(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4268574号
(P4268574)

(45)発行日　平成21年5月27日(2009.5.27)　(24)登録日　平成21年2月27日(2009.2.27)

(51)Int.Cl.　F I
D21D 1/30 (2006.01)　D21D 1/30
D21H 11/12 (2006.01)　D21H 11/12

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2004-222818(P2004-222818)
(22)出願日　平成16年7月30日(2004.7.30)
(65)公開番号　特開2006-37307(P2006-37307A)
(43)公開日　平成18年2月9日(2006.2.9)
審査請求日　平成18年2月24日(2006.2.24)

(73)特許権者　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号
(72)発明者　扇谷　浩
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

審査官　菊地　則義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高濃度微細セルロース繊維懸濁物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
サトウキビまたはサトウダイコンに由来する柔細胞細胞壁を原料とし、この原料からセルロースを精製して固形分濃度が５％以上であるスラリーからなる状態とし、これをディスクリファイナーで処理し、分散性が５０％以上であることを特徴とする高濃度微細セルロース繊維懸濁物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、紙パルプ、繊維、食品、医薬品、化成品等の各種産業分野において種々の目的、用途で利用されている高濃度微細セルロース繊維懸濁物の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
地球上に最も多く存在する天然高分子であるセルロースは、繊維の形態で多くの産業分野において利用され、我々の日常生活に不可欠の素材である。工業的に利用されているセルロース繊維は、木材や草の茎、綿花等の植物体の一部やホヤ等の動物体の一部、セルロースを産生する微生物の発酵液等からセルロースを精製することにより製造されている。
【０００３】
さらに精製されたセルロース繊維は、物理的、機械的な処理により、繊維状の形態を有したまま微細化、粉砕化して微細セルロース繊維に加工され、繊維や食品、医薬品の添加

物として利用されたり、化成品として化学的な変性をして利用されたりしている。
【０００４】
微細セルロース繊維の製造方法はいくつか提案されており、木材パルプ等の懸濁液を少なくとも３０００ｐｓｉの圧力差を与えて小径のオリフィスを通過させて高速度とし、これを衝突させて急減速することにより、繊維にせん断力、切断力を加えて微細化する高圧ホモジナイザーを用いる方法（例えば、特許文献１参照）や、ガラス、アルミナ、ジルコニア、ジルコン、スチール、チタニア等の粉砕媒体として用いた振動ミル粉砕装置によってセルロース繊維懸濁液を湿式粉砕する方法（例えば、特許文献２参照）等が挙げられる。
【０００５】
しかしながら、これらの微細化方法において、高圧ホモジナイザー等のホモジナイザーでは一般に処理時のセルロース繊維の濃度は最大で１～２％であり、これ以上の高濃度では、効率よく微細化処理することができず、処理効率が悪い。さらに、処理後に保管や輸送が必要な場合には濃縮が必要となるが、セルロース繊維が微細である上に保水性が高くなっているため、脱水による濃縮は容易ではない。また、粉砕装置による処理では、ホモジナイザーに比べて高濃度での処理が可能だが、予備分散処理が必要であったり、処理後に粉砕媒体を分離、回収することが必要である等、容易に実施することができない。
【特許文献１】特公昭６０－１９９２１号公報（第１～１１頁）
【特許文献２】特開平６－１０２８７号公報（第１～６頁）
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、上記実状を鑑みたものであって、従来の方法とは異なる原料、手法を用いて、より簡易で効率の良い高濃度微細セルロース繊維懸濁物の製造方法を提供することにある。セルロースは、乾燥により繊維内、繊維間に水素結合を形成するため、セルロース繊維の含水状態での特性を維持するためには、水懸濁物の状態を保つ必要があることが知られている。微細な繊維状のセルロース繊維は、ろ過助剤や食品添加物として利用されており、セルロース繊維の懸濁物を他の素材や材料に混合して使用されている。その際、セルロース繊維懸濁物は、濃度が高い程、保管や輸送効率に優れる上、より広範囲な混合条件、使用条件に対応することができる。従って、高濃度の微細セルロース繊維懸濁物をより簡便に効率よく得るための製造方法の開発が求められている。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
上記課題を解決するため検討した結果、従来のように、木材の繊維細胞やコットンを原料にパルプ化した、二次細胞壁を主体としたセルロース繊維を処理して微細セルロース繊維を製造するのではなく、二次細胞壁よりもセルロースミクロフィブリル同士の結着が弱いと考えられる一次細胞壁を主体とした柔細胞細胞壁から微細セルロース繊維を製造することにより、二次細胞壁を微細化処理するよりも容易に微細セルロース繊維を得られることを見出した。一般に、一次細胞壁は二次細胞壁よりもセルロースミクロフィブリルがまばらで配向が弱いため、強いせん断力を発生する特殊な装置を用いた処理によらなくとも、微細なセルロース繊維を得ることが可能であることを見出した。また、原料となる柔細胞細胞壁を工業的に安定して得るためには、製糖副産物として発生するサトウキビやサトウダイコンの絞り粕を利用することが適していることを見出した。さらに、この柔細胞細胞壁に由来するセルロース繊維を用いることにより、紙パルプ工業において汎用的に使用されている叩解機により処理するだけで、簡単に高濃度、高分散性のセルロース繊維懸濁物が得られることを見出した。
【０００８】
本発明における高濃度微細セルロース繊維懸濁物とは、セルロースを主成分とする水に不溶な繊維で、太さが１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の繊維を主体とした微細セルロース繊維の水懸濁物で、固形分濃度が２％以上のものである。

