(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7700038号
(P7700038)

(45)発行日　令和7年6月30日(2025.6.30)

(24)登録日　令和7年6月20日(2025.6.20)

(51)国際特許分類		FI		
C08L	*1/00 (2006.01)*	C08L	1/00	
C08J	*3/22 (2006.01)*	C08J	3/22	CEP
C08L	*23/0869(2025.01)*	C08L	23/0869	

請求項の数　6　（全52頁）

(21)出願番号　特願2021-537982(P2021-537982)
(86)(22)出願日　令和2年2月28日(2020.2.28)
(65)公表番号　特表2022-532275(P2022-532275A)
(43)公表日　令和4年7月14日(2022.7.14)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/020270
(87)国際公開番号　WO2020/142793
(87)国際公開日　令和2年7月9日(2020.7.9)
審査請求日　令和5年2月17日(2023.2.17)
前置審査

(73)特許権者　520328730
グランバイオ インテレクチュアル プロパティ ホールディングス，エルエルシー
アメリカ合衆国，ジョージア州 ３０２８６ トーマストン マッキントッシュ パークウェイ ３００ アイピーデパートメント
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ナノセルロース分散濃縮物及びマスターバッチ、これらの製造及び使用方法、並びにナノセルロース含有複合体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）約５ｗｔ％～約９０ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）前記ナノセルロースに適合するように選択される、約５ｗｔ％～約９５ｗｔ％の分散／乾燥剤と

を含むナノセルロース分散濃縮物であって、

前記分散／乾燥剤が、エチレンと無水マレイン酸とのコポリマー、又はエチレンとアクリル酸とのコポリマーであり、

前記ナノセルロース分散濃縮物が、固体形態又は液体形態であり、

かつ、前記ナノセルロース分散濃縮物が、前記ナノセルロース、前記分散／乾燥剤、及び任意選択的に水から本質的になる、

ナノセルロース分散濃縮物。

【請求項２】

前記ナノセルロースが約１０ｗｔ％～約７０ｗｔ％の濃度で存在し、前記分散／乾燥剤が約５ｗｔ％～約５０ｗｔ％の濃度で存在する、請求項１に記載のナノセルロース分散濃縮物。

【請求項３】

前記ナノセルロース対前記分散／乾燥剤の重量比が、約０．５～約２から選択される、請求項１に記載のナノセルロース分散濃縮物。

【請求項４】

前記ナノセルロースが、セルロースナノ結晶、セルロースナノフィブリル、ミクロフィブリル化セルロース、又はこれらの組合せを含む、請求項１に記載のナノセルロース分散濃縮物。
【請求項５】
前記ナノセルロースがリグニン含有ナノセルロースを含む、請求項１に記載のナノセルロース分散濃縮物。
【請求項６】
前記ナノセルロースがリグニン被覆ナノセルロースを含む、請求項１に記載のナノセルロース分散濃縮物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
優先権データ
本国際特許出願は、本明細書中の参照によって本明細書に援用される、２０１９年１月２日に出願された米国仮特許出願第６２／７８７，４６２号に対する優先権を主張する。
【０００２】
分野
本発明は、一般に、ポリマー及び他の系においてナノセルロースを分散させるための組成物及び方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
背景
ナノセルロースは、ナノ構造化材料として注目を集めている。ナノセルロースは地球上で最も豊富なポリマーである天然由来資源のセルロースから得られるので、生分解性及び環境的持続可能性を特徴とする。さらに、ナノセルロースは、ナノセルロースの社会的及び環境的持続可能性に関係なく、複合体の機械的強度及び他の特性を改善する非常に大きな技術的可能性を提供する。ナノセルロースは、平行な直鎖多糖分子から構成される。ナノセルロースは、その存在量及び持続可能性と共に、極端に高い剛性及び強度などの魅力的な物理化学的特性を有する。
【０００４】
ナノセルロースは、ポリマー補強材、抗菌フィルム、生分解性食品パッケージング、印刷用紙、顔料及びインク、紙及び板材パッケージング、バリアフィルム、接着剤、バイオ複合体、創傷治癒、医薬品及び薬物送達、テキスタイル、水溶性ポリマー、建設材料、運送産業のためのリサイクル可能な内部及び構造成分、レオロジー調整剤、低カロリー食品添加物、化粧品増粘剤、医薬錠剤の結合剤、生物活性紙、エマルション及び粒子安定化フォームのためのピッカリング安定剤、ペンキ製剤、光スイッチングのためのフィルム、並びに洗浄剤などの様々な種類の用途で使用するために開発されている。
【０００５】
しかしながら、ナノセルロースの広範な使用に関連して重大な技術的課題が残っている。特に、ナノセルロース懸濁液から水を除去して、ナノスケール寸法を維持することは、非常に困難である。大抵の場合、その親水性及び乾燥中の凝集傾向のために、ナノセルロース粒子は水性懸濁液として加工される。乾燥形態が必要である材料用途のためにナノスケール寸法を維持し得るロバストな分散及び乾燥プロセスを開発することが、工業的に必要とされている。またナノセルロースのより乾燥した形態は希薄な水性懸濁液の高い輸送コストを軽減し、且つ製品に添加可能な水の量に限界がある最終用途の数を増やす。
【０００６】
セルロースナノ結晶及びセルロースナノフィブリル（又はミクロフィブリル）の両方の場合において、非水系ポリマー及び他の系は、通常、組込みのためにナノセルロースの乾燥形態を必要とするので、これらの系におけるナノセルロースの分散性は依然として問題になっている。ナノセルロースは、乾燥の間に、不可逆的に自己結合する傾向があり、ナ

ノセルロースの大きい凝集体を生じさせる。大きい凝集体は、多くの場合、ナノセルロース粒子が導入されているポリマー複合体又は他の系のための意図される特性の利益を妨害する、又は破壊もする。例えば、ポリマー中に十分に分散したナノセルロース粒子は、著しい機械的強度の増強をもたらすことができる。しかしながら、ナノセルロースが凝集すると、機械的強度の増強が全くない、又は悪化することさえあり、大きい凝集体は、ポリマー部品の早期故障を引き起こす可能性のある応力集中体（stress concentrator）をもたらし得る。

【０００７】

非水系製品におけるナノセルロースの分散の改善に関して、種々の乾燥アプローチが試みられた。これらのアプローチは通常、商業的な量までスケールアップするのが困難であることが判明し得る極端な手段を必要とし、したがって非経済的である。一般に、これらの方法は、ナノセルロースの凍結乾燥（フリーズドライ）に基づき、これは、ナノセルロースの不可逆的な粒子間結合を防止するために確立された実験室方法である。フリーズドライは、ナノセルロースの商業的製造のためには経済的でなく、スケーラブルでもない。

