

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6523453号  
(P6523453)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl.

C08B 15/04 (2006.01)

F 1

C08B 15/04

請求項の数 20 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2017-525659 (P2017-525659)  
 (86) (22) 出願日 平成27年7月27日 (2015.7.27)  
 (65) 公表番号 特表2017-529447 (P2017-529447A)  
 (43) 公表日 平成29年10月5日 (2017.10.5)  
 (86) 國際出願番号 PCT/CA2015/050707  
 (87) 國際公開番号 WO2016/015148  
 (87) 國際公開日 平成28年2月4日 (2016.2.4)  
 審査請求日 平成30年5月2日 (2018.5.2)  
 (31) 優先権主張番号 62/029,761  
 (32) 優先日 平成26年7月28日 (2014.7.28)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 517029808  
 アノメラ・インコーポレイテッド  
 カナダ・ケベック・H4C・2C7・モン  
 トリオール・リュ・サンータンプロワーズ  
 ・4710・#318ア  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100133400  
 弁理士 阿部 達彦  
 (72) 発明者 マーク・ピー・アンドリューズ  
 カナダ・ケベック・H3Y・2R3・ウェ  
 ストマウント・アヴニュ・ヴィクトリア・  
 505

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】官能化ナノ結晶セルロースの製造方法及びそれにより製造される官能化ナノ結晶セルロース

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) セルロースを準備する工程、  
 (b) 前記セルロースを過酸化物と混合し、それによって反応混合物を製造する工程、並  
 びに  
 (c) 前記反応混合物を加熱する工程、及び／または  
 (c') 前記反応混合物をUV照射に曝露する工程、  
 を含む、官能化ナノ結晶セルロースの製造方法であって、  
 工程(c)及び／または(c')の結果、カルボキシル化ナノ結晶セルロースが前記官能  
 化ナノ結晶セルロースとして製造される、製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記過酸化物が過酸化水素、有機過酸化物、またはこれらの混合物である、請求項1に  
 記載の方法。

## 【請求項 3】

前記過酸化物が過酸化水素水溶液である、請求項1または2に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記過酸化物が約10～約40%の濃度で前記反応混合物中に存在する、請求項1～3  
 のいづれか1項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記反応混合物が工程(c)において還流以下の温度及び還流を含む温度で加熱される

20

、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記反応混合物が、工程 (c') において約 200 ~ 約 350 nm の範囲の UV 照射に曝露される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記反応混合物が、工程 (c') において約 260 ~ 約 280 nm の範囲の UV 照射に曝露される、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記反応混合物が工程 (c') の最中に 15 ~ 30 の範囲の温度である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

**【請求項 9】**

工程 (c) が行われ工程 (c') が行われないか、  
 工程 (c') が行われ工程 (c) が行われないか、  
 工程 (c) と工程 (c') が連続的に行われるか、  
 工程 (c) と工程 (c') の少なくとも一部が同時に行われるか、  
 工程 (c) と工程 (c') の全てが同時に行われる、  
 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記官能化ナノ結晶セルロースの塩を形成する工程 (d) を更に含み、その結果更に官能化されたナノ結晶セルロースとしてナノ結晶セルロースカルボン酸塩が製造される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

**【請求項 11】**

(e') 前記ナノ結晶セルロースカルボン酸塩の水性懸濁液を準備することと、  
 (e'') 前記懸濁液を水溶性のカチオン性高分子電解質と混合して反応混合物を形成することと、  
 (e''') 前記反応混合物を超音波処理することによって、更に官能化されたナノ結晶セルロースとしての、正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩の水性懸濁液を製造することと、  
 により、前記ナノ結晶カルボン酸塩セルロースの表面に正電荷を付与する工程 (e) を更に含む、請求項 10 に記載の方法。

30

**【請求項 12】**

前記官能化ナノ結晶セルロースを噴霧乾燥する工程 (g) を更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 13】**

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法によって製造される、官能化ナノ結晶セルロースであって、カルボキシル化ナノ結晶セルロースまたはナノ結晶セルロースカルボン酸塩であり、前記官能化ナノ結晶セルロースが、ナノ結晶の形態である、官能化ナノ結晶セルロース。

**【請求項 14】**

カルボキシル化ナノ結晶セルロースである、請求項 13 に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

40

**【請求項 15】**

ナノ結晶セルロースカルボン酸塩である、請求項 13 に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

**【請求項 16】**

ナノ結晶セルロースカルボン酸ナトリウムである、請求項 15 に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

**【請求項 17】**

負の表面電荷を有する、請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

50

**【請求項 18】**

正の表面電荷を有する、請求項1\_3 ~ 1\_6 のいずれか 1 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

**【請求項 19】**

前記ナノ結晶が、約 2 nm ~ 約 20 nm の幅であり、約 80 nm ~ 約 250 nm の長さのものである、請求項1\_3 ~ 1\_8 のいずれか 1 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

**【請求項 20】**

球状粒子の形態である、請求項1\_3 ~ 1\_9 のいずれか 1 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【技術分野】****【0001】**

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第 119 条 (e) に基づき、2014 年 7 月 28 日に出願された米国仮特許出願番号第 62/029,761 の利益を主張する。上述の全ての文献はその全体が参考により本明細書に包含される。

本発明は、官能化ナノ結晶セルロースの製造方法及びこの方法により製造される官能化ナノ結晶セルロースに関する。より詳しくは、本発明は未処理のバイオマス由来の官能化ナノ結晶セルロースの製造方法に関する。

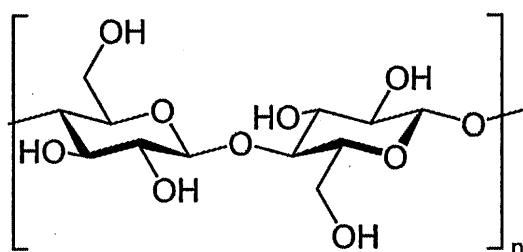
**【背景技術】**

20

**【0002】**

セルロースは、生物圏で天然に生成する多糖である、親水性の半結晶性有機ポリマーである。これは植物、多くの藻類、及び卵菌類と呼ばれる真菌様微生物の、細胞壁の構造材料である。工業的には、セルロースは主に木材パルプ及び綿から得られる。セルロースは、天然には連結された長い直鎖のポリ (-1,4- グルコピラノース) 単位で構成されている。これらの鎖は、分子内 - 及び分子間の強固な水素結合によって、高い結晶性の 1.5 ~ 3.5 nm 幅のナノフィブリルを構築する。これらの結晶性領域の間には、不規則な (アモルファス) セルロースの領域が存在し得る。ナノフィブリルは、より大きなマクロフィブリルを構築する。セルロースポリマー鎖間の大きな水素結合のため、セルロースは水に非常に溶解しにくい。

30

**【0003】****【化 1】**

40

セルロース

**【0004】**

セルロースは、医薬錠剤中の不活性賦形剤として、並びに化粧品や加工食品中の増粘剤及び安定剤として使用される、粉末形態の微結晶セルロースへと変換することができる。

**【0005】**

セルロースのナノフィブリル状の領域は、一般的にナノセルロースと呼ばれている。特定の条件下では、これらの領域は強い化学的な酸、強い機械的な力、または特定の酵素に

50

よって、互いに分離することができる。アモルファス領域の化学結合を切断することによって、セルロースをセルロースナノ結晶（セルロースウィスカー、ナノ結晶セルロース（NCC）、または結晶ナノセルロース（CNC）とも呼ばれる）へと変換することができる。

#### 【0006】

NCCは、典型的には木材パルプの構成成分の加水分解によって製造され、この中でパルプ中のセルロースのアモルファス領域が分解されてナノ結晶を遊離させる。特に、NCCは濃硫酸を用いた酸加水分解によって作られる。濃硫酸を用いた手法では、NCC表面が硫酸（-O-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>）基でエステル化される。一定条件の下での硫酸法では、セルロースが単一の原料由来である場合には、かなり均一なサイズの微結晶を得ることができる。塩酸、臭化水素酸、及び酢酸・硝酸混合物でも、表面にエステル官能基が付加することなしに、セルロースを加水分解してNCCを得ることができる。過硫酸アンモニウムなどの無機過硫酸塩では、高温を用いた場合、植物バイオマスから一工程でナノ結晶セルロースを製造することができる。このように製造されるNCCは、カルボン酸（-COOH）基（グルコピラノース環のC6位に位置するようである）を用いて様々な量修飾される。

10

#### 【0007】

NCCを製造するための硫酸加水分解法は、工業プロセスへと規模拡大がなされてきた。しかし、この方法は複数の欠点を有している：これは腐食性の硫酸を使用するため、装置の大がかりな資本投資と稼働費用を必要とすることから、コストがかかる；これは酸性物質の取り扱い、廃棄物の処分及び処理のために高レベルの安全性を必要とする；これは、リグニン、ペクチン、及びヘミロース形態の非セルロース成分を取り除くための、アルカリ及び／または漂白剤でのセルロース源の前処理を必要とする。更に、工業的な硫酸法ではNCCに硫酸エステル基が付与されるが、これらは容易には化学修飾されない。

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】WO00/15720

#### 【非特許文献】

#### 【0009】

【非特許文献1】Nishikata et al., Cosmetics and Toiletries, 112, 39-55, 1997

30

【非特許文献2】G. Baranowski and A. Krishnaswamy, An Introduction to Light Interaction with Human Skin, Revista de Informatica Teorica e Aplicada (RITA) XI, no. 1, 2004, 33-60