【０００９】
本発明における叩解機とは、主に紙パルプ産業で利用される、パルプ繊維をフィブリル化するための装置である。叩解方法の違いにより、ビーター、ジョルダン、コニカル型リファイナー、ドラム型リファイナー、ディスクリファイナーといった装置があり、いずれのタイプでも、本発明の高濃度微細セルロース繊維懸濁物の製造に使用することができる。中でも、ディスクリファイナーは最も効率よく微細化することができ最適である。
【００１０】
本発明におけるディスクリファイナーとは、広く用いられている叩解機の一種で、刃の付いた回転するディスクに試料を押し付けてせん断力を与え、フィブリル化する装置である。回転するディスクと固定されたディスクの隙間に試料を押し込み処理するシングルディスクリファイナーと２個の固定ディスクの間に回転するディスクを配置し、２箇所のディスクの隙間に試料を押し込み処理するダブルディスクリファイナーがあるが、本発明で用いるのは、いずれのタイプのディスクリファイナーでも良い。
【００１１】
本発明における分散性が５０％以上である高濃度微細セルロース繊維懸濁物とは、高濃度微細セルロース繊維懸濁物を０．１％（ｗ／ｗ）濃度に希釈、攪拌し、１０００ｍＬ容のガラス製メスシリンダーに１０００ｍＬ入れて２４時間静置した際の、全体積（１０００ｍＬ）に対する、微細セルロース繊維の沈降面より下の体積の割合が５０％以上である高濃度微細セルロース繊維懸濁物である。この分散性がセルロース繊維の微細化の程度を表していることが知られており、分散性が高い程繊維が微細化されている。高い分散性を有する高濃度微細セルロース繊維懸濁物は懸濁物の安定性や粘性、保水性といった諸特性が高く、高機能な懸濁物であると言える。
【発明の効果】
【００１２】
本発明により、リファイナーによる叩解処理で、高濃度の微細セルロース繊維懸濁物を容易に製造することが可能となった。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
本発明において、サトウキビの柔細胞壁からセルロースを精製するには、まず、柔細胞の乏しい表皮部分を取り除くと良い。例えばアムケイン社製のケインセパレーターを用い、刈り取って脱葉したサトウキビを、１ｍ以下の長さに切断して投入する。表皮を含む茎の外側を１ｍｍ程度の厚みで分離できるように調整し、柔組織を主体とする茎の内部をフレーク状で得ることができる。得られた茎の内部は、セルロースの精製には不要な庶汁を多く含んでおり、これを搾汁して製糖原料とした後の絞り粕をパルプ化処理した方が、資源を有効に活用でき好ましい。
【００１４】
サトウダイコンの柔細胞壁からセルロースを精製するには、上記サトウキビの場合に準じて柔細胞を得ればよいが、サトウダイコンの場合には、根部を粉砕、搾汁するだけで絞り粕が得られる。
【００１５】
得られたサトウキビ茎の内部やサトウダイコンからセルロースを精製するには、製紙用パルプ製造で用いられる化学パルプ化法を適用することができる。例えば、苛性ソーダ等のアルカリと混合、加熱してリグニンを分解除去するクラフトパルプ化法やソーダパルプ化法を用いればよい。各種諸条件は、原料や製造する微細セルロース繊維に必要な特性に合わせて、適宜決定すれば良い。アルカリを洗浄後、必要に応じて漂白処理を行なう。漂白剤として過酸化水素、二酸化塩素、次亜塩素酸ソーダ、酸素、オゾン等を用いることができる。洗浄後、セルロース繊維の懸濁液を得ることができる。
【００１６】
セルロース繊維の懸濁液を濃度２～１０％に調製し、叩解機で処理する。叩解条件は、使用する装置や目的とする微細化の程度により異なるが、より微細化するためには懸濁液

