

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6553062号
(P6553062)

(45) 発行日 令和1年7月31日 (2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日 (2019.7.12)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 9/00 (2006.01)	C O 8 J 9/00 C E P Z
B 3 2 B 5/16 (2006.01)	B 3 2 B 5/16
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00

請求項の数 19 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2016-549071 (P2016-549071)	(73) 特許権者	515166314
(86) (22) 出願日	平成27年1月29日 (2015.1.29)		イッサム リサーチ ディベロップメント
(65) 公表番号	特表2017-506678 (P2017-506678A)		カンパニー オブ ザ ヘブライ ユニ
(43) 公表日	平成29年3月9日 (2017.3.9)		バーシティー オブ エルサレム リミテ
(86) 国際出願番号	PCT/IL2015/050104		ッド
(87) 国際公開番号	W02015/114630		Y ISSUM RESEARCH DEV
(87) 国際公開日	平成27年8月6日 (2015.8.6)		E L O P M E N T C O M P A N Y O F
審査請求日	平成30年1月18日 (2018.1.18)		T H E H E B R E W U N I V E R S
(31) 優先権主張番号	61/933, 013		T Y O F J E R U S A L E M L T D
(32) 優先日	平成26年1月29日 (2014.1.29)		.
(33) 優先権主張国	米国 (US)		イスラエル国 9139002 エルサレ
(31) 優先権主張番号	61/933, 011		ム, キバトラム, エドモンド ジュー,
(32) 優先日	平成26年1月29日 (2014.1.29)		サフラキャンパス, ハイテックパーク
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性ナノ結晶セルロース構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

部分的に相互連結されたセルロース系シートから構成される多孔性構造を作製するためのプロセスであって、前記シートは、実質的に一方向に配向されており、前記プロセスは：

(a) 方向性冷却を可能とする端部を有する容器中で、セルロース系材料の水性スラリーと、少なくとも1つの洗剤、または少なくとも1つの界面活性剤、または気体充填領域もしくは液体充填領域を形成することができる少なくとも1つの物質、または固体微粒子を一方向凍結し、それによって、水湿潤多孔性構造を得ること；

(b) 前記水湿潤多孔性構造を第一の溶媒で処理し、それによって、実質的に一方向に配向されたセルロース系相互連結シートから構成される溶媒湿潤多孔性構造を得ること；および

(c) 所望に応じて、前記溶媒を蒸発させ、それによって、実質的に一方向に配向されたセルロース系相互連結シートから構成される乾燥多孔性構造を得ること

を含む、部分的に相互連結されたセルロース系シートから構成される多孔性構造を作製するためのプロセス。

【請求項 2】

(a) 水性媒体中のセルロース系材料のスラリーを提供すること；

(b) 方向性冷却を可能とする端部を有する容器中で前記スラリーを一方向凍結し、それによって、水湿潤多孔性構造を得ること；

10

20

(c) 前記水湿潤多孔性構造を第一の溶媒で処理し、それによって、溶媒湿潤多孔性構造を得ること；および

(d) 前記溶媒を蒸発させ、それによって、実質的に一方向に配向されたセルロース系相互連結シートから構成される前記多孔性構造を得ることを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記セルロース系材料が、ナノ結晶セルロース (NCC)、マイクロフィブリルセルロース (MFC)、およびこれらの混合物から選択される、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記スラリー中の前記セルロース系材料の濃度が、約 50% (重量/体積) 未満である、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

少なくとも 1 つの安定化剤をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの洗剤が、汎用水系または有機系発泡剤から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの洗剤が、水溶性または水不溶性である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの洗剤が、洗浄剤、強洗浄用洗浄剤、および/または清浄化用洗剤から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つの洗剤が、液体デリケート布地用洗剤、食器洗浄剤、強洗浄用または軽洗浄用食器洗浄剤、食器洗浄機用洗浄剤、抗菌手洗いタイプなどの液体清浄剤、清浄棒、口腔内洗浄剤、入れ歯洗浄剤、自動車またはカーペット用シャンプー、浴室用洗浄剤、ヘアシャンプー、シャワージェル、およびフォームバスから選択される、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つの界面活性剤が、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤の中から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

一方向冷却が、一定の冷却速度で、または前記容器の前記端部を一定温度に維持することによって行われる、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記容器の前記端部が、約 -1 から -10 / 分の間の一定の冷却速度で冷却される、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記容器端部が、約 -40 から -80 の間である一定温度に維持される、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記温度が、約 -10 から 0 、または -5 から 0 、または -5 から +4 の間で維持される、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記容器または前記水性媒体が、前記スラリーの凍結を補助するために、氷晶核形成種結晶で処理される、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 16】

セルロース含有材料から ナノ結晶セルロース (NCC) を作製するためのプロセスであって、前記プロセスは：

10

20

30

40

50

a) 60 から 63 % の間の硫酸を含む製剤によるセルロース含有材料の処理を、前記セルロース含有材料内に存在するセルロースの形態を変化させることなく行うこと；

b) 処理されたセルロース含有材料を 50 で 1 から 4 時間にわたって維持することにより、前記セルロースの結晶ドメインを無傷で維持した状態で、セルロースのアモルファスドメインを選択的に分解させること；および

c) 結晶 NCC を単離すること

を含む、セルロース含有材料から NCC を作製するためのプロセス。

【請求項 17】

酸濃度が、60、61、または 62 % である、請求項 16 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記プロセスが、60 から 63 % H_2SO_4 の酸濃度、50、および 1 : 10 / 15 グラムバルブ / 体積 H_2SO_4 の比で、1 から 4 時間にわたって行われる、請求項 16 に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記作製される NCC が、 250 ± 100 nm の平均長さを有するナノ結晶を特徴とする、請求項 16 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ結晶セルロースから構築される構造に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー発泡体は、コンポジット材料の分野において高い重要性を持つ材料であり、絶縁、自動車ダッシュボードなどの構造パーツ、さらには高い強度、改善されたエネルギー散逸、絶縁、および軽量を示すコンポジットサンドイッチパネルを製造するためのコア材料を例とする多くの用途に用いられる。ポリマー発泡体は、高い絶縁および減量特性を持つが、強度が低いものもある。

【0003】

サンドイッチ構造コンポジットは、軽量肉厚コアに薄くて硬い仕上げ面を接着したものと記述され得る。コア材料は、通常、限定された強度の材料であるが、その厚さを増すことで、全体としては低密度であるが、高い曲げ硬さを有するサンドイッチコンポジットが得られる。仕上げ面およびコアの特性の組み合わせの結果として、極めて軽量で強い構造が得られる。

【0004】

サンドイッチ構造のコアに用いられる材料は、剛性発泡体またはハニカム構造に分類することができる。発泡 PVC および PET 発泡体は、一般的に用いられる剛性発泡体の例である。これらの発泡体は、ポリマーの化学的ブローイング（フォーミング）によって作製され、スポンジ状の剛性である等方性構造を形成する。アルミニウム、Kevlar、ポリプロピレン、またはボール紙などのハニカム構造は、構造の Z 軸方向に高い圧縮強度およびせん断強度を有する異方性構造を形成する。元々異方性であるハニカム構造は、コンポジットのコアとして非常に有用である。そのようなコアは、せん断負荷に対する耐性を有し、仕上げスキン層を離れた状態に維持することによって構造の硬さを増加させ、およびフランジまたは仕上げスキン層に連続的な支持を提供し、それによって、均一に補強された構造が作製される。

【0005】

最近、ナノ結晶セルロース（NCC）、さらにはナノ繊維を、様々な方法によって発泡体へと加工することができることが示された。NCC は、セルロースから作製され、典型的には細長い形状を有する高純度単結晶である繊維状材料である。これらは、隣接する原子の結合力に等しい機械強度を有する材料の一般的クラスを構成する。得られる規則的構造は、典型的には、高い機械強度を特徴とし、NCC の引張強度特性は、現時点で入手可

10

20

30

40

50

能である高体積含有量の補強材 (high volume content reinforcements) よりもはるかに高い [1 ~ 3]。

【 0 0 0 6 】

超臨界流体抽出、マイクロフルイディクスなどのこのような発泡体の作製に用いられるプロセスに関わらず、このような発泡体は、圧縮に対して低い耐性を示し、従って、そのコア材料としての利用は制限される [3]。

【 0 0 0 7 】

セルロースに基づく発泡体形成のための 1 つの利用可能な方法は、「発泡成形 (foam forming)」と称され、その方法によると、セルロースパルプ繊維が洗剤と混合され、その後、抄紙機上において、標準的な製紙法に従って発泡体が作製される。得られる生成物は、マイクロ多孔性構造および低配向度を有する軽量の可撓性で柔らかい発泡紙シートである。

【 0 0 0 8 】

セルロース発泡体の作製のための別の利用可能な方法は、NCC またはナノ繊維懸濁液を金型に注入し、続いて凍結乾燥することを含む [4 ~ 10]。そのような発泡体は、NCC 粒子を互いの方向へ押す氷晶の形成によって自己組織化する。その結果、氷晶の成長を制御することにより、発泡体の制御されたパターン形成が得られる。このプロセスは、「氷晶テンプレート法」と称され、様々な材料の組織化を制御するために開発され、典型的には、コロイド状懸濁液を固体に組織化するために用いられる。現在までのところ、氷晶テンプレート法の使用は、実験室スケールで試験されたが、剛性の合成発泡体と比較して、特性の大きく劣った発泡体が得られることが見出された。

【 0 0 0 9 】

上記で述べたような一般的な凍結プロセスは、軽量だが非常に柔らかく容易に分解する低圧縮強度の構造の形成をもたらすものであり、それは主として、凍結プロセスの過程で氷晶形成の速度を制御することが困難であることに起因する。過冷却環境での氷晶成長の結果、形態が雪片に似ており、発泡体の形態および構造に負の影響を与える樹枝状晶が得られる。さらに、NCC スラリーが様々な方向から低温にさらされる非制御系での凍結は、氷結晶形成の方向に対する制御がほとんど示されず、その結果、ランダムに結晶化した発泡体の断面は、形成された氷結晶の方向に平行である様々な方向に向いた面での局所的な配向を示し得るものであり、その結果として、劣った機械特性がもたらされる。

【 0 0 1 0 】

サンドイッチコンポジット用途のためのコア材料としてのバイオ樹脂で強化された NCC から作られたコンポジット発泡体の作製についても報告された [11]。そのようなコンポジットは、通常、密度が高くなり、従って、軽量および高強度のコンポジット材料の方がより適し、所望されることから、適用性が低くなり得る。

【 0 0 1 1 】

参考文献

[1] De Souza Lima, M. and R. Borsali, *Macromolecular Rapid Communications* 2004, 25(7), 771-787

[2] Samir, M., F. Alloin, and A. Dufresne, *Biomacromolecules* 2005, 6(2), 612-626

[3] Eichhorn, S., et al., *Journal of Materials Science* 2010, 45(1), 1-33

[4] Deville S., *J. Mater. Res.* 2013, 28(17), 2202-2219

[5] Svagan et al, *Adv. Mater.* 2008, 20, 1263-1269

[6] Svagan et al, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 6646-6654

[7] Ali et al., *Soft Matter* 2013, 9, 580-1588

[8] Dash et al, *Carbohydrate Polymers* 2012, 88(2), 789-792

[9] Kohnke et al, *GreenChem.* 2012, 14, 1864-1869

[10] Lee J. et al., *Soft Matter* 2011, 7, 6034-6040

[11] 国際公開第 2012 / 032514 号

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【0012】

本明細書で開示される本発明の発明者らは、材料の一方向性領域を特徴とする発泡体材料の独特のクラスを開発した。この発泡体材料は、コア材料として、または多層構造の構築における材料として、非常に様々な最終使用用途に適している。本発明のコンポジット材料を作製するための新規で独創的なプロセスにより、特定のいかなる最終用途にも適するように発泡体材料を修飾することが可能となる。

