



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118284649 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 02

(21) 申请号 202280076963.2

(22) 申请日 2022.09.14

(30) 优先权数据

2021-192970 2021.11.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/034319 2022.09.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/095421 JA 2023.06.01

(71) 申请人 大王制纸株式会社

地址 日本爱媛县

(72) 发明人 佐佐木宽人

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 崔立宇 庞东成

(51) Int.Cl.

C08J 3/16 (2006.01)

C08B 16/00 (2006.01)

C08J 3/02 (2006.01)

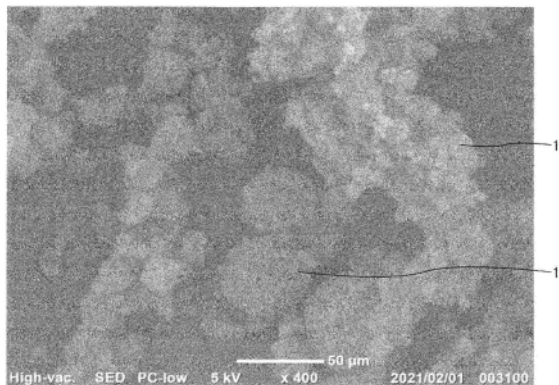
权利要求书1页 说明书18页 附图7页

(54) 发明名称

纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液

(57) 摘要

本发明提供一种轻量且在水系液体中的再分散性得到改善的纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液。该课题通过下述纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液得以解决,该纤维素颗粒的特征在于,含有50质量%以上的平均纤维直径为1000nm以下的微细纤维状纤维素而成,振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,且平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ 。



1. 一种纤维素颗粒,其特征在于,其含有50质量%以上的平均纤维直径为1000nm以下的微细纤维状纤维素而成,振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,且平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 。

2. 如权利要求1所述的纤维素颗粒,其比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

3. 如权利要求1所述的纤维素颗粒,其含有选自由多元醇、多糖类、水溶性高分子组成的组中的1种或2种以上。

4. 如权利要求1所述的纤维素颗粒,其为多孔质。

5. 如权利要求1所述的纤维素颗粒,其在微细纤维状纤维素中含无机微粒而成。

6. 如权利要求1所述的纤维素颗粒,其中,所述微细纤维状纤维素的结晶度为50以上且100以下。

7. 一种纤维素颗粒分散液,其中,以2%浓度分散有权利要求1~权利要求4中任一项所述的纤维素颗粒的分散液的B型粘度为 $1,000\text{cps} \sim 30,000\text{cps}$ ,

此处,B型粘度是依据JIS-Z8803(2011)的“液体的粘度测定方法”在 $25^\circ\text{C}$ 、6rpm的条件下测定所述纤维素颗粒含有的分散液时的测定值。

8. 如权利要求7所述的纤维素颗粒分散液,其Ti值为2以上。

## 纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液。

### 背景技术

[0002] 将纤维素纤维微细化而得到的微细纤维状纤维素的环境负担少,近年来对在各种领域中的用途进行了研究,期待用于例如塑料材料、化妆料、衣料、建筑等领域中。

[0003] 微细纤维状纤维素通常以浓度5质量%以下的水分散液的形式使用,若使其干燥,则根据保存状态而具有相互凝聚而颗粒化的性质。微细纤维状纤维素一旦颗粒化,则即使投入水中,也可维持颗粒状态,不易发生凝聚解开等而容易再分散的情况。

[0004] 与此相关,有一些着眼于微细纤维状纤维素的分散性的技术,这些技术例如公开于专利文献1中。专利文献1公开了下述技术:将发明所解决的课题设为提供能够在树脂等基质成分中的分散性的粉末状纳米纤维,将解决手段设为混配分散剂而成的粉末状纳米纤维,其中,分散剂为键合有选自P-OH基、-COOH基、-SO<sub>3</sub>H基和/或它们的金属盐基、以及咪唑啉基的组中的至少1种的物质。

[0005] 另外,公开相关技术的专利文献2所要解决的课题在于提供一种纤维素颗粒,该纤维素颗粒在小径化的同时,确保柔软性,另外能够降低对皮肤的刺激,解决手段为一种纤维素颗粒,该纤维素颗粒的特征在于,平均粒径D50为1 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下、堆积密度为0.30g/mL以下、比容为3.0mL/g以上、且亚麻籽油吸油量为100mL/100g以上。

[0006] 但是,专利文献1的技术中,基质成分为树脂等固体成分,谋求改善粉末状纳米纤维在固体成分中的良好的分散性,并未公开关于在基质成分为水系液体的情况下粉末状纳米纤维是否解开凝聚而良好地分散并混合的见解。

[0007] 另外,专利文献2的技术假设了将纤维素颗粒用作化妆产品的添加剂,但没有关于基质成分使用什么的记载,因此,并未公开在水系液体中的分散性的见解。需要说明的是,专利文献3是关于圆球度高的多孔质纤维素颗粒的技术,与本发明的课题缺乏关联性。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2017-210596号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2019-206662号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2020-50840号公报

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明是鉴于上述实际情况而进行的,其课题在于提供在水系液体中的再分散性得到改善的纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 上述课题通过如下所示的方式得以解决。

[0017] (第1方式)

[0018] 一种纤维素颗粒,其特征在于,其含有50质量%以上的平均纤维直径为1000nm以下的微细纤维状纤维素而成,振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,且平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 。

[0019] 上述方式的纤维素颗粒含有50质量%以上的平均纤维直径为1000nm以下的微细纤维状纤维素,因此相对细的纤维素纤维作为主成分而相互凝聚。并且,振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,且平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ ,纤维素颗粒的尺寸相对大且轻量,体积大,在分散于水系分散介质中时,推测构成纤维素颗粒的纤维部分解开等,成为物理性分散的状态。因此,该纤维素颗粒即使再分散于水系液体中也不易沉淀。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明,成为轻量且在水系液体中的再分散性得到改善的纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液。

## 附图说明

[0022] 图1是喷雾式冷冻造粒装置的说明图。

[0023] 图2是纤维素颗粒的SEM图像。

[0024] 图3是纤维素颗粒的SEM图像。

[0025] 图4是纤维素颗粒的SEM图像。

[0026] 图5是纤维素颗粒的SEM图像。

[0027] 图6是图1的Z-Z截面图。

[0028] 图7是示出再分散试验的结果的图。

[0029] 图8是比较例1的颗粒的SEM图像。

[0030] 图9是另一实施方式的干燥器的侧视图。

[0031] 图10是从图9的干燥器的Y方向观察的图。

## 具体实施方式

[0032] 下面说明本发明的具体实施方式。需要说明的是,本实施方式为本发明的一例。本发明的范围不限于本实施方式的范围。

[0033] 本方式的纤维素颗粒的特征在于,其含有50质量%以上的平均纤维直径为1000nm以下的微细纤维状纤维素而成,振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,且平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 。在说明纤维素颗粒之前,对作为纤维素颗粒的原料的微细纤维状纤维素进行说明。

[0034] (微细纤维状纤维素)

[0035] 微细纤维状纤维素可以通过将原料纸浆开纤(微细化)而得到,可以通过化学处理、机械处理等公知的处理方法制造。

[0036] 作为微细纤维状纤维素的原料纸浆,例如可以从以阔叶树、针叶树等为原料的木材纸浆、以稻草、甘蔗渣、棉、麻、韧皮纤维等为原料的非木材纸浆、以茶废纸、信封废纸、杂志废纸、传单废纸、瓦楞纸废纸、优质白废纸、仿造废纸、更旧纸、回收废纸、损纸等为原料的废纸纸浆(DIP)等中选择1种或2种以上来使用。需要说明的是,以上的各种原料例如可以为

被称为纤维素系粉末等的粉碎物的状态等。近年来,考虑到降低环境负担的含有机成分的产品的需求趋于增加,因此,特别优选以废纸以外的植物来源的阔叶树、针叶树为原料的木材纸浆。

[0037] 作为木材纸浆,例如可以从阔叶树硫酸盐纸浆(LKP)、针叶树硫酸盐纸浆(NKP)、亚硫酸盐纸浆(SP)、溶解纸浆等(DP)等化学纸浆、机械纸浆(TMP)中选择1种或2种以上来使用。特别优选作为提高纤维素成分的木材纸浆的阔叶树硫酸盐纸浆(LKP)、针叶树硫酸盐纸浆(NKP)等化学纸浆,优选漂白纸浆(BKP)。

[0038] 作为机械纸浆,例如可以从磨石磨纸浆(SGP)、压力磨石磨纸浆(PGW)、木片磨纸浆(RGP)、化学磨纸浆(CGP)、热磨纸浆(TGP)、磨纸浆(GP)、热磨机械浆(TMP)、化学热磨机械浆(CTMP)、盘磨机械纸浆(RMP)、漂白热磨机械浆(BTMP)等中选择1种或2种以上来使用。

[0039] 从制造平均纤维直径相对小的微细纤维状纤维素的方面出发,优选使用容易开纤、具备高分散性的硫酸盐纸浆。特别是在应用于白色系统的产品(乳液、凝胶等)的情况下,微细纤维状纤维素本身为白色是合适的,从提高白色性的高度的方面出发,更优选使用LBKP和NBKP。

[0040] 微细纤维状纤维素可以在开纤之前实施预处理。例如,作为预处理,可以以机械方式对原料纸浆进行预打浆,或者也可以以化学方式对原料纸浆进行改性处理。预打浆的方法没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0041] 作为利用化学方法进行的原料纸浆的预处理,例如可示例出利用酸(例如硫酸等)进行的多糖的水解(酸处理)、利用酶进行的多糖的水解(酶处理)、利用碱进行的多糖的溶胀(碱处理)、利用氧化剂(例如臭氧等)进行的多糖的氧化(氧化处理)、利用还原剂进行的多糖的还原(还原处理)、利用TEMPO催化剂进行的氧化(氧化处理)、利用磷酸酯化或氨基甲酸酯化等进行的阴离子化(阴离子处理)、阳离子化(阳离子处理)等。

[0042] 作为碱处理中使用的碱,例如可示例出氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、氨水溶液、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵等有机碱等。从制造成本的方面出发,优选使用氢氧化钠。

[0043] 若实施酶处理、酸处理、氧化处理,则能够降低微细纤维状纤维素的保水度,提高结晶度,并且能够提高均质性。若微细纤维状纤维素的保水度低,则容易脱水,容易干燥,故优选。

[0044] 若对原料纸浆进行酶处理、酸处理、氧化处理,则纸浆所具有的半纤维素或纤维素的非晶区被分解,结果能够减少微细化处理的能量,能够提高纤维素纤维的均匀性及分散性。纤维素纤维的分散性例如有助于提高成型体的均质性。但是,预处理会使微细纤维状纤维素的长宽比降低,因此优选避免过度的预处理。

