

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年3月21日(21.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/057828 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) B02C 19/06 (2006.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/029953
(22) 国際出願日: 2023年8月21日(21.08.2023)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2022-146693 2022年9月15日(15.09.2022) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井上一彦 (INOUE Kazuhiko); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 阪後 貴之 (SAKAJIRI Takayuki); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 柴田 昂輝 (SHIBATA Koki); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 金子 佑馬 (KANEKO Yuma); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

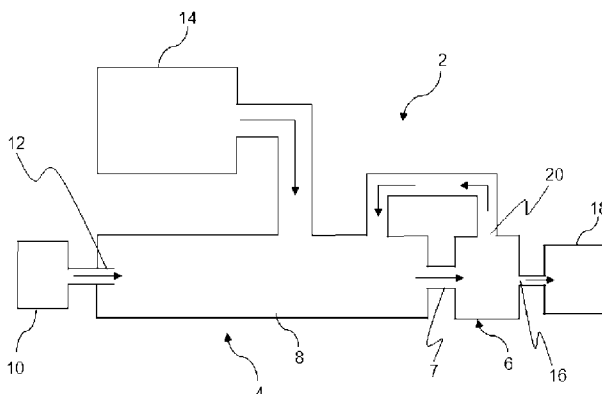
(74) 代理人: 藤本 芳洋 (FUJIMOTO Yoshihiro); 〒1070062 東京都港区南青山1丁目14番7号 ヴェルディ乃木坂2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: METHOD FOR GRINDING CELLULOSE POLYMER

(54) 発明の名称: セルロース系ポリマーの粉碎方法



(57) Abstract: A method for grinding a cellulose polymer by means of a jet mill, wherein the ratio (supply amount/air pressure) of the supply amount of the cellulose polymer supplied to the jet mill to the air pressure of the compressed gas supplied to the jet mill is less than 350 (kg/h)/MPa.

(57) 要約: ジェットミルによるセルロース系ポリマーの粉碎方法であって、該ジェットミルへの前記セルロース系ポリマーの供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比(供給量/空気圧)が350(kg/h)/MPa未満である。

[続葉有]

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：セルロース系ポリマーの粉砕方法

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース系ポリマーの粉砕方法に関するものである。

背景技術

[0002] セルロース系ポリマーとして、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系ポリマーは、安全性の高さの観点等の理由から様々な分野に利用され、また利用が検討されている。

[0003] たとえば、カルボキシメチルセルロース又はその塩（以下、「CMC」ということがある。）は、セルロースの骨格を構成するグルコピラノースモノマーのヒドロキシ基の一部にカルボキシメチル基を結合させたもの、またはカルボキシメチル基が塩になっているものである。

[0004] CMCの品質（増粘性・吸水性・保水性）はカルボキシメチル基の置換度、セルロース骨格の長さなどにより調整することができ、化粧品、医薬品、食品、各種工業製品などの増粘剤、粘結剤、バインダー、吸水材、保水剤、乳化安定剤などとして使用されている。

また、天然セルロース由来であるため、緩やかな生分解性を有するとともに焼却廃棄が可能である環境に極めてやさしい素材であり、CMCの用途は今後拡大されると予測されている。

[0005] しかし、特許文献1には、たとえば、非水二次電池の電極活物質を集電体に密着させるための結着剤用途とした場合、カルボキシメチルセルロースを用いるよりもセルロースファイバーが良いことが記載されているなど、セルロース系ポリマーは用途が限定されることがあった。

[0006] 本発明者らの検討によれば、セルロース系ポリマーの所定の方法により求められ粒子径が $50\mu\text{m}$ 未満であると、用途を限定することなく使い勝手が良いことが判明した。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2017-130451号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は粒子径が $50\mu\text{m}$ 未満のセルロース系ポリマーを安定して製造することのできるセルロース系ポリマーの粉碎方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、所定の条件により粉碎を行うことにより上記目的を達成できることを見出し、上記課題を解決できることを見出した。

[0010] すなわち、本発明によれば、

(1) ジェットミルによるセルロース系ポリマーの粉碎方法であって、該ジェットミルへの前記セルロース系ポリマーの供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量／空気圧）が $350(\text{kg/h})/\text{MPa}$ 未満である、セルロース系ポリマーの粉碎方法、

(2) 前記ジェットミルへの前記セルロース系ポリマーの供給量が $30\sim 150\text{kg/h}$ である、(1)に記載のセルロース系ポリマーの粉碎方法、

(3) 前記ジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧が $0.2\sim 0.9\text{MPa}$ である、(1)または(2)に記載のセルロース系ポリマーの粉碎方法、

(4) 前記セルロース系ポリマーが、カルボキシメチルセルロースおよび／又はその塩である、(1)または(2)に記載のセルロース系ポリマーの粉碎方法

が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、粒子径が $50\mu\text{m}$ 未満のセルロース系ポリマーを安定し

て製造することのできるセルロース系ポリマーの粉碎方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に用いるジェットミルを含む粉碎装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のセルロース系ポリマーの粉碎方法について説明する。本発明のセルロース系ポリマーの粉碎方法は、ジェットミルによるセルロース系ポリマーの粉碎方法であって、該ジェットミルへの前記セルロース系ポリマーの供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量／空気圧）が350（kg／h）／MPa未満である。

[0014] （セルロース系ポリマー）

本発明において、粉碎対象とするセルロース系ポリマーとしては、セルロース由来の化合物であれば、特に制限なく用いることができるが、化学変性されたセルロース系ポリマー、未変性パルプを用いることが好ましい。

[0015] セルロース系ポリマーは、セルロースを原料として得ることができる。すなわち、本発明においてセルロース原料として用いることができるセルロースとは、D-グルコピラノース（単に「グルコース残基」、「無水グルコース」とも言う。）が β ，1-4結合で連なった構造の多糖を意味する。セルロースは、一般に起源、製法等から、天然セルロース、再生セルロース、微細セルロース、非結晶領域を除いた微結晶セルロース等に分類される。

[0016] 天然セルロースとしては、晒パルプまたは未晒パルプ（晒木材パルプまたは未晒木材パルプ）；リントー、精製リントー；酢酸菌等の微生物によって生産されるセルロース、等が例示される。晒パルプ又は未晒パルプの原料は特に限定されず、例えば、木材、木綿、わら、竹等が挙げられる。また、晒パルプ又は未晒パルプの製造方法も特に限定されず、機械的方法、化学的方法、あるいはその中間で二つを組み合わせた方法でもよい。製造方法により分類される晒パルプまたは未晒パルプとしては例えば、メカニカルパルプ、

ケミカルパルプ、碎木パルプ、亜硫酸パルプ、クラフトパルプ等が挙げられる。さらに、製紙用パルプの他に溶解パルプを用いてもよい。溶解パルプとは、化学的に精製されたパルプであり、主として薬品に溶解して使用され、人造繊維、セロハンなどの主原料となる。

[0017] 再生セルロースとしては、セルロースを銅アンモニア溶液、セルロースザンテート溶液、モルフォリン誘導体など何らかの溶媒に溶解し、改めて紡糸されたものが例示される。

