

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4055914号
(P4055914)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int.Cl.

C08B 11/12 (2006.01)

F1

C08B 11/12

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-68993	(73) 特許権者	000183484
(22) 出願日	平成9年3月7日(1997.3.7)		日本製紙株式会社
(65) 公開番号	特開平10-251301		東京都北区王子1丁目4番1号
(43) 公開日	平成10年9月22日(1998.9.22)	(74) 代理人	100063484
審査請求日	平成16年3月3日(2004.3.3)		弁理士 箕浦 清
		(72) 発明者	細川 幸司
			山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本
			製紙株式会社 化成品開発研究所内
		(72) 発明者	吉川 裕治
			山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本
			製紙株式会社 化成品開発研究所内
		(72) 発明者	佐藤 伸治
			山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本
			製紙株式会社 化成品開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース誘導体とその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

加水分解によって非結晶領域を除去することなく、非結晶領域を含んだセルロース又はリグノセルロース原料100部を3～49%の水酸化ナトリウム水溶液に投入し攪拌しながら、10～60 で10～90分マーセル化を行った後、前記セルロースまたはリグノセルロース原料のグルコース残基1モルあたり0.01～2モルのモノクロル酢酸あるいはモノクロル酢酸ナトリウム塩を添加しエーテル化して得られた、無水グルコース単位あたりのカルボキシメチルエーテル基置換度が0.01以上0.4未満であり、かつセルロースⅠ型の結晶化度が60.0%以上70.6%以下で、機械的に粉碎又は磨砕されていることを特徴とする水不溶性または水膨潤性のセルロース誘導体。

【請求項 2】

機械的磨砕によってミクロフィブリル化されている請求項1記載のセルロース誘導体。

【請求項 3】

平均粒径が50 μ m以下である請求項1又は2記載のセルロース誘導体。

【請求項 4】

加水分解によって非結晶領域を除去することなく、非結晶領域を含んだセルロース又はリグノセルロース原料100部を3～49%の水酸化ナトリウム水溶液に投入し攪拌しながら、10～60 で10～90分マーセル化を行った後、前記セルロースまたはリグノセルロース原料のグルコース残基1モルあたり0.01～2モルのモノクロル酢酸あるいはモノクロル酢酸ナトリウム塩を添加しエーテル化して、セルロースⅠ型の結晶化度が60%以上70.6%以下か

つ無水グルコース単位あたり0.01以上 0.4未満の置換度となるようにカルボキシメチルエーテル化した後、機械的に粉碎又は磨砕することを特徴とする水不溶性または水膨潤性のセルロース誘導体の製造方法。

【請求項 5】

機械的磨砕によってマイクロフィブリル化することを特徴とする請求項 4 記載のセルロース誘導体の製造方法。

【請求項 6】

平均粒径が50 μ m以下に機械的に粉碎又は磨砕する請求項 4 又は 5 記載のセルロース誘導体の製造方法。

【請求項 7】

粉碎又は磨砕する際、非膨潤性溶媒を媒体として用いる請求項 4 ～ 6 いずれか 1 項記載のセルロース誘導体の製造方法。

【請求項 8】

加水分解によって非結晶領域を除去することなく、非結晶領域を含んだセルロース又はリグノセルロースを原料として用いる請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 項記載のセルロース誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はセルロース系材料の新規なカルボキシメチルエーテル化誘導体及びその製法に関するものであり、食品、医薬、プラスチック用添加剤等工業材料、染色、塗料、接着剤、製紙、土木、建築等のさまざまな分野で利用される。例えば糊剤、食品添加剤、賦形剤、ゴム・プラスチック用配合材料、塗料・接着剤用添加剤、研磨剤、保水剤、保形剤、ろ過助剤、分散安定剤、粘度調整剤、泥水調整剤、溢泥防止剤等の分野で利用できる。

【0002】

【従来の技術】

微結晶セルロースは成形性、分散懸濁安定性、チキソトロピー性、生理的無害性、保水性、保形性、無味、無臭性などの特徴の為に食品添加剤、医薬品賦形剤、ろ過助剤、分散剤、充填剤等に使用されている。

【0003】

しかし、微結晶セルロースのみでは分散安定性が良くないために水溶性高分子、界面活性剤等の添加が必要である。この水中での分散安定性や食品に添加した際の舌触りを改善するために平均粒径を小さくし、更にカルボキシメチルセルロース、ザンタンガム、カラヤガム等に代表される水溶性多糖類等の水溶性高分子を配合、コーティングすることが試みられてきた（特開昭53-72868号公報、特開昭 54-157875号公報、特開昭55-34006号公報）。

