

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

酢酸セルロースの製造方法及び酢酸セルロース製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、酢酸セルロースの製造方法及び酢酸セルロース製造装置に関する。

背景技術

[0002] パルプを原料に用いて酢酸セルロースを製造する場合、例えば、パルプを解砕する解砕処理と、解砕したパルプ中のセルロースを酢酸及び無水酢酸等の存在下でアセチル化するアセチル化処理と、アセチル化処理によって得た反応生成物を加水分解する加水分解処理とが順に行われる。

[0003] アセチル化処理で生じる反応は、固体であるパルプと液体である酸との固液反応である。従って当該反応を均一に行うためには、解砕処理においてパルプを予め細かく解砕する必要がある。このため解砕処理時には、例えば特許文献1に開示されるように、パルプと水とを含む混合液を調製し、パルプの水素結合を水により低減してパルプを解砕し易くする方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2010-504376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、無水酢酸は混合液中の水と反応することにより消費される。このような無水酢酸の消費を防止するため、例えば上記方法では、混合液に無水酢酸を添加する前に、混合液中の水を予め酢酸で置換して除去する処理が行われる。このため、工程数及び作業負担が増大する。また上記方法では、工程毎に混合液を移動させたり、異なる容器に混合液を移し替える必要があ

る。このため、材料の損失が生じたり、品質のバラツキが生じるおそれがある。これにより、酢酸セルロースの製造効率を向上させることが困難となる。

[0006] また従来の解砕処理では、破裂強度が例えば 900 kPa 以上のパルプを解砕しようとした場合、解砕装置の駆動側と筐体側との間等の間隙にパルプが詰まることがある。このパルプの詰まりが原因となって、パルプの解砕処理が困難となる場合がある。

[0007] そこで本発明は、パルプを原料に用いて酢酸セルロースを製造する場合において、工程数及び作業負担の増大を防止すると共に、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れるようにすることを目的としている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様に係る酢酸セルロースの製造方法は、酢酸と、固形分濃度が 5 重量%以上 20 重量%以下の範囲の値に設定されたパルプとを含有すると共に、水分濃度が 0 重量%以上 3 重量%以下の範囲の値に設定された混合液を、容器内で攪拌することにより、前記パルプを液中で解砕する解砕ステップと、前記容器内の解砕された前記パルプを含有する前記混合液に反応開始剤を追加し、前記容器内で、無水酢酸の存在下で前記パルプのセルロースをアセチル化するアセチル化ステップと、を有する。

[0009] 上記方法によれば、混合液中のパルプの固形分濃度が 5 重量%以上 20 重量%以下の範囲の値に設定されているため、混合液に水を添加しなくても、混合液中にパルプを分散させ易くできる。これにより、解砕ステップにおいて上記混合液を容器内で攪拌することにより、パルプに高いせん断力を与え、パルプを液中で解砕できる。これにより、例えば破裂強度が 900 kPa 以上の高強度パルプも良好に解砕できる。よって、混合液中のパルプの水素結合を水により低減しなくても、パルプを効率よく解砕できる。

[0010] また上記方法では、水を実質的に使用しなくて済むため、アセチル化ステップ前において混合液から水を除去する処理が不要である。このため、工程数を削減できる。また、一つの容器内でパルプの解砕ステップ及びアセチル

化ステップを行えるため、材料の移し替えを低減できる。これにより、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れる。

[0011] 前記解砕ステップにおいて、前記混合液に無水酢酸を添加した状態で、前記パルプを解砕してもよい。上記方法では、混合液の水分量が非常に少ないため、解砕ステップの段階から混合液に無水酢酸を添加できる。このため、解砕ステップ後に混合液に無水酢酸を添加する工程が不要となる。よって、工程数を更に削減できると共に、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れる。

[0012] また、解砕ステップの段階で混合液に無水酢酸を添加することで、混合液に水を添加しなくても混合液中の液量を増大できる。これにより、液中でパルプに高いせん断力を与え易くして、パルプの解砕を促進できる。

[0013] 前記解砕ステップでは、有底筒状に形成された前記容器の内部で、前記容器の筒軸周りに前記混合液を攪拌してもよい。これにより、混合液を一層効率よく攪拌でき、解砕ステップを良好に行える。

[0014] 前記解砕ステップでは、前記容器を筒軸方向が鉛直方向に沿うように配置してもよい。これにより解砕ステップでは、重力の影響により混合液中の成分が偏在するのを抑制して、混合液を攪拌し易くすることができる。

[0015] 前記アセチル化ステップでは、前記容器を筒軸方向が鉛直方向と交差するように配置してもよい。これによりアセチル化ステップでは、容器内の混合液を捏ね易くすることができる。

[0016] 前記解砕ステップでは、前記容器の筒軸方向に延びるロータを前記容器内で前記筒軸周りに回転させることにより前記混合液を攪拌してもよい。これにより、容器内の混合液を容器の筒軸周りに効率よく攪拌できる。

[0017] 前記解砕ステップでは、前記容器の内壁に付着した前記パルプを前記内壁から剥離して前記混合液中に戻しながら前記混合液を攪拌してもよい。これにより、混合液中のパルプが容器の内壁に付着し易い場合であっても、パルプを混合液中で攪拌し易くすることができる。よって、解砕ステップを効率よく行える。

[0018] 本発明の一態様に係る酢酸セルロース製造装置は、酢酸と、固形分濃度が5重量%以上20重量%以下の範囲の値に設定されたパルプとを含有すると共に、水分濃度が0重量%以上3重量%以下の範囲の値に設定された混合液が投入される容器と、前記混合液を前記容器内で攪拌することにより、前記パルプを液中で解砕する攪拌部材と、を備え、前記容器内の解砕された前記パルプを含有する前記混合液に反応開始剤を追加し、前記容器内で、無水酢酸の存在下で前記パルプのセルロースをアセチル化可能に構成されている。

[0019] 上記構成によれば、混合液中のパルプの固形分濃度が5重量%以上20重量%以下の範囲の値に設定されているため、混合液に水を添加しなくても、混合液中にパルプを分散させ易くできる。これにより、上記混合液を容器内で攪拌することにより、混合液中のパルプに高いせん断力を与え、パルプを液中で解砕できる。よって、混合液中のパルプの水素結合を水により低減しなくても、パルプを効率よく解砕できる。また、水を実質的に使用しなくて済むため、パルプのセルロースをアセチル化する前に混合液から水を除去する工程が不要である。このため、パルプ製造時の工程数を削減できる。また、一つの容器でパルプの解砕ステップ及びアセチル化ステップを行えるため、材料の移し替えを低減できる。これにより、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れる。

[0020] 前記容器内で、前記パルプのセルロースをアセチル化する前に、前記混合液に無水酢酸を添加した状態で、前記パルプを前記攪拌部材により解砕可能に構成されていてもよい。このように、上記構成によれば、混合液の水分量が非常に少ないため、パルプをアセチル化する前の段階から混合液に無水酢酸を添加できる。このため、パルプを解砕した後に混合液に無水酢酸を添加する工程が不要となる。よって、工程数を更に削減できると共に、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れる。

[0021] また、パルプを解砕する際に混合液に無水酢酸が添加されることで、混合液に水を添加しなくても混合液中の液量を増大できる。これにより、液中でパルプに高いせん断力を与え易くして、パルプの解砕を促進できる。

