

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7705602号
(P7705602)

(45)発行日 令和7年7月10日(2025.7.10)

(24)登録日 令和7年7月2日(2025.7.2)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 B 15/04 (2006.01)	C 0 8 B 15/04
A 6 1 Q 90/00 (2009.01)	A 6 1 Q 90/00
C 0 9 D 11/00 (2014.01)	C 0 9 D 11/00
C 0 9 D 101/04 (2006.01)	C 0 9 D 101/04

請求項の数 10 (全22頁)

(21)出願番号	特願2022-535403(P2022-535403)	(73)特許権者	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋一丁目14番1号
(86)(22)出願日	令和3年7月9日(2021.7.9)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/025937	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87)国際公開番号	WO2022/009980	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(87)国際公開日	令和4年1月13日(2022.1.13)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
審査請求日	令和5年7月31日(2023.7.31)	(74)代理人	100168893 弁理士 岩崎 正路
(31)優先権主張番号	特願2020-118642(P2020-118642)	(72)発明者	松木 詩路士 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜
(32)優先日	令和2年7月9日(2020.7.9)		最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			

(54)【発明の名称】 ナノセルロース及びその分散液

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、平均繊維幅が1nm以上5nm以下であるナノセルロースであって、
N-オキシル化合物を実質的に含まず、
ゼータ電位が-30mV以下であり、
アスペクト比が20以上150以下であり、
カルボキシ基量が0.30mmol/g以上である、
ナノセルロース。

【請求項2】

水と混合して固形分濃度0.1質量%とした混合液における光透過率が95%以上である、請求項1に記載のナノセルロース。

【請求項3】

次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であるナノセルロースであって、
N-オキシル化合物を実質的に含まず、
平均繊維幅が1nm以上5nm以下であり、
アスペクト比が20以上150以下であり、
カルボキシ基量が0.30mmol/g以上である、
ナノセルロース。

【請求項4】

次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、平均繊維幅が1 nm以上5 nm以下であるナノセルロースであって、

N - オキシ化合物を実質的に含まず、

水と混合して固形分濃度0.1質量%とした混合液における光透過率が95%以上であり、

アスペクト比が20以上150以下であり、

カルボキシ基量が0.30 mmol / g以上である、

ナノセルロース。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のナノセルロースが分散媒に分散されたナノセルロース分散液。 10

【請求項6】

請求項1～4のいずれか1項に記載のナノセルロース又は請求項5に記載のナノセルロース分散液を含む化粧品。

【請求項7】

請求項1～4のいずれか1項に記載のナノセルロース又は請求項5に記載のナノセルロース分散液を含む塗料。

【請求項8】

請求項1～4のいずれか1項に記載のナノセルロースを含むゴム。

【請求項9】 20

請求項1～4のいずれか1項に記載のナノセルロースを含む樹脂。

【請求項10】

請求項1～4のいずれか1項に記載のナノセルロースを含むフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノセルロース及びその分散液に関する。詳しくは、セルロース系原料が酸化剤で酸化された酸化セルロースを解繊処理することにより得られるナノセルロース及びこれを含むナノセルロース分散液に関する。

【背景技術】 30

【0002】

各種セルロース系原料を酸化剤で酸化し、得られた酸化セルロースを微細化することにより、セルロースナノファイバー（以下、CNFともいう）等のナノセルロース材料を製造する技術が種々提案されている（例えば、特許文献1や特許文献2参照）。

【0003】

特許文献1には、酸化剤として次亜塩素酸又はその塩を用い、反応系内の有効塩素濃度が14～43質量%の高濃度条件においてセルロース系原料を酸化することにより得られた酸化セルロースを解繊してナノ化することが開示されている。特許文献2には、酸化剤として次亜塩素酸又はその塩を用い、反応系内の有効塩素濃度を6～14質量%として、pHを5.0～14.0に調整しながらセルロース系原料を酸化することにより得られた酸化セルロースを解繊してナノ化することが開示されている。これらの技術では、触媒として2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシラジカル（TEMPO）等のN-オキシ化合物を用いずに酸化処理を行うため、N-オキシ化合物がセルロース繊維中に残存しておらず、よって、環境等に及ぼす影響の低減を図りながらナノセルロース材料を製造することが可能である。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2018/230354号

【文献】国際公開第2020/027307号 50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ナノセルロース材料は、他の材料（例えば樹脂等）との混合を容易にするために、水や有機溶剤等の分散媒中に分散された状態で使用されることがある。また、ナノセルロース材料は、顔料等の無機粒子及び分散媒と混合されてスラリー状態で使用されることもある。この場合、ナノセルロース材料には、分散媒中において良好な分散安定性を示すことが求められる。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、N - オキシ化合物をセルロース繊維中に含んでおらず、かつ分散媒中での分散安定性に優れたナノセルロースを提供することを主たる目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するべく、本発明によれば、以下の手段が提供される。

〔1〕 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、平均繊維幅が1 nm以上200 nm以下であるナノセルロースであって、N - オキシ化合物を実質的に含まず、ゼータ電位が-30 mV以下である、ナノセルロース。

〔2〕 平均繊維幅が1 nm以上5 nm以下である、〔1〕のナノセルロース。

〔3〕 アスペクト比が20以上150以下である、〔1〕又は〔2〕のナノセルロース。

20

〔4〕 水と混合して固形分濃度0.1質量%とした混合液における光透過率が95%以上である、〔1〕～〔3〕のいずれかのナノセルロース。

〔5〕 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であるナノセルロースであって、N - オキシ化合物を含まず、平均繊維幅が1 nm以上5 nm以下である、ナノセルロース。

〔6〕 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、平均繊維幅が1 nm以上200 nm以下であるナノセルロースであって、N - オキシ化合物を含まず、アスペクト比が20以上150以下である、ナノセルロース。

〔7〕 次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であり、平均繊維幅が1 nm以上200 nm以下であるナノセルロースであって、N - オキシ化合物を含まず、水と混合して固形分濃度0.1質量%とした混合液における光透過率が95%以上である、ナノセルロース。

30

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれかのナノセルロースが分散媒に分散されたナノセルロース分散液。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、分散媒中での分散安定性に優れたナノセルロースを得ることができる。また、N - オキシ化合物を含まないため、環境等への影響を低減することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

40

《ナノセルロース》

本開示のナノセルロース（以下、「本ナノセルロース」ともいう）は、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化した酸化セルロースが解繊されてなる繊維状ナノセルロースである。また、上記酸化セルロースは、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物ともいうことができる。以下、本ナノセルロースについて詳しく説明する。

なお、「ナノセルロース」は、酸化された繊維状セルロースを微細化した繊維状セルロースであるため、「微細セルロース繊維」とも称する。

【0010】

ナノセルロースは、セルロース系原料が次亜塩素酸又はその塩で酸化されているため、N - オキシ化合物を実質的に含まない。ここで、本明細書において、「N - オキシ化

50

合物を実質的に含まない」とは、ナノセルロース中にN - オキシ化合物を全く含まないか、又はN - オキシ化合物の含有量がナノセルロースの総量に対して、2.0質量ppm以下であることを意味し、好ましくは1.0質量ppm以下である。また、N - オキシ化合物の含有量が、セルロース系原料からの増加分として、好ましくは2.0質量ppm以下、より好ましくは1.0質量ppm以下である場合も、「N - オキシ化合物を実質的に含まない」ことを意味する。

N - オキシ化合物を実質的に含んでいないことにより、環境や人体への影響が懸念されているN - オキシ化合物を、ナノセルロースに残留させることを抑制できる。N - オキシ化合物の含有量は、公知の手段で測定することができる。公知の手段としては、微量全窒素分析装置を用いる方法が挙げられる。具体的には、ナノセルロース中のN - オキシ化合物由来の窒素成分は、微量全窒素分析装置（例えば、三菱ケミカルアナリティック社製、装置名：TN - 2100H等）を用いて窒素量として測定することができる。

【0011】

・第1実施形態

[繊維幅]