を循環して複数回数処理したり、複数の叩解機を通過させて処理すれば良い。処理後は、繊維が微細化して保水性が向上するため、脱水が困難となる。そのため、できるだけ高濃度で叩解した方が容量が少なくて済み、濃度調整が容易なため、その後の利用に有利である。

【００１７】

製造された高濃度微細セルロース繊維懸濁液は、そのまま紙パルプ分野での基材や添加剤、食品、医薬品分野での各種添加剤等、各種用途に利用可能である他、乾燥してシート化したり粒状化するなどしても利用可能である。その場合にも、水分量をできるだけ減らした高濃度微細セルロース繊維懸濁液は、少ない乾燥エネルギーで製造、利用することが可能である。

【実施例１】

【００１８】

脱葉し約５０ｃｍの長さに切りそろえた沖縄産サトウキビの茎をケインセパレーター（アムケイン社製）で処理した。得られたフレーク状の茎内部を、スクリュープレスで圧搾した後、１０Ｌ容のオートクレーブに投入した。液比４、有効アルカリ添加率１１～１４％となるように苛性ソーダを混合し、保持温度１２０℃、保持時間３０分の条件で蒸解した。ろ過による洗浄後、試料濃度８％、有効塩素濃度２％となるように次亜塩素酸ソーダを加えて攪拌し、室温で８時間漂白した後、ろ過により洗浄した。

【００１９】

ろ過により得られた濃度５％の精製セルロース懸濁液を、ギャップを０．０２ｍｍに設定したシングルディスクリファイナー（熊谷理機工業社製）に３回通過させ高濃度微細セルロース繊維懸濁液を得た。

【００２０】

得られた微細セルロース繊維の一部を１０～９９％のエタノールに順次置換して脱水した後、２－メチル－２－プロパノールに置換して凍結乾燥した。乾燥試料に金をスパッタリング蒸着し、走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、太さ５００ｎｍ以下の繊維及びそれらの繊維が絡み合った網目構造が観察され、微細セルロース繊維が得られたことが確認された。

【実施例２】

【００２１】

実施例１で調製した微細セルロース繊維と、実施例１でリファイナー処理を行わない精製セルロース繊維とを、それぞれ濃度０．１％（ｗ／ｗ）に調整して１０００ｍＬ容のメスシリンダーに入れて静置し、２４時間後の繊維の沈降体積を測定した。懸濁液全体に対するリファイナー処理した微細セルロース繊維の沈降体積の割合である分散性は５６％であったのに対し、リファイナー処理しないセルロース繊維の分散性は５％であった。

【実施例３】

【００２２】

実施例１と同様に調製した濃度５％の精製セルロース懸濁液を、ギャップを０．０２ｍｍに設定したダブルディスクリファイナー（相川鉄工社製）に３回通過させ高濃度微細セルロース繊維懸濁液を得た。実施例２に従って、分散性を測定したところ６１％であった。

【００２３】

（比較例１）

広葉樹由来の木材チップをクラフト法によりパルプ化した広葉樹晒しクラフトパルプを実施例１に従って、シングルディスクリファイナーで処理した。処理後のパルプ繊維の一部を実施例１と同様に走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、一部に１０００ｎｍ以下の太さの繊維が確認されたが、ほとんどは１０μｍ以上の太さの繊維であり、微細セルロース繊維とは言い難かった。

【００２４】

（比較例２）

比較例１で調製したセルロース繊維を実施例２と同様に、分散性を評価した。その結果、２４時間静置後の分散性は８％であった

【００２５】

比較例１、２より繊維細胞からなる木材パルプを叩解機で処理しても、容易には微細化されないことが明らかであり、柔細胞を利用することにより始めて、叩解機により高濃度微細セルロース繊維懸濁液の製造が可能となった。

【産業上の利用可能性】

【００２６】

本発明により、柔細胞細胞壁を原料に用いることで、叩解機により高濃度の微細セルロース繊維懸濁液を製造することが可能となった。木材等の繊維細胞を用いるよりも少ないエネルギーで短時間に製造することが可能となった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特表２０００－５０３７０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２５６７８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０８０４０２（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５０１６８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０９８５８９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１６５８２３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｄ２１Ｄ　１／００－９９／００
Ｄ２１Ｃ　１／００－１１／１４
Ｄ２１Ｂ　１／００－ １／３８
Ｄ２１Ｈ　１１／００－２７／４２