【0004】

微結晶セルロースの粒径を低下させるためには通常、加水分解による化学粉碎や機械粉碎が行われるが、特に平均粒径20 μ m以下の極微細なものについては、化学粉碎が通常行われる。

また、微結晶セルロースを湿式磨砕等によりマイクロフィブリル化することによって、分散安定性や食感を改善することも行われている（特開昭 59-189141号公報、特開昭 59-122530号公報）。

【0005】

一方、表面をカルボキシメチル化したセルロース誘導体に関する特許としては、パルプ、リントー、木綿などのセルロース原料を酸加水分解に付し、非結晶領域を洗浄、除去した後、摩砕、精製、乾燥して得られる微結晶セルロースを原料とする繊維用糊剤に関する特公昭45-19438号公報があり、同じく微結晶セルロースを原料とする特公平3-2881号公報がある。

【0006】

上記特公昭45-19438号公報に示される糊剤は、アルカリ水溶液中で高濃度で低粘度の分散液を形成すること、繊維束内部への均一な糊付けができアルカリ溶液で迅速な糊抜きができることを特徴としている。

【 0 0 0 7 】

また上記特公平3-2881号公報においては、微結晶セルロースをカルボキシメチルエーテル化するにあたり、水 / 脂肪族アルコールの重量比、水 / グルコースのモル比を制限し、更に固形水酸化ナトリウムを使用することによってセルロース表面を選択的にカルボキシメチルエーテル化する方法が開示されている。更に、その詳細な説明の中で、その方法で製造されたセルロース誘導体が、食品添加物として分散・懸濁安定性と滑らかな舌触りを付与することを明示している。

10

【 0 0 0 8 】

上記2先行例においては、原材料は酸加水分解によって非結晶領域を除去することによって得られた微結晶セルロースを用いており、表面をカルボキシメチルエーテル化して得られる誘導体は同一のものと判断される。

【 0 0 0 9 】

さらに、水不溶性のカルボキシメチルセルロースエーテルアルカリ塩の製法（特開昭 60-177001号公報）も出願されている。

【 0 0 1 0 】

また、カルボキシメチルセルロース（CMC）の微粉化に関する特許としては、セルロースおよび / またはエーテル基を有するその誘導体をボールミルで微粉碎する方法（特開昭 51-83655号公報）、ジェットミルを用いて微粉碎する方法（特開昭57-92001号公報）、高粘度セルロースエーテルを得るために高速空気流衝撃ミル内で粉碎する方法（特開平2-235901号公報）がある。しかし、上記3先行例においては、いずれも微細化したカルボキシメチルセルロースは水に可溶である。すなわち、置換度が 0.4以上のカルボキシメチルセルロースであるといえる。

20

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

この極微細な微結晶セルロースやマイクロフィブリル化したセルロースは乾燥工程において、強固な水素結合によって凝集するため、その乾燥物は水中に再分散させても元の微粒子に戻らない。このためマイクロフィブリル化した微小繊維状セルロース製品は水分を多量に含んだ湿粒状、スラリー状、ウエットケーキ状で販売されている。水分を多く含む状態では細菌の繁殖、かび等の発生を防ぐため、殺菌処理を行った後、密封しなければならない欠点を有している。

30

【 0 0 1 2 】

また、極微細な微結晶セルロースを乾燥する工程において粒子間に形成される水素結合を抑制するためにも水溶性多糖類が用いられている（特開昭53-72868号公報、特開昭 54-157875号公報、特開昭55-34006号公報など）。この場合には、極微細な微結晶セルロースに配合する水溶性多糖の種類、量によって水中へ再分散させたときの溶液粘度が上昇する等の問題を抱えている。

【 0 0 1 3 】

また、微結晶セルロースを原料としてカルボキシメチルエーテル化反応を行った場合、通常のセルロースと比較して、酸加水分解により非結晶領域を除去した微結晶セルロースは重合度が著しく低下しているため、カルボキシメチルエーテル化反応後にはさらなる重合度低下が生じる。このため先願の方法によって微細なセルロース誘導体の製造を試みた場合、重合度低下の問題を抱えている。