【０００８】

ナノセルロースが使用される事実上全ての非水系用途について、その分散の改善、したがってこれらの用途の有用性及び利益の改善は、ナノセルロースの実現に対する大きな障害となっている。したがって、ポリマー及び他の系においてナノセルロースを高度に分散可能にする経済的方法を用いて、ナノセルロースの分散を改善することが重要になっている。経済的方法は、通常、ナノセルロースを含有する乾燥組成物を必要とする。ナノセルロースの乾燥形態は、熱融解プロセスが引き起こされる押出及び射出成形などの熱可塑性樹脂加工の分野では特に重要である。非極性熱可塑性樹脂による熱融解プロセスにおいて、水は、満足できる加工に不利益をもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

当該技術分野における上述のニーズを考慮して、ポリマー複合体及びポリマー以外の他の系のために、ナノセルロースの分散及び乾燥のための改善された組成物及び方法が非常に強く必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

概要

本発明のいくつかの変形は、

（ａ）約５ｗｔ％～約９０ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）ナノセルロースに適合するように選択される、約５ｗｔ％～約９５ｗｔ％の分散／乾燥剤と

を含むナノセルロース分散濃縮物を提供し、

ここで、分散／乾燥剤は、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択され、

且つ、ナノセルロース分散濃縮物は、固体形態又は液体形態である。

【００１１】

いくつかの実施形態において、ナノセルロースは約１０ｗｔ％～約７０ｗｔ％の濃度で存在し、分散／乾燥剤は、約５ｗｔ％～約５０ｗｔ％の濃度で存在する。いくつかの実施形態において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約０．５～約２から選択される。ナノセルロース分散濃縮物は、ナノセルロース及び分散／乾燥剤から本質的になっていてもよく、すなわち、任意の他の機能性成分が存在しなくてもよい。

【００１２】

ナノセルロースは、セルロースナノ結晶、セルロースナノフィブリル、ミクロフィブリル化セルロース、又はこれらの組合せを含み得る。いくつかの実施形態において、ナノセルロースは、リグニン含有ナノセルロース、例えば、リグニン被覆ナノセルロースを含む。

【００１３】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、ナノセルロースに適合するように官能基化された官能基化ポリアルキレンワックスである。例えば、官能基化ポリアルキレンワックスは、官能基化ポリエチレンワックス、官能基化ポリプロピレンワックス、官能基化ポリブチレンワックス、又はこれらの組合せであり得る。特定の実施形態では、分散／乾燥剤は、２～１０００、例えば５～５００の数平均重合度を有するエチレン又は官能基化エチレンの低分子量オリゴマー又はポリマーである。

【００１４】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のC_2～C_4オレフィンと、（ｂ）無水マレイン酸とのコポリマーである。

【００１５】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のC_2～C_4オレフィンと、（ｂ）アクリル酸とのコポリマーである。

【００１６】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、又はこれらの組合せから選択されるポリオールを含み、ここで、ポリオールは、脂肪酸によって任意選択的にエステル化される。

【００１７】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、アルキルエステルポリジメチルシロキサンエマルションを含む。

【００１８】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、カチオンデンプン、両性デンプン、熱可塑性デンプン、又はこれらの組合せを含む。

【００１９】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、表面電荷を提供するため及び／又は界面接着を改善するために、任意選択的に、ガラス繊維のシリル化などの表面処理を有する微粒子を含む。微粒子は、クレイ、ナノクレイ、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム（例えば、沈降炭酸カルシウム）、シリカ、マイカ、カオリン、ニッケル、ガラス繊維、ベントナイト、黒雲母、イライト、カオリン、バーミキュライト、ゼオライト、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、又はこれらの組合せからなる群から選択され得る。特定の実施形態では、分散／乾燥剤は、少なくとも１つの脂肪酸及び少なくとも１つの微粒子を含む。

【００２０】

ナノセルロース分散濃縮物はさらに、水、C_1～C_8アルコール、C_2～C_8ポリオール、及びこれらの組合せからなる群から選択される溶媒などの液体溶媒を含み得る。

【００２１】

ナノセルロース分散濃縮物はさらに、例えば約０．１ｗｔ％～約５０ｗｔ％の濃度の、１つ又は複数のエラストマー（例えば、天然ゴム又は合成ゴム）を含み得る。

【００２２】

本発明の他の変形は、

（ａ）約１ｗｔ％～約７５ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）ナノセルロースに適合するように選択される、約１ｗｔ％～約８９ｗｔ％の分散／乾燥剤と、

（ｃ）ナノセルロース及び分散／乾燥剤とは異なる、約１０ｗｔ％～約９８ｗｔ％の担体材料（例えば、担体ポリマー）と

を含むナノセルロース分散マスターバッチを提供し、

ここで、分散／乾燥剤は、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択され、

且つ、ナノセルロース分散マスターバッチは、固体形態又は液体形態である。

【００２３】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、ナノセルロースは、約１０ｗｔ％～約５０ｗｔ％の濃度で存在し、分散／乾燥剤は、約５ｗｔ％～約７５ｗｔ％の濃度で存在する。いくつかのマスターバッチ実施形態において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約０．５～約２から選択される。ナノセルロース分散マスターバッチは、ナノセルロース、分散／乾燥剤、及び担体材料から本質的になっていてもよい。

【００２４】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、ナノセルロースは、セルロースナノ結晶、セルロースナノフィブリル、ミクロフィブリル化セルロース、又はこれらの組合せを含む。

【００２５】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、ナノセルロースは、リグニン含有ナノセルロース、例えば、リグニン被覆ナノセルロースを含む。

【００２６】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、分散／乾燥剤は、ナノセルロースに適合するように官能基化された官能基化ポリアルキレンワックスである。例えば、官能基化ポリアルキレンワックスは、官能基化ポリエチレンワックス、官能基化ポリプロピレンワックス、官能基化ポリブチレンワックス、又はこれらの組合せであり得る。特定のマスターバッチ実施形態では、分散／乾燥剤は、２～１０００の数平均重合度を有するエチレン又は官能基化エチレンの低分子量オリゴマー又はポリマーである。

【００２７】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のC_2～C_4オレフィンと、（ｂ）無水マレイン酸とのコポリマーである。

【００２８】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のC_2～C_4オレフィンと、（ｂ）アクリル酸とのコポリマーである。

【００２９】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、分散／乾燥剤は、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、又はこれらの組合せから選択されるポリオールを含み、ここで、ポリオールは、脂肪酸によって任意選択的にエステル化される。

【００３０】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、分散／乾燥剤は、アルキルエステルポリジメチルシロキサンエマルションを含む。

【００３１】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、分散／乾燥剤は、カチオンデンプン、両性デンプン、熱可塑性デンプン、又はこれらの組合せを含む。

【００３２】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、分散／乾燥剤は、表面電荷を提供するため及び／又は界面接着を改善するために、任意選択的に、ガラス繊維のシリル化などの表面処理を有する微粒子を含む。微粒子は、クレイ、ナノクレイ、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム（例えば、沈降炭酸カルシウム）、シリカ、マイカ、カオリン、ニッケル、ガラス繊維、ベントナイト、黒雲母、イライト、カオリン、バーミキュライト、ゼ