【非特許文献3】Grayら(M. Hasani, E. Cranston, G. Westman and D. Gray, Soft Matter, 2008, 4, 2238-2244)

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

40

#### 【0010】

NCC表面を化学修飾することが非常に望まれる。これによって、実際にNCCを有機溶媒により懸濁させ易くすることができ、あるいは、医薬化合物、染料分子、ポリマー複合材料を製造するためのモノマー分子、柔軟性のあるプラスチックフィルム、及び、NCCを添加することで特性を変化させ得る物質の他の組成物と組み合わせるために、これをより化学的に活性にすることができる。これまで、これらの目的のためにNCCを修飾するためのほとんどの手順は、乳化剤及びグルコピラノースヒドロキシル部位での不均一系化学反応の使用に頼っていた。グルコピラノース環のC6位は、ヘキソース環構造の化学結合の切断(分解)なしで化学的官能化に対する選択的反応性を示すことから、いくつかの場合においては、グルコピラノース環のC6位が標的とされる。

50

**【0011】**

化学的修飾のための化学的に多用途な官能基は、カルボン酸基である。従来方法では、カルボン酸基は TEMPO 酸化と呼ばれる方法によってまたは過ヨウ素酸塩酸化によって導入される。過ヨウ素酸塩酸化によってヘキソース環構造は切断される。C 6 位にカルボン酸を導入するためのこれらの方法は、化学的処理のコスト及び複雑さのため、工業的スケールに拡大することができない。

**【0012】**

別の主題に目を向けてみると、過酸化水素などの酸化剤は木材パルプを漂白するために一般的に使用されている。漂白は、パルプの色を白色に変えるための化学的工程である。過酸化水素は紫外線の吸収によってヒドロキシラジカルへと分解することができ、このヒドロキシラジカルが今度は複数の有機化合物を酸化する。この方法では、漂白剤としての過酸化水素の作用は、紫外光の利用によって変わり得る。過硫酸（カロー酸）は、過酸化水素と硫酸との反応によって合成される漂白酸化剤である。アセトンとカロー酸との反応により生成するジメチルジオキシランは漂白剤として作用する。過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩も、金属イオン触媒と組み合わされてパルプの漂白のために使用される場合がある。これらの漂白系は興味深いものの、既存のエネルギー回収システムとの不適合性、安全への懸念、及び環境への影響が、幅広い工業的な使用の妨げとなっている。

10

**【0013】**

また別の主題に目を向けてみると、リグニンは、漂白（白色）紙が製造され得る前にパルプから除去される物質である。リグニンは、植物の二次細胞壁の不可欠な部分である。これは、芳香族アルコールの複合ポリマーである。過酸化水素単独では、残留リグニンに対してわずかな反応性しか示さない。1980年代から、脱リグニン化のために、過酸化水素と二原子酸素との組み合わせが使用されてきた。通常、過酸化水素は、その酸素との相互作用を高めるために、アルカリ、酸で前処理したジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、または、シアニド、ポリオキソメタレート、もしくは金属カチオンとの組み合わせで活性化される。過酸化物段階前のペルオキシギ酸を用いたパルプの前処理は、脱リグニン化を促進するようである。過酢酸も脱リグニン化に利用してきた。これは、硫酸触媒の存在下、酢酸を過酸化水素と混合することによって得られる。

20

**【0014】**

また別の主題に関し、特定のカチオン性高分子電解質をセルロース表面と結合させるとセルロース表面に正の電荷を付与できることが知られている。例えば、US特許第6,238,521は、製紙工程におけるウェットエンド添加剤としてポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDDA、ポリクオタニウム-6とも呼ばれる）を使用できることを教示している。また、Randallらは、US特許第8,541,352において、髪及び生地などの材料に対して望ましい表面特性を付与するためにカチオン性ポリマーを使用できることを教示している。

30

**【0015】**

別の主題に関し、健康的な肌の外観（すなわち健康的な艶及び自然な色）に似せるまたはこれを複製する自然な光沢をもたらす自然な外見を使用者に与える、化粧品ファンデーションが必要とされている。しかしながら、肌の欠点を隠し、均一な肌の色調を作り、きれいで透明な肌の健康的で鮮やかな艶を得ることを同時に進行化粧品ファンデーションを得ることは困難である。これらの望ましい特性を同時に満足させることは難しい。肌の光学特性を理解するために多くの研究が費やされてきた。これらの研究では、光の吸収、散乱、透過、反射、及び空間的なエネルギー分布などの肌の光学特性に焦点が当てられてきた（Nishikata et al., Cosmetics and Toiletries, 112, 39-55, 1997; G. Baranowski and A. Krishnaswamy, An Introduction to Light Interaction with Human Skin, Revista de Informatica Teorica e Aplicada (RITA) XI, no. 1, 2004, 33-60）。質感を高めるために球状の粒子が用いられる場合もある。WO 00

40

50

/ 1 5 7 2 0 には、高い光散乱性を示す球状の  $\text{SiO}_2$  粒子を含む顔料混合物が開示されている。幾らかの粒子は  $\text{TiO}_2$  で覆われており、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  で覆われているものもある。先行技術から、これらのフィラーは比較的良好な肌質感を有することが知られている。しかしながら、これらは肌の上で白い不自然な見かけとなる欠点を有している。これは1つには、球上の表面粒子の存在が、光の散乱を増加させるか、光を弱める（吸収する）ことによるものである。これらの球状粒子がガラスで作られることも欠点である。そのため、自然で健康的な艶と、自然な肌の光沢に似せる光沢性及び透光性の錯視とを付与しつつも、均一な表面形態（皺及び線が減少した見た目）を有する肌の外観を与えるための、拡散剤、反射剤、及び屈折剤として機能する球状粒子が望まれている。これらの特性を示し、天然資源または再生可能資源由来、好ましくはセルロース誘導体またはセルロースバイオマス由来でもある、球状粒子を得ることも望まれている。

#### 【 0 0 1 6 】

最後の主題に関し、留意すべきことには、従来の方法では、正の表面電荷はアルキルアンモニウム塩の共有結合によって硫酸化ナノ結晶セルロースに付与される場合がある。例えば、Grayら（M. Hasani, E. Cranston, G. Westman and D. Gray, Soft Matter, 2008, 4, 2238 - 2244）は、エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドの共有結合によるナノ結晶セルロースへの正の表面電荷付与方法について述べている。この反応は、ナノ結晶セルロースの結晶構造を変化させる塩基性条件（高いpH）を必要とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 1 7 】

- 本発明によれば、次の事項が提供される。
1. (a) セルロースを準備する工程、
  - (b) 前記セルロースを過酸化物と混合し、それによって反応混合物を製造する工程、並びに
    - (c) 前記反応混合物を加熱する工程、及び／または
    - (c') 前記反応混合物をUV照射に曝露する工程、  
を含む、官能化ナノ結晶セルロースの製造方法であって、  
工程(c)及び／または(c')の結果、カルボキシル化ナノ結晶セルロースが前記官能化ナノ結晶セルロースとして製造される、製造方法。
  2. 前記過酸化物が過酸化水素、有機過酸化物、またはこれらの混合物である、第1項に記載の方法。
  3. 前記過酸化物が過酸化水素水溶液である、第2項に記載の方法。
  4. 前記過酸化物が約10～約40%の濃度で前記反応混合物中に存在する、第1項～第3項のいずれか1項に記載の方法。
  5. 前記過酸化物が約10～約30%の濃度で前記反応混合物中に存在する、第4項に記載の方法。
  6. 前記過酸化物が約20～約30%の濃度で前記反応混合物中に存在する、第5項に記載の方法。
  7. 前記反応混合物が工程(c)において還流以下の温度及び還流を含む温度で加熱される、第1項～第6項のいずれか1項に記載の方法。
  8. 工程(c)における前記温度が約50℃から還流までの間である、第7項に記載の方法。
  9. 工程(c)における前記温度が約100℃から還流までの間である、第8項に記載の方法。
  10. 工程(c)における前記温度が還流である、第9項に記載の方法。
  11. 前記反応混合物が、工程(c')において約200～約350nmの範囲のUV照射に曝露される、第1項～第10項のいずれか1項に記載の方法。
  12. 前記反応混合物が、工程(c')において約260～約280nmの範囲のUV照射に曝露される、第11項に記載の方法。

10

20

30

40

50

13. 前記反応混合物が工程 (c') の最中に 15 ~ 30 の範囲の温度である、第 1 項 ~ 第 12 項のいずれか 1 項に記載の方法。

14. 前記反応混合物が工程 (c') の最中に約 20 ~ 約 25 の範囲の温度である、第 13 項に記載の方法。

15. 工程 (c) が行われ工程 (c') が行われない、第 1 項 ~ 第 14 項のいずれか 1 項に記載の方法。

16. 工程 (c') が行われ工程 (c) が行われない、第 1 項 ~ 第 14 項のいずれか 1 項に記載の方法。

17. 工程 (c) と工程 (c') が連続的に行われる、第 1 項 ~ 第 14 項のいずれか 1 項に記載の方法。 10

18. 工程 (c) と工程 (c') の少なくとも一部が同時に行われる、第 1 項 ~ 第 12 項のいずれか 1 項に記載の方法。

19. 工程 (c) と工程 (c') の全てが同時に行われる、第 1 項 ~ 第 12 項のいずれか 1 項に記載の方法。

20. 前記官能化ナノ結晶セルロースの塩を形成する工程 (d) を更に含み、その結果更に官能化されたナノ結晶セルロースとしてナノ結晶セルロースカルボン酸塩が製造される、第 1 項 ~ 第 19 項のいずれか 1 項に記載の方法。