【0013】

本発明の発泡体材料の独特な構造により、以下の性質：

- 軽量、
- 高い圧縮強度およびせん断強度、
- 断熱性、
- 防音性、
- 難燃性、
- 疎水性、ならびに
- 構造的および機械的異方性、

10

のうちのいずれか1つ以上がこの材料に付与され、ここで、これらの特性の各々は、この材料をいずれの最終用途にも適させるために、特に、および独立して、向上または調節することができる。

【0014】

20

発泡体材料は、一般的に、示される改善された機械特性を有する高度に配向されたNCCに基づく構造である。

【0015】

従って、その態様の1つでは、本発明は、少なくとも部分的に相互連結されたシートから構成される多孔性構造を提供し、シートは、実質的に一方向に配向され、シートは、ナノ結晶セルロース(NCC)、マイクロフィブリルセルロース(MFC)、およびこれらの混合物から選択されるセルロース系材料を含む。

【0016】

別の態様では、本発明は、少なくとも部分的に相互連結されたシートから形成される多孔性構造を提供し、シートは、複数の実質的に細長い連続細孔(open pores)を定め、細孔は、実質的に一方向に配向され、シートは、ナノ結晶セルロース(NCC)、マイクロフィブリルセルロース(MFC)、およびこれらの混合物から選択されるセルロース系材料を含む。

30

【0017】

さらなる態様では、少なくとも部分的に相互連結された一方向配向シートから形成される多孔性構造が提供され、シートは、前記シート内に位置する複数の連続細孔を定め、ここで、シートは、ナノ結晶セルロース(NCC)、マイクロフィブリルセルロース(MFC)、およびこれらの混合物から選択されるセルロース系材料を含む。

【0018】

本発明のセルロース系発泡体材料は、複数のキャビティを含み、前記複数のキャビティの各々は、セルロース材料を含む(または、セルロース材料から成る)壁面を有し、発泡体の少なくとも1つの領域は、定められるように一方向に配向される。ある実施形態では、一方向性を有する発泡体中のキャビティは、本明細書で詳細に述べるように、気泡の一部が一方向配向を有し、一方他のキャビティが等方性構造を示すという混合構造を示す。

40

【0019】

ある実施形態では、発泡体は、本明細書で詳細に述べる等方性構造を有する。

【0020】

ナノ結晶セルロース「NCC」は、セルロースウィスカー(CW)または結晶ナノセルロース(CNC)としても知られ、セルロースから作製される繊維の形態の材料を定めるために用いられ、典型的には、セルロースの高純度単結晶である。マイクロフィブリルセ

50

ルコース、「MFC」は、ナノフィブリル化セルコース（NFC）と称される場合もあり、一般的には、主に漂白されたパルプの化学処理もしくは酵素処理を行って、または行わず、続いて主に漂白されたパルプのせん断およびホモジナイゼーションによって作製され、その結果、ナノメートル直径を有するマイクロメートル長さの繊維が得られる。

【0021】

本技術分野において公知のように、NCCは、細長い結晶ロッド状ナノ粒子（「米粒」構造）であり、MFCは、交互の結晶セグメントおよびアモルファスセグメントから成る細長い紐状（「スパゲティ」状構造）である。本明細書で用いられる場合、MFCは、ナノフィブリル化セルコース（NFC）も包含する。植物源から得られたものよりも一般的には高い結晶度および純度であるセルコースフィブリルは、本質的にナノサイズの寸法である。

10

【0022】

ある実施形態では、セルコース系材料は、少なくとも50%の結晶度を有することを特徴とする。さらなる実施形態では、セルコース系材料は、単結晶である。

【0023】

ある実施形態では、セルコース系材料のナノ結晶またはフィブリルは、少なくとも約50nmの長さを有する。他の実施形態では、それらは、少なくとも約100nmの長さであるか、または最大で1000μmの長さである。他の実施形態では、ナノ結晶またはフィブリルは、約100nmから1000μmの間の長さ、約100nmから900μmの間の長さ、約100nmから600μmの間の長さ、または約100nmから500μm

20

【0024】

ある実施形態では、セルコース系材料のナノ結晶またはフィブリルは、約10nmから100nmの間の長さ、100nmから1000nmの間の長さ、約100nmから900nmの間の長さ、約100nmから800nmの間の長さ、約100nmから600nmの間の長さ、約100nmから500nmの間の長さ、約100nmから400nmの間の長さ、約100nmから300nmの間の長さ、または約100nmから200nmの間の長さである。

【0025】

セルコース系材料のナノ結晶またはフィブリルは、10以上のアスペクト比（長さ対直径比）を有してよい。ある実施形態では、アスペクト比は、10から100の間、または20から100の間、または30から100の間、または40から100の間、または50から100の間、または60から100の間、または70から100の間、または80から100の間、または90から100の間、または61から100の間、または62から100の間、または63から100の間、または64から100の間、または65から100の間、または66から100の間、または67から100の間、または68から100の間、または69から100の間である。

30

【0026】

ある実施形態では、アスペクト比は、67から100の間である。

【0027】

NCCまたはMFC繊維は、少なくとも部分的に相互連結されたシートを構成し、それによって、本発明の多孔性構造が形成される。従って、細孔は、シートの壁部によって定められ、その間に形成される。ある実施形態では、細孔は、実質的に細長い形状である。他の実施形態では、細孔は、実質的に丸い形状である（バブル状）。他の実施形態では、細孔は、細長い細孔と丸い細孔との混合である。

40

【0028】

「部分的に相互連結されている」の用語は、ナノセルコースシートが、それらの面の1つ以上の節、点、または領域で互いに連結されており、それらが、対応する面全体にわたって互いに結合されているわけではないという観察結果を意味する。すなわち、本開示の文脈において、この用語は、面同士を連結する少なくとも1つの節もしくは点もしくは領

50

域、および（１もしくは複数の）隣接シートと連結されていない少なくとも１つの他の部分を有する隣接または近接するシートを包含することを意味する。理論に束縛されるものではないが、シートは、典型的には、水素結合を介して相互連結される（発泡体材料の具体的な性質および組成に応じて、その他の結合相互作用も存在してよい）。これにより、隣接シート間の連結節または点または領域によって定められるシートのネットワークの形成が可能となり、一方非連結部分は、細孔の壁部を定める。

【００２９】

シートは、実質的に一方向配向である多孔性構造に配列され、すなわち、シートの大部分は、同じ方向、および互いに実質的に平行に配列され、その方向は、シート（氷結晶）の成長面に対して垂直である。細孔に関する場合、「実質的に一方向に配向される」の用語、またはそのいずれかの言語上の変化形は、細長いまたはその他の存在する細孔の大部分が、その長軸線が実質的に同じ方向に向けられるように配列される多孔性構造を意味することを意図している。

10

【００３０】

ある実施形態では、発泡体材料は、一方向に配列されたシートを有する構造を特徴とする。他の実施形態では、発泡体材料の一部の領域は、完全に方向性であり、他の領域は、異方性である。

【００３１】

セルロース系材料が繊維性の性質であることから、ある実施形態では、シートは、整列されたセルロースナノ結晶または整列されたセルロースフィブリルから構成されてよい。「整列される」の用語、またはそのいずれかの言語上の変化形は、ナノ結晶またはフィブリルの少なくとも一部が、ある実施形態では、大部分が、互いに対して実質的に平行に配置されて規則正しい（１もしくは複数の）シートが形成される配列を示す。

20

【００３２】

ある実施形態では、シートは、約５から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約１０から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約１５から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約２０から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約２５から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約３０から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約３５から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約４０から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約４５から５０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約５から４０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約５から３０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約５から２０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約５から１０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約１０から２０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約１０から３０ｎｍの間の厚さを有する。ある実施形態では、シートは、約１０から４０ｎｍの間の厚さを有する。

30

【００３３】

他の実施形態では、シートは、平面または曲面を定める。他の実施形態では、各シートは、平面、曲面、または一部が平面領域で、他の領域が曲面であってよい。

40

【００３４】

本発明の多孔性構造は、上記で詳述するように、改善された機械特性を特徴とする。上記で列挙するものなどの特性は、特定の最終用途に適合するように、調節され、調整されてよい。ある実施形態では、多孔性構造は、少なくとも約０．１ＭＰａの圧縮強度を有する。ある実施形態では、圧縮強度は、最大で１５ＭＰａである。ある実施形態では、圧縮強度は、０．１ＭＰａから１５ＭＰａの間である。

【００３５】

他の実施形態では、多孔性構造は、約１０ｋｇ／ｍ³から２５０ｋｇ／ｍ³の間の密度を有し、それによって、その構造またはそれから作られる物品の機械特性を妨げることな

50

く、様々な重量（または低自重）に維持することが可能となる。

【0036】

ある実施形態では、本発明の構造は、NCCから構成される。

【0037】

本発明の多孔性構造を作製するためのプロセスにおいて洗剤が用いられる場合、構造は、互いに連結された複数の連続気泡球状構造（いずれの形状、構造、およびサイズであってもよい球状キャビティまたは細孔）を示し、相互連結ネットワークを形成する。

【0038】

本発明の構造は、コンポジット材料として用いることができる。本発明の構造は、それに追加の特徴を付与するために少なくとも1つの追加の成分がその上、および/またはその中に導入されてよい骨格として作用することができる。ある実施形態では、本発明の構造には、天然または合成熱硬化性ポリマー樹脂および熱可塑性ポリマー樹脂の中から選択されるポリマー樹脂が注入されてよい。

【0039】

従って、本発明は、さらに、少なくとも1つのポリマーまたは強化材料をさらに含む本発明に従う構造も提供する。ポリマー材料は、加熱、化学反応、および/または放射線照射によって硬化を起こす熱硬化性ポリマーおよび/または熱可塑性ポリマーの中から選択されてよい。

【0040】

ある実施形態では、ポリマーは、合成、半合成、または天然源由来のバイオ系である少なくとも1つの熱硬化性ポリマー樹脂である（修飾または未修飾樹脂材料として）。そのような熱硬化性樹脂の限定されない例としては：硬化シリコーンエラストマー、シリコーンゲル、およびシリコーン樹脂などの熱硬化性シリコーンポリマー；ならびにフラン樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン（ポリオールおよびイソチオシアネート）、ポリイミド、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂などの熱硬化性有機ポリマーが挙げられる。

【0041】

ある実施形態では、少なくとも1つのポリマーが、バイオ系である。そのようなバイオ系樹脂の限定されない例としては：UV硬化性エポキシ化ダイズ油アクリレート（UCB、Ebecryl 860）、アマニトリグリセリド（linseed triglycerides）、およびポリカルボン酸無水物（バイオコンポジットアンドモア（Biocomposites and more）、PTP）、トリグリセリドアクリレート（コギンズ（Cogins）、Tribest S531）、エポキシ化廃マツ油（アムロイ（Amroy）、EPOBIOX（商標））、DSMPalapreg（登録商標）ECO P55 01、Ashland Envirez（登録商標）再生可能および再循環資源由来不飽和ポリエステル樹脂、ダイズ油不飽和ポリエステル（ライヒホルド（Reichhold）、POLYLITE 31325 00）、グリセリン（ハンツマン（Huntsman））をベースとする液体エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0042】