オライト、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、又はこれらの組合せからなる群から選択され得る。特定のマスターバッチ実施形態では、分散／乾燥剤は、少なくとも１つの脂肪酸及び少なくとも１つの微粒子を含む。

【００３３】

分散／乾燥剤は、マスターバッチの担体材料にも適合するように選択され得る。

【００３４】

担体材料は、担体ポリマー又は別のタイプの材料であり得る。担体材料がポリマーであるか又はポリマーを含む場合、ポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。

【００３５】

ナノセルロース分散マスターバッチの好ましい実施形態では、マスターバッチは固体粉末形態である。

【００３６】

本発明の他の変形はナノセルロース－ポリマー複合体製品を提供し、これは、

（ａ）約０．０５ｗｔ％～約１０ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように選択される、約０．０５ｗｔ％～約１０ｗｔ％の分散／乾燥剤であって、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択される、分散／乾燥剤と、

（ｃ）ナノセルロース及び分散／乾燥剤に適合するように選択される、約０．１ｗｔ％～約１０ｗｔ％の担体ポリマーと、

（ｄ）約５０ｗｔ％～約９９．８ｗｔ％のマトリックスポリマーと

を含む。

【００３７】

複合体製品のいくつかの実施形態において、ナノセルロースは、ナノセルロース－ポリマー複合体製品中に約０．１ｗｔ％～約５ｗｔ％の濃度で存在する。複合体製品のいくつかの実施形態において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約０．５～約２から選択される。ナノセルロース－ポリマー複合体製品は、ナノセルロース、分散／乾燥剤、担体ポリマー、及びマトリックスポリマーから本質的になっていてもよい。

【００３８】

複合体製品のいくつかの実施形態において、ナノセルロースは、セルロースナノ結晶、セルロースナノフィブリル、ミクロフィブリル化セルロース、又はこれらの組合せを含む。

【００３９】

複合体製品のいくつかの実施形態において、ナノセルロースは、リグニン含有ナノセルロース、例えば、リグニン被覆ナノセルロースを含む。

【００４０】

複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、ナノセルロースに適合するように、そして任意選択的に、ナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように官能基化された官能基化ポリアルキレンワックスである。例えば、官能基化ポリアルキレンワックスは、官能基化ポリエチレンワックス、官能基化ポリプロピレンワックス、官能基化ポリブチレンワックス、又はこれらの組合せであり得る。複合体製品の特定の実施形態では、分散／乾燥剤は、２～１０００の数平均重合度を有するエチレン又は官能基化エチレンの低分子量オリゴマー又はポリマーである。

【００４１】

複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のＣ$_2$～Ｃ$_4$オレフィンと、（ｂ）無水マレイン酸とのコポリマーである。

【００４２】
複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のＣ$_2$～Ｃ$_4$オレフィンと、（ｂ）アクリル酸とのコポリマーである。
【００４３】
複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、又はこれらの組合せから選択されるポリオールを含み、ここで、ポリオールは、脂肪酸によって任意選択的にエステル化される。
【００４４】
複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、アルキルエステルポリジメチルシロキサンエマルションを含む。
【００４５】
複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、カチオンデンプン、両性デンプン、熱可塑性デンプン、又はこれらの組合せを含む。
【００４６】
複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、表面電荷を提供するため及び／又は界面接着を改善するために、ガラス繊維のシリル化などの表面処理を有する微粒子を含む。微粒子は、クレイ、ナノクレイ、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム（例えば、沈降炭酸カルシウム）、シリカ、マイカ、カオリン、ニッケル、ガラス繊維、ベントナイト、黒雲母、イライト、カオリン、バーミキュライト、ゼオライト、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、又はこれらの組合せからなる群から選択され得る。特定の実施形態では、分散／乾燥剤は、少なくとも１つの脂肪酸及び少なくとも１つの微粒子を含む。
【００４７】
複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、担体ポリマー、マトリックスポリマー、又はこれらの両方にも適合するように選択される。
【００４８】
担体ポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。担体ポリマーは、マトリックスポリマーと同じポリマーであってもよい。或いは、担体ポリマーは、マトリックスポリマーと比べて、異なるポリマーであってもよい。
【００４９】
種々のナノセルロース－ポリマー複合体製品において、マトリックスポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスチレン、スチレン系ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、炭素質ポリマー、及びこれらの組合せ又はコポリマーからなる群から選択される。
【００５０】
本発明のさらに他の変形はナノセルロース－ポリマー複合体製品を提供し、これは、
（ａ）約０．０５ｗｔ％～約１５ｗｔ％のナノセルロースと、
（ｂ）ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように選択される、約０．０５ｗｔ％～約１５ｗｔ％の分散／乾燥剤であって、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択される、分散／乾燥剤と、

（ｃ）約５０ｗｔ％～約９９．９ｗｔ％のマトリックスポリマーと
を含む。
【００５１】
いくつかの実施形態において、例えば、マスターバッチを経ることなく上記ナノセルロース分散濃縮物がマトリックスポリマー中に直接組み込まれる場合、担体ポリマーは存在しない。
【００５２】
担体ポリマーを含有しない複合体製品のいくつかの実施形態において、ナノセルロースは、約０．１ｗｔ％～約５ｗｔ％、例えば、約０．５ｗｔ％～約２ｗｔ％の濃度でナノセルロース－ポリマー複合体製品中に存在する。ナノセルロース－ポリマー複合体製品は、本質的に、ナノセルロース、分散／乾燥剤、及びマトリックスポリマーからなっていてもよい。ナノセルロース、分散／乾燥剤、及びマトリックスポリマーに対する選択肢は、担体ポリマーを含有するナノセルロース－ポリマー複合体製品中のこれらの成分について上記で要約された選択肢と同じである。
【００５３】
本発明の他の変形はナノセルロース含有複合体製品を提供し、これは、
（ａ）約０．０５ｗｔ％～約１０ｗｔ％のナノセルロースと、
（ｂ）ナノセルロース及びナノセルロース含有複合体製品に適合するように選択される、約０．０５ｗｔ％～約１０ｗｔ％の分散／乾燥剤であって、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択される、分散／乾燥剤と、
（ｃ）ナノセルロース及び分散／乾燥剤に適合するように選択される、約０．１ｗｔ％～約１０ｗｔ％の担体材料と、
（ｄ）約５０ｗｔ％～約９９．８ｗｔ％のマトリックス材料と
を含む。
【００５４】
本発明のさらに他の変形はナノセルロース含有複合体製品を提供し、これは、
（ａ）約０．０５ｗｔ％～約１５ｗｔ％のナノセルロースと、
（ｂ）ナノセルロース及びナノセルロース含有複合体製品に適合するように選択される、約０．０５ｗｔ％～約１５ｗｔ％の分散／乾燥剤であって、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択される、分散／乾燥剤と、
（ｃ）約５０ｗｔ％～約９９．９ｗｔ％のマトリックス材料と
を含む。
【００５５】
いくつかの変形は、ナノセルロース分散濃縮物（例えば、上記で開示される濃縮物）を製造するための方法を提供し、方法は、
ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、
ナノセルロースに適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、
混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、
任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、粉末を生成することと、
ナノセルロース分散濃縮物を固体形態又は液体形態で回収することと
を含む。