21. (e') 前記ナノ結晶セルロースカルボン酸塩の水性懸濁液を準備することと、(e'') 前記懸濁液を水溶性のカチオン性高分子電解質と混合して反応混合物を形成することと、 20

(e''') 前記反応混合物を超音波処理することによって、更に官能化されたナノ結晶セルロースとしての、正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩の水性懸濁液を製造することと、

により、前記ナノ結晶カルボン酸塩セルロースの表面に正電荷を付与する工程 (e) を更に含む、第 20 項に記載の方法。

22. 前記官能化ナノ結晶セルロースを単離する工程 (f) を更に含む、第 1 項 ~ 第 21 項のいずれか 1 項に記載の方法。

23. 前記単離が遠心分離によって行われる、第 22 項に記載の方法。

24. 前記単離が膜分離によって行われる、第 22 項に記載の方法。

25. 前記官能化ナノ結晶セルロースを噴霧乾燥する工程 (g) を更に含む、第 1 項 ~ 第 24 項のいずれか 1 項に記載の方法。 30

26. 未反応の過酸化物をリサイクルする工程 (h) を更に含む、第 1 項 ~ 第 25 項のいずれか 1 項に記載の方法。

27. 第 1 項 ~ 第 26 項のいずれか 1 項に記載の方法によって製造される、官能化ナノ結晶セルロース。

28. カルボキシル化ナノ結晶セルロースである、第 27 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

29. ナノ結晶セルロースカルボン酸塩である、第 27 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

30. ナノ結晶セルロースカルボン酸ナトリウムである、第 30 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。 40

31. 負の表面電荷を有する、第 27 項 ~ 第 30 項のいずれか 1 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

32. 正の表面電荷を有する、第 27 項 ~ 第 30 項のいずれか 1 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

33. 幅が約 2 nm ~ 約 20 nm であり長さが約 80 nm ~ 約 250 nm であるセルロースナノ結晶を含む、第 27 項 ~ 第 32 項のいずれか 1 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

34. 前記セルロースナノ結晶が、幅約 5 nm ~ 約 10 nm であり長さ約 100 nm ~ 約 150 nm である、第 33 項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。 50

35. 乾燥粉末形態である、第27項～第34項のいずれか1項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

36. 球状粒子の形態である、第35項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

37. 前記官能化ナノ結晶セルロースが噴霧乾燥されたものである、第35項または第36項に記載の官能化ナノ結晶セルロース。

38. 第27項～第34項のいずれか1項に記載の官能化ナノ結晶セルロースの、湿度インジケーターとしての使用。

39. 第29項または第30項に記載の官能化ナノ結晶セルロースの、湿度インジケーターとしての使用。 10

40. 第27項～第33項のいずれか1項に記載の官能化ナノ結晶セルロースを含む湿度インジケーター。

41. 第29項または第30項に記載の官能化ナノ結晶セルロースを含む湿度インジケーター。

42. 第27項～第37項のいずれか1項に記載の官能化ナノ結晶セルロースの、化粧品の製造における使用。

43. 第35項～第37項のいずれか1項に記載の官能化ナノ結晶セルロースの、化粧品の製造における使用。

44. 前記官能化ナノ結晶セルロースが、正の表面電荷を有するカルボキシル化ナノ結晶セルロースまたはナノ結晶セルロースカルボン酸塩である、第43項に記載の使用。 20

45. 第27項～第37項のいずれか1項に記載の官能化ナノ結晶セルロースを含有する化粧品。

46. 第35項～第37項のいずれか1項に記載の官能化ナノ結晶セルロースを含有する化粧品。

47. 前記官能化ナノ結晶セルロースが、正の表面電荷を有するカルボキシル化ナノ結晶セルロースまたはナノ結晶セルロースカルボン酸塩である、第46項に記載の化粧品。

48. a. ナノ結晶セルロースの水性懸濁液を準備する工程と、

b. 前記懸濁液を水溶性のカチオン性高分子電解質と混合して反応混合物を形成する工程と、

c. 前記反応混合物を超音波処理することによって、正の表面電荷を有する前記ナノ結晶セルロースの水性懸濁液を得る工程と、 30

を含む、ナノ結晶セルロース表面への正電荷付与方法。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0018】

【図1】実施例1で製造したカルボキシル化NCCの透過型電子顕微鏡写真(TEM)である。

【図2】実施例1で製造したカルボキシル化NCCの粉末X線回折(XRD)パターンである。

【図3】実施例1で製造したカルボキシル化NCCのFTIRスペクトルである。

【図4】実施例2で製造したNCCカルボン酸ナトリウムの透過型電子顕微鏡写真(TEM)である。 40

【図5】実施例2で製造したNCCカルボン酸ナトリウムの粉末XRDパターンである。

【図6】実施例2で製造したナトリウム塩形態のNCCカルボン酸ナトリウムのFTIRスペクトルである。

【図7】実施例3で製造したNCCカルボン酸ナトリウムの透過型電子顕微鏡写真(TEM)である。

【図8】実施例3で製造したNCCカルボン酸ナトリウムの粉末XRDパターンである。

【図9】実施例3で製造したNCCカルボン酸ナトリウムのFTIRスペクトルである。

【図10】実施例7で製造した正の電荷が付与されたNCCの透過型電子顕微鏡写真(TEM)である。

【図11】実施例8で作製した、噴霧乾燥した(A)NCC及び(B)NCC+粒子の走 50

査型電子顕微鏡写真（S E M）である。

【図12】実施例8で作製した、噴霧乾燥した（A）NCC及び（B）NCC+粒子の反射スペクトル、並びに比較例としての窒化ホウ素の反射スペクトル（点線）である。

【図13】共に実施例8で作製され、共に水、酢酸エチル、またはS a l a c o s 2 2 2オイルに分散されたものである、（A）カルボキシル化NCC及び（B）NCC+の、60日後の噴霧乾燥粒子の光学顕微鏡写真である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0019】

以降詳細に本発明を検討するが、本発明では、官能化ナノ結晶セルロースの製造方法及びこの方法により製造される官能化ナノ結晶セルロースが提供される。

10

##### 【0020】

###### 官能化ナノ結晶セルロースの製造方法

本発明の第1の態様においては、官能化ナノ結晶セルロースの製造方法が提供される。この方法は、

(a) セルロースを準備する工程、

(b) 前記セルロースを過酸化物と混合し、それによって反応混合物を製造する工程、並びに

(c) 反応混合物を加熱する工程、及び／または

(c') 反応混合物をUV照射に曝露する工程、

を含む。

20

##### 【0021】

この方法は、驚くべきことに本発明者らによって見出されたように、セルロースからのナノ結晶セルロースの製造を成功させるために過酸化物を使用することができるという事実を利用したものである。

##### 【0022】

工程(a)で準備されるセルロースは、様々な原料のものであってもよい。バイオマスの適切な原料としては、例えばリグニンを除去するために幅広い処理が行われたセルロース系材料（例えば紙）、木材パルプ、微結晶セルロース、ミクロフィブリル化セルロースなどとすることができる。有利には、セルロース源としては、未処理の植物バイオマスとすることができ、これは木質チップ、おがくず、ボール紙、麻、アマ属（亜麻）、穀物の茎のわら、及び他の供給源とすることができます。セルロース源は粉末の形態であってもよい。

30

##### 【0023】

過酸化物は、過酸化水素（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）、有機過酸化物、またはこれらの混合物であってもよい。有機過酸化物は、いわゆるクラス5.2（危険物のためのIMO分類による）の有機過酸化物のうちの1つであってもよい。これらには、-O-O-結合を有する過酸化物が含まれ、1つ以上の水素原子が有機官能基によって置換された、過酸化水素の誘導体とみなされる場合がある。これらには、式R-OOR'の有機過酸化物が含まれ、式中、Rはアルキル、アルキロイル、アルキルオキシカルボニル、アリール、アリーロイル、またはアリールオキシカルボニルであり、R'はH、アルキル、アルキロイル、アルキルオキシカルボニル、アリール、アリーロイル、またはアリールオキシカルボニルであり、アルキル、アルキロイル、アルキルオキシカルボニル、アリール、アリーロイル、またはアリールオキシカルボニルは非置換であるか、置換されている。アルキルの非限定的な例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、及びt-ブチルが挙げられ、アルキロイルの非限定的な例としては、エチロイル、プロピロイル、及びブチロイルが挙げられ、アルキルオキシカルボニルの非限定的な例としては、エチルカーボネートやプロピルカーボネートやブチルカーボネートなどのカーボネートエステルが挙げられ、アリールの非限定的な例としては、フェニル、ベンジル、クロロベンジル、ナフチル、チエニル、インドリルが挙げられ、アリーロイルの非限定的な例としては、フェニロイル及びナフチロイルが挙げられ、アリールオキシカルボニルの非限定的な例としては、フェニルカーボネート及びナ