他の実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つの熱可塑性樹脂である。そのような熱可塑性樹脂の限定されない例としては：ポリオレフィン、極性熱可塑性プラスチック、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン（ABS）、スチレンコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、酢酸ビニルポリマー、ビニルアルコールポリマー、セルロースプラスチック、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリウレタン、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、相溶化熱可塑性プラスチックブレンド、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、芳香族ポリヒドrazidおよびポリオキサジアゾール、ポリフェニル、キノキサリン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンビニレン、伝導性熱可塑性プラスチック、伝導性熱可塑性プラスチ

10

20

30

40

50

ックコンボジット、ポリ（アリアルエーテルスルホン）、ポリ（アリアルエーテルケトン）、ポリ（アリアルエーテルケトン - コ - スルホン）、ポリ（アリアルエーテルケトンアミド）、ポリテトラフルオロエチレン、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

他の実施形態では、少なくとも 1 つの樹脂は、標準的なポリエステル、エポキシ、および天然ゴムから選択される。

【 0 0 4 4 】

最終的な意図される用途に応じて、本発明の構造に向上された機械安定性を付与する目的で、ある実施形態では、本発明に従う多孔性構造は、ラミネーション材料の少なくとも 1 つの層と、構造のシートが前記層に対して直角に配向されるように結合されてよい。これにより、積層物品が形成される。そのような配列により、物品内のシートの配向方向に働く圧縮負荷に対する改善された耐性が、物品に付与される。

10

【 0 0 4 5 】

従って、本発明はまた、本発明に従う発泡体材料の 1 つ以上の層を含む物品も提供し、ここで、1 つ以上の層の各々は、ラミネーションシートまたはポリマーフィルムによって互いに分離されてよい。ある実施形態では、物品は、本発明に従う発泡体材料の 1 つ以上の層を含み、ここで、層は、いずれの中間もしくは分離フィルムまたはシートも存在することなく、互いの上に積み重ねられる。

【 0 0 4 6 】

例えば、物品が実質的に平板状である場合、その片面または両面に、1 つ以上のラミネーション層が積層されてよい。物品が三次元立方体として構築される場合、積層は、その面のすべてに行われてよい。ラミネーションフィルムは、意図する用途のための適切ないずれの材料のフィルムであってもよい。ある実施形態では、ラミネーションシートの上に、本発明の発泡体材料の別の構造が配置されてよい。

20

【 0 0 4 7 】

ある実施形態では、ラミネーション材料は、天然材料および合成材料から選択される。代表的な限定されない天然材料は、亜麻、サイザル麻、木材繊維、麻、綿などを含む天然布地から選択されてよい。合成ラミネーション材料は、ミネラルウール繊維、ガラスウール、ガラス繊維、アラミドなどの合成繊維、紙材料、プラスチック材料、炭素繊維、金属シート、ポリマーシート、ポリマーフィルムなどから選択されてよい。

30

【 0 0 4 8 】

一般的に、本発明の物品は、ラミネーション材料の少なくとも 1 つのシートを多孔性構造（発泡体材料）の外側表面（面）上に結合することによって構築されてよい。典型的には、平板状物品を形成する場合、多孔性構造は、ラミネーション材料の 2 つの層の間に挟まれ、それらの各々は、類似の、または異なる材料から作られてよい。積層は、圧力および/または熱を加えることによって達成可能であってよい。従って、例えば、本発明の物品は、その面の 1 つに紙材料が積層され、その別の面に亜麻などの天然布地が積層されてよい。

【 0 0 4 9 】

本発明の物品は、所望されるいかなる形状およびサイズに処理されてもよい。

40

【 0 0 5 0 】

ある実施形態では、本発明の構造または物品は、ハニカム構造を有する。ハニカム構造は、複数の実質的に細長い連続細孔から構成され、細孔は、実質的に一方向に配向され、セルロース系材料は、ナノ結晶セルロース（NCC）、マイクロフィブリルセルロース（MFC）、およびこれらの混合物から選択される。

【 0 0 5 1 】

ある実施形態では、ハニカム構造は、複数の連続細孔から構成され、細孔は、ナノ結晶セルロース（NCC）、マイクロフィブリルセルロース（MFC）、およびこれらの混合物から選択されるセルロース系材料の壁部に囲まれている。

【 0 0 5 2 】

50

ある実施形態では、本発明に従う物品、発泡体、コンポジット、またはその他の製品のいずれも、 $250 \pm 100 \text{ nm}$ の平均長さを有するNCC繊維を含むか、それから成る。そのような繊維は、以下でさらに考察されるように、独特であり、それは、その長さが、これまでに作製され報告されたNCC繊維よりも非常に大きい(長い)からである。

【0053】

別の態様では、本発明は、さらに、 $250 \pm 100 \text{ nm}$ の平均長さを有するNCC繊維を含む、本明細書で定められる構造、または物品、またはコンポジット、または製品も提供する。

【0054】

別の態様では、本発明は、本明細書で述べる本発明の多孔性構造を含む物品、構造、または製品を提供する。

10

【0055】

その態様のうちの別の1つでは、本発明は、部分的に相互連結されたセルロース系シートから構成される多孔性構造を作製するためのプロセスを提供し、そのシートは、実質的に一方向に配向されており、そのプロセスは：

(a) 方向性冷却を実行するための効率的な熱移動を可能とする基部を例とする端部を有する容器中でセルロース系材料の水性スラリーを一方向凍結し、それによって、水湿潤多孔性構造を得ること；

(b) 前記水湿潤多孔性構造を第一の溶媒で処理し、それによって、実質的に一方向配向されたセルロース系相互連結シートから構成される溶媒湿潤多孔性構造を得ること；および

20

(c) 所望に応じて、溶媒を蒸発させて、実質的に一方向配向されたセルロース系相互連結シートから構成される乾燥多孔性構造を得ることを含む。

【0056】

ある実施形態では、このプロセスは：

(a) 水性媒体中のセルロース系材料のスラリーを提供すること；

(b) 方向性冷却を可能とする基部を例とする端部を有する容器中で前記スラリーを一方向凍結し、それによって、水湿潤多孔性構造を得ること；

(c) 前記水湿潤多孔性構造を第一の溶媒で処理して、溶媒湿潤多孔性構造を得ること；および

30

(d) 溶媒を蒸発させて、実質的に一方向配向されたセルロース系相互連結シートから構成される多孔性構造を得ること

を含む。

【0057】

ある実施形態では、セルロース系材料は、ナノ結晶セルロース(NCC)、マイクロフィブリルセルロース(MFC)、およびこれらの混合物から選択される。

【0058】

ある実施形態では、必要に応じて、容器または水性媒体が、氷晶核形成種結晶(ice nucleation seeds)で処理される。別の選択肢として、氷晶核形成は、音波、電気パルス、または氷晶含有基材の導入などの物理的方法によって誘導されてよい。

40

【0059】

理論に束縛されるものではないが、本発明の多孔性構造は、セルロース系材料内の細孔ドメイン中における氷結晶化を方向性制御し、続いて氷/水を溶媒交換プロセスを用いて除去することによって作製される。凍結濃縮氷晶テンプレート/凍結鋳造法(Cryo-concentration ice-templating/freeze-casting methods)は、溶媒(例：水)の固化を用いて多孔性構造を作製する。成長する結晶が、間に浮遊する粒子を排除し、圧搾する。そのような方法により、粒子は、結晶の反転したレプリカの形態を取る。拘束されたセルロースナノ粒子は、自己組織化し、水素結合およびファンデルワールス結合によって一緒に保持される。材料の最終的マイクロ構造は、特に、原料の懸濁状態(例：液体、エマルジョン

50

、泡状)、粒子濃度、冷却の形状(温度勾配)、冷却速度、氷晶成形添加剤(ice shaping additives)などのいくつかの因子によって決定され得る。

【0060】

本発明のプロセスで用いられるスラリー(または懸濁液)は、セルロース系材料および水性媒体(すなわち、水または水性溶液)を含む。ある実施形態では、スラリーは、さらに、少なくとも1つの洗剤、少なくとも1つの界面活性剤、および少なくとも安定化剤から選択される少なくとも1つの添加剤を含む。ある実施形態では、スラリーは、上記添加剤のいずれかの組み合わせを含む。

【0061】

ある実施形態では、前記スラリー中の前記セルロース系材料の濃度は、約50%(重量/体積)未満である。ある実施形態では、濃度は、約25%未満である。

10

【0062】

ある実施形態では、濃度は、少なくとも約10%(重量/体積)である。さらなる実施形態では、濃度は、約10%以下である。なおさらなる実施形態では、濃度は、約1から5%(重量/体積)の間である。

【0063】

さらなる実施形態では、濃度は、約10%未満である。なおさらなる実施形態では、濃度は、約5%未満である。

【0064】

ある実施形態では、前記スラリー中の前記セルロース系材料の濃度は、約1%から50%(重量/体積)の間、または約1%から40%(重量/体積)の間、または約1%から30%(重量/体積)の間、または約1%から20%(重量/体積)の間、または約1%から10%(重量/体積)の間、または約10%から50%(重量/体積)の間、または約20%から50%(重量/体積)の間、または約30%から50%(重量/体積)の間、または約40%から50%(重量/体積)の間である。

20

【0065】

スラリーは、方向性冷却、すなわち、容器の壁部の1つの方向のみからのスラリーの冷却、または半径方向への冷却などのいずれかの方向性冷却、典型的には、限定されないが、容器の基部または最上部の冷却を可能とする容器中に注入される。これにより、スラリー中の水性媒体の方向性凍結が可能となり、セルロース系材料が次第に配向されて、水湿潤多孔性構造が得られる。

30

【0066】

容器は、所望されるいかなる形状であってもよく、但し、基部または最上部を例とする冷却ユニットは、銅、銅合金、アルミニウム箔、炭素繊維、または高い熱伝導性を有することが公知であるその他のいずれかの材料などの高い熱伝導性を有する材料から作られる。容器のその他の壁部は、低い熱伝導性である材料、典型的には、ポリマーもしくは断熱性材料、またはその熱伝導性を低下させる構造を有する材料(断熱性二重壁構造など)から作られてよい。

【0067】

ある実施形態では、方向性冷却は、一定の冷却速度で、または容器の端部、例えば基部を一定温度に維持することによって行われる。そのような実施形態では、基部は、約-1/分(1分間あたり1 低下)から-40/分(1分間あたり40 低下)の間の一定の冷却速度で冷却される。他の実施形態では、前記速度は、約-1/分から約-10/分の間である。他の実施形態では、前記速度は、約-1/分から約-5/分の間である。

40

【0068】

他の実施形態では、容器の端部、例えば基部は、約-40 から-80 の間であってよい一定温度に維持される。他のある実施形態では、基部の温度は、約-50 から-80 の間、約-60 から-80 の間、約-50 から-70 の間、または約-50 から-60 の間に維持される。

50

【 0 0 6 9 】

ある実施形態では、容器の端部、例えば基部は、約 - 8 0 から零度の間である一定温度に維持される。他のある実施形態では、温度は、約 - 5 0 から 0 の間、約 - 6 0 から 0 の間、約 - 5 0 から 0 の間、約 - 4 0 から 0 の間、約 - 3 0 から 0 の間、約 - 2 0 から 0 の間、約 - 1 0 から 0 の間、または 0 に維持される。

【 0 0 7 0 】

ある実施形態では、容器の端部、例えば基部は、約 - 1 0 から 0 の間、または約 - 5 から 0 の間、または約 - 5 から + 4 の間である一定温度に維持される。