[0018] 微細セルロースとしては、上記天然セルロースや再生セルロースをはじめとする、セルロース系素材を、解重合処理（例えば、酸加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、爆砕処理、振動ボールミル処理等）して得られるものや、前記セルロース系素材を、機械的に処理して得られるものが例示される。

[0019] <化学変性されたセルロース系ポリマー>

化学変性されたセルロース系ポリマーとしては、例えば、アニオン変性して得られるセルロース系ポリマーを用いてもよいし、カチオン変性して得られるセルロース系ポリマーを用いてもよい。

[0020] アニオン変性して得られるセルロース系ポリマーとしては、カルボキシ化セルロース（酸化セルロースとも呼ぶ）、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、リン酸エステル化セルロース等が例示され、これらのセルロース系ポリマーは、塩の形態であってもよい。塩型の種類は問わないが、ナトリウム塩等の金属塩やアンモニウム塩など、用途や目的に応じて、良好な塩を選択することが好ましい。本発明において用いるセルロース系ポリマーに特に制限はないが、カルボキシメチルセルロースおよび／又はその塩を用いることが好ましい。

[0021] （カルボキシ化セルロース（酸化セルロース））

アニオン変性して得られるセルロース系ポリマーとして、カルボキシ化セルロース（酸化セルロース）を用いる場合には、セルロース原料を公知の方

法でカルボキシ化（酸化）することにより得ることができる。カルボキシ化の際には、セルロース系ポリマーの絶乾質量に対して、カルボキシ基の量が $2.4 \sim 9.3 \text{ mmol/g}$ 、好ましくは $3.1 \sim 8.0 \text{ mmol/g}$ 、更に好ましくは $3.7 \sim 6.8 \text{ mmol/g}$ となるように調整することが好ましい。

[0022] ここで、カルボキシ基量は例えば、以下のように測定することができる。すなわち、酸化セルロースの 0.5 質量%スラリー（水分散液） 60 mL を調製し、 0.1 M 塩酸水溶液を加えて $\text{pH } 2.5$ とした後、 0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH が 11 になるまで電気伝導度を測定する。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ a ）から、下式を用いて算出することができる。

$$\text{カルボキシ基量} [\text{mmol/g 酸化セルロース}] = a [\text{mL}] \times 0.05 / \text{酸化セルロース質量} [\text{g}]$$

[0023] カルボキシ化（酸化）方法の一例として、セルロース原料を、 N -オキシル化合物と、臭化物、ヨウ化物もしくはこれらの混合物からなる群から選択される化合物との存在下で酸化剤を用いて水中で酸化する方法を挙げることができる。この酸化反応により、セルロース表面のグルコピラノース環の $C6$ 位の一級水酸基が選択的に酸化され、表面にアルデヒド基と、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）またはカルボキシレート基（ $-\text{COO}-$ ）とを有するセルロース繊維を得ることができる。反応時のセルロースの濃度は特に限定されないが、 5 質量%以下が好ましい。

[0024] N -オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいう。 N -オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。例えば、 $2, 2, 6, 6$ -テトラメチルピペリジーン- 1 -オキシラジカル（TEMPO）およびその誘導体（例えば 4 -ヒドロキシTEMPO）が挙げられる。

[0025] N -オキシル化合物の使用量は、原料となるセルロースを酸化できる触媒量であればよく、特に制限されない。例えば、絶乾 1 g のセルロースに対し

て、0.01～10 mmol/l が好ましく、0.01～1 mmol/l がより好ましく、0.05～0.5 mmol/l がさらに好ましい。また、反応系に対し 0.1～4 mmol/L 程度が好ましい。

[0026] 臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾 1 g のセルロースに対して、0.1～100 mmol/l が好ましく、0.1～10 mmol/l がより好ましく、0.5～5 mmol/l がさらに好ましい。

[0027] 酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。中でも、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。酸化剤の使用量としては、例えば、絶乾 1 g のセルロースに対して、0.5～500 mmol/l が好ましく、0.5～50 mmol/l がより好ましく、1～25 mmol/l がさらに好ましく、3～10 mmol/l が最も好ましい。また、例えば、N-オキシル化合物 1 mol/l に対して 1～40 mol/l が好ましい。

[0028] セルロースの酸化は、比較的温和な条件であっても反応を効率よく進行させられる。よって、反応温度は 4～40℃が好ましく、また 15～30℃程度の室温であってもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシ基が生成するため、反応液の pH の低下が認められる。酸化反応を効率よく進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して、反応液の pH を 8～12、好ましくは 10～11 程度に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱容易性や、副反応が生じにくいこと等から、水が好ましい。

[0029] 酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、通常は 0.5～6 時間、例えば、0.5～4 時間程度である。

[0030] また、酸化反応は、２段階に分けて実施してもよい。例えば、１段目の反応終了後に濾別して得られた酸化セルロースを、再度、同一または異なる反応条件で酸化させることにより、１段目の反応で副生する食塩による反応阻害を受けることなく、効率よく酸化させることができる。カルボキシ化（酸化）方法の別の例として、オゾンを含む気体とセルロース原料とを接触させることにより酸化する方法を挙げることができる。この酸化反応により、グルコピラノース環の少なくとも２位および６位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、 $50 \sim 250 \text{ g/m}^3$ であることが好ましく、 $50 \sim 220 \text{ g/m}^3$ であることがより好ましい。セルロース原料に対するオゾン添加量は、セルロース原料の固形分を１００質量部とした際に、 $0.1 \sim 30$ 質量部であることが好ましく、 $5 \sim 30$ 質量部であることがより好ましい。オゾン処理温度は、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。オゾン処理時間は、特に限定されないが、 $1 \sim 360$ 分程度であり、 $30 \sim 360$ 分程度が好ましい。オゾン処理の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度に酸化および分解されることを防ぐことができ、酸化セルロースの収率が良好となる。オゾン処理を施した後に、酸化剤を用いて、追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物や、酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。例えば、これらの酸化剤を水またはアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を作成し、溶液中にセルロース原料を浸漬させることにより追酸化処理を行うことができる。

[0031] 酸化セルロースのカルボキシ基の量は、上記した酸化剤の添加量、反応時間等の反応条件をコントロールすることにより調整することができる。

[0032] （エーテル化）

アニオン変性して得られるセルロース系ポリマーとして上記にて例示したカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースまたはヒドロキシプロピルセルロースは、セルロース原料を

公知の方法でエーテル化することにより得てもよいし、市販品を用いてもよい。

[0033] (カルボキシメチルセルロース又はその塩)

例えば、カルボキシメチルセルロース又はその塩（以下、「CMC」ということがある。）を得る場合において、カルボキシメチルセルロース又はその塩の製法は限定されず、公知のカルボキシメチルセルロース又はその塩の製法を適用することができる。即ち、原料であるセルロースをマーセル化剤（アルカリ）で処理してマーセル化セルロース（アルカリセルロース）を調製した後に、エーテル化剤を添加してエーテル化反応させることで本発明におけるカルボキシメチルセルロース又はその塩を製造することができる。

