

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6499959号
(P6499959)

(45) 発行日 平成31年4月10日(2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.

C08B 1/00 (2006.01)
C07D 295/027 (2006.01)

F 1

C08B 1/00
C07D 295/027

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-521012 (P2015-521012)
 (86) (22) 出願日 平成25年7月12日 (2013.7.12)
 (65) 公表番号 特表2015-522097 (P2015-522097A)
 (43) 公表日 平成27年8月3日 (2015.8.3)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2013/064776
 (87) 國際公開番号 WO2014/009517
 (87) 國際公開日 平成26年1月16日 (2014.1.16)
 審査請求日 平成28年4月11日 (2016.4.11)
 (31) 優先権主張番号 12176252.0
 (32) 優先日 平成24年7月13日 (2012.7.13)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 505115005
 エスエーピーピーアイ ネザーランズ サ
 ーヴィシーズ ピー. ヴィ
 オランダ国 N L - 6 2 1 1 A A マー
 ストリヒト ピーセンヴェーク 1 6
 (74) 代理人 110002354
 特許業務法人平和國際特許事務所
 (72) 発明者 イアン グレイヴソン
 イギリス国 シーウィ 1 0 9 イーエック
 ス ワーウィックシャー ヌニートン ベ
 ッティーナ クローズ 7 5
 (72) 発明者 ロバート イングリッシュ
 イギリス国 シーエイチ 2 3 エイチワイ
 チェシャー チェスター フール パン
 トン ロード 1 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非誘導体化ナノセルロースの低エネルギー調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エネルギー消費を減らした非誘導体化ナノセルロース材料を調製するための方法であつて、

(a) セルロース系材料を膨潤剤で処理して膨潤セルロース系材料を得る工程、(b) 前記膨潤セルロース系材料に、効果的な機械的粉碎処理を施す工程、及び(c) 前記ナノセルロース材料を単離する工程を含み、

前記膨潤剤が、結晶間領域のみを破壊する膨潤剤であり、前記セルロース系材料が、前記膨潤剤中で 1.5 ~ 3 の膨潤指数をもち、前記膨潤剤が、モルホリンの水溶液であり、モルホリンを 70 ~ 90 体積%含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記効果的な機械的粉碎処理が、高せん断力、高圧均質化、微細流動化、高摩擦力、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記モルホリンの水溶液が、モルホリンを 80 ~ 90 体積%含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記工程 (c) が前記膨潤剤の除去又は中和を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の、エネルギー消費を減らした非誘導体化ナノセルロース材料を調製す

るための方法における膨潤剤としての、モルホリンを70 ~ 90 体積%含む、モルホリンの水溶液の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膨潤中間体を介した非誘導体化ナノセルロースの低エネルギー調製方法を目的とする。

【背景技術】

【0002】

ナノフィブリル化セルロース又はナノセルロースを生み出す従来の方法は、通常、高エネルギープロセスであるか、セルロースの部分的な誘導体化（例えば、U.S.2011/0036522参照）等、エネルギー消費の削減を可能とするためにセルロースを操作すること、無機酸の使用（例えば、Cellulose (1998) 5, 19-32参照）、アルカリ法又は酵素又はこれらの組み合わせの使用、又はプロセスに先立ってパルプをセルロース誘導体と組み合わせてエネルギー所要量を減らす（例えば、U.S.2012/0043039参照）ことを含むプロセスである。

【0003】

出願人は、膨潤中間体段階を介して、非誘導体化ナノセルロースの新しい低エネルギー調製方法を開発した。

【発明の概要】

【0004】

本発明は、選択された有機又は無機膨潤剤を用いた、ナノセルロースの低エネルギー調製方法を目的とする。これらの膨潤剤の使用により、結晶間構造を広げること、及び、完全にではなく部分的にのみセルロース系材料の結晶内構造を広げることが可能になり、これにより、結果として得られる膨潤セルロース材料をその後ナノセルロースに処理するのに必要なエネルギーを減らすことができる。

【0005】

用語「低エネルギー法」又はエネルギー効率のよい方法（又は本発明の方法）とは、本技術分野において、公知の、エネルギー集約型の先行技術方法に比べて、使用される機械的な処理装置のエネルギー消費を大幅に減らしたことを特徴とする方法のことを指す。通常、本発明に適した低エネルギー法は、機械的粉碎処理に基づき、通常、2000 kWh/t未満、好ましくは1500 kWh/t未満、より好ましくは500 kWh/t未満を必要とする。機械的粉碎処理方法には、碎いて（又は破壊して）小さい粒子にできる任意の効率のよい機械的粉碎処理工程が含まれる（以下も参照）。

【0006】

本明細書で用いる用語「ナノセルロース」は、（区別しないで用いられる）用語「ナノフィブリル化セルロース」を包含し、細長い形状で、アスペクト比が1を超える、平均長さが15 ~ 900 nmの範囲、好ましくは50 ~ 700 nmの範囲、より好ましくは70 ~ 700 nmの範囲であることを特徴とするセルロース粒子のことを指す。平均厚みは、好ましくは3 ~ 200 nmの範囲、好ましくは、5 ~ 100 nmの範囲、より好ましくは5 ~ 30 nmの範囲である（例えば、図1(A)参照）。