本ナノセルロースの平均繊維幅は、1 ~ 200 nmである。平均繊維幅が200 nmを超える場合、粗大なナノセルロースの割合が多いため、ナノセルロースを分散媒に分散させてナノセルロース分散液としたときに、ナノセルロースの沈殿が多く品質が低下する傾向がある。また、ナノセルロース分散液の品質が均一でないため、例えば顔料等の固体粒子を更に含むスラリー（以下、「ナノセルロース含有スラリー」ともいう）とした場合に、スラリーの粘度が不安定であり、またハンドリング性及び塗工性が低下しやすい傾向がある。こうした観点から、本ナノセルロースの平均粒子径は、50 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることがより好ましく、5 nm以下であることが特に好ましい。また、平均繊維幅が1 nm未満であると、セルロース単分子の態様に近くなり、ナノセルロースとしての品質が不均一になりやすく、スラリーとした場合に粘度安定性やハンドリング性、塗工性が低下しやすい傾向がある。このため、平均繊維幅は、1.2 nm以上が好ましく、1.5 nm以上がより好ましい。

【0012】

特に、本ナノセルロースの平均繊維幅が1 ~ 5 nmであると、分散媒中での分散安定性に加え、ナノセルロース含有スラリーとした場合においてスラリーの粘度安定性、ハンドリング性及び塗工性を良好にでき好適である。

【0013】

[アスペクト比]

本ナノセルロースにおいて、平均繊維幅と平均繊維長との比で表されるアスペクト比（平均繊維長 / 平均繊維幅）は、20 ~ 150であることが好ましい。アスペクト比が150以下であると、分散媒中において微細セルロースのネットワークが均一にかつ緻密に形成されやすくなり、安定した構造となるため分散安定性を向上させることができる。また、ナノセルロース含有スラリーとした場合には、固体粒子と微細セルロースのネットワークが均一にかつ緻密に形成されやすくなり、固体粒子の凝集を抑制でき、分散安定性を向上させることができる。さらに、固体粒子とナノセルロースとの凝集、あるいはナノセルロース同士の凝集を抑制でき、スラリーのハンドリング性の向上及び加工ムラの抑制を図ることができる。こうした観点から、アスペクト比は、より好ましくは145以下であり、更に好ましくは130以下であり、より更に好ましくは120以下であり、より更に好ましくは100以下である。

【0014】

その一方で、アスペクト比が低すぎる、すなわち、ナノセルロースの形状が細長い繊維状というよりも太い棒状である場合、ネットワークが形成されにくくなり、偏在により凝集が起こり、スラリーの粘度安定性が低下しやすい傾向がある。また、スラリーの粘度が高くなるためハンドリング性が低下しやすくなり、スラリー塗工性に劣ることがある。そのため、アスペクト比は、より好ましくは30以上であり、更に好ましくは35以上であ

10

20

30

40

50

り、より更に好ましくは40以上である。

【0015】

なお、平均繊維幅及び平均繊維長は、ナノセルロースの濃度が概ね1~10ppmとなるようにナノセルロースと水とを混合し、十分に希釈したセルロース水分散体をマイカ基材上で自然乾燥させ、走査型プローブ顕微鏡を用いてナノセルロースの形状観察を行い、得られた像より任意の本数の繊維を無作為に選択し、形状像の断面高さ=繊維幅とし、周囲長÷2=繊維長とすることにより算出した値である。このような平均繊維幅及び平均繊維長の算出には、画像処理のソフトウェアを用いることができる。このとき画像処理の条件は任意であるが、画像処理の条件によって同一画像であっても算出される値に差が生じる場合がある。画像処理の条件による値の差の範囲は、平均繊維長については±100nmの範囲内であることが好ましい。条件による値の差の範囲は、平均繊維幅については±10nmの範囲内であることが好ましい。より詳細な測定方法は、後述の実施例に記載の方法に従う。

10

【0016】

本ナノセルロースは、好適には、セルロースを構成するグルコピラノース環の水酸基のうち少なくとも2個が酸化された構造を有し、より具体的には、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてカルボキシ基が導入された構造を有する。また、本ナノセルロースにおけるグルコピラノース環の第6位の水酸基は酸化されず、水酸基のままであることが好ましい。なお、ナノセルロースが有するグルコピラノース環におけるカルボキシ基の位置は、固体¹³C-NMRスペクトルにより解析することができる。

20

上記固体¹³C-NMRスペクトルにおいて、グルコピラノース環の第2位及び第3位のカルボキシ基に対応するピークが観測されることによって、酸化された構造を有すると判断することができる。このとき、第2位及び第3位のカルボキシ基に対応するピークは、165ppm~185ppmの範囲にブロードなピークとして観測されうる。ここでいうブロードなピークは、ピークの面積比率により決めることができる。

すなわち、NMRスペクトルにおける165ppm~185ppmの範囲のピークにベースラインを引いて、全体の面積値を求めた後、ピークトップで面積値を垂直分割して得られる2つのピーク面積値の比率(大きな面積値/小さな面積値)を求め、該ピーク面積値の比率が1.2以上であればブロードなピークであるといえる。

また、上記ブロードなピークの有無は、165ppm~185ppmの範囲のベースラインの長さLと、上記ピークトップからベースラインへの垂線の長さL'との比によって判断することができる。すなわち、比L'/Lが0.1以上であれば、ブロードなピークが存在すると判断できる。上記比L'/Lは、0.2以上であってもよく、0.3以上であってもよく、0.4以上であってもよく、0.5以上であってもよい。比L'/Lの上限値は特に制限されないが、通常3.0以下あればよく、2.0以下であってもよく、1.0以下であってもよい。

30

【0017】

また、本ナノセルロースの上述したグルコピラノース環の構造は、Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 48, 17800-17806に記載の方法に準じて解析することにより決定することもできる。

40

【0018】

[ゼータ電位]

本開示の好適な実施の一形態において、本ナノセルロースは、ゼータ電位が-30mV以下である。ゼータ電位が-30mV以下(すなわち、絶対値が30mV以上)であると、マイクロフィブリル同士の反発が十分に得られ、機械的解繊時に表面電荷密度が高いナノセルロースが生じやすくなる。これにより、ナノセルロースの分散安定性が向上し、スラリーとしたときの粘度安定性、ハンドリング性及び塗工性を優れたものとすることができる。分散安定性の観点からは、ゼータ電位の下限は特に制限されない。ただし、ゼータ電位が-100mV以上(すなわち、絶対値が100mV以下)の場合には、酸化の進行に伴う繊維方向の酸化切断が抑制される傾向にあるため、均一なサイズのナノセルロースを

50

得ることができ、優れた塗工性を発揮することができる。

【0019】

上記の観点から、本ナノセルロースのゼータ電位は、 -35 mV 以下が好ましく、 -40 mV 以下がより好ましく、 -50 mV 以下が更に好ましい。また、ゼータ電位の下限については、 -90 mV 以上が好ましく、 -85 mV 以上がより好ましく、 -80 mV 以上が更に好ましく、 -77 mV 以上がより更に好ましく、 -70 mV 以上が更により好ましく、 -65 mV 以上がより更に好ましい。ゼータ電位の範囲は、既述の下限及び上限を適宜組み合わせることができる。ゼータ電位は、好ましくは -90 mV 以上 -30 mV 以下であり、より好ましくは -85 mV 以上 -30 mV 以下であり、更に好ましくは -80 mV 以上 -30 mV 以下である、更により好ましくは -77 mV 以上 -30 mV 以下であり、より更に好ましくは -70 mV 以上 -30 mV 以下であり、一層好ましくは -65 mV 以上 -30 mV 以下であり、より一層好ましくは -65 mV 以上 -35 mV 以下である。なお、本明細書においてゼータ電位は、ナノセルロースと水とを混合してナノセルロースの濃度を 0.1 質量%としたセルロース水分散体につき、 $\text{pH}8.0$ 、 20 の条件で測定した値である。具体的には、後述する実施例に記載の条件に従い測定することができる。

10

【0020】

[光透過率]

本ナノセルロースを分散媒中に分散させたナノセルロース分散体は、セルロース繊維の光散乱等が少なく、高い光透過率を示すことができる。具体的には、好適な実施の一形態において、本ナノセルロースは、水と混合して固形分濃度 0.1 質量%とした混合液における光透過率が 95% 以上である。このため、本ナノセルロース及びこれを含むナノセルロース分散液は、透明性が要求される用途にも広く適用することができ有用である。当該光透過率は、より好ましくは 96% 以上であり、更に好ましくは 97% 以上であり、より更に好ましくは 99% 以上である。なお、光透過率は、分光光度計により測定した波長 660 nm での値である。

