

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7309708号
(P7309708)

(45)発行日 令和5年7月18日(2023.7.18)

(24)登録日 令和5年7月7日(2023.7.7)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 3/12 (2006.01)

C 0 8 J 3/12

C E P

B 0 2 C 17/16 (2006.01)

B 0 2 C 17/16

B

請求項の数 8 (全15頁)

(21)出願番号	特願2020-527684(P2020-527684)	(73)特許権者	301049744
(86)(22)出願日	令和1年6月28日(2019.6.28)		日清ファルマ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/025823		東京都千代田区神田錦町一丁目25番地
(87)国際公開番号	WO2020/004625	(74)代理人	110000084
(87)国際公開日	令和2年1月2日(2020.1.2)		弁理士法人アルガ特許事務所
審査請求日	令和4年2月21日(2022.2.21)	(72)発明者	川口 亮太
(31)優先権主張番号	特願2018-123248(P2018-123248)		埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡五丁目3番1号
(32)優先日	平成30年6月28日(2018.6.28)	(72)発明者	日清ファルマ株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	竹本 健二
			埼玉県ふじみ野市鶴ヶ岡五丁目3番1号
		(72)発明者	日清ファルマ株式会社内
			池本 裕之
			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
		審査官	大村 博一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロース微粉碎物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項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、
を含み、
該湿式の衝撃式の粉碎機がビーズミルであり、
該湿式粉碎において、該ビーズミルに用いられるビーズが直径1～2mmであり、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0.01～60分間であり、
前記セルロース微粉碎物のD50が20μm以下であり、
前記セルロース微粉碎物と水を混和して調製された1質量%セルロース微粉碎物を含む水分散液を10分間静置した後に得られる上清中に含まれる該セルロース微粉碎物の画分の量が0.40w/w%以上である、
方法。

【請求項2】

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記載の方法。

【請求項3】

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又は2記載の方法。

【請求項4】

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1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

前記加水分解が酸加水分解である、請求項4記載の方法。

【請求項6】

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4又は5記載の方法。

【請求項7】

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1～6のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

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1～7のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【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】

10

【0006】

【文献】特開2009-261993号公報

特開平1-293144号公報

特開2018-009134号公報

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。

20

【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、

30

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誘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。

40

〔6〕前記低誘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〕前記低誘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、

50

〔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。

〔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、〔８〕又は〔９〕記載の方法。

〔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、〔１〕～〔１０〕のいずれか１項記載の方法。

〔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、〔１〕～〔１１〕のいずれか１項記載の方法。

〔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、〔１〕～〔１２〕のいずれか１項記載の方法。

10

〔１４〕前記セルロース微粉碎物の平均粒度が２０μm以下である、〔１〕～〔１３〕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。

20

【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、リントー、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碎してもよい。

30

【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。

40

【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、後述する湿式粉碎の前に、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

50

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できる。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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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

50

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）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20μm以下、より好ましくは17μm以下、さらに好ましくは10μm以下であり、一方で、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは1μm以上、さらに好ましくは3μm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碎物の「上清中含量」の量は、下記の手順で測定された値である。

【0027】

（セルロース微粉碎物の上清中含量の測定）

1）容器にセルロース微粉碎物と水を入れて十分に混和し、セルロース微粉碎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碎物の量は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、セルロース微粉碎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碎物ほど、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碎物は、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、湿式の衝撃式の粉碎機を用いた低導電率有機溶媒中での湿式粉碎を行わずに得られたセルロース微粉碎物は、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碎物は、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。該セルロース微粉碎物は、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碎で得られたセルロース微粉碎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 (M i c r o t r a c M T 3 0 0 0、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 (D 5 0) を求めた。

【0032】

(参考例 2) 水分散性の測定

容積 5 0 m L 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 4 0 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 1 0 分間静置した。静置後の分散液の最上部から 5 m L 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 m L が入った秤量瓶を 1 0 5 °C、1 2 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) 3 0 0 g を四ツ口フラスコに入れ、2 . 5 規定塩酸水溶液 3 0 0 0 m L を加えて、1 時間煮沸還流した。反応液に 2 0 0 0 m L の精製水を加えて 4 0 °C 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 3 0 0 0 m L 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、3 0 0 0 m L のアセトンを加えて減圧ろ過した。ろ物を回収して 3 0 0 0 m L 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) セルロース微粉碎物の調製

上記 1) で作製した加水分解物のスラリー (スラリー濃度 1 0 質量%) を、連続式の湿式ビーズミル (レディーミル R M H、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碎して懸濁液を得た。得られた懸濁液を減圧ろ過してろ物を回収し、5 0 °C、2 4 時間減圧乾燥して、粉末状のセルロース微粉碎物を製造した。

【0035】

(製造例 2 ~ 4)

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

【0036】

(製造例 5 ~ 6)

製造例 1 と同様の手順でセルロース微粉碎物を製造した。ただし加水分解物スラリーの湿式粉碎は、バッチ式の湿式ビーズミル (イージャーナノ R M B、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 ~ 1 0)

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碎機以外の粉碎機で粉碎してセルロース微粉碎物を得た。粉碎は表 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 ~ 1 0 のセルロース微粉碎物の粒度 (D 5 0) 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 ~

10

20

30

40

50

6のセルロース微粉碎物は、粒度（D50）がいずれも20 μ m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 (μ m)	29.65	27.47	27.47	39.44	37.80	37.80
粉碎後D50 (μ m)	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】

10

20

30

40

50

【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))

【 0 0 4 1 】

【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】

10

20

30

40

50

【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)

【 0 0 4 8 】

【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)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2016-221425 (JP, A)
特開2011-157435 (JP, A)
特開2011-132327 (JP, A)
特開2011-006598 (JP, A)
特表2015-500354 (JP, A)
特開平05-098589 (JP, A)
特開平10-287865 (JP, A)
特開平01-293144 (JP, A)
特開2009-261993 (JP, A)
特開平10-251301 (JP, A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 3/00-3/28; 99/00
B02C 13/00-13/31
B02C 18/00-18/38
C08B 1/00-37/18
D21B 1/00- 1/38
D21C 1/00-11/14
D21D 1/00-99/00
D21F 1/00-13/12
D21G 1/00- 9/00
D21H 11/00-27/42
D21J 1/00- 7/00