[0034] 原料のセルロースとしては、上述のセルロースであれば特に制限なく用いることができるが、セルロース純度が高いものが好ましく、特に、溶解パルプ、リントーを用いることが好ましい。これらを用いることにより、純度の高いカルボキシメチルセルロース又はその塩を得ることができる。

[0035] マーセル化剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属塩等を使用することができる。エーテル化剤としてはモノクロロ酢酸、モノクロロ酢酸ソーダ等を使用することができる。

[0036] 水溶性の一般的なカルボキシメチルセルロースの製法の場合のマーセル化剤とエーテル化剤のモル比は、エーテル化剤としてモノクロロ酢酸を使用する場合では2.00～2.45が一般的に採用される。その理由は、2.00未満であるとエーテル化反応が十分に行われない可能性があるため、未反応のモノクロロ酢酸が残って無駄が生じる可能性があること、及び2.45を超えると過剰のマーセル化剤とモノクロロ酢酸による副反応が進行してグリコール酸アルカリ金属塩が生成するおそれがあるため、不経済となる可能性があることにある。

[0037] 本発明において、カルボキシメチルセルロース又はその塩は、市販のものをそのまま、或いは必要に応じて処理してから用いてもよい。市販品としては、例えば、日本製紙（株）製の商品名「サンローズ」（カルボキシメチル

セルロースのナトリウム塩）が挙げられる。

[0038] 本発明のカルボキシメチルセルロース又はその塩は、その無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度が、0.5以上であることが重要であり、0.6以上であることがより好ましい。カルボキシメチル置換度が0.5未満であると、水への溶解が十分でなくなるおそれがある。

[0039] 本発明において無水グルコース単位とは、セルロースを構成する個々の無水グルコース（グルコース残基）を意味する。また、カルボキシメチル置換度（エーテル化度ともいう）とは、セルロースを構成するグルコース残基中の水酸基（ $-OH$ ）のうちカルボキシメチルエーテル基（ $-OCH_2COOH$ ）に置換されているものの割合を示す。なお、カルボキシメチル置換度はDSまたはCM-DSと略すことがある。

[0040] カルボキシメチルセルロース又はその塩の無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度の上限は、1.2以下であることが好ましく、1.0以下であることがより好ましい。

[0041] なお、カルボキシメチル基の置換度の測定方法は以下の通りである：

試料約2.0gを精秤して、300mL共栓付き三角フラスコに入れる。メタノール1000mLに特級濃硝酸100mLを加えた液100mLを加え、3時間振盪して、カルボキシメチルセルロースの塩（CMC）をH-CMC（水素型カルボキシメチルセルロース）に変換する。その絶乾H-CMCを1.5～2.0g精秤し、300mL共栓付き三角フラスコに入れる。80%メタノール15mLでH-CMCを湿潤し、0.1N-NaOHを100mL加え、室温で3時間振盪する。指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1N- H_2SO_4 で過剰のNaOHを逆滴定し、次式によってカルボキシメチル置換度（DS値）を算出する。

$$A = [(100 \times F' - 0.1N-H_2SO_4(mL) \times F) \times 0.1] / (H-CMCの絶乾質量(g))$$

カルボキシメチル置換度 = $0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$

F' : 0.1N- H_2SO_4 のファクター

F : O. 1 N - N a O H のファクター

[0042] 本発明に用いるCMCは、1種類であってもよいし、エーテル化度、CM-DS、粘度、分子量などの異なる2種類以上のCMCの組み合わせであってもよい。なお、粘度については後述する。

[0043] (リン酸エステル化セルロース)

アニオン変性して得られるセルロース系ポリマーとして、リン酸エステル化セルロースを用いる場合、当該セルロースは、前述のセルロース原料にリン酸系化合物Aの粉末や水溶液を混合する方法、セルロース原料のスラリーにリン酸系化合物Aの水溶液を添加する方法により得られる。

[0044] リン酸系化合物Aとしては、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸あるいはこれらのエステルが挙げられる。これらは塩の形態であってもよい。これらの中でも、低コストであり、扱いやすいなどの理由からリン酸基を有する化合物が好ましい。リン酸基を有する化合物としては、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、メタリン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、メタリン酸アンモニウム等が挙げられる。これらは1種、あるいは2種以上を併用できる。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩がより好ましい。特にリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムが好ましい。また、反応の均一性が高まり、かつリン酸基導入の効率が高くなることから前記リン酸系化合物Aは水溶液として用いることが好ましい。リン酸系化合物Aの水溶液のpHは、リン酸基導入の効率が高くなることから7以下であることが好ましいが、パルプ繊維の加水分解を抑える観点からpH3~7が好ましい。

[0045] リン酸エステル化セルロースの製造方法の一例として以下の方法を挙げる

ことができる。固形分濃度 0.1～10 質量%のセルロース原料の分散液に、リン酸系化合物 A を攪拌しながら添加してセルロースにリン酸基を導入する。セルロース原料を 100 質量部とした際に、リン酸系化合物 A の添加量はリン元素量として、0.2～500 質量部であることが好ましく、1～400 質量部であることがより好ましい。リン酸系化合物 A の割合が前記下限値以上であれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。

しかし、前記上限値を超えると収率向上の効果は頭打ちとなるのでコスト面から好ましくない。

[0046] この際、セルロース原料、リン酸系化合物 A の他に、これ以外の化合物 B の粉末や水溶液を混合してもよい。化合物 B は特に限定されないが、塩基性を示す窒素含有化合物が好ましい。ここでの「塩基性」は、フェノールフタレイン指示薬の存在下で水溶液が桃～赤色を呈すること、または水溶液の pH が 7 より大きいことと定義される。本発明で用いる塩基性を示す窒素含有化合物は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、アミノ基を有する化合物が好ましい。例えば、尿素、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられるが、特に限定されない。この中でも低コストで扱いやすい尿素が好ましい。化合物 B の添加量はセルロース原料の固形分 100 質量部に対して、2～1000 質量部が好ましく、100～700 質量部がより好ましい。反応温度は 0～95℃が好ましく、30～90℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、1～600 分程度であり、30～480 分がより好ましい。エステル化反応の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度にエステル化されて溶解しやすくなることを防ぐことができ、リン酸エステル化セルロースの収率が良好となる。得られたリン酸エステル化セルロース懸濁液を脱水した後、セルロースの加水分解を抑える観点から、100～170℃で加熱処理することが好ましい。さらに、加熱処

理の際に水が含まれている間は130℃以下、好ましくは110℃以下で加熱し、水を除いた後、100～170℃で加熱処理することが好ましい。

リン酸エステル化セルロースのグルコース単位当たりのリン酸基置換度は0.001～0.40であることが好ましい。

[0047] (カチオン化)