20

【0021】

[ナノセルロースの製造方法]

次に、本ナノセルロースの製造方法について説明する。本ナノセルロースは、セルロース系原料を次亜塩素酸又はその塩で酸化して酸化セルロースを得る工程Aと、酸化セルロースを解繊する工程Bとを含む方法により製造することができる。

30

なお、「酸化セルロース」は、酸化された繊維状セルロースであるため、「酸化セルロース繊維」とも称する。

【0022】

(工程A：酸化セルロースの製造)

セルロース系原料は、セルロースを主体とする材料であれば特に限定されず、例えば、パルプ、天然セルロース、再生セルロース、及びセルロースを機械的処理することにより解重合した微細セルロース等が挙げられる。セルロース系原料としては、パルプを原料とする結晶セルロース等の市販品をそのまま使用することができる。その他、おからや大豆皮等、セルロース成分を多量に含む未利用バイオマスを原料としてもよい。また、使用する酸化剤を原料パルプの中に浸透しやすくする目的で、予めセルロース系原料を適度な濃度のアルカリで処理してもよい。

40

【0023】

セルロース系原料の酸化に使用される次亜塩素酸又はその塩としては、次亜塩素酸水、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム、及び次亜塩素酸アンモニウム等が挙げられる。これらの中でも、取り扱いやすさの点から、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

【0024】

セルロース系原料の酸化により酸化セルロースを製造する方法としては、セルロース系原料と、次亜塩素酸又はその塩を含む反応液とを混合する方法が挙げられる。反応液に含まれる溶媒は、取り扱いやすい点や副反応が生じにくい点で、水が好ましい。反応液にお

50

ける次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度は、6～43質量%であることが好ましく、7～43質量%であることがより好ましく、10～43質量%であることが更に好ましく、14～43質量%であることがより更に好ましい。反応液の有効塩素濃度が上記範囲であると、酸化セルロース中のカルボキシ基量を十分に多くでき、ナノセルロースを得る際に酸化セルロースの解繊を容易に行うことができる。

【0025】

酸化セルロースのカルボキシ基量を効率的に十分に多くする観点から、反応液の有効塩素濃度は、より好ましくは15質量%以上であり、更に好ましくは18質量%以上であり、より更に好ましくは20質量%以上である。また、解繊時にセルロースが過度に分解することを抑制する観点から、反応液の有効塩素濃度は、より好ましくは40質量%以下であり、更に好ましくは38質量%以下である。反応液の有効塩素濃度の範囲は、既述の下限及び上限を適宜組み合わせることができる。当該有効塩素濃度の範囲は、より好ましくは16～43質量%であり、更に好ましくは18～40質量%である。

10

【0026】

なお、次亜塩素酸又はその塩の有効塩素濃度は、以下のように定義される。次亜塩素酸は水溶液として存在する弱酸であり、次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸の水素が他の陽イオンに置換された化合物である。例えば、次亜塩素酸塩である次亜塩素酸ナトリウムは溶媒中（好ましくは水溶液中）に存在するため、次亜塩素酸ナトリウムの濃度ではなく、溶液中の有効塩素量として濃度が測定される。ここで、次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素について、次亜塩素酸ナトリウムの分解により生成する2価の酸素原子の酸化力が1価の塩素の2原子当量に相当するため、次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）の結合塩素原子は、非結合塩素（Cl₂）の2原子と同じ酸化力を持ち、有効塩素 = 2 × （NaClO中の塩素）となる。測定の具体的な手順としては、まず試料を精秤し、水、ヨウ化カリウム及び酢酸を加えて放置し、遊離したヨウ素についてデンプン水溶液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し有効塩素濃度を測定する。

20

【0027】

次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化反応は、pHを5.0～14.0の範囲に調整しながら行うとよい。この範囲であると、セルロース系原料の酸化反応を十分に進行させることができ、酸化セルロース中のカルボキシ基量を十分に多くすることができる。これにより、酸化セルロースの解繊を容易に行うことができる。反応系のpHは、より好ましくは6.0以上であり、更に好ましくは7.0以上であり、より更に好ましくは8.0以上である。反応系のpHの上限については、より好ましくは13.5以下であり、更に好ましくは13.0以下である。また、反応系のpHの範囲は、より好ましくは7.0～14.0であり、更に好ましくは8.0～13.5である。

30

【0028】

以下、次亜塩素酸又はその塩として次亜塩素酸ナトリウムを用いる場合を例にして、酸化セルロースを製造する方法について更に説明する。

【0029】

次亜塩素酸ナトリウムを用いてセルロース系原料の酸化を行う場合、反応液は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液であることが好ましい。次亜塩素酸ナトリウム水溶液の有効塩素濃度を目的とする濃度（例えば、目的濃度：6質量%～43質量%）に調整する方法としては、目的濃度よりも有効塩素濃度の低い次亜塩素酸ナトリウム水溶液を濃縮する方法、目標濃度よりも有効塩素濃度の高い次亜塩素酸ナトリウム水溶液を希釈する方法、及び次亜塩素酸ナトリウムの結晶（例えば、次亜塩素酸ナトリウム5水和物）を溶媒に溶解する方法等が挙げられる。これらの中でも、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を希釈する方法、又は次亜塩素酸ナトリウムの結晶を溶媒に溶解する方法により酸化剤としての有効塩素濃度に調整することが、自己分解が少なく（すなわち、有効塩素濃度の低下が少なく）、有効塩素濃度の調整が簡便であるため好ましい。

40

【0030】

セルロース系原料と次亜塩素酸ナトリウム水溶液とを混合する方法は特に限定されない

50

が、操作の容易性の観点から、次亜塩素酸ナトリウム水溶液にセルロース系原料を加えて混合することが好ましい。

【0031】

セルロース系原料の酸化反応を効率良く進行させるために、酸化反応中は、セルロース系原料と次亜塩素酸ナトリウム水溶液との混合液を攪拌しながら行うことが好ましい。攪拌の方法としては、例えば、マグネチックスターラー、攪拌棒、攪拌翼付き攪拌機（スリーワンモーター）、ホモミキサー、ディスパー型ミキサー、ホモジナイザー、外部循環攪拌等が挙げられる。これらのうち、セルロース系原料の酸化反応が円滑に進行し、酸化セルロースの重合度を所定値以下に調整しやすい点で、ホモミキサー及びホモジナイザー等のせん断式攪拌機、攪拌翼付き攪拌機、並びにディスパー型ミキサーのうち1種又は2種以上を用いる方法が好ましく、攪拌翼付き攪拌機を用いる方法が特に好ましい。攪拌翼付き攪拌機を用いる場合、攪拌機としては、プロペラ翼、パドル翼、タービン翼等の公知の攪拌翼を備える装置を使用することができる。また、攪拌翼付き攪拌機を用いる場合、回転速度50～300rpmにて攪拌を行うことが好ましい。

10

【0032】

酸化反応における反応温度は、15～100であることが好ましく、20～90であることが更に好ましい。反応中は、酸化反応によりセルロース系原料にカルボキシ基が生成することに伴い反応系のpHが低下する。このため、酸化反応を効率良く進行させる観点から、アルカリ剤（例えば、水酸化ナトリウム等）又は酸（例えば、塩酸等）を反応系中に添加し、反応系のpHを上記好ましい範囲に調整することが好ましい。酸化反応の反応時間は、酸化の進行の程度に従って設定することができるが、15分～50時間程度とすることが好ましい。反応系のpHを10以上とする場合には、反応温度を30以上及び/又は反応時間を30分以上に設定することが好ましい。

20

【0033】

なお、酸化反応の反応時間、反応温度、攪拌条件等を調整することにより、ナノセルロースの繊維幅及びゼータ電位を所望の値に調整することができる。具体的には、反応時間を長くする、及び/又は反応温度を高くするに従って、セルロース系原料中のセルロースマイクロフィブリル表面への酸化が進行し、静電的反発や浸透圧によりフィブリル間の反発が強まることにより平均繊維幅がより小さくなる傾向がある。また、酸化をより進行させる側（すなわち、酸化度合いを高くする側）に酸化の反応時間、反応温度及び攪拌条件の1つ以上を設定する（例えば、反応時間を長くする）ことによってゼータ電位を高くできる傾向がある。