【0007】

本明細書で用いられる用語「セルロース系材料」には、以下の種類のものが含まれるが、これらに限定されない：微結晶セルロース、微生物セルロース、海生又は他の無脊椎動物由来のセルロース、機械的に作り出した木材パルプ、化学（溶解）パルプ、天然バイオマス（植物纖維、茎又は殻の形の）、及び、タイヤコード等のセルロース系人造纖維、シリケットセルロース等の他のセルロースII型源。セルロース系材料は、さらに、例えばカルボキシル化、酸化、硫酸化又はエステル化によって化学的に誘導体化されてよい。

【0008】

10

20

30

40

50

好ましいセルロース源は、主に木材パルプ及び他のセルロース系バイオマス纖維及び例えばFMCコーポレーション製Avicel PH-101等の微結晶セルロースから得られるものであり、また、例えばCordenka 700(Super 3)の商品名でCordenka GmbHにより提供されるような織物纖維又は工業用布纖維を、セルロース系材料の出発源として用いることができる。木材パルプの好ましい源には、挽いた木質纖維、リサイクル又は二次木材パルプ纖維、漂白又は無漂白木質纖維が含まれる。軟材及び硬材の両方を利用することができる。加えて、バガス及び竹系セルロース等の適当なバイオマス材料を利用することができる。

【0009】

用語「膨潤剤」とは、結晶間結合を分断させることができると、又は、結晶間結合と、部分的に（すなわち完全ではなく）セルロース系材料に通常存在する結晶内結合との両方を分断させることのできる化学物質であると定義される。 10

【0010】

結晶間結合を分断させるだけであろう（せいぜい結晶内構造には最小限に作用するだろう）化学物質は、使用する反応条件とは無関係に膨潤を引き起こすだけであろう。このような化学物質は、決して完全な溶媒和（結晶内結合の著しい又は完全な破壊の結果である）には至らない。膨潤の程度は、相互作用条件に依存する。

【0011】

結晶間結合と結晶内結合の両方を破壊することのできる化学物質は、反応条件に応じて、膨潤（結晶内結合の、多くても部分的であって完全でない破壊）又は溶媒和（結晶内結合の完全な破壊）のいずれかを引き起こすことができる。それゆえ、反応条件の選択が、膨潤又は溶媒和のいずれが得られるかを決定する。本発明に関しては、膨潤だけが得られ（すなわち、結晶間結合を破壊するだけか、結晶間結合を破壊し結晶内結合を部分的（完全でない）にのみ破壊するかのいずれか）、完全な溶媒和を防ぐように、適切な反応条件、例えば、濃度、温度、反応温度が選択されなければならない。本発明での使用に関しては、結晶内結合の完全な破壊は望ましくなく、阻止されなければならない。 20

【0012】

好適な膨潤剤は、有機又は無機の膨潤剤、又はこれらの混合物（そのままの形での、又はこれらの溶液での）である。膨潤剤は固体であっても液体であってもよいと理解される。固体の膨潤剤は、1以上の適当な溶媒に溶解させる又は懸濁させてよく、液体の膨潤剤は、そのままの形で用いるか、又はさらに1以上の適当な溶媒で薄めて膨潤剤溶液をつくるてもよい。従って、用語「膨潤剤」は、上記形状のすべて（そのまま及び溶液で）を包含する。 30

【0013】

典型的な無機膨潤剤には、無機金属ハロゲン化物又は無機偽金属ハロゲン化物である無機ハロゲン化物又は無機水酸化物等の無機塩基が含まれる。

【0014】

典型的な有機膨潤剤には、当技術分野で開示される任意の有機膨潤剤が含まれてよく、例えば、ポリマーハンドブック第3版、1989（J. Wiley & Sons出版、J. Brandrup & E.H. Immergut編）、より具体的には、セクション「セルロース材料の特性」、特にセクション「セルロース用溶媒」で引用されているものを参照のこと。 40

【0015】

本発明における使用に好適な膨潤剤には、(i) モルホリン、ピペリジン等の結晶間領域を膨潤させるだけのセルロース非溶媒である膨潤剤と、(ii) 結晶間と部分的に（完全ではなく）結晶内領域との両方を膨潤させることのできる膨潤剤が含まれるが、これらに限定されない。

【0016】

この後者の膨潤剤のいくつかは、特定の反応条件下では、セルロース溶媒としても働く（本発明の目的のためには望ましくない）。セルロース系材料の、結晶間と部分的に（完 50

全にではなく)結晶内領域との両方を膨潤させることのできる好適な膨潤剤は、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム)、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリケイ酸塩、アルカリアルミニ酸塩、アルカリ炭酸塩、アルカリチオシアン酸塩、アルカリ土類チオシアン酸塩、アルカリハロゲン化物(例えば、塩化物、フッ化物、臭化物)、脂肪族炭化水素アミン、好ましくは低級脂肪族アミン(例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン)、カプリエチレンジアミン等のアミン類、アンモニア、水酸化アンモニウム;水酸化テトラメチルアンモニウム;水酸化トリメチルベンジルアンモニウム;塩化リチウム;第三級アミンオキシド(例えば、N-メチルモルホリンN-オキシド)、イオン液体(例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート)、尿素及びこれらの混合物、亜鉛アンモニウム錯体、塩化亜鉛、銅アンモニウム錯体、銀アンモニウム錯体、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等、又はこれらの混合物であつてよい。