化学変性されたセルロース系ポリマーとして、カチオン変性されたセルロース系ポリマーを用いる場合には、前記カルボキシ化セルロースをさらにカチオン化したセルロースを使用することができる。当該カチオン変性されたセルロースは、前記カルボキシ化セルロース原料に、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムハライドまたはそのハロヒドリン型などのカチオン化剤と、触媒である水酸化アルカリ金属（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を、水または炭素数1～4のアルコールの存在下で反応させることによって得ることができる。

[0048] グルコース単位当たりのカチオン置換度は0.02～0.50であることが好ましい。当該カチオン置換度は、反応させるカチオン化剤の添加量、水または炭素数1～4のアルコールの組成比率によって調整できる。

[0049] (粘度)

本発明において、粉砕対象の化学変性されたセルロース系ポリマーの25℃においてB型粘度計（30rpm）により測定された1質量%水溶液の粘度は、好ましくは1,000～20,000mPa・s、より好ましくは1,500～15,000mPa・s、さらに好ましくは1,500～10,000mPa・sである。

[0050] なお、粘度の測定方法は以下の通りである：粉砕対象の化学変性されたセルロース系ポリマーを、1000mL容ガラスビーカーに測りとり、蒸留水900mLに分散し、固形分1%（w/v）となるように水分散体を調製する。水分散体を25℃で攪拌機を用いて600rpmで3時間攪拌する。その後、JIS-Z-8803の方法に準じて、B型粘度計（東機産業社製

）を用いて、No. 4ローター／回転数30rpmで3分後の粘度を測定する。

[0051] <未変性パルプ>

未変性パルプとしては、特に限定されないが、未変性パルプを用いた粉末状セルロースを用いることが好ましい。未変性パルプを用いた粉末状セルロースとしては、パルプを機械粉砕、もしくは酸加水分解して粉末化したもの等が挙げられる。

[0052] 粉末状セルロースの製造方法は、セルロース原料から粉末状セルロースを得る方法であれば特に限定されないが、例えば、少なくとも粉砕処理を含む方法が挙げられ、不純物が少ない粉末状セルロースが得られやすい点で、酸加水分解処理をさらに行う方法が好ましい。

[0053] ここで、セルロース原料としては上記したものが挙げられるが、パルプを用いることが好ましく、木材由来のパルプがより好ましい。木材由来のパルプとしては、例えば、広葉樹由来のパルプ、針葉樹由来のパルプが挙げられる。木材由来のパルプの調製方法としては、例えば、パルプ化法（蒸解法）による処理を含む方法が挙げられる。パルプ化法（蒸解法）による処理により着色物質であるリグニンが溶解して取り除かれ、白色度の高いパルプを得ることができる。パルプ化法（蒸解法）としては、例えば、サルファイト蒸解法、クラフト蒸解法、ソーダ・キノン蒸解法、オルガノソルブ蒸解法が挙げられ、環境面から、クラフトパルプが好ましい。

[0054] パルプの調製方法においては、パルプ化法（蒸解法）に加え、さらに漂白処理を行うことが好ましい。これにより、白色度のより高いパルプが得られる。漂白処理方法としては、例えば、任意に通常の方法で脱リグニンしたパルプに対し、塩素処理（C）、二酸化塩素漂白（D）、アルカリ抽出（E）、次亜塩素酸塩漂白（H）、過酸化水素漂白（P）、アルカリ性過酸化水素処理段（Ep）、アルカリ性過酸化水素・酸素処理段（Eop）、オゾン処理（Z）、キレート処理（Q）、及びこれらの2以上の処理の組み合わせを施す方法が挙げられる。2以上の処理の組み合わせ（シーケンス）としては

、例えば、D-E/P-D、C/D-E-H-D、Z-E-D-P Z/D-E p-D、Z/D-E p-D P、D-E p-D、D-E p-D-P、D-E p-P-D、Z-E o p-D-D、Z/D-E o p-D、Z/D-E o p-D-E-D（シーケンス中の「/」は、「/」の前後の処理を洗浄なしで連続して行なうことを意味する）が挙げられる。漂白処理は、上記の例に限定されることなく、一般的に使用される方法でもよい。漂白処理を経たパルプは、通常は流動状態（流動パルプ）である。パルプの白色度は、ISO 2470に基づいて、80%以上が好ましい。

[0055] （酸加水分解処理）

酸加水分解処理に用いる酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸が挙げられる。酸濃度は、特に限定されないが、重合度及び白色度の維持の観点から、従来の粉末状セルロース製造の酸加水分解処理の際の酸濃度より低いことが好ましく、0.4～2.0Nがより好ましく、0.5～1.5Nがより好ましい。酸濃度が0.4N未満であると、酸によるセルロースの解重合が抑制されセルロースの重合度の低下を軽減できるが、微細化が困難となる場合がある。一方、2.0Nを超えると、セルロースの解重合が進み微細化が容易となるため、粉体流動性は向上するが、重合度の低下に伴い錠剤硬度が低下する（成形した際に、崩壊しやすくなる）場合がある。酸加水分解処理の反応条件は特に限定されないが、反応温度は通常80～100℃、反応時間は通常30分～3時間である。

[0056] 酸加水分解処理に先立ち、セルロース原料について前処理を行ってもよい。例えば、セルロース原料のスラリー化（分散液の調製）、セルロース原料濃度の調整が挙げられる。セルロース原料の濃度は、通常、分散液に対し3～10重量%（固形分換算）である。セルロース原料が漂白処理を経た流動パルプの場合、通常、加水分解前にパルプ濃度を高める処理を行うことが多い。セルロース原料濃度の調整（濃縮）には、スクリュープレス、ベルトフィルター等の脱水機を用いてもよい。酸加水分解処理は、セルロース原料のスラリーに対して行われてもよいが、シート状のセルロース原料に対し行わ

れてもよい。セルロース原料がパルプのドライシートの場合、通常、パルプをほぐしてから酸加水分解処理を行う。パルプをほぐす際には、ロールクラッシャー等の解砕機を用いてもよい。

[0057] (中和・洗浄・脱液・乾燥処理)

加水分解処理後、得られる処理物は、粉砕処理の前に適宜前処理を経る。前処理としては例えば、中和、洗浄、脱液、乾燥処理が挙げられ、中和、洗浄、脱液、乾燥処理をこの順に行うことが好ましい。中和処理は、アルカリ剤を添加して行えばよい。脱液処理は通常は固液分離処理であり、加水分解処理物から廃酸を分離できる。さらに、加水分解物は、乾燥（脱水）処理を経てもよい。これにより、固形分濃度を調整でき、粉末状セルロースの物性値の制御が容易にできる。固形分濃度は、通常、15%以上、好ましくは20%以上に調整される。乾燥は、気流式乾燥機を用いることが好ましい。これにより、加水分解後の処理物がケーキ状固体、スラリー、溶液等の態様にかかわらず、これらを気流中に分散しながら高速の熱風を当てることができ、かつ、ドライヤー内部の減圧効果を利用でき、瞬時に乾燥できる。また、熱風に触れる時間が極めて短いため、製品温度を低く保つことができ、熱に敏感な製品や融点の低い製品の乾燥に最適である。気流式乾燥機による乾燥の条件は特に限定されず、適宜設定できるが、一例を挙げると以下のとおりである。出口乾燥温度は、通常80～180℃、好ましくは90℃～160℃である。給気量は、通常150～350 m³/h、好ましくは160～320 m³/hである。