40

【 0 0 1 4 】

また、これまでの水不溶性のカルボキシメチルエーテル化セルロースにおいては、水中での分散安定性が悪く、容易に沈降するという実用上の欠点を有していた。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

50

上記問題点を解決する手段として、加水分解によって非晶部分を除去することなく、非結晶領域を含んだセルロース又はリグノセルロースを原料として用い、カルボキシメチルエーテル化した後、機械的に粉碎・磨砕することにより微細化、マイクロフィブリル化することを検討し、種々の問題点を解決できるだけでなく新たな効果を見出し、本発明に至った。

【0016】

すなわち、セルロース又はリグノセルロースをセルロースⅠ型の結晶化度が60%以上70.6%以下かつ無水グルコース単位あたり0.01以上0.4未満の置換度でカルボキシメチルエーテル化した後、機械的粉碎・磨砕することを特徴とする水不溶性または水膨潤性のセルロース誘導体である。

10

この誘導体は、これまでの水不溶性のカルボキシメチルエーテル化セルロースと異なり、水中での分散安定性、食品に添加した場合の異物感が改善されている。

【0017】

また、機械的粉碎・磨砕すること、特に機械的磨砕によってマイクロフィブリル化されたセルロース誘導体である。この誘導体は従来のマイクロフィブリル化セルロースと異なり、マイクロフィブリル化したセルロース繊維にカルボキシメチルエーテル化セルロースが固定化されており、それ自体が水中での分散安定性、保水性に優れているだけでなく、乾燥物の水中への再分散性についても改善されている。

【0018】

更に、平均粒径が50 μm 以下である軽度にカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体あるいは軽度にカルボキシメチルエーテル化したリグノセルロース誘導体は、粒子径が小さいため更に水中での分散安定性、食品に添加した場合の異物感が飛躍的に改善されている。

20

【0019】

また、上記微細セルロース誘導体を構成成分として含む糊剤、食品添加剤、賦形剤、ゴム・プラスチック用配合材料、塗料用添加剤、接着剤用添加剤、製紙用添加剤、研磨剤、保水剤、保形剤、泥水調整剤、ろ過助剤及び溢泥防止剤、更にそれらを構成成分として含むゴム・プラスチック材料、塗料、接着剤、コート紙用塗剤、及びバインダーは産業上有用である。

【0020】

また、本発明は、セルロース又はリグノセルロースをセルロースⅠ型の結晶化度が60%以上70.6%以下かつ無水グルコース単位あたり0.01以上0.4未満の置換度となるようにカルボキシメチルエーテル化した後、機械的に粉碎又は磨砕することを特徴とする水不溶性または水膨潤性のセルロース誘導体の製造方法である。

30

【0021】

先願の表面カルボキシメチルエーテル化セルロースにおいては、いずれも原料として微結晶セルロースを用いているため、結晶領域の表面を選択的にマーセル化する条件を選択している。本発明においては、セルロース又はリグノセルロースを発底原料に用いてるため結晶領域だけでなく非結晶領域もマーセル化し、その後カルボキシメチルエーテル化する条件の検討を行ったところ、特公平3-2881号公報、特開昭 60-177001号公報にあるような反応条件によらなくとも、軽度にカルボキシメチルエーテル化された部分を持つ水不溶性または水膨潤性のセルロース誘導体を得られた。

40

【0022】

本発明の第2の特徴としてはセルロース又はリグノセルロースを加水分解せずに原料として用いるため、カルボキシメチル化によって水溶性となる微細粒子の量が少ないため、精製工程での損失量を少なく抑えることができる。また、微結晶セルロースを発底原料に用いた場合と比べ、高い重合度を有するセルロース誘導体を得ることができる。

【0023】

更に、セルロース又はリグノセルロースをセルロースⅠ型の結晶化度が60%以上70.6%以下かつ無水グルコース単位あたり0.01以上0.4未満の置換度となるようにカルボキシメ

50

チルエーテル化した後、反応物を水又はアルコール類で洗浄し、得られた反応物をスラリーあるいは乾燥物とし、湿式又は乾式で機械的に粉碎又は磨砕する微細セルロース誘導体の製法である。

