a)第1、b)第2、及びc)第3流動化サイクル後の例1（低濃度5W%の酸化）の光学顕微鏡像（倍率10×）である。バーの長さは、100µmである。

【図4】図4は、a)第1、b)第2、及びc)第3流動化サイクル後の例2の光学顕微鏡像（倍率10×）である。バーの長さは、100µmである。

【図5】図5は、酸化及びウルトララックス（Ultra Lax）処理後の例3（濃度20重量%の酸化）の光学顕微鏡像である。バーの長さは、100µmである。

20

【図6】図6は、酸化及びウルトララックス処理後の例4（濃度20重量%の酸化）の光学顕微鏡像である。バーの長さは、100µmである。

【図7】図7は、酸化及びウルトララックス後の例5（濃度20重量%の酸化）の光学顕微鏡像である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の好ましい実施態様によると、マイクロフィブリル化セルローズ（MFC）は、上限値を限定することなく、少なくとも15重量、好ましくは20から30重量%の濃度を有する水性セルローズ性パルプ懸濁液を最初に作製することにより製造される。好ましくは、出発セルローズ材料は、パルプ懸濁液の乾燥含量の5重量%未満のリグニンである低リグニン含量を有する。少なくとも1種の酸化剤及び好ましくは共触媒を、懸濁液に添加して、連続した機械的攪拌により混合する。その後、媒介触媒の添加により酸化が開始され且つ実行され、この間、機械的混合又はせん断は継続される。これまでの工程は、パルプミルにおいて実行でき、パルプミルは開始材料、例えば未乾燥クラフトパルプを製造し、開始材料は、所望の高濃度に遠心分離又は加圧される。その後、なお高濃度の酸化懸濁液を、最終的なMFC生成物の使用場所に移送することができ、そこで、パルプを任意に洗浄し、最終的に低濃度で均質化し、又はフィブリル化して、ゲル状生成物を得る。

30

【0027】

濃度が高いと、懸濁液を攪拌するのに必要な機械的エネルギーが増加する。類似の現象として、管中のパルプスラリーの圧送における圧損及びエネルギー消費は、濃度が、8から9、10、11、12、15及び16、17重量%まで段階的に高くなるにつれて、93から95、100、115、150、320及び400、525まで相対的スケールで劇的に増加することが文献中に記載されている。黙示的に、約12重量%の濃度で、機械的な力が上がり始め、そして15重量%から上に向かって、機械的な力は、パルプ懸濁液中の繊維の束を粉碎し、繊維をせん断するのに非常に効果的になり、そしてこれにより、繊維は酸化され易くなる。同時に、穏やかな剪断を達成し、且つフィブリルの切断を回避するように、機械的エネルギーを最小値に維持することが必要になるであろう、そうでなければ所望の高アスペクト比を損なうことになるであろう。

40

【0028】

一般的な条件で、本発明で行われるような酸化工程は、（多糖類を含む）セルローズ性

50

炭化水素鎖の水酸基の一部を、カルボン酸、カルボン酸塩、アルデヒド及びケトン基等の酸化セルロースの典型的な基に変えるが、最後の2つは水和形態で安定である。酸化を開始するために、媒介触媒が通常必要であり、このような触媒は当業者に既知である。本発明をこれらの2つに限定することなく、アザアダマンタン-N-オキシル(AZADO)及び2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)ラジカルを、このような酸化の媒介触媒の例として挙げることができ、これは、試験され、そして本発明に有用であることが分かった。

【0029】

TEMPO及びAZADO触媒は、択一的に又は一緒に使用することができる。得られる生成物の所望の特性に応じて、触媒を選択することもできる。AZADOは、TEMPOと比べた場合、より強力であるが、特異性のより低い酸化触媒である。TEMPO触媒は、O6'の酸化に有利であり、従って、フィブリルの高いアスペクト比が希望特性である場合、AZADOより好ましい。

10

【0030】

一方、AZADO酸化プロセスは、より迅速に且つ少ない触媒で実行可能である。得られるフィブリルは、TEMPO触媒を使用した後よりも、アスペクト比がより低い。これは、生成物の粘度がより低いことを望む場合には、好ましい特性である。アスペクト比は、レオロジー特性に影響を与えるが、潜在的に材料の強度にも影響を与えるので、アスペクト比がより高いと、一般的に粘度がより高くなり、そして強度向上がより高くなる。

