(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2016-191002
(P2016-191002A)
(43)公開日　平成28年11月10日(2016.11.10)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08B 15/02	(2006.01)	C08B	15/02	4C090
C08B 15/04	(2006.01)	C08B	15/04	

審査請求 未請求　請求項の数 2　OL　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2015-72745(P2015-72745)
(22)出願日　平成27年3月31日(2015.3.31)

(71)出願人　000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子１丁目４番１号
(74)代理人　100126169
弁理士　小田　淳子
(74)代理人　100130812
弁理士　山田　淳
(72)発明者　田村　直之
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社　ＣＮＦ事業推進室内
(72)発明者　金野　晴男
東京都北区王子５丁目２１番１号　日本製紙株式会社　ＣＮＦ事業推進室内

Ｆターム(参考)　4C090 AA02　BA34　BD08　CA34　DA06

(54)【発明の名称】セルロースナノファイバー分散液

(57)【要約】
【課題】
本発明は、従来のセルロースナノファイバー分散液よりも高粘度のセルロースナノファイバー分散液を提供することを目的とする。
【解決手段】
セルロース原料をＮ－オキシル化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で、酸化剤を用い水中にて処理し、得られた酸化セルロースを微細化して得られる、セルロースナノファイバーの分散液であって、該セルロースナノファイバーを含有する分散液の濃度1%（ｗ／ｖ）におけるB型粘度（６０ｒｐｍ，２０℃）が、7000mPa・s以上であることを特徴とする、セルロースナノファイバー分散液。
【選択図】　なし

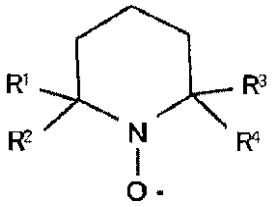
【特許請求の範囲】
【請求項１】
セルロース原料を微細化して得られるセルロースナノファイバーの分散液であって、該セルロースナノファイバーを含有する分散液の濃度1%（ｗ／ｖ）におけるB型粘度（６０ｒｐｍ，２０℃）が、7000mPa・s以上であることを特徴とする、セルロースナノファイバー分散液。
【請求項２】
前記セルロースナノファイバーが、セルロース原料をＮ－オキシル化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で、酸化剤を用い水中にて処理し、得られた酸化セルロースを用いて、解繊処理して得られることを特徴とする、請求項１に記載のセルロースナノファイバー分散液。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、セルロースナノファイバー分散液に関する。
【背景技術】
【０００２】
セルロースナノファイバーは、例えば、セルロース系原料を2,2,6,6－テトラメチル－１－ピペリジン－Ｎ－オキシラジカル（以下、TEMPOとする）と安価な酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム共存下で処理するとセルロースミクロフィブリル表面にカルボキシル基を効率よく導入でき、わずかな解繊エネルギーで均一かつ透明なセルロースナノファイバー分散液が製造できる（非特許文献１）。セルロースナノファイバーは、どんな細かい異物も通過させない高性能フィルターによる浄化装置の実現、化学繊維の強度アップや高機能衣服の実現、燃料電池の効率アップ等への展開が期待されており、セルロースナノファイバーの流通性の向上や、ユーザーでの加工を容易にするため、低粘度化の検討が多数行われてきた。また、前述の方法で得られるセルロースナノファイバーは溶媒として水を使用すること、反応副生成物が塩化ナトリウムのみであること等、反応プロセスとしての環境調和性には優位性があることから、様々な開発や研究が行われている（特許文献１）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００８－００１７２８号公報
【非特許文献】
【０００４】
【非特許文献１】Saito, T., et al., Cellulose Commun., 14 (2), 62 (2007)
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
TEMPOあるいはTEMPO誘導体などのＮ－オキシル化合物を酸化触媒として用いることで、セルロース原料から容易に酸化セルロースを製造することができ、その酸化セルロースを解繊処理することにより、セルロースナノファイバー分散液を得ることができる。セルロースナノファイバー分散液の用途として、粘度特性を生かした増粘剤等があるが、これまで、高粘度化に関する検討はされていないのが現状であった。
【０００６】
そこで、本発明は、同濃度において、従来のセルロースナノファイバー分散液よりも高粘度のセルロースナノファイバー分散液を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明は[１]～[２]を提供する。
[１] セルロース原料を微細化して得られるセルロースナノファイバーの分散液であって