【0024】

特に、機械的磨砕によってマイクロフィブリル化すると、軽度カルボキシメチル化した後、粉碎・磨砕することによってマイクロフィブリル化したセルロース部分とカルボキシメチル化したセルロース部分を併せ持つものを製造することができる。これは従来のマイクロフィブリル化セルロースに比べ、保水性、水中での分散安定性を向上させるだけでなく、乾燥工程における水素結合の形成を抑制し、水中への再分散能を飛躍的に向上させる効果を有するため、乾燥物としての製品形態をとる可能性をもたらすものである。

10

【0025】

また、機械的粉碎・磨砕する際に非膨潤性溶媒を媒体として用いることで、セルロース誘導体の微細化が進んでも粘度上昇が抑制され、さらなる微細化も可能となるだけでなく、回収及び後処理が容易に行われる。更に、乾燥工程における水素結合の形成を抑制するだけでなく、用いる非膨潤性溶媒の種類によっては乾燥効率を上げる作用がある。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明における原料であるセルロース、リグノセルロースはパルプ、リントー、木粉、やし殻粉末、くるみ殻粉末、等のセルロースを含有する天然のセルロース材料が用いられる。また用途によっては各種古紙の離解物および古紙脱墨パルプ等が用いられる。これらの原材料は目的とする微細セルロース誘導体の用途によって適時選択される。

20

【0027】

本発明のセルロース誘導体を製造するにあたっては、公知のカルボキシメチルセルロースの製法を適用し、全体としてグルコース単位あたり0.01以上 0.4未満、好ましくは0.03以上0.37以下のカルボキシメチル基に置換されたものであり、かつセルロースⅠ型の結晶化度が60%以上70.6%以下のセルロース誘導体でなければならない。

【0028】

カルボキシメチルエーテル基置換度が、0.01未満では、カルボキシメチルエーテル基に由来する水膨潤部分が十分に形成されず、本発明の特徴とする分散性、保水性、乾燥工程での凝集抑制等の性能を発揮することができない。0.4以上になると、水溶性部分が増加し水への溶解が起こり易くなり、本発明の特徴を十分に発揮できない。

30

【0029】

また、カルボキシメチルエーテル基置換度が上記範囲を満たしていたとしても、セルロースⅠ型の結晶化度が60%未満では、水への溶解が起こり易くなり、70.6%以下では、高い結晶性に由来して、十分な親水性、水膨潤性を得ることができず、何れの場合でも本発明の特徴を十分に発揮することはできない。

【0030】

その製造法を説明するにあたり、以下の工程が設定される。1)マーセル化工程、2)エーテル化工程、3)洗浄工程、4)粉碎工程、5)乾燥工程である。

【0031】

まず、マーセル化工程においては、セルロース原料 100部を3~49%の水酸化ナトリウム水溶液に投入し攪拌しながら、10~60 で10~90分マーセル化を行う、このとき必要に応じてアルコール類を併用することもできる。ここにおける原材料中のグルコース残基1モルあたりのアルカリの添加量は0.3~5モルが使用される。さらに好ましくは0.5~3モルである。0.3モルより少ないとカルボキシメチルエーテル化度が低くなりすぎ、またセルロースⅠ型結晶のほとんどが残存してしまい、本発明の特徴とする分散性、保水性、乾燥工程での凝集抑制等の性能が発現しない。また、5モルより多いと、カルボキシメチルエーテル化度が高くなりすぎ、またセルロースⅠ型結晶の大半が消失してしまい、水溶性部分が多くなり収率が低下する。

40

ここに示される反応条件は原料に用いられるセルロースあるいはリグノセルロース原料に

50

おけるセルロースの純度、結晶化度、不純物の種類等によって適時調節される。反応物はそのままあるいはアルカリ溶液を脱液した後次の工程に移される。

【 0 0 3 2 】

エーテル化工程においては、原料のグルコース残基 1 モルあたり 0.01 ~ 2 モルのモノクロル酢酸あるいはモノクロル酢酸ナトリウム塩が使用される。モノクロル酢酸はアルコール類又は水に溶解して添加され、エーテル化反応溶媒としてはアルコール類又は水等が用いられる。マーセル化反応後の反応液をそのまま、あるいは十分に余剰のアルカリを除去しないでエーテル化反応を行う場合には、そのアルカリによって消費されるモノクロル酢酸を考慮しなければならない。エーテル化反応は攪拌しながら 50 ~ 90 ° で 30 ~ 120 分行われる。この工程における反応濃度は 5 ~ 40 % が好ましい。