[0045] 作为通过阴离子化导入阴离子性官能团而改性的微细纤维状纤维素,可示例出通过磷含氧酸进行了酯化的微细纤维状纤维素或进行了氨基甲酸酯化的微细纤维状纤维素、吡喃糖环的羟基直接被氧化为羧基的微细纤维状纤维素等。

[0046] 被导入阴离子性官能团而改性的微细纤维状纤维素具有相对高的分散性。推测这是因为:由于阴离子性官能团而局部地产生电荷的偏差,该阴离子性官能团容易与分散液中的水或有机溶剂形成氢键。

[0047] 若对纤维素纤维实施作为阴离子化的一例的、基于磷含氧酸的酯化,则能够使纤

维原料微细化,所制造的微细纤维状纤维素的长宽比大,强度优异,透光度和粘度高。基于磷含氧酸的酯化可以通过日本特开2019-199671号公报所公开的方法来进行。例如,可以举出对纤维素纤维的羟基进行改性处理而导入了亚磷酸酯基的改性微细纤维状纤维素。

[0048] 纤维素纤维的开纤可以通过以下所示的开纤装置、方法来进行。关于该开纤,例如可以从高压均化器、高压均质化装置等均化器、研磨机、磨碎机等石磨式摩擦机、锥形磨浆机、盘式磨浆机等磨浆机、各种细菌等中选择使用1种或2种以上的手段来进行。但是,纤维素纤维的开纤优选使用利用水流、特别是高压水流进行微细化的装置、方法来进行。根据该装置、方法,得到的微细纤维状纤维素的尺寸均匀性、分散均匀性非常高。与此相对,例如,若使用在旋转的磨石间进行磨碎的研磨机,则难以使纤维素纤维均匀地微细化,根据情况,有可能在局部残留有未解开的纤维块。

[0049] 作为纤维素纤维的开纤中使用的研磨机,例如存在增幸产业株式会社的Masscolloder等。另外,作为利用高压水流进行微细化的装置,例如存在株式会社Sugino Machine的Star Burst(注册商标)、吉田机械兴业株式会社的Nanovater(注册商标)等。另外,作为在纤维素纤维的开纤中使用的高速旋转式均化器,存在M-technique公司制的CLEARMIX-11S等。

[0050] 本发明人发现:通过在旋转的磨石间进行磨碎的方法和利用高压水流进行微细化的方法分别对纤维素纤维进行开纤,在对得到的各纤维进行显微镜观察时,通过利用高压水流进行微细化的方法得到的纤维的纤维宽度均匀。

[0051] 利用高压水流的开纤优选以如下方式进行:将纤维素纤维的分散液用增压机加压至例如30MPa以上、优选100MPa以上、更优选150MPa以上、特别优选220MPa以上(高压条件),并从细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的喷嘴喷出,以压力差成为例如30MPa以上、优选80MPa以上、更优选90MPa以上的方式进行减压(减压条件)。通过由该压力差产生的解理现象,纸浆纤维被开纤。在高压条件的压力低的情况下、或从高压条件向减压条件转变的压力差小的情况下,开纤效率下降,为了成为所希望的纤维宽度,需要反复进行开纤(从喷嘴喷出)。

[0052] 作为利用高压水流进行开纤的装置,优选使用高压均化器。高压均化器是指具有在例如10MPa以上、优选100MPa以上的压力下喷出纤维素纤维的浆料的能力的均化器。若利用高压均化器对纤维素纤维进行处理,则纤维素纤维彼此的碰撞、压力差、微气蚀等发挥作用,从而有效地产生纤维素纤维的开纤。因此,能够减少开纤的处理次数,从而能够提高微细纤维状纤维素的制造效率。

[0053] 作为高压均化器,优选使用使纤维素纤维的浆料在一条直线上对置碰撞的高压均化器。具体而言,例如为对置碰撞型高压均化器(MICROFLUIDIZER(注册商标)、湿式喷射式粉碎机)。在该装置中,以加压后的纤维素纤维的浆料在合流部对置地碰撞的方式形成有2条上游侧流路。另外,纤维素纤维的浆料在合流部碰撞,碰撞后的纤维素纤维的浆料从下游侧流路流出。下游侧流路相对于上游侧流路垂直地设置,由上游侧流路和下游侧流路形成T字型的流路。若使用这样的对置碰撞型的高压均化器,则从高压均化器提供的能量被最大限度地转换为碰撞能量,因此能够更高效地对纤维素纤维进行开纤。

[0054] 进行开纤而得到的微细纤维状纤维素可以在与无机微粒混合之前预先分散于水系介质中而成为分散液。水系介质特别优选全部量为水(水溶液)。但是,水系介质也可以是一部分与水具有相溶性的其他液体。作为其他液体,例如可以使用碳原子数为3以下的低级

醇类等。

[0055] 本说明书中,有时将纤维素纤维的羟基被取代(改性)而导入了磷含氧酸酯基的微细纤维状纤维素称为改性微细纤维状纤维素(以下也称为“改性CNF”),与纤维素纤维的羟基未被取代的未改性微细纤维状纤维素(以下也称为“未改性CNF”)进行区别。因此,微细纤维状纤维素是包含改性微细纤维状纤维素和未改性微细纤维状纤维素的概念。

[0056] 形成本实施方式的纤维素颗粒的微细纤维状纤维素可以仅由未改性微细纤维状纤维素构成,也可以仅由改性微细纤维状纤维素构成,还可以包含未改性微细纤维状纤维素和未改性微细纤维状纤维素。

[0057] 在纤维素颗粒由改性微细纤维状纤维素形成的情况下,使该纤维素颗粒分散于分散介质中而成的分散液呈透明色。另一方面,在纤维素颗粒由未改性微细纤维状纤维素形成的情况下,使该纤维素颗粒分散于分散介质中而成的分散液呈白色。通过调整形成纤维素颗粒的微细纤维状纤维素中的改性微细纤维状纤维素与未改性微细纤维状纤维素之比,能够制造呈白色与透明色之间的中间色的分散液。为了制造该分散液,例如在制造作为分散液的分散质的纤维素颗粒时,作为纤维素颗粒的原料的微细纤维状纤维素可以使用改性微细纤维状纤维素与未改性微细纤维状纤维素混合而成的物质。

[0058] 纤维素颗粒无论原料是微细纤维状纤维素改性而成的,还是未改性的,均成为白色的粉末状。改性微细纤维状纤维素与未改性微细纤维状纤维素相比平均纤维直径小,因此若以相同质量的纤维素颗粒进行对比,则具有由改性微细纤维状纤维素形成的纤维素颗粒与由未改性微细纤维状纤维素形成的纤维素颗粒相比比表面积大的倾向。

[0059] 原料纸浆的开纤优选按照所得到的微细纤维状纤维素的物性等成为以下所示的所期望的值或评价的方式进行。

[0060] <平均纤维直径>

[0061] 微细纤维状纤维素的平均纤维直径(平均纤维宽度;单纤维的直径平均)的上限为1000nm以下、优选为500nm以下、更优选为100nm以下、特别优选为50nm以下。若微细纤维状纤维素的平均纤维直径超过1000nm,则所形成的纤维素颗粒的比表面积相对较小,即缺乏多孔质形状。另一方面,微细纤维状纤维素的平均纤维直径的下限没有特别限制。

[0062] 微细纤维状纤维素的平均纤维直径例如可以通过原料纸浆的选择、预处理、开纤等来调整。

[0063] 微细纤维状纤维素的平均纤维直径的测定方法如下所述。

[0064] 首先,将固体成分浓度为0.01质量%~0.1质量%的微细纤维状纤维素的水分散液100ml用特氟龙(注册商标)制膜过滤器进行过滤,用乙醇100ml进行1次溶剂置换、用叔丁醇20ml进行3次溶剂置换。接着,进行冷冻干燥,进行钨涂布而制成试样。对于该试样,根据构成纤维的宽度以3,000倍~30,000倍中的任一倍率进行基于电子显微镜SEM图像的观察。具体而言,在观察图像上绘出2条对角线,并任意绘出3条通过对角线交点的直线。进而,通过目视测量与这3条直线交叉的合计100条纤维的宽度。并且,将测量值的中直径作为平均纤维直径。

[0065] <平均纤维长度>

[0066] 微细纤维状纤维素的平均纤维长度(单纤维的长度的平均)例如优选为0.01 $\mu\text{m}$ ~1000 $\mu\text{m}$ 、更优选为0.05 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ 。若该平均纤维长度超过1000 $\mu\text{m}$ ,则在微细纤维状纤维素

的干燥时纤维彼此复杂地缠绕,变得容易承载其他物质,因复杂地缠绕而在再分散时颗粒变得难以解开。

[0067] 平均纤维长度例如可以通过原料纸浆的选择、预处理、开纤等任意地调整。

[0068] 微细纤维状纤维素的平均纤维长度的测定方法与平均纤维直径的情况同样地,通过目视测量各纤维的长度。将测量值的中值长度作为平均纤维长度。

[0069] <轴比>

[0070] 微细纤维状纤维素的轴比(平均纤维长度/平均纤维宽度)优选为10~1000000、更优选为50~500000、特别优选为100~100000。若微细纤维状纤维素的轴比小于10,则纤维素成分大致为颗粒形状,因此难以形成纤维素颗粒。另一方面,若轴比超过1000000,则纤维相互的缠绕程度大,纤维素颗粒难以成为所期望的平均粒径。

[0071] <结晶度>

[0072] 微细纤维状纤维素的结晶度的下限可以为50以上,更优选为60以上、特别优选为65以上,上限可以为100以下,更优选为95以下、特别优选为90以下。若该结晶度小于50,则由于干燥时的温度变化等的影响,纤维的缠绕变弱,其他物质的保持性变弱,难以形成所期望的粒径的纤维素颗粒。

[0073] 结晶度是依据JIS-K0131(1996)的“X射线衍射分析总则”利用X射线衍射法测定的值。需要说明的是,微细纤维状纤维素具有非晶质部分和结晶质部分,结晶度是指微细纤维状纤维素整体中的结晶质部分的比例。

[0074] <模拟粒度分布>

[0075] 微细纤维状纤维素的模拟粒度分布曲线中的峰值优选为1个峰。在为1个峰的情况下,微细纤维状纤维素的纤维长度和纤维直径的均匀性高,在制造纤维素颗粒时容易产生微细纤维状纤维素相互的缠绕,因此即便使所制造的纤维素颗粒再分散也难以解开。另外,成为粒径的偏差小的纤维素颗粒。若为承载有无机微粒的纤维素颗粒的方式,则在作为化妆料的一种成分混配纤维素颗粒时,纤维素颗粒成为在化妆料中充分分散的状态。