、該セルロースナノファイバーを含有する分散液の濃度1%（ｗ／ｖ）におけるB型粘度（６０ｒｐｍ，２０℃）が7000mPa・s以上であることを特徴とする、セルロースナノファイバー分散液。
[２] 前記セルロースナノファイバー分散液においてが、セルロース原料をＮ－オキシル化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で、酸化剤を用い水中にて処理し、得られた酸化セルロースを用いて、解繊処理して得られることを特徴とする、[１]に記載のセルロースナノファイバー分散液。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、同濃度で従来のセルロースナノファイバー分散液よりも高粘度なセルロースナノファイバー分散液を提供することができる。なお、従来のセルロースナノファイバー分散液の濃度１％（ｗ／ｖ）のＢ型粘度（６０ｒｐｍ、２０℃）が数百～４０００ｍＰａ・ｓ程度である。
【０００９】
このように、高い粘度を有する分散液を与えることができることは、セルロースナノファイバーの増粘剤等の用途として利用する際に有利である。例えば、少量のセルロースナノファイバーの添加により、粘性を付与することが可能となるため、化粧品や食品等の従来の性能を損なうことなく、粘度のみ増加させるなどの利点がある。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
本発明のセルロースナノファイバー分散液は、濃度１％（ｗ／ｖ）におけるＢ型粘度（６０ｒｐｍ、２０℃）が70000ｍＰａ・ｓ以上であり、従来のセルロースナノファイバーの濃度１％（ｗ／ｖ）におけるＢ型粘度（６０ｒｐｍ、２０℃）が数百～４０００ｍＰａ・ｓ程度であるのに対して高粘度である。
【００１１】
本発明のセルロースナノファイバー分散液は、セルロース系原料を酸化する際に、Ｎ－オキシル化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物又はそれらの混合物の存在下で、酸化剤を逐次添加して行うことで得られるセルロースナノファイバーを溶媒に分散させることで製造することができる。
【００１２】
本発明によるセルロースナノファイバー分散液が同濃度で従来のセルロースナノファイバー分散液よりも高粘度となることの理由について以下のように推察される。本発明のセルロースナノファイバー分散液に含まれているセルロースナノファイバーが、酸化剤の逐次添加によりセルロース原料を酸化した酸化セルロースを解繊することで、以下のようなセルロースの低分子化が生じていないことが大きな要因であると推測される。
【００１３】
従来のセルロースナノファイバーの製造においては、酸化剤（例えば、次亜塩素酸ナトリウム水溶液）は強アルカリ性のため、Ｎ－オキシル化合物（例えば、ＴＥＭＰＯ）、並びに臭化物またはヨウ化物（例えば、臭化ナトリウム）を含むセルロース原料の酸化反応用の反応系に酸化剤を一括添加すると、反応系のｐＨが酸化反応にとって好ましいｐＨの範囲よりも高くなり、酸化剤添加直後は酸化反応があまり進行しないと考えられる。一方で、例えば次亜塩素酸イオンやヒドロキシルラジカル等に起因するセルロースの低分子化等の副反応は起こりやすい環境にあると考えられる。このため、従来の酸化剤を一括で添加する方法では、反応系内で副反応によりセルロースの低分子化が起き、セルロースナノファイバーの濃度１％（ｗ／ｖ）におけるＢ型粘度（６０ｒｐｍ、２０℃）が数百～４０００ｍＰａ・ｓ程度になると考えられる。
【００１４】
（１）Ｎ－オキシル化合物
Ｎ－オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物である。本発明で用いるＮ－オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの

化合物も使用できる。例えば、本発明で使用されるＮ－オキシル化合物としては、下記一般式（式１）で示される化合物が挙げられる。

【００１５】

【化１】



式１

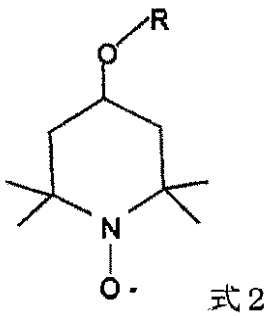
【００１６】

（式１中、Ｒ１～Ｒ４は同一又は異なる炭素数１～４程度のアルキル基を示す。）

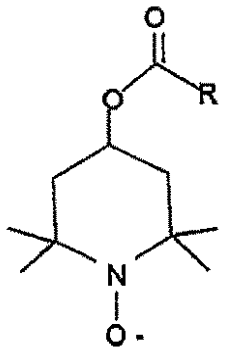
式１で表される物質のうち、２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジン－オキシラジカル（以下、ＴＥＭＰＯと称する）が好ましい。また、下記一般式２～４のいずれかで表されるＮ－オキシル化合物、すなわち、４－ヒドロキシＴＥＭＰＯの水酸基をアルコールでエーテル化、またはカルボン酸若しくはスルホン酸でエステル化し、適度な疎水性を付与した４－ヒドロキシＴＥＭＰＯ誘導体、もしくは４－アミノＴＥＭＰＯのアミノ基をアセチル化し、適度な疎水性を付与した４－アセトアミドＴＥＭＰＯは安価であり、かつ均一な酸化セルロースを得ることができるため、とりわけ好ましい。

【００１７】

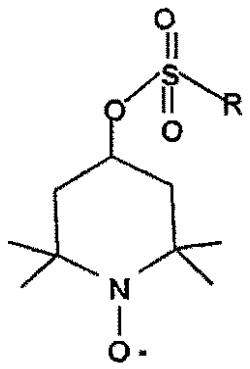
【化２】



式２



式３



式４

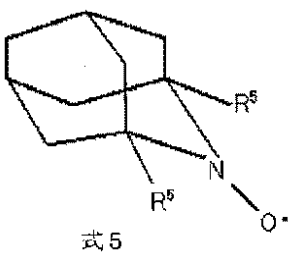
【００１８】

（式２～４中、Ｒは炭素数４以下の直鎖又は分岐状炭素鎖である。）

さらに、下記一般式５で表されるＮ－オキシル化合物、すなわち、アザアダマンタン型ニトロキシラジカルは、短時間で効率よくパルプを酸化でき、また、セルロース鎖の切断も起こりにくいため、好ましい。

【００１９】

【化３】



式５

【００２０】

（式５中、Ｒ５及びＲ６は、同一又は異なる水素又はＣ１～Ｃ６の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基を示す。）

Ｎ－オキシル化合物の使用量は、セルロース系原料を酸化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾１ｇのセルロース系原料に対して、0.01～10mmol、好ましくは0.01～1mmol、さらに好ましくは0.05～0.5mmol程度である。