【0031】

20

TEMPO又はAZADOの代わりに、有用な触媒活性を有するそれらの任意の既知の誘導体を使用でき、その例として1-メチル-AZADOが挙げられる。

本発明で使用するのに好ましい酸化剤は、NaClO等のアルカリ次亜塩素酸塩である。アルカリ臭化物、例えばNaBrは、共触媒として適切に添加される。更に、二酸化塩素と亜塩素酸塩は、次亜塩素酸塩の代わりに又はこれと共に使用することができる。

【0032】

追加的に、化学量論的な酸化剤を、以下の化学物質の中からも選択することができる：即ち、ペルオキシ二硫酸塩及びペルオキシ一硫酸塩、有機ペルオキシ酸及びその塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過酸化水素及び有機過酸化物、過酸化尿素、分子酸素とオゾンである。

30

【0033】

更に、例えば特定のアルデヒドとカルボン酸塩の比率を目的とするためには、異なる化学量論的酸化剤を好適に混合することに留意すべきである。

臭化物塩の他に、幾つかの他の適切な共触媒として、タングステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、マンガン酸塩、銀塩、ラッカーゼ、西洋ワサビペルオキシダーゼ、銅リガンド、マンガンリガンド、コバルトリガンド、第三級アミン及び第四級アンモニウム塩がある。全ての共触媒が、全ての化学量論的酸化剤について適切であるということではないことに留意すべきである。タングステン酸塩、バナジン酸塩、モリブデン酸塩、マンガン酸塩及び西洋ワサビペルオキシダーゼは、過酸化水素と他の過酸化物放出化合物について特に適しているが、ラッカーゼ、銅リガンド及びコバルトリガンドは、分子酸素について好ましい。

40

【0034】

最適温度及びpHもまた実施する酸化系に依存している。一般的に、酸化は、温度が0から80℃、そしてpHが2から14の範囲の間で行われる。特定の場合、化学量論的酸化剤と可能な場合共酸化剤とをパルプと、0から20℃の間の温度で最初に混合するのが有益であり、そしてこの後、20から80℃の間に温度を上げ、そして好ましくは媒介剤を添加することにより、酸化を開始する。

【0035】

酸化剤、共触媒及び媒介触媒を、任意の順序でパルプ懸濁液に添加することができる。本発明の一実施態様によると、アルカリ次亜塩素酸塩等の酸化剤及び終局的なアルカリ臭

50

化物等の共触媒を懸濁液に添加して、その後、A Z A D O又はT E M P O等の媒介触媒を添加する。懸濁液を混合及び剪断することによって、繊維間の摩擦により繊維構造をオープンにし、そして酸化剤が懸濁液に均一に分散して、媒介触媒が添加されると直ぐに酸化剤が材料全体を同時に攻撃するように備える。これにより、既に溶解されたセルロースとの望ましくない副反応を最小限に抑え、そしてフィブリル化を高める反応物のみを標的とすることになる。

【0036】

特に、T E M P Oを媒介触媒として使用する場合、N a O H等のアルカリを、p Hを9から12、好ましくは10から11の範囲、最も好ましくは約10に設定するために酸化工程で添加するのが有利である。

10

【0037】

酸化パルプを、化学物質、特に使用したA Z A D O又はT E M P Oを除去するために洗浄することができ、これにより、パルプ懸濁液を10重量%以下の低濃度範囲にすることができる。その後、洗浄し、且つ希釈した懸濁液を均質化して、最終的なM F C生成物を得る。好ましくは、パルプを、5重量%以下、より好ましくは3から4重量%の範囲で均質化する。最終的なM F Cの製造を、択一的に押出し又は（二軸スクリュウ）混練機によって、少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも15重量%、より好ましくは20から30重量%の間で行うことができる。更に、同時に水を押出機又は混練機に添加することにより、水含量もまた処理の間に変えることができ、フィブリルの水和と分離を促進することができる。

20

【0038】

本発明に使用するパルプは、化学パルプ又は機械的、溶解パルプ又は回収パルプ、回収紙又はパルプ及び紙粉碎機からの側方流であってもよい。非木質由来のセルロース性パルプ、例えば、竹又はバガスを使用することもできる。好ましくは、パルプは中間乾燥せずに、化学クラフトパルプ化プロセスから得られる。当然、M F C、ナノセルロース又は微結晶セルロースを出発材料として使用することもできる。出発材料を、種々のパルプ供給源から構成することもできる。任意に、パルプは、表面積を増加させるために、前処理することができる。パルプは最初に機械的に、例えば粉碎機により破壊され、少なくとも15重量%の濃度にされる。任意の既知の方法、例えば遠心分離又は加圧を使用することができる。好ましくは、出発セルロース性材料は、乾燥含量の5重量%未満のリグニンである低リグニン含量、好ましくは乾燥含量の3重量%未満のリグニン、より好ましくは乾燥含量の2重量%未満のリグニンである。最も好ましくは、出発セルロース性パルプは、全体の乾燥含量の0.01から1重量%又は更に0.01から0.5重量%の非常に低いリグニン含量を有する。