30

【0034】

上記の酸化反応により得られた酸化セルロースのカルボキシ基量は、0.30～2.0mmol/gであることが好ましい。酸化セルロースのカルボキシ基量が0.30mmol/g以上であると、酸化セルロースの解繊性を十分に高くでき、繊維幅が均一なナノセルロースを得ることができる。これにより、ナノセルロース含有スラリーの品質を均一化することができ、スラリーの粘度安定性、ハンドリング性及び塗工性を向上させることができる。一方、カルボキシ基量が2.0mmol/g以下であると、解繊処理時にセルロースが過度に分解することを抑制でき、粒子状のセルロースの比率が少なく品質が均一なナノセルロースを得ることができる。こうした観点から、酸化セルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは0.35mmol/g以上であり、更に好ましくは0.40mmol/g以上であり、より更に好ましくは0.42mmol/g以上であり、更に好ましくは0.50mmol/g以上であり、一層好ましくは0.50mmol/g超過であり、より一層好ましくは0.55mmol/g以上である。カルボキシ基量の上限については、1.5mmol/g以下であってもよく、1.2mmol/g以下であってもよく、1.0mmol/g以下であってもよく、0.9mmol/g以下であってもよい。カルボキシ基量の好ましい範囲は、既述の上限及び下限を適宜組み合わせることにより定めることができる。本酸化セルロースのカルボキシ基量は、より好ましくは0.35～2.0mmol/gであり、更に好ましくは0.35～1.5mmol/gであり、より更に

40

50

好ましくは $0.40 \sim 1.5 \text{ mmol/g}$ であり、更により好ましくは $0.50 \sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であり、一層好ましくは 0.50 超過 $\sim 1.2 \text{ mmol/g}$ であり、より一層好ましくは $0.55 \sim 1.0 \text{ mmol/g}$ である。

【0035】

なお、酸化セルロース中のカルボキシ基量 (mmol/g) は、酸化セルロースを含む水溶液に 0.1 M 塩酸水溶液を加えて $\text{pH} 2.5$ にした後、 0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、 pH が 11 になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏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 (a) から下記式を用いて算出することができる。

$$\text{カルボキシ基量} = a (\text{ml}) \times 0.05 / \text{酸化セルロース質量} (\text{g})$$

10

【0036】

上記反応により得られた酸化セルロースを含む溶液を用いて、ろ過等の公知の単離処理を行い、更に必要に応じて精製することにより、次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物として酸化セルロースを得ることができる。また、ろ過等の単離処理の前に、単離処理のろ過性や収率を向上させる観点から、酸化セルロースを含む溶液に酸を添加し、例えば pH を 4.0 以下とし、酸化によって生成したカルボキシ基の少なくとも一部の塩型 ($-\text{COO}^- \text{X}^+$; X^+ はナトリウム、リチウム等の陽イオンを指す) からプロトン型 ($-\text{COO}^- \text{H}^+$) とすることができる。

なお、赤外吸収スペクトルにおいて、プロトン型は 1720 cm^{-1} 付近に、塩型は 1600 cm^{-1} 付近にピークが見られることから、それらを区別することができる。

20

なお、上記反応により得られた酸化セルロースを含む溶液をそのまま解繊処理に供してもよい。

【0037】

酸化セルロースを含む溶液において、単離処理のために pH を 4.0 以下としていた場合には、その後の解繊処理の用に供する際の取り扱い性を向上させるために、例えば塩基を添加して pH を 6.0 以上とし、カルボキシ基の少なくとも一部を塩型 ($-\text{COO}^- \text{X}^+$; X^+ はナトリウム、リチウム等の陽イオンを指す) とすることができる。また、酸化セルロースを含む溶液は、その溶媒を置換等することによって、酸化セルロースを含む組成物としてもよい。酸化セルロースを含む組成物においても、例えば pH を 10 以上のアルカリ条件とし、カルボキシ基の少なくとも一部を塩型 ($-\text{COO}^- \text{X}^+$; X^+ はナトリウム、リチウム等の陽イオンを指す) とすることができる。

30

【0038】

酸化セルロースの製造方法は、酸化セルロースの物性を制御するため、得られた酸化セルロースと、修飾基を有する化合物とを混合する工程をさらに含んでもよい。修飾基を有する化合物としては、酸化セルロースが有するカルボキシ基や水酸基とイオン結合又は共有結合を形成し得る修飾基を有する化合物であれば、特に限定されない。イオン結合を形成し得る修飾基を有する化合物として、例えば第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム化合物、及びホスホニウム化合物が挙げられる。共有結合を形成し得る修飾基を有する化合物として、例えばアルコール、イソシアネート化合物、及びエポキシ化合物が挙げられる。

40

以上のとおり、酸化セルロースは、塩型、プロトン型、及び修飾基による変性型の態様を包含する。また、本酸化セルロースより得られるナノセルロースもまた塩型、プロトン型、及び修飾基による変性型の態様を包含する。

【0039】

(工程B：解繊処理)

本ナノセルロースは、上記で得られた酸化セルロースを解繊してナノ化することにより得ることができる。酸化セルロースを解繊する方法としては、マグネチックスターラー等を用いた弱い攪拌による方法、機械的解繊による方法等が挙げられる。酸化セルロースの解繊を十分に行うことができ、また解繊時間の短縮を図ることができる点で、酸化セルロースの解繊は機械的解繊によることが好ましい。ここで、ナノセルロース(ナノセルロー

50

スともいう)は、セルロースをナノ化したものの総称を表し、セルロースナノファイバーやセルロースナノクリスタル等を含む。

【0040】

機械的解繊の方法としては、例えば、スクリュウ型ミキサー、パドルミキサー、ディスク型ミキサー、タービン型ミキサー、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、二重円筒型ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、水流対抗衝突型分散機、ビーター、ディスク型リファイナー、コニカル型リファイナー、ダブルディスク型リファイナー、グラインダー、一軸又は多軸混練機、自転公転攪拌機、振動型攪拌機等の各種混合・攪拌装置による方法が挙げられる。これらの装置を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用し、好ましくは分散媒中で酸化セルロースを処理することにより、酸化セルロースをナノ化してナノセルロースを製造することができる。

10

【0041】

酸化セルロースの解繊は、解繊がより進んだナノセルロースを効率的に製造できる点で、超高圧ホモジナイザーによる方法を好ましく用いることができる。超高圧ホモジナイザーによる解繊処理を適用する場合、解繊処理時の圧力は、好ましくは100MPa以上であり、より好ましくは120MPa以上であり、更に好ましくは150MPa以上である。解繊処理回数は特に限定されないが、解繊を十分に進行させる観点から、好ましくは2回以上、より好ましくは3回以上である。また、上記酸化セルロースは、自転公転攪拌機及び振動型攪拌機等による温和な攪拌によっても十分に解繊できる。振動型攪拌機としては、例えば、ボルテックスミキサー(タッチミキサー)が挙げられる。すなわち、上記酸化セルロースによれば、温和な解繊条件により解繊処理を行った場合にも、均一化されたナノセルロースを得ることができる。

20

【0042】

解繊処理は、好ましくは酸化セルロースを分散媒と混合した状態で行われる。当該分散媒としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。分散媒の具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、及びジメチルスルホキシド等が挙げられる。溶媒としては、これらのうちの1種を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0043】

上記分散媒のうち、アルコール類としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブ、エチレングリコール及びグリセリン等が挙げられる。エーテル類としては、エチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。ケトン類としては、アセトン及びメチルエチルケトン等が挙げられる。

30

【0044】

解繊処理の際に分散媒として有機溶剤を使用することにより、酸化セルロース及びこれを解繊して得られるナノセルロースの単離が容易となる。また、有機溶剤中に分散したナノセルロースが得られるため、有機溶剤に溶解する樹脂やその樹脂原料モノマー等との混合が容易となる。解繊して得られたナノセルロースを、水及び/又は有機溶剤の分散媒に分散させたナノセルロース分散液は、樹脂やゴム、固体粒子等の各種成分との混合等に使用することができる。