【００２１】
（２）臭化物またはヨウ化物
臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾１ｇのセルロース系原料に対して、0.1～100mmol、好ましくは0.1～10mmol、さらに好ましくは0.5～5mmol程度である。
【００２２】
（３）酸化剤
本発明のセルロース系原料の酸化方法は、Ｎ－オキシル化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物又はそれらの混合物の存在下で、酸化剤を逐次添加して行うことで少ないＮ-オキシル化合物の使用量で、効率的に酸化セルロースを製造することができる。
【００２３】
酸化剤の逐次添加の方法としては、送液ポンプ等の一般的な装置を用いればよく、添加速度は酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gの漂白済み木材パルプに対して、0.01～50mmol/分、好ましくは0.05～10 mmol/分、さらに好ましくは0.1～5mmol/分程度である。この範囲よりも添加速度が遅い場合、所定の添加量を添加するのに時間がかかりすぎるために好ましくなく、またこの範囲よりも添加速度が速い場合、酸化剤を逐次添加することの効果が発揮されないため好ましくない。また、この時反応前に添加する酸化剤の１０％程度を添加してもよい。
【００２４】
酸化剤としては、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸や過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物など、目的の酸化反応を推進し得る酸化剤であれば、いずれの酸化剤も使用できる。酸化セルロースの生産コストの観点から、使用する酸化剤として現在工業プロセスにおいて最も汎用されている安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好適である。酸化剤の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gの漂白済み木材パルプに対して、0.5～500mmol、好ましくは0.5～50mmol、さらに好ましくは2.5～25mmol程度である。
【００２５】
本発明の方法は温和な条件であっても酸化反応を円滑に進行させることができるという特色がある。そのため、反応温度は15～30℃程度の室温であってもセルロース系原料を効率良く酸化できる。なお、反応の進行に伴ってセルロースにカルボキシル基が生成し、反応液のｐＨ低下が認められる。そのため、酸化反応を効率良く進行させるためには、反応液のｐＨを9～12、好ましくは10～11程度に維持することが望ましい。
【００２６】
（５）酸化反応条件
本発明の方法は温和な条件であっても酸化反応を円滑に進行させることができるという特色がある。そのため、反応温度は15～30℃程度の室温であってもセルロース系原料を効率良く酸化できる。なお、反応の進行に伴ってセルロースにカルボキシル基が生成し、反応液のｐＨ低下が認められる。そのため、酸化反応を効率良く進行させるためには、反応液のｐＨを9～12、好ましくは10～11程度に維持することが望ましい。反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいこと等から、水が好ましい。酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば、０．５～６時間、好ましくは１～５時間、さらに好ましくは２～４時間程度である。
【００２７】

（６）セルロース原料

本発明において、セルロース原料としては、晒又は未晒木材パルプ、晒又は未晒非木材パルプ、精製リンター、ジュート、マニラ麻、ケナフ等の草本由来のパルプ、酢酸菌等の微生物によって生産されるセルロース等の天然セルロースや、セルロースを銅アンモニア溶液、モルホリン誘導体等、何らかの溶媒に溶解し、改めて紡糸された再生セルロース、及び上記セルロース系素材の加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル処理等によって解重合処理した微細セルロース又は機械的に処理した微細セルロースが例示される。

【００２８】

（７）酸化セルロース

酸化セルロースのカルボキシル基量は特に限定されるものではないが、0.5mmol/g以上となるように条件を設定することが好ましい。より好ましくはカルボキシル基量が1.0mmol/g～3.0mmol/g、さらに好ましくは1.4mmol/g～2.8mmol/g、特に好ましくは1.5mmol/ｇ～2.5mmol/g、である。カルボキシル基量を上記範囲に調整することで酸化セルロースとしての機能を発揮できるとともに、優れたセルロースナノファイバーの原料となる。カルボキシル基量は、酸化反応時間の調整、酸化反応温度の調整、酸化反応時のｐＨの調整、Ｎ－オキシル化合物や臭化物、ヨウ化物、酸化剤の添加量の調整などを行なうことにより調整できる。

【００２９】

なお、酸化パルプのカルボキシル基量は、以下の手順で測定することができる：

酸化パルプの０．５質量％スラリーを６０ｍｌ調製し、０．１Ｍ塩酸水溶液を加えてｐＨ２．５とした後、０．０５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨが１１になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩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、下式：

カルボキシル基量〔ｍｍｏｌ／ｇ酸化パルプ〕＝ ａ〔ｍｌ〕× ０．０５／酸化パルプ質量〔ｇ〕

を用いて算出する。

【００３０】

（８）セルロースナノファイバー

Ｎ－オキシル化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で、酸化剤を逐次添加し、水中にてセルロース系原料を処理して得られた酸化セルロースを解繊することでセルロースナノファイバーを得ることができる。