40

50

フチルカーボネートなどのカーボネートエステルが挙げられる。

**【0024】**

有機過酸化物の非限定的な例としては次のものが挙げられる。

- ・式  $R_1 - O - O - R_1$  のジアルキルペルオキシド ( $R_1$  は同じまたは異なるアルキル基を表す)
- ・式  $R_2 - O - O - R_2$  のジアリールペルオキシド ( $R_2$  は同じまたは異なるアリール基を表し、例えばジベンジルペルオキシドである)
- ・式  $R_3 - O - O - H$  のヒドロペルオキシド ( $R_3$  はアルキル基またはアリール基である)
- ・式  $R_3 - C(=O) - O - O - H$  のペルオキシカルボン酸 ( $R_3$  はアルキル基またはアリール基である) 10
- ・式  $R_4 - C(=O) - O - O - C(=O) - R_4$  のジアシルペルオキシド ( $R_4$  は同じまたは異なるアルキル基またはアリール基を表し、例えばジベンゾイルペルオキシドである)
- ・式  $R_4 - O - C(=O) - O - O - C(=O) - O - R_4$  のペルオキシジカーボネート ( $R_4$  は上で定義した通りであり、例えばジ-n-プロピルペルオキシジカーボネートである)
- ・式  $R_4 - O - O - C(=O) - R_4$  のペルオキシエステル ( $R_4$  は上で定義した通りである)
- ・式  $R_4 - O - O - C(=O) - O - R_4$  のアルキルペルオキシカーボネート ( $R_4$  は上で定義した通りである) 20

複数の実施形態では、有機過酸化物はジベンゾイルペルオキシドまたはペルオキシカルボン酸である。好ましくは、過酸化物は  $H_2O_2$  であるか、 $H_2O_2$  を含む。

**【0025】**

通常、反応混合物中の過酸化物は、10～40% の範囲、好ましくは20% の濃度とすることができる。当業者に周知なように、過酸化物を使用する際、特には高濃度で使用する際には、爆発を避けるように注意する必要がある。

**【0026】**

反応混合物は、典型的には水性溶媒、通常は水である溶媒も通常含有する。注目すべきは、この溶媒は、過酸化物がその中に入れられて市販されている溶媒であってもよい。

30

**【0027】**

複数の実施形態では、過酸化物は過酸化水素水溶液である。これらの実施形態では、反応混合物中の過酸化水素水溶液は水に10～40% の範囲の濃度、好ましくは30% の濃度とすることができます。

**【0028】**

熱またはUV照射によって系にエネルギーを供給する場合、過酸化物はセルロースを加水分解してカルボキシル (-COOH) 基を有するナノ結晶セルロースを与える。

**【0029】**

工程(c)で、反応混合物は室温より高く還流以下の温度または還流を含む温度で加熱される。ここで留意すべきは、温度が高いほど反応は加速する傾向にあるということである。複数の実施形態では、この温度は約50から還流の間である(後者はフラスコ中のセルロース材料の質量と過酸化水素の初期濃度に依存する)。好ましくは、この温度は約70から還流の間である。より好ましくは、この温度は還流である。

40

**【0030】**

工程(c')で、反応混合物は紫外線(UV)照射に曝露される。このUV照射は約200～約350nmの範囲であってもよく、好ましくは約260～約280nmの範囲である。より短波長を照射するほど結合切断の可能性が高くなる。照射量(強度と時間の積)が大きいほど結合切断の可能性が高くなる。

**【0031】**

UVへの曝露は、室温程度、またはそれよりわずかに低いもしくは高い温度で、例えば

50

15～30 の範囲の温度で、例えば約20～約25 の範囲で、行うことができる。しかし、UV 照射は高温で行うこともできる。つまり、工程(c)と(c')の一部または全体を同時に行うことができる。当然、工程(c)と(c')は連続して(任意の順序で)行うともできる。あるいは、工程(c)と(c')のうちの1つだけ行うともできる。

#### 【0032】

工程(c)及び(c')の際、反応混合物を攪拌すると、反応混合物が均一になりその結果反応しやすくなることから、反応混合物を攪拌することが好ましい。

#### 【0033】

工程(c)及び(c')は、典型的には約30分～約12時間継続される。これらは、  
10 例えれば約8時間継続することができる。工程(c)及び(c')の長さは、目標とする収率、使用するセルロース源、反応混合物の温度、及びUV 照射の強度に依存するであろう。例えば、UV 光の不存在下で過酸化物の加熱によりNCCを製造するためには、最大で8時間要する場合がある。混合物が室温でUV 光だけを照射される場合には、過酸化物からバイオマスをNCCへと変換するために12時間以上要する場合がある。

#### 【0034】

有利には、工程(c)及び(c')は、

- ・鉱酸(硫酸、塩酸、臭化水素酸、過硫酸、酢酸-硝酸混合物など)、
- ・上述のペルオキシカルボン酸以外の有機酸(酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸など)、
- ・無機過硫酸塩(過硫酸アンモニウムなど)、
- ・アルカリ、
- ・シアニド、
- ・ポリオキソメタレート、及び/または
- ・金属カチオン

の不存在下で行われる。

#### 【0035】

##### カルボキシル化ナノ結晶セルロース

上述の方法によって製造される官能化ナノ結晶セルロースは、表面にカルボキシル(-COOH)基を有しており、以降、これをカルボキシル化ナノ結晶セルロースまたは「酸形態」とも呼ぶ。これらの基は更なる化学修飾のための便利な足がかりであるため、このような官能化が有利である場合がある。また、更なる修飾が行われない場合、上述の方法によって製造されるカルボキシル化ナノ結晶セルロースは本質的に表面に硫酸基を有しておらず、これはむしろナノ結晶セルロースを製造するための他の方法によって導入される。

#### 【0036】

典型的には、上述の方法によって製造されるカルボキシル化ナノ結晶セルロースは、幅2～20nm長さ80～250nmの寸法を有する、例えば幅5～10nm長さ150～200nmの寸法を有する、セルロースナノ結晶からなる。

#### 【0037】

典型的には、カルボキシル化ナノ結晶セルロースは、水(これは反応溶媒として使用される)の中での析出物として得られる。これは、その後更に単離/精製、噴霧乾燥、または修飾されてもよい。全てのこれらの選択肢は以降に記載されている。

#### 【0038】

ある態様においては、本発明は、上述の方法によって製造される、及び上で記載した通りの、カルボキシル化ナノ結晶セルロースを提供する。

#### 【0039】

##### 任意選択的な追加の工程(d)-塩の形成

複数の実施態様においては、本発明の方法は、上で製造したカルボキシル化ナノ結晶セルロースの塩形成を行って更に官能化されたナノ結晶セルロールとしてナノ結晶セルロ-

10

20

30

40

50

スカルボン酸塩を製造する工程( d )を更に含む。

**【0040】**

そのような塩は、好ましくはアルカリ金属塩であり、生成する官能化NCCはナノ結晶セルロースアルカリ金属カルボン酸塩である。

**【0041】**

塩形成は、例えば官能化ナノ結晶セルロース中のカルボキシル基を適切な塩基と反応させることによって行うことができる。例えば、水酸化ナトリウムはカルボキシル化ナノ結晶セルロースのカルボキシル(-COOH)基の少なくとも一部をカルボン酸ナトリウム(-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)基へと変換する(以降、この具体的なNCCをナノ結晶セルロースカルボン酸ナトリウム塩という)。

10

**【0042】**

**ナノ結晶セルロースカルボン酸塩**

ナノ結晶セルロースカルボン酸塩、例えばナトリウム塩などのアルカリ金属塩は、典型的には水(これは反応溶媒として使用される)の中での懸濁物の形態で得られる。

**【0043】**

これらの塩は、通常負の表面電荷を有する。

**【0044】**

これらは通常、上で述べたものとほぼ同じ寸法を有するセルロースナノ結晶の形態である。

**【0045】**

これらのナノ結晶セルロースカルボン酸塩は、更に単離/精製、噴霧乾燥、または修飾されてもよい。全てのこれらの選択肢は以降に記載されている。

20

**【0046】**

ある態様においては、本発明は、上述の方法によって製造される、及び上で記載した通りの、ナノ結晶セルロースカルボン酸塩を提供する。

**【0047】**

**任意選択的な追加の工程( e ) - 表面への正電荷付与**

複数の実施形態では、本発明の方法は、上述のナノ結晶セルロースカルボン酸塩の表面に正電荷を付与する工程( e )を更に含む。これは、

( e' ) ナノ結晶セルロースカルボン酸塩の水性懸濁液を準備することと、

30

( e' ') 前記懸濁液を水溶性のカチオン性高分子電解質と混合して反応混合物を形成することと、

( e' '') 反応混合物を超音波処理することによって、更に官能化されたナノ結晶セルロースとしての、正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩の懸濁液を得ることと、

によって行うことができる。

**【0048】**

工程( e' )に関し、該当する場合には、準備する水性懸濁液は工程( d )で得たものであってもよいことに留意すべきである。つまり、工程( d )の生成物を直接工程( e' )で使用することができる。

40

**【0049】**

好適なカチオン性高分子電解質の例としては、これらに限定されるものではないが、例えばパーソナルケア製品産業で周知のポリクオタニウム種が挙げられる。ポリクオタニウムは、ポリクオタニウム-1、-2、-4、-5～-20、-22、-24、-27～-37、-39、-42、-44～-47として識別される。好ましいポリクオタニウムは、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド(PDDA、ポリクオタニウム-6とも呼ばれる)である。他のカチオン性ポリマーとしては、ポリ(エチレンイミン)、ポリ-L-リシン、ポリ(アミドアミン)類、及びポリ(アミノ-co-エステル)類が挙げられる。