40

【0045】

以上説明したナノセルロース及びこれを含むナノセルロース分散液は、種々の用途に適用することができる。具体的には、例えば、補強材として各種材料(例えば、樹脂、繊維、ゴム等)と混合されて使用されてもよいし、増粘剤又は分散剤等として各種用途(例えば、食品、化粧品、医療品、塗料、インク等)において使用されてもよい。また、ナノセルロース分散液を成膜し、各種シート又はフィルムとして使用することもできる。本ナノセルロース及びこれを含むナノセルロース分散液を適用する分野も特に限定されず、例えば自動車用部材、機械部品、電化製品、電子機器、化粧品、医療品、建築材、日用品、文具等といった各種分野の製品の製造において使用することができる。また、例えば、顔料

50

等の無機粒子を含むスラリーへの添加剤としてナノセルロース及びこれを含むナノセルロース分散液を使用した場合には、スラリーの粘度安定性やハンドリング性、塗工性能を向上させることができる点で好適である。

【0046】

・第2実施形態

本開示の好適な実施の一形態において、本ナノセルロースは、セルロース系原料が次亜塩素酸又はその塩で酸化されたナノセルロース（次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であるナノセルロースともいう）であり、N-オキシル化合物を含まず、平均繊維幅が1nm以上5nm以下である。本ナノセルロースの平均繊維幅が1～5nmである場合、本ナノセルロースのゼータ電位は、ナノセルロースの分散安定性が向上し、スラリーとしたときのハンドリング性を改善することができる点で、-25mV以下であることが好ましく、-30mV以下であることがより好ましい。なお、本ナノセルロースの製造方法等の詳細については、上記第1実施形態の説明を援用することができる。

10

【0047】

・第3実施形態

本開示の好適な実施の一形態において、本ナノセルロースは、セルロース系原料が次亜塩素酸又はその塩で酸化されたナノセルロース（次亜塩素酸又はその塩によるセルロース系原料の酸化物であるナノセルロースともいう）であり、N-オキシル化合物を含まず、アスペクト比が20以上150以下である。本ナノセルロースのアスペクト比が20以上150以下である場合、本ナノセルロースのゼータ電位は、ナノセルロースの分散安定性が向上し、スラリーとしたときのハンドリング性を改善することができる点で、-25mV以下であることが好ましく、-30mV以下であることがより好ましい。なお、本ナノセルロースの製造方法等の詳細については、上記第1実施形態の説明を援用することができる。

20

【実施例】

【0048】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、特に断らない限り、「部」は「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

【0049】

(1) 酸化セルロース及びナノセルロースの製造

〔製造例1〕

セルロース系原料として、針葉樹パルプ（SIGMA-ALDRICH社 NIST RM 8495, bleached kraft pulp）を5mm角にハサミで切断し、大阪ケミカル社製「ワンダーブレンダー WB-1」にて、25,000rpmで1分間処理して、綿状に機械解繊した。

ビーカーに、有効塩素濃度が4.2質量%である次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を350g入れ、純水を加えて攪拌し、有効塩素濃度が2.1質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を得た。そこへ、3.5質量%塩酸を加えて攪拌し、pH11.0の水溶液とした。この次亜塩素酸ナトリウム水溶液を新東科学社製の攪拌機（スリーワンモータ、BL600）にて、プロペラ型攪拌羽根を使用して200rpmで攪拌しながら恒温水浴により30に加熱した後、上記機械解繊した針葉樹クラフトパルプ（カルボキシ基量：0.05mmol/g）を50g加えた。

40

セルロース系原料を供給後、同じ恒温水槽で30に保温した状態で、4.8質量%水酸化ナトリウムを添加しながら反応中のpHを11.0に調整して、20分間、上記攪拌機にて、プロペラ型攪拌羽根を使用して200rpmで攪拌し、酸化反応を行った。反応終了後、目開き0.1μmのPTFE製メンブランフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、得られた酸化セルロースを純水で洗浄した。洗浄後のろ過上物（酸化セルロース）のカルボキシ基量を測定したところ、0.37mmol/gであった。

続いて、酸化セルロースに純水を加えて5%分散液を作製し、スギノマシン社製の超高

50

圧ホモジナイザー「スターバースト ラボ HJP - 25005」を用いて200MPa、10パスで処理し、ナノセルロース分散液としてCNF水分散体Aを得た。なお、超高压ホモジナイザーでは、超高压ホモジナイザーに内蔵された超高压解繊部に酸化セルロース水分散液を循環通液させて解繊が進められる。その超高压解繊部への通液1回分を1パスと呼んでいる。

また、酸化セルロース中のN-オキシル化合物由来の窒素成分を、微量全窒素分析装置（三菱ケミカルアナリテック社製、装置名：TN-2100H）を用いて窒素量として測定し、原料パルプからの増加分を算出した結果、1ppm以下であった。

【0050】

なお、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は以下の方法により測定した。

10

（次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度の測定）

次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を純水に加えた水溶液0.582gを精密に量り、純水50mlを加え、ヨウ化カリウム2g及び酢酸10mlを加え、直ちに密栓して暗所に15分間放置した。15分間の放置後、遊離したヨウ素を0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した結果（指示薬 デンプン試液）、滴定量は34.55mlであった。別に空試験を行い補正し、0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液1mlが3.545mgClに相当するので、次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は21質量%である。

【0051】

酸化セルロースのカルボキシ基量は以下の方法により測定した。

20

（カルボキシ基量の測定）

酸化セルロースの濃度を0.5質量%に調整した酸化セルロース水分散体60mlに、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.5にした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pHが11.0になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が穏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（a）から、下記式を用いてカルボキシ基量（mmol/g）を算出した。

カルボキシ基量 = a (ml) × 0.05 / 酸化セルロースの質量 (g)

【0052】

〔製造例2〕

酸化反応における反応時間を30分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Bを得た。

30

〔製造例3〕

酸化反応における反応時間を120分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Cを得た。

〔製造例4〕

酸化反応における反応時間を360分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Dを得た。

〔製造例5〕

酸化反応における反応時間を480分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Eを得た。

40

〔製造例6〕

酸化反応における反応温度を30 から40 に変更し、反応時間を120分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Fを得た。

〔製造例7〕

酸化反応における反応温度を30 から50 に変更し、反応時間を120分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Gを得た。

〔製造例8〕

酸化反応における反応温度を30 から40 に変更し、反応時間を480分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Hを得た。

〔製造例9〕

50

酸化反応における反応温度を30 から20 に変更し、反応時間を120分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Iを得た。

〔製造例10〕

酸化反応における反応時間を15分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Jを得た。

〔製造例11〕

酸化反応における反応温度を30 から15 に変更し、反応時間を120分とした以外は製造例1と同条件にて処理することによりCNF水分散体Kを得た。

【0053】

各製造例で得られた酸化セルロースを凍結乾燥させた後、23、50%RHで24時間以上放置した試料の固体¹³C-NMRを測定した結果、いずれもグルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてカルボキシ基が導入された構造を有することが確認された。固体¹³C-NMRの測定条件を以下に示す。

(1) 試料管：ジルコニア製管(4mm径)

(2) 磁場強度：9.4T(1H共鳴周波数：400MHz)

(3) MAS回転数：15kHz

(4) パルスシーケンス：CPMAS法

(5) コンタクトタイム：3ms

(6) 待ち時間：5秒

(7) 積算回数：10000~15000回

(8) 測定装置：JNM-ECA-400(日本電子社製)

また、各製造例で得られた酸化セルロースが、グルコピラノース環の第2位及び第3位の水酸基が酸化されてカルボキシ基が導入された構造を有することは、当該酸化セルロースのモデル分子を試料とし、二次元NMRを測定した結果からも確認された。

また、第6位に係る、セルロース系原料の固体¹³C-NMRと、酸化セルロースの固体¹³C-NMRとのスペクトルデータの変化が見られなかったことから、第6位の水酸基は酸化されず、酸化セルロースにおいて水酸基のままであると判断した。

【0054】

〔比較製造例1〕

セルロース系原料として、針葉樹パルプ(SIGMA-ALDRICH社 NIST RM 8495, bleached kraft pulp)を5mm角にハサミで切断し、大阪ケミカル社製「ワンダーブレンダー WB-1」にて、25,000rpmで1分間処理して、綿状に機械解繊した。