【００５６】

いくつかの実施形態において、水の少なくとも一部を除去するステップは、少なくとも５０℃の温度への加熱を伴う高せん断混合を含む。

【００５７】

いくつかの実施形態において、方法はさらに、ナノセルロース分散濃縮物を担体材料と組み合わせて、ナノセルロース分散マスターバッチを形成することを含む。担体材料は、例えば、担体ポリマーであり得る。

【００５８】

いくつかの実施形態において、方法はさらに、ナノセルロース分散マスターバッチをマトリックス材料と組み合わせて、ナノセルロース含有複合体製品を形成することを含む。

【００５９】

マトリックス材料は、マトリックスポリマーであり得る。例えば、マトリックスポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスチレン、天然ゴム、合成ゴム、スチレン系ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、炭素質ポリマー、及びこれらの組合せ又はコポリマーからなる群から選択され得る。

【００６０】

代替的又は付加的に、マトリックス材料は、紙、板紙、繊維及び木材複合体（例えば、パーティクルボード及び成形パルプ製品）、エマルション、ヒドロゲル、炭素、有機固体、無機固体、油、有機液体、無機液体、セメント系材料、微粒子、セラミック、金属、金属合金、ガラス、並びにこれらの組合せからなる群から選択される材料などの、ポリマー以外の材料であってもよい。

【００６１】

濃縮物を形成するための乾燥ステップ（水の少なくとも一部を除去する）は、マスターバッチを製造する任意選択的なステップと同じ場所、又は異なる場所で実行され得る。また乾燥ステップは、ナノセルロース分散マスターバッチ又は濃縮物をマトリックス材料と組み合わせるステップと同じ場所、又は異なる場所で実行され得る。

【００６２】

いくつかの実施形態において、方法はさらに、ナノセルロース分散濃縮物をマトリックス材料と直接（マスターバッチを経由せずに）組み合わせて、ナノセルロース含有複合体製品を形成することを含む。

【００６３】

ナノセルロース分散濃縮物がマトリックス材料に直接添加される場合、マトリックス材料は、ポリオレフィン、ポリオール、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスチレン、スチレン系ゴム、天然ゴム、合成ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、炭素質ポリマー、及びこれらの組合せ又はコポリマーからなる群から選択されるポリマーなどのマトリックスポリマーであり得る。

【００６４】

代替的又は付加的に、マトリックス材料は、紙、板紙、繊維及び木材複合体、エマルション、ヒドロゲル、炭素、有機固体、無機固体、油、有機液体、無機液体、セメント系材料、微粒子、セラミック、金属、金属合金、ガラス、並びにこれらの組合せからなる群か

ら選択され得る。

【００６５】

いくつかの変形は、ナノセルロース分散マスターバッチ（例えば、上記で開示されるマスターバッチ）を製造するための方法を提供し、方法は、

ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、

ナノセルロースに適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、

混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成することと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの後に（それにより、ナノセルロース分散マスターバッチが生成される）、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の間、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の後に、担体ポリマー（又は他の担体材料）をナノセルロース分散濃縮物に導入して、ナノセルロース分散マスターバッチを生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散マスターバッチを粉砕して、マスターバッチ粉末を生成することと、

ナノセルロース分散マスターバッチを、好ましくは固体形態で回収することと

を含む。

【００６６】

いくつかの変形は、ナノセルロース－ポリマー複合体製品（例えば、上記で開示される複合体製品）を製造するための方法を提供し、方法は、

ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、

ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、

混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成することと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの後に（それにより、ナノセルロース分散マスターバッチが生成される）、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の間、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の後に、担体ポリマーをナノセルロース分散濃縮物に導入して、ナノセルロース分散マスターバッチを生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散マスターバッチを粉砕して、マスターバッチ粉末を生成することと、

ナノセルロース分散マスターバッチをマトリックスポリマーと混合し、組み合わせた材

料を機械的及び／又は熱的に加工して、ナノセルロース－ポリマー複合体製品を生成することと、
　ナノセルロース－ポリマー複合体製品を回収することと
を含む。
【００６７】
　特定の変形は、担体ポリマーを用いずにナノセルロース－ポリマー複合体製品を製造するための方法を提供し、方法は、
　ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、
　ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、
　ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、
　混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、
　任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成することと、
　ナノセルロース分散濃縮物をマトリックスポリマーと混合し、組み合わせた材料を機械的及び／又は熱的に加工して、ナノセルロース－ポリマー複合体製品を生成することと、
　ナノセルロース－ポリマー複合体製品を回収することと
を含む。
【図面の簡単な説明】
【００６８】
図面の簡単な説明
【図１】分散／乾燥剤を用いる実施例１のナノセルロース－ポリマー複合体の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）であり、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）を示す。
【図２】分散／乾燥剤を用いる実施例２のナノセルロース－ポリマー複合体の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）であり、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）を示す。
【図３】分散／乾燥剤を用いる実施例３のナノセルロース－ポリマー複合体の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）であり、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）を示す。
【図４】分散／乾燥剤を用いる実施例４のナノセルロース－ポリマー複合体の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）であり、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）を示す。
【図５】分散／乾燥剤を用いる実施例５のナノセルロース－ポリマー複合体の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）であり、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）を示す。
【図６】分散／乾燥剤を用いる実施例６のナノセルロース－ポリマー複合体の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）であり、ポリ乳酸中に均一に分散した０．５ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）を示す。
【図７】分散／乾燥剤を用いる実施例７のナノセルロース－ポリマー複合体の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）であり、ポリ乳酸中に均一に分散した０．５ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）を示す。
【図８】分散／乾燥剤を用いる実施例８のナノセルロース含有複合体の光学顕微鏡写真（倍率４００ｘ）であり、フタル酸ジイソノニル中に均一に分散した１．３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）を示す。
【図９】水中に分散された、製造したままの未乾燥未濃縮の２ｗｔ％のリグニン被覆ナノ