**【0050】**

50

反応の進行は、下の実施例 7 で示されるように、ゼータ電位をモニタリングすることによって追跡することができる。

#### 【0051】

この方法は、水溶性のカチオン性高分子電解質と、アニオン性のカルボン酸塩表面基との間の強い静電結合を利用している。

#### 【0052】

この方法は、いくつかの用途に関しては、正の表面電荷を有するように表面電位を変化させることが望ましい場合があるため有用である。実際、いくつかの事例では、正電荷を有するナノ結晶セルロースを得ることが有益な場合がある。

#### 【0053】

この方法は、ナノ結晶セルロースの分散性を低下させることなしに水性懸濁液中で表面電荷を反転させることからも有用である。実際、ナノ結晶セルロースに関して、及び特にナノ結晶セルロースのカルボン酸アニオンに関して、個別ばらばらのナノ微結晶を分散させることができている。実際、そのような小スケールでの分散は、

a . 複合材料（ポリマー複合材料等）の機械特性は分散度に依存することが周知である、  
b . 個別ばらばらのナノ微結晶が得られれば、ナノ結晶をより効率的に被覆または修飾することができる、

c . 個別ばらばらのナノ微結晶と、ポリマーなどの他の成分との複合材料を含む固体フィルムは、光学的に透明な形態で製造することができ、透明なナノ複合材料の固体フィルム状態は、凝集したナノ微結晶セルロースからは得られない、

ことから望ましい。

#### 【0054】

##### 正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩

上述の方法によって、正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩の水性懸濁液が製造される。より詳しくは、正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩は、ナノ微結晶の表面に正の電荷が付与された個別ばらばらのセルロースナノ微結晶の形態である。出発物質のナノ結晶セルロースカルボン酸塩は負の表面電荷を有していたことから、これは表面電荷が反転したことを意味する。

#### 【0055】

正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩は、更に単離 / 精製、または噴霧乾燥されてもよい。これら両方の選択肢は以降に記載されている。

#### 【0056】

ある態様においては、本発明は、上述の方法によって製造される、及び上で記載した通りの、正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースカルボン酸塩を提供する。

#### 【0057】

##### 表面への正電荷の付与方法は限定されない

官能化ナノ結晶セルロースの表面へ正電荷を付与するための上述の方法は、上のセクションで記載されているナノ結晶セルロースカルボン酸塩には限定されない。他の種類のナノ結晶セルロース、特に負の電荷を有するものも、正の電荷へと変換することができる。他のナノ結晶セルロースの1つの例としては、硫酸化ナノ結晶セルロース、及びTEMPO酸化などの他の方法によって作製されるカルボキシル化ナノ結晶セルロースも挙げることができる。

#### 【0058】

そのような場合、ナノ結晶セルロースの表面への正電荷付与方法は、

- a . ナノ結晶セルロースの水性懸濁液を準備する工程と、
- b . 前記懸濁液を水溶性のカチオン性高分子電解質と混合して反応混合物を形成する工程と、
- c . 前記反応混合物を超音波処理することで正の表面電荷を有するナノ結晶セルロースの水性懸濁液を得る工程と、

を含む。

10

20

30

40

50

**【0059】**

任意選択的な追加の工程 (f) - 単離

典型的には、上述のように、官能化ナノ結晶セルロースは、析出物として得られるか、正または負のいずれかの表面電荷を有するカルボン酸塩の場合には固体粒子の液体懸濁物として得られる。

**【0060】**

全ての場合において、複数の実施形態では、方法は官能化ナノ結晶セルロースを単離する工程 (f) を更に含む。この単離は、例えば遠心分離または膜分離によって行うことができる。

**【0061】**

この工程は、官能化ナノ結晶セルロースを精製するという更なる利点を有する。 10

**【0062】**

工程 (f) は、工程 (c) 、(c') 、(d) 、及び (e) のうちの 1 つ以上の後、及び / またはこれらの工程のいずれかの合間に行うことができる。実際、最終生成物を精製するために、及び / または、本明細書に記載の任意選択的な工程のうちの 1 つで使用する合間に生成物を精製するために、工程 (f) を行うことが望ましい場合がある。したがって、工程 (f) は本発明の方法の様々な段階で複数回行われてもよい。

**【0063】**

任意選択的な追加の工程 (g) - 噴霧乾燥

他の実施形態では、方法は官能化ナノ結晶セルロースを噴霧乾燥する工程 (g) を更に含む。 20

**【0064】**

工程 (g) は、工程 (c) 、(c') 、(d) 、(e) または (f) の後、またはこれらの工程のいずれかの合間に行うことができる。好ましくは、これはこれらの工程の合間ではなく、これらの工程のうちの 1 つの後に行われる。実際、以下で述べられるように、噴霧乾燥によって望ましい特性の固体粒子が生成する。したがって、これらの望ましい特性を具備する最終生成物を得るために、工程 (g) を最後に行うことが好ましい。

**【0065】**

上で述べたように、上述の方法によって作製した官能化ナノ結晶セルロースは、典型的には水性懸濁液として (正または負のいずれかの表面電荷を有するカルボン酸塩に関して) 、または水中の析出物として (酸形態について) 、得られる。これらの生成物の乾燥粉末形態を得るための方法を有することが望ましい。 30

**【0066】**

粉末状の乾燥した形態は、噴霧乾燥と呼ばれる方法によって得ることができる。この方法においては、ナノ結晶セルロースの流体懸濁物を乾燥チャンバーに送り込むために供給ポンプが使用される。チャンバーに到達する前に、流体は入口温度 ( $T_{in}$ ) まで加熱された温風と短時間混合され、その後小さい液滴を形成するために特別に設計されたノズルを通して噴霧される。液滴のサイズは入口圧力によって制御される。乾燥チャンバー内の高い温度は、ミクロな液滴のエアロゾルの高圧放出と組み合わされることで、ほぼ瞬時に液体を蒸発させ、非常に微細な乾燥粉末を析出させる。乾燥チャンバーからサイクロンと呼ばれる領域へと熱水蒸気及び微細粒子を取り出すために、ファンまたは他の穏やかな減圧源が使用される。サイクロンの中では、ナノ結晶セルロース粒子が気体から分離される。水蒸気が系から排出される一方で、粒子は集められる。 40

**【0067】**

典型的には、このようにして得られるカルボキシル化ナノ結晶セルロース粉末は白色である。対照的に、WO 2011 / 072365 の教示に従って製造されるナノ結晶セルロースは茶色である。

**【0068】**

噴霧乾燥したナノ結晶セルロースの利点は、生成物が粉末として濃縮されることである。これによって材料の包装、輸送、貯蔵、及び使用が容易になる。 50

## 【0069】

噴霧乾燥のもう1つの利点は、カルボキシル化ナノ結晶セルロースまたはナノ結晶セルロースカルボン酸塩の場合において（正または負の表面電荷のいずれかを有する）、ナノ微結晶が球状粒子へと凝集し得ることであり、この粒径は噴霧乾燥ユニット中の圧力及び温度などのプロセス変数によって制御することができる。球状の粒子は、医薬産業用の賦形剤の形成、または、肌の色の見かけや皺の減少した見かけを改善する向上した「質感」及び光学特性が求められる複数の化粧品の製造などの、特定の商業用途で望ましい。

## 【0070】

## 乾燥粉末形態の官能化ナノ結晶セルロース

上述の噴霧乾燥によって、官能化ナノ結晶セルロース（正または負の表面電荷のいずれかを有する酸形態及びカルボン酸塩）が乾燥粉末形態で生成する。より詳しくは、官能性ナノ結晶セルロースは、球状粒子の形態である。これらの粒子の直径及びこれらの直径の分布は制御することができる。

10

## 【0071】

ある実施態様においては、本発明は、上述の方法によって製造される、及び上で記載した通りの、乾燥粉末形態の官能化ナノ結晶セルロースを提供する。

## 【0072】

## 任意選択的な追加の工程 (h) - 未反応過酸化物のリサイクル

複数の実施形態では、方法は未反応の過酸化物をリサイクルする工程 (h) を更に含む。この未反応の過酸化物は、官能化ナノ結晶セルロースの製造で消費されなかった過酸化物である。例えば、この過酸化物は上述の方法において再利用することができる。

20

## 【0073】

工程 (h) は、上述の任意選択的な工程のいずれか及び全ての存在下で、または不存在下で、独立して行うことができる。これは、出発物質のセルロースから官能化ナノ結晶セルロースを形成するための反応中で過酸化物がその役割を果たした直後に行うことができる。

## 【0074】

## 本発明の方法の利点

上述したように、本発明の方法によって、有利には表面がカルボキシル (-COOH) 基で官能化されたナノ結晶セルロースが製造され、このカルボキシル基は修飾することができる。

30

## 【0075】

更に、複数の実施形態では、本発明の方法は、次の利点のうちの1つ以上をもたらし得る。

- ・一工程でのカルボキシル化NCCの製造が可能である。（更に精製が必要とされる場合もある。）

- ・環境への悪影響が低減される。

- ・コスト効率に優れている。

- ・塩素及びリン酸塩が使用されない。

- ・無機化合物及びイオンを使用しない。実際、反応後に硫酸塩又は他の無機イオンを生成する無機過酸化物（例えば過硫酸アンモニウム）とは異なり、本方法は過酸化水素の分解による一次分解生成物としての水しか生成しない。したがって、無機イオンなどの混入物質の処理を必要としない。

