

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004625 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *B02C 17/16* (2006.01)
B02C 17/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025823

(22) 国際出願日: 2019年6月28日(28.06.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-123248 2018年6月28日(28.06.2018) JP

(71) 出願人: 日清ファルマ株式会社 (NISSHIN PHARMA INC.) [JP/JP]; 〒1018441 東京都千代田区神田錦町一丁目25番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川口 亮太 (KAWAGUCHI, Ryota); 〒3568511 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡五丁目3番1号 日清ファルマ株式会社内 Saitama (JP).
竹本 健二 (TAKEMOTO, Kenji); 〒3568511 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡五丁目3番1号 日清ファルマ株式会社内 Saitama (JP).
池本 裕之 (IKEMOTO, Hiroyuki); 〒3568511 埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡五丁目3番1号 日清ファルマ株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, 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))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CELLULOSE PULVERIZED PRODUCT

(54) 発明の名称: セルロース微粉碎物の製造方法

(57) Abstract: To provide a cellulose pulverized product having excellent dispersibility in water, the present invention provides a method for manufacturing a cellulose pulverized product, said method including: hydrolyzing a cellulose-containing raw material; and wet-pulverizing the obtained hydrolyzate in a low-conductivity organic solvent by using a wet impact type pulverizer, thereby preparing a cellulose pulverized product.

(57) 要約: 水への分散性に優れたセルロース微粉碎物の提供。セルロース含有原料を加水分解すること、及び、得られた加水分解物を、湿式の衝撃式の粉碎機を用いて低導電率有機溶媒中で湿式粉碎し、セルロース微粉碎物を調製することを含む、セルロース微粉碎物の製造方法。



WO 2020/004625 A1

明 細 書

発明の名称：セルロース微粉碎物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース微粉碎物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、持続可能な社会の構築の観点から、再生可能な循環型資源であるバイオマスが注目されている。また、バイオマスを加工して得られたバイオマス材料が工業的に利用されている。バイオマス材料の例としては、木材等の植物資源由来のセルロースを機械的処理又は化学的処理により微細化して得られた微細化セルロースが知られている。微細化セルロースは、軽量、高強度、低熱膨張性、及び再生型資源であるといった優れた特徴を持つことから、食品、医療、家電部材、自動車等の幅広い分野で機能性材料として注目されている。例えば、微細化セルロースを含むフィルム、不織布、樹脂材料の複合材などの開発が行われている。

[0003] 一般に、セルロースの微細化は、水を分散媒とする分散液中で行われる。ところが、微細化セルロースを含む水分散液を乾燥させると、乾燥過程でセルロース粒子間に水素結合が形成されることにより粒子同士が結合して固化するため、乾燥後のセルロースの分散性は低下する。そのため、従来の微細化されたセルロースは水分散液の形態で流通しており、輸送コストがかかっていた。さらに、微細化セルロースの水分散液を充填剤として樹脂材料の製造に用いる場合、予め微細化セルロースの分散媒を水から有機溶媒に置換する工程が必要となるため、製造工程が煩雑であった。

[0004] 特許文献1には、有機溶媒中でセルロースを微細化することを含むセルロースの微細化方法により、水を使用せずに微細化セルロースが得られることが記載されている。該有機溶媒は極性の大きいものが好ましく、氷酢酸、アセトニトリル、N，N-ジメチルアセトアミドなどが用いられる。特許文献2には、粉、粒又は短繊維状のセルロース系素材をジメチルホルムアミド、

トルエン等の溶剤中で湿式粉碎することにより得られた微細化セルロース系素材が、粒径が均一で凝集しにくく、樹脂や塗料中に均一に分散することが記載されている。

- [0005] 一方、微細化セルロースの水への再分散性を向上させる方法が提案されている。特許文献3には、微細化セルロースの分散液と、再分散剤と、再分散促進剤とを混合し、得られた混合液を乾燥させることにより、水への再分散性に優れた微細化セルロース含有乾燥体を製造する方法が開示されている。特許文献4には、低誘電率有機溶媒中で結晶性バイオファイバーを回転二枚刃ホモジナイザーなどで粉碎し、その後、該有機溶媒を乾燥除去することにより、水への再分散性に優れたバイオナノウィスカー含有粉末を製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2009-261993号公報
特許文献2：特開平1-293144号公報
特許文献3：特開2018-009134号公報
特許文献4：特開2016-221425号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 微細化セルロースの水中での分散性の向上が求められている。また、特許文献3に記載されるような再分散剤を含む微細化セルロース材料は、材料等へ添加した際に再分散剤由来の不具合が生じることがある。本発明は、再分散剤を含有していなくとも水への分散性に優れた微細化セルロースの製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、セルロース含有原料を加水分解し、得られた加水分解物を、湿式の衝撃式の粉碎機を用いた所定の条件にて、低誘電率有機溶媒中で湿