10

なお、エーテル化反応は、発底原料、反応系の成分組成、機械的条件、反応温度及び反応時間、その他の要因によって変化するので、反応条件に応じてモノクロル酢酸の添加量を調整し、置換度を 0.01 以上 0.4 未満かつセルロース I 型の結晶化度が 60 % 以上 70.6 % 以下 になるように調節しなければならない。

【 0 0 3 3 】

エーテル化反応終了後、フィルタープレス、ベルトフィルター、ドラムフィルター等の脱液装置によって反応固形分を分離し、洗浄工程に送られる。

洗浄工程においては反応物中に含まれる副生物を水洗除去することができる。また、必要に応じてアルコール等の溶剤を用いて洗浄される。洗浄後、反応物は必要に応じて遠心脱水機、スクリープレス、フィルタープレス、ベルトフィルター、ドラムフィルター等によって、固形分を分離される。用途によってはこの洗浄工程を経ず粉碎乾燥工程に反応物を送ることができる。

20

【 0 0 3 4 】

洗浄工程で得られた反応物を含水状態のまま湿式粉碎又は湿式磨砕を行っても良いし、いったん乾燥した後乾式で粉碎又は磨砕を行っても良い。

湿式粉碎又は磨砕においては反応物を水又はその他の非膨潤性溶媒懸濁液に調製し、湿式粉碎又は磨砕を行うことができる。非膨潤性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-ブタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等が挙げられる。

30

【 0 0 3 5 】

湿式粉碎又は磨砕において用いられる装置としては、公知の湿式粉碎、磨砕機を用いることができる。あえて例示すれば Monton-Gaulin 社ホモジナイザー、ナノマイザー（特殊機化工業社製）、マスコロイダー（増幸産業社製）、コボール・ミル（神鋼パンテック社製）を例示することができる。

【 0 0 3 6 】

乾式で粉碎又は磨砕処理を行う場合、公知の乾式粉碎、磨砕機を用いることができる。粉碎機としてはサンプルミル、ハンマーミル、ピンミル、ナイフミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミル等が例示される。

40

乾式粉碎工程においては粉碎後分級工程を設けることによって微細部分と粗粒部分に分別することもできる。また分級工程は、湿式粉碎又は磨砕物を乾燥した後の乾燥物に対しても設定することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明においては、平均粒径が 50 μm 以下のものは、特に水中での分散安定性、食品に添加した場合の異物感が飛躍的に改善されているので好ましい。

乾燥工程においては公知の乾燥技術を用いることができる。気流式、流動層式、棚段式などの乾燥機が用いられる。

【 0 0 3 8 】

50

【実施例】

以下、本発明の実施の形態を実施例により説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、配合量を示す「部」はすべて「重量部」を示す。

【0039】

[参考例1]

晒クラフトパルプ 100部を、イソプロパノール (IPA) 435部と水65部とNaOH 29.6部の混合液中にいれ、30 で1時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸のIPA溶液14.0部を加え、70 に昇温し1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロースI型の結晶化度=72.7%、カルボキシメチルエーテル基置換度(DS)0.11のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体をパルペライザー(細川ミクロン製)を用い乾式で粉碎した。なお、粉碎後のDSに変化はなく、total収率は96.3%であった。

10

【0040】

[参考例2]

晒亜硫酸パルプ

100部を、イソプロパノール (IPA) 435部と水65部とNaOH 39.5部の混合液中にいれ、45 で0.5時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸のIPA溶液 9.0部を加え、70 に昇温し1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロースI型の結晶化度=77.7%、DS0.06のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体をパルペライザー(細川ミクロン製)を用い乾式で粉碎した。なお、粉碎後のDSに変化はなく、total収率は97.1%であった。

20

【0041】

[実施例3]

リンター 100部を、イソプロパノール (IPA) 522部と水78部とNaOH 44.4部の混合液中にいれ、55 で0.5時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸のIPA溶液45.0部を加え、70 に昇温し1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロースI型の結晶化度=65.5%、DS0.30のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体をマスコロイダー(増幸産業製)を用い湿式で磨砕した。なお、粉碎後のDSに変化はなく、total収率は91.3%であった。

30

【0042】

[実施例4]

脱脂木粉 100部を、イソプロパノール (IPA) 522部と水78部とNaOH 44.4部の混合液中にいれ、45 で0.5時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸のIPA溶液28.0部を加え、70 に昇温し1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロースI型の結晶化度=70.6%、DS0.23のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体を振動ボールミル(中央化工機製)を用い乾式で粉碎した。なお、粉碎後のDSに変化はなく、total収率は95.1%であった。