一方、噴霧乾燥機を用いる場合、噴霧し熱風で瞬時に乾燥させ顆粒物を生成する。そのため、水分量が少ない固形状・半固形状の対象物の乾燥には適さないことが多く、気流式乾燥機による乾燥よりも粒子が瞬間的に高熱に暴露されやすく、製品への影響が懸念される。

[0058] (未変性パルプの機械的粉砕による粉末化処理)

また、必要に応じて前工程を経た処理物を機械的粉砕することにより未変性パルプの粉末化処理を行ってもよい。粉砕と同時、又は粉砕後に、分級処

理を行ってもよい。未変性パルプの粉末化処理に用いる粉砕機としては、特に制限なく用いることができるが、ジョークラッシャー（株式会社マキノ製）、パルベライザ（ホソカワミクロン株式会社製）、スーパーミクロンミル（ホソカワミクロン株式会社製）、トルネードミル（日機装株式会社製）、自由粉砕機（株式会社奈良機械製作所製）、ターボミル（フロイント産業株式会社製）、スパーパウダーミル（株式会社西村機械製作所製）、ブレードミル（日清エンジニアリング株式会社製）、超音速ジェットミル（日本ニューマチック工業株式会社製）、又はカレントジェット（日清エンジニアリング株式会社製）を用いることが好ましい。

[0059] 未変性パルプの粉末化処理、又は必要に応じて行う分級処理の条件は、所望の粉末状セルロースが得られるように適宜設定できる。例えば、粉砕条件（例えば、処理時間、投入量）と粉末状セルロースの所望の物性とから作成した検量線を参照して、処理条件を調整できる。

[0060] 未変性パルプの粉末化処理の際、必要に応じて、少なくとも1つの他の成分（例えば、有機成分、無機成分）を酸加水分解処理物とともに粉砕処理に供してもよい。これにより、粉末状セルロースに機能性を付与、又は機能性を向上させることができる。他の成分の配合量は、適量を適宜選定すればよい。

[0061] 粉末状セルロース製造の際には、必要に応じて、化学的処理を行ってもよい。化学的処理は、セルロース原料の重合度を大幅に損なうおそれのない処理を適宜選択できる。化学的処理の時期としては、例えば、酸加水分解処理の前、粉砕処理と同時等が挙げられるが、特に限定されない。

[0062] （粉砕方法）

本発明においては、上記のセルロース系ポリマーについてジェットミルによる粉砕を行う。ジェットミルの旋回流の方式としては、特に限定されないが、水平の旋回気流により粉砕対象の原料を加速する方式であっても、垂直の旋回気流により粉砕対象の原料を加速する方式であってもよい。

[0063] また、ジェットミルにおける粉砕の方式についても、特に限定されず、旋

回気流により加速された粉砕対象の原料同士を衝突させることにより粉砕を行う方式、旋回気流により加速された原料をジェットミルの粉砕室の壁面に衝突させることにより粉砕を行う方式、ジェットミルの粉砕室内に衝突板を設け、旋回気流により加速された原料を衝突板に衝突させて粉砕を行う方式などを用いることができ、これらの方式を単独で用いてもよいし、併用してもよい。

[0064] また、ジェットミルの装置としては、カウンタージェットミル A F G（ホソカワミクロン社製）、C G S 型ジェットミル（三井鉱山（株）製）、ジェットミル（三庄インダストリー（株）製）、エバラジェットマイクロナイザ（（株）荏原製作所製）、セレンミラー（増幸産業（株）製）、超音速ジェットミル（日本ニューマチック工業（株）製）等を例示することができる。

[0065] また、ジェットミルによる粉砕後に分級を行ってもよい。分級の方法は特に限定されないが、乾式分級機を用いる方法が好ましい。乾式分級機としては、サイクロン式分級機、D S セパレータ、ターボクラシフィア、ミクロセパレータ、エアーセパレータ等が挙げられる。

[0066] 図 1 は、本発明において用いることができるジェットミルを含む粉砕装置の一例を示す概略図である。粉砕装置 2 は、原料としてのセルロース系ポリマーを粉砕するジェットミル 4、ジェットミル 4 により粉砕されたセルロース系ポリマーの分級を行う分級機 6 を備えている。ここで、ジェットミル 4 と分級機 6 とは、接続部 7 により接続されている。また、ジェットミル 4 により粉砕され分級機 6 により分級された所定値未満の粒子径を有するセルロース系ポリマー（微粉）は、バグフィルター等により構成される製品回収部 1 8 にて回収される。

[0067] ジェットミル 4 は、粉砕対象の原料の粉砕を行う粉砕室 8、気体（例えば大気圧の空気等）を圧縮するコンプレッサー 1 0、コンプレッサー 1 0 により圧縮された圧縮気体を粉砕室 8 内へジェット気流として供給する粉砕ノズル 1 2、原料としてのセルロース系ポリマーを粉砕室 8 内へ供給する原料供給部 1 4 を備えている。なお、粉砕室 8 内に粉砕対象の原料を衝突させるこ

とにより粉砕するための衝突板を設ける構成としてもよい。

[0068] 分級機 6 は、分級されたセルロース系ポリマー（微粉）を製品回収部 18 へ送出するための製品回収口 16、所定値以上の粒子径を有するセルロース系ポリマー（粗粉）を回収し、ジェットミル 4 の粉砕室 8 へ送出する粗粉回収口 20 を備えている。

[0069] ここで、図 1 中の矢印は、セルロース系ポリマーおよび／または気流の進行方向を示す。

なお、ジェットミルの形状や構成に応じて、粉砕ノズル 12 を複数設ける構成としてもよい。また、分級機 6 を備えない構成としてもよい。

[0070] 次に、セルロース系ポリマーの粉砕工程について説明する。粉砕装置 2 を稼働させると、ジェットミル 2 は、コンプレッサー 10 により気体の圧縮を開始する。コンプレッサー 10 により圧縮された気体は、粉砕ノズル 12 から粉砕室 8 内に供給され、ジェット気流として粉砕室 4 内を旋回する。次に、原料供給部 14 から所定量の粉砕対象の原料（セルロース系ポリマー）が供給され、原料は粉砕室 14 内を旋回するジェット気流により加速されると、セルロース系ポリマーの粉砕が行われる。ここで、旋回気流により加速されたセルロース系ポリマーは、セルロース系ポリマー同士が衝突することにより粉砕されてもよいし、粉砕室 8 の壁面に衝突することにより粉砕されてもよいし、粉砕室 8 内に衝突板が設けられている場合には、衝突板に衝突することにより粉砕されてもよく、これらの粉砕方式が併用されていてもよい。