【0017】

膨潤剤の好適な混合物には、有機膨潤剤と無機金属ハロゲン化物又は偽金属ハロゲン化物の混合物が含まれ、例えば、チオシアン酸ナトリウムとエチレンジアミンの混合物である。

【0018】

塩酸等の任意の酸ハロゲン化物、及び、硫酸、リン酸及び硝酸等の通常の鉱酸は、本発明で用いるための膨潤剤の範囲から除外される。

【0019】

好ましい実施形態では、膨潤剤は、液体有機膨潤剤であつて、好ましくは、モルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物である。好ましくは、モルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物を1%(体積)を超えて含む水性混合物が用いられ、好ましくは、モルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物を50%を超えて、最も好ましくは、20%の水に対しモルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物を80%から、10%の水に対しモルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物を90%の割合で含む水性混合物が用いられる。

【0020】

さらに別の実施形態では、膨潤剤は、モルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物を60~99(体積)%含む、又はモルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物を70~95(体積)%含む、モルホリン、ピペリジン又はこれらの混合物の水性混合物である。さらなる実施形態では、液体の有機膨潤剤が、N-メチルモルホリンN-オキシドである。好ましくは、N-メチルモルホリンN-オキシドは、50%より高い濃度、好ましくは、70%より高いが81%未満の濃度で、80%より高い温度、好ましくは85%より高い温度にて用いられる。N-メチルモルホリンN-オキシド(NMMO)に対し最も好ましい条件は、78%w/wの濃度及び85%である。これらの条件(82%w/w及び85%)を超えると、セルロース系材料に対する溶媒として振る舞う。

【0021】

当業者は、膨潤剤の濃度等の適当な反応条件は膨潤剤の選択とそのセルロース膨潤剤としての能力に依存することを知っているだろうと理解される。特に、セルロース溶媒として認識されてもいる膨潤剤を用いるときは、この膨潤剤がセルロース膨潤剤として働くような、つまり、セルロース系材料内のすべての結晶内結合を完全に破壊しその結果溶解する段階以前の、溶解濃度と温度以下で用いなければならない(これは、当技術分野で公知であり、例えば、ポリマーハンドブック第3版、1989(J. Wiley & Sons出版、J. Brandrup & E.H. Immergut編)、より具体的には、セクション「セルロース材料の特性」内の、特にセクション「セルロース用溶媒」を参照のこと)。

【0022】

結晶内結合の完全な破壊は、本明細書に開示する膨潤プロセスからの生成物として要望される結晶構造の破壊につながるため、溶媒は好ましくは避けられなければならない。

【0023】

10

20

30

40

50

膨潤の程度は、各種方法で決定することができる。本発明の内容においては、膨潤の程度は、系内のセルロース系材料の相体積分率の、水中に懸濁させた同じセルロース系材料の相体積分率に対する見かけの増加という点から都合よく決められるように思われた（セルロースは対象とする機械技術によって処理しやすい粉末形状である）。

【0024】

与えられた膨潤剤の有効性を定量化するために、粉末形状のセルロース系材料（1.0 g）を20mlのガラスのシンチレーション瓶に秤量し、関心のある液体膨潤剤（9.0 ml）をマイクロピペットにより加えた。その後、系を手動でかき混ぜて、24時間20にて平衡を保たせた。又は、膨潤の程度を、関心のある膨潤剤に応じて適切に、周囲温度より高い温度で定温放置した後決定してもよい。いずれの場合も、液体膨潤剤の代わりに脱イオン水を用いて同一の標準試料を用意した。
10

【0025】

膨潤の上記定義を考慮すると、セルロース系材料は、分子状に分散した鎖の真の溶液にはなっておらず、むしろ、連続相の流動物の一部を吸収すると考えられ、分子間及び分子内水素結合の破壊を介して促進される。結果として生じる膨潤セルロース粒子（及び関連する隙間の流動物）の見た目の相体積分率を、1mm目盛りのついた定規により視覚的/肉眼的に推定して、上相（液体上澄み、 $h_{\text{上部}}$ ）と下相（膨潤セルロース系粒子、 $h_{\text{下部}}$ ）の高さをほぼ0.01mmまで推定した。円筒形（一定の直径/断面積）のシンチレーション瓶の使用により、セルロース相の体積分率、 $v_{\text{セル}}$ を、測定した相の高さから簡単に都合良く推定できる（ $v_{\text{セル}} = h_{\text{下部}} / (h_{\text{上部}} + h_{\text{下部}})$ ）。そして、見た目の膨潤指數、 S を、膨潤剤有り及び無しの体積分率の比により定義する（ $S = v_{\text{セル}}(\text{膨潤剤}) / v_{\text{セル}}(\text{水})$ ）。
20

【0026】

本発明の範囲において、機械的粉碎処理によるセルロース系材料のナノフィブリル化（nanofibrillation）は、上で定義される膨潤指數、 S が1から10の間、最も好ましくは1.5から3の間の値であることを特徴とする、液体媒質にて提供されてよい。