[0076] 微细纤维状纤维素的峰值依据ISO-13320(2009)进行测定。更详细而言,使用粒度分布测定装置(SEISHIN ENTERPRISE Co.,Ltd.的激光衍射·散射式粒度分布测定器)调查微细纤维状纤维素的水分散液中的体积基准粒度分布。然后,由该分布测定微细纤维状纤维素的众数径。将该众数径作为峰值。微细纤维状纤维素优选在水分散状态下通过激光衍射法测定的模拟粒度分布曲线中具有单一的峰。这样,具有一个峰的微细纤维状纤维素进行充分的微细化,能够发挥作为微细纤维状纤维素的良好物性,故优选。需要说明的是,成为上述单一峰的微细纤维状纤维素的粒径的模拟粒度分布的峰值例如优选为300 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为200 $\mu\text{m}$ 以下、特别优选为100 $\mu\text{m}$ 以下。若峰值超过300 $\mu\text{m}$ ,则相对大的纤维多,纤维素颗粒的粒径的偏差大,纤维素颗粒形状容易变得不均匀。

[0077] 微细纤维状纤维素的粒径中的峰值和模拟粒度分布的中值径例如可以通过原料纸浆的选择、预处理、开纤等来调整。

[0078] <保水度>

[0079] 微细纤维状纤维素的保水度没有特别限定,例如若为未改性的微细纤维状纤维素,则为500%以下、更优选为100%~500%。若该保水度超过500%,则微细纤维状纤维素自身的保水力高,缺乏脱水性,因此即使经过干燥过程进行制造,干燥时间也变长,生产率

变差。微细纤维状纤维素的保水度的下限没有特别限定,若为100%以上,则微细纤维状纤维素的分散性提高,故优选。

[0080] 微细纤维状纤维素的保水度例如可以通过原料纸浆的选择、预处理、开纤等任意调整。

[0081] 微细纤维状纤维素的保水度是依据JAPAN TAPPI No.26(2000)测定的值。

[0082] <纸浆粘度>

[0083] 开纤后的微细纤维状纤维素的纸浆粘度为1cps~10cps、更优选为2cps~9cps、特别优选为3cps~8cps。纸浆粘度是使纤维素溶解于铜乙二胺溶液中后的溶解液的粘度,纸浆粘度越大,表示纤维素的聚合度越大,也影响纤维本身的强度。

[0084] (添加剂)

[0085] 为了提高经过干燥过程制造的纤维素颗粒在溶剂中的分散性,可以加入添加剂。添加剂可以加入到冷冻前的微细纤维状纤维素中,混合均匀即可。作为添加剂,可以使用选自由多元醇、多糖类、水溶性高分子组成的组中的1种或2种以上。添加剂的混配比(=添加剂:微细纤维状纤维素)以固体成分基准计为1:99~50:50、优选为50:50。若添加剂相对于微细纤维状纤维素的混配比多,则成为具有粘性的干燥物(纤维素颗粒),本发明的纤维素颗粒的轻量感消失,操作性恶化。另一方面,若该混配比过少,则在对象溶剂中的分散效果也有可能变差。

[0086] 作为添加剂,可以使用作为多元醇的甘油、丙二醇、丁二醇、戊二醇、二丙二醇、己二醇、庚二醇等,但不限于这些。从增稠性、复合颗粒的分散性的方面出发,特别优选甘油。

[0087] 作为多糖类,可以使用椴木糖、硅酸铝镁盐(Veegum)、黄原胶、透明质酸盐等,但不限于这些。从增稠性、纤维素颗粒的分散性的方面出发,特别优选透明质酸盐等。

[0088] 作为水溶性高分子,可示例出聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、羧基乙烯基聚合物、聚乙二醇,但不限于这些。从增稠性、纤维素颗粒的分散性的方面出发,特别优选聚乙烯基吡咯烷酮。

[0089] (无机微粒)

[0090] 纤维素颗粒中可以含有无机微粒。无机微粒可以对纤维素颗粒赋予各种功能,例如若为金属系的无机微粒,则具有使入射光漫反射的作用,因此通过使纤维素颗粒含有无机微粒,能够对纤维素颗粒赋予使光漫反射的效果。例如,通过将包含无机微粒的纤维素颗粒作为化妆料的一种成分,能够制成具备抑制太阳光透射的效果的化妆料。通过将具备抑制太阳光透射的效果的化妆料涂布于皮肤,可发挥防晒效果。

[0091] 无机微粒在纤维素颗粒中所占的含有率的上限可以为50质量%,优选为45质量%以下,下限可以为0质量%,优选为5质量%以上。若该含有率超过50质量%,则无机微粒相对于微细纤维状纤维素的比重大,纤维素颗粒的比重大,有可能损害在分散介质中的高的再分散性。另一方面,若该含有率为5质量%以上,则可充分发挥抑制太阳光透射的效果。

[0092] 无机微粒的一次粒径的上限可以为10 $\mu\text{m}$ ,优选为5 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为1 $\mu\text{m}$ 以下。若无机微粒的一次粒径超过10 $\mu\text{m}$ ,则无机微粒难以被微细纤维状纤维素承载。另外,作为纤维素颗粒的表面积不够大。无机微粒的下限没有特别限定,可以为1nm,优选为2nm以上、进一步优选为3nm以上。若无机微粒的一次粒径为1nm以上,则将无机微粒混合于微细纤维状纤维素的浆料时,无机微粒容易分散而缠绕于微细纤维状纤维素。

[0093] 无机微粒的一次粒径的测定方法可以通过电子显微镜观察来进行,将所得到的粒径的平均值作为测定值。

[0094] 无机微粒当然也可以直接使用,但若进行亲水处理,则容易适应微细纤维状纤维素的水分散液,因此优选。亲水处理中使用的表面处理剂具有抑制无机微粒的表面活性、提高无机微粒的分散性、并且提高透明性及粗涩感的效果。作为无机微粒的表面处理剂,只要是能够分散于微细纤维状纤维素的水分散液中的处理剂就没有特别限定,优选包含硅酸酐、含水硅酸。

[0095] 无机微粒没有特别限定,可以使用公知的无机微粒,例如可以举出钛酸钡、锆钛酸铅、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧化铝、氧化锆、锆石、氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化铈等。这些粉末和具有微细纤维状纤维素的纤维素颗粒在液体中的再分散性优异,因此优选。从抑制太阳光的透射的方面出发,例如可以使用选自由氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化铈组成的组中的1种或2种以上的组合。特别是在无机微粒为氧化钛的情况下,若为金红石型,则化妆料组合物中的太阳光的透射抑制提高,故优选。

[0096] 纤维素颗粒中能够包含的无机微粒的形状没有特别限定,例如能够为球状、棒状、针状、纺锤状、板状、多边形等。

[0097] 无机微粒可以附着于纤维素颗粒中的微细纤维状纤维素的表面,也可以内包于微细纤维状纤维素。若无机微粒内包于微细纤维状纤维素,则纤维素颗粒不仅能够将无机微粒担载于表面,也能够担载于内部,对于来自多种角度的太阳光的照射,透射抑制变得优异。此处,内包可以是指无机微粒的表面的一部分被微细纤维状纤维素覆盖的状态、从外侧观察纤维素颗粒时无机微粒被微细纤维状纤维素覆盖而无法观察的状态。

[0098] 无机微粒可以加入到冷冻前的微细纤维状纤维素中,混合均匀即可。

[0099] (纤维素颗粒)

[0100] 本实施方式的纤维素颗粒优选具有50质量%以上、更优选具有60质量%以上、进一步优选具有70质量%以上的微细纤维状纤维素,上限可以具有100质量%。若微细纤维状纤维素在纤维素颗粒中所占的质量百分率低于50质量%,则有可能无法获得本发明的纤维素颗粒的所期望的堆积密度、比表面积。

[0101] 另外,本实施方式的纤维素颗粒优选振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ 、且平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 的范围,更优选振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 150\text{mg}/\text{cm}^3$ 、且平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 100\text{mg}/\text{cm}^3$ 、且平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的范围。振实堆积密度和平均粒径是与再分散性密切相关的因素,例如即使平均粒径为上述范围的上限即 $1000\mu\text{m}$ ,若振实堆积密度超过上述范围的上限即 $200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,纤维素颗粒彼此也牢固地凝聚,缺乏在分散介质中的分散性,即使平均粒径为上述范围的上限即 $1000\mu\text{m}$ ,若振实堆积密度低于上述范围的下限即 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ ,也成为超轻量的多孔状的纤维素颗粒,但在空气中无法长时间保持其形状而容易崩解,因此处理变得非常困难。

[0102] 纤维素颗粒的平均粒径是使用依据ISO-13320(2009)的测定装置、具体而言使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(粒度分布)“LA-960V2”,在不使附着于纤维素颗粒的水分飞散的情况下利用干式方法测定得到的数值。

[0103] (比表面积)

[0104] 纤维素颗粒的比表面积优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上,该比表面积的上限没有特别限制,为 $5000\text{m}^2/\text{g}$ 。若该比表面积低于 $20\text{m}^2/\text{g}$ ,则在将纤维素颗粒放入分散介质中时,纤维素颗粒与分散介质的接触面积小,因此难以适应,缺乏再分散性。另一方面,该比表面积超过 $5000\text{m}^2/\text{g}$ 时,从颗粒的轻量化的方面、以及再分散性的方面出发是优选的,但其制造非常困难。

[0105] 比表面积通过BET法进行测定。具体而言,测定器使用Quantachrome Instruments公司制NOVA4200e,通过利用氮气的吸附法进行测定。依据的试验方法为JISZ8830:2013。

[0106] (粘度)

[0107] 纤维素颗粒具有多个纤维素纤维的氢键点,若混合于与纤维素颗粒具有亲和性的分散介质(例如水、有机溶剂等),则分散而成为分散液。在分散的纤维素颗粒中,纤维素颗粒自身所具备的具有极性的基团通过氢键等与其他纤维素颗粒相互键合,自由度被夺去,具有粘度。

[0108] 纤维素颗粒在分散液中以分散的状态通过氢键等相互键合而具有粘度。若对该分散液施加剪切力,则氢键变弱,粘度降低。由此,纤维素颗粒具备触变性。粘度根据分散液中所含的纤维素颗粒浓度、纤维素颗粒的原料而变化。

[0109] 在 $25^\circ\text{C}$ 、6rpm的条件下测定含有2质量%纤维素颗粒的分散液(需要说明的是,本说明书中测定B型粘度时的分散介质为水)时,B型粘度可以为1000cps以上,优选为1000cps~30000cps、更优选为1500cps~20000cps。若该B型粘度小于1000cps,则分散介质中的再分散性有可能弱。在 $25^\circ\text{C}$ 、60rpm的条件下测定含有2质量%纤维素颗粒的分散液时,B型粘度可以为100cps以上,优选为100cps~10000cps、更优选为200cps~9000cps。若B型粘度小于100cps,则与设为6rpm时的B型粘度之比小,分散介质中的再分散性有可能弱。