【００３１】

セルロースナノファイバーとは、セルロース繊維を、幅２～１５ｎｍ、長さ７００～２０００ｎｍ程度のセルロースのシングルミクロフィブリルであるセルロースナノファイバーへと加工された繊維である。

【００３２】

酸化パルプの解繊時には、酸化パルプを媒体に分散又は懸濁したものを用い、ここに、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などの装置を用いて強力なせん断力を印加することが好ましい。特に、セルロースナノファイバーを効率よく得るには、前記分散液に５０ＭＰａ以上の圧力を印加し、かつ強力なせん断力を印加できる湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。前記圧力は、より好ましくは１００ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは１４０ＭＰａ以上である。この処理により、酸化パルプが解繊してセルロースナノファイバーが形成され、かつセルロースナノファイバーが媒体中に分散する。媒体としては、取扱い容易性から、水を用いることが好ましい。

【実施例】

【００３３】

次に実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。

【００３４】
［実施例１］
針葉樹由来の漂白済み未叩解パルプ（日本製紙社製）５ｇ（絶乾）をTEMPO（東京化成社製）20mg(0.125mmol)と臭化ナトリウム（和光純薬社製）356mg(3.75 mmol)を溶解した水溶液500mlに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液（和光純薬社製）22.5mmolを添加速度0.45mmol/（分・g）で添加を開始し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHは低下するが、３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、ｐＨ10に調整した。水酸化ナトリウムの添加が終了するまで反応した後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで酸化処理したパルプを得た。
【００３５】
［比較例１］
針葉樹由来の漂白済み未叩解パルプ（日本製紙社製）５ｇ（絶乾）をTEMPO（東京化成社製）94mg(0.5mmol)と臭化ナトリウム（和光純薬社製）756mg(7.35 mmol)を溶解した水溶液500mlに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液（和光純薬社製）22.5mmolを一括添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHは低下するが、3N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。水酸化ナトリウムの添加が終了するまで反応した後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで酸化処理したパルプを得た。
【００３６】
＜セルロースナノファイバー分散液の調製＞
得られたパルプを水に分散させ、パルプ固形分1%のパルプスラリーを調製した。パルプスラリーを超高圧ホモジナイザーにかけ、140MPaで2パス処理を行い、セルロースナノファイバー分散液を調製した。調製したセルロースナノファイバー分散液を、ＴＶ－１０型粘度計（東機産業社）を用いてB型粘度を、２０℃、６０rpmの条件で測定した。
【００３７】
＜透明度＞
０．１％（ｗ／ｖ）のセルロースナノファイバー分散液の透明度（６６０ｎｍ光の透過率）を、ＵＶ－ＶＩＳ分光光度計 ＵＶ－２６５ＦＳ（島津製作所社製）を用いて測定した。透明度は実施例１及び比較例１のどちらのパルプを用いて調製したセルロースナノファイバー分散液でも９９%以上であった。
【００３８】
＜繊維長＞
セルロースナノファイバー水分散液にさらに水を加えて、セルロースナノファイバーの濃度が０．００１質量％となるようにした希釈分散液を調製した。この希釈分散液をマイカ製試料台に薄く延ばし、５０℃で加熱乾燥させて観察用試料を作成し、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）にて観察した形状像より繊維長を計測した。100本の繊維を計測し、平均した長さを平均繊維長とした。
【００３９】
【表１】

	B型粘度 mPa･s
実施例1	10949
比較例1	4111

【００４０】

実施例１で調製した酸化処理したパルプのカルボキシル基量は1.77 mmol/gだった。比較例１で調製した酸化パルプのカルボキシル基量も1.52 mmol/gであることから、本発明によって、濃度１％で7000 mPa・sを超えるセルロースナノファイバー分散液を得られることが明らかになった。

【００４１】

【表２】

	平均繊維径 nm
実施例1	700
比較例1	660

【００４２】

更に調製したセルロースナノファイバーの繊維長を調べてみると、実施例１と比較例１に大きな差が無いことが分かった。従って、本発明のセルロースナノファイバーは従来と異なるものであることが明らかになった。