[0071] 粉砕室 8 において粉砕されたセルロース系ポリマーは、接続部 7 を介して分級機 6 へ送出される。そして、分級機 6 による分級が行われ、所定値未満の粒子径を有するセルロース系ポリマー（微粉）は製品回収口 16 を介して製品回収部 18 に送出される。また、所定値以上の粒子径を有するセルロース系ポリマー（粗粉）は、粗粉回収口 20 を介してジェットミル 4 の粉砕室 8 へ供給され、ジェットミル 4 による粉砕処理に供される。

[0072] 本発明において、原料供給部 14 から供給されるセルロース系ポリマーの

供給量は、 $30 \sim 150 \text{ kg/h}$ であることが好ましく、 $40 \sim 120 \text{ kg/h}$ であることがより好ましい。供給量が多すぎると、得られる粉砕品の粒子径が大きくなってしまいう問題が生じる。また、供給量が少なすぎると生産性が悪くなってしまいう他、得られる粉砕品の粘度が低くなってしまいう問題が生じる。

[0073] また、コンプレッサー10により圧縮され粉砕ノズル14から粉砕室8へ供給される圧縮気体の空気圧は、 $0.2 \sim 0.9 \text{ MPa}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 0.8 \text{ MPa}$ であることがより好ましい。空気圧が高すぎると、得られる粉砕品の粘度が低くなってしまいう問題が生じる。また、空気圧が低すぎると得られる粉砕品の粒子径が大きくなってしまいう問題が生じる。

[0074] また、上記供給量と空気圧の比（供給量／空気圧）は、 $350 (\text{kg/h}) / \text{MPa}$ 未満であり、 $300 (\text{kg/h}) / \text{MPa}$ 未満であることが好ましく、 $250 (\text{kg/h}) / \text{MPa}$ 未満であることがさらに好ましい。供給量と空気圧の比が上記範囲を満たすことにより、粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以下であるセルロース系ポリマーを安定して製造することができる。ここで、粒子径は、粒ゲージ（グラインドゲージ）により求めた最大粒子径（ D_{max} ）を示す。具体的には、JIS K5600およびJIS K5400（1990）に準拠してグラインドゲージにより測定された線状法の分散度から求められる最大粒子径（ D_{max} ）である。

[0075] また、セルロース系ポリマーとして、化学変性されたセルロース系ポリマーを用いた場合におけるジェットミルによる粉砕を行った後のセルロース系ポリマーの 25°C でのB型粘度計（ 30 rpm ）で測定された1質量％水溶液の粘度は、好ましくは $500 \sim 15000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $800 \sim 13000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、さらに好ましくは $1000 \sim 10000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。なお、ジェットミルによる粉砕を行った後のセルロース系ポリマーの粘度は、上述の粉砕対象のセルロース系ポリマーの粘度の測定方法と同様に測定することができる。

[0076] また、ジェットミルによる粉砕を行った後のセルロース系ポリマーの、0.3質量%の該セルロース系ポリマーの水溶液2リットルを-200mmHgの減圧条件にて250メッシュのフィルターですべて濾過した際のフィルター上の残渣の乾燥質量を質量Mとし、前記水溶液に溶解したカルボキシメチルセルロース又はその塩の質量を質量mとした場合に、質量mに対する質量Mの比率が50ppm未満であることが好ましい。50ppm以上であると、セルロース系ポリマーを用いてフィルムを形成した際に、フィルムにストリークやピンホールなどの外観不良が発生し、当該フィルムを使用する製品の品質が低下するおそれがある。前記質量mに対する前記質量Mの比率の下限は特に限定されず、少なければ少ないほどよい。

[0077] なお、本発明の粉砕方法による粉砕を行う前に、粉砕対象のセルロース系ポリマーに対して予備粉砕を行ってもよい。予備粉砕においては、特に限定されないが、例えば衝撃式ミルを用いることができる。衝撃式ミルとしては、パルペライザ（ホソカワミクロン（株）製）、ファインイパクトミル（ホソカワミクロン（株）製）、スーパーミクロンミル（ホソカワミクロン（株）製）、サンプルミル（（株）セイシン製）、バンタムミル（（株）セイシン製）、アトマイザー（（株）セイシン製）、トルネードミル（日機装（株））、ターボミル（ターボ工業（株））、ベベルインパクト（相川鉄工（株））等が例示される。

[0078] （用途）

本発明のセルロース系ポリマーの粉砕方法により得られる粉砕後のセルロース系ポリマーの用途は特に制限されず、種々の用途に適用可能である。すなわち、食品、飲料、化粧品、医薬、製紙、各種化学用品、塗料、スプレー、農薬、土木、建築、電子材料、難燃剤、家庭雑貨、接着剤、洗浄剤、芳香剤、潤滑用組成物などで、増粘剤、ゲル化剤、糊剤、食品添加剤、賦形剤、塗料用添加剤、接着剤用添加剤、製紙用添加剤、研磨剤、ゴム・プラスチック用配合材料、保水剤、保形剤、泥水調整剤、ろ過助剤、溢泥防止剤などとして使用することができる。

[0079] たとえば、本発明のセルロース系ポリマーの粉砕方法により得られる粉砕後のセルロース系ポリマーは、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の正極および／または負極のバインダーとして用い得る。

[0080] 上記正極および／または負極は、集電体上に電極組成物をブレード塗工、バー塗工、ダイ塗工等により積層し、加熱、乾燥、加圧等により形成することができる。ここで、電極組成物は、電極活物質、バインダーおよび必要に応じて導電材等のその他の成分を含み、バインダーとして、本発明のセルロース系ポリマーの粉砕方法により得られる粉砕後のセルロース系ポリマーを用いることができる。

[0081] 電極組成物の製造条件は特に限定はないが、例えば、上記の粉砕後のセルロース系ポリマーの水溶液または分散液に、電極組成物を構成する他の成分を添加し、必要に応じて攪拌しながら混合することにより得られる。電極組成物の性状は特に限定されず、例えば、液状、ペースト状、スラリー状などが挙げられ、いずれであってもよい。

[0082] 電極組成物中の電極活物質としては正極活物質または負極活物質が含まれる。正極活物質としては、 $LiMe_xO_y$ （ Me は Ni 、 Co 、 Mn の少なくとも1種を含む遷移金属を意味する。 x 、 y は任意の数を意味する。）系の正極活物質が好ましく、 $LiCoO_2$ などを好ましく用いることができる。負極活物質としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、コークス、炭素繊維のような黒鉛質材料；リチウムと合金を形成することが可能な元素（例えば Al 、 Si 、 Sn 、 Ag 、 Bi 、 Mg 、 Zn 、 In 、 Ge 、 Pb 、 Ti など）を含む化合物；前記リチウムと合金を形成することが可能な元素及び前記化合物と、炭素及び／又は前記黒鉛質材料との複合物；リチウムを含む窒化物などが使用できる。このうち黒鉛質材料及び又はケイ素系化合物が好ましく、黒鉛及び又はケイ素系化合物を含むことがより好ましく、ケイ素系化合物を少なくとも含むことが好ましい。