式粉碎することによって、水への分散性に優れたセルロース微粉碎物が得られることを見出した。

[0009] したがって、本発明は、以下を提供する。

〔１〕セルロース微粉碎物の製造方法であって、

セルロース含有原料を加水分解すること、及び、

得られた加水分解物を、湿式の衝撃式の粉碎機を用いて低導電率有機溶媒中で湿式粉碎し、セルロース微粉碎物を調製すること、を含む、方法。

〔２〕前記湿式の衝撃式の粉碎機が媒体式粉碎機である、〔１〕記載の方法。

〔３〕前記媒体式粉碎機がビーズミルである、〔２〕記載の方法。

〔４〕前記ビーズミルに用いられるビーズが直径０．０３～３ｍｍである、

〔３〕記載の方法。

〔５〕前記湿式粉碎において、前記ビーズミルでの攪拌速度が５００ｒｐｍ以上、かつ該ビーズミルでの攪拌時間が、粉碎処理にかけられる対象物１Ｌあたり０．０１分間以上である、〔３〕又は〔４〕記載の方法。

〔６〕前記低導電率有機溶媒中における前記加水分解物の含有量が、固形物量換算で１質量％以上である、〔１〕～〔５〕のいずれか１項記載の方法。

〔７〕前記低導電率有機溶媒がトルエン、シクロヘキサン、ヘキサン及び酢酸エチルからなる群より選択される少なくとも１種である、〔１〕～〔６〕のいずれか１項記載の方法。

〔８〕前記加水分解が、前記セルロース含有原料を酸又はアルカリの溶液に浸漬させることを含み、

前記酸又はアルカリの濃度が１～２５規定であり、

前記セルロース含有原料と該酸又はアルカリの溶液との質量比が１：３～４０であり、

前記加水分解の処理時間が１～１２０分間である、

〔１〕～〔７〕のいずれか１項記載の方法。

〔 9 〕 前記加水分解が酸加水分解である、〔 8 〕 記載の方法。

〔 1 0 〕 前記加水分解で得られた加水分解物を中和及び／又は洗浄することをさらに含む、〔 8 〕 又は〔 9 〕 記載の方法。

〔 1 1 〕 前記加水分解で得られた加水分解物の分散媒を前記低導電率有機溶媒に置換することをさらに含む、〔 1 〕 ～〔 1 0 〕 のいずれか 1 項記載の方法。

〔 1 2 〕 前記湿式粉碎で得られた前記セルロース微粉碎物を含む分散液から前記低導電率有機溶媒を除去することをさらに含む、〔 1 〕 ～〔 1 1 〕 のいずれか 1 項記載の方法。

〔 1 3 〕 前記セルロース微粉碎物の水分散液の上清中に含まれる該セルロース微粉碎物の画分の量が 0. 4 0 % 以上である、〔 1 〕 ～〔 1 2 〕 のいずれか 1 項記載の方法。

〔 1 4 〕 前記セルロース微粉碎物の平均粒度が 2 0 μ m 以下である、〔 1 〕 ～〔 1 3 〕 のいずれか 1 項記載の方法。

発明の効果

[0010] 本発明により提供されるセルロース微粉碎物は、従来の微細化セルロースと比べて優れた水への分散性を有する。本発明のセルロース微粉碎物は、乾燥粉末の状態の水に添加した場合でも、水中に良好に分散する。本発明により提供されるセルロース微粉碎物は、水分散液の形態で保存又は輸送する必要がなく、そのため分散媒を有機溶媒に置換する操作を省略できる。本発明によれば、微細化セルロースを利用した工業製品の製造におけるコストと手間を低減することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のセルロース微粉碎物の製造方法は、セルロース含有原料を加水分解すること、及び、得られた加水分解物を、湿式の衝撃式の粉碎機を用いて低導電率有機溶媒中で湿式粉碎し、セルロース微粉碎物を調製すること、を含む。

[0012] 本発明の方法で用いられる該セルロース含有原料としては、セルロースを

含有する植物又は動物由来材料、例えば、木材チップ、パルプ、紙粉、綿、リンター、籾殻、バガス、微結晶セルロース、バクテリアセルロース、ホヤの被囊などが挙げられ、これらのいずれか1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのセルロース含有原料中のセルロース量は、好ましくは5～100質量%程度であり得る。該セルロース含有原料は、必要に応じて、後述する加水分解処理の前に切断又は粉砕してもよい。

[0013] 該セルロース含有原料の加水分解は、加熱、酸又はアルカリ、酵素などの公知の手段を用いて行うことができるが、好ましくは、酸又はアルカリによる加水分解である。好適に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。好適に用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。当該酸又はアルカリによる加水分解処理においては、該セルロース含有原料を酸又はアルカリ溶液に浸漬させる。酸加水分解処理の場合は反応液を加熱することが好ましい。必要に応じて反応液を攪拌してもよい。当該酸又はアルカリ溶液の溶媒は、特に限定されないが、好ましくは水である。当該酸又はアルカリ溶液における酸又はアルカリの濃度は、好ましくは1～25規定、より好ましくは1～5規定である。該加水分解反応液における該セルロース含有原料と酸又はアルカリ溶液との質量比は、好ましくは1：3～40程度、より好ましくは1：5～20である。該加水分解の処理時間は、好ましくは1～120分間、より好ましくは30～90分間である。