【0027】

さまざまな配合のモルホリン：水混合物におけるAvicel PH-101微結晶セルロースに対する膨潤指數 S の実質的測定を、図1に表す。膨潤は上昇し、連続媒質中のモルホリンの体積分率が80%と90%の間にある系で最大に達する。あるいは、モルホリンとピペリジンの水性混合物を用いてもよく、この場合、連続媒質中のモルホリンの体積分率は78%以下、又は60~78%に保たれ、残りの体積分率は水とピペリジンからなるので、安全性の利点を劇的なエネルギー削減と組み合わせることができる。例示の膨潤剤は、モルホリン60~78（体積）%、ピペリジン1~39（体積）%、及び少なくとも1%の水を含む、好ましくはこれらのみから成るモルホリン及びピペリジンの水性混合物であり、より好ましくは、モルホリン70~78（体積）%、ピペリジン1~29（体積）%、及び少なくとも1%の水を含む、好ましくはこれらのみから成るモルホリン及びピペリジンの水性混合物である。
30

【0028】

膨潤の程度を確かめるために、当業者に公知の他の方法を利用することもできる。例えば、Fidaleら（2008）は、セルロースの膨潤の定量化の方法として、吸収された液体膨潤剤の量の重量測定について記載する。この場合、粉末状のセルロースを膨潤剤に浸す前に、所定の時間スチール製の網目状のシンプル（thimble）内にて、一定の相対湿度（~50%）で調整した。その後、膨潤セルロースを取り出して、遠心分離により過剰な液体を取り除いた。そして、セルロース系材料の膨潤を、吸収された液体の質量で表した。
40

【0029】

セルロースの広がりを決める他の方法には、例えば有機酸中で膨潤させて、ベンゼンの保持力により決定した方法もある（Richterら、Ind. Eng. Chem.、1
50

957、49(5)、907~912頁)

【0030】

機械的粉碎処理は、高せん断力、微細流動化、(例えば、2つのチャンバを連続して取り付けたM110-EH微細流動化装置)、高圧ホモジナイザー(例えば、NanoDe Bee高圧ホモジナイザー(BEE International Inc)、ConCor高圧/高せん断ホモジナイザー(Primary Dispersions Ltd))、制御流体力学的キャビテーション(例えば、Arisdyne Systems制御流体力学的キャビテーション装置を用いて)及び高摩擦力(例えば、Super Mass Colloid コロイド/フリクションミル(Masuko))及びこれらの組み合わせ等の、当技術分野で公知の従来技術を用いて行うことができる。

10

【0031】

高圧又は高せん断ホモジナイザーに分類されるタイプの装置は、セルロース系原料を所望のナノセルロースへと碎くために、流体内における高い機械的ストレスの発生を利用する。これは、明確に定義された微小流体相互作用チャンバ-効果的には流体力学の分野で定義される拘束(confined)流れに対応する状況、に流動性配合物をポンプで送り出すことによって達成される。

【0032】

本発明の内容において、用語「微小流体の」とは、流れの方向に対して直角の幅が500ミクロン未満、好ましくは400と50ミクロンの間である、拘束流動形状又は相互作用チャンバのことを言う。一般に遭遇する相互作用チャンバの形状には、突然収縮(軸対称又は方形スロットのいずれか)、Z形状(流路に突然の屈曲)及びY形状(流れが分裂されて衝突/逆噴流として再結合される)が含まれる。上記相互作用チャンバのそれぞれは、せん断効果と引張効果が共存する(それゆえ、このタイプの複合流においてはせん断速度の単一値を定義することができない)ような運動学がある複合流を生み出すと考えられる。この状況は、せん断速度、せん断応力及び境界条件が明確に定義され、粘度や第1法線応力差等の材料特性を流体の特性値に割り当てることができる、いわゆるレオメータ的流れとは明らかに異なる。さらに、流体の流線/加速度の収束(収縮、Z形状)又はよどみ点の発生(Y形状/逆噴流)を伴う形状は、流れ場内の高張力又は伸長成分を特徴とし、これは、機械的フィブリル化や分散混合の効率に大きく貢献する(しかし、プロセスに対し特有のせん断速度の定義付けをさらに困難にもする)。

20

【0033】

本発明の範囲での高せん断ホモジナイザーの使用の内容における用語「高せん断」とは、50ミクロン半径(R)の軸対称の毛細管(これは、例えば、M110-EH微細流動化装置に用いられるZ形状の一部であると考えてもよい)におけるせん断速度の例示的実例により最も明らかにされる。80:20体積%のモルホリン:水(500ml)中に分散させたMCCのバッヂ(5.0g、Avicel PH-101)は、25000psiの運転圧力(P)で2分間このような形状を通り抜けるように見えた。これは、4.16mlmin⁻¹の体積流量率(Q)に相当し、それゆえ、42.4×10⁶s⁻¹のせん断速度(定常流と仮定し、流体のずり流動化を考慮にいれない)に相当する。

30

【0034】

40

毛細管(ポアズイユ)流れ中のせん断速度(

•

γ

)は便宜上以下の式によって推定することができる:

【数1】

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

50

例えばM 1 1 0 - E H 微細流動化装置内の流れが脈動流であるならば、相互作用形状のこの部分におけるせん断速度の真のピーク値は、もっと高くなるかもしれない。それゆえ、本発明の目的のためには、高せん断ホモジナイザータイプの処理装置の運転範囲は、 $8.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と $102 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の間（上記のように定義した）で 5000 psi ~ 60000 psi 、最も好ましくは、 $34 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ と $72 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の間（上記のように定義した）で 20000 psi ~ 42500 psi である。