[0083] バインダーとして、必要に応じて、本発明のセルロース系ポリマーの粉砕方法により得られる粉砕後のセルロース系ポリマーと、スチレンブタジエン

ゴム（S B R）等のゴム系結合剤とを併用してもよい。

[0084] また、導電材としては、正極および／または負極の電気伝導性を確保し得るものを用いることができる。たとえば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質の1種または2種以上を混合したものが挙げられる。

[0085] 集電体としては、構成された電池において致命的な化学変化を起こさない電気伝導体であれば何れも使用可能である。負極活物質用の集電体としては、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、銅や前記ステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀を付着処理させたもの等が利用できる。これらのうち、銅または銅合金が好ましく、銅がより好ましい。正極用の集電体の材料としては、たとえば、アルミニウム、ステンレスなどの金属が例示され、アルミニウムが好ましい。集電体の形状としては、網、パンチドメタル、フォームメタル、板状に加工された箔などを用いることができ、板状に加工された箔が好ましい。

[0086] リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池は、正極及び負極が交互に、セパレータを介して積層され、多数回巻回された構造を有し、正極及び負極の少なくとも一方に、本発明のセルロース系ポリマーの粉砕方法により得られる粉砕後のセルロース系ポリマーをバインダーとして含む電極を用いることができる。なお、前記セパレータは通常、非水電解質で含浸される。

実施例

[0087] 以下、本発明の実施の形態を実施例により説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

本実施例および比較例において、セルロース系ポリマーとしてのカルボキシメチルセルロース又はその塩についての各指標の測定は以下の方法による。

[0088] <カルボキシメチル置換度（CM-D S）の測定方法>

セルロース系ポリマーとしてのカルボキシメチルセルロース又はその塩の試料約2.0gを精秤して、300mL共栓付き三角フラスコに入れた。メ

タノール（メタノール 1000 mL に特級濃硝酸 100 mL を加えた液） 100 mL を加え、3 時間振とうして、カルボキシメチルセルロース塩（CMC 塩）を H-CMC（カルボキシメチルセルロース）にした。絶乾した H-CMC を 1.5～2.0 g 精秤し、300 mL 共栓付き三角フラスコに入れた。80%メタノール 15 mL で H-CMC を湿潤し、0.1 N の NaOH を 100 mL 加え、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、0.1 N の H_2SO_4 で過剰の NaOH を逆滴定した。CM-D S を、次式 1 によって算出した。

（式 1）

$$A = [(100 \times F - (0.1 \text{ N の } H_2SO_4 \text{ (mL)}) \times F') \times 0.1] / (H-CMC \text{ の絶乾質量 (g)})$$

$$\text{カルボキシメチル置換度 (CM-D S)} = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$$

A : 1 g の H-CMC の中和に要する 1 N の NaOH 量 (mL)

F' : 0.1 N の H_2SO_4 のファクター

F : 0.1 N の NaOH のファクター

[0089] <粘度>

セルロース系ポリマーを、1000 mL 容ガラスビーカーに測りとり、蒸留水 900 mL に分散し、固形分 1% (w/v) となるように水分散体を調製した。水分散体を 25℃で攪拌機を用いて 600 rpm で 3 時間攪拌した。その後、JIS-Z-8803 の方法に準じて、B 型粘度計（東機産業社製）を用いて、No. 4 ローター／回転数 30 rpm で 3 分後の粘度を測定した。

[0090] <粒子径（粒ゲージ）>

粒子径は、粒ゲージ（グラインドゲージ）により測定した。具体的には、JIS K5600 および JIS K5400 (1990) に準拠してグラインドゲージにより測定された線状法の分散度により、最大粒子径 (D_{max}) を求めた。

[0091] (実施例1)

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、イソプロピルアルコール1161gと水酸化ナトリウム121gを水231gに溶解したものとを加え、リンターパルプを100℃、60分間乾燥した際の乾燥質量で160g仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した後、モノクロ酢酸124gをイソプロピルアルコール142gに溶解したものを加え、70℃に昇温して90分間カルボキシメチル化反応をさせた。反応終了後、酢酸でpH7程度になるよう中和し、脱液、乾燥、予備粉砕して、カルボキシメチル置換度が0.82であり、1質量%水溶液の粘度が5,500mPa・s、粒ゲージにより求めた最大粒子径(D_{max})が100 μ mよりも大きい、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（以下、「CMC1」ということがある。）を得た。

[0092] 次に得られたCMC1をジェットミルにより粉砕した。ここで、ジェットミルの粉砕室へのCMC1の供給量は120kg/h、粉砕室へ供給される圧縮気体の空気圧は0.50MPaであり、ジェットミルへのCMC1の供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量/空気圧）は240(kg/h)/MPaであった。

粉砕後のCMC1の1質量%水溶液の粘度は3,300mPa・s、粒ゲージにより求めた最大粒子径(D_{max})は43 μ mであった。

[0093] (実施例2)

ジェットミルの粉砕室へのCMC1の供給量を40kg/h、粉砕室へ供給される圧縮気体の空気圧を0.30MPa（すなわち、ジェットミルへのCMC1の供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量/空気圧）は133(kg/h)/MPa）とした以外は、実施例1と同様にCMC1の粉砕を行った。

[0094] 粉砕後のCMC1の25℃でのB型粘度計で測定された1質量%水溶液の粘度は3,300mPa・s、粒ゲージにより求めた最大粒子径(D_{max})45 μ mであった。

[0095] (実施例3)

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、イソプロピルアルコール1201gと水酸化ナトリウム101gを水255gに溶解したものとを加え、リンターパルプを100℃、60分間乾燥した際の乾燥質量で160g仕込んだ。30℃で90分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した後、モノクロロ酢酸104gをイソプロピルアルコール118gに溶解したものを加え、70℃に昇温して90分間カルボキシメチル化反応をさせた。反応終了後、酢酸でpH7程度になるよう中和し、脱液、乾燥、予備粉砕して、カルボキシメチル置換度が0.70であり、1質量%水溶液の粘度が14,060mPa・s、粒ゲージにより求めた最大粒子径(D_{max})が100 μ mよりも大きい、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（以下、「CMC2」ということがある。）を得た。

[0096] 次に得られたCMC2をジェットミルにより粉砕した。ここで、ジェットミルの粉砕室へのCMC2の供給量は60kg/h、粉砕室へ供給される圧縮気体の空気圧は0.48MPaであり、ジェットミルへのCMC2の供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量/空気圧）は125(kg/h)/MPaであった。

[0097] 粉砕後のCMC2の1質量%水溶液の粘度は8,420mPa・s、粒ゲージにより求めた最大粒子径(D_{max})は37 μ mであった。

[0098] (実施例4)

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、イソプロピルアルコール1201gと水酸化ナトリウム101gを水255gに溶解したものとを加え、リンターパルプを100℃、60分間乾燥した際の乾燥質量で160g仕込んだ。40℃で120分間攪拌、混合しマーセル化セルロースを調製した後、モノクロロ酢酸104gをイソプロピルアルコール118gに溶解したものを加え、70℃に昇温して90分間カルボキシメチル化反応をさせた。反応終了後、酢酸でpH7程度になるよう中和し、脱液、乾燥、予備粉砕して、カルボキシメチル置換度が0.70であり、1質量%水溶液の粘