30

【0039】

本発明により得られるM F C生成物はゲル状であり、フィルムの製造のための粘度調整用、又は複合体材料に対する添加剤として、適切に使用される。生成物におけるフィブリルの少なくとも50%、好ましくは少なくとも80%は、M F Cに関する上記のようなフィブリルの長さ及び直径を有する。

【0040】

40

本発明の特定の目的は、最終的なM F C生成物の懸濁液の粘度を増加させることである。高粘度を有するM F Cの懸濁液は、好ましくは水性であり、従来適用されたようなより低濃度とは反対に、本発明では少なくとも12重量%、好ましくは15重量%、及び最も好ましくは少なくとも20重量%の濃度におけるパルプの酸化により達成される。確認のため、本発明の試験に関連して得られたM F C生成物を、粘度の測定のために約1重量%の低濃度のスラリーにした。低粘度における酸化から得られるM F Cと比較して、本発明に従って製造されたM F Cについて、非常に高い粘度が測定された。

【0041】

近似的な限界として、12重量%又は15重量%の濃度におけるパルプの酸化から、1重量%の濃度で少なくとも2500 c p又は少なくとも3500 c pの粘度を有する水性

50

MFC懸濁液を得たが、それぞれの測定は、回転速度5rpmでスピンドルベーン71を用いて行った。

【0042】

本発明により得られる高粘度は、特に、化粧品、食品、パーソナルケア製品、及び石油掘削スラリー、エマルジョン塗料、織物捺染ペースト、紙コーティングペースト中の増粘剤として、MFC懸濁液の様々な用途の観点から非常に望ましい。

【0043】

MFC懸濁液の高粘度は、フィブリルの分離が改良されたためのみならず、最終的なMFC生成物のアスペクト比、即ち、フィブリル長さ対フィブリル径の比が高められたためであると考えられる。高アスペクト比により、MFCの強度特性が改良される傾向にある。

10

【0044】

粘度を増加させる目的のためには、TEMPO触媒を、セルロースを酸化するために使用することが有利である。更に、他のオプション及び上記のような本発明の実施態様を、粘度を高めるために同様に適用する。

【実施例】

【0045】

例1（比較例）：低濃度の酸化（セルロース濃度5%）

試薬溶液の調製：臭化ナトリウム（2g、純度99%）をイオン交換水（3000ml）に溶解し、この後、148.9gの水性次亜塩素酸ナトリウム（10重量%溶液）をこの溶液に添加した。溶液のpHを1MHClで10.2に調整した。

20

試薬溶液とパルプの混合：572.7gの非乾燥クラフトパルプ（濃度35重量%）を反応溶液と混合し、そしてパルプ懸濁液を実験室用攪拌装置を用いて90分間混合して、次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムをパルプと共に均一に分散させた。懸濁液のpHを1MNaOHを用いて10.2に維持した。

TEMPO酸化：TEMPO（0.312g）を278mlのイオン交換水に溶解した。溶液を、パルプ懸濁液に添加し、そして酸化反応を90分間維持した。最後に、10mlのエタノールを添加して、未反応の次亜塩素酸塩を除去した。

【0046】

例2：高濃度の酸化（セルロース濃度20%）

30

試薬溶液の調製：臭化ナトリウム（2g、純度99%）及び $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （28.6g、純度98%）をイオン交換水（200ml）に溶解した。その後、溶液のpHを重炭酸ナトリウムを用いて10.2に調整した。この溶液を、148.9gの次亜塩素酸ナトリウム水溶液（10重量%溶液、pHを1MHClを用いて10.2に調整）と混合した。最終的なpHが10.2であることを確認した。

試薬溶液とパルプの混合：572.7gの非乾燥軟材クラフトパルプ（濃度35重量%）をドゥミキサーに入れ、そして前記の試薬溶液をパルプに添加した。この後、パルプを90分間混合して、次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムを均一に分散した。