- [0022] 前記容器は、有底筒状に形成され、前記攪拌部材は、前記容器の筒軸周りに前記混合液を攪拌可能に配置されていてもよい。これにより、混合液を一層効率よく攪拌でき、パルプの解砕を良好に行える。
- [0023] 前記容器の筒軸方向が、鉛直方向と、前記鉛直方向に対して交差する方向との間で調整可能に構成されていてもよい。これにより、例えばパルプの解砕ステップでは、容器を筒軸方向が鉛直方向に沿うように配置することで、重力の影響により混合液中の成分が偏在するのを抑制して、混合液を攪拌し易くすることができる。またアセチル化ステップでは、容器を筒軸方向が鉛直方向と交差するように配置することで、混合液を捏ね易くすることができる。
- [0024] 前記攪拌部材は、前記容器の筒軸方向に延び且つ前記筒軸周りに回転可能に配置されていてもよい。これにより、容器内の混合液を容器の筒軸周りに効率よく攪拌できる。
- [0025] 前記容器の内壁に付着した前記パルプを前記内壁から剥離して前記混合液中に戻すように配置された剥離部材を更に備えていてよい。これにより、混合液中のパルプが容器の内壁に付着し易い場合であっても、パルプを混合液中で攪拌し易くすることができる。よって、パルプの解砕を効率よく行える。

発明の効果

- [0026] 本発明の各態様によれば、パルプを原料に用いて酢酸セルロースを製造する場合において、工程数及び作業負担の増大を防止できると共に、酢酸セルロースの製造効率の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]実施形態に係る酢酸セルロース製造装置の構成を示す概要図である。
- [図2]図1の酢酸セルロース製造装置の内部構成を示す図である。
- [図3]図1の反応ユニットの斜視図である。
- [図4]実施形態に係る酢酸セルロースの製造方法を示す図である。
- [図5] (A) は、準備ステップ時の酢酸セルロース製造装置を示す図である。

(B) は、解砕ステップ時の酢酸セルロース製造装置を示す図である。(C) は、アセチル化ステップ時の酢酸セルロース製造装置を示す図である。

[図6]図1の酢酸セルロース製造装置の駆動時の様子を示す図である。

[図7]第1変形例に係る剥離部材を部分的に示す図である。

[図8]第2変形例に係る剥離部材を示す図である。

[図9]第3変形例に係るロータを示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] (実施形態)

本発明の実施形態について、図を参照して説明する。

[酢酸セルロース製造装置]

図1は、実施形態に係る酢酸セルロース製造装置1（以下、単に製造装置1とも称する。）の構成を示す概要図である。図2は、図1の製造装置1の内部構成を示す図である。図3は、図1の反応ユニット3の斜視図である。製造装置1は、パルプを解砕する解砕装置と、パルプを含有する混合液を混合する混合装置と、混合液中のパルプをアセチル化して酢酸セルロースを生成する反応装置を兼ねている。

[0029] 図1～3に示すように、製造装置1は、ベースユニット2、反応ユニット3、カバーユニット4、第1駆動ユニット5、傾斜機構6、ロータ（攪拌部材）7、第2駆動ユニット8、及び剥離部材9を有する。製造装置1は、これらの構成要素が備わった一体的構成を有する。

[0030] ベースユニット2は、製造装置1の下側に設けられ、反応ユニット3を下方から支持する。反応ユニット3は、容器11と、容器11を収容するケーシング12とを有する。

[0031] 容器11は有底筒状に形成され、開口11aを上方に向けて配置されている。一例として、容器11は、その開口方向から見て円形の周縁形状を有する。容器11の内壁11b（底面及び周面）は、平滑に形成されている。内壁11bの底面と周面とは、緩やかに連続している。

[0032] ケーシング12は、容器11の外周を覆っている。容器11とケーシング

12との間には隙間が設けられ、容器11とケーシング12との干渉が回避されている。ケーシング12は、容器11の筒軸に垂直な方向の一端において、水平方向に延びるように配置された枢軸P1の軸周りに揺動自在にベースユニット2に軸支されている。

[0033] 容器11は、後述する第1駆動ユニット5により、その筒軸周りに回転自在に配置されている。容器11は、パルプが分散された混合液を投入可能に構成されている。この混合液は、酢酸と、固形分濃度が5重量%以上20重量%以下の範囲の値に設定されたパルプとを含有すると共に、水分濃度が0重量%以上3重量%以下の範囲の値に設定される。

[0034] カバーユニット4は、容器11の上方に設けられ、容器11の開口11aを閉塞する。カバーユニット4は、容器11の開口11aの周縁と密着し且つ容器11の筒軸周りに回転自在に設けられた密着部14を有する。

[0035] 容器11の開口11aに密着部14が密着することで、容器11は、内部が液密状態に保持される。カバーユニット4は、反応ユニット3に支持されている。一例としてカバーユニット4は、容器11の筒軸に垂直な方向の一端において、水平方向に延びるように配置された枢軸P2の軸周りに揺動自在にケーシング12に軸支されている。

[0036] 第1駆動ユニット5は、モータを有し、当該モータの回転駆動力により所定の回転数で容器11を筒軸周りに回転させる。第1駆動ユニット5は、容器11の下方に配置され、反応ユニット3に支持されている。

[0037] 傾斜機構6は、容器11の筒軸方向を、鉛直方向と、鉛直方向に対して交差する方向との間で調整する。これにより製造装置1は、容器11の筒軸方向が、鉛直方向と、鉛直方向に対して交差する方向との間で調整可能に構成されている。傾斜機構6は、ベースユニット2に支持されている。

[0038] 図1では、傾斜機構6を設定することにより、容器11の筒軸線CLが鉛直線VLと一致するように配置された様子を示している。傾斜機構6は、筒軸線CLが鉛直線VL及び水平線HLに対して傾斜する傾斜角度 θ （図3，図5（C）参照）が設定された場合、製造装置1の稼働中において、その傾

斜角度 θ を維持する。

[0039] 一例として傾斜機構 6 は、アクチュエータ 15 を有する。アクチュエータ 15 は、ベースユニット 2 に一端が連結されたシリンダ 16 と、シリンダ 16 の他端から出退自在に配置されて反応ユニット 3 に一端が連結されたロッド 17 とを有する。傾斜機構 6 がロッド 17 を退避させると、傾斜角度 θ がゼロとなり、筒軸線 CL が鉛直線 VL と一致する。また傾斜機構 6 がロッド 17 を伸長させると、傾斜角度 θ が増大し、筒軸線 CL が鉛直線 VL に対して傾斜する。ここでベースユニット 2 は、内部空間を有する。この内部空間には、第 1 駆動ユニット 5 と傾斜機構 6 とが収容される。

[0040] ロータ 7 は、混合液を容器 11 内で攪拌することにより、混合液中のパルプに高いせん断力を与え、パルプを液中で解砕する。ロータ 7 は、カバーユニット 4 が閉じられた状態において、容器 11 の筒軸方向に延び且つ筒軸周りに回転可能に配置されている。ロータ 7 は、一端が容器 11 内に配置され、他端が第 2 駆動ユニット 8 に接続されている。ロータ 7 は、第 2 駆動ユニット 8 に支持されている。ロータ 7 は、筒軸方向に延びるロータ軸 7a と、一端に配置されて混合液を攪拌する攪拌部 7b とを有する。ロータ軸 7a には、第 2 駆動ユニット 8 から回転駆動力が伝達される。これによりロータ 7 は、ロータ軸 7a 周りに回転する。