度が $11,940 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、粒ゲージにより求めた最大粒子径 (D_{max}) が $100 \mu\text{m}$ よりも大きい、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（以下、「CMC3」ということがある。）を得た。

[0099] 次に得られた CMC3 をジェットミルにより粉碎した。ここで、ジェットミルの粉碎室への CMC3 の供給量は 85 kg/h 、粉碎室へ供給される圧縮気体の空気圧は 0.80 MPa であり、ジェットミルへの CMC3 の供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量／空気圧）は $106 (\text{kg/h})/\text{MPa}$ であった。

[0100] 粉碎後の CMC3 の 25°C での B 型粘度計で測定された 1 質量% 水溶液の粘度は $8,800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、粒ゲージにより求めた最大粒子径 (D_{max}) $45 \mu\text{m}$ であった。

[0101] （比較例 1）

ジェットミルの粉碎室への CMC1 の供給量を 120 kg/h 、粉碎室へ供給される圧縮気体の空気圧を 0.30 MPa （すなわち、ジェットミルへの CMC1 の供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量／空気圧）は $400 (\text{kg/h})/\text{MPa}$ ）とした以外は、実施例 1 と同様に CMC1 の粉碎を行った。

[0102] 粉碎後の CMC1 の 1 質量% 水溶液の粘度は $3,730 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、粒ゲージにより求めた最大粒子径 (D_{max}) は $74 \mu\text{m}$ であった。

以上の結果を、表 1 に示す。

[0103]

[表1]

	CMC (粉碎前)			粉碎工程			CMC (粉碎後)	
	DS	1%粘度 (mPa・s)	粒ゲージ (μ m)	CMC 供給量 (kg/h)	空気圧 (MPa)	供給量/ 空気圧 (kg/h)/MPa	1%粘度 (mPa・s)	粒ゲージ (μ m)
実施例 1	0.82	5500	100<	120	0.50	240	3300	43
実施例 2	0.82	5500	100<	40	0.30	133	3300	45
実施例 3	0.70	14060	100<	60	0.48	125	8420	37
実施例 4	0.70	11940	100<	85	0.80	106	8800	45
比較例 1	0.82	5500	100<	120	0.30	400	3730	74

[0104] 表 1 に示すように、ジェットミルによるセルロース系ポリマーの粉碎方法であって、該ジェットミルへの前記セルロース系ポリマーの供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量／空気圧）が 350（kg/h）／MPa 未満である、セルロース系ポリマーの粉碎方法によりセルロース系ポリマーの粉碎を行うと、粒子径が 50 μ m 未満のセルロース系ポリマーを安定して製造することができた。

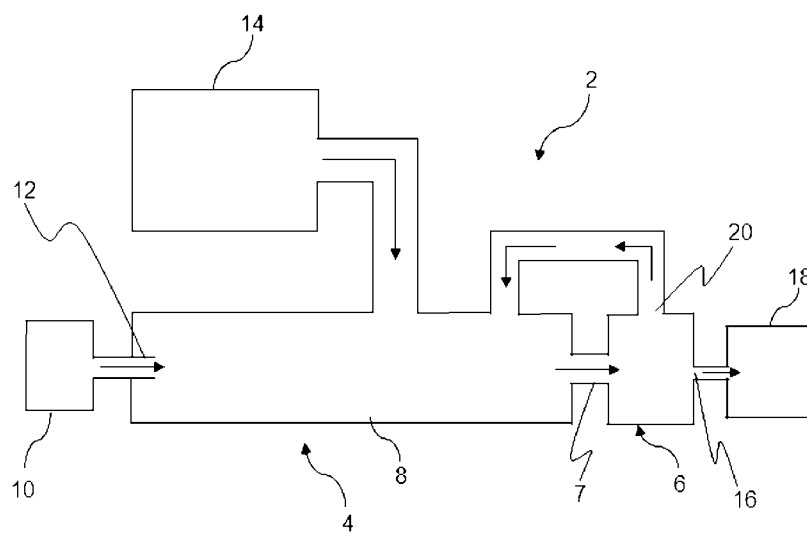
符号の説明

[0105] 2…粉碎装置、4…ジェットミル、6…分級機、8…粉碎室、10…コンプレッサー、12…粉碎ノズル、14…原料供給部、18…製品回収部

請求の範囲

- [請求項1] ジェットミルによるセルロース系ポリマーの粉碎方法であって、該ジェットミルへの前記セルロース系ポリマーの供給量とジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧の比（供給量／空気圧）が350（kg／h）／MPa未満である、セルロース系ポリマーの粉碎方法。
- [請求項2] 前記ジェットミルへの前記セルロース系ポリマーの供給量が30～150kg／hである、請求項1に記載のセルロース系ポリマーの粉碎方法。
- [請求項3] 前記ジェットミルへ供給される圧縮気体の空気圧が0.2～0.9MPaである、請求項1または2に記載のセルロース系ポリマーの粉碎方法。
- [請求項4] 前記セルロース系ポリマーが、カルボキシメチルセルロースおよび／又はその塩である、請求項1または2に記載のセルロース系ポリマーの粉碎方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08J 3/12**(2006.01)i; **B02C 19/06**(2006.01)i

FI: C08J3/12 A CEP; B02C19/06 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/12; B02C19/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-4358 A (ASAHI KASEI CORP) 14 January 2021 (2021-01-14)	1, 3
Y	claims, paragraphs [0046]-[0048], examples	2, 4
Y	JP 2014-88538 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD) 15 May 2014 (2014-05-15)	2
	claims, paragraph [0041], examples	
Y	JP 63-75001 A (GOTOKU YAKUHHIN KOGYO KK) 05 April 1988 (1988-04-05)	4
	claims, examples	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 October 2023

Date of mailing of the international search report

17 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/029953

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-4358	A	14 January 2021	US 2022/0062182 A1 claims, paragraphs [0078]- [0080], examples	
JP	2014-88538	A	15 May 2014	(Family: none)	
JP	63-75001	A	05 April 1988	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/12(2006.01)i; B02C 19/06(2006.01)i FI: C08J3/12 A CEP; B02C19/06 B														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J3/12; B02C19/06														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2021-4358 A（旭化成株式会社）14.01.2021（2021 - 01 - 14） 請求の範囲,段落0046-0048,実施例	1,3												
Y		2,4												
Y	JP 2014-88538 A（日本製紙株式会社）15.05.2014（2014 - 05 - 15） 請求の範囲,段落0041,実施例	2												
Y	JP 63-75001 A（五徳薬品興業合名会社）05.04.1988（1988 - 04 - 05） 請求の範囲,実施例	4												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 05.10.2023	国際調査報告の発送日 17.10.2023													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/029953

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-4358	A	14.01.2021	US 2022/0062182 A1 請求の範囲,段落0078-0080, 実施例	
JP	2014-88538	A	15.05.2014	(ファミリーなし)	
JP	63-75001	A	05.04.1988	(ファミリーなし)	