【 0 0 7 1 】

凍結の過程でのスラリー中における氷晶フロントの形成および進行をより良好に制御することを可能とする目的で、容器の端部、例えば容器の底部、基部の内側面は、核形成種結晶またはそれを含む組成物でプレコーティングされてよい。過冷却条件下では、氷晶フロントの形成および進行をほとんど制御することができないことから、このことにより、過冷却を低減すること、および水性媒体の典型的な核形成温度を 0 よりも僅かに数度低い温度まで上昇させることが可能となり、それによって、媒体のより強い過冷却が回避される。

10

【 0 0 7 2 】

核形成種結晶は、本技術分野で公知のそのような物質の中から選択されてよい。一般的には、種結晶は、有機、無機物質、および生物源から得られる物質の中から選択されてよい。

20

【 0 0 7 3 】

本発明において用いられてよい核形成種結晶または核形成剤の選択は、以下の文献のうちのいずれか 1 つ以上に列挙または開示されている：

1 . Edwards, G.R., L.F. Evans, 1968: Ice Nucleation by Silver Iodide: III. The Nature of the Nucleating Site. J. Atmos. Sci., 25, 249-256

2 . Vali G. Quantitative evaluation of experimental results on the heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. J. Atmos. Sci. 1971; 28 402-409

3 . Ice Nucleation Induced by *Pseudomonas syringae*, Environ. Microbiol. 1974, vol. 28 no. 3456-459

4 . Identification and purification of a bacterial ice-nucleation protein, PNAS 1986, vol. 83 no. 19, 7256-7260

30

5 . The Nucleation of Ice Formation by Silver Iodide, B. Vonnegut J. Appl. Phys. 18, 593 (1947)

6 . Nucleation Catalysis, David Turnbull and Bernard Vonnegut, Industrial and Engineering Chemistry Vol. 44, No. 6

7 . Inactivation of Ice Nucleating Activity of Silver Iodide by Antifreeze Proteins and Synthetic Polymers, J. Phys. Chem. B, 2012, 116 (18), pp 5364-5371

8 . Nucleation of ice and its management in ecosystems, Philosophical Transactions of The Royal Society of London, Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences, Vol 361, Issue 1804 Pages: 557-574, 2003

40

9 . Improving Ice Nucleation Activity of Zein Film through Layer-by-Layer Deposition of Extracellular Ice Nucleators, Shi, K; Yu, HL; Lee, TC; Huang, QR, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol 5, Issue 21, 10456-10464, 2013

10 . Li, J., and Lee, Tung-Ching (1995) "Bacterial Ice Nucleation and its Application in the Food Industry" Trends in Food Science and Technology 6: 259-265

【 0 0 7 4 】

ある実施形態では、核形成種結晶は、無機物質の中から選択される。そのような物質は、ヨウ化銀、臭化銀、三ヨウ化ビスマス、およびこれらの混合物のいずれの 1 つ以上であってよい。

【 0 0 7 5 】

50

ある実施形態では、核形成種結晶は、シュードモナス・シリंगाエ (*Pseudomonas syringae*)、エルウィニア・ヘルビコラ (*Erwinia herbicola*)、およびキサントモナス属 (*Xanthomonas*) などの細菌氷晶核形成因子の中から選択される。

【0076】

他の実施形態では、核形成種結晶は、本技術分野で公知であるように、細菌タンパク質、昆虫タンパク質、および合成核形成剤の中から選択される。

【0077】

別の選択肢として、氷晶核形成は、音波、電気パルス、または氷晶含有基材の導入などの物理的方法によって誘導されてよい。

【0078】

次に、水湿潤構造は、細孔中に含有される水の実質的にすべてを除去するために、第一の溶媒で処理され、それによって、溶媒湿潤多孔性構造が得られる。これは、水湿潤構造を、第一の、典型的には水溶性溶媒により、構造内に含有される水を第一の溶媒で交換することを可能とする条件下で処理することによって達成されてよい。これは、例えば、水湿潤構造を、第一の溶媒を含有する浴に浸漬することによって行われてよい。

【0079】

ある実施形態では、第一の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、tertブタノール、DMF、DMSO、ジオキサン、THF、エチレングリコール、およびグリセロールなどの水溶性溶媒から選択される。

【0080】

水の置換が完了した後、溶媒湿潤構造は、例えば溶媒の蒸発によって溶媒から乾燥されてよく、そのような乾燥は、室温で行われてよく、または減圧を必要としてよい。

【0081】

蒸発の後、溶媒および水を含まない多孔性構造が得られ、それは、本明細書で述べるように、さらに用いられてよい。

【0082】

ある実施形態では、溶媒湿潤構造 (例：上記工程 (c) で得られる) は、蒸発の前に、ヘキサンまたはtertブタノールなどの低い表面張力を有する第二の、水混和性のより低い溶媒でさらに処理されてよい (すなわち、工程 (c'))。ある実施形態では、第二の溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、ヘキサン、tertブタノール、またはこれらの混合物から選択されてよい。

【0083】

ある実施形態では、第一および第二の溶媒は、同一である。他の実施形態では、第一および第二の溶媒は、互いに異なっている。

【0084】

プロセスは、さらなる工程を含んでよく、前記工程は：

- 多孔性構造をモノマーまたはプレポリマー混合物中に浸漬すること、および
- 前記モノマーまたはプレポリマー混合物の架橋に影響を及ぼすこと

を含む。

【0085】

ある実施形態では、プレポリマーまたはモノマー混合物は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水コハク酸、2,5フランジカルボン酸 (FDCA)、アジピン酸、グリセロール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、およびヒマシ油を例とする植物油から選択される。

【0086】

他の実施形態では、プレポリマー混合物は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、tertブタノール、DMF、DMSO、ジオキサン、THF、エチレングリコール、またはグリセロールから選択される溶媒を含む。

【 0 0 8 7 】

他の実施形態によると、架橋は、約 8 0 から 2 0 0 の間の温度で行われる。

【 0 0 8 8 】

架橋の速度は、有機または無機酸などの触媒を添加することによって増加されてよく、例えば、酒石酸、クエン酸、p トルエンスルホン酸 (P T S A または p T s O H)、または硫酸である。架橋はまた、アゾ ビス イソブチロニトリル (A I B N) またはベンゾイルペルオキシドを例とするペルオキシドなどのラジカル開始剤の添加によって促進されてもよい。

【 0 0 8 9 】

本発明のセルローズ系発泡体 / 構造は、セルローズ系材料、例えば N C C 懸濁液を、洗剤 / 界面活性剤と混合することによって同様に形成することができる。形成された乾燥 N C C 発泡体は、その少なくとも 1 つの領域に、本明細書で述べる特徴的な連続気泡の一方向性を有し、ある実施形態では、等方性の特徴を示し得る。

10

【 0 0 9 0 】

従って、ある実施形態では、水性媒体中のセルローズ系材料のスラリーは、その中に少なくとも 1 つの洗剤または少なくとも界面活性剤を混合することによって形成されてよい。そのような実施形態では、スラリーは、スラリー中に洗剤 / 界面活性剤のバブル、すなわち、空気含有スフィアの形成を誘導するように混合されてよい。

【 0 0 9 1 】

本発明の方法で洗剤が用いられる場合、複数の気泡が、連続気泡球状構造を形成し、それでも、特徴的な一方向性を、互いに連結されてよい細孔を含有するさらなる連続気泡構造 (いずれの形状、構造、およびサイズであってもよい球状キャビティまたは細孔) と共に維持して、相互連結ネットワークを形成する。

20

【 0 0 9 2 】

洗剤または界面活性剤を用いる代わりに、一方向性を有するとして定められる発泡体の構造内の複数の細孔またはキャビティは、N C C を含む媒体中に気体充填領域もしくは液体充填領域を形成することができる少なくとも 1 つの物質、またはそうでなければ固体微粒子を用いることによって形成されてもよく、ここで、前記気体、液体、または固体物質を、それぞれ前記気体充填領域、または液体充填領域、またはそうでなければ固体微粒子から、本明細書で指定される条件下で除去することにより、本発明の多孔性発泡体が全方向に対して等しいもしくは実質的に等しい、または均一もしくは実質的に均一である物理特性を有する (等方性である) ように、複数のキャビティの形成が可能となる。

30

【 0 0 9 3 】

ある実施形態では、発泡体材料内のキャビティは、少なくとも 1 つの洗剤 / 界面活性剤および N C C を混合して、空気を例とする気体を含有する複数の洗剤スフィアを形成することによって得ることができ、ここで、N C C は、洗剤スフィア (バブル) の壁部を被覆している。そのような実施形態では、N C C は、前記スフィアの壁部の周囲で自己組織化することが可能とされ、それに続いて、その少なくとも 1 つの洗剤が除去され、N C C を含む壁面を各々が有する複数のキャビティが残される。

【 0 0 9 4 】

ある実施形態では、キャビティは、スラリー媒体中に気体または気体発生物質を混合して、製造プロセスの過程でバブルのサイズおよび分布に影響を与えることによって形成されてよい。

40

【 0 0 9 5 】

ある実施形態では、N C C および前記媒体中のバブルに影響を与える物質を含有するスラリー媒体は、バブルの安定性を調節するための少なくとも 1 つの安定化剤をさらに含んでよい。

【 0 0 9 6 】

他の実施形態では、その物質は、少なくとも 1 つの油を N C C 含有水性媒体に混合して、前記媒体中に複数の油滴を形成することによって得られ、ここで、N C C は、油滴の壁

50

部を被覆する。そのような実施形態では、NCCは、前記液滴の壁部の周囲で自己組織化することが可能とされ、それに続いて、その少なくとも1つの油が除去され、NCCを含む壁面を各々が有する複数のキャビティが残される。

【0097】

少なくとも1つの洗剤または界面活性剤を含めることによってキャビティが形成されるある実施形態では、本発明において用いられる少なくとも1つの洗剤は、汎用水系または有機系発泡剤から選択されてよい。ある実施形態では、前記少なくとも1つの洗剤は、洗浄剤、強洗浄用洗浄剤、および/または清浄化用洗剤 (cleaning detergents) から選択され、これらは、液体、ジェル、またはペースト状の形態であってよい。ある実施形態では、少なくとも1つの洗剤は、液体デリケート布地用洗剤 (liquid fine-fabric detergents)、食器洗浄剤、強洗浄用または軽洗浄用食器洗浄剤、食器洗浄機用洗浄剤、抗菌手洗いタイプなどの液体清浄剤、清浄棒 (cleaning bars)、口腔内洗浄剤、入れ歯洗浄剤、自動車またはカーペット用シャンプー、浴室用洗浄剤、ヘアシャンプー、シャワージェル、フォームバスなどから選択されてよい。

10

【0098】

ある実施形態では、界面活性剤が用いられてよい。そのような界面活性剤は、一般的に、アニオン性界面活性剤 (硫酸エステル (SDS)、カルボン酸エステルまたはリン酸エステル、SDSなど)、カチオン性界面活性剤 (CTABなど)、非イオン性界面活性剤、およびその他のいずれかの公知の界面活性剤、または2つ以上のそのような界面活性剤のいずれかの組み合わせの中から選択されてよい。

20

【0099】

他の実施形態では、発泡体材料は、本明細書で開示される本発明のプロセスで定められる低下された温度の条件下、洗剤、界面活性剤、グリセロールもしくは油などの可塑性、ならびに媒体の氷晶化、および非球状空隙、蛇行チャネル、または実質的にいかなるサイズ、形状、もしくは構造であってもよい空隙もしくはキャビティの形態である空隙を含有する構造のゆっくりした形成を可能とする核形成剤を例とする1つ以上の追加の剤の存在下または非存在下にて、NCCを含有する水性媒体を混合することによって得ることができ、ここで、空隙またはキャビティは、媒体中に混合された気相によって形成され、例えば、気相は、空気またはその他のいずれの気体であってもよい。構造は、氷晶が充填された様々なサイズ、形状、および構造のキャビティを得るために、構造は、切り込まれ (bitten)、または粉碎され、またはより激しく混合されてよい。氷晶キャビティのサイズを調節または制御するために、媒体は、氷晶の成長を促進または抑制する剤で処理されてよい。