[0041] 本実施形態の攪拌部 7b は、ロータ軸方向から見てロータ軸 7a の軸心から放射状に延びる基部 7c と、基部 7c からロータ軸 7a の軸方向に延びる複数の軸部 7d とを有する。カバーユニット 4 が閉じられた状態において、ロータ軸 7a の軸心は、容器 11 の筒軸の軸心に対して容器 11 の径方向に離隔した位置に偏在している。一例としてロータ 7 は、容器 11 の筒軸周りに混合液を攪拌可能に配置されている。

[0042] 第 2 駆動ユニット 8 は、モータを有し、当該モータの回転駆動力により所定の回転数でロータ 7 をロータ軸 7a 周りに回転させる。第 2 駆動ユニット 8 は、容器 11 の上方に配置され、カバーユニット 4 に支持されている。

[0043] 剥離部材 9 は、容器 11 の内壁 11b に付着したパルプを内壁 11b から

剥離して混合液中に戻すように配置されている。剥離部材 9 は、一例として、カバーユニット 4 が閉じられた状態において筒軸方向に延びるブレード 18 と、ブレード 18 を支持する支持部材 19 とを有する。ブレード 18 は、容器 11 の筒軸周りの内壁 11b の部分と接触する。

[0044] 剥離部材 9 がカバーユニット 4 に支持されることにより、容器 11 及びロータ 7 の回転中でも、製造装置 1 内での剥離部材 9 の位置は保持される。ブレード 18 は、回転中の容器 11 の内壁 11b の周面と周方向に連続的に接触する。これによりブレード 18 は、内壁 11b の周面に付着したパルプを連続して剥離する。

[0045] なお製造装置 1 は、容器 11 の筒軸周りに離隔して配置されて容器 11 の内壁 11b の周面と接触する複数の剥離部材 9 を備えていてもよい。当該構成によれば、容器 11 の内壁 11b に付着したパルプを内壁 11b から剥離して、混合液中でパルプを一層攪拌し易くすることができる。

[0046] 上記構成を有する製造装置 1 は、容器 11 内でパルプを解砕した後、容器 11 内の解砕されたパルプを含有する混合液に反応開始剤を追加し、容器 11 内で、無水酢酸の存在下でパルプのセルロースをアセチル化可能に構成されている。即ち製造装置 1 は、パルプの解砕から酢酸セルロースの生成までを単体で行うことができる。これにより、例えば、解砕処理とアセチル化処理とを異なる複数の設備で別々に行う場合に比べて、各処理を一括して管理でき、酢酸セルロースを安定して製造できる。以下、この製造装置 1 を用いた本実施形態の酢酸セルロースの製造方法について説明する。

[0047] [酢酸セルロースの製造方法]

図 4 は、実施形態に係る酢酸セルロースの製造方法を示す図である。図 4 に示すように、当該製造方法は、準備ステップ S1、解砕ステップ S2、アセチル化ステップ S3、及び加水分解ステップ S4 を有する。図 5 (A) は、準備ステップ S1 時の製造装置 1 を示す図である。図 5 (B) は、解砕ステップ S2 時の製造装置 1 を示す図である。図 5 (C) は、アセチル化ステップ S3 時の製造装置 1 を示す図である。図 6 は、図 1 の製造装置 1 の駆動

時の様子を示す図である。上記製造方法では、各ステップS 1～S 4が、この順に行われる。

[0048] パルプを原料に用いて酢酸セルロースを製造する場合、オペレータは、最初に準備ステップS 1を行う。準備ステップS 1では、オペレータは、酢酸と、固形分濃度が5重量%以上20重量%以下の範囲の値に設定されたパルプとを含有すると共に、水分濃度が0重量%以上3重量%以下の範囲の値に設定された混合液を準備する。本実施形態では、この混合液に更に無水酢酸を添加する。

[0049] ここでオペレータは、容器11内に各成分を投入し、容器11内において混合液を直接調製することにより準備ステップS 1を行える。このため、混合液の移し替えに伴う材料の損失を低減できる。オペレータは、容器11内に混合液を投入した後、容器11の開口11aの周縁を密着部14に密着させながらカバーユニット4を閉じることで容器11内を密閉する（図5（A））。これにより、混合液が容器11外に漏出するのを防止する。

[0050] 次にオペレータは、製造装置1の設定を行う。ここでは、容器11の内部で、容器11の筒軸周りに混合液を攪拌するように、容器11とロータ7との各回転方向を設定する。またオペレータは、傾斜機構6により、容器11を筒軸方向が鉛直方向に沿うように配置する。このときの傾斜角度 θ は適宜設定可能であるが、例えば 0° 以上 10° 以下の範囲で設定できる。

[0051] 解砕ステップS 2では、混合液を容器11内で攪拌することにより、パルプを解砕する（図5（B））。本実施形態では、準備ステップS 1において、混合液に無水酢酸が添加されている。従って、解砕ステップS 2において、混合液に無水酢酸を添加した状態で、パルプを解砕する。この時点では、混合液に反応開始剤が含まれていないので、混合液中の無水酢酸とパルプのセルロースとは反応しない。

[0052] このように製造装置1は、容器11内で、パルプのセルロースをアセチル化する前に、混合液に無水酢酸を添加した状態で、パルプを攪拌部材により解砕可能に構成されている。

- [0053] また、オペレータが上記設定を行うことで、解砕ステップS2では、有底筒状に形成された容器11の内部で、容器11の筒軸周りに混合液を攪拌する。また解砕ステップS2では、容器11を筒軸方向が鉛直方向に沿うように配置する。また解砕ステップS2では、容器11の筒軸方向に延びるロータ7を容器11内で筒軸周りに回転させることにより混合液を攪拌する。また解砕ステップS2では、容器11の内壁11bに付着したパルプを内壁11bから剥離して混合液中に戻しながら混合液を攪拌する。
- [0054] 図6に示すように、容器11の内部では、混合液中のパルプが、ロータ7と容器11の内壁11bとが近接する間の間隙において強く攪拌される。本実施形態では、ロータ7に設けられた基部7cと軸部7dとにより、混合液に激しい高いせん断力が与えられる。また、容器11中のロータ7と剥離部材9との間を流通する混合液が、前記間隙に案内されてロータ7により攪拌される。また、剥離部材9により内壁11bから剥離されたパルプが混合液中に戻され、前記間隙に案内されてロータ7により攪拌される。
- [0055] また本実施形態では、ロータ7のロータ軸7aの軸心が、容器11の筒軸の軸心に対して偏心しているため、前記間隙を通過する混合液の流速を高めながら、混合液が効率よく攪拌される。また混合液は、その粘性により、容器11の回転と共に容器11の筒軸周りに回転し、ロータ7により効率よく攪拌される。解砕ステップS2において、混合液は、容器11の筒軸周り及び筒軸方向に流動しながら攪拌される。またパルプは、ロータ7により何度も碎かれながら細くなり、混合液中に均一に分散される。これにより混合液は、流動性が次第に減少するように変化する。
- [0056] 解砕ステップS2における容器11の回転速度とロータ7の回転速度とは、適宜設定可能である。これらの回転速度は、例えば、容器11の容積やロータ7のサイズ・構造等に応じて設定できる。また一例として、容器11及びロータ7の各回転速度は、製造装置1が駆動中に不要な振動を生じない範囲内で設定できる。
- [0057] 一例として、容器11の回転速度は、100rpm以上300rpm以下