【0035】

採用可能な代替技術は、コロイド又は摩擦ミルであろう。この技術は、狭い隙間で隔てられた、2つの同軸上に取り付けられた円錐形の部材の間の高せん断速度の発生を利用する（本発明の内容において狭いという用語は、500ミクロン未満の距離と定義される）。通常、1つの部材を固定して（固定子）、もう一方を高速で回転させる（回転子）。回転子と固定子の部分は、ますます細かい鋸歯状又は溝を有してよく、これらがセルロース系原料のフィブリル化を助ける。上に定義した回転子 - 固定子構成で隙間を50ミクロンと仮定して、最大 50 m s^{-1} の典型的な回転子先端速度を使用する。回転子 - 固定子ミルでは、見かけのせん断速度は便宜上、隙間を横切る速度勾配から推定される。従って、上の場合、見かけのせん断速度は、典型的には $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ である。

【0036】

セルロース系材料の結晶間及び結晶内構造の破壊の程度は、X線回折又は ^{13}C NMRを用いて決定することができる。これらの技術により、セルロース系材料の結晶間構造のみ影響を及ぼす膨潤剤が、それらのオリジナルの膨潤前の結晶性の全て又はほとんどを保つことが分かる。結晶間結合と部分的に（全部ではなく）結晶内結合との両方を破壊する膨潤剤の場合、セルロース系材料の測定される結晶化度は、用いた化学物質及び処理条件により引き起こされる結晶内膨潤の程度の大きさに応じて低減されるであろう。

【0037】

固体 ^{13}C NMR分光法の場合、非結晶質及び結晶質材料の相対的比率は、C4での炭素原子核の共鳴に対応する二重ピークを検討することにより容易に突き止められ（化学シフト典型的には80~93 ppm）、これは、非結晶質（80~87 ppm）領域と結晶質（87~93 ppm）領域が異なる化学的環境に対応するため、2つの成分に分かれ。膨潤後の結晶性の損失は、アップフィールド成分の面積に対する、C4共鳴信号のダウンフィールドピークの面積の大幅な減少として現れる。

【0038】

広角X線回折（XRD）の場合、結晶セルロースの分率は、002と101回折のピーク（規則性の低い非結晶質領域からの回折に相当）の間の谷部で測定した強度（ I_{AM} ）に対する、セルロースI単位格子における002面からの回折に相当するピーク（~22.7°のプラッギング角2でとった I_{002} ）の相対強度の比較により、最も簡単に推定される。例えばParkら、「セルロース結晶化指数：測定技術とセルラーゼの能力の解釈に及ぼすその影響」（バイオ燃料のためのバイオテクノロジー、2010、3、10）及びその引用文献では、ディフラクトグラムのフルピークデコンボリューションに基づくより複雑な解析が入手可能である。

【0039】

結晶内膨潤の高いレベルで、膨潤剤をセルロース系材料から取り除くと、天然セルロース多形であるセルロースIは、部分的に又は完全に、別の多形に変換される。水媒体中のアルカリ金属水酸化物（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム）が膨潤剤として採用される場合、これは、一般的に遭遇することである。この場合、天然セルロースは自然に起こるセルロースI多形で存在するが、より熱力学的に安定な（本発明での使用にはより好ましくない）セルロースII多形に再生され、これは、テキスタイル纖維科学の分野で一般的に「マーセライズ加工」と呼ばれるプロセスである。セルロースI多形及びセルロースII多形は、それらの特徴的な異なる広角X線回折パターンにより容易に識別される。セルロースI及びセルロースIIはともに、单斜晶相を特徴とするが、隣接する高分子鎖の相

10

20

30

40

50

対的な方向配向と、関連の分子内及び分子間水素結合のパターンが異なる（セルロースIの鎖は平行で、セルロースIIの鎖は逆平行である）。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】図1は、典型的なナノセルロース製品のSEMである。

【図2(A)】図2(A)は、様々な水/モルホリン混合物中の微結晶セルロース(Avicel PH-101)の膨潤の程度の定量化を示す(x軸は連続媒質(水)中のモルホリンの体積%を表す; y軸は膨潤指数Sを表す)。

【図2(B)】図2(B)は、グラフAの生成のために用いた試料の画像であり、数字は膨潤剤である水中のモルホリンの%を示す。 10

【図2(C)】図2(C)は、様々な水/モルホリン混合物中の微結晶セルロース(Avicel PH-101)の膨潤の程度の定量化の再現である(x軸は連続媒質(水)中のモルホリンの体積%を表す; y軸は膨潤指数Sを表す)。

【図2(D)】図2(D)は、グラフAの生成のために用いた試料の画像であり、数字は膨潤剤である水中のモルホリンの%を示す。 15

【図3(A)】図3(A)は、様々な水/ピペリジン混合物中の微結晶セルロース(Avicel PH-101)の膨潤の程度の定量化を示す(x軸は連続媒質(水)中のピペリジンの体積%を表す; y軸は膨潤指数Sを表す)。

【図3(B)】図3(B)は、グラフAの生成のために用いた試料の画像であり、数字は膨潤剤である水中のピペリジンの%を示す。 20

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下の段落に、本発明の方法の例示の実施形態を開示するが、これに限定されない。