TEMPO酸化：TEMPO（0.312g）を78mlのイオン交換水に溶解した。溶液をパルプに添加し、そして酸化反応を90分間維持した。最後に、10mlのエタノールを添加して、未反応の次亜塩素酸塩を除去した。

40

得られた繊維材料を、3回、2l（リットル）の40W%のイソプロパノール溶液を用いてブフナー漏斗上で洗浄して、塩を除去した。その後、セルロースケーキを、3重量%の濃度に希釈し、そしてMicrofluidicsのマイクロフリュイダイザーであるMicrofluidizer M-110EH-30を使用してフィブリル化した。サイクル中、使用するチャンバーは（サイクル1について）以下の第1チャンバー400 μm と第2チャンバー200 μm であり、そして（サイクル2及び3）第1チャンバー200 μm 及び第2チャンバー100 μm であった。

【0047】

ブルックフィールド粘度測定：

50

装置：ベーンスピンドル71を備えたブルックフィールドレオメーターRVDV-IIを測定に使用した。粘度を、20℃±1℃で濃度1重量%±0.3重量%にて測定した。

5つの異なる回転速度、0.5、5、10、50及び100rpmについて粘度を測定し、そして表1に示す。

【表1】

表1. ブルックフィールド粘度

スピンドル(ベーン 71) 回転速度(rpm)	例1 粘度(5つの平均) (cP)	例2 粘度(5つの平均) (cP)
0.5	7703	41114
5	1163	5705
10	697	3241
50	188	951
100	110	563

例1は、例2に比べて、全ての回転速度について明らかにより低い粘度を示す。光学顕微鏡像からは、これが流動中のパルプのフィブリル化が非常に低いためであることが示される。

【0048】

例3. プレーンな次亜塩素酸ナトリウムを用いた高濃度酸化（セルロース濃度20%、酸化の理論的DS0.2）

試薬溶液の調製：22.8gの次亜塩素酸ナトリウム水溶液（10重量%溶液）をイオン交換水（17.7ml）で希釈し、そして溶液のpHを1MHClを用いて10.2に調整した。

試薬溶液とパルプの混合：59.5gの非乾燥クラフトパルプ（～42重量%の濃度）を反応溶液と混合し、そしてパルプ懸濁液を、実験室用攪拌装置を用いて90分間混合して、次亜塩素酸ナトリウムを均一に分散した。この後、25mlの重炭酸ナトリウム／炭酸ナトリウム緩衝液（5重量%溶液、pH10.2）を添加し、そしてパルプを更に90分間混合した。

最後に、パルプをイオン交換水を用いて2重量%の濃度に希釈し、そしてウルトラタラックス装置で均質化した。繊維構造はこの処理により完全に破壊された。ウルトラタラックスは、従来の未処理のパルプ繊維からはフィブリル材料を生成することができない装置であることに留意すべきである。

【0049】

例4. 次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムを用いた高濃度酸化（セルロース濃度20%）

試薬溶液の調製：22.8gの次亜塩素酸ナトリウム水溶液（10重量%溶液）を0.16gの臭化ナトリウムを含有するイオン交換水（17.7ml）と混合した。溶液のpHを1MHClを用いて10.2に調整した。

試薬溶液とパルプの混合：59.5gの非乾燥クラフトパルプ（～42重量%の濃度）を反応溶液と混合し、そしてパルプ懸濁液を実験室用攪拌装置を用いて90分間混合して、次亜塩素酸ナトリウムとナトリウムを均一に分散した。この後、25mlの重炭酸ナト

リウム／炭酸ナトリウム緩衝液（5 重量％溶液、pH 10.2）を添加し、そしてパルプを更に90分間混合した。

最後に、パルプを2％の濃度にイオン交換水を用いて希釈し、そしてウルトラタラックス装置を用いて均質化した。繊維構造はこの処理により完全に破壊された。

【0050】

例5．次亜塩素酸ナトリウムと臭化ナトリウムを用いた高濃度酸化（セルロース濃度20％）

試薬溶液の調製：137gの次亜塩素酸ナトリウム水溶液（10重量％溶液）を、0.16gの臭化ナトリウムを含有するイオン交換水（25ml）と混合した。溶液のpHを1MHClを用いて10.2に調整した。

試薬溶液とパルプの混合：238gの非乾燥クラフトパルプ（～42重量％の濃度）を反応溶液と混合し、そしてパルプ懸濁液をホバートパルパー（Hobart pulper）を用いて90分間混合して、次亜塩素酸ナトリウムとナトリウムを均一に分散した。この後、90mlの重炭酸ナトリウム／炭酸ナトリウム緩衝液（5重量％溶液、pH 10.2）を添加し、そしてパルプを更に90分間混合した。