の範囲内の値であることが望ましく、150rpm以上200rpm以下の範囲内の値（ここでは170rpm）であることが一層望ましい。

[0058] また一例として、ロータ7の回転速度は、2000rpm以上4000rpm以下の範囲内の値であることが望ましく、2500rpm以上3500rpm以下の範囲内の値（ここでは3200rpm）であることが一層望ましい。また容器11及びロータ7の各回転方向は、本実施形態では同方向に設定しているが、逆方向に設定してもよい。

[0059] アセチル化ステップS3では、容器11内の解砕されたパルプを含有する混合液に反応開始剤を追加すると共に、容器11内で、無水酢酸の存在下でパルプのセルロースをアセチル化する。反応開始剤としては、ここでは触媒硫酸を用いる。これにより、セルロースと無水酢酸を反応させ、完全三置換セルロースアセテート（三酢酸セルロース）を生成させる（図5（C））。

[0060] 本実施形態のアセチル化ステップS3では、容器11を筒軸方向が鉛直方向と交差するように配置する。この配置時の傾斜角度 θ は適宜設定可能であるが、例えば 0° より大きく 45° 以下の範囲の値に設定できる。傾斜角度 θ は、例えば、 10° 以上 40° 以下の範囲の角度がより望ましく、 25° 以上 35° 以下の範囲の角度（ここでは 30° ）が一層望ましい。

[0061] 加水分解ステップS4では、容器11内に中和剤を投入して触媒硫酸を中和する。中和剤としては、ここでは酢酸マグネシウム溶液を用いる。その後、混合液中の完全三置換セルロースアセテートを加水分解することにより、所望の置換度の酢酸セルロースを生成させる。その後、混合液に多量の水を添加し、酢酸セルロースを沈殿させて固液分離する。その後、酢酸セルロースを洗浄及び乾燥することで、酢酸セルロースの製品を得る。

[0062] 以上説明したように、上記方法によれば、混合液中のパルプの固形分濃度が5重量%以上20重量%以下の範囲の値に設定されているため、混合液に水を添加しなくても、混合液中にパルプを分散させ易くできる。これにより、解砕ステップS2において混合液を容器11内で攪拌することにより、パルプに高いせん断力を与え、パルプを液中で解砕できる。これにより、例え

ば破裂強度が900 kPa以上の高強度パルプも良好に解砕できる。よって、混合液中のパルプの水素結合を水により低減しなくても、パルプを効率よく解砕できる。

[0063] また上記方法では、水を実質的に使用しなくて済むため、アセチル化ステップS3前において混合液から水を除去する処理が不要である。このため、工程数を削減できる。また、一つの容器11内でパルプの解砕ステップS2及びアセチル化ステップS3を行えるため、材料の移し替えを低減できる。これにより、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れる。

[0064] また上記方法では、解砕ステップS2において、混合液に無水酢酸を添加した状態で、パルプを解砕する。この方法では、混合液の水分量が非常に少ないため、解砕ステップS2の段階から混合液に無水酢酸を添加できる。このため、解砕ステップ後に混合液に無水酢酸を添加する工程が不要となる。よって、工程数を更に削減できると共に、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れる。

[0065] また、解砕ステップS2の段階で混合液に無水酢酸を添加することで、混合液に水を添加しなくても混合液中の液量を増大できる。これにより、液中でパルプに高いせん断力を与え易くして、パルプの解砕を促進できる。

[0066] また解砕ステップS2では、有底筒状に形成された容器11の内部で、容器11の筒軸周りに混合液を攪拌する。これにより、混合液を一層効率よく攪拌でき、解砕ステップS2を良好に行える。

[0067] よってパルプとして、例えば破裂強度が900 kPa以上1040 kPa以下の範囲の値（他の例として、900 kPa以上2000 kPa以下の範囲の値）に設定された高強度パルプを用いても、解砕ステップS2を良好に行うことができる。従って、このような高強度パルプを含む再生パルプを用いた場合でも、酢酸セルロースを効率よく製造できる。また、繊維長が比較的長い針葉樹パルプを用いた場合でも、解砕ステップS2を良好に行える。なお、パルプの破裂強度は、例えばJIS B P8112に準拠した方法により測定できる。

- [0068] また、混合液を攪拌しながら液中でパルプを解砕するため、パルプの解砕時に発生する熱を液中に分散させることができる。これにより解砕ステップS2時にパルプが焦げ付くのを防止できる。よって、パルプを安定して解砕できる。
- [0069] また解砕ステップS2では、容器11を筒軸方向が鉛直方向に沿うように配置する。これにより、解砕ステップS2では、重力の影響により混合液中の成分が偏在するのを抑制して、混合液を攪拌し易くすることができる。
- [0070] またアセチル化ステップS3では、容器11を筒軸方向が鉛直方向と交差するように配置する。これによりアセチル化ステップS3では、容器11内の混合液を捏ね易くすることができる。
- [0071] また解砕ステップS2では、容器11の筒軸方向に延びるロータ7を容器11内で筒軸周りに回転させることにより混合液を攪拌する。これにより、容器11内の混合液を筒軸周りに効率よく攪拌できる。
- [0072] また解砕ステップS2では、容器11の内壁11bに付着したパルプを内壁11bから剥離して混合液中に戻しながら混合液を攪拌する。これにより、混合液中のパルプが容器11の内壁11bに付着し易い場合であっても、パルプを混合液中で攪拌し易くすることができる。よって、解砕ステップS2を効率よく行える。以下、本実施形態の変形例について説明する。
- [0073] 図7は、第1変形例に係る剥離部材109を部分的に示す図である。図7に示すように、剥離部材109は、カバーユニット4が閉じられた状態において、筒軸方向に延び且つ内壁11bの周面と接触する第1ブレード118と、容器11の筒軸方向に垂直な一方向に延び且つ内壁11bの底面と接触する第2ブレード120とを有する。ブレード118, 120は、支持部材119により支持されている。この剥離部材109によれば、容器11の内壁11bに付着したパルプを一層効率よく剥離して混合液に戻すことができる。
- [0074] 図8は、第2変形例に係る剥離部材209を示す図である。図8に示すように、剥離部材209は、カバーユニット4が閉じられた状態において、筒

軸方向に延る回転軸 219 と、回転軸 219 と共に回転し且つ容器 11 の内壁 11b と弾性接触可能に配置された複数のブレード 218 とを有する。複数のブレード 218 は、回転軸 219 から放射状に延びている。回転軸 219 は、各ブレード 218 を支持している。回転軸 219 には、第 2 駆動ユニット 8 の回転駆動力が伝達される。

[0075] 上記構成によれば、酢酸セルロース製造装置の駆動時には、剥離部材 209 の複数のブレード 218 が、回転中の容器 11 の内壁 11b と次々に接触する。これにより、内壁 11b に付着したパルプを更に効率よく剥離して混合液に戻すことができる。