【0042】

方法： ここでは、2つのチャンバを連続して取り付けたM110-EH微細流動化装置を用いて機械的粉碎処理を行った。第1のチャンバは補助処理モジュール(APM)であり、200ミクロン径の路を備えるセラミックモジュールを有し、第2のチャンバは、相互作用チャンバ(IXC)と呼ばれ、100ミクロン径の路を備えるダイアモンド路を有する。様々な路の形状及び路の大きさをこの装置とともに用いることができる。本実施例は操作上の制限を既定しない。 30

【0043】

実施例

比較例1：

上記構成の、上に記載したM110-EH微細流動化装置を用いた、Saiiccor 92%アルファパルプの水中での処理を、エネルギー使用量の基準として用いた。このパルプの水処理は、文献の材料と同等のナノセルロース製品を作るのに、25~28,000 kWh/tを使用した(比較のために、Siro I. and Plackett D.、セルロース(2010)、17巻、459~49頁の最大70,000 kWh/tのエネルギー値と、10~100nm径のミクロフィブリル化セルロースを作るために高せん断ホモナイザーを用いるSpenceら;セルロース(2011)、18巻、1097~111頁の21,800 kWh/tのエネルギー値を参照のこと)。 40

【0044】

実施例1-モルホリン水溶液(有機膨潤剤)中の微結晶セルロースの処理

微結晶セルロース(Avicel PH-101、5.0g)を、回転子：固定子ミキサー(Ultraturrax)により生み出した渦に徐々に導入することによってモルホリン：水(80:20体積%、500ml)に加え、室温にてさらに10分間混合を続けた。その後、このスラリーを、M110-EH微細流動化装置(Microfluidics Corp)の供給ホッパーに導入し、装置の動作圧を25000psiにして、連続して配置される2つのZ形相互作用チャンバ[200ミクロン径(セラミック)に続いて100ミクロン径(ダイアモンド)]を通して8.5分間再循環させた。典型的な試 50

験において、ナノセルロース（30 nm未満の平均径をもつと定義される）約80%の混合物を生み出すために使用したエネルギーは、1400 kWh/tに等しかった。500 kWh/t未満のエネルギーでは、30 nm未満の平均径を有する材料がほぼ45%の生成物が作り出される。回転インペラによる供給ホッパーでの流体の緩やかな混合により、処理の早い段階での相互作用形状の閉塞は避けられた。処理中、系の外観は、白／不透明から、半透明を経て、視覚的にほぼ透明へと変化し、微細構造レベルでのセルロースの機械的破壊と一致した。系のレオロジーは、流体からソフトゲル様固体へと変わった。結果として生じたナノ構造セルロースをその後、遠心分離により膨潤剤から分離し、連続相の上位をデカンテーションによって取り除いた。この系を、その後、適当な量の脱イオン水を加えて、その本来の体積にして、系を手動でかき混ぜることによって完全に混合し、セルロースの再懸濁物を得た。3日間の脱イオン水に対する透析（透析液の頻繁な交換を用いた）による系のさらなる精製の前に、遠心分離、デカンテーション、再懸濁操作をもう2回行った。セルロースをその後、凍結乾燥法によって固体形状で単離した。セルロースの形態は、適宜、走査電子顕微鏡法で特徴付けた。まず、ポリ（ビニルアルコール）[PVOH]膜をガラスの顕微鏡スライド上に10%水溶液から流延し、カバーしたペトリ皿の中、周囲環境下で乾燥させた。透析したセルロース懸濁液の少量の分割量（~1マイクロリットル）をその後PVOH上に分注して、乾燥させる前にマイクロピペットの先端で薄層に広げた。その後、ポリマー膜からPVOHの小さな四方（~3 mm × 3 mm）を切り取って、伝導テープでカバーしたSEMスタブ上に試料側を下にして置いた。そして、PVOH層を、脱イオン熱水中に溶かすことにより取り除き、画像化の前に、露出した粒子をAuでスパッタコーティングした。MCC中に存在する多結晶集合体は、膨潤剤存在下、アスペクト比が15~25の範囲（長さ400~700 nm、幅20~50 nm）の分離した針状の粒子へと機械的に破壊され、これは緩い凝集構造を有したことが、顕微鏡法により明らかとなった。

【0045】

実施例2 - モルホリン水溶液中のセルロースパルプの処理

セルロースパルプ（Sappi Saiccor製92% - セルロース、ビスコース／溶解グレード）を標準的なオフィス用シュレッダー（クロスカット形状）で細かく刻んだ。細かく刻んだパルプ（5.0 g）をその後、モルホリン：水（80：20 体積%、500 ml）に懸濁させ、約2時間膨潤させた。膨潤したパルプ懸濁液をその後、回転子・固定子ミキサー（Ultraturrax）を用いて均質化し、実施例1のように処理、精製及び乾燥させた。上述のSEM分析は、パルプ纖維が直径30 nmまでの纖維のもつれたウェブへと大幅に破壊されたことを示した。これらの条件下、このようなナノセルロース生成物の生成には、約1500 kWh/tが必要であった。

【0046】

実施例3 - チオシアノ酸カルシウム水溶液中の微結晶セルロースの処理

微結晶セルロース（Avicel PH-101、5.0 g）をチオシアノ酸カルシウム水溶液（45重量%、500 ml）に50にて（上述の膨潤を可能とする条件に相当する）懸濁させて、回転子固定子ミキサーを用いて系を均質化した。熱いセルローススラリーをその後M110-EH微細流動化装置の供給ホッパーへと移して、実施例1のように処理、精製及び乾燥させた。