100mlのビーカーに、有効塩素濃度が43質量%である次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を30.0g入れ、純水と35質量%の塩酸を加えて攪拌し、有効塩素濃度21質量%、pH11.0の水溶液とした。この次亜塩素酸ナトリウム水溶液をスターラーで攪拌しながら恒温水槽にて30 に加温した後、上記機械解繊した針葉樹クラフトパルプを0.35g加えた。

セルロース系原料を供給した後、同じ恒温水槽で30 に保温しながら、pH11.0を維持するために48質量%の水酸化ナトリウムを添加して、30分間スターラーで攪拌した。次に、目開き0.1μmのPTFE製メンブランフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、得られたろ過上物を純水で洗浄した。洗浄後のろ過上物(酸化セルロース)のカルボキシ基量を測定したところ、0.42mmol/gであった。

得られた酸化セルロースを純水に分散させて5%分散液を作製し、ヒールツシャー社製の超音波ホモジナイザー「UP-400S」にてCYCLE=0.5、AMPLITUDE=50の条件にて10分間解繊処理を行い、CNF水分散体Pを得た。なお、超音波ホモジナイザーでは、容器に入れた酸化セルロース水分散液に超音波発振部を浸漬し、超音波発振部から発振される超音波にて解繊を進めた。

【0055】

〔比較製造例2〕

セルロース系原料として、針葉樹パルプ (SIGMA - ALDRICH社 NIST R M 8495, bleached kraft pulp) を5mm角にハサミで切断し、大阪ケミカル社製「ワンダーブレンダー WB - 1」にて、25,000rpmで1分間処理して、綿状に機械解繊した。

ビーカーに、有効塩素濃度が42質量%である次亜塩素酸ナトリウム5水和物結晶を30.3g入れ、純水を加えて攪拌し、有効塩素濃度を14質量%とした。そこへ、35質量%塩酸を加えて攪拌し、pH9.0の水溶液とした。この次亜塩素酸ナトリウム水溶液をスターラーで攪拌しながら恒温水浴にて30 に加温した後、上記機械解繊した針葉樹クラフトパルプを0.35g加えた。

セルロース系原料を供給した後、同じ恒温水槽で30 に保温した状態で、48質量%水酸化ナトリウムを添加しながら反応中のpHを9.0に調整して、30分間スターラーで攪拌して酸化反応を行った。反応終了後、目開き0.1μmのPTFE製メッシュフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、得られたろ過上物を純水で洗浄した。洗浄後のろ過上物(酸化セルロース)のカルボキシ基量を測定したところ、1.12mmol/gであった。

続いて、酸化セルロースに純水を加えて5%分散液を作製し、超音波ホモジナイザーにて比較製造例1と同様の条件で解繊処理を行い、CNF水分散体Qを得た。

【0056】

〔比較製造例3〕

セルロース系原料として、針葉樹パルプ (SIGMA - ALDRICH社 NIST R M 8495, bleached kraft pulp) を5mm角にハサミで切断し、大阪ケミカル社製「ワンダーブレンダー WB - 1」にて、25,000rpmで1分間処理して綿状に機械解繊した。機械解繊後のセルロース繊維を十分な水に分散し、目開き0.1μmのPTFE製メッシュフィルターを使用して吸引ろ過することにより湿粉を得た。

上記湿粉(水分80質量%、乾粉換算で20g)を容器内に入れ、続いて、オゾン濃度200g/m³のオゾン・酸素混合気体60Lを加え、25 で2分間振とうした。6時間静置後、容器内のオゾン等を除去してから酸化セルロースを取り出し、目開き0.1μmのPTFE製メッシュフィルターを使用して吸引ろ過にて純水で洗浄した。得られた酸化セルロースに純水を加えて2質量%分散液を作製し、水酸化ナトリウムを加えて水酸化ナトリウム0.3質量%液とした。5分間攪拌した後、25 で30分間静置した。続いて、目開き0.1μmのPTFE製メッシュフィルターを使用して吸引ろ過にて純水で洗浄した。洗浄後の酸化セルロースのカルボキシ基量を測定したところ、0.43mmol/gであった。

その酸化セルロースに純水を加え5%分散液を作製し、スギノマシン社製の超高压ホモジナイザー「スターバースト ラボ HJP - 25005」にて200MPa、10パスの条件で処理し、CNF水分散体Rを得た。

【0057】

〔比較製造例4〕

セルロース系原料として、針葉樹パルプ (SIGMA - ALDRICH社 NIST R M 8495, bleached kraft pulp) を5mm角にハサミで切断し、大阪ケミカル社製「ワンダーブレンダー WB - 1」にて、25,000rpmで1分間処理して、綿状に機械解繊した。

ビーカーに、過ヨウ素酸ナトリウム4.92gを入れ、純水を加えて水溶液(総量600ml)とした。この過ヨウ素酸ナトリウム水溶液を新東科学社製の攪拌機(スリーワンモータ、BL600)にて、プロペラ型攪拌羽根を使用して200rpmで攪拌しながら恒温水浴にて55 に加温した後、上記機械解繊した針葉樹クラフトパルプを6g加えた。

セルロース系原料を供給後、同じ恒温水槽で55 に保温しながら、3時間、攪拌機にて同条件で攪拌を行った。反応終了後、目開き0.1μmのPTFE製メンブランフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、純水で洗浄した。

10

20

30

40

50

次いで、亜塩素酸ナトリウムを含む 1 M 酢酸水溶液に、上記で得られた生成物に加え、25 で 48 時間、上記と同じ攪拌条件にて攪拌を行った。反応終了後、目開き 0.1 μm の PTFE 製メンブランフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、純水で洗浄した。洗浄後の酸化セルロースのカルボキシ基量を測定したところ、1.72 mmol/g であった。

得られた酸化セルロースに純水を加えて 5% 分散液を作製し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 7.5 に調整し、水洗した。得られた分散液をスギノマシン社製の超高压ホモジナイザー「スターバースト ラボ HJP-25005」にて 200 MPa、10 パスの条件で処理し、CNF 水分散体 S を得た。

【0058】

〔比較製造例 5〕

セルロース系原料として、針葉樹パルプ (SIGMA-ALDRICH 社 NIST RM 8495, bleached kraft pulp) を 5 mm 角にハサミで切断し、大阪ケミカル社製「ワンダーブレンダー WB-1」にて、25,000 rpm で 1 分間処理して、綿状に機械解繊した。

TEMPO を 0.016 g 及び臭化ナトリウムを 0.1 g ビーカーに入れ、純水を加えて攪拌して水溶液とし、上記機械解繊した針葉樹クラフトパルプを 1.0 g 加えた。

上記水溶液をスターラーで攪拌しながら恒温水浴にて 25 に加温した後、0.1 M 水酸化ナトリウムを加えて攪拌し、pH 10.0 の水溶液とした。そこへ、有効塩素濃度 13.2 質量% の次亜塩素酸ナトリウム水溶液 2.58 g を加え、同じ恒温水槽で 25 に保温した状態で、0.1 M 水酸化ナトリウムを添加しながら反応中の pH を 10.0 に調整して、120 分間スターラーで攪拌を行った。

反応終了後、目開き 0.1 μm の PTFE 製メンブランフィルターを使用して、吸引ろ過により生成物を固液分離し、得られたろ過上物を純水で洗浄した。洗浄後のろ過上物 (酸化セルロース) のカルボキシ基量を測定したところ、1.55 mmol/g であった。得られたろ過上物に純水を加えて 5% 分散液を作製し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 7.5 に調整し、水洗した。得られた分散液をスギノマシン社製の超高压ホモジナイザー「スターバースト ラボ HJP-25005」にて 200 MPa、10 パスの条件で処理し、CNF 水分散体 T を得た。酸化セルロース中の N-オキシル化合物由来の窒素成分を、製造例 1 と同様の条件で窒素量として測定し、原料パルプからの増加分を算出した結果、5 ppm であった。

【0059】

〔第 1 実施例〕

〔実施例 1-1 ~ 1-9、比較例 1-1 ~ 1-5〕：ゼータ電位についての検討

製造例 1 ~ 9 及び比較製造例 1 ~ 5 の各例で得られた CNF 水分散体を用いて以下の評価を行い、ナノセルロースのゼータ電位と分散安定性との関係について検討した。評価結果を表 1 に示す。