フィブリルの光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）である。
【図１０】水中に分散された、製造したままの未乾燥未濃縮の２ｗｔ％のリグニン被覆ナノ結晶の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）である。
【図１１】分散／乾燥剤を用いずにナノセルロースが乾燥された、フタル酸ジイソノニル中２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）の不十分なナノセルロース分散（顕著な粒子の凝集）を示す、例示的な光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）である。
【図１２】いくつかの実施形態における本発明の方法及び原理を示す、例示的なフローチャートである。
【発明を実施するための形態】
【００６９】
いくつかの実施形態の詳細な説明
本記載は、当業者が本発明を製造及び使用することを可能にし、本発明のいくつかの実施形態、適合、変形、代替、及び使用を説明する。任意の添付図面と共に本発明の以下の詳細な記載を参照して考慮すると、本発明のこれら及び他の実施形態、特徴、及び利点は当業者にはより明らかになるであろう。
【００７０】
本明細書及び特許請求の範囲において使用する場合、文脈がそうでないと明白に示さない限り、単数形「a」、「an」、及び「the」は、複数の指示対象を含む。他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術的及び科学的用語は、本発明が属する技術分野の当業者により一般的に理解されるものと同じ意味を有する。百分率に基づく全ての組成物の数及び範囲は、他に示されない限り、重量百分率である。数又は条件の全ての範囲は、任意の適切な小数点で四捨五入された範囲内に含有される任意の特定の値を包含することを意味する。
【００７１】
他に記載されない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用されるパラメータ、反応条件、成分の濃度などを表す全ての数は、いかなる場合も、「約」という用語により修飾されていると理解されるべきである。したがって、反対を示さない限り、以下の明細書及び特許請求の範囲において記載される数値パラメータは、少なくとも特定の分析技術に応じて異なり得る近似値である。
【００７２】
「含む（including）」、「含有する（containing）」又は「特徴とする（characterized by）」と同義である「含む（comprising）」という用語は包括的又はオープンエンドであり、記載されていない追加の要素又は方法ステップを排除しない。「含む（comprising）」は請求項用語において使用される専門用語であり、指名された請求項要素が必須であるが、他の請求項要素が追加されてもよく、それでもその請求項の範囲内の構築物を形成することを意味する。
【００７３】
本明細書で使用される場合、「からなる（consisting of）」という語句は、請求項において指定されていないあらゆる要素、ステップ、又は成分を排除する。「からなる（consisting of）」という語句（又はその変化形）は、プリアンブルの直後ではなく請求項本文の文節中に現れる場合、その文節に記載される要素のみを限定し；他の要素は全体としての請求項から排除されない。本明細書で使用される場合、「から本質的になる（consisting essentially of）」という語句は、規定の要素又は方法ステップに加えて、特許請求される主題の基本及び新規の特徴に実質的に影響を与えないものに請求項の範囲を限定する。
【００７４】
「含む（comprising）」、「からなる（consisting of）」、及び「から本質的になる（consisting essentially of）」という用語に関して、これらの３つの用語の１つが本明細書で使用される場合、本開示及び請求される主題は、他の２つの用語のいずれかの使用を含み得る。したがって、他に明確に記載されないいくつかの実施形態において、「含

む（comprising）」の例はどれも、「からなる（consisting of）」によって、或いは「から本質的になる（consisting essentially of）」によって置き換えることができる。

【００７５】

本発明は、いくつかの変形において、ナノセルロースのための分散／乾燥剤の選択及び組込みに基づいている。背景において説明されるように、多くの場合、複合体製品は、別個のナノセルロース粒子を組み込み、且つ、製造又は使用中にそれらの粒子の結合（凝集）を防止することが望ましい。セルロース系バイオマスから、又は細菌合成によって製造される場合、ナノセルロースは、通常、水分散液として入手可能である。薄い水分散液中では、ナノセルロース粒子は非凝集のままであるか、又は可逆的に凝集する。ほとんどのポリマー系の場合、水分散液自体をポリマーマトリックス中に導入することはできず、まず水を除去する必要がある。水溶液系の場合でも、製品の配送コスト、損傷、及び添加剤と共に最終用途製品系に導入される水の量を最小限にするために、できるだけ少ない水を含有する添加剤製品が好ましい。例えば、一般的に、添加剤と共に過剰の水を製品系に導入することは容認できず、したがって、製品は、通常のレベルを超えて脱水又は乾燥されなければならない。

【００７６】

本明細書において意図される「分散／乾燥剤」は、乾燥又は脱水されている間にナノセルロースの不可逆的な凝集を防止するように機能する化学物質又は化学物質の組合せである。本明細書に開示される分散／乾燥剤は、水分散液が乾燥又は脱水（水の除去）されている間にナノセルロース粒子間の結合を防止することによって、別個のナノセルロース粒子を保持するように選択される。有効な分散／乾燥剤がなければ、２０～３０ｗｔ％の固体スラリーになるまでの熱による乾燥を通して、ナノセルロース粒子間の不可逆的な結合が観察された。また分散／乾燥剤は、ナノセルロースが複合体製品中に組み込まれている間も別個のナノセルロース粒子を保持し、ナノセルロースの有効性が最大になるように、複合体製品の配合の間に個々のナノセルロース粒子を有効且つ容易に解放する。乾燥中にナノセルロースが自己結合することを低減又は防止するために、分散／乾燥剤を、ナノセルロースの表面と十分に相互作用をするように及び／又はナノセルロース粒子間に均一に分配するように選択することができ、それにより、ナノセルロースの凝集が低減又は防止される。

【００７７】

本発明の例示的な実施形態がこれから記載される。これらの実施形態は、特許請求されるような本発明の範囲を限定することは意図されない。ステップの順序は変更されてもよく、いくつかのステップは省略されてもよく、及び／又は他のステップが追加されてもよい。本明細書における第１のステップ、第２のステップなどへの言及は、いくつかの実施形態を説明するためだけのものである。また、「実施形態」への全ての言及は非限定的であり、文脈がそうでないと明白に指示しない限り、任意の他の開示される実施形態に関する選択肢でもあると考えられることは理解されるべきである。

【００７８】

本発明のいくつかの変形は、

（ａ）約５ｗｔ％～約９０ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）ナノセルロースに適合するように選択される、約５ｗｔ％～約９５ｗｔ％の分散／乾燥剤と

を含むナノセルロース分散濃縮物を提供し、

ここで、分散／乾燥剤は、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択され、

且つ、ナノセルロース分散濃縮物は、固体形態又は液体形態である。

【００７９】

いくつかの実施形態において、ナノセルロースは約１０ｗｔ％～約７０ｗｔ％の濃度で存在し、分散／乾燥剤は、約５ｗｔ％～約５０ｗｔ％の濃度で存在する。種々の実施形態において、ナノセルロースは、約、少なくとも約、又は最大で約５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、８５、又は９０ｗｔ％（全ての中間範囲を含む）の濃度で存在する。これら又は他の実施形態において、分散／乾燥剤は、約、少なくとも約、又は最大で約５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、８５、９０、又は９５ｗｔ％（全ての中間範囲を含む）の濃度で存在する。

【００８０】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース及び分散／乾燥剤の合計は、約、少なくとも約、又は最大で約１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、９９、又は１００ｗｔ％である。ナノセルロース分散濃縮物は、本質的に、ナノセルロース及び分散／乾燥剤からなっていてもよく、すなわち、任意の他の機能性成分が存在しなくてもよい。

【００８１】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約０．５～約２から選択される。種々の実施形態において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約、少なくとも約、又は最大で約０．１、０．２、０．５、０．７５、０．９、１、１．１、１．２５、１．５、１．８、２、３、４、５、６、７、８、９、又は１０（全ての中間範囲を含む）である。