[0110] 含有2质量%纤维素颗粒的分散液在 $25^\circ\text{C}$ 的Ti值可以为2以上,优选为3以上、进一步优选为4以上。Ti值表示在受到剪切应力的情况下粘度降低的性质(假塑性),数值越大,表示将含有2质量%纤维素颗粒的分散液涂布于例如肌肤时延展越好。另外,关于纤维素颗粒分散液的Ti值,越接近在与测定纤维素颗粒分散液的条件相同的条件(即, $25^\circ\text{C}$ 、6rpm下的分散液的B型粘度与 $25^\circ\text{C}$ 、60rpm下的分散液的B型粘度)下测定制造纤维素颗粒所需的微细纤维状纤维素的2质量%分散液时的Ti值,可以说再分散性越高。

[0111] Ti值可以通过下述式1算出。

[0112] [式1]

[0113] (Ti值) = ( $25^\circ\text{C}$ 、6rpm下的分散液的B型粘度) / ( $25^\circ\text{C}$ 、60rpm下的分散液的B型粘度)

[0114] 此处,B型粘度依据JIS-Z8803(2011)的“液体的粘度测定方法”进行测定。B型粘度是搅拌分散液时的阻力矩,越高意味着搅拌所需的能量越多。

[0115] 分散液的B型粘度和Ti值可以通过几个因素来调整,例如可以通过改变纤维素颗粒自身所具有的性质和分散液中的纤维素颗粒浓度来调整B型粘度。在纤维素颗粒未经改性处理的情况下,若分散液中的纤维素颗粒浓度为1质量%~3质量%,则在分散液中发挥高的再分散性。在纤维素颗粒进行了改性处理的情况下,若分散液中的纤维素颗粒浓度为0.5质量%~2.0质量%,则在分散液中发挥高的再分散性。若该浓度超过上述范围,则分散液中的纤维素颗粒的量过多,因此B型粘度极端升高,若该浓度小于上述范围,则纤维素颗

粒的量少,与水的粘性没有变化。

[0116] 无论是微细纤维状纤维素还是纤维素颗粒,在分散于水中而制成分散液时,该分散液都具有规定的B型粘度。若将微细纤维状纤维素分散液的B型粘度设为V0,将以该微细纤维状纤维素为原料而制造的纤维素颗粒的分散液(即,纤维素颗粒分散液)的B型粘度设为V1,则粘度变化率PV可以由下式表示。

$$[0117] \quad PV(\%) = (V1/V0) \times 100$$

[0118] 需要说明的是,分散液的B型粘度根据微细纤维状纤维素是进行了改性的微细纤维状纤维素、还是未经改性的微细纤维状纤维素而变化,因此在微细纤维状纤维素未改性的情况下,可以将分散液中的微细纤维状纤维素浓度(或纤维素颗粒浓度)设为2质量%,在微细纤维状纤维素进行了改性的情况下,可以将分散液中的微细纤维状纤维素浓度(或纤维素颗粒浓度)设为0.5质量%,从而进行测定。

[0119] 粘度变化率PV根据测定B型粘度时的转速而变化,若为本实施方式的微细纤维状纤维素和纤维素颗粒,将转速设为6rpm时的粘度变化率PV优选为30%以上、更优选为40%以上。若粘度变化率PV小于30%,则纤维素颗粒具有高的实心性,缺乏轻量感。另外,关于本实施方式的微细纤维状纤维素和纤维素颗粒,若将转速设为60rpm时,粘度变化率PV优选为40%以上、更优选为45%以上。

[0120] (水分率)

[0121] 纤维素颗粒的水分率优选为50%以下、更优选为40%、进一步优选为30%以下。若该水分率超过50%,则纤维素颗粒的水分吸附量变多,轻量感受损。

[0122] (堆积密度)

[0123] 关于本实施方式的纤维素颗粒的堆积密度,振实堆积密度优选为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ 、更优选为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 150\text{mg}/\text{cm}^3$ 、进一步优选为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 100\text{mg}/\text{cm}^3$ 。若该振实堆积密度小于 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3$ ,则在空气中粉体容易崩解,操作性恶化。若该振实堆积密度超过 $200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,则纤维彼此成为牢固的凝聚体,因此缺乏分散性。

[0124] (压缩度)

[0125] 另外,关于纤维素颗粒,如上所述,可以是振实堆积密度为 $0.1\text{mg}/\text{cm}^3 \sim 200\text{mg}/\text{cm}^3$ 、且压缩度优选为50%以下、更优选为45%以下、进一步优选为40%。本实施方式的纤维素颗粒相对轻量,因此在测定松散堆积密度后进行了测定振实堆积密度而进行的压缩操作的过程中仅消除空隙(即,通过消除空隙而在容器内相互密集地填充纤维素颗粒),纤维素颗粒自身的密度的变化小,不易引起颗粒形状的崩解。另外,纤维素颗粒不是圆球度优异的球状,(虽然难以表现)是具有凹凸的粒体,因此,若填充到容器中,则产生大量各种大小形状的空隙。若该压缩度超过50%,则除了埋颗粒间的空隙以外,还暗示纤维素颗粒的崩解,因此有可能失去颗粒的轻量感。需要说明的是,若为通过热干燥制造的纤维素颗粒,则即使压缩度为上述50%,若堆积比重超过 $200\text{mg}/\text{cm}^3$ ,也会成为纤维彼此牢固凝聚的实心颗粒,因此仅埋颗粒间的空隙,颗粒的崩解本身少。

[0126] 振实堆积密度和松散堆积密度是用于计算Carr的流动性指数的项目之一,依据ASTM D6393-99压缩度测定方法进行测定。测定为“多功能型粉体物性测定器Multitester MT-02”(SEISHIN ENTERPRISE Co.,Ltd.制造)。

[0127] (制造)

[0128] 纤维素颗粒可以通过作为纤维素纳米纤维原料进行冷冻干燥的方法或减压干燥的方法、加热干燥的方法、喷雾干燥的方法、其他作为本实施方式的纤维素颗粒的干燥方法的基于喷雾式冷冻/减压干燥的方法来制造,特别是若使用基于喷雾式冷冻/减压干燥的方法,则能够制造多孔质的纤维素颗粒,因此优选。若为多孔质,则能够使形成于纤维素颗粒的多个孔担载其他物质,或者能够利用大的表面积。由此,能够对纤维素颗粒赋予纤维素所没有的性质。

[0129] 本发明的纤维素颗粒可以通过冷冻干燥处理来制造,例如若为图1所示的喷雾式冷冻造粒装置1,则可以制造比重相对小的颗粒,因此优选。喷雾式冷冻造粒装置1具备:冷冻造粒槽8;喷雾机构部7,其向该冷冻造粒槽8的上部喷雾原料M;以及干燥部6,其对配备于该冷冻造粒槽8的下方的冷冻的纤维素颗粒进行干燥。喷雾到冷冻造粒槽8的原料M在冷冻造粒槽8中被瞬间冷冻,成为冷冻体P。冷冻体P自然落下并堆积于干燥部6。干燥部6以能够分离的方式与冷冻造粒槽8连接,在堆积有冷冻体P的阶段从冷冻造粒槽8分离并密闭,能够对冷冻体P进行干燥而得到纤维素颗粒。

[0130] 作为原料M,可示例出微细纤维状纤维素的浆料、分散液。作为原料M中使用的微细纤维状纤维素,可以由一个组构成的微细纤维状纤维素,也可以是由两个组构成的微细纤维状纤维素组合而成的微细纤维状纤维素。在将由两个组构成的微细纤维状纤维素组合的情况下,可以将平均粒径R为11nm~1000nm的微细纤维状纤维素组C1、与平均粒径R为1nm~10nm的微细纤维状纤维素组C2以1:99~99:1的混合比进行混合。

[0131] 喷雾机构部7具有:供给原料M的原料流路;供给压缩气体A的压缩气体流路;以及将所供给的原料M与压缩气体A混合而成的混合流体向冷冻造粒槽8内喷雾的喷嘴5(也称为双流体喷嘴)。作为喷嘴5的形态,可示例出三流体式、四流体式、加压式、超声波式、离心喷雾式。

[0132] 原料流路的基端与堆积原料M的原料罐连接,成为通过原料流路所具备的泵使原料M从原料罐向喷嘴5流动的机构。压缩气体流路的基端与压缩机、储气瓶等压缩气体供给装置连接,成为通过启动压缩气体供给装置而使压缩气体流入喷嘴5的机构。作为压缩气体,可示例出空气、氮气、稀有气体。

[0133] 在原料M中,除了微细纤维状纤维素以外,还可以包含添加剂、无机微粒,还可以包含以下举出的材料。作为材料,可以使用增塑剂(邻苯二甲酸酯、柠檬酸酯等)、乳化剂(例如非离子型表面活性剂、阴离子(anion)型表面活性剂、阳离子(cation)型表面活性剂、两性表面活性剂、磷脂等),特别优选使用非离子型表面活性剂的酯型或醚型,例如可以在原料M中加入甘油脂肪酸酯、聚甘油、脂肪酸酯、丙二醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯和山梨糖醇的脂肪酸酯、以及它们的亚烷基二醇加成物、聚亚烷基二醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯80、聚氧亚烷基烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚等。

[0134] 冷冻造粒槽8由3个槽构成,具体而言,具备以上下方向为轴芯且使轴芯相同地配置成同心圆状的直径不同的3个圆筒。这3个圆筒从内侧起依次成为内槽壁2、中槽壁3、外槽壁4,由内槽壁2包围的内槽成为冷冻原料M的冷冻槽12,由内槽壁2和中槽壁3包围的有底的中层成为填充有冷却介质的冷却介质填充槽13,由外槽壁4和中槽壁3包围的有底的外槽成为用于将槽内的温度保持恒定的真空绝热槽14。冷冻槽12可以为内槽壁2的下端与形成于干燥部6的上端的凸缘部4a可装卸地连接的方式。

[0135] 冷冻槽12将从设置于顶面附近的喷嘴5喷雾的原料M冷冻而形成冷冻体P。冷冻槽12的温度可以通过从冷却介质填充槽13供给的冷却介质而成为 $-10^{\circ}\text{C} \sim -200^{\circ}\text{C}$ 。

[0136] 在冷却介质填充槽13中填充有用于冷却冷冻槽12的冷却介质。作为冷却介质,例如能够使用液态氮、液态氩、液态氦、干冰等。

[0137] 真空绝热槽14成为如下结构:被中槽壁2和外槽壁4包围,中槽壁2的上端和外槽壁4的上端被封闭,中槽壁2的下端和外槽壁4的下端被封闭,流体不从外部流入真空绝热槽14内,被维持为真空状态,难以产生填充于冷却介质填充槽13的冷却介质与外部空气的传热。