[0076] 図 9 は、第 3 変形例に係るロータ 307 を示す図である。図 9 に示すように、ロータ 307 は、カバーユニット 4 が閉じられた状態において、筒軸方向に延びるロータ軸 307a と、ロータ軸 307a と共に回転し且つ容器 11 の内壁 11b と弾性接触可能に配置された複数のブレード 307e とを有する。複数のブレード 307e は、ロータ 307 の基部 307c から外方に向けて放射状に延びている。ロータ 307 は、攪拌部材としての機能と、剥離部材としての機能を兼ねている。

[0077] 上記構成によれば、酢酸セルロース製造装置の駆動時には、複数のブレード 307e が、回転中の容器 11 の内壁 11b と次々に接触する。これにより、内壁 11b に付着したパルプを更に効率よく剥離して混合液に戻すことができる。

[0078] [確認試験]

次に、確認試験について説明するが、本発明は以下に示す各実施例に限定されるものではない。

(試験 1)

まず、準備ステップ S1 において、酢酸と、固形分濃度が 23 重量%に設定されたパルプとを含有すると共に、水分濃度が 0 重量%以上 3 重量%以下の範囲の値に設定された混合液を準備した。この混合液を用いて解砕ステップ S2 を一定時間行った。

[0079] これにより得られたパルプ解砕済み混合液（スラリー）を目視で確認したところ、パルプの未解砕片は見られなかった。また、当該混合液を用いてアセチル化ステップS3を行ったところ、問題なくセルロースのアセチル化が行われることが分かった。

[0080] （試験2）

解砕ステップS2に先立ち、製造装置1を以下の内容で設定した。

容器11の回転速度：170rpm

ロータ7の回転速度：3200rpm

容器11とロータ7との回転方向：同一方向

容器11の方向に対する筒軸の傾斜角度 θ ：0°

上記設定にて解砕ステップS2を行った際の製造装置1の状態を監視した。その結果、容器11からの液漏れは見られず、製造装置1の不要な振動も発生しないことが分かった。また、解砕ステップS2後の混合液中のパルプの解砕状態も良好であった。

[0081] また、粘度が100万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の高粘度ドープ（600g）に着色剤（0.2g）を添加したものを試験用の混合液として用い、傾斜角度 θ が0°の状態、上記設定にて製造装置1を稼働させた。

[0082] その結果、容器11及びロータ7の回転開始から60秒程度で混合液をほぼ均一に混合できることが分かった。また、傾斜角度 θ を30°に設定すると、混合液の混合具合が向上し、容器11及びロータ7の回転開始から40秒程度で混合液をほぼ均一に混合できることが分かった。

[0083] （試験3）

混合液中のパルプの固形分濃度を5重量%以上20重量%以下の範囲で変化させ、解砕ステップS2を行ったときの混合液中のパルプの状態を確認した。その結果、パルプの量が少ない場合、混合液中にパルプが分散し易くなり、パルプの量が多い場合、混合液中で凝集する場合があることが分かった。また、このように混合液中でパルプが分散状態又は凝集状態のうちいずれの状態となる場合も、パルプの解砕は問題なく行われることが分かった。

[0084] (試験4)

破裂強度が通常のものであるパルプとして、破裂強度が330kPaの針葉樹パルプ（以下、パルプA1と称する。）を用意した。また、破裂強度が比較的高い高強度パルプとして、破裂強度が1040kPaの針葉樹パルプ（以下、パルプA2と称する。）を用意した。これらのパルプA1、A2をそれぞれ同一条件の解砕ステップS2で解砕した場合の解砕の具合を確認した。当該試験では、準備ステップS1において準備する混合液のパルプA1、A2の固形分濃度を23重量%に設定した。

[0085] その結果、パルプA1、A2のいずれについても、解砕ステップS2後の混合液中に最大寸法が1mm以上の未解砕片が残留することなく、良好に解砕できることが分かった。

[0086] (試験5)

準備ステップS1において準備する混合液のパルプの固形分濃度が6重量%である実施例1と、当該パルプの固形分濃度が23重量%である実施例2とを準備した。この実施例1、2について、同一条件で解砕ステップS2とアセチル化ステップS3とを順に行った。その結果、実施例1、2では、得られた混合液（ドープ）中のセルロースのアセチル化反応の具合にばらつきは見られなかった。

[0087] 本発明は、実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、その構成及び方法を変更、追加、又は削除できる。無水酢酸は、解砕ステップS2で混合液に追加する必要はなく、例えばアセチル化ステップS3で混合液に追加してもよい。またロータの攪拌部の構造は、攪拌部7bのものに限定されず、適宜設定可能である。

産業上の利用可能性

[0088] 以上のように本発明は、パルプを原料に用いて酢酸セルロースを製造する場合において、工程数及び作業負担の増大を防止できると共に、酢酸セルロースの製造効率の向上を図れる優れた効果を有する。従って、この効果の意義を発揮できる酢酸セルロースの製造方法及び酢酸セルロース製造装置に本

発明を広く適用すると有益である。

符号の説明

- [0089] 1 酢酸セルロース製造装置
- 6 傾斜機構
- 7, 307 ロータ（攪拌部材）
- 9, 109, 209 剥離部材
- 11 容器

請求の範囲

- [請求項1] 酢酸と、固形分濃度が5重量%以上20重量%以下の範囲の値に設定されたパルプとを含有すると共に、水分濃度が0重量%以上3重量%以下の範囲の値に設定された混合液を、容器内で攪拌することにより、前記パルプを液中で解砕する解砕ステップと、
- 前記容器内の解砕された前記パルプを含有する前記混合液に反応開始剤を追加し、前記容器内で、無水酢酸の存在下で前記パルプのセルロースをアセチル化するアセチル化ステップと、を有する、酢酸セルロースの製造方法。
- [請求項2] 前記解砕ステップにおいて、前記混合液に無水酢酸を添加した状態で、前記パルプを解砕する、請求項1に記載の酢酸セルロースの製造方法。
- [請求項3] 前記解砕ステップでは、有底筒状に形成された前記容器の内部で、前記容器の筒軸周りに前記混合液を攪拌する、請求項1又は2に記載の酢酸セルロースの製造方法。
- [請求項4] 前記解砕ステップでは、前記容器を筒軸方向が鉛直方向に沿うように配置する、請求項3に記載の酢酸セルロースの製造方法。
- [請求項5] 前記アセチル化ステップでは、前記容器を筒軸方向が鉛直方向と交差するように配置する、請求項3又は4に記載の酢酸セルロースの製造方法。
- [請求項6] 前記解砕ステップでは、前記容器の筒軸方向に延びるロータを前記容器内で前記筒軸周りに回転させることにより前記混合液を攪拌する、請求項3又は4に記載の酢酸セルロースの製造方法。
- [請求項7] 前記解砕ステップでは、前記容器の内壁に付着した前記パルプを前記内壁から剥離して前記混合液中に戻しながら前記混合液を攪拌する、請求項1～6のいずれか1項に記載の酢酸セルロースの製造方法。
- [請求項8] 酢酸と、固形分濃度が5重量%以上20重量%以下の範囲の値に設定されたパルプとを含有すると共に、水分濃度が0重量%以上3重量