40

- ・濃酸を必要としない。そのため、酸の使用に関連する混入物質の処理または廃棄物の管理を必要としない。本方法の使用に伴う安全性への懸念も少ない。

- ・エネルギー回収のためのコストが低い。

- ・バイオマスを酸化するために無機触媒を必要としない。

- ・セルロース源の前処理を必要としない。実際、先行技術の酸加水分解法とは対照的に、バイオマスセルロース材料の精製（例えば水蒸気爆碎または漂白による）を必要としない。未処理のバイオマスの使用は、NCC 製造のコストを低減することができる。

50

**【 0 0 7 6 】**

有力な用途

**湿度インジケーター - イリデッセンス**

上述のナノ結晶セルロースカルボン酸塩は、イリデッセンスを示し得る（下の実施例6参照）。これは、これらが例えばドライフィルム及びウェットフィルムの形態で、例えば食品及び医薬品用の湿度インジケーターとして応用され得ることを示唆している。

**【 0 0 7 7 】**

したがって、本発明のある態様においては、上述の官能化ナノ結晶セルロース、より詳しくは負の表面電荷を有するカルボン酸塩を含む湿度インジケーターが提供される。

**【 0 0 7 8 】**

したがって、本発明は、これらの官能化ナノ結晶セルロースの、例えばドライフィルムまたはウェットフィルムの形態での、湿度インジケーターとしての使用にも関する。

**【 0 0 7 9 】****化粧品**

本発明の別の態様においては、上述の官能化ナノ結晶セルロースを含む化粧品が提供される。したがって本発明は、これらの官能化ナノ結晶セルロースの、化粧品の製造における使用にも関する。

**【 0 0 8 0 】**

実際、本発明の官能化ナノ結晶セルロース、より好ましくは噴霧乾燥によって得られる球状粒子の形態の本発明の官能化ナノ結晶セルロースを含む組成物によって、望ましい特性及び効果を得ることができる。これらは、拡散剤、反射剤、及び屈折剤として機能し得る。好ましくは、正の表面電荷を有する酸形態またはカルボン酸塩のいずれかである球状の粒子は、水及び化粧品の配合のために使用される成分中に分散可能である必要がある。そのような化粧品は、例えばファンデーション、グロス、マニキュア液、及び口紅であつてもよい。

**【 0 0 8 1 】****定義**

本発明を記述する文脈における（特に以降の請求項の文脈における）用語「a」、及び「an」、及び「the」及び同様の指示語の使用は、本明細書において別段の指示がない限り、または文脈と明らかに矛盾しない限り、単数形と複数形の両方が包含されるべきである。

**【 0 0 8 2 】**

用語「含む（comprising、having、including、及びcontaining）」は、特に断りのない限り、非限定的な用語である（すなわち、「含むがこれらに限定されない」の意味）として解釈すべきである。

**【 0 0 8 3 】**

本明細書における値の範囲の記述は、本明細書に別段の指示がない限り、範囲に含まれる一つ一つの値を個別に言及する簡単な方法としての役割が意図されているに過ぎず、一つ一つの値は本明細書に個別に列挙されているかのように本明細書に包含される。範囲の中の値の全ての部分集合も、本明細書に個別に列挙されているかのように本明細書に包含される。

**【 0 0 8 4 】**

同様に、本明細書において、様々な置換基を有する一般化学構造及びこれらの置換基のために列挙されている様々なラジカルは、任意の置換基のための任意のラジカルの組み合わせによって得られるそれぞれの分子及び全ての分子を個別に言及する簡単な方法としての役割が意図されている。一つ一つの分子は、本明細書に個別に列挙されているかのように本明細書に包含される。更に、一般化学構造の範囲内の分子の全ての部分集合も、それらが個別に本明細書に列挙されているかのように本明細書に包含される。

**【 0 0 8 5 】**

本明細書に記載の全ての方法は、本明細書において特段の指示がない限り、または文脈

10

20

30

40

50

と明らかに矛盾しない限り、任意の適切な順序で行うことができる。

#### 【0086】

本明細書で示されるいずれか及び全ての例示、または例示的な言葉（例えば「など」）の使用は、本発明を理解し易くする目的に過ぎず、別途請求項に記載されていない限り、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0087】

明細書における言葉は、請求項に記載されていない任意の要素が本発明の実施に必須であることを示すものとして解釈すべきではない。

#### 【0088】

本明細書において、用語「約」は、その通常の意味を有する。複数の実施形態では、これは限定されている数値の±10%または±5%を意味する場合がある。 10

#### 【0089】

別段の規定がない限り、本明細書で使用される全ての技術的な用語及び科学的な用語は、本発明が属する技術分野の当業者が通常理解するのと同じ意味を有する。

#### 【0090】

念のため、

- ・アルキロイルはアルキル-C(=O)-であり、
  - ・アリーロイルはアリール-C(=O)-であり、
  - ・アルキルオキシカルボニルはアルキル-O-C(=O)-であり、
  - ・アリールオキシカルボニルはアリール-O-C(=O)-である、
- ことに留意されたい。 20

#### 【0091】

本明細書において、用語「アルキル」は当該技術分野におけるその通常の意味を有する。なお、特段の規定がない限り、アルキル基の炭化水素鎖は直鎖であっても分岐であってもよい。更に、特段の規定がない限り、これらの基は1~18個の炭素原子、より具体的には1~12個の炭素原子、1~6個の炭素原子、1~3個の炭素原子を含んでいてもよく、または1個もしくは2個の炭素原子を含んでいてもよい。

#### 【0092】

本明細書において、用語「アリール」は当該技術分野におけるその通常の意味を有する。なお、特段の規定がない限り、アリール基は、炭素原子及びヘテロ原子を含む5~30個の原子、好ましくはヘテロ原子なしの5~30個の原子、より具体的には5~10個の原子を含んでいてもよく、または5個もしくは6個の原子を含んでいてもよい。 30

#### 【0093】

本発明の他の目的、利点、及び特徴は、例示のみの目的のために示されている以降のこれらの具体的な実施形態の非限定的な説明を、添付の図面を参照しつつ読むことによって、より明らかになるであろう。

#### 【実施例】

#### 【0094】

例示的な実施態様の説明

本発明を、以降の非限定的な実施例によって更に詳しく説明する。

40

#### 【0095】

材料：過酸化水素（30%及び50%）は、Fisher Chemicals（Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA）から入手した。軟材トウヒ纖維のシート（Temalfaf 93）は、Tembec Inc., Temiscamingue, QC, Canadaから入手した。おがくず試料は、軟材粉碎由來の廃棄物として入手した。

#### 【0096】

実施例1 - おがくずからのカルボキシル化NCCの製造

30%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液（250mL）を115℃で還流した。このH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液に20gのおがくずを添加し、混合物を8.5時間激しく攪拌した。懸濁液は最初は褐色であ

50

ったが、反応中に白色になった。反応を停止させた後、カルボキシル化NCCの白色懸濁液が沈殿した。その後、室温の250mLの蒸留水を混合物に添加した。次いでカルボキシル化NCCを繰り返し遠心分離し、工程間の上澄みを捨てることによって精製した（実施例4参照）。

#### 【0097】

カルボキシル化NCCの粒子寸法は、酢酸ウラニルでの染色後にTEM（図1）によって決定した。長手方向の寸法は150～200nmの範囲であり、幅は5～10nmの範囲であった。

#### 【0098】

広角XRD（図2）は、面間隔dが結晶セルロースIのものと類似していることを示している。10

#### 【0099】

製造したカルボキシル化NCCのFTIRスペクトル（図3）は、カルボン酸（C=O）伸縮モードに関連する1732cm<sup>-1</sup>のバンドを示している。

#### 【0100】

実施例2-Temalaf93からのNCCカルボン酸ナトリウムの製造

30%のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液（250mL）を115で還流した。軟材トウヒ纖維（Temalaf93）のシートを1cm×5cmの帯状片に切断した。これらのセルロース帯状片20gを、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液に添加した。この混合物を8時間激しく攪拌した。この反応によって、攪拌を停止すると沈殿するNCCの白色懸濁物が生成した。その後、室温の250mLの蒸留水を混合物に添加した。その後、カルボキシル化NCCを下の実施例5に記載のように膜分離によって精製し、塩形成した。20

#### 【0101】

NCCの粒子寸法は、酢酸ウラニルでの染色後に透過型電子顕微鏡（TEM）によって決定した（図4）。長手方向の寸法は150～200nmの範囲であり、幅は5～10nmの範囲であった。

#### 【0102】

広角XRD（図5）は、面間隔dが結晶セルロースIのものと類似していることを示している。

#### 【0103】

製造したNCCカルボン酸ナトリウムのFTIRスペクトル（図6）は、C=O伸縮モードに関連する1600cm<sup>-1</sup>のバンドを示している。30

#### 【0104】

実施例3-Temalaf93からのNCCカルボン酸ナトリウムの製造-UV光使用

10gのTemalaf93を1cm×5cmの帯状に切断し、これを、室温の30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液（250mL）に添加した。その後、大気条件下、混合物を12時間激しく攪拌しながら、UV光源（フィルターなしの220～260nmの波長；Oriel 7530型アーク灯；Oriel 68811電源）を使用して上からの溶液に直接照射した。その後光源を消した。次いで、カルボキシル化NCCを下の実施例5に記載のように膜分離によって精製し、塩形成した。40