[0138] 冷却介质填充槽13具有从外部延伸到冷却介质填充槽内的冷却介质供给管15,构成为冷却介质N被供给到冷却介质填充槽13,并且具有将冷却介质填充槽13内的冷却介质N气化后的冷却介质气体导入冷冻槽12的冷却介质导入管16,构成为冷却介质气体被导入冷冻槽12。

[0139] 在冷冻造粒槽8内形成的冷冻体P存积在装卸自如地设置于该冷冻造粒槽8的干燥部6。在干燥部6存积规定量的冷冻体P后,从冷冻造粒槽8分离干燥部6,密闭后,进行冷冻干燥,由此能够得到纤维素颗粒。以下,对本实施方式的干燥器100的构成进行说明。

[0140] 干燥器100具有干燥部6和抽真空机构。干燥部6能够为具有以上下方向为轴芯的圆筒形状的壁和与该壁连续的底的形态。可以在圆筒形状的壁上设置能够开闭的排气部(未图示),成为能够将干燥部6内的气体从该排气部作为废气D排出的构成。圆筒形状的壁的上端缘成为凸缘部4a,可装卸地与冷冻造粒槽8的下端缘连接。在冷冻造粒槽8中生成的冷冻体P落下到干燥部6后,将干燥部6从冷冻造粒槽8拆下,在该凸缘部4a盖上上盖并密闭,对冷冻体P进行冷冻干燥。

[0141] 冷冻体P的干燥处理可以如下进行。在干燥部6,构成为能够连接抽真空用的气体配管21的基端,被抽吸到气体配管21的气体被导向与气体配管21的前端连接的冷却阱22,一部分被浓缩而分离为浓缩液体或浓缩固体,剩余气体被设置于与冷却阱22连接的气体配管23的另一端的真空泵24抽吸。若在将干燥部6密闭的状态下起动真空泵24,则干燥部6内的气压降低,并且冷冻体P中包含的可升华或可气化的物质(例如,在原料M为由水和微细纤维状纤维素构成的分散液的情况下为水)升华或气化并被真空泵24抽吸,剩余部分成为纤维素颗粒。在进行干燥处理的过程中,为了使冷冻体P不相互凝聚,以及为了使各个冷冻体P均匀地干燥,可以摇动或振动干燥部6。干燥部6的振动、摇动可以手动进行,也可以设置振动机构、摇动机构。在使其振动的情况下,例如能够为把持形成为大致圆形的凸缘部的直径的两端部分(图1的附图标记4a和4a的部分)而左右振动的方法,在使其摇动的情况下,例如能够为以该直径为旋转轴交替地反复顺时针转动和逆时针转动的方法。向顺时针转动或逆时针转动的枢转角度没有特别限定,若设为 $30^{\circ} \sim 100^{\circ}$ ,则干燥部6内的冷冻体P可以被摇晃。在干燥处理中,并非必须摇动或振动,也可以在冷冻体P静止的状态下进行真空干燥。虽然不能一概而论,但在干燥时摇动或振动的情况下,有时所生成的纤维素颗粒的堆积密度相对变高。

[0142] 参照图9、图10对另一实施方式的干燥器200进行说明。与上述说明的图1的干燥器100的不同点在于,具备用于使干燥部6摇动的轴芯30。通过在轴芯30具备摇动机构,干燥部6能够构成为以轴芯30为中心例如朝向图10的纸面顺时针或逆时针旋转 $100^{\circ}$ 。

[0143] 将通过上述制造方法制造的纤维素颗粒11、12示于图2~图5。图2和图3所示的纤

纤维素颗粒11是以未改性微细纤维状纤维素(ELLEX(注册商标)-S)2质量%水分散液为原料使用喷雾式冷冻造粒装置1制造的。在纤维素颗粒11中确认到多个孔11a。图4和图5所示的纤维素颗粒11是以改性微细纤维状纤维素(ELLEX(注册商标)-Star)2质量%水分散液为原料使用喷雾式冷冻造粒装置1制造的。在纤维素颗粒12中确认到多个孔12a。干燥处理为在放入真空干燥机(东京理化器械株式会社制“EYELAFDU-2110”)中静置的状态下进行真空干燥的处理。需要说明的是,作为冷冻造粒槽8,可示例出PRECI公司“冷冻造粒室CS30”,作为干燥器200,可示例出PRECI公司制PRECI公司滚筒冷冻干燥单元“TFD-10”。

[0144] [实施例]

[0145] (试验例、比较例的调整)

[0146] <试验例1>

[0147] 以下示出实施例。试验例1如下制造。使未经改性处理的微细纤维状纤维素(大王制纸株式会社制产品“ELLEX(注册商标)-S”)以浓度成为2质量%的方式分散于水中,将所得到的分散液作为原料供给至喷雾式冷冻造粒装置,得到纤维素颗粒,将其作为试验例1。该微细纤维状纤维素的平均纤维直径为50nm。在喷雾式冷冻造粒装置中喷雾原料进行冷冻处理,得到作为中间体的冷冻体,使该冷冻体真空干燥而得到纤维素颗粒时,使用PRECI公司“冷冻造粒室CS30”对微细纤维状纤维素进行冷冻处理,得到冷冻体后,在直到冷冻体完全干燥为止的期间,使用PRECI公司制PRECI公司滚筒冷冻干燥单元“TFD-10”,一边摇动冷冻体一边进行干燥。

[0148] <试验例2>

[0149] 试验例2如下制造。将与试验例1中使用的分散液相同的分散液作为原料,将微细纤维状纤维素供给至PRECI公司“冷冻造粒室CS30”,得到作为中间体的冷冻体,使该冷冻体真空干燥,得到纤维素颗粒,将其作为试验例2。为了使冷冻体在静置的状态下干燥,将冷冻体放入真空干燥机(东京理化器械株式会社制“EYELAFDU-2110”)中,在静置的状态下进行真空干燥。

[0150] <试验例3>

[0151] 试验例3如下制造。将与试验例1中使用的微细纤维状纤维素同样的未经改性处理的微细纤维状纤维素(大王制纸株式会社制产品“ELLEX(注册商标)-S”)与柠檬酸酯以混合比75%:25%混合而得到混合物,将该混合物以成为2质量%的方式分散于水中而得到分散液,将该分散液作为原料,使用PRECI公司“冷冻造粒室CS30”进行冷冻处理,得到冷冻体后,在直到冷冻体完全干燥为止的期间,使用PRECI公司制PRECI公司滚筒冷冻干燥单元“TFD-10”,一边摇动冷冻体一边进行干燥。将干燥后得到的纤维素颗粒作为试验例3。

[0152] <试验例4>

[0153] 试验例4如下制造。将羟基被改性处理为亚磷酸酯基的微细纤维状纤维素(大王制纸株式会社制产品“ELLEX(注册商标)-Star”)以浓度成为0.5质量%的方式分散于水中而得到分散液,将该分散液作为原料,使用PRECI公司“冷冻造粒室CS30”进行冷冻处理,得到冷冻体后,在直到冷冻体完全干燥为止的期间,使用PRECI公司制PRECI公司滚筒冷冻干燥单元“TFD-10”,一边摇动冷冻体一边进行干燥。将干燥后得到的纤维素颗粒作为试验例4。该微细纤维状纤维素的平均纤维直径为4nm。

[0154] <试验例5>

[0155] 试验例5如下制造。将与试验例4中使用的分散液相同的分散液作为原料供给至PRECI公司“冷冻造粒室CS30”，得到作为中间体的冷冻体，使该冷冻体真空干燥，得到纤维素颗粒，将其作为试验例5。为了使冷冻体在静置的状态下干燥，将冷冻体放入真空干燥机（东京理化器械株式会社制“EYELA FDU-2110”）中，在静置的状态下进行真空干燥。

[0156] <比较例1>

[0157] 比较例1将未经改性处理的微细纤维状纤维素（大王制纸株式会社制产品“ELLEX（注册商标）-S”）与甘油（富士胶片和光纯药公司甘油）以混合比71%:29%进行混合而得到混合物，之后将混合液供给至滚筒干燥机，通过热干燥而获得干燥物后进行粉碎，得到平均粒径53.1 $\mu\text{m}$ 的纤维素颗粒，将其作为比较例1。将比较例1的颗粒的SEM图像示于图8。比较例1的颗粒与本实施方式的纤维素颗粒相比，颗粒内部为实心，比表面积小，密度大。

[0158] <比较例2>

[0159] 比较例2制成平均粒径为238.8 $\mu\text{m}$ 的纤维素颗粒，除此以外是利用与比较例1同样的制造方法制造的纤维素颗粒。

[0160] <比较例3>

[0161] 比较例3如下制造。将未经改性处理的微细纤维状纤维素（大王制纸株式会社制产品“ELLEX（注册商标）-S”）调整为浓度2质量%的水分散液作为比较例3。

[0162] <比较例4>

[0163] 比较例4如下制造。将羟基被改性处理为亚磷酸酯基的微细纤维状纤维素（大王制纸株式会社制产品“ELLEX（注册商标）-Star”）调整为浓度0.5质量%的水分散液作为比较例4。（比较例3、4是加工成纤维素颗粒前的微细纤维状纤维素水分散液。）

[0164] 对试验例和比较例测定物性。所测定的物性为压缩度、松散堆积密度、振实堆积密度、比表面积、水分率、平均粒径、中值粒径、累积10%径、累积90%径。

[0165] 压缩度是用于计算Carr的流动性指数的项目之一，依据ASTM D6393-99压缩度测定方法进行测定。测定为“多功能型粉体物性测定器Multitester MT-02”（SEISHIN ENTERPRISE Co.,Ltd.制造）。

[0166] 比表面积依据BET多点法（ $\text{N}_2$ 气体吸附法）进行测定。测定中使用的设备为“3Flex”（Micromeritics公司制）和“Smart VacPrep（预处理装置）”（Micromeritics公司制）。将试验例和比较例中制备的纤维素颗粒用预处理装置在60 $^{\circ}\text{C}$ 进行20小时脱气处理（减压干燥）后，通过 $\text{N}_2$ 气体吸附法测定比表面积。

[0167] 平均粒径、中值粒径、累积10%径、累积90%径的测定中使用的设备为“激光衍射/散射式粒径分布测定装置（粒度分布）LA-960V2（干式测定）”（HORIBA制）。

[0168] 关于试验例和比较例的原料的混配比例记载于表1中，物性记载于表2中。

[0169]

[表 1]

原料混配比例(%)	试验例1	试验例2	试验例3	试验例4	试验例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
未改性CNF	100	100	75	—	—	71	71	100	—
改性CNF	—	—	—	100	100	—	—	—	100
甘油	—	—	—	—	—	29	29	—	—
柠檬酸酯	—	—	25	—	—	—	—	—	—

[0170] (粘度等试验)

[0171] 将所制备的试验例和比较例各自的纤维素颗粒以成为表3中记载的浓度(再分散浓度)的方式放入水中,利用均化器在8000rpm的条件下分散1分钟而制成再分散液。所使用的均化器为IKA公司制“T-25”。