%以下の範囲の値に設定された混合液が投入される容器と、

前記混合液を前記容器内で攪拌することにより、前記パルプを液中で解砕する攪拌部材と、を備え、

前記容器内で、解砕された前記パルプを含有する前記混合液に反応開始剤を追加し且つ無水酢酸の存在下で前記パルプのセルロースをアセチル化可能に構成されている、酢酸セルロース製造装置。

[請求項9] 前記容器内で、前記パルプのセルロースをアセチル化する前に、前記混合液に無水酢酸を添加した状態で、前記パルプを前記攪拌部材により解砕可能に構成されている、請求項8に記載の酢酸セルロース製造装置。

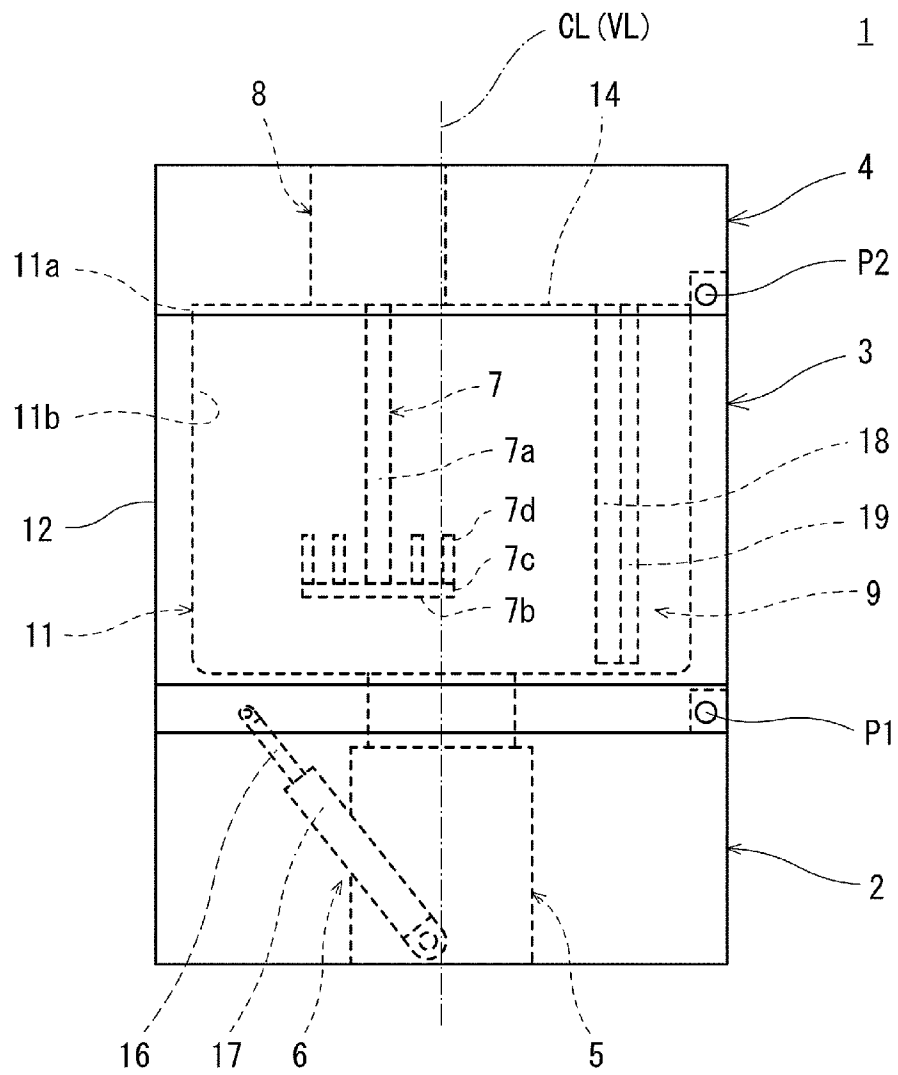
[請求項10] 前記容器は、有底筒状に形成され、
前記攪拌部材は、前記容器の筒軸周りに前記混合液を攪拌可能に配置されている、請求項8又は9に記載の酢酸セルロース製造装置。

[請求項11] 前記容器の筒軸方向が、鉛直方向と、前記鉛直方向に対して交差する方向との間で調整可能に構成されている、請求項10に記載の酢酸セルロース製造装置。

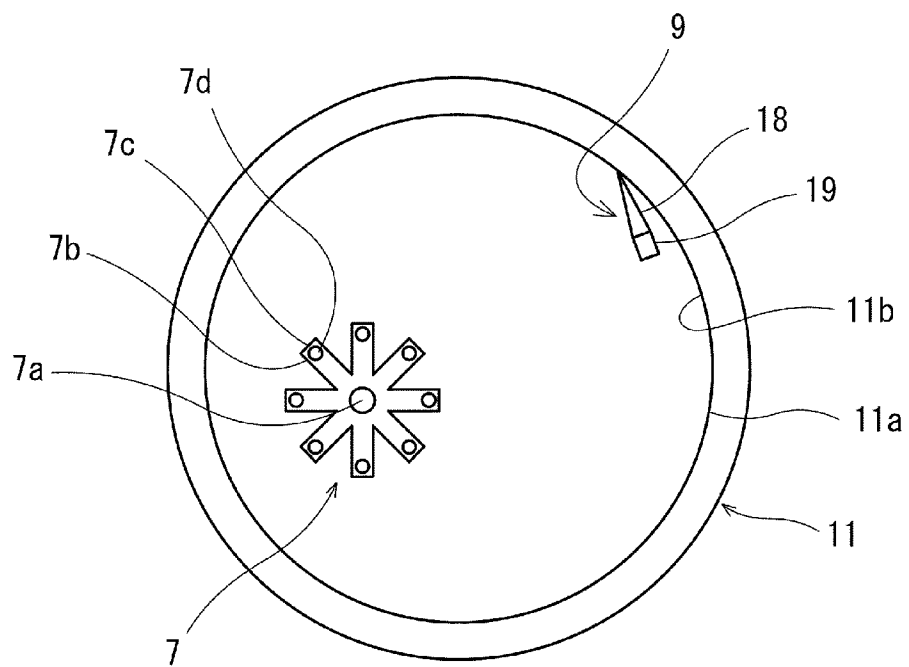
[請求項12] 前記攪拌部材は、前記容器の筒軸方向に延び且つ前記筒軸周りに回転可能に配置されている、請求項10又は11に記載の酢酸セルロース製造装置。

[請求項13] 前記容器の内壁に付着した前記パルプを前記内壁から剥離して前記混合液中に戻すように配置された剥離部材を更に備える、請求項8～12のいずれか1項に記載の酢酸セルロース製造装置。