#### 【0105】

NCCの粒子寸法は、酢酸ウラニルでの染色後にTEMによって決定した（図7）。長手方向の寸法は150～200nmの範囲であり、幅は5～10nmの範囲であった。

#### 【0106】

広角XRD（図8）は、面間隔dが結晶セルロースIのものと類似していることを示している。

#### 【0107】

製造したNCCカルボン酸ナトリウムのFTIRスペクトル（図9）は、C=O伸縮モードに関連する1600cm<sup>-1</sup>のバンドを示している。

#### 【0108】

10

20

30

40

50

**実施例 4 - 遠心分離によるカルボキシル化NCCの精製及びそれに続く塩形成**

反応懸濁液を、4000 rpmで10分間遠心分離した。上澄みをデカンテーションし、ペレットを蒸留水に再懸濁させた。かなりの材料が懸濁されたままになるまで、遠心分離／洗浄サイクルを繰り返し行った。

**【0109】**

その後、pHを1MのNaOH溶液を用いて7まで上げた。これによってカルボキシレートのナトリウム塩が生成し、ナノ結晶に負の電荷が付与された。

**【0110】**

その後、この懸濁液を、80%の出力で2×5分超音波処理し(VCX130超音波発生装置、Vibracell Sonics and Materials, Inc., Danbury, CT, USA)、ナノ結晶セルロースカルボン酸ナトリウムの粘性のある懸濁液を、典型的には1~2% w/vで得た。収率は、セルロース源に応じて、20~50%の間であることが判明した。  
10

**【0111】**

**実施例 5 - 膜分離によるカルボキシル化NCCの精製及びそれに続く塩形成**

反応懸濁液を、膜分離ユニット(Masterflexペリスタルティックポンプ、型番7526-00; Spectrum Labsフィルター、100kDaカットオフ)を通過させた。膜分離は、透過物の導電率が30μS未満になるまで行った。

**【0112】**

その後、pHを1MのNaOHを用いて7まで上げてカルボキシレートのナトリウム塩を生成し、ナノ結晶に負の電荷を付与した。  
20

**【0113】**

その後、この懸濁液を、80%の出力で2×5分超音波処理し(VCX130超音波処理装置、Vibracell Sonics and Materials, Inc., Danbury, CT, USA)、ナノ結晶セルロースカルボン酸ナトリウムの粘性のある懸濁液を、典型的には1~2% w/vで得た。収率は、セルロース源に応じて、20~50%の間であることが判明した。

**【0114】**

**実施例 6 - ドライフィルム及びウェットフィルムのイリデッセンス**

精製したナノ結晶セルロース(実施例5より)のナトリウム塩形態が、2.5% w/vのオーダーのナトリウム含量となるように水に懸濁された場合、流体懸濁液は等方性相と異方性相とに分離した。これらの相は、直交偏光板を通して、または単純に目視によって、懸濁液を見ることで区別することができた。異方性相は、キラルネマチック液晶の特性を有していると決定された。液晶相の特性の1つは、選択された波長の光が液晶から反射される遊色現象である、可視光のイリデッセンスを懸濁液が示すことであった。  
30

**【0115】**

カルボキシル化ナノ結晶セルロースのナトリウム塩の懸濁液をフィルムとしてキャストし、空気中で乾燥させた際、懸濁液は赤色から青色への色のスペクトルであるが、複数の色の変化を経たことが観察された。目視ではドライフィルムは透明であった。光は、乾燥したフィルムから紫外波長領域で反射した。走査型電子顕微鏡法によって、乾燥したフィルムが周期的な層(ラメラ)構造を示すことが明らかになった。懸濁液から水が蒸発するにつれての色の変化は、懸濁液が異方性相のみの由来であるか、異方性相と等方性相の組み合わせ由来であるかに關係なく生じた。目視では無色であった乾燥したフィルムは、フィルムを水に浸した際に青色から赤色まで広がる(すなわち、可視色のスペクトル範囲全体)イリデッセンスを示すことが観察された。このような色の変化は可逆的に生じた。  
40

**【0116】**

**実施例 7 - 正の電荷が付与されたNCC(NCC+)の製造**

NCCカルボン酸塩(上で作製)の水性懸濁液(0.5% w/v、5g)1Lに、攪拌子とSonics Vibracell VCX130プローブ超音波処理装置を装備させた。懸濁液を攪拌し、100%の出力で超音波をかけた。これに続いてすぐに、20  
50

m L の P D D A ( M w < 1 0 0 k D a ) 水溶液 ( 3 . 5 % w / v 、 0 . 7 g ) を、カルボキシル化 N C C 懸濁液に一度に速やかに添加した。超音波を 4 0 分間継続することで安定な粘性の懸濁液を得た。

#### 【 0 1 1 7 】

この生成物を、透過物の導電率が 2 0  $\mu$  S 未満になるまで、1 0 k D a MW のカットオフフィルターを用いて膜分離を行うことによって精製した。これによって、正の電荷が付与された N C C 粒子 ( N C C + ) の安定で半透明な懸濁液が得られた。

#### 【 0 1 1 8 】

ナノ結晶セルロースカルボン酸塩の表面の負電荷の正電荷への変換は、ゼータ電位をモニタリングすることによって追跡した。例えば、ナノ結晶セルロースカルボン酸塩の重量に対して P D D A を 1 4 % 添加すると、ゼータ電位は - 4 2 m V から + 5 9 m V へとシフトした。得られた生成物は、動的光散乱 ( D L S ) によって示されるように、1 3 1 n m の有効径を有する、一つ一つが分散しているナノ粒子の水性懸濁液であり、T E M も平均長  $1 9 8 \pm 2 7$  n m の N C C + の大きさを示すために使用された ( 図 1 0 ) 。重要なことには、この方法で個別ばらばらのナノ粒子が作製されたことが T E M によって示された。

10

#### 【 0 1 1 9 】

##### 実施例 8 - N C C 懸濁液の噴霧乾燥

噴霧乾燥は、T e c h n i P r o c e s s N o r t h A m e r i c a I n c . の現地の S D 3 . 5 パイロットプラント噴霧乾燥装置を用いて行った。入口温度は 1 7 5 に設定し、出口温度は 6 8 に設定した。圧縮空気の圧力は 5 0 p s i に設定することで、約 1 0 L / h の乾燥機への供給流量とした。粉末は、カルボキシル化 N C C ( 4 % w / v ) と N C C + ( 0 . 7 5 % w / v ) の両方の水性懸濁液を噴霧乾燥することによって製造した。

20

#### 【 0 1 2 0 】

噴霧乾燥した粉末の大きさ及び球形は、S E M によって撮像された ( 図 1 1 A 及び B ) 。大きさの範囲は、c N C C については 2 . 1 ~ 8 . 7  $\mu$  m であり、N C C + については 1 ~ 3 . 6  $\mu$  m であった。

#### 【 0 1 2 1 】

粉末の反射スペクトル ( 図 1 2 A 及び B ) は、可視領域全体にわたっての高い反射率を示している。比較のため、窒化ホウ素の反射率も示されている。

30

#### 【 0 1 2 2 】

カルボキシル化 N C C と N C C + の噴霧乾燥粒子は、別々に水または酢酸エチルまたは S a l a c o s 2 2 2 オイルに分散された。全ての場合において、両方の種類の粒子が各溶媒媒体中でその球形を保持する ( 図 1 3 A 及び 1 3 B ) 。 N C C + 型は、化粧品成分 ( S a l a c o s 2 2 2 ) 中で、沈降に対するより高い安定性を示した。これは、得られる粒子が化粧用油媒体中でより分散され易くより安定なことから、噴霧乾燥前の 1 つ 1 つの N C C 粒子表面に対してカチオン性ポリマーが吸着することの利点を示している。

#### 【 0 1 2 3 】

請求項の範囲は、実施例で説明されている好ましい実施形態によって限定されてはならず、これには全体の記載と整合性がとれる最も幅広い解釈が与えられるべきである。

40

#### 【 0 1 2 4 】

##### 参考文献

本明細書の記述は数多くの文献を参照しており、それらの内容全体は参考により本明細書に包含される。これらの文献としては次のものが挙げられるが、これらに限定されない。

- ・国際公開 W O 0 0 / 1 5 7 2 0
- ・国際公開 W O 2 0 1 1 / 0 7 2 3 6 5
- ・米国特許第 6 , 2 3 8 , 5 2 1
- ・米国特許第 8 , 5 4 1 , 3 5 2
- ・B a b a d a g l i T . , B o l u k , Y . ( 2 0 0 5 ) . J o u r n a l o f