【００８２】

ナノセルロースは、セルロースナノ結晶、セルロースナノフィブリル、又はセルロースナノ結晶及びセルロースナノフィブリルの組合せを含み得る。いくつかの実施形態において、ナノセルロースは、リグニン含有ナノセルロース、例えば、リグニン被覆ナノセルロースを含む。種々のタイプのナノセルロースは、後でより詳細に記載される。

【００８３】

ナノセルロース分散濃縮物は、完全に乾燥していてもよいし、約０．１ｗｔ％～約７０ｗｔ％の濃度の水を含有していてもよい。種々の実施形態において、ナノセルロース分散濃縮物は、約、又は最大で約０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、１、２、３、４、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、６０、又は７０ｗｔ％の水（全ての中間範囲を含む）を含有する。

【００８４】

ナノセルロース分散濃縮物はさらに、水、C_1～C_8アルコール、C_2～C_8ポリオール、及びこれらの組合せからなる群から選択される極性液体溶媒などの液体溶媒を含み得る。付加的又は代替的に、芳香族炭化水素、例えば、トルエン、キシレン、又はリグニン誘導体などの非極性液体溶媒が存在し得る。

【００８５】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース分散濃縮物はさらに、天然ゴム又は合成ゴムなどのエラストマーを含む。ナノセルロース分散濃縮物中のエラストマーの濃度は、約０．１ｗｔ％～約５０ｗｔ％、例えば、約０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、１、２、３、４、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、又は５０ｗｔ％であり得る。

【００８６】

ナノセルロース分散濃縮物は、対象のマトリックス（例えば、ポリマー）中に再分散可能なナノセルロースを含有する組成物である。ナノセルロース分散濃縮物の再分散性は、必ずしもポリマーではない他の系、例えば、水、プロパノール、又は他の液体若しくは固体においても試験又は表示され得る。

【００８７】

特定の実施形態では、ナノセルロース分散濃縮物は、水溶液中に再分散される。このような実施形態の典型的な例では、ナノセルロースを輸送するために出発ナノセルロースゲ

ルから水が除去され（水の重量の輸送を回避するため）、使用場所で異なる水が加え戻される。好ましくは、ナノセルロースは、均質化又は他の機械的リファイニング（標準的な産業混合以外に）を必要とすることなく、ナノセルロースゲルを形成するために水中に容易に分散可能である。例えば、ナノセルロース分散濃縮物粉末は、タンク撹拌により、例えば３０分間で、非常に容易に水中で個々のナノ粒子にばらばらになり得る。

【００８８】

ナノセルロース分散濃縮物は、予備包装された形態で提供され得る。予備包装は、例えば、ガラス、プラスチック、コート紙などであり得る予備包装材料の、小さい容器、管、バイアル、ジャー、バッグ、スーパーサック、又はバケツであり得る。特定の実施形態では、ナノセルロース分散濃縮物は、乾燥粉末などの粉末形態で提供される。いくつかの実施形態において、ナノセルロース分散濃縮物は、特定のマスターバッチ又は複合体系に合わせた使用説明書と共に予備包装されたナノセルロース分散濃縮物を含むキットの一部である。

【００８９】

本明細書において、「ナノセルロース分散濃縮物」は、少なくともナノセルロース及び分散／乾燥剤を含有する組成物を指す。「ナノセルロース分散マスターバッチ」は、少なくともナノセルロース、分散／乾燥剤、及び担体材料を含有する組成物を指す。本明細書に従って理解され得るように、ナノセルロース分散濃縮物は、ナノセルロース含有複合体製品の製造において直接使用され得る。ナノセルロース含有複合体製品を製造するいくつかの実施形態では、マスターバッチを利用することが有益である。

【００９０】

本明細書において、「マトリックスポリマー」への全ての言及は、「マトリックス材料」への例示的な言及であると理解されるであろう。同様に、「担体ポリマー」への全ての言及は、「担体材料」への例示的な言及であると理解されるであろう。ポリマーに関する多数の実施形態が記載されるが、本特許出願は、明示的に、ポリマー系におけるナノセルロース分散濃縮物の使用に限定されない。

【００９１】

本発明の他の変形は、

（ａ）約１ｗｔ％～約７５ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）ナノセルロースに適合するように選択される、約１ｗｔ％～約８９ｗｔ％の分散／乾燥剤と、

（ｃ）ナノセルロース及び分散／乾燥剤とは異なる、約１０ｗｔ％～約９８ｗｔ％の担体ポリマーと

を含むナノセルロース分散マスターバッチを提供し、

ここで、分散／乾燥剤は、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択され、

且つ、ナノセルロース分散マスターバッチは、固体形態又は液体形態である。

【００９２】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、ナノセルロースは約１０ｗｔ％～約５０ｗｔ％の濃度で存在し、分散／乾燥剤は、約５ｗｔ％～約７５ｗｔ％の濃度で存在する。種々の実施形態において、ナノセルロースは、約、少なくとも約、又は最大で約２、３、４、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、又は７５ｗｔ％（全ての中間範囲を含む）の濃度で存在する。これら又は他の実施形態において、分散／乾燥剤は、約、少なくとも約、又は最大で約１、２、３、４、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、又は８５ｗｔ％（全ての中間範囲を含む）の濃度で存在する。

【００９３】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、ナノセルロース及び分散／乾燥剤の合計は、約、少なくとも約、又は最大で約１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、５５、６０、６５、７０、７５、８０、８５、９０、９５、９９、又は１００ｗｔ％である。ナノセルロース分散マスターバッチは、本質的に、ナノセルロース、分散／乾燥剤、及び担体ポリマーからなっていてもよく、すなわち、任意の他の機能性成分が存在しなくてもよい。

【００９４】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約０．５～約２から選択される。種々の実施形態において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約、少なくとも約、又は最大で約０．１、０．２、０．５、０．７５、０．９、１、１．１、１．２５、１．５、１．８、２、３、４、５、６、７、８、９、又は１０（全ての中間範囲を含む）である。

【００９５】

いくつかのマスターバッチ実施形態において、担体ポリマー対ナノセルロースの重量比は、約１～約１００、例えば、約、少なくとも約、又は最大で約２、５、１０、２０、５０、又は８０（全ての中間範囲を含む）から選択される。

【００９６】

分散／乾燥剤は、マスターバッチの担体ポリマーにも適合するように選択され得る。或いは、担体ポリマーは、選択された分散／乾燥剤に適合するように選択され得る。

【００９７】

担体ポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。

【００９８】

ナノセルロース分散マスターバッチの好ましい実施形態では、マスターバッチは、固体粉末形態である。粉末は、球、円柱、プレート、又は他の幾何構造にペレット化され得る。

【００９９】

他の実施形態では、ナノセルロース分散マスターバッチは液体形態であるか、水、C_1～C_8アルコール、C_2～C_8ポリオールなどのマスターバッチ溶媒中にあるか、又はこれらの組合せである。特定の実施形態では、マスターバッチは粉末形態であるが、固体に吸収された水又他の溶媒を含有する。