[0014] 当該酸又はアルカリによる加水分解で得られた加水分解物は、好ましくは、後述する湿式粉砕の前に、中和及び／又は洗浄される。中和により、酸又はアルカリに由来する塩が生じるため、中和に続いて、洗浄及び／又は脱塩を行うことが好ましい。加水分解又は中和後の洗浄には、上述の酸又はアルカリ処理で用いた酸又はアルカリ溶液の溶媒、好ましくは水を用いる。洗浄は1～5回程度、又は洗浄した液が中性付近になるまで行うことが好ましい。脱塩は、通常行い得る方法、例えばろ過や膜処理などによって行うことができる。

[0015] 後述する湿式粉碎処理の効率化のため、さらに必要に応じて、該湿式粉碎の前に、該加水分解物に対してセルロース以外の成分を除去する精製処理を行うことができる。該精製処理は、篩分け、洗浄、比重差による分配等の公知の方法で行うことができる。該湿式粉碎に供される該加水分解物のセルロース含有量は、セルロース含有原料におけるセルロース含有量によって変わり得るが、固形物換算で、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0016] 上述した加水分解、及び必要に応じて上述した中和、洗浄又は精製に続いて、得られた加水分解物を湿式粉碎する。好ましくは、該湿式粉碎の前に、該加水分解、中和、洗浄又は精製で得られた加水分解物を含む分散液の分散媒を除去し、該湿式粉碎に用いる低導電率有機溶媒へと置換する。分散媒の置換は、減圧ろ過、遠心、脱水、乾燥等の通常の手順を用いて行うことができる。より好ましくは、該加水分解、中和、洗浄又は精製で得られた加水分解物を含む水分散液から水を分離除去した後、アセトン等の有機溶媒を加えて1～5回程度遠心することで水分をさらに除去し、その後、低導電率有機溶媒を加えてさらに1～5回程度遠心することで、該加水分解物の分散媒を低導電率有機溶媒へと置換する。得られた分散液には、後述の湿式粉碎で得られるセルロース微粉碎物が所望の水分散性を達成できる限りにおいて、低導電率有機溶媒以外の液分（他の有機溶媒や水など）が少量（例えば5質量%以下）混在していてもよい。

[0017] 本発明の方法で用いられる低導電率有機溶媒とは、比較的低い導電率を有する有機溶媒をいい、より詳細には、常温（20℃）、常圧（1気圧）における導電率の値が 1.0×10^{-7} （S/m）以下のものをいう。低導電率有機溶媒の例としては、トルエン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、酢酸エチル、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ニトロベンゼン、ピリジン等が挙げられ、これらのうちのいずれか1種を単独で

、又はいずれか2種以上を組み合わせる用いることができる。このうち、乾燥除去の容易性の観点からは、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサン及び酢酸エチルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、トルエン又はシクロヘキサンがより好ましい。湿式粉碎の液媒として該低導電率有機溶媒を用いることにより、粉碎したセルロースの凝集を抑制し、水への再分散性に優れたセルロース微粉碎物を得ることができる。

[0018] 本発明の方法では、該加水分解物を、該低導電率有機溶媒中で湿式粉碎する。該湿式粉碎には、湿式の衝撃式の粉碎機が用いられる。本発明の方法で用いることができる湿式の衝撃式の粉碎機としては、湿式にて媒体（ビーズなど）による衝撃を与えることによって試料を粉碎する粉碎機（例えば、媒体式粉碎機）が挙げられる。本発明の方法で用いられる湿式の衝撃式の粉碎機は、連続式のものであってもバッチ式のものであってもよい。

[0019] 媒体式粉碎機には、容器駆動型の粉碎機のように、粉碎室を運動させることによって媒体にエネルギーを伝達して媒体を試料に衝突させるタイプと、媒体攪拌型の粉碎機のように、攪拌棒などを介して媒体にエネルギーを伝達して媒体を試料に衝突させるタイプがある。本発明の方法ではいずれのタイプの媒体式粉碎機も使用することができるが、好ましくは、後者の媒体攪拌型の粉碎機が利用され、さらに好ましくは、媒体としてビーズを用いるビーズミル（ボールミルとも呼ばれる）が用いられる。

[0020] 該ビーズミルによる粉碎は、ビーズとともに該加水分解物を攪拌することによって行われ得る。該ビーズミルに用いられるビーズの材質としては、通常使用されるもの、例えば、ガラス、高クロム鋼やステンレス等の合金類、アルミナやジルコニア等のセラミクス、及びこれらの組み合わせなどが挙げられる。好ましくはジルコニア製のビーズが用いられる。