30

【0100】

ある実施形態では、氷晶化は、アイスクリーム用冷凍庫またはアイスクリーム生産ユニット (大または小スケール) で達成可能である。

【0101】

別の態様では、本発明は、複数のキャビティを含む発泡体材料を提供し、前記複数のキャビティの各々は、ナノ結晶セルローズ (NCC) を含む壁面を有し、ここで、NCCは、前記発泡体材料中でランダムに配向されている。

40

【0102】

本発明に従う、もしくは本発明のプロセスに従って作製される部分的に固化された、または高粘度のスラリーは、最終的な凍結および溶媒交換の前に、所望される構造または形状に成形されてよい。

【0103】

従って、本発明は、本発明の発泡体 / 構造を作製するためのプロセスをさらに提供し、このプロセスは：

- 本明細書で開示されるように、少なくとも1つのセルローズ系材料、例えばNCCを、少なくとも1つの物質と、水性媒体中で混合すること；
- 本明細書で開示されるように、こうして形成された混合物を、半固体コンポジット

50

を可能とする条件下で成形すること；

- 本明細書で開示されるように、少なくとも1つの有機溶媒によって溶媒交換に影響を与えること；

- 前記コンポジットを前記有機溶媒から乾燥して、本発明の発泡体を得ること；ならびに

- 所望に応じて、前記乾燥発泡体を、ポリマー物質またはプレポリマーで処理し、および前記ポリマーまたはプレポリマーを硬化すること、を含む。

【0104】

ある実施形態では、前記少なくとも1つの物質は、少なくとも1つの洗剤／界面活性剤、少なくとも1つの気体物質、気体を発生させることができる少なくとも1つの物質、少なくとも1つの油、またはエマルジョンを形成することができるいずれかの1つの剤から選択される。

【0105】

ある実施形態では、少なくとも1つの物質は、洗剤／界面活性剤である。

【0106】

ある実施形態では、NCCおよび前記洗剤を混合することは、高せん断条件下で達成される。ある実施形態では、高せん断混合により、各々がNCCの膜、コート、または層で被覆されている複数の洗剤バブルを含むクリーム状の懸濁液が得られる。

【0107】

本発明は、本発明の発泡体を作製するためのプロセスをさらに提供し、このプロセスは：

- 本明細書で開示されるように、NCCを、水性媒体中で、前記水性媒体の氷晶化に影響を与える低下された温度の条件下で混合すること；

- コンポジットを可能とする条件下にて、氷晶化媒体を成形すること；

- 少なくとも1つの有機溶媒によって、溶媒交換に影響を与えること；

- 前記コンポジットを前記有機溶媒から乾燥して、発泡体を得ること；ならびに

- 所望に応じて、前記乾燥発泡体を、ポリマー物質またはプレポリマーで処理し、および前記ポリマーまたはプレポリマーを硬化すること、を含む。

【0108】

本明細書で開示されるように、成形は、所定の形状の金型中、凍結成形下で行われてよい。NCC懸濁液が注入される金型は、所望されるいかなる構造に形作られてよい。このことにより、所定の形状の構造パーツおよびコア材料の作製が可能となる。本発明において、異なる金型形状およびテクスチャが可能であり、それによって、平滑なスキン層および自己清浄材料のためのナノパターンを有するスキン層など、様々なスキン層テクスチャを有するパーツの作製が可能となる。金型材料のいくつかの限定されない例は、アルミニウム、シリコン、ポリスチレン、および炭素繊維／エポキシコンポジット金型である。

【0109】

ある実施形態では、発泡体混合物は、金型に注ぎ入れられ、いずれかの冷凍温度で凍結される。ある実施形態では、凍結が行われる温度は、0 未満である。他の実施形態では、温度は、約 - 50 から約 - 90 の間である。さらなる実施形態では、温度は、約 - 60 から約 - 80 の間であり、さらなる実施形態では、凍結温度は、約 - 70 から約 - 80 の間である。ある実施形態では、温度は、約 - 80 から零度の間である。ある実施形態では、温度は、約 - 50 から0 の間、約 - 60 から0 の間、約 - 50 から0 の間、約 - 40 から0 の間、約 - 30 から0 の間、約 - 20 から0 の間、約 - 10 から0 の間、または0 である。

【0110】

ある実施形態では、温度は、約 - 10 から0 の間、または - 5 から0 の間、または - 5 から + 4 の間である。

10

20

30

40

50

【0111】

ある実施形態では、溶媒交換は、発泡体を、例えばエタノール、メタノール、アセトン、イソプロパノールなどの水溶性溶媒により、または塩水溶液（NaCl、NaBr、KCl、KBrなど）により、発泡体キャピティ内に含有される水を水溶性溶媒または塩で交換することを可能とする条件下でまず処理することによって達成される。これは、例えば、水溶性溶媒または塩溶液を含有する浴中に発泡体材料を浸漬することによって達成可能であってよい。発泡体への構造的損傷を最小限に抑えるために、溶媒は、典型的には、0未満の温度まで冷却される。

【0112】

ある実施形態では、エタノールが添加され、発泡体が解凍される。

10

【0113】

なお別の態様では、本発明は、コンポジット物品の作製における本明細書で述べる多孔性構造の使用を提供する。

【0114】

ある実施形態では、前記コンポジット物品は、パネル、フレキシブルシート、タイル、ウィング部品、構造部材、壁パネル、床パネル、ポートおよび船舶用の壁部材などから選択される。

【0115】

ある実施形態では、コンポジットは、実質的に二次元である構造から選択される。他の実施形態では、物品は、三次元構造である。

20

【0116】

本発明はまた、ナノ結晶セルロース（NCC）、ミクロフィブリルセルロース（MFC）、またはこれらの混合物から選択される材料のハニカム構造も提供し、この構造は、チャンネル壁によって形成される複数の気泡チャンネルを含む。ある実施形態では、ハニカム構造は、本発明に従うプロセスによって形成される。

【0117】

本発明のハニカム物品において、チャンネル壁の各々は、実質的に一方向に配向されており、すなわち、ハニカムは、複数の実質的に細長い連続細孔を含み、細孔は、実質的に一方向に配向されており、チャンネル壁は、ナノ結晶セルロース（NCC）、ミクロフィブリルセルロース（MFC）、またはこれらの混合物から選択されるセルロース系材料を含む。

30

【0118】

ハニカムは、各々当業者に公知のように、発泡、波形加工（corrugation）、および成形を含む本技術分野にて公知のいずれか1つのプロセスによって作製されてよい。

【0119】

ある実施形態では、ハニカムは、本発明の方法に従って作製される。理解され得るように、本明細書で開示される方法により、バルク発泡体の作製、およびさらにはハニカム構造などの複雑な内部構造を有する発泡体の作製も可能となる。限定されない実施形態では、ハニカム発泡体は、凍結の前に、NCCスラリー中に、各々が円形または六角形を例とするいずれの断面形状を有していてもよい複数の細長いピンを有する金型を浸漬して、ハニカム形状を有するNCC構造を得ることによって形成される（金型は、発泡体にハニカム形状を付与する）。方向性凍結により、非方向性発泡体と比較して、発泡体の圧縮強度が増加される。

40

【0120】

本発明に従うプロセスまたは製品に用いられるNCCは、本技術分野で公知のいずれのNCCであっても、または本明細書で定めるNCCであってよい。特定の場合では、セルロース含有材料を59から63%の間の酸を含む水溶液で処理することを含む微調整されたプロセスによって作製可能である精巧なNCC材料を提供する必要性が生ずる。このプロセスは、いかなる純度および濃度であってもよい様々なセルロース含有材料に対して行われてよく、製紙プラントからのセルローススラッジの形態の廃棄物を含む製紙工場廃棄

50

物などである。

【0121】

以下で実証されるように、59から63%の間となるように特に選択された酸濃度を用いるこのプロセスによって作製されるNCCは、非常に独特であり、本技術分野で公知のプロセスによって作製されるNCCと比較して、非常に様々な用途に対してより良好に適する。

【0122】

従って、本発明は、その別の態様において、NCCを作製するためのプロセスを提供し、そのプロセスは：

a) 59から63%の間の酸を含む製剤によるセルロース含有材料の処理を、前記処理がセルロースの形態を変化させることなく行うこと；

b) セルロースの結晶ドメインを無傷で維持した状態で、セルロースのアモルファスドメインを選択的に分解させること；および

c) 結晶ドメインを単離することを含む。

【0123】

ある実施形態では、プロセスは、セルロース含有材料を処理して、純粋または実質的に純粋な形態でセルロースをそれから分離する工程をさらに含む。

【0124】

さらなる実施形態では、プロセスは、工程c)で得られる生成物を分散させてNCCを得ることを含む。

【0125】

ある実施形態では、酸性化は、 H_2SO_4 、 HCl 、 HBr 、および HNO_3 から選択される酸によって達成可能である。ある実施形態では、酸は、 H_2SO_4 である。

【0126】

ある実施形態では、酸濃度は、59、60、61、62、または63%である。

【0127】

ある実施形態では、酸濃度は、61、62、または63%である。

【0128】

ある実施形態では、酸は、 H_2SO_4 であり、濃度は、59、60、61、62、または63%である。

【0129】

ある実施形態では、用いられる酸は、62または63%の濃度の H_2SO_4 である。

【0130】

ある実施形態では、パルプを例とするセルロース含有材料の重量と、硫酸を例とする酸の体積との間の比は、1から40の間である。

【0131】

ある実施形態では、作製されるNCCは、 250 ± 100 nmの平均長さを有するナノ結晶を特徴とする。

【0132】

ある実施形態では、このプロセスによって作製されるNCCは、約0.3~0.9 mmol/gの範囲の充填量を特徴とする。

【0133】

ある実施形態では、酸性化は、いかなる温度で行われてもよい。ある実施形態では、温度は、40から60の間である。

【0134】

本発明のプロセスは、様々なセルロース含有材料に対して行われてよい。そのような材料は、例えば、いずれの「スラッジセルロース源」であってもよく、すなわち、それからのセルロースの分離が必要とされるか、もしくは意図されるスラッジまたは廃棄物である。スラッジセルロース源は、5パーセントから約60パーセントの間のセルロース（固形

10

20

30

40

50

分の総量に対して)を含有してよい。ある実施形態では、スラッジセルロース源は、製紙工場スラッジである。本発明のコンテクストの範囲内において、「製紙工場廃棄物」または「製紙工場スラッジ」としても知られる「紙スラッジセルロース源」は、紙およびパルプが生産された後に残される残余セルロースを含有する製紙工場からの排出物を意味する。

【0135】

ある実施形態では、スラッジセルロース源は、紙パルプ、製紙廃水(セルロースパルプが高メッシュフィルターネットを通して過された後に得られる)から、農業または工業の副生物から再利用されるいずれかのセルロース源までより選択されるセルロース源であり、例えば、一般スラッジ(municipal sludge)(例えば、トイレトーパー片、植物繊維などから成る)、一般下水(municipal sewage)(酪農スラッジ、およびコムギのわらからヒマワリの茎までを含むすべて、およびその他の農業セルロース系廃棄物、衣類産業からのスクラップ片、またはその他の源から再利用される布きれおよび廃セルロースである。