【0060】

〔ゼータ電位測定〕

上記で得られた各 CNF 水分散体 A ~ I, P ~ T に純水を加えて、ナノセルロースの濃度が 0.1% になるように希釈した。希釈後の CNF 水分散体に、0.05 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 8.0 に調整して、大塚電子社製ゼータ電位計 (ELSZ-1000) によりゼータ電位を 20 で測定した。

〔平均繊維幅の測定〕

上記で得られた各 CNF 水分散体 A ~ I, P ~ T に純水を加え、CNF 水分散体中のナノセルロースの濃度が 5 ppm になるように調整した。濃度調整後の CNF 水分散体をマイカ基材上で自然乾燥させ、オックスフォード・アサイラム社製 走査型プローブ顕微鏡「MFP-3D infinity」を用いて、AC モードでナノセルロースの形状観察を行った。平均繊維幅については、「MFP-3D infinity」に付属されているソフトウェアを用いて、繊維 50 本以上について、形状像の断面高さ = 繊維幅として数平均繊維幅 [nm] を求め

10

20

30

40

50

た。

【 0 0 6 1 】

〔 光透過率測定 〕

上記で得られた各 C N F 水分散体 A ~ I , P ~ T を 1 0 m m 厚の石英セルに入れて、分光光度計 (J A S C O V - 5 5 0) により波長 6 6 0 n m の光透過率を測定した。

〔 C N F 水分散体の安定性 〕

各 C N F 水分散体 A ~ I , P ~ T に純水を加えて、C N F 水分散体中のナノセルロースの濃度が 0 . 1 質量% になるように希釈し、2 5 ℃ で 4 週間静置して保管した。希釈直後及び 4 週間保管後に上澄み中の固形分濃度を測定し、下記式より分散率を算出するとともに、以下の判定基準に従って分散安定性を判定した。固形分濃度は、1 0 5 ℃ で乾燥処理を行った前後の質量変化により算出した。

$$\text{分散率}(\%) = (\text{4週間後の固形分濃度} / \text{希釈直後の固形分濃度}) \times 100$$

：分散率が 9 5 % 未満

：分散率が 9 0 % 以上 9 5 % 未満

：分散率が 8 5 % 以上 9 0 % 未満

× : 分散率が 8 5 % 未満

【 0 0 6 2 】

〔 スラリー粘度安定性 〕

酸化チタン (石原産業社製、R - 8 2 0) 5 質量%、及び各 C N F 水分散体 A ~ I , P ~ T を含む水系スラリー (5 0 g) について、スラリーの作製直後の粘度である初期粘度が各例で同じ (3 0 0 m P a · s) になるように、ナノセルロースの添加量を変えて作製した。水系スラリーを作製するための混合では、シンキー社のミキサー「あわとり練太郎 A R E - 3 1 0 」 (ミックスモード、公転 : 2 0 0 0 r p m、自転 : 8 0 0 r p m、2 0 分間) を使用した。

そして、作製直後 (初期粘度) と 1 週間静置後の粘度を測定し、下記式より粘度変化率を算出すると共に、以下の判定基準に従って水系スラリーの粘度安定性を判定した。

$$\text{粘度変化率}(\%) = (N 2 / N 1) \times 100$$

(式中、N 1 はスラリーの初期粘度であり、N 2 は試料作製後 1 週間静置した後のスラリーの粘度である。)

：粘度変化率が 1 0 5 % 未満

：粘度変化率が 1 0 5 % 以上 1 1 0 % 未満

：粘度変化率が 1 1 0 % 以上 1 1 5 % 未満

× : 粘度変化率が 1 1 5 % 以上

なお、静置は室内 (2 3 ± 2 ℃) とした。

スラリーの初期粘度及び 1 週間静置後の粘度は、スパチュラで泡が入らない程度の速さで攪拌した後、東機産業社の E 型粘度計 (T V - 2 2) にて 2 5 ℃、1 0 0 r p m (せん断速度 2 0 0 s⁻¹) の条件で測定した。

【 0 0 6 3 】

〔 スラリーハンドリング性 〕

各 C N F 水分散体 A ~ I , P ~ T に、ケイ酸アルミニウム粉が 5 質量%、ナノセルロースが 0 . 5 質量% となるように水を加えて配合・攪拌し、加工液を調製した。この加工液をスパチュラで軽く攪拌した後にすくい上げて、スパチュラを傾けた際の液だれを目視にて観察し、以下の基準に従ってスラリーハンドリング性を評価した。

：傾けて直ぐに液だれが生じた。

：傾けて 5 秒以降に液だれが生じた。

：傾けて 1 0 秒以降に液だれが生じた。

× : 1 5 秒以降でも液だれが生じなかった。

【 0 0 6 4 】

〔 スラリー塗工後の表面状態 (塗工性) 〕

各 C N F 水分散体 A ~ I , P ~ T に、ケイ酸アルミニウム粉が 5 質量%、ナノセルロース

10

20

30

40

50

スガ0.5質量%となるように水を加えて配合・攪拌し、加工液を調製した。ケイ酸アルミニウム粉加工量が5g/m²となるように織布(ポリエステル100%、100mm×100mm)に加工液を塗布し、乾燥した。塗布済み織布10枚について、塗布の不均一な箇所(加工ムラ)を目視により観察し、以下の基準に従って評価した。

- : 10枚全てで加工ムラが見えなかった。
- : 8~9枚で加工ムラが見えなかった。
- : 4~7枚で加工ムラが見えなかった。
- × : 1~3枚で加工ムラが見えなかったが、10枚全てで加工ムラが見えた。

【0065】

【表1】

水分散体名称	N-持ル化合物	酸化方法	加味キル基量 (mmol/g)	ゼータ電位 (mV)	平均繊維幅 (nm)	光透過率 (%)	CNF水分散体の安定性		スチー-粘度安定性	スチー-ハンドリング性	スチー-塗工後の表面状態
							分散率(%)	ランク			
実施例1-1		次亜塩素酸塩	0.37	-30.2	4.7	95.5	94.2	○	○	○	
実施例1-2			0.45	-32.5	4.5	97.8	98.9	◎	○	○	
実施例1-3			0.61	-52.9	3.7	99.2	99.4	◎	◎	◎	
実施例1-4			0.92	-65.7	2.7	99.5	99.5	◎	◎	◎	
実施例1-5			0.97	-75.6	2.3	99.7	99.7	◎	◎	◎	
実施例1-6	×		0.94	-67.8	2.3	99.5	99.4	◎	◎	◎	
実施例1-7			0.95	-70.2	2.1	99.6	99.5	◎	◎	◎	
実施例1-8			1.15	-80.5	2.0	99.8	99.8	◎	◎	◎	
実施例1-9			0.39	-31.9	5.3	96.5	95.7	◎	◎	◎	
比較例1-1		次亜塩素酸塩	0.42	-17.9	5.3	84.7	83.3	×	△	△	
比較例1-2			1.12	-21.7	5.2	90.7	84.7	×	△	△	
比較例1-3	×	オゾン酸化	0.43	-33.6	5.5	78.6	83.8	×	△	△	
比較例1-4		過ヨウ素酸	1.72	-16.0	19.3	78.0	80.5	×	×	×	
比較例1-5	○	TEMPO酸化	1.55	-70.9	3.4	99.4	99.5	◎	×	×	

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

なお、表 1 では、セルロース系原料の酸化処理の際に N - オキシル化合物を使用しなかった場合（すなわち、CNF 分散体中に N - オキシル化合物を実質的に含まない場合）を「 x 」、N - オキシル化合物を使用した場合（すなわち、CNF 分散体中に N - オキシル化合物を含む場合）を「 」で表した（以下の表 2 及び表 3 についても同じ）。

【 0 0 6 7 】

表 1 に示すように、次亜塩素酸塩による酸化処理によりナノセルロースを製造した実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 と比較例 1 - 1 , 1 - 2 とを比較すると、ゼータ電位がそれぞれ - 1 7 . 9 m V、- 2 1 . 7 m V である比較例 1 - 1 , 1 - 2 に比べて、ゼータ電位が - 3 0 m V 以下である実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 では、より優れたスラリー特性を示した。