【0047】

上述のSEM分析は、広く凝集しているが、長さ200~400 nmの分離した針状の粒子へと、膨潤剤の存在下で微結晶セルロースが機械的に破壊されたことを示した。

【0048】

実施例4 - チオシアノ酸カルシウム水溶液中のセルロースパルプの処理

セルロースパルプ（実施例2と同様に調製、5.0 g）を、50にてチオシアノ酸カルシウム水溶液（45重量%、500 ml）中に懸濁させ、1時間膨潤させた。その後、パルプ懸濁液を回転子・固定子ミキサー（Ultraturrax）を用いて10分間均質化し、熱いスラリーをM110-EH微細流動化装置（Microfluidics 50

Corp) の供給ホッパーへと導入した。セルローススラリーをその後、実施例 1 のように処理、精製及び乾燥させた。SEM 分析は、パルプが、径 100 nm 未満の、大幅にフィブリル化されたもつれた構造へと、機械的に破壊されたことを示した。

【0049】

実施例 5 - 水酸化カリウム水溶液中での微結晶セルロースの処理

微結晶セルロース (Avicel PH-101、5.0 g) を水酸化カリウム水溶液 (27 重量%、500 ml) 中に 20 にて (上述の膨潤を可能とする条件に相当する) 懸濁させて、回転子固定子ミキサーを用いて系を均質化した。熱いセルローススラリーをその後 M110-EH 微細流動化装置の供給ホッパーへと移して、実施例 1 のように処理、精製及び乾燥させた。上述の SEM 分析は、広く凝集しているが、膨潤剤の存在下で微結晶セルロースが長さ 200 ~ 400 nm の分離した針状の粒子へと、機械的に破壊されたことを示した。

10

【0050】

実施例 6 - 水酸化カリウム水溶液中でのセルロースパルプの処理

セルロースパルプ (実施例 2 と同様に調製、5.0 g) を、20 にて水酸化カリウム水溶液 (27 重量%、500 ml) 中に懸濁させ、30 分間膨潤させた。その後、パルプ懸濁液を回転子 - 固定子ミキサー (UltraTurrax) を用いて 10 分間均質化し、スラリーを M110-EH 微細流動化装置 (Microfluidics Corp) の供給ホッパーへと導入した。セルローススラリーをその後、実施例 1 のように処理、精製及び乾燥させた。SEM 分析は、パルプが、径 100 nm 未満の、大幅にフィブリル化されたもつれた構造へと、機械的に破壊されたことを示した。

20

【0051】

実施例 7 - N - メチルモルホリン - N - 酸化物水溶液中での微結晶セルロースの処理

微結晶セルロース (Avicel PH-101、5.0 g) を、85 にて (上述の膨潤を可能とする条件に相当する) N - メチルモルホリン - N - 酸化物 [NMMO] 水溶液 (78 重量%、500 ml、適量の NMMO - 水和物と水を混合して調製) 中に懸濁させ、系を回転子固定子ミキサー (UltraTurrax) と用いて均質化した。セルローススラリーをその後 M110-EH 微細流動化装置 (Microfluidics Corp) の供給ホッパーへと移して、実施例 1 のように処理、精製及び乾燥させた。上述の SEM 分析は、膨潤剤の存在下で微結晶セルロースが、長さ 200 ~ 400 nm、幅 20 ~ 50 nm の分離した針状の粒子へと機械的に破壊され、これは緩い凝集構造を有することを示した。

30

【0052】

実施例 8 - N - メチルモルホリン - N - 酸化物水溶液中でのセルロースパルプの処理

セルロースパルプ (実施例 2 と同様に調製、5.0 g) を、85 にて N - メチルモルホリン - N - 酸化物水溶液 (78 重量%、500 ml - 適量の NMMO - 水和物と脱イオン水を混合して調製) 中に懸濁させ、1 時間膨潤させた。その後、パルプ懸濁液を回転子 - 固定子ミキサー (UltraTurrax) を用いて 10 分間均質化し、熱いスラリーを M110-EH 微細流動化装置 (Microfluidics Corp) の供給ホッパーへと導入した。セルローススラリーをその後、実施例 1 のように処理、精製及び乾燥させた。

40

【0053】

SEM 分析は、パルプが、径 100 nm 未満の、広くフィブリル化されたもつれた構造へと機械的に破壊されたことを示した。

【0054】

実施例 9 - モルホリン水溶液中でのセルロース系纖維の処理

商品名 Cordenka 700 (Super 3) で Cordenka GmbH から入手できるセルロース工業用布纖維をほぼ 3 mm 長さに切り刻んで、モルホリン : 水 (80 : 20 体積%、500 ml) 中に懸濁させ、2 時間膨潤させた。膨潤した纖維懸濁液をその後、回転子 - 固定子ミキサー (UltraTurrax) を用いて均質化させ、実施例

50

1のよう に処理、精製及び乾燥させた。上述のSEM分析は、纖維が、径30nm未満の纖維のもつれたウェブへと大幅に破壊されたことを示した。これらの条件下、30nm以下が実質的に90%のこのようなナノセルロース生成物の生成には、典型的には500kWh/t未満のエネルギー投入が必要であった。