[表 2]

	试验例1	试验例2	试验例3	试验例4	试验例5	比较例1	比较例2
压缩度	29%	9%	28%	38%	20%	46%	27%
松散堆积密度 mg/cm <sup>3</sup>	48.0	10.0	28.0	35.0	4.0	226.0	245.0
振实堆积密度 mg/cm <sup>3</sup>	68.0	11.0	39.0	56.0	5.0	419.0	337.0
比表面积 m <sup>2</sup> /g	45.8	70.2	48.7	52.7	131.0	1.0	0.4
水分率 %	6.3%	7.2%	7.8%	11.8%	20.8%	6.3%	6.5%
平均粒径 μm	160.8	386.3	220.4	224.8	355.3	53.1	238.8
中值粒径 μm	82.6	258.0	114.0	127.5	251.6	47.6	219.8
累积10%径 μm	31.2	61.1	37.8	36.0	51.2	22.3	87.1
累积90%径 μm	405.9	909.5	578.2	571.5	820.9	88.3	409.8

[0172] 对于各再分散液,改变测定条件测定2次B型粘度。第一次测定是将测定条件设为水温25°C、6rpm时的B型粘度,第二次测定是将测定条件设为水温25°C、60rpm时的B型粘度。Ti值如下求出。

[0173]  $Ti值 = (在25^{\circ}C、6rpm的测定条件下测定的B型粘度) / (在25^{\circ}C、60rpm的测定条件下测定的B型粘度)$

[0174] 关于粘度变化率,粘度变化率(6rpm)通过[式2]的算式求出,粘度变化率(60rpm)通过[式3]的算式求出。

[0175] [式2]

[0176] 1.关于试验例1~3和比较例1、2

[0177]  $(粘度变化率(6rpm)) = (X的B型粘度(6rpm)) / (比较例3的B型粘度(6rpm)) \times 100$

[0178] 此处,X为试验例1、试验例2、试验例3、比较例1和比较例2中的任一个。

[0179] 2.关于试验例4、5

[0180]  $(粘度变化率(6rpm)) = (Y的B型粘度(6rpm)) / (比较例4的B型粘度(6rpm)) \times 100$

[0181] 此处,Y为试验例4或试验例5。

[0182] [式3]

[0183] 1.关于试验例1~3和比较例1、2

[0184]  $(粘度变化率(60rpm)) = (X的B型粘度(60rpm)) / (比较例3的B型粘度(60rpm)) \times 100$

[0185] 此处,X为试验例1、试验例2、试验例3、比较例1和比较例2中的任一个。

[0186] 2.关于试验例4、5

[0187]  $(粘度变化率(60rpm)) = (Y的B型粘度(60rpm)) / (比较例4的B型粘度(60rpm)) \times 100$

[0188] 此处,Y为试验例4或试验例5。

[0189] 粘度变化率(平均)是对粘度变化率(6rpm)加上粘度变化率(60rpm)并除以2而得到的值。

[0190]

	试验例1	试验例2	试验例3	试验例4	试验例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
再分散浓度	2	2	2	0.5	0.5	2	2	—	—
B型粘度 ※温度25°C 6rpm时	2,450	2,250	2,500	2,790	3,360	0	0	2590	6160
B型粘度 ※温度25°C 60rpm时	435	512	468	478	414	3.5	2.9	534	1049
Ti值	5.6	4.4	5.3	5.8	8.1	0.0	0.0	4.9	5.9
粘度变化率(6rpm)	94.6%	86.9%	96.5%	45.3%	54.5%	0.0%	0.0%	—	—
粘度变化率(60rpm)	81.5%	95.9%	87.6%	45.6%	39.5%	0.7%	0.5%	—	—
粘度变化率(平均)	88.0%	91.4%	92.1%	45.4%	47.0%	0.3%	0.3%	—	—

[表 3]

[0191] 关于B型粘度(6rpm),将比较例1、比较例2与试验例1~5进行对比时,试验例1~5显示出较高的值。该倾向对于B型粘度(60rpm)也相同。另外,关于Ti值,将比较例1、比较例2与试验例1~5进行对比时,试验例1~5显示出较高的值。可知试验例1~5的触变性优异。

[0192] 粘度变化率是用数字表现以微细纤维状纤维素为起点并以其作为原料而制造的

纤维素颗粒的B型粘度在将作为原料的微细纤维状纤维素的B型粘度设为100%时成为何种程度的值。粘度变化率越接近100%，可以说纤维素颗粒的B型粘度越接近作为其原料的纤维状纤维素的B型粘度，粘度变化率越接近0%，可以说纤维素颗粒的B型粘度越偏离作为其原料的纤维状纤维素的B型粘度。

[0193] (再分散试验)

[0194] 进行如下所示的再分散试验。在该附图中，符号20表示界面。

[0195] 关于所制造的纤维素颗粒(试验例1~5、比较例1、2)，试验例1~3与比较例1、2以浓度成为2.0质量%的方式分散于水中，试验例4、5以浓度成为0.5%的方式分散于水中后，利用均化器(IKA公司制“T-25”)在8000rpm的条件下分散1分钟而制成再分散液(需要说明的是，比较例3是浓度2.0质量%的微小纤维状纤维素的水分散液，比较例4是浓度0.5质量%的微小纤维状纤维素的水分散液，它们相当于加工成纤维素颗粒前的水分散液)。使其分散后，在转移到有栓瓶中静置20分钟的时刻拍摄分散状态，结果为图7。

[0196] 在全部试验例1~5中，纤维素颗粒广范围地分散于水中，未观测到纤维素颗粒的明确的界面。试验例4、5的再分散液由于所使用的微细纤维状纤维素的透明性优异，因此透明性高。另一方面，在比较例1、2中观测到界面20。

[0197] 关于试验例4、5，分散于水中的物质为透明色。对此，考虑如下。试验例4、5以亲水性高、透明性优异的微小纤维状纤维素为原料。而且，若分散于水中，则水渗透至构成纤维素颗粒的纤维间，纤维彼此的氢键分离而在分散介质中以非常高的分散性进行再分散，因此认为试验例4、5呈透明色。另外，关于比较例3，在分散于水中的情况下难以沉降。

[0198] (其他)