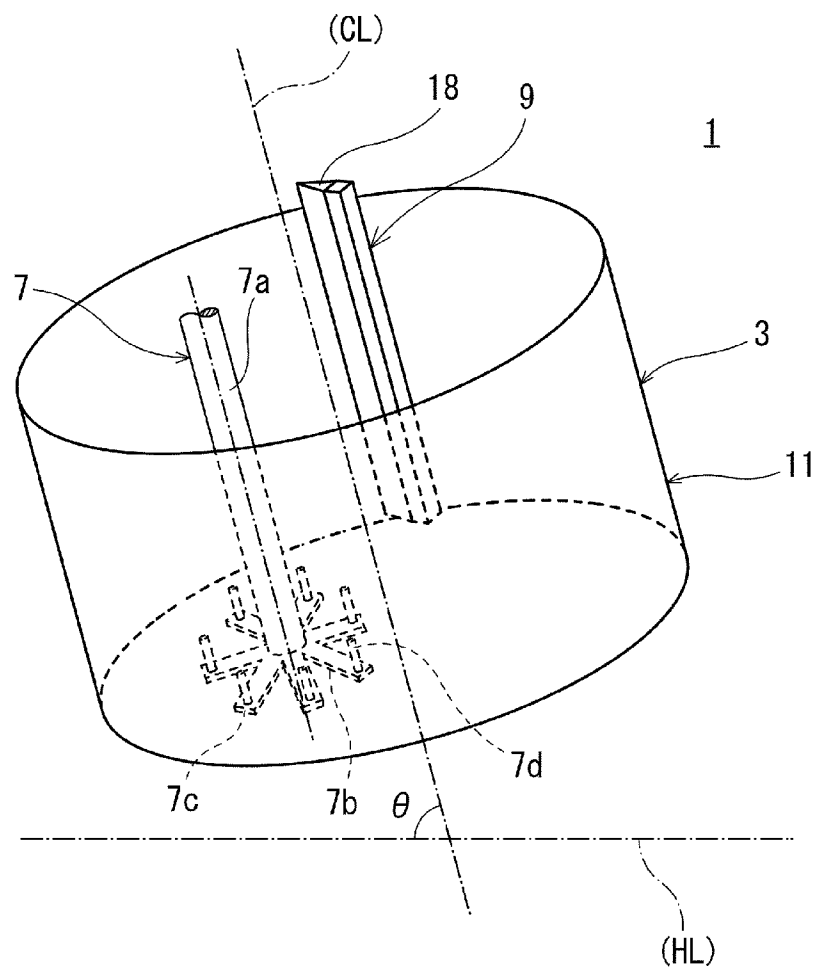
[図1]



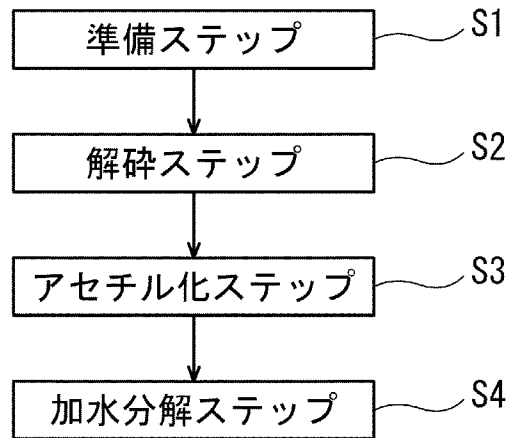
[図2]



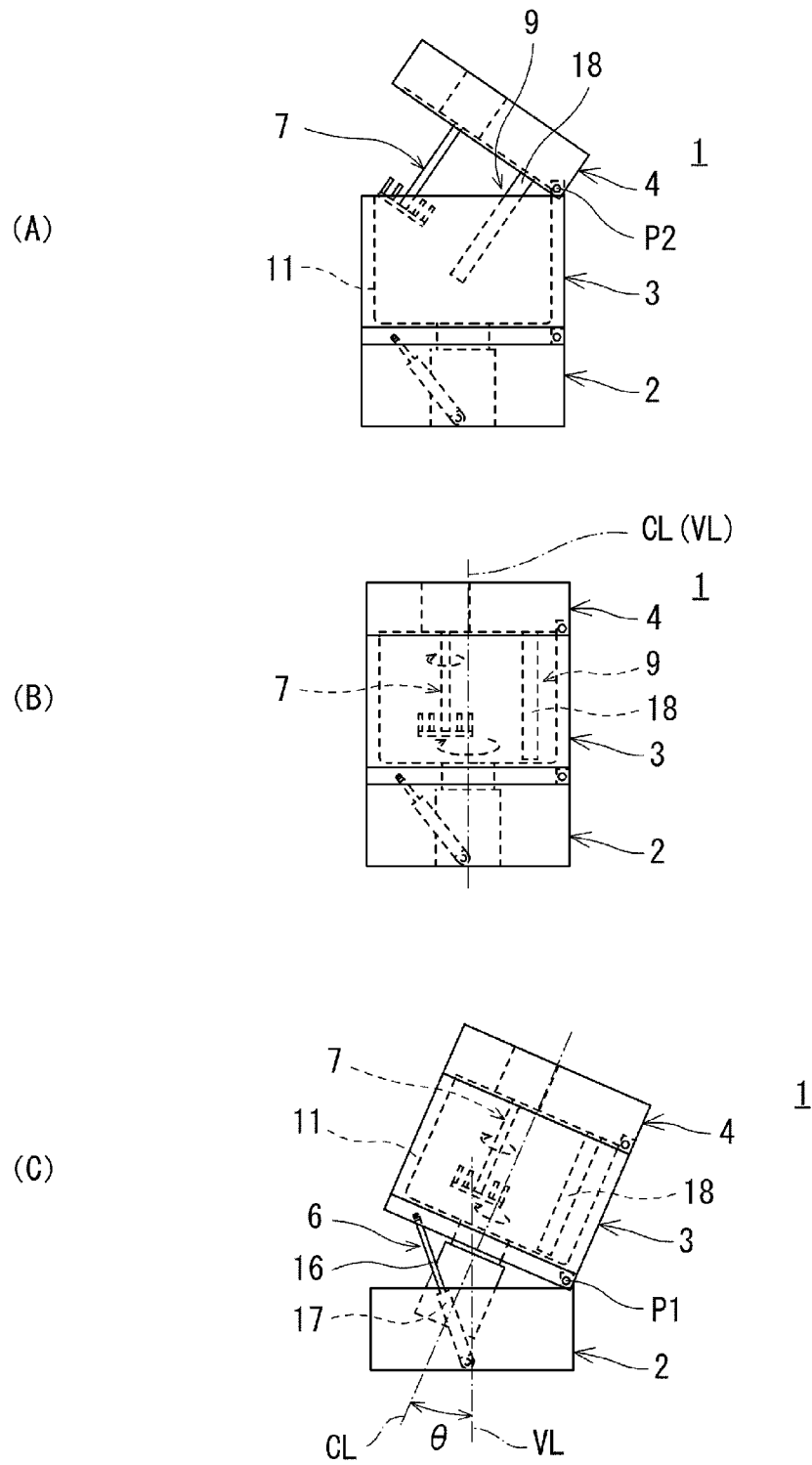
[図3]