【0136】

様々なセルロース源からのセルロースからNCCを作製するためのこれまでに知られているプロセスと比較して、本発明のプロセスによって得られるNCCは、独特であり、優れていることが明らかとなった。比較研究を以下の表1にまとめる。

【0137】

NCCパラメータ	本発明のプロセス	既存技術に従って作製したNCC
プロセスに用いた加水分解条件	59-63% H_2SO_4 , 50度, 1-4時間, 比: 1:10/15 グラムパルプ/体積 H_2SO_4	64% H_2SO_4 , 40度, 45分間, 比: 1:17.5 グラムパルプ/体積 H_2SO_4
NCCの分離	反応後に直接分離	分離前に水で希釈
NCCの長さ(TEM)	250 ± 100 nm	100 ± 40 nm
充填量	~0.3-0.9 mmol/g	0.1-0.3 mmol/g
NCCの水への再分散性	あり	あり、より容易に分散
NCCから作られる膜の色	透明	着色
NCC膜特性(XHR-SEM)	繊維が整列されている	繊維がねじれており、整列されてないことを示す
発泡特性	高い発泡性を示す	発泡体を形成しない

表1: 本発明に従うプロセスを、NCCを作製するための利用可能なプロセスと比較する比較実験

【0138】

上記で述べたように、ある選択された実施形態では、本発明に従うプロセスにおいて、以下の条件が用いられる: 59 ~ 63% H_2SO_4 、50、1 ~ 4時間、1 : 10 / 15 グラムパルプ / 体積 H_2SO_4 の比。ある実施形態では、比は、15 グラムのパルプあたり酸の体積に対して、1 : 40 であってよい。

【0139】

表1にさらに示されるように、64%の酸濃度では、NCCを単離することができなかった。既存の技術に反して、本発明のプロセスにより、150 から 350 nm の間の平均長さを有する繊維を特徴とするNCC材料の形成および分離が可能となる。既存技術の繊維は、これよりも非常に短いことが示されている。

【0140】

従って、別の態様では、本発明は、NCC繊維から成る粉末を考慮し、繊維は、 $250 \pm 100 \text{ nm}$ の平均長さを有する。

【0141】

別の態様では、NCC繊維および少なくとも1つの溶媒から成る溶液が提供され、NCC繊維は、 $250 \pm 100 \text{ nm}$ の平均長さを有する。ある実施形態では、この溶液は、NCC繊維および水から成る。ある実施形態では、この溶液は、酸およびNCC繊維から成り、酸は、酸水溶液または未希釈の形態であってよい。ある実施形態では、この溶液は、少なくとも1つの有機媒体中のNCC繊維分散液である。

【0142】

本発明は、本明細書で開示されるように、このプロセスで作製されたNCCの、その物品、フィルム、およびコンポジットの作製における使用をさらに考慮する。ある実施形態では、物品は、発泡体材料またはコンポジットである。

【0143】

本発明は、本明細書で開示されるように、発泡体材料をさらに提供し、発泡体材料は、 $250 \pm 100 \text{ nm}$ の平均長さを有するNCC繊維を含む。

【0144】

本明細書で開示される主題をより良く理解するために、およびそれを実際に行うことができる方法を例示するために、限定されない単なる例として、添付の図面を参照しながら実施形態をここで記載する。

【図面の簡単な説明】

【0145】

【図1】図1は、本発明のプロセスで用いられる制御された冷却システムの代表的な概略図である。

【図2】図2は、様々な冷却計画 (cooling regimes) 下での3% NCCスラリーの一方方向凍結の過程における氷晶フロントの形成速度を示す。

【図3】図3は、3% NCCスラリーの熱流束に対する氷晶フロント速度の依存を示す。

【図4】図4Aは、-3 /分、-5 /分、および-50 の一定温度で冷却したサンプルの比較画像である。図4B~4Cは、それぞれ-3 /分および-5 /分で冷却されたNCCサンプルの高度に配向された構造のSEM画像である。

【図5】図5は、-3 /分、-4.8 /分、および-5 /分で冷却されたサンプルの圧縮強度 歪曲線を示す。

【図6】図6は、本発明に従う発泡体ボードの圧縮強度をグラフで表した図である。

【図7】図7A~7Dは、本発明のNCCハニカム構造の作製手順を示す画像である。

【発明を実施するための形態】

【0146】

NCCの作製

$200 \mu\text{m}$ 粒子サイズの微結晶セルロース (MCC、Avicel) の10グラムを、ガラスフラスコ中、200mlのDDWに懸濁した。フラスコを、攪拌しながら氷水浴中に配置した。温度を約50 に維持しながら、 H_2SO_4 を、59%の最終濃度まで少しずつ添加した。この懸濁液を、60 の水浴に移し、振とうしながら2~4時間インキュベートし、続いて8000rpmで10分間遠心分離した。酸を除去し、ペレットをDDW中に再懸濁した。洗浄および再懸濁のサイクルを、遠心分離から得られる上澄が濁るまで4から5回繰り返した。最終洗浄の後、NCCを、約90mlのDDW中に懸濁した (約5%のNCC濃度が得られる)。析出物のサンプルを乾燥の前後で秤量して、ウィスカー濃度を特定した。

【0147】

同じ手順を、必要な変更を加えて、60から63%の間の酸濃度で繰り返し、同一の質および純度のNCCを得た。

10

20

30

40

50

【0148】

酸濃度が64%以上、または58%以下の場合、NCCは単離されなかった。このような条件下で得られた物質は、異なる様々な構造のセルロース物質を含有していた。比較データを図1に示す。

【0149】

NCCスラリーの作製

NCC懸濁液を、セルロース繊維の酸加水分解または機械的破壊によって作製した。用いたセルロース源は様々であった。すべての場合において、NCCの作製は、必要な変更を加えて、以下に記載したプロセスに従った。本例は、微結晶セルロースからのNCCの作製について特に述べたものであるが、NCCは、パルプおよび製紙工場廃棄物などのその他のセルロース源からも同様に得られたことは理解されるべきである。

【0150】

加水分解：

加水分解は、50 に予備加熱した60%の H_2SO_4 溶液中で行った。乾燥パルプを、15L酸/1kg乾燥固形分の比率でこの酸溶液に添加した。この懸濁液を、メカニカルスターラーを用いて2時間混合した。次に、この懸濁液を15 に冷却し、5000gでの5分間の遠心分離に移した。酸を除去し、ペレットをDDW中に再懸濁した。洗浄および再懸濁のサイクルを、遠心分離から得られる上澄が濁り、保持液がpH3に達するまで4から5回繰り返した。

【0151】

59から63%の間の酸濃度で同じプロセスを繰り返した。

【0152】

最終洗浄の後、NCCを必要量のDDWに懸濁して、最終NCC濃度を得た(1%~40%)。1M NaOHを用いてNCCの中和を行った。析出物のサンプルを乾燥の前後で秤量し、NCC濃度を特定した。水による0.1~10%のNCC懸濁液を作製し、それに続いて、溶液が光学的に透明となるまで、プローブソニケーターによって超音波処理した。数時間冷却した後、液体結晶懸濁液の最終的な蜂蜜様の粘度を得た。

【0153】

冷却システム

縦方向に整列された細孔、高い圧縮強度およびせん断強度が組み合わされた微細構造を持つ発泡体を作製するために、NCCスラリーの冷却速度を制御するためのシステムを構築した(図1)。このシステムは、スチール、アルミニウム、銅を例とする熱伝導性プレートから構築される冷却ステージ(104)を、液体/気体窒素を例とする冷却剤の流動を可能とする内部循環システム(102)と共に含んでいた。冷却剤(液体または気体)を、冷却システムを通して流し、それによって、プレートの温度を制御した。システムはさらに、冷却ステージの温度制御を可能とするために、少なくとも1つの温度測定ユニットも含んでいた。

【0154】

NCC発泡体を作製するために用いた金型は、銅を例とする高熱伝導性金属から作られた熱伝導性底部(106)；およびDelrin(登録商標)から作られたものなどの低い熱伝導性(高い耐温度性)を有する断熱壁部(108)を組み合わせたものとした。

【0155】

他の限定されない例では、凍結は、標準的な-80 の冷凍庫で行った。冷却の制御は、断熱性の金型を、銅などの熱伝導性材料から作られた金型底部と共に組み立てることによって達成した。泡立てたNCCスラリーを注ぎ入れた後、金型を-80 の冷凍庫に入れた。凍結発泡体を、上述のように処理した。

【0156】

発泡体作製プロセス

注入および凍結の前に、金型を、氷晶核形成タンパク質を含有する粉末状細菌抽出物(SNOMAX(登録商標))を例とする約-3 で凍結を開始する氷晶核形成因子で被覆

10

20

30

40

50

することによって前処理した。この粉末を、水に溶解し、金型の銅底部に広げた。続いて、金型を乾燥した結果、核形成因子によって底部が被覆された。核形成因子の使用により、所望される温度勾配に沿った少しずつの凍結および氷結晶の制御された進行を維持しながら、NCCスラリー中の過冷却水を低減することができた。

【0157】

NCCスラリーを金型に注入し、金型を、スラリーが4 に安定化するまで冷蔵庫に移した。次に、金型を予備冷却した冷却ステージ(0)上に置き、1~40 /分の速度で、または冷却ステージを-30 未満の一定温度で維持することにより、温度を低下させた。

【0158】

凍結が完了した後、冷エタノール(4)を添加し、凍結発泡体を、一晩かけて解凍した。エタノールを除去し、新しいエタノールで溶媒交換を2回繰り返した。

【0159】

グリセロールおよび無水マレイン酸(1:1.5モル比)をエタノールに溶解した。グリセロール/無水マレイン酸混合物の20gに対して、80mLのエタノールを用いた。架橋発泡体の密度は、用いたエタノールの量をグリセロールおよび無水マレイン酸混合物の総重量と比較することによって決定した。ヒマシ油をモノマーに添加して、架橋発泡体により高い疎水性を導入した。通常、モノマー混合物と比較して20重量%のヒマシ油を用い、例えば、20gのグリセロール 無水マレイン酸混合物に対して4gのヒマシ油であった。

【0160】

モノマーを含有する溶液を用いて、乾燥NCC発泡体、またはエタノールを例とする溶媒を含有するNCC発泡体を浸漬させた。NCC発泡体が溶媒を含有する場合、浸漬は、緩やかな攪拌と共に8~24時間行い、続いて、残ったモノマー溶液を排出した。次に、発泡体を、まずより低い温度、約100 で6~12時間硬化させ、続いて、より高い温度、130~160 で1~4時間硬化させた。

【0161】

一方向発泡体の作製のための凍結条件の最適化

最適凍結条件を探究するために、主として一定温度での凍結および温度を低下させながらの凍結により、異なる凍結速度および温度を試した。

【0162】

冷却速度の氷晶フロント速度に対する影響を、凍結プロセスの過程での氷晶フロント進行のビデオ画像によって評価した。氷晶フロントの進行を可視化し、記録するために、透明の金型フレームを用いた。凍結を、-0.5から-40 /分の間の異なる冷却速度で行った。凍結は、熱伝導性底部(106、図1)において-50から-70 の間の一定温度であるステージ上でも行った。図2~3の比較結果を参照されたい。

【0163】

凍結後、サンプルを凍結乾燥し、電子顕微鏡観察(SEM)によって分析した。3% NCCスラリーの場合、最も整列された細孔構造は、3から5 /分の間の冷却速度で得られたと結論付けることができる(図4)。より高い冷却速度では(例:10~40 /分)、細孔構造により多くの相互連結が出現した。