[0199] 在没有特别声明的情况下，上述说明书中所示的JIS、TAPPI等试验、测定方法在室温、特别是25°C、大气压下、特别是1atm下进行。

[0200] 工业实用性

[0201] 本发明的纤维素颗粒和纤维素颗粒分散液可以改善在水系液体中的再分散性而提供。

[0202] 附图标记说明

[0203] 11纤维素颗粒

[0204] 11a纤维素颗粒的孔

[0205] 12纤维素颗粒

[0206] 12a纤维素颗粒的孔

[0207] 20界面

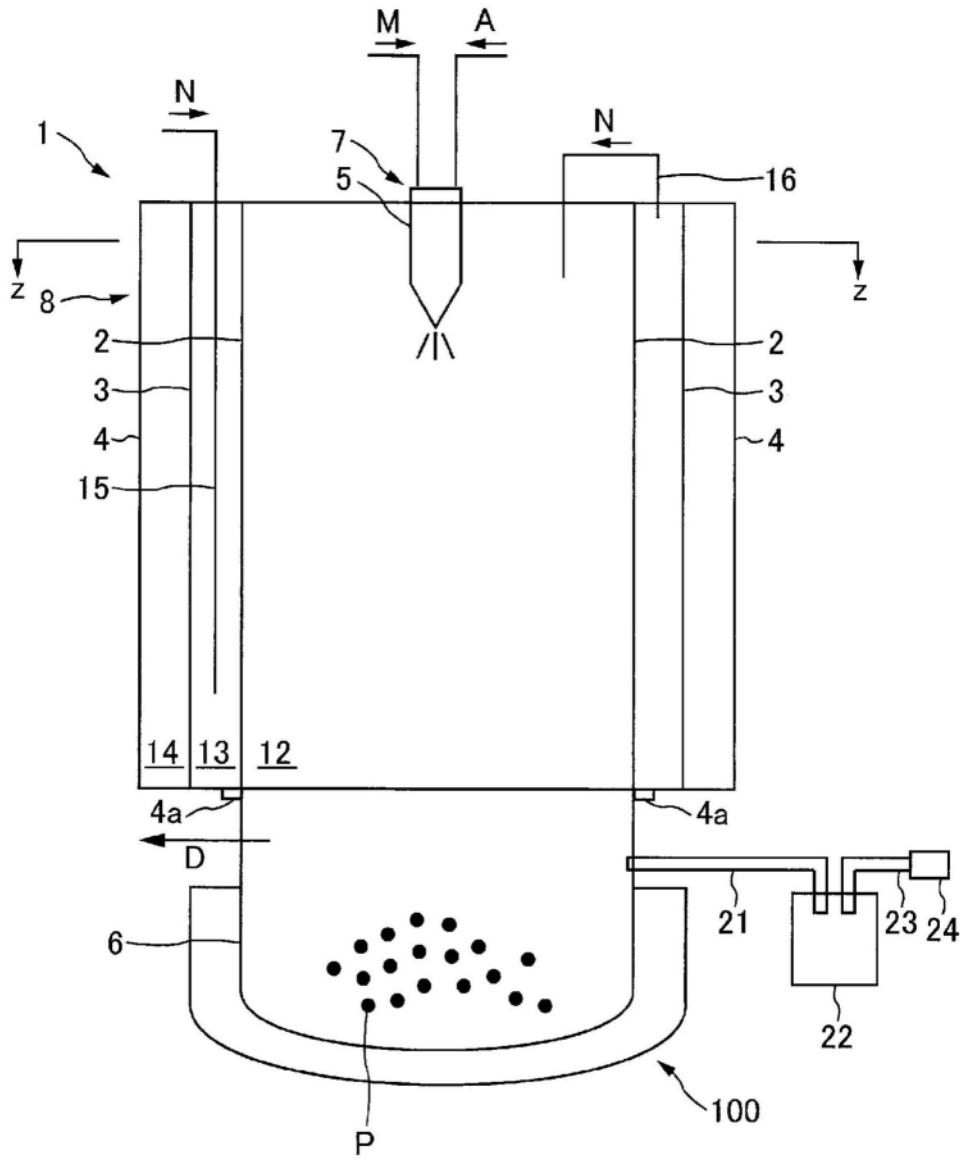


图1

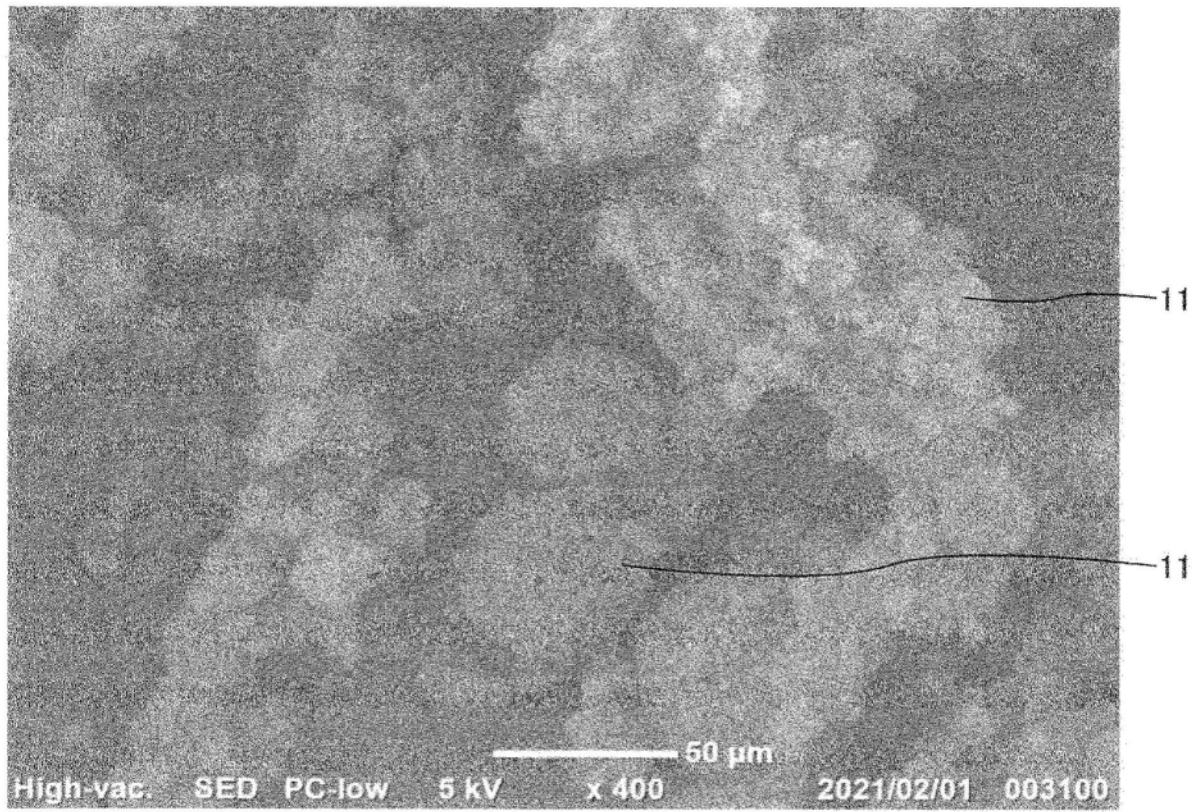


图2

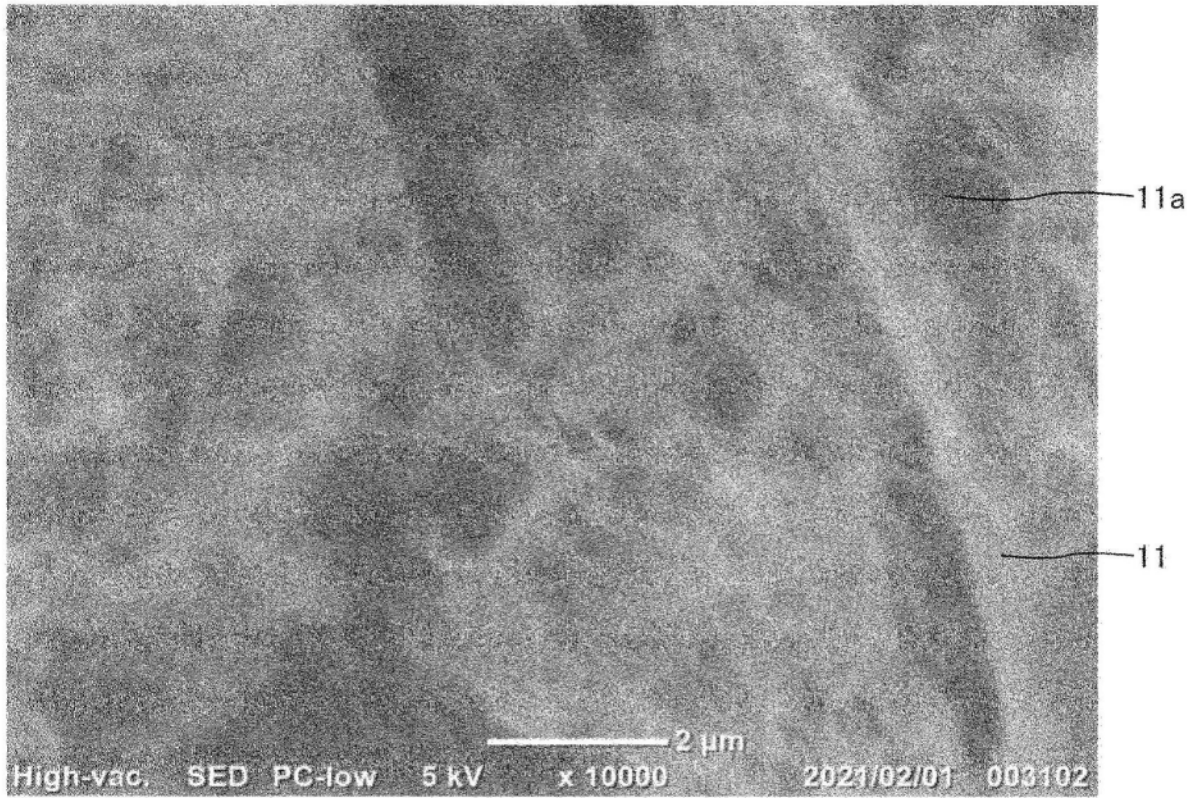