50

- Colloid and Interface Science, 282 162.
- Bai, W., Holbery, J., Li, K. (2009). Cellulose 16, 455.
  - Baranowski G. and Krishnaswamy A., An Introduction to Light Interaction with Human Skin, Revista de Informatica Teorica e Aplicada (RITA) XI, no. 1, 2004, 33-60.
  - Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G. (2005). Biomacromolecules, 6, 1048.
  - Dong, X. M., Revol, J.-F., Gray, D. G. (1998). Cellulose, 5, 19
  - Dufresne, A. (2010). Molecules, 15, 4111.
  - Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C. (2008). Biomacromolecules, 9, 57-65.
  - Filpponen, I., Argyropoulos, D. (2010). Biomacromolecules, 11, 1060.
  - Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. (2010). Chemical Reviews, 110, 3479.
  - Hasani M., Cranston E., Westman G. and Gray D., Soft Matter, 2008, 4, 2238-2244.
  - Heath, L., Thielemans, W. (2010). Green Chemistry, 12, 1448.
  - Holt, B., Stoyanov, S., Pelan, E., Paunov, V. (2010). J. Mater. Chem., 20, 10058.
  - Iwamoto, S., Kai, W. H., Isogai, A., Iwata, T. (2009). Biomacromolecules, 10, 2571.
  - Jiang, F., Esker, A. R., Roman, M. (2010). Langmuir, 26, 17919.
  - Leung, C., Luong, J., Hrapovic, S., Lam, E., Liu, Y., Male, K., Mahmoud, K., Rho, D., (2011) 2011年6月23日に公開された国際公開WO2011/072365 A1.
  - Montanari, S., Roumani, M., Heux, L., Vignon, M. (2005). Macromolecules, 38, 1665.
  - Nickerson, R., Habrle, J. (1947). Industrial & Engineering Chemistry, 39, 1507.
  - Nishikata et al., Cosmetics and Toiletries, 112, 39-55, 1997.
  - Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K. (2004). Macromolecules, 37, 7683.
  - Oksman, K., Bodesman, D., Syre, P. (2008) 2008年5月8日に公開された米国特許出願公開2008/01087721 A1.
  - Peng, B. Dhar, N., Liu, L., Tam, K. (2010). The Canadian Journal of Chemical Engineering, 9999, 1.
  - Revol, J.-F., Bradford, H., Marchessault, R. H., Gray, D. G. (1992). Int. J. Biol. Macromol. 14, 1, 70.
  - Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Brougham, D. F., Argyropoulos, D. S. (2011). Jo 50

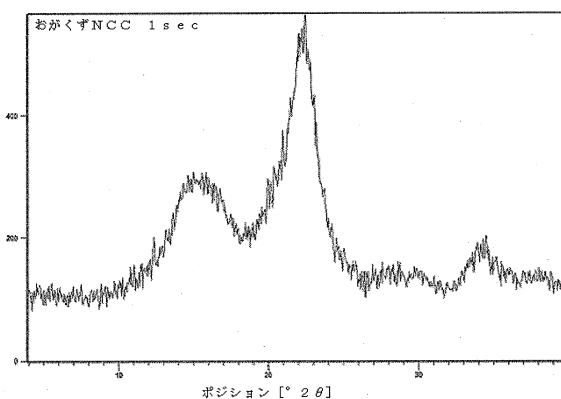
- urnal of Materials Science, 46, 7344.
- Suchy, M., Argyropoulos, D.S. (2002). TAPPI Journal, 1, 1.
  - Wong, A., Chiu, C 1994年3月17日に公開された国際公開WO94/05851.
  - Zuluaga, R., Putaux, J.L., Restrepo, A., Mondragon, I., Ganan, P. (2007). Cellulose, 14, 585.
  - .

【図1】



FIGURE 1

【図2】



【図3】

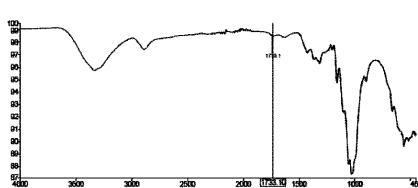


FIGURE 3

【図4】

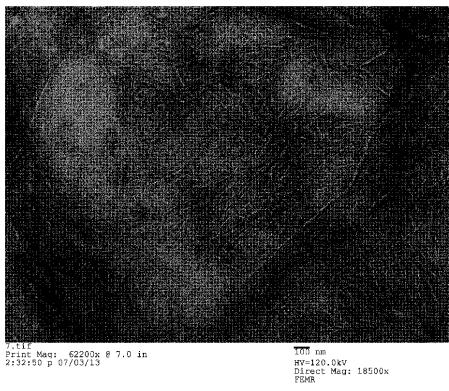
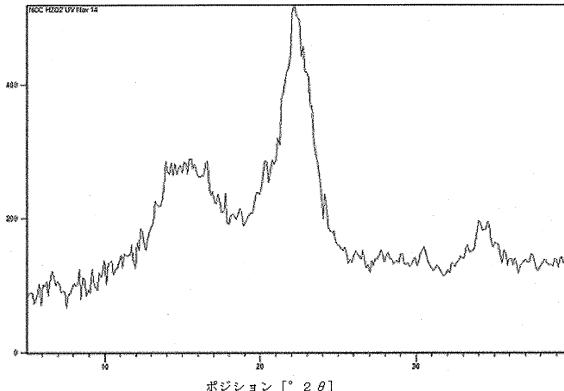


FIGURE 4

【図5】



【図6】

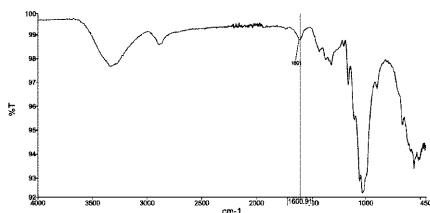


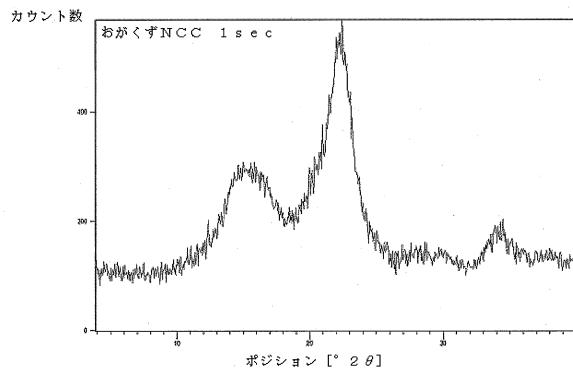
FIGURE 6

【図7】



FIGURE 7

【図8】



【図9】

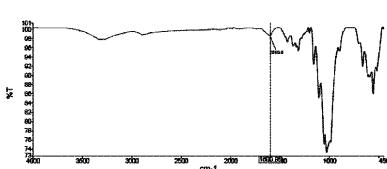


FIGURE 9

【図10】

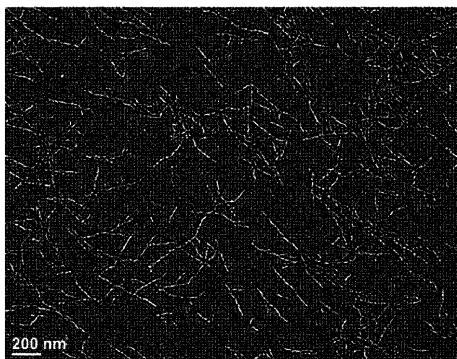
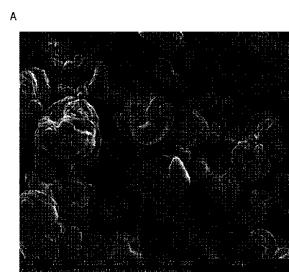
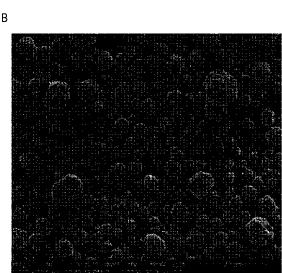


FIGURE 10

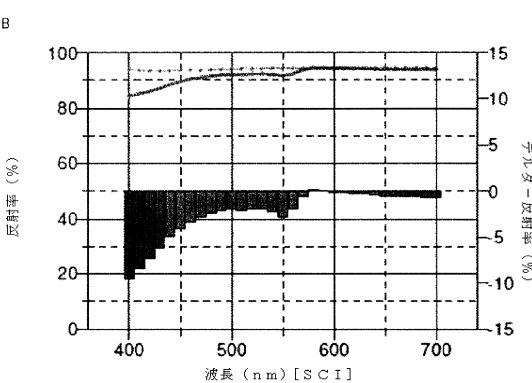
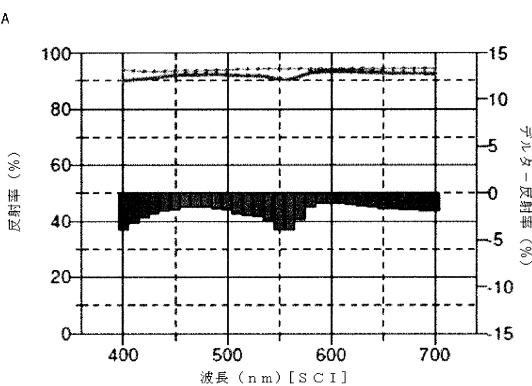
【図 1 1 A】



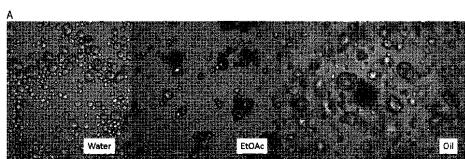
【図 1 1 B】



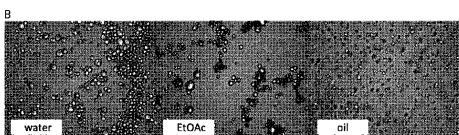
【図 1 2】



【図 1 3 A】



【図 1 3 B】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ティモシー・モルス

カナダ・ケベック・H3V・1C2・モントリオール・リッジウッド・アヴニュ・3600・アバ  
ルトマン・406

審査官 吉海 周

(56)参考文献 特開2016-030809(JP,A)

特開2012-188654(JP,A)

特開2012-046747(JP,A)

特表2005-537347(JP,A)

特開平03-050201(JP,A)

国際公開第2013/047218(WO,A1)

国際公開第2012/119229(WO,A1)

国際公開第2006/015847(WO,A1)

米国特許第05769934(US,A)

中国特許第102675475(CN,B)

Sensors and Actuators B: Chemical, 2013年, Vol.176, pp.692-697

Biomacromolecules, 2013年, Vol.14, No.5, pp.1705-1709

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

Caplus/REGISTRY(STN)