【０１００】

ナノセルロース分散マスターバッチは、予備包装された形態で提供され得る。予備包装は、例えば、ガラス、プラスチック、コート紙などであり得る予備包装材料の、小さい容器、管、バイアル、ジャー、又はバッグであり得る。特定の実施形態では、ナノセルロース分散マスターバッチは、乾燥粉末などの粉末形態で提供される。他の実施形態では、ナノセルロース分散マスターバッチは、球、ビーズ、ロッド、円柱、プレートなどの種々の幾何構造にペレット化又は圧縮される。いくつかの実施形態において、ナノセルロース分散マスターバッチは、特定の複合体系に合わせた使用説明書と共に予備包装されたナノセルロース分散マスターバッチを含むキットの一部である。

【０１０１】

本発明の他の変形はナノセルロース－ポリマー複合体製品を提供し、これは、

（ａ）約０．０５ｗｔ％～約１０ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように選択される、約０．０５ｗｔ％～約１０ｗｔ％の分散／乾燥剤であって、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択される、分散／乾燥剤と、

（ｃ）ナノセルロース及び分散／乾燥剤に適合するように選択される、約０．１ｗｔ％～約１０ｗｔ％の担体ポリマーと、
（ｄ）約５０ｗｔ％～約９９．８ｗｔ％のマトリックスポリマーと
を含む。

【０１０２】
複合体製品のいくつかの実施形態において、ナノセルロースは、ナノセルロース－ポリマー複合体製品中に約０．１ｗｔ％～約５ｗｔ％の濃度で存在する。分散／乾燥剤は、約０．１ｗｔ％～約５ｗｔ％の濃度で存在し得る。種々の複合体製品において、ナノセルロースは、約、少なくとも約、又は最大で約０．０５、０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９、１、２、３、４、５、６、７、８、９、又は１０ｗｔ％（全ての中間範囲を含む）の濃度で存在する。これら又は他の実施形態において、分散／乾燥剤は、約、少なくとも約、又は最大で約０．０５、０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９、１、２、３、４、５、６、７、８、９、又は１０ｗｔ％（全ての中間範囲を含む）の濃度で存在する。

【０１０３】
いくつかの複合体製品において、ナノセルロース及び分散／乾燥剤の合計は、約、少なくとも約、又は最大で約０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、又は２０ｗｔ％である。ナノセルロース－ポリマー複合体製品は、本質的に、ナノセルロース、分散／乾燥剤、担体ポリマー、及びマトリックスポリマーからなっていてもよく、すなわち、任意の他の機能性成分が存在しなくてもよい。

【０１０４】
いくつかの複合体製品において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約０．５～約２から選択される。種々の複合体製品において、ナノセルロース対分散／乾燥剤の重量比は、約、少なくとも約、又は最大で約０．１、０．２、０．５、０．７５、０．９、１、１．１、１．２５、１．５、１．８、２、３、４、５、６、７、８、９、又は１０（全ての中間範囲を含む）である。

【０１０５】
いくつかの複合体製品において、担体ポリマー対ナノセルロースの重量比は、約１～約１００、例えば、約、少なくとも約、又は最大で約２、５、１０、２０、５０、又は８０（全ての中間範囲を含む）から選択される。

【０１０６】
いくつかの複合体製品において、マトリックスポリマー対ナノセルロースの重量比は、約５～約２０００、例えば、約、少なくとも約、又は最大で約５、１０、５０、１００、２００、５００、１０００、１５００、又は２０００（全ての中間範囲を含む）から選択される。

【０１０７】
いくつかの複合体製品において、マトリックスポリマー対ナノセルロース分散濃縮物の重量比は、約１～約１００００、例えば、約、少なくとも約、又は最大で約２、１０、５０、１００、５００、１０００、２０００、３０００、４０００、５０００、６０００、７０００、８０００、又は９０００（全ての中間範囲を含む）から選択される。

【０１０８】
いくつかの複合体製品において、マトリックスポリマー対ナノセルロース分散マスターバッチの重量比は、約２～約１００００、例えば、約、少なくとも約、又は最大で約５、１０、５０、１００、５００、１０００、２０００、３０００、４０００、５０００、６０００、７０００、８０００、又は９０００（全ての中間範囲を含む）から選択される。

【０１０９】
複合体製品のいくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、担体ポリマー、マトリックスポリマー、又はこれらの両方にも適合するように選択される。代替的又は付加的に、担体ポリマーは、分散／乾燥剤及び／又はマトリックスポリマーに適合するように選択さ

れ得る。

【０１１０】

担体ポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。担体ポリマーは、マトリックスポリマーと同じポリマーであってもよい。或いは、担体ポリマーは、マトリックスポリマーと比べて、異なるポリマーであってもよい。また、担体ポリマーをポリマーではない担体材料で置き換えることも可能である。例えば、担体材料は、有機液体、有機固体、無機液体、無機固体、又はこれらの組合せであり得る。

【０１１１】

種々のナノセルロース－ポリマー複合体製品において、マトリックスポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスチレン、スチレン系ゴム、天然ゴム、合成ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、炭素質ポリマー、及びこれらの組合せ又はコポリマーからなる群から選択される。

【０１１２】

本発明のさらに他の変形はナノセルロース－ポリマー複合体製品を提供し、これは、

（ａ）約０．０５ｗｔ％～約１５ｗｔ％のナノセルロースと、

（ｂ）ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように選択される、約０．０５ｗｔ％～約１５ｗｔ％の分散／乾燥剤であって、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択される、分散／乾燥剤と、

（ｃ）約５０ｗｔ％～約９９．９ｗｔ％のマトリックスポリマーと

を含む。

【０１１３】

いくつかの実施形態において、例えば、マスターバッチを経ることなくナノセルロース分散濃縮物がマトリックスポリマー中に直接組み込まれる場合、担体ポリマーは存在しない。特定の実施形態では、担体ポリマーは、例えば加水分解又は融解によって、複合体製品から選択的に除去されることも可能である。

【０１１４】

担体ポリマーを含有しない複合体製品のいくつかの実施形態において、ナノセルロースは、約０．１ｗｔ％～約５ｗｔ％、例えば、約０．５ｗｔ％～約２ｗｔ％の濃度でナノセルロース－ポリマー複合体製品中に存在する。ナノセルロース－ポリマー複合体製品は、本質的に、ナノセルロース、分散／乾燥剤、及びマトリックスポリマーからなっていてもよい。

【０１１５】

担体ポリマーを含有しないいくつかの複合体製品において、マトリックスポリマー対ナノセルロースの重量比は、約２～約２０００、例えば、約、少なくとも約、又は最大で約５、１０、５０、１００、２００、５００、１０００、１５００、又は２０００（全ての中間範囲を含む）から選択される。