40

【0043】

[実施例5]

市販DP(溶解パルプ) 100部を、イソプロパノール (IPA) 522部と水78部とNaOH 44.4部の混合液中にいれ、30 で1.0時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸のIPA溶液28.0部を加え、70 に昇温し1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロースI型の結晶化度=69.3%、DS0.24のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体をメタノールに分散させ、5%懸濁液を調製した。その懸濁液をS/Gミル(五十嵐機械製)を用い湿式で粉碎した。なお、粉碎後のDSに変化はなく、total収

50

率は93.1%であった。

【 0 0 4 4 】

[比較例 1]

晒クラフトパルプ 100部をパルペライザー（細川ミクロン製）を用いて乾式で粉碎した。なお、収率は98.8%であった。

【 0 0 4 5 】

[比較例 2]

脱脂木粉 100部をマスコロイダー（増幸産業製）を用いて湿式で磨砕した。なお、収率は92.4%であり、ペースト状のまま各試験を行った。

【 0 0 4 6 】

[比較例 3]

微結晶セルロースとして、アビセル P H 101（旭化成製）100部をそのまま用いた。

【 0 0 4 7 】

[比較例 4]

市販 D P 100部を、イソプロパノール（I P A）522部と水78部と N a O H 32.4部の混合液中にいれ、30 で 1.0時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸の I P A 溶液 5.0部を加え、70 に昇温し 1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロース I 型の結晶化度 = 85.4%、D S 0.005のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体を振動ボールミル（中央化工機製）を用い乾式で粉碎した。なお、粉碎後の D S に変化はなく、total収率は94.4%であった。

【 0 0 4 8 】

[比較例 5]

市販 D P 100部を、イソプロパノール（I P A）522部と水78部と N a O H 68.4部の混合液中にいれ、30 で 1.0時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸の I P A 溶液35.0部を加え、70 に昇温し 1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロース I 型の結晶化度 = 0%、D S 0.31のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体をメタノールに分散させ、5%懸濁液を調製した。その懸濁液を S / G ミル（五十嵐機械製）を用い湿式で粉碎した。なお、粉碎後の D S に変化はなく、total収率は93.6%であった。しかし、このセルロース誘導体粉碎物は、水に対し完全に溶解したため、試験項目の水分散性、保水性は測定できなかった。

【 0 0 4 9 】

[比較例 6]

市販 D P 100部を、イソプロパノール（I P A）522部と水78部と N a O H 68.4部の混合液中にいれ、30 で 1.0時間攪拌した。このスラリー系に50%モノクロル酢酸の I P A 溶液51.0部を加え、70 に昇温し 1.5時間反応させた。得られた反応物を80%メタノールで洗浄し、その後メタノールで置換し乾燥させ、セルロース I 型の結晶化度 = 0%、D S 0.42のカルボキシメチルエーテル化したセルロース誘導体を得た。このセルロース誘導体をメタノールに分散させ、5%懸濁液を調製した。その懸濁液を S / G ミル（五十嵐機械製）を用い湿式で粉碎した。なお、粉碎後の D S に変化はなく、total収率は92.1%であった。しかし、このセルロース誘導体粉碎物は、水に対し完全に溶解したため、試験項目の水分散性、保水性は測定できなかった。

【 0 0 5 0 】

[試験法]

1) D S 測定（硝酸メタノール法）

試料約 2.0 g を精秤して、300ml 共セン三角フラスコに入れた。硝酸メタノール（無水メタノール 1 リットルに特級濃硝酸 100ml を加えた液）100ml を加え、3 時間振とうして、カルボキシメチルセルロースナトリウム（N a - C M C）をカルボキシメチルセルロース（H - C M C）にした。その絶乾 H - C M C を 1.5 ~ 2.0 g を精秤し、300ml 共セン三角

10

20

30

40

50

フラスコに入れた。80%メタノール15mlでH-CMCを湿潤し、0.1N-NaOH 100ml加えて室温で3時間振とうした。指示薬としてフェノール・フタレインを用いて、0.1N-H₂SO₄で過剰のNaOHを逆滴定した。DSは次式によって、算出した。