10

具体的には、実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 の CNF 水分散体では、ナノセルロースの分散安定性が高かった。また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 で得られたスラリーは、粘度安定性、ハンドリング性及び塗工性のバランスが取れていた。特に、実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 では、スラリーの粘度安定性、ハンドリング性及び塗工性の全てで「 」又は「 」の評価であり、スラリー特性に優れていた。また、同程度のゼータ電位を有する実施例 1 - 1 , 1 - 2 及び 1 - 9 の結果から、ナノセルロースの平均繊維幅が 5 . 3 n m である実施例 1 - 9 に比較して、平均繊維幅が 5 n m 以下である実施例 1 - 1 及び 1 - 2 は、より優れたスラリー特性を示すことが分かった。

これに対し、比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 では、分散安定性は「 x 」の評価であり、スラリー特性についても実施例 1 - 1 ~ 1 - 9 よりも劣っていた。比較例 1 - 5 では、分散安定性は良好であったものの、スラリー特性については全て「 x 」の評価であった。

20

【 0 0 6 8 】

[第 2 実施例]

[実施例 2 - 1 ~ 2 - 9、比較例 2 - 1 ~ 2 - 5] : 平均繊維幅についての検討

製造例 1 ~ 8、10 及び比較製造例 1 ~ 5 の各例で得られた CNF 水分散体 A ~ H , J , P ~ T を用いて上記第 1 実施例と同様の評価を行い、ナノセルロースの平均繊維幅と分散安定性との関係について検討した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 9 】

30

40

50

【表 2】

水分散体 名称	N-オキシル 化合物	酸化方法	加ポキシル基量 (mmol/g)	ゼータ電位 (mV)	平均繊維幅 (nm)	光透過率 (%)	CNF水分散体の安定性		スラリー粘度 安定性	スラリー ハンドリング性	スラリー塗工後 の表面状態
							分散率(%)	ランク			
実施例2-1		次亜塩素酸塩	0.37	-30.2	4.7	95.5	94.2	○	○	○	
実施例2-2			0.45	-32.5	4.5	97.8	98.9	◎	○	○	
実施例2-3			0.61	-52.9	3.7	99.2	99.4	◎	◎	◎	
実施例2-4			0.92	-65.7	2.7	99.5	99.5	◎	◎	◎	
実施例2-5			0.97	-75.6	2.3	99.7	99.7	◎	○	◎	
実施例2-6			0.94	-67.8	2.3	99.5	99.4	◎	◎	◎	
実施例2-7			0.95	-70.2	2.1	99.6	99.5	◎	○	◎	
実施例2-8			1.15	-80.5	2.0	99.8	99.8	◎	△	◎	
実施例2-9			0.35	-28.5	4.8	95.1	93.5	○	△	○	
比較例2-1			次亜塩素酸塩	0.42	-17.9	5.3	84.7	83.3	×	△	△
比較例2-2		酸塩	1.12	-21.7	5.2	90.7	84.7	×	△	△	
比較例2-3	×	オゾン酸化	0.43	-33.6	5.5	78.6	83.8	×	△	△	
比較例2-4		過ヨウ素酸	1.72	-16.0	19.3	78.0	80.5	×	×	×	
比較例2-5	○	TEMPO酸化	1.55	-70.9	3.4	99.4	99.5	◎	×	×	

10

20

30

40

【0070】

表 2 によれば、次亜塩素酸塩による酸化処理によりナノセルロースを製造した実施例 2 - 1 ~ 2 - 9 と比較例 2 - 1 , 2 - 2 とを比較すると、平均繊維径がそれぞれ 5 . 3 nm 、 5 . 2 nm である比較例 2 - 1 , 2 - 2 に比べて、平均繊維径が 5 . 0 nm 以下である実施例 2 - 1 ~ 2 - 9 では、より優れたスラリー特性を示した。

また、同程度の平均繊維幅を有する実施例 2 - 1 及び 2 - 9 の結果から、ナノセルロースのゼータ電位が - 2 8 . 5 mV である実施例 2 - 9 に比較して、ゼータ電位が - 3 0 mV 以下である実施例 2 - 1 は、より優れたスラリー特性を示すことが分かった。

【0071】

50

〔第3実施例〕

〔実施例3-1～3-9、比較例3-1～3-5〕：アスペクト比についての検討

製造例1～8，11及び比較製造例1～5の各例で得られたCNF水分散体A～H，K，P～Tを用いて、ナノセルロースの平均繊維長及び平均繊維幅を測定してアスペクト比を算出するとともに、上記第1実施例と同様の評価を行い、ナノセルロースのアスペクト比と分散安定性との関係について検討した。平均繊維長及び平均繊維幅は以下の手順で測定した。

〔平均繊維長及び平均繊維幅の測定〕

上記で得られた各CNF水分散体A～H，K，P～Tに純水を加え、CNF水分散体中のナノセルロースの濃度が5ppmになるように調整した。濃度調整後のCNF水分散体をマイカ基材上で自然乾燥させ、オックスフォード・アサイラム社製 走査型プローブ顕微鏡「MFP-3D infinity」を用いて、ACモードでナノセルロースの形状観察を行った。平均繊維長については、得られた画像を画像処理ソフトウェア「Image J」を用いて二値化し解析を行った。繊維100本について、繊維長 = 周囲長 ÷ 2 として数平均繊維長を求めた。平均繊維幅については、「MFP-3D infinity」に付属されているソフトウェアを用いて、繊維50本以上について、形状像の断面高さ = 繊維幅として数平均繊維幅 [nm] を求めた。また、(平均繊維長 / 平均繊維幅) からアスペクト比を算出した。

評価結果を表3に示す。

【0072】

10

20

30

40

50

【表 3】

水分散体 名称	N-アシル 化合物	酸化方法	加味キル基量 (mmol/g)	ゼータ電位 (mV)	アスペクト比 (長さ/径)	光透過率 (%)	CNF水分散体の安定性		スラリー 安定性	スラリー ハンドリング性	スラリー塗工後 の表面状態
							分散率(%)	ランク			
実施例3-1		次亜塩素酸塩	0.37	-30.2	147	95.5	94.2	○	○	○	
実施例3-2			0.45	-32.5	123	97.8	98.9	◎	○	○	
実施例3-3			0.61	-52.9	96	99.2	99.4	◎	◎	◎	
実施例3-4			0.92	-65.7	48	99.5	99.5	◎	◎	◎	
実施例3-5	×		0.97	-75.6	42	99.7	99.7	◎	○	◎	
実施例3-6			0.94	-67.8	46	99.5	99.4	◎	◎	◎	
実施例3-7			0.95	-70.2	32	99.6	99.5	◎	○	◎	
実施例3-8			1.15	-80.5	30	99.8	99.8	◎	△	◎	
実施例3-9			0.35	-28.6	125	98.1	64.8	○	△	○	
比較例3-1		次亜塩素酸塩	0.42	-17.9	183	84.7	83.3	×	△	△	
比較例3-2			1.12	-21.7	165	90.7	84.7	×	△	△	
比較例3-3	×	オゾン酸化 過ヨウ素酸	0.43	-33.6	170	78.6	83.8	×	△	△	
比較例3-4			1.72	-16.0	184	78.0	80.5	×	×	×	
比較例3-5	○	TEMPO酸化	1.55	-70.9	291	99.4	99.5	◎	×	×	

【0073】

表 3 によれば、次亜塩素酸塩による酸化処理によりナノセルロースを製造した実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 と比較例 3 - 1 , 3 - 2 とを比較すると、アスペクト比がそれぞれ 183、165 である比較例 3 - 1 , 3 - 2 に比べて、アスペクト比が 150 以下である実施例 3 - 1 ~ 3 - 9 では、より優れたスラリー特性を示した。

また、同程度のアスペクト比を有する実施例 3 - 2 及び 3 - 9 の結果から、ナノセルロースのゼータ電位が -28.6 mV である実施例 3 - 9 に比較して、ゼータ電位が -30 mV 以下である実施例 3 - 2 は、より優れたスラリー特性を示すことが分かった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 合成株式会社内
(72)発明者 築城 利彦
愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内
- (72)発明者 高田 じゅん
愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内
- (72)発明者 茅野 英成
愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内
- 審査官 三木 寛
- (56)参考文献 国際公開第2020/027307(WO, A1)
国際公開第2018/230354(WO, A1)
特開2017-193814(JP, A)
特開2018-199753(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08B
A61Q
C09D
CAplus/REGISTRY(STN)