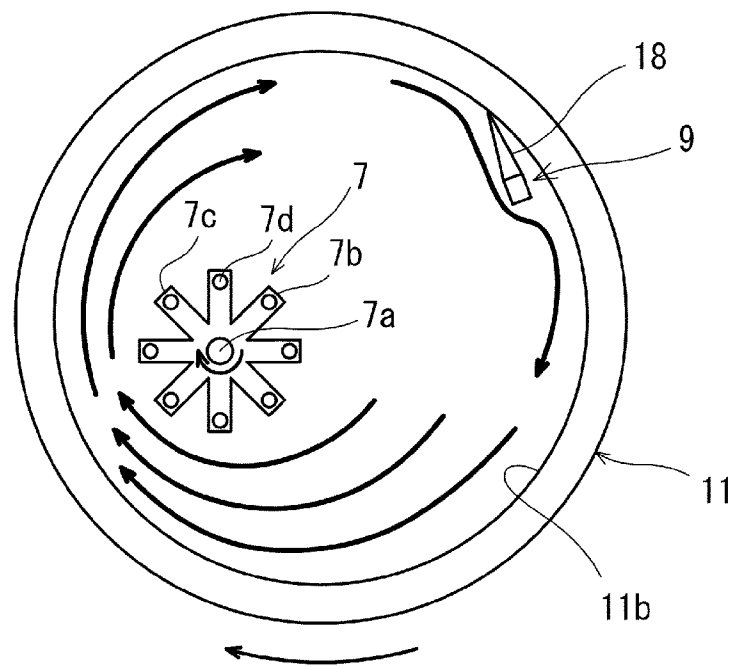
[図4]



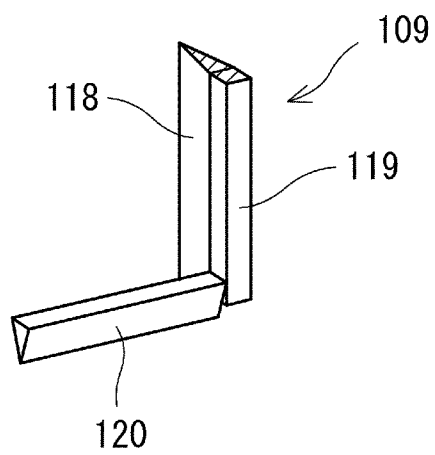
[図5]



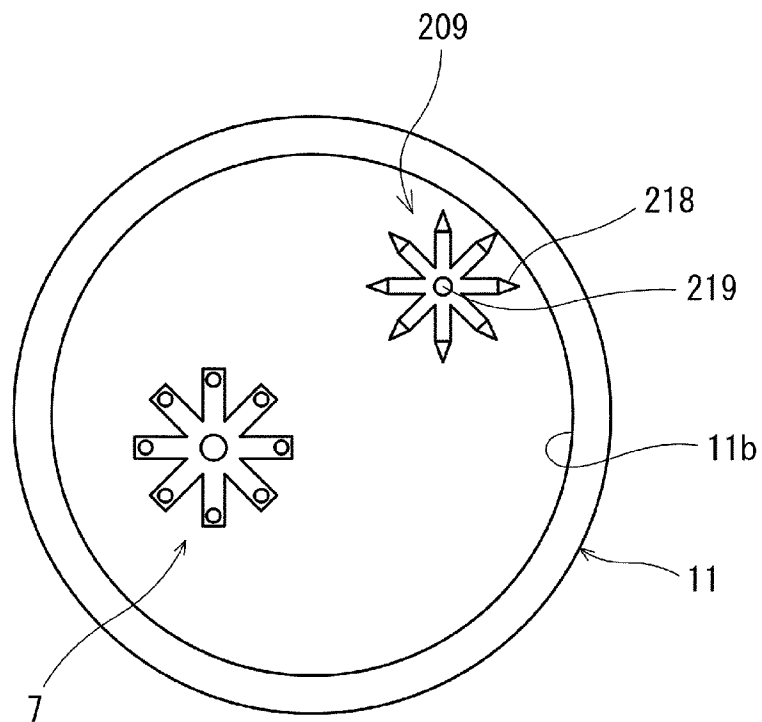
[図6]



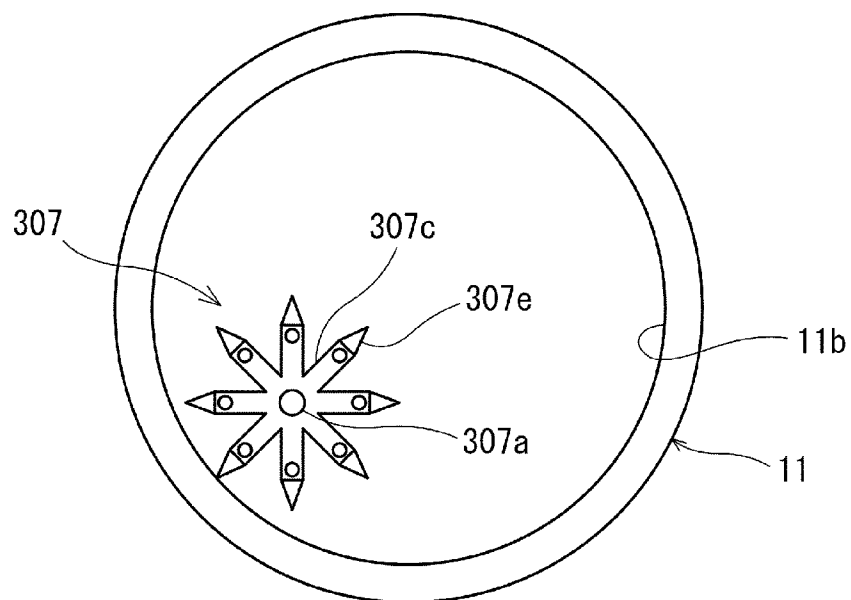
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08B3/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08B3/06, C08L1/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/120971 A1 (KYOTO UNIVERSITY) 13 September	1-2
Y	2012, paragraph [0101] (Family: none)	3-13
X	JP 2018-131573 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,	1-2
Y	LTD.) 23 August 2018, paragraphs [0014]-[0023], example 1 (Family: none)	3-13
X	WO 2017/155054 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION	1-2
Y	HOKKAIDO UNIVERSITY) 14 September 2017, paragraphs [0052]-[0061], examples 1-3 & US 2019/01127889 A1, paragraphs [0084]-[0096], examples 1-3 & JP 2017- 165946 A & EP 3428327 A1 & CN 109072487 A	3-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06.08.2019

Date of mailing of the international search report
20.08.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023649

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 2006-249347 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21	8-13
Y	September 2006, claims, paragraphs [0032]-[0051], fig. 1-3 (Family: none)	3-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08B3/06 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08B3/06, C08L1/12

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/120971 A1 (国立大学法人京都大学) 2012.09.13, 段落[0101] (ファミリーなし)	1-2 3-13
X Y	JP 2018-131573 A (日本製紙株式会社) 2018.08.23, 段落[0014]~[0023], 実施例 1 (ファミリーなし)	1-2 3-13
X	WO 2017/155054 A1 (国立大学法人北海道大学)	1-2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.08.2019

国際調査報告の発送日

20.08.2019

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)

神谷 昌克

4 P

8379

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	2017.09.14, 段落[0052]～[0061], 実施例1～3 & US 2019/0127889 A1, 段落[0084]～[0096], 実施例1～3 & JP 2017-165946 A & EP 3428327 A1 & CN 109072487 A	3-13
X	JP 2006-249347 A (東レ株式会社)	8-13
Y	2006.09.21, 特許請求の範囲、段落[0032]～[0051]、図1～3 (ファミリーなし)	3-13