【0051】

$$\frac{100 \times F' - (0.1N-H_2SO_4(ml)) \times F}{H-CMCの絶乾重量(g)} \times 0.1 = A$$

$$0.162A$$

$$DS = \frac{0.162A}{1 - 0.058A}$$

10

A : H-CMCの1gを中和するのに必要な1N-NaOHの量 (ml)

F : 0.1N-H₂SO₄ のファクター

F' : 0.1N-NaOHのファクター

【0052】

2) 結晶化度の測定

20

セルロースI型の結晶化度は、試料のX線回折を測定することで求めた。

X線回折の測定は、適当量の試料をガラスセルに乘せ、X線回折測定装置(RAD-2Cシステム、理学電気社製)を用いた。

セルロースI型の結晶化度の算出はSegalらの手法(L.Segal, J.J.Greely et al, Text. Res. J., 29, 786, 1959)、並びにKamideらの手法(K.Kamide et al, Polymer J., 17, 909, 1985)を用いて行いX線回折測定から得られた回折図の2θ = 4° ~ 32°の回折強度をベースラインとして、002面の回折強度と2θ = 18.5°のアモルファス部分の回折強度から次式により算出した。

【0053】

$$I_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

30

I_c : セルロースI型の結晶化度 (%)

I_{002c} : 2θ = 22.6°、002面の回折強度

I_a : 2θ = 18.5°、アモルファス部分の回折強度

【0054】

3) 溶解性試験

試料2gを水100ml中に加え、スターラーで10分間攪拌後、その状態を目視で判断した。

なお、評価は以下の様に定めた。

- 溶解、 - 一部溶解、× - 不溶

【0055】

4) 水分散性試験

40

0.15%の水分散液の濁度を1分ごと30分間測定した。同一試料について、3回同様に濁度を測定し、その平均値をそのときの濁度とした。その後、測定開始直後の濁度を100とした相対値で、30分経過時の水分散性を以下の様に評価した。

- 相対値80以上、 - 相対値60以上、

- 相対値40以上、× - 相対値20以上、×× - 相対値20未満

【0056】

5) 保水性試験

試料の水分散液を適当な遠心カップと呼ばれるろ過容器で吸引ろ過した後、容器ごと遠心器の遠沈管の中に入れ、3000G、15分間遠心分離した。脱水した試料を取り出して秤量し、次に105℃で乾燥して絶乾重量を求めた。保水度(WRV)は以下の式から求めた。

50

$$WRV(\%) = 100 \times (A - B) / B$$

A：遠心分離後の試料重量、B：絶乾後の試料重量

【0057】

6) 平均粒径

レーザー回折散乱粒度分布計（マイクロトラックModel-9220-SRA、日機装社製）を用いて測定し、D50の値を平均粒径とした。

【0058】

【表1】

	結晶化度 (%)	DS	収率 (%)	平均粒径 (μm)	溶解性	水分散性	保水性
参考例1	72.7	0.11	96.3	41.6	×	○	730
2	77.7	0.06	97.1	46.1	×	△	620
実施例3	65.5	0.30	91.3	13.1	×	◎	1320
4	70.6	0.23	95.1	30.3	×	◎	860
5	69.3	0.24	93.1	4.6	×	◎	1680
比較例1	64.8	/	98.8	54.6	×	××	490
2	54.8	/	92.4	9.7	×	○	1010
3	90.2	/	/	29.2	×	××	410
4	85.4	0.005	94.4	44.3	×	××	480
5	0	0.31	93.6	5.1	○	測定不可	測定不可
6	0	0.42	92.1	7.3	○	測定不可	測定不可

【0059】

【発明の効果】

本発明は、セルロース、リグノセルロース原料をカルボキシメチルエーテル化した後、乾式および湿式で機械粉碎・磨砕することにより、収率よくカルボキシメチル化した部分を有する水不溶性または水膨潤性のセルロース誘導体、および収率よくカルボキシメチル化した部分とマイクロフィブリル化した部分を併せ持つ水不溶性または水膨潤性のセルロース誘導体とその製造法を見出した。このセルロース誘導体は、保水性、水中への再分散性が飛躍的に向上し、食品添加剤、分散安定剤、粘度調整剤、泥水調整剤、研磨剤、ろ過助剤、溢泥防止剤、充填剤等に利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 難波 宏彰

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本製紙株式会社 化成品開発研究所内

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特公平03-002881(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 11/12

CAplus(STN)