【０１１６】

担体ポリマーを含有しないいくつかの複合体製品において、マトリックスポリマー対ナノセルロース分散濃縮物の重量比は、約１～約１００００、例えば、約、少なくとも約、又は最大で約２、５、１０、５０、１００、５００、１０００、２０００、３０００、４０００、５０００、６０００、７０００、８０００、又は９０００（全ての中間範囲を含む）から選択される。

【０１１７】
分散／乾燥剤は、選択されたナノセルロース及び最終用途製品との適合性に基づいて選択される。いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、ナノセルロース中に存在する極性基と水素結合することができる化学成分及び／又は官能基を含有する。ナノセルロース極性基は少なくとも－ＯＨを含み、ある程度－Ｏ－を含む。官能基化ナノセルロースが利用される場合には、他の極性基が存在し得る。他の実施形態では、分散／乾燥剤は、必ずしも、ナノセルロース中に存在する極性基と水素結合できるわけではない。これら又は他の実施形態において、分散／乾燥剤は、粒子スペーサーの役割を果たす成分を含有する。粒子スペーサーはナノセルロース粒子を物理的に分配するだけでなく、ナノセルロース相をはじくこともない。ナノセルロースをはじくと、ナノセルロースの自己会合及び凝集が起こり、乾燥中の不可逆的な結合につながるので、これは重要である。むしろ、分散／乾燥剤内の粒子スペーサーは、ナノセルロースがこのようにして会合することを防止し、それにより、不可逆的な凝集を低減又は防止する。
【０１１８】
また分散／乾燥剤は、経済（コスト又は利用可能性）、現場で副産物としてそれを製造できること、又はその環境的持続可能性にも基づいて選択され得る。いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤はバイオベースであり、生分解性であり、及び／又は堆肥化可能である。
【０１１９】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、ナノセルロース及び任意選択的にナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように官能基化された官能基化ポリアルキレンワックスである。本明細書で使用される場合、「官能基化された」水素含有化合物は、少なくとも１つの水素原子が官能基によって置換されたものである。例えば、－Ｈは、－ＯＨ、－ＣＯＯＨ、＝Ｏ、又は他の酸素含有官能基によって置換され得る。特定の実施形態では、例えば、－Ｈは、非酸素含有官能基、例えば、金属、ハロゲン、窒素、硫黄、又はこれらの成分を含有する基によって置換され得る。
【０１２０】
官能基化ポリアルキレンワックスは、官能基化ポリエチレンワックス、官能基化ポリプロピレンワックス、官能基化ポリブチレンワックス、又はこれらの組合せであり得る。特定の実施形態では、分散／乾燥剤は、エチレン又は官能基化エチレンの低分子量オリゴマー又はポリマーである。官能基化エチレンが利用される場合、各繰返し単位は、他の官能基によって置換されている平均約０．１～約４．０個の水素原子を有し得る。エチレン又は官能基化エチレンの数平均重合度は、２～１０００、例えば５～５００であり得る。種々の実施形態において、エチレン又は官能基化エチレンの数平均重合度は、少なくとも、又は最大で、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、２５、５０、７５、１００、１５０、２００、３００、４００、５００、６００、７００、８００、９００、又は１０００（全ての中間範囲を含む）である。
【０１２１】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のC_2～C_4オレフィンと、（ｂ）無水マレイン酸とのコポリマーである。C_2オレフィンはエチレンであり、C_3オレフィンはプロピレンであり、C_4オレフィンは、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、ブタジエン、又はこれらの組合せである。C_2～C_4オレフィンは、官能基化エチレンなどの官能基化オレフィンであり得る。無水マレイン酸は式$C_2H_2(CO)_2O$を有する有機化合物であり、マレイン酸の酸無水物である。本明細書における目的のために、マレイン酸のポリマー又はその塩も、無水マレイン酸のポリマーであるとみなされる。例えば、無水マレイン酸は、５－ヒドロキシメチルフルフラールから製造することができ、５－ヒドロキシメチルフルフラール自体はバイオマスから誘導され得る（グルコース脱水）。またC_2～C_4オレフィンも、例えば、糖の発酵により生じるアルコールの脱水によって、バイオマスから製造することができる。
【０１２２】

C_2～C_4オレフィン及び無水マレイン酸のコポリマーは、ブロックコポリマー、交互コポリマー、ランダムコポリマー、又はこれらの組合せであり得る。オレフィンがエチレンである場合、例えば、コポリマーは、ポリ（エチレン－alt－無水マレイン酸）及び／又はポリ（エチレン－graft－無水マレイン酸）であり得る。グラフトコポリマーは、ホモポリマーの１つ又は複数のブロックが枝として主鎖にグラフトされたタイプのコポリマーであり、ホモポリマーの１つ又は複数の側鎖が主鎖の骨格に結合された分枝状コポリマーであることを意味する。したがって、ポリ（エチレン－graft－無水マレイン酸）は、エチレンがマレイン酸又は無水マレイン酸によって官能基化された、官能基化エチレンのポリマーであると考えることもできる。このタイプのコポリマーは、マレイン化ポリエチレンとも呼ばれ得る。

【０１２３】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、（ａ）１つ又は複数のC_2～C_4オレフィンと、（ｂ）アクリル酸とのコポリマーである。C_2オレフィンはエチレンであり、C_3オレフィンはプロピレンであり、C_4オレフィンは、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、ブタジエン、又はこれらの組合せである。C_2～C_4オレフィンは、官能基化エチレンなどの官能基化オレフィンであり得る。アクリル酸は、式$CH_2=CHCOOH$を有する有機化合物である。本明細書における目的のために、アクリル酸のポリマー又はその塩も、無水アクリル酸のポリマーであるとみなされる。

【０１２４】

C_2～C_4オレフィン及びアクリル酸のコポリマーは、ブロックコポリマー、交互コポリマー、ランダムコポリマー、又はこれらの組合せであり得る。通常、アクリル酸は、エチレン重合（例えば、フリーラジカル共重合）と同様に、その二重結合を越えて重合して、グラフトコポリマー、又はエチレンがアクリル酸によって官能基化された官能基化エチレンのポリマーと考えることができるコポリマーをもたらす。

【０１２５】

いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ブタンジオール、又はこれらの組合せから選択されるポリオールを含む。いくつかの実施形態において、ポリオールは、ステアリン酸などの脂肪酸によってエステル化される。

【０１２６】

特定の実施形態では、分散／乾燥剤はグリセロールであるか、又はグリセロールを含むか、又は溶媒としてのグリセロール中に溶解される。グリセロールは、高い沸点（約２９０℃）、及び３つのヒドロキシル基（Ｃ原子当たり１つのＯＨ基）を有する。ナノセルロースが乾燥されると、グリセロールは、水素結合の形成によってナノセルロース粒子の間に入ることができ、これにより、そうでなければナノセルロース粒子の間に生じ得るＨ結合の形成、及び結果として生じる凝集が阻止される。グリセロールの高い沸点は、乾燥粉末での使用にとって有益である