最後に、パルプを2重量％の濃度にイオン交換水を用いて希釈し、そしてウルトラタラックス装を用いて均質化した。繊維構造はこの処理により完全に破壊された。

【0051】

例6．ブルックフィールド粘度

例3、4及び5のサンプルについてのブルックフィールド粘度測定は、以下の通りであった。

装置：ベーンスピンドル71を備えたブルックフィールドレオメーターRVDV-IIを測定に使用した。粘度を20℃±1℃で1.5重量％±0.3重量％の濃度にて測定した。

【0052】

2つの異なる回転速度、10と100rpmについて粘度を測定し、そして表2に示す。

【表2】

表2. 1. 5％の濃度における例3, 4及び5のブルックフィールド粘度

スピンドル(ベーン 71) 回転速度(rpm)	例3 粘度(5つの平均) (cP)	例4 粘度(5つの平均) (cP)	例5 粘度(5つの平均) (cP)
10	2760	3780	2407
100	590	750	521

10

20

30

【図 1】

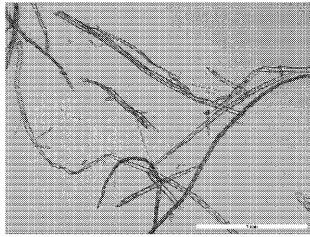


Fig. 1

【図 2】

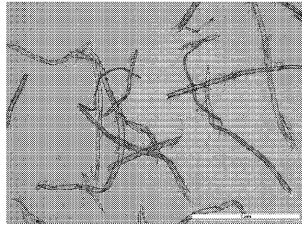


Fig. 2

【図 3】

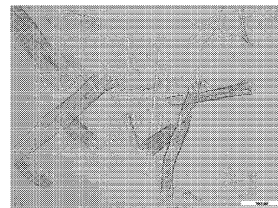
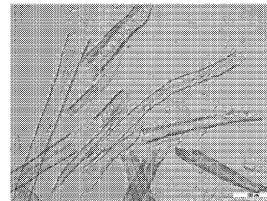


Fig. 3

【図 4】

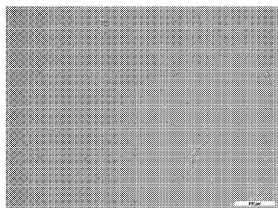
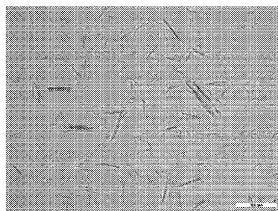
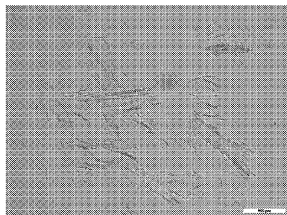
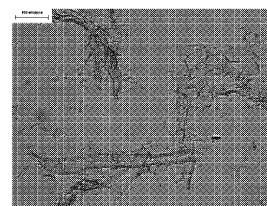


Fig. 4

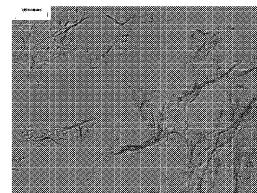
【図 5】

Fig. 5



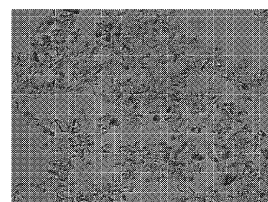
【図 6】

Fig. 6



【図 7】

Fig. 7



フロントページの続き

- (72)発明者 サクセル、ヘイディ
フィンランド国、ヴァンター、コイヴュキレン ピュイストティエー 33 エフ 30
- (72)発明者 カヘリン、ユッカ
フィンランド国、ラッペーンランタ、キヴィランナンカトゥ 2 アーエス 8
- (72)発明者 サハリネン、エルッキ
フィンランド国、ヘルシンキ、ティーリスマーンティエー 1-3デー 75

審査官 早川 裕之

- (56)参考文献 特開2012-207133 (JP, A)
特表2008-544112 (JP, A)
国際公開第2012/168562 (WO, A1)
国際公開第2013/137140 (WO, A1)
米国特許第05703225 (US, A)
国際公開第2012/097446 (WO, A1)
国際公開第2012/172170 (WO, A1)
特表2012-532952 (JP, A)
特開2009-243010 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08B 15/02~08
D21H 11/18
CAplus/REGISTRY (STN)