【0055】

実施例10 - ピペリジン水溶液中でのセルロースパルプの処理

セルロースパルプ (Sappi Saiccor製92% - セルロース、ビスコース / 溶解グレード) を標準的なオフィス用シュレッダー (クロスカット形状) で細かく刻んだ。細かく刻まれたパルプ (5.0g) をその後、ピペリジン：水 (90:10体積%、500ml) に懸濁させ、30分間膨潤させた。

10

【0056】

膨潤した纖維懸濁液をその後、回転子 - 固定子ミキサー (UltraTurrax) を用いて400rpmで10分間室温にて均質化し、さらに実施例1のよう に処理、精製及び乾燥させた。

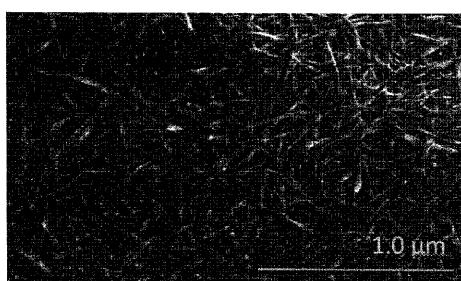
【0057】

上述のSEM分析は、纖維が直径3~30nmまでの纖維のもつれたウェブへと大幅に破壊されたことを示した。これらの条件下、80%ナノセルロース生成物の混合物の生成には、約1600kWh/tが必要であった。

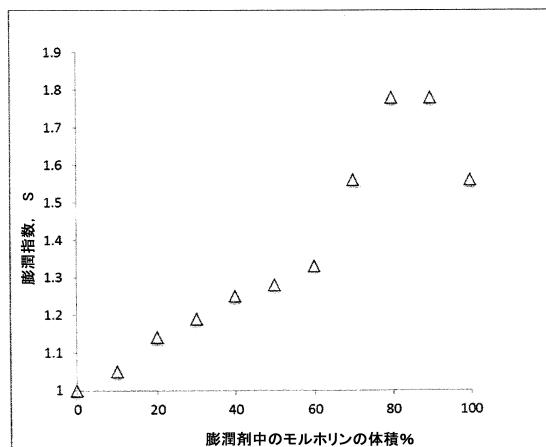
20

【図1】

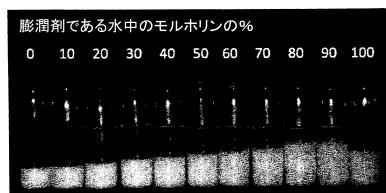
Figure 1



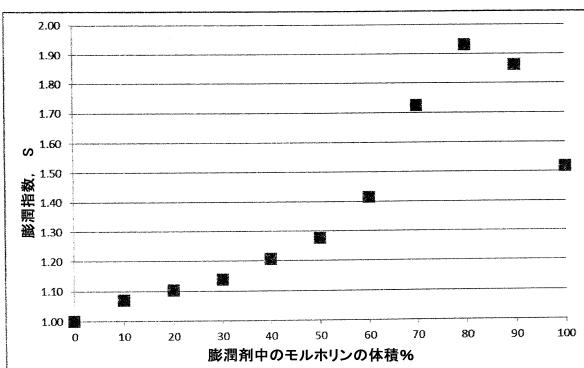
【図2 (A)】



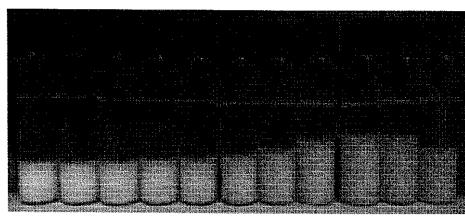
【図2 (B)】



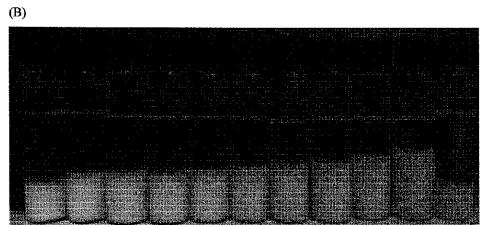
【図2 (C)】



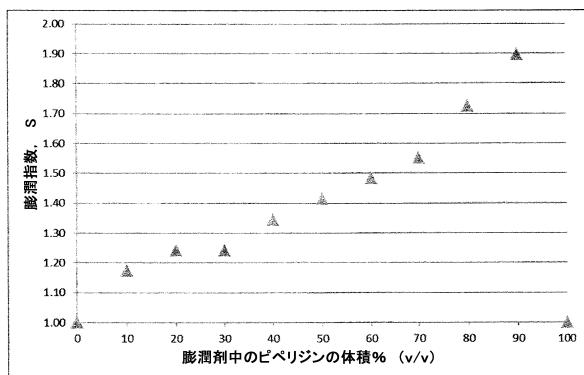
【図2(D)】



【図3(B)】



【図3(A)】



フロントページの続き

審査官 早川 裕之

(56)参考文献 国際公開第2010/112519 (WO, A1)

特開2001-354774 (JP, A)

特開2003-277215 (JP, A)

特開平11-323655 (JP, A)

特表2000-503702 (JP, A)

Journal of Applied Polymer Science, 1978年, Vol. 22, pp. 1243-1253

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 1/00

C07D 295/027

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)