【0164】

形態の影響を測定するために、引張試験機を用いて、圧縮強度についてサンプルを試験した。3~5 /分の冷却速度によって、Z方向により整列された構造が、従ってこの方向へのより高い圧縮強度が得られたと結論付けられた(図5)。発泡体を、1.3mm/分の速度の圧縮モードに設定したインストロン引張試験機を用いた圧縮試験によって分析した。力(N)および変位(mm)の曲線を圧縮の過程で記録した。力をサンプルの表面積で除し、および変位をサンプルの高さで除することによって応力/歪曲線を作成した(図6)。発泡体を、2cm径セル金型で鑄造し、インストロン試験機モデル3345;ロードセル 5000Nを用いて圧縮強度の測定を行った。測定は、2.5mm/分の速度

10

20

30

40

50

で行った。

【0165】

30×20×2cmの一方方向性発泡体パネルの作製

3%のNCCスラリーの1500mlを、銅のDelrin（登録商標）金型に注ぎ入れ、温度が4℃に安定化するまで冷蔵庫に移した。次に、予備冷却した金型を冷却ステージ）上に置き、-150℃に到達するまで液体窒素流を用いて3℃/分の速度で温度を低下させた。凍結が完了した後、冷エタノールを凍結スラリーの上に注ぎ、静置して解凍させた。解凍後、流体を除去し、さらに2回のエタノール洗浄を行った。本発明に従う発泡体ボードの圧縮強度を、図6に示す。示され得るように、圧縮強度は、密度の変化に起因して、約2から0.4MPaの間で変動し得る。100kg/m³の発泡体では、約0.4MPaの圧縮強度が得られ、一方200kg/m³の発泡体では、約2MPaの圧縮強度が得られる。

10

【0166】

ハニカム発泡体

上記の方法により、バルク発泡体の作製が可能であるが、ハニカム構造などの複雑な内部構造を有する発泡体の作製も可能である。これは、第二の金型を作製し、これを凍結前にNCCスラリー中に浸漬することによって可能となる（図7）。この金型は、発泡体にハニカム形状を付与し、発泡体の乾燥時に除去される。方向性凍結により、発泡体の圧縮強度は、非方向性発泡体と比較して増加される。5mm/分を超える氷晶フロント進行が得られる凍結速度では、発泡体がZ軸線に沿って収縮することが観察されたが、しかしながら、これによって、ハニカムセルの周囲に膜状の壁の形成が可能となることを見出され、この結果、圧縮強度が著しく増加される。

20

【実施例】

【0167】

実施例1：2～5% NCCを含む1.0Lの懸濁液を、2% キシログルカン溶液と混合した。水および市販の洗剤の1：1混合物を作製し、攪拌しながら混合物に添加した。2mLの洗剤を添加した後、体積が1.3Lに到達するまで攪拌を維持した。核形成因子の溶液（Snowmax造雪剤のペレット1つを50mLのDDWに溶解）を、プラスチック壁（12×12mm）を有する360×260mmの銅プレートの上に添加した。核形成因子溶液を均一に広げ、プレート上で乾燥させた。発泡させたNCC懸濁液を、この銅プレート表面に添加し、発泡体表面をスパックリングによって平滑とした。凍結ステージを-80℃に予備冷却し、NCC発泡体を含む金型をその上に置いた。

30

【0168】

凍結後、冷エタノールを凍結NCC発泡体に添加した。解凍後、発泡体にさらにエタノールを添加して、振とうしながら残留水を除去した。この時点で、発泡体はすぐに架橋される状態となった。100gのグリセロール（1.086mol）、160gの無水マレイン酸（1.629mol）、および50gのヒマシ油（0.056mol）を、0.5～1Lのエタノールに溶解し、発泡体に添加した。エタノールの量が、発泡体の最終密度を決定した。モノマー溶液を除去し、浸漬した発泡体を、110℃で一晩硬化させた。さらに150℃で1～2時間硬化して、硬質の黄色発泡体を得た。

40

【0169】

機械的強度および難燃特性を改善するために、発泡体を、フルフリルアルコール、フラン樹脂、ホウ酸、およびトリフェニルホスフェートのアセトンまたはエタノール中の溶液で浸漬した。浸漬した発泡体を、強い黒色発泡体が得られるまで、130～150℃で硬化した。

【0170】

実施例2：以下の実験では、NCCおよび異なる添加剤と共にアイスクリーム製造機を用いた。

【0171】

NCCをエタノールまたはグリセロールのいずれかと混合し、その後、シャーベットま

50

たはスラッシュ状テクスチャのNCCを得るために、アイスクリーム製造機で混合した。1つの実験では、5%のNCC懸濁液をエタノールと混合して、5%のエタノール濃度を得た。予備凍結の後、より低い温度での最終凍結のために、NCCを金型に注いだ。

【0172】

別の実験では、NCCと一緒にグリセロールもアイスクリーム製造機中で試した。10%のグリセロールを用いた場合に、同様のシャーベット状テクスチャを得た。第三の実験では、5%エタノールの予め作製したシャーベットを、氷冷NCCに添加した。次に、この混合物を、より低い温度で完全に凍結した。

【0173】

実施例3：別の手法では、NCC中に注入分を作り出すために、氷酢酸およびDMSOを例とする高凝固点を有する溶媒を用いた。酢酸またはDMSOをまず凍結し、次に異なる量の氷冷NCCと混合した。凍結溶媒を含有するNCCを、エタノール中に直接投入して、NCCを析出させ、凍結溶媒を浸出させた。別の選択肢として、酢酸またはDMSO結晶を有するNCCを完全に凍結し、その後、溶媒交換および乾燥を行った。

【0174】

実施例4：ヒマシ油によるNCCのエマルジョンも作製して、ミセル形成に起因するNCC中での独立気泡構造発生の可能性について調べた。洗剤を用いてエマルジョンを安定化した。ヒマシ油を用いた理由は、エタノール中でのこの油の高い溶解度であった。エマルジョンは、直接凍結するか、またはエタノール中に投入した。

【0175】

実施例5：実験の過程にて、NCCが洗剤と激しく混合された場合に、バブルの壁部にそれが濃縮されて繊維質界面活性剤として作用し、発泡体を安定化させることが見出された。その結果、泡立てたクリームまたは卵に似た濃厚な発泡体が形成された。

【0176】

異なる洗剤を試験した。初期実験では、NCC/洗剤混合物を、均質な発泡体を得られるまでホモジナイザー(Ultra-Turrax)で激しく泡立てた。発泡は、洗剤の量および混合の速度によって制御した。初期実験の後、NCC濃度を5%に調節し、体積の増加を考慮して、整列されたNCC発泡体と同じ発泡体密度を付与した。混合は低速度に設定して、均質な発泡を確保した。5%濃度のNCCの1Lに対して、2mLの洗剤水(1:1)混合物を用いた。1.3Lの体積に到達させることで、発泡体はすぐに凍結できる状態となった。

【0177】

泡立てが完了した後、サンプルを、整列された発泡体の凍結にこれまでに用いたものと同じ凍結ステージ上で凍結した。凍結実験の過程にて、泡立てた発泡体は、これまでに製造された発泡体で見られた収縮をまったく起こすことなく、低い温度に対する耐性を示すことが分かった。さらに、この発泡体構造は、凍結条件の相違に対する感受性が非常に低くなっており、従って、もはや温度勾配で凍結する必要がなく、-80を例とする一定温度で発泡体を作製することができることも見出された。この結果、比較的速い凍結が得られ(完了に15~20分)、複数の発泡体を連続で凍結することも可能となった。ステージを一定温度で維持することができ、各凍結サイクルの前に凍結状態から0まで再加熱するという時間の掛かる必要性を排除することができた。

【0178】

空気凍結(冷凍庫)で発泡体を凍結する試みも行った。本発明のプロセスに従う凍結と比較して、空気凍結は、複数の氷晶フロントを異なる方向から進行させ、凍結速度を高めるはずである。底部からの凍結は維持したことから、発泡体はそれでも、発泡体に大きく改善された均質性、曲げ強度、およびせん断強度を付与する球状等方性構造と組み合わせ、ある程度のZ方向の配向を維持している。

【0179】

本発明に従う発泡体構造およびその他の生成物の特性評価

発泡体サンプルを切断し、走査型電子顕微鏡観察(SEM)によって分析した。SEM

10

20

30

40

50

分析により、発泡体の明確な構造が示された。NCCは、乾燥されるか、または方向性凍結によって凍結された場合、本明細書で明らかにされるように、自己組織化して積層構造となる。興味深いことに、この構造は、本発明に従う生成物中に維持されていた。

【0180】

記載したように、洗剤を用いて発泡体を作製した場合、セッケンのバブルの周囲にシートが形成され、球状構造となった。この構造は、泡立ての過程で形成され、ここでは、水、NCC、キシログルカン、および洗剤の液体溶液が、バブルの壁部に濃縮された。凍結の過程で、この泡立ち構造が維持され、最終発泡体を球状構造に決定した。SEM画像は、「ImageJ」画像処理ソフトウェアによって分析した[Rasband, W.S., ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2014]。平均細孔サイズは、 $100\mu\text{m} \pm 32\mu\text{m}$ と特定された。単一シートの厚さは、 $5\mu\text{m}$ であり、積層方向性発泡体と同様であった。さらに、スフィアは、連続気泡構造を示し、発泡体全体を通して比較的均質であった。発泡体の球状構造は、収縮および曲げに対するその耐性を改善した。

【0181】

発泡体密度の試験のための作製の最初の工程は、発泡体エッジの除去であった。発泡体を、糸のこを用いて $20 \times 30 \times 1\text{cm}$ の寸法に切断し、秤量し、密度を記録した。黒板チョークを用いて発泡体を分割し、ノコギリを用いて $5 \times 5\text{cm}$ に切断した。各サンプルを、密度算出のために秤量し、続いて圧縮試験を行った。

【0182】

最初の2つの発泡体が出来上がると、上述したように圧縮試験のためにそれらを切断した。すべての発泡体の統計分析は、JMP 11ソフトウェア(JMP 11 Statistical Discovery (商標))を用いた分散分析(ANOVA)手順によって行った。

【0183】

以下の表2に示されるように、発泡体番号1および2は、密度の必要条件を満たしていたが、圧縮強度は、僅かに 1MPa よりも低かった。この結果から、主として最終の架橋工程において、作製方法のさらなる改善が必要であった。フルフリルアルコールおよび難燃剤の最終架橋剤の調節により、発泡体強度の著しい改善が可能となった。以下に示されるように、改善は、最も満足のいく製剤が得られるまで、いくつかの工程で行った。最初の改善に続いて、3つの新しい発泡体のセットを試験のために作製した(発泡体番号3~5)。試験結果から、これらの発泡体は改善されており、最後の3つの発泡体はすべて、技術的パラメータを満たしていることが示された。

【0184】

より高い圧縮強度の結果を目指し、それに到達するために、さらに発泡体を作製した。改善は、主として架橋反応を調節することによって行い、成分間の比率および架橋時間および温度を最適化した。2つの発泡体のセットを作製し、これらは、手で触った印象から、前の発泡体と比較して著しく強かった。試験から、これらが確かに非常により強いが、さらに、密度が $200\text{Kg}/\text{m}^3$ 超に上昇したことから、僅かにより重いことも示された(発泡体番号7および8)。従って、架橋を再度調節して、発泡体1~5と比較して強度が改善され、密度も必要条件を満たしている4つの新しい発泡体のセットを作製した。さらに、これらの発泡体は、その密度および圧縮強度について、比較的均質であった(発泡体8~11)。