图3

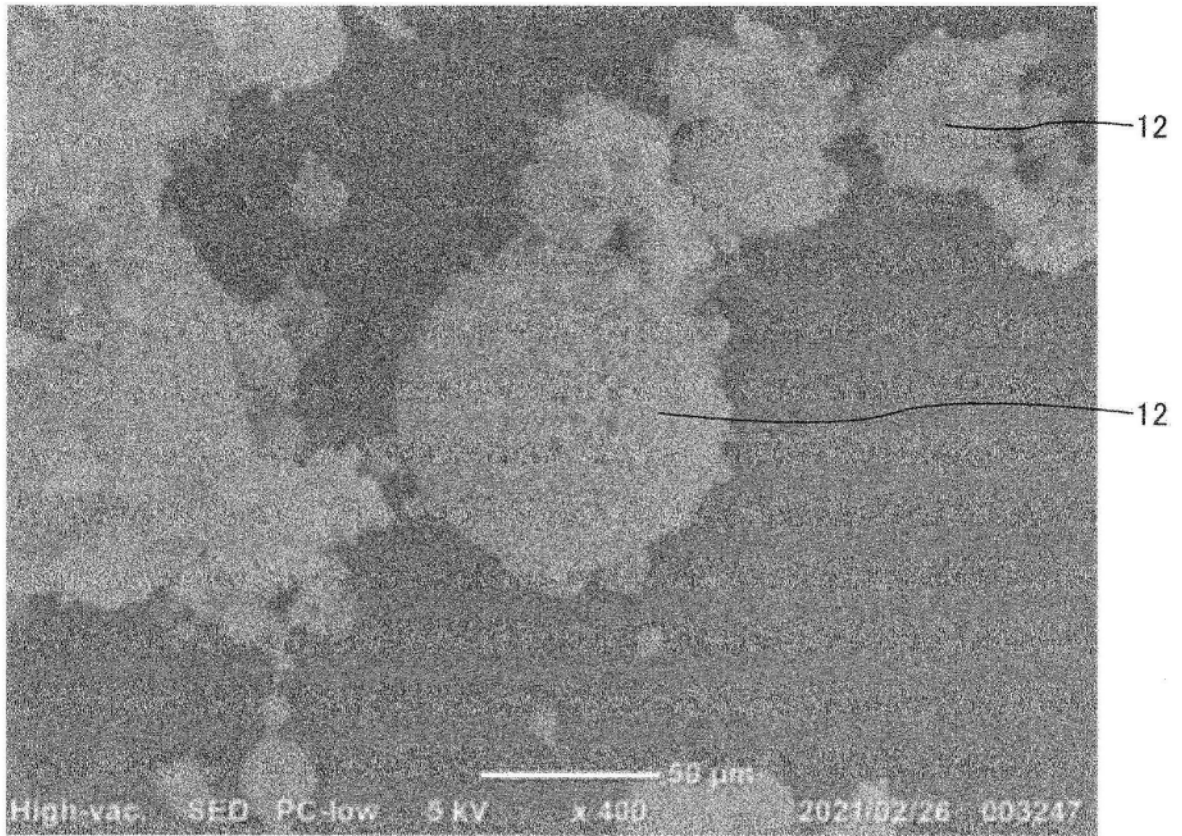


图4

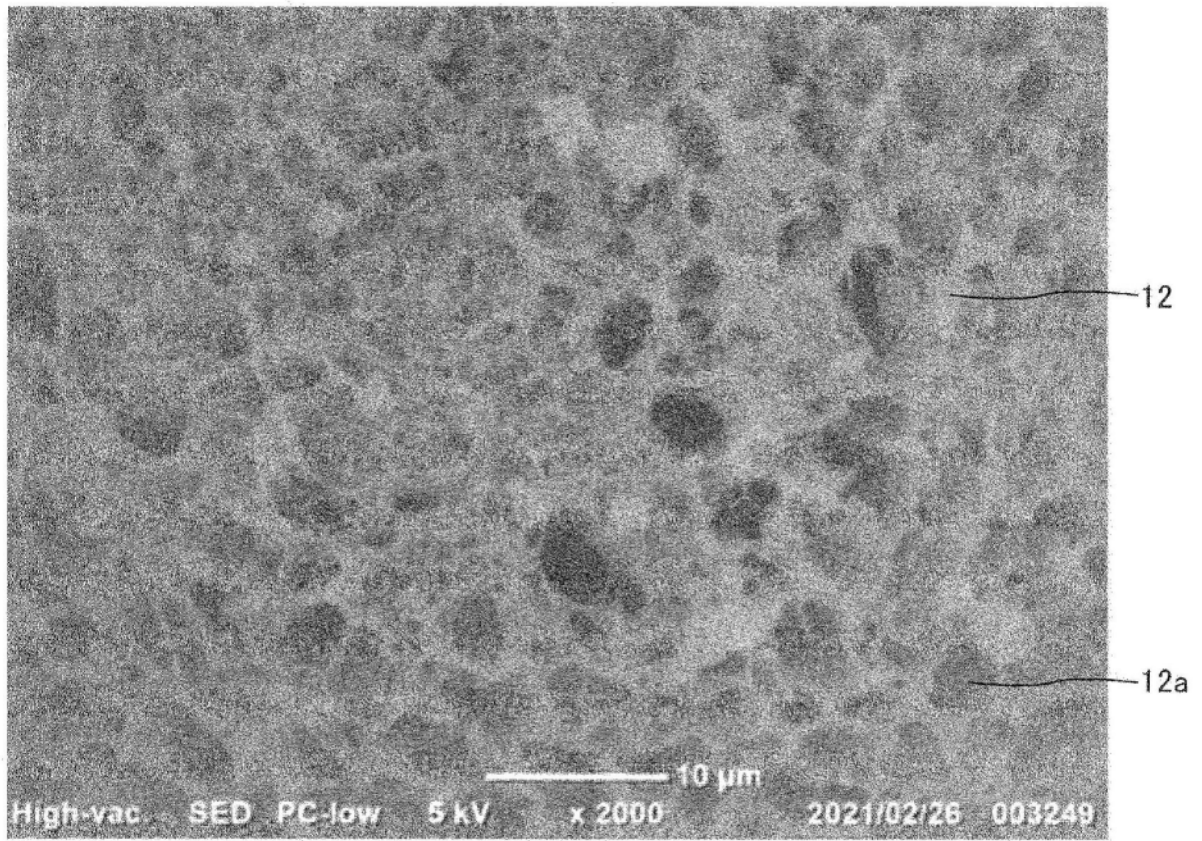


图5

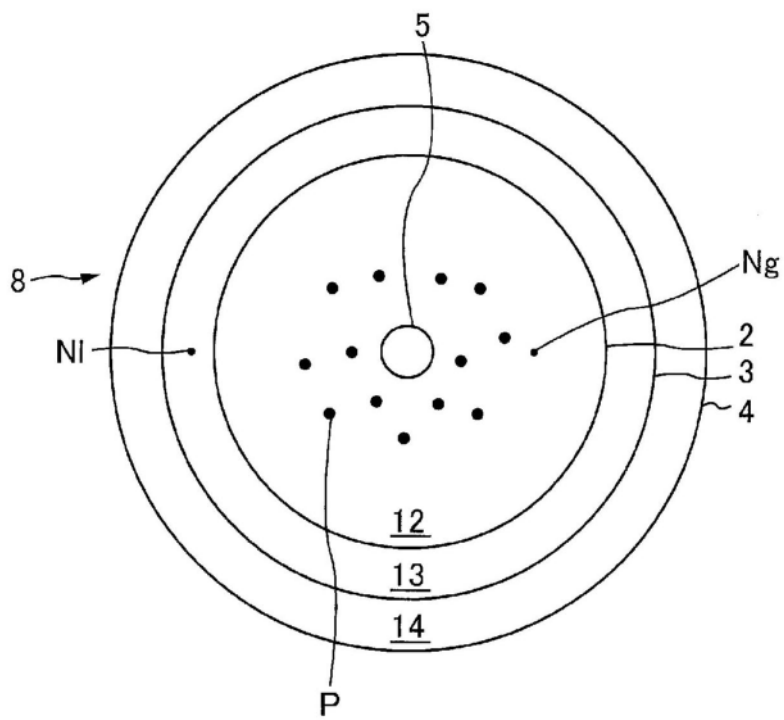


图6

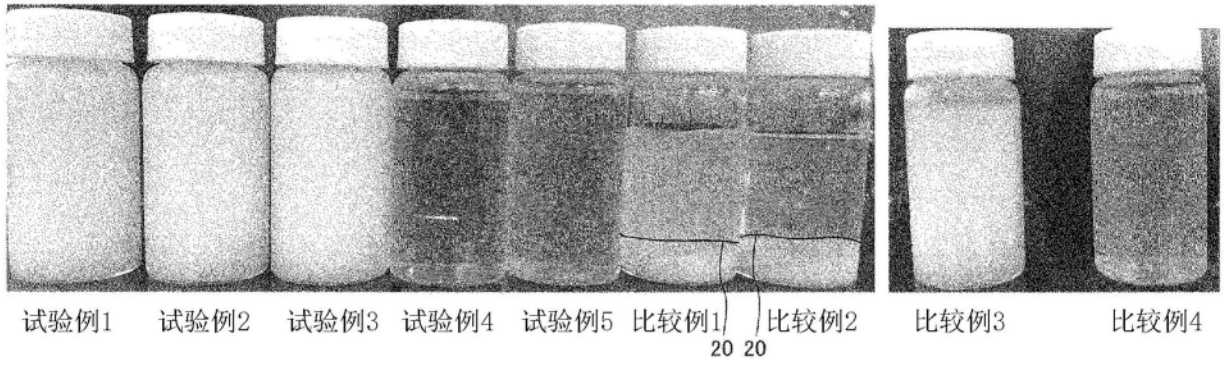


图7

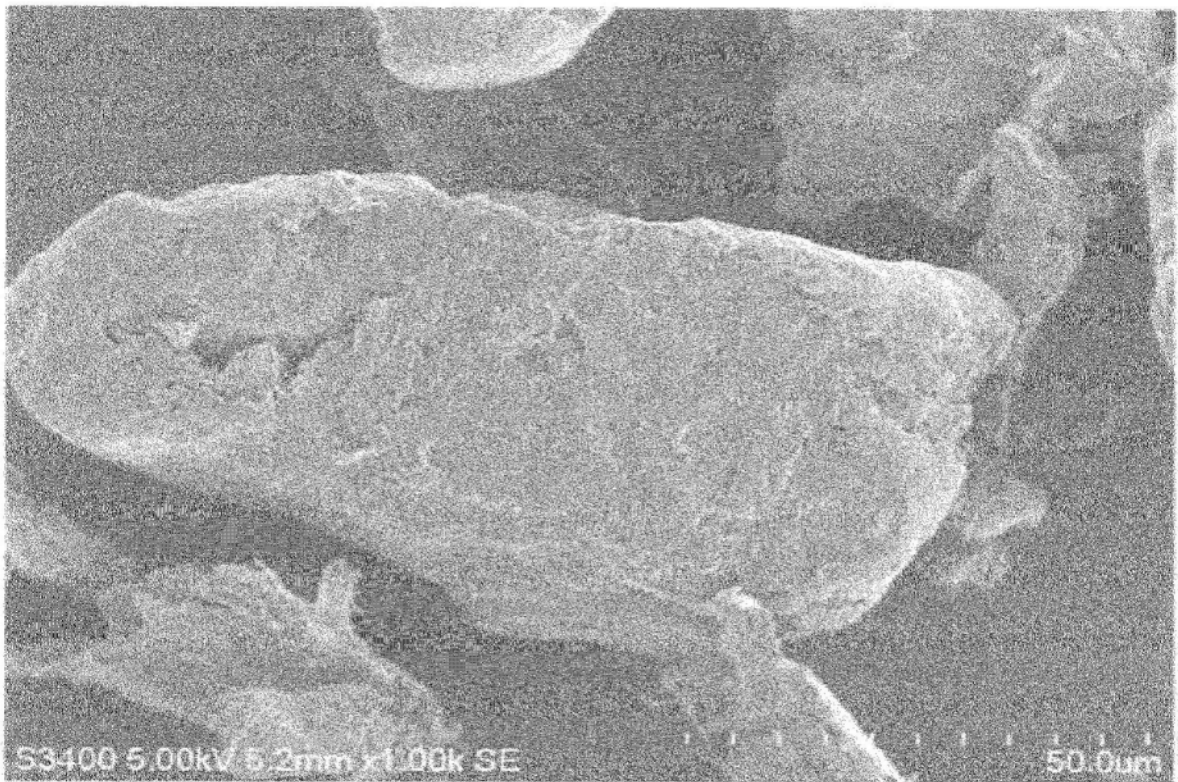


图8

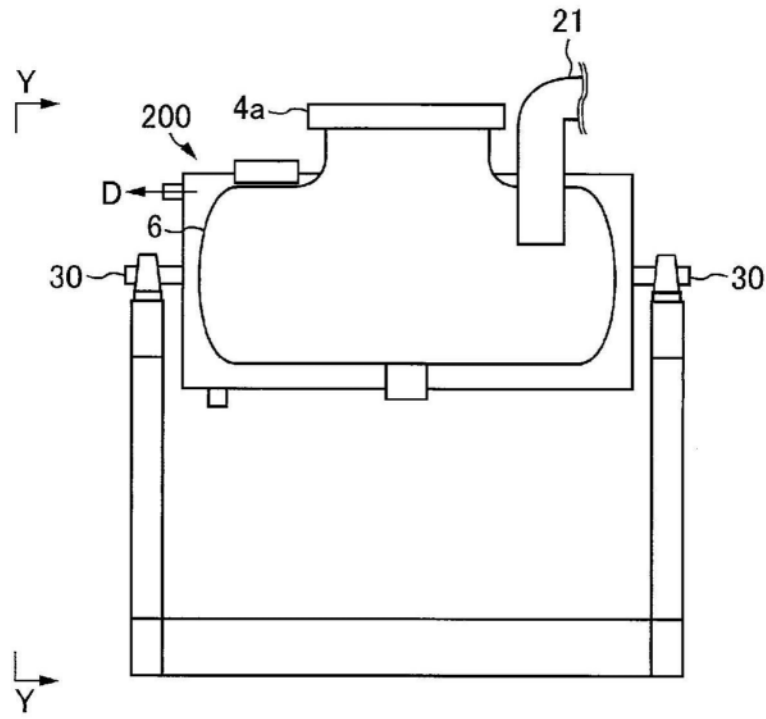


图9

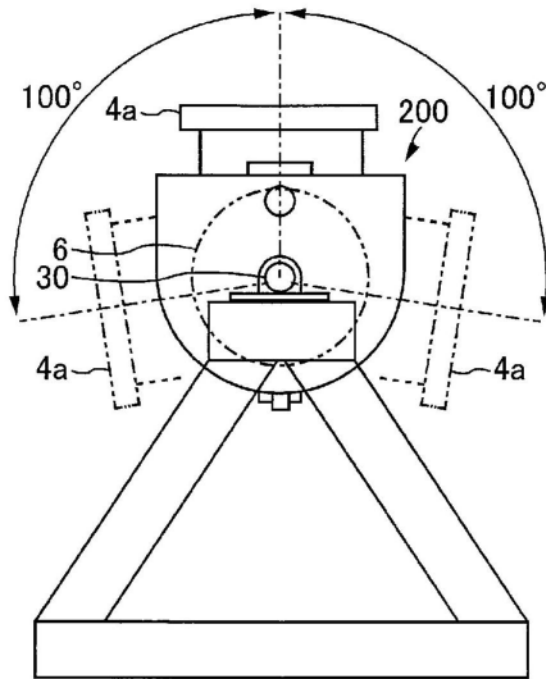


图10