[0021] 粉碎の条件は、セルロース含有原料の種類、粉碎される加水分解物の量などに応じて適宜選択すればよい。例えば、ビーズミルによる粉碎の場合、粉碎に用いるビーズのサイズは、直径0.03～3mmであればよく、好ましくは直径0.3～2mm、より好ましくは直径1～2mmである。また得ら

れるセルロース微粉碎物の粒子径を制御する観点からは、攪拌速度は、500rpm以上であればよく、好ましくは500～5000rpm、より好ましくは1000～4000rpm、さらに好ましくは2000～3500rpmであり、さらに好ましくは2000～3000rpmである。一方、攪拌の時間は、粉碎処理にかけられる対象物（該低導電率有機溶媒と該加水分解物との混合物、例えば上述した溶媒置換で得られた該加水分解物の低導電率有機溶媒分散液）1Lあたり、0.01分間以上であればよい。該攪拌の時間の上限は特に限定されないが、時間当たりのセルロース微粉碎物の製造効率の観点からは、該対象物1Lあたり70分間以下が好ましい。例えば、該攪拌の時間は、該対象物1Lあたり、好ましくは0.01～60分間、より好ましくは0.36～55分間、さらに好ましくは2～60分間、さらに好ましくは2～55分間、さらに好ましくは2～50分間、さらに好ましくは5～60分間、さらに好ましくは5～55分間、さらに好ましくは5～50分間である。該攪拌処理の際の温度や圧力は特に限定されず、例えば常温、常圧下で実行すればよい。必要に応じて、試料の過度の温度上昇が生じないように、短時間ずつ複数回の粉碎を行ってもよい。このような粉碎条件の制御により、水中に長期間保存しても凝集や沈殿しにくい、水分散性のよいセルロース微粉碎物を効率よく調製することができる。

[0022] 上記のような粉碎条件を達成することができるビーズミルとしては、例えば、「アクアターボTZ」（フロイント・ターボ株式会社）；「スターミルLMZ」（アシザワ・ファインテック株式会社）；「イージーナノRMB型」、「レディーミルRMH型」、「バッチ式サンドグラインダーBSG型」、「ビスコミルNVM型」及び「ビスコミルUVM型」（アイメックス株式会社）；DYNOMILL KDシリーズ（株式会社シンマルエンタープライゼス）；「アペックスミル／AM」（広島メタル&マシナリーケムテックカンパニー）などが挙げられる。ただし本発明の方法で用いることができるビーズミルはこれらに限定されない。

[0023] 該湿式粉碎において、該低導電率有機溶媒中の該加水分解物の含有量は、

該低導電率有機溶媒と該加水分解物との混合物（例えば、該加水分解物の低導電率有機溶媒分散液）の全量に対する該加水分解物の固形物量換算で、1質量%以上であればよく、好ましくは1～30質量%、より好ましくは3～20質量%である。粉碎処理される混合物中での該加水分解物の量を1質量%以上に調整することで、水中に長期間保存しても凝集や沈殿しにくい水分散性のよいセルロース微粉碎物を効率よく調製することができる。ただし、該混合物中の該加水分解物の含有量が30質量%を超えると、粉碎処理のときに粉碎機への負荷が高くなる。

[0024] 上記の湿式粉碎により、セルロース微粉碎物の低導電率有機溶媒分散液が調製される。該分散液中に含まれるセルロース微粉碎物は、その粒度が、好ましくは20 μm 以下、より好ましくは17 μm 以下、さらに好ましくは10 μm 以下であり、一方で、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上、さらに好ましくは3 μm 以上である。セルロース微粉碎物の粒度を小さくすると、水への分散性が高まるため好ましい。一方、セルロース微粉碎物の粒度が小さくなり過ぎると、該分散液からのセルロース微粉碎物の回収率が低下することがある。なお本明細書において、セルロース微粉碎物の粒度とは、湿式の粒度分布計を用いてレーザー回折・散乱法により算出された累積中位径（D50）をいう。

[0025] 上記湿式粉碎で得られた、セルロース微粉碎物を含む分散液から低導電率有機溶媒を除去することで、セルロース微粉碎物を回収することができる。低導電率有機溶媒の除去は、分散液の濾過、遠心分離、乾燥、又はそれらの組み合わせなどによって行うことができる。

[0026] 本発明の方法で得られたセルロース微粉碎物は、水に分散させても相分離（セルロース微粉碎物を含む沈降相と、上清液相との分離）を起こしにくい。また該セルロース微粉碎物は、水中で凝集や相分離を起こした場合でも、軽く振盪するだけで水に再分散する。セルロース微粉碎物の水分散性は、該セルロース微粉碎物の水分散液の上清中に含まれる該セルロース微粉碎物の画分の量（本明細書において、セルロース微粉碎物の「上清中含量」という

）を基準に評価することができる。本明細書におけるセルロース微粉砕物の「上清中含量」の量は、下記の手順で測定された値である。

[0027] （セルロース微粉砕物の上清中含量の測定）

1）容器にセルロース微粉砕物と水を入れて十分に混和し、セルロース微粉砕物の水分散液を調製する。このとき、該分散液中のセルロース微粉砕物の量は1質量％に調整する。該分散液は10分間静置する。

2）静置後の該分散液を最上部から12.5容量％取り、秤量瓶に入れて重量を測定する。秤量瓶自体の重量は予め測定しておく。次いで、分散液を入れた秤量瓶を105℃で12時間以上乾燥させ、乾燥後の秤量瓶の重量を測定する。

3）以下の式に従って、セルロース微粉砕物の上清中含量を算出する。

$$\text{上清中含量 (\%)} = (B - C) / (A - C) \times 100$$

A：分散液を入れた秤量瓶の乾燥前重量

B：分散液を入れた秤量瓶の乾燥後重量

C：秤量瓶重量

[0028] 該上清中含量が高い該セルロース微粉砕物ほど、より水分散性が高い。本発明の方法で得られたセルロース微粉砕物は、その上清中含量が、0.40％以上であればよく、好ましくは0.42％以上、より好ましくは0.45％以上、さらに好ましくは0.50％以上、さらに好ましくは0.55％以上、さらに好ましくは0.60％以上、さらに好ましくは0.70％以上である。一方、以下の実施例に示すとおり、湿式の衝撃式の粉砕機を用いた低導電率有機溶媒中での湿式粉砕を行わずに得られたセルロース微粉砕物は、上清中含量が低く、最大でも0.32％程度であった。

[0029] 本発明の方法で得られたセルロース微粉砕物は、セルロース材料として、樹脂材料、フィルター、フィルム、繊維品、医療材料、食品又は化粧品材料、自動車部品材料などの各種工業製品の製造に使用することができる。該セルロース微粉砕物は、乾燥物として輸送、保存及び使用することができる。あるいは、上記本発明の方法における湿式粉砕で得られたセルロース微粉砕

物の低導電率有機溶媒分散液を、分散媒を除去せずに、そのまま工業材料、例えば樹脂材料の充填材等として用いることができる。あるいは、該湿式粉碎で得られたセルロース微粉碎物の分散液は、低導電率有機溶媒を他の有機溶媒や水に置換して、該他の有機溶媒の分散液や水分散液の形態で使用してもよい。

実施例

[0030] 次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0031] (参考例 1) 粒度の測定

セルロース微粉碎物粉末を 1 質量%となるように精製水に分散させた液を 5 分間超音波処理した後、分散液中のセルロース微粉碎物の粒度分布を湿式粒度分布計 (Microtrac MT3000、マイクロトラックベル株式会社製) を用いてレーザー回折・散乱法により測定し、累積中位径 (D50) を求めた。

[0032] (参考例 2) 水分散性の測定

容積 50 mL の規格瓶に、セルロース微粉碎物粉末 0.4 g を精密に量り取り、合計重量が 40 g になるように精製水を加えた分散液を 5 分間超音波処理し、次いで転倒混和してセルロース微粉碎物の水分散液を調製した。該水分散液を 10 分間静置した。静置後の分散液の最上部から 5 mL を予め重量を測定しておいた秤量瓶に入れ、重量を測定した。この分散液 5 mL が入った秤量瓶を 105℃、12 時間以上乾燥した後、乾燥後の秤量瓶の重量を測定した。以下の式に従って、セルロース微粉碎物の上清中含量を算出した。

$$\text{上清中含量 (\%)} = (B - C) / (A - C) \times 100$$

A : 分散液を入れた秤量瓶の乾燥前重量

B : 分散液を入れた秤量瓶の乾燥後重量

C : 秤量瓶重量

[0033] (製造例 1) セルロース微粉碎物の調製

1) 加水分解物の調製

脱脂綿（オオサキメディカル株式会社製）300gを四ツ口フラスコに入れ、2.5規定塩酸水溶液3000mLを加えて、1時間煮沸還流した。反応液に2000mLの精製水を加えて40℃以下になるまで氷冷した後、減圧ろ過した。その後、ろ液が中性付近になるまで約3000mLの精製水で洗浄を行い、残渣として加水分解物を得た。得られた加水分解物を、3000mLのアセトンを加えて減圧ろ過した。ろ物を回収して3000mLのトルエンを加え、加水分解物のスラリーを得た。得られたスラリーの分散媒は、トルエンが主体であり、残存アセトン及び水を若干量含んでいた。

[0034] 2) セルロース微粉砕物の調製

上記1)で作製した加水分解物のスラリー（スラリー濃度10質量%）を、連続式の湿式ビーズミル（レディーミルRMH、アイメックス株式会社製）を用いて表1記載の条件で湿式粉砕して懸濁液を得た。得られた懸濁液を減圧ろ過してろ物を回収し、50℃、24時間減圧乾燥して、粉末状のセルロース微粉砕物を製造した。

[0035] （製造例2～4）

製造例1と同様の手順で、ただし湿式粉砕の条件を表1のとおりに変更して、製造2～4のセルロース微粉砕物を製造した。

[0036] （製造例5～6）

製造例1と同様の手順でセルロース微粉砕物を製造した。ただし加水分解物スラリーの湿式粉砕は、バッチ式の湿式ビーズミル（イージーナノRMB、アイメックス株式会社製）を用いて、表1記載の条件で行った。

[0037] （比較例1～10）

製造例1と同様の手順で加水分解物スラリーを調製し、これを湿式の衝撃式の粉砕機以外の粉砕機で粉砕してセルロース微粉砕物を得た。粉砕は表2、3に示す条件で行った。

[0038] （試験例1）

参考例1、2の手順で、製造例1～6及び比較例1～10のセルロース微

粉碎物の粒度（D50）及び水分散性（上清中含量）を測定した。結果を表1～3に示す。製造例1～6のセルロース微粉碎物は、粒度（D50）がいずれも20 μm 以下であり、比較例1～10と比較して微細化されていた。また、製造例1～6のセルロース微粉碎物の上清中含量はいずれも0.4%以上であり、比較例1～10と比較して水分散性に優れていた。

[0039] [表1]

	製造例					
	1	2	3	4	5	6
粉碎機器	湿式ビーズミル					
ビーズ径 (mm)	2	1	1	1	1	1
回転数 (rpm)	2500	2500	2500	2500	2500	2500
パス (回)	1	1	10	10	バッチ	バッチ
攪拌時間 (min)	20	20	200	200	10	1
処理量 (L)	10	10	10	10	0.2	0.2
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	2	2	20	20	50	5
粉碎前D50 (μm)	29.65	27.47	27.47	39.44	37.80	37.80
粉碎後D50 (μm)	16.24	10.39	4.17	7.12	5.79	12.77
上清中含量 (%)	0.746	0.477	0.929	0.602	0.805	0.421

[0040]

[表2]

	比較例				
	1	2	3	4	5
粉碎機序	刃と高周波 パルスに よる破碎 ^{*1}	回転吸引力による分散 ^{*2}			剪断機構 での 剪断 ^{*3}
	湿式	湿式			湿式
回転数 (rpm)	12000	8000	12000	16000	7000
パス(回)	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ
攪拌時間 (min)	120	120	120	120	120
処理量 (L)	0.5	0.5	0.5	0.5	1
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	240	240	240	240	120
粉碎前D50 (μm)	42.73	36.47	36.47	36.47	26.58
粉碎後D50 (μm)	25.25	35.30	32.65	30.60	26.24
上清中含量 (%)	0.169	0.064	0.074	0.079	0.259

*1: ポリトロン(登録商標) (Kinematica, AG)

*2: TKホモミキサー (プライミクス(株))

*3: シェアミキサー (佐竹化学機械工業(株))

[0041]

[表3]

	比較例				
	6	7	8	9	10
粉碎機序	くし歯での 剪断 ^{*4}	歯による 剪断 ^{*5}	遠心力とずり応力 による粉碎 ^{*6}		同左 ^{*7}
	湿式	湿式	湿式		湿式
回転数 (rpm)	10000	6000	7560	12600	11000
パス (回)	バッチ	1200	2	2	4
攪拌時間 (min)	120	40	20	20	20
処理量 (L)	2	10	2	2	2
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	60	4	10	10	10
粉碎前D50 (μm)	31.24	31.24	31.24	31.24	29.70
粉碎後D50 (μm)	21.50	23.23	29.57	25.04	23.14
上清中含量 (%)	0.286	0.322	0.153	0.208	0.205

*4: ネオミクサー (プライミクス(株))

*5: ROSSハイシェアミキサー プライミクス(株)

*6: フィルミックスFM-80 (プライミクス(株))

*7: フィルミックスFM-56L (プライミクス(株))

[0042] (試験例2)

加水分解物のスラリーの分散媒をトルエンから、シクロヘキサン（製造例7）、アセトン（比較例11）、又は水（比較例12）に変更した以外は、製造例5と同様の手順で粉末状のセルロース微粉碎物を調製した。試験例1と同様の手順で、得られたセルロース微粉碎物の粒度及び水分散性を測定した。結果を表4に示す。なお、表4には製造例5の結果を再掲する。シクロヘキサン中の粉碎で得られたセルロース微粉碎物は優れた水分散性を有していたが、アセトン又は水中での粉碎で得られたセルロース微粉碎物は、粒度は小さいが、水分散性が著しく低下していた。

[0043]

[表4]

	製造例		比較例	
	5	7	11	12
粉碎機器	湿式ビーズミル (バッチ)			
ビーズ径 (mm)	1	1	1	1
回転数 (rpm)	2500	2500	2500	2500
分散媒	トルエン	シクロ ヘキサン	アセトン	水
攪拌時間 (min)	10	10	10	10
処理量 (L)	0.2	0.2	0.2	0.2
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	50	50	50	50
粉碎前D50 (μm)	37.80	37.80	37.80	37.80
粉碎後D50 (μm)	5.79	7.37	9.01	9.16
上清中含量 (%)	0.805	0.833	分散せず	分散せず

[0044] (試験例3)

製造例5と同様の手順で、ただし、加水分解物のスラリーの粉碎に用いた湿式ビーズミルのビーズ径、粉碎時の回転数、もしくは攪拌時間、又は該スラリーの濃度を表5～8に示すように様々に変えて、セルロース微粉碎物を調製した。試験例1と同様の手順で、得られたセルロース微粉碎物の粒度及び水分散性を測定した。結果を表5～8に示す。

[0045]

[表5]

	製造例				
	8	9	5	10	11
粉碎機器	湿式ビーズミル※				
ビーズ径 (mm)	0.03	0.3	1	2	3
回転数 (rpm)	2500	2500	2500	2500	2500
スラリー濃度 (%)	10	10	10	10	10
パス (回)	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	1
攪拌時間 (min)	10	10	10	10	250
処理量 (L)	0.2	0.2	0.2	0.2	5
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	50	50	50	50	50
粉碎前D50 (μm)	30.70	30.70	37.80	30.70	30.70
粉碎後D50 (μm)	16.22	10.51	5.79	6.21	16.59
上清中含量 (%)	0.522	0.545	0.805	0.782	0.528

※ イージーナノ RMB (アイメックス株式会社製)

製造例 11 はアベックスミル/AM (広島メタル&マシナリーケムテックカンパニー製)

[0046] [表6]

	製造例					
	12	13	14	15	5	16
粉碎機器	湿式ビーズミル※					
ビーズ径 (mm)	1	1	1	1	1	1
回転数 (rpm)	480	500	1000	2000	2500	3000
スラリー濃度 (%)	10	10	10	10	10	10
パス (回)	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	3
攪拌時間 (min)	10	10	10	10	10	30
処理量 (L)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.6
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	50	50	50	50	50	50
粉碎前D50 (μm)	30.70	30.70	30.70	30.70	37.80	30.70
粉碎後D50 (μm)	20.58	17.81	9.462	10.48	5.79	5.44
上清中含量 (%)	0.382	0.408	0.499	0.609	0.805	0.902

※ イージーナノ RMB (アイメックス株式会社製)

製造例 16 はレディーミル RMH (アイメックス株式会社製)

[0047] [表7]

	製造例							
	17	18	19	20	21	22	23	24
粉碎機器	湿式ビーズミル※							
ビーズ径 (mm)	1	1	1	1	1	1	1	1
回転数 (rpm)	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
スラリー濃度 (%)	10	10	10	10	10	10	10	10
パス (回)	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ
攪拌時間 (min)	0.1	3.6	20	50	500	550	600	650
処理量 (L)	10	10	10	10	10	10	10	10
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	0.01	0.36	2	5	50	55	60	65
粉碎前D50 (μm)	30.70	30.70	30.70	30.70	30.70	30.70	30.70	30.70
粉碎後D50 (μm)	19.91	16.02	9.83	8.28	5.79	5.09	4.43	3.60
上清中含量 (%)	0.411	0.517	0.699	0.718	0.882	0.837	0.859	0.897

※ バッチ式サンドグラインダーBSG (アイメックス株式会社製)

[0048] [表8]

	製造例					
	25	26	27	28	29	30
粉碎機器	湿式ビーズミル※					
ビーズ径 (mm)	1	1	1	1	1	1
回転数 (rpm)	2500	2500	2500	2500	2500	2500
スラリー濃度 (%)	0.8	1	3	10	20	30
パス (回)	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ	バッチ
攪拌時間 (min)	10	10	10	10	10	10
処理量 (L)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
処理量1Lあたりの 攪拌時間 (min)	50	50	50	50	50	50
粉碎前D50 (μm)	30.70	30.70	30.70	30.70	30.70	30.70
粉碎後D50 (μm)	21.22	16.69	9.76	5.58	6.08	10.56
上清中含量 (%)	0.378	0.503	0.615	0.812	0.754	0.584

※ イージーナノRMB (アイメックス株式会社製)

請求の範囲

- [請求項1] セルロース微粉砕物の製造方法であって、
セルロース含有原料を加水分解すること、及び、
得られた加水分解物を、湿式の衝撃式の粉砕機を用いて低導電率有機溶媒中で湿式粉砕し、セルロース微粉砕物を調製すること、
を含む、方法。
- [請求項2] 前記湿式の衝撃式の粉砕機が媒体式粉砕機である、請求項1記載の方法。
- [請求項3] 前記媒体式粉砕機がビーズミルである、請求項2記載の方法。
- [請求項4] 前記ビーズミルに用いられるビーズが直径0.03～3mmである、請求項3記載の方法。
- [請求項5] 前記湿式粉砕において、前記ビーズミルでの攪拌速度が500rpm以上、かつ該ビーズミルでの攪拌時間が、粉砕処理にかけられる対象物1Lあたり0.01分間以上である、請求項3又は4記載の方法。
- [請求項6] 前記低導電率有機溶媒中における前記加水分解物の含有量が、固形物量換算で1質量%以上である、請求項1～5のいずれか1項記載の方法。
- [請求項7] 前記低導電率有機溶媒がトルエン、シクロヘキサン、ヘキサン及び酢酸エチルからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項記載の方法。
- [請求項8] 前記加水分解が、前記セルロース含有原料を酸又はアルカリの溶液に浸漬させることを含み、
前記酸又はアルカリの濃度が1～25規定であり、
前記セルロース含有原料と該酸又はアルカリの溶液との質量比が1：3～40であり、
前記加水分解の処理時間が1～120分間である、
請求項1～7のいずれか1項記載の方法。

- [請求項9] 前記加水分解が酸加水分解である、請求項8記載の方法。
- [請求項10] 前記加水分解で得られた加水分解物を中和及び／又は洗浄することをさらに含む、請求項8又は9記載の方法。
- [請求項11] 前記加水分解で得られた加水分解物の分散媒を前記低導電率有機溶媒に置換することをさらに含む、請求項1～10のいずれか1項記載の方法。
- [請求項12] 前記湿式粉碎で得られた前記セルロース微粉碎物を含む分散液から前記低導電率有機溶媒を除去することをさらに含む、請求項1～11のいずれか1項記載の方法。
- [請求項13] 前記セルロース微粉碎物の水分散液の上清中に含まれる該セルロース微粉碎物の画分の量が0.40%以上である、請求項1～12のいずれか1項記載の方法。
- [請求項14] 前記セルロース微粉碎物の平均粒度が20 μm 以下である、請求項1～13のいずれか1項記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, B02C17/00(2006.01)i, B02C17/16(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. C08J3/00-3/28;99/00, B02C1/00-7/18;15/00-17/24, C08B1/00-37/18,
D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12,
D21G1/00-9/00, D21H1/00-24/42, D21J1/00-7/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2016-221425 A (SHINSHU UNIVERSITY) 28 December 2016, entire text, in particular, claims, paragraphs [0016]-[0033], [0041]-[0060] (Family: none)	1, 6-12, 14 2-5, 13
Y	JP 2011-006598 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 13 January 2011, entire text, claims, paragraphs [0010]-[0034], [0059]-[0082] & WO 2010/131602 A1 & CN 102421852 A	2-5, 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
10 September 2019 (10.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

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/JP2019/025823

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-157435 A (DIC CORPORATION) 18 August 2011, in particular, paragraphs [0087]-[0089] (Family: none)	2-5, 13
A	JP 2015-500354 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 January 2015, entire text & US 2014/0299019 A1 & WO 2013/078936 A1 & EP 2787105 A1 & CN 103132169 A	1-14
A	JP 5-098589 A (OJI PAPER CO., LTD.) 20 April 1993, entire text & US 5269470 A & GB 2260146 A	1-14
A	JP 10-287865 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 27 October 1998, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 1-293144 A (AIN, INC.) 27 November 1989, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2009-261993 A (FUJIFILM CORP.) 12 November 2009, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 10-251301 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 22 September 1998, entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, B02C17/00(2006.01)i, B02C17/16(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. C08J3/00-3/28;99/00, B02C1/00-7/18;15/00-17/24, C08B1/00-37/18, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H1/00-24/42, D21J1/00-7/00

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）

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	JP 2016-221425 A（国立大学法人信州大学）2016. 12. 28, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0016】－【0033】、【0041】－【0060】（ファミリーなし）	1, 6-12, 14 2-5, 13
Y	JP 2011-006598 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2011. 01. 13, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0010】－【0034】、【0059】－【0082】 & WO 2010/131602 A1 & CN 102421852 A	2-5, 13

☑ 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

10. 09. 2019

国際調査報告の発送日

24. 09. 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）

大村 博一

4 F

3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
A	JP 2011-157435 A (D I C株式会社) 2011.08.18, 特に段落【0087】 －【0089】 (ファミリーなし)	2-5, 13
A	JP 2015-500354 A (中国科学院理化技術研究所) 2015.01.05, 文献 全体 & US 2014/0299019 A1 & WO 2013/078936 A1 & EP 2787105 A1 & CN 103132169 A	1-14
A	JP 5-098589 A (王子製紙株式会社) 1993.04.20, 文献全体 & US 5269470 A & GB 2260146 A	1-14
A	JP 10-287865 A (旭化成工業株式会社) 1998.10.27, 文献全体 (フ ァミリーなし)	1-14
A	JP 1-293144 A (アイン株式会社) 1989.11.27, 文献全体 (ファミリ ーなし)	1-14
A	JP 2009-261993 A (富士フイルム株式会社) 2009.11.12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 10-251301 A (日本製紙株式会社) 1998.09.22, 文献全体 (ファ ミリーなし)	1-14