【0185】

発泡体 番号	試験した 5X5 cm サンプルの 数	密度(Kg/m ³) ±標準誤差	信頼区間 95%		圧縮強度 (MPa)	信頼区間 95%	
			上限 (Kg/m ³)	下限 (Kg/m ³)		上限 (MPa)	下限 (MPa)
1	21	172.0 ± 2.1	176.1	167.8	0.73 ± 0.04	0.80	0.66
2	22	190.0 ± 2.4	194.9	185.2	0.88 ± 0.03	0.94	0.81
3	21	193.0 ± 2.4	197.6	188.1	1.00 ± 0.03	1.06	0.94
4	18	187.0 ± 2.7	192.4	181.6	1.12 ± 0.04	1.19	1.05
5	22	190.6 ± 2.4	195.5	185.8	1.14 ± 0.03	1.20	1.08
6	24	197.7 ± 3.1	203.9	191.5	1.84 ± 0.04	1.93	1.76
7	24	204.8 ± 3.1	210.9	198.6	1.86 ± 0.04	1.95	1.77
8	21	190.0 ± 1.4	193.2	187.8	1.58 ± 0.03	1.64	1.52
9	15	197.2 ± 1.6	200.0	194.0	1.60 ± 0.04	1.68	1.53
10	20	197.3 ± 1.4	200.0	194.5	1.68 ± 0.03	1.74	1.61
11	17	192.8 ± 1.5	195.8	189.7	1.68 ± 0.03	1.74	1.60

表2:発泡体圧縮実験の概要

【 0 1 8 6 】

発泡体の難燃特性は、市販の発泡剛性PVC発泡体との比較によって評価した。難燃性製剤の開発の過程で、発泡体サンプルの定性的評価を、ブンゼンバーナーの火炎を60秒間適用する激しい燃焼条件下で行った。試験の過程で、発泡PVC発泡体は、比較的大きい火炎を発生し、大量の黒煙を発生させた。燃焼後のサンプルの評価から、発泡体は変形し、大量の質量が失われたことが明らかとなった。さらに、火炎は進行し、発泡体の大部分を消費した。他方、NCC発泡体を火に暴露した場合は、著しく威力の小さい火炎が、大きく低減された煙発生と共に観察された。さらに、火炎による損傷は局所的であり、軽度の構造的変形が観察された。

【 0 1 8 7 】

EN ISO 11925-2:2010 標準「接触火炎による建築製品の着火性試験」に従って定量的試験を行った。発泡体を8×30×1cmのストライプ状に切断し、これを標準に従って試験した。試験は、サンプルに小さい火炎を30秒間適用することを含んでいた。試験したサンプルはすべて、まったく燃焼しなかった。液滴も見られず、熱カメラによる観察から、発泡体が非常に急速に冷却し、火炎を取り除いてから1分後には触ることができることが示された。120秒間に延長した試験でも、同様の結果を得た。

【 0 1 8 8 】

ここまでの燃焼試験に加えて、発泡体サンプルを燃焼し、非破壊熱特性評価を行った。発泡体の平均熱抵抗は、0.044 W/mKであり、180 kg/m³の密度のミネラルウールなどの断熱材(0.043 W/mK)に類似していた。

【 0 1 8 9 】

表3は、ISO 11925-2:2010 燃焼試験結果の概要を示す。

【 0 1 9 0 】

NCC発泡体を市販の発泡PVC発泡体と比較するさらなる試験を行った。試験の過程において、サンプルの特性を特定するために、異なるパラメータを測定した。発泡PVC発泡体に火炎を適用すると、直ちに、激しいオレンジ色の火炎と大量の黒煙が発生する結果となった。発泡PVC発泡体は、「火炎先端が150mmに達する試験開始からの時間(time of start of test of flame tip to reach 150 mm)」の基準に不合格であり、こ

れは数秒間であった。

【 0 1 9 1 】

発泡体 材料	検体番号	着火 あり/なし	火炎先端が 150 mm に 達する 試験開始 からの時間 (秒)	火炎の 広がり度 (mm)	燃焼破片	赤熱	損傷領域の範囲 (mm)	
							高さ	幅
発泡 PVC	1	なし	直ちに到達	広範囲	なし	なし	191.5	34.9
	2	なし	直ちに到達	広範囲	なし	なし	192	37.9
	3	なし	直ちに到達	広範囲	なし	なし	175.5	51.1
	4	なし	直ちに到達	広範囲	なし	なし	176.9	45
	5	なし	直ちに到達	広範囲	なし	なし	171.8	45.9
	6	なし	直ちに到達	広範囲	なし	なし	160.1	28
平均							178	40.5
NCC 発泡体	1	なし	到達せず	少ない	なし	なし	93.2	30.8
	2	なし	到達せず	少ない	なし	なし	81.7	20.6
	3	なし	到達せず	少ない	なし	なし	88.5	24.6
	4	なし	到達せず	少ない	なし	なし	111.4	31.7
	5	なし	到達せず	少ない	なし	なし	110	26
平均							97	26.7

表3: ISO 11925-2:2010 燃焼試験結果の概要

【 0 1 9 2 】

NCC 発泡体の性能は、非常にすぐれていた。火炎は限定的であり、ほとんど煙は発生せず、火炎先端は、試験全体にわたって、150 mm よりも大きく下に維持された。

【 0 1 9 3 】

火炎の除去後、発泡体を検査し、損傷の表面積を測定した。発泡PVC発泡体の損傷表面積は、NCC発泡体と比較して非常に広がった。実際、NCC発泡体の損傷領域は、表面に限定されており、同時に、発泡体は、著しい構造的損傷および変形が観察された発泡PVC発泡体と比較して、その構造的完全性を維持していた。

【図 1】

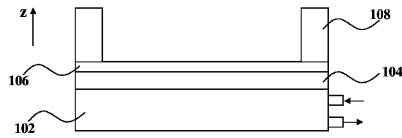


Fig. 1

【図 2】

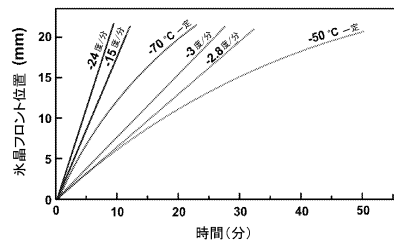


Fig. 2

【図 3】

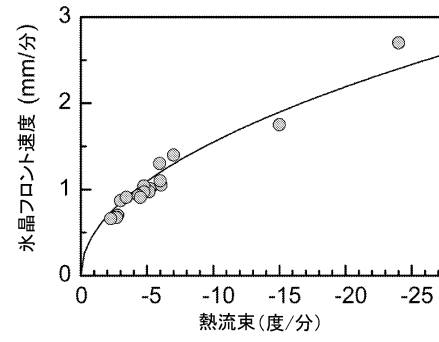


Fig. 3

【図 4】

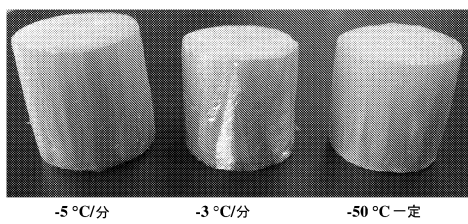


Fig. 4A

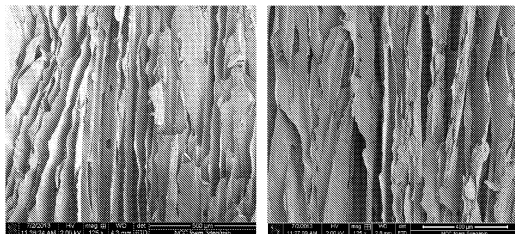


Fig. 4B

Fig. 4C

【図 5】

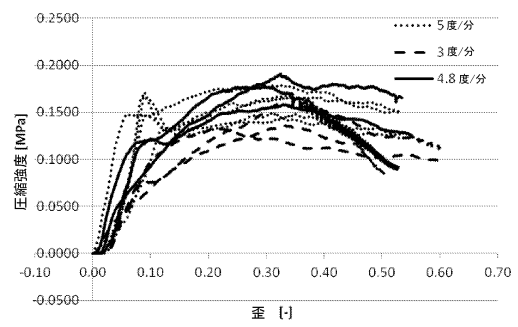
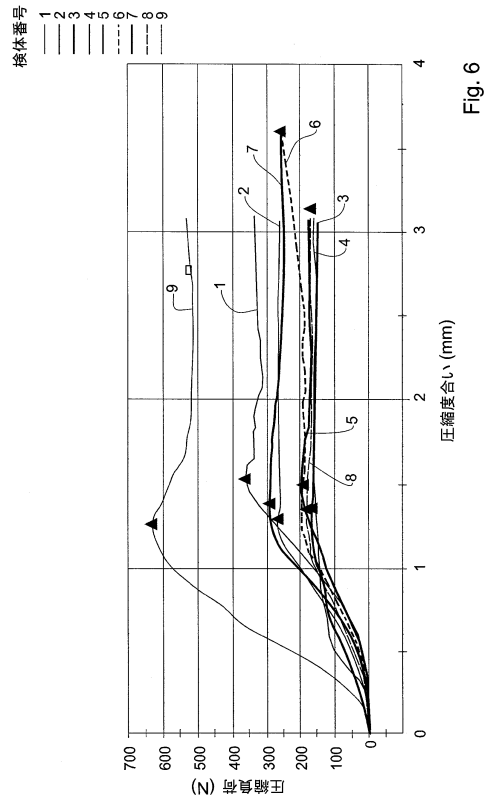
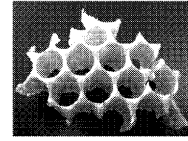
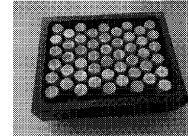
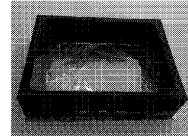


Fig. 5

【図 6】



【図 7 A - 7 D】



Figs. 7A-7D

フロントページの続き

(73)特許権者 516224204

メロデア リミテッド

Melodea Ltd.

イスラエル国 7610001 レボト, ザ ヘブライ ユニバーシティー オブ エルサレム
 , フード アンド エンヴァイロメント, ザ ロバート エイチ. スミス ファキュリティ オブ
 アグリカルチャー, ザ インスティテュート オブ プラント サイエンスズ アンド ジェネ
 ティクス イン アグリカルチャー, ピー. オー. ボックス 12

(74)代理人 110001302

特許業務法人北青山インターナショナル

(72)発明者 ラビドット, シャウル

イスラエル国 9980300 キブツ トサーア, エム. ピー. シムソン

(72)発明者 ロス シャレヴ, シガル

イスラエル国 7683200 ラモト メイア, ネティヴ ハーリア ストリート 22

(72)発明者 スラッテガード, リカード

イスラエル国 7405452 ネス ジオナ, オノ ハシャナ ストリート 6

(72)発明者 ショセヨブ, オデッド

イスラエル国 6080410 ショーハム, バレケット ストリート 10

(72)発明者 アゼルラフ, クラリット

イスラエル国 7763247 アシュドッド, ピアリク ストリート 48/1

(72)発明者 ブラスラプスキー, イド

イスラエル国 7407343 ネス ジオナ, ハンナ セネス ストリート 9

(72)発明者 ヤシュンスキー, ピクター

イスラエル国 9043300 アロンシャブート, ティーナ ストリート 21/4, ピー. オ
 ー. ボックス 140

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開2013-110987(JP, A)

特開2009-209217(JP, A)

特表2012-511596(JP, A)

特表2013-536896(JP, A)

Rajalaxmi Dash, Yang Li, A.J. Ragauskas, Cellulose nanowhisker foams by freeze casting.
 , Carbohydrate Polymers, 米国, 2012年, 88, 789-792

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00

B32B 5/16

B82Y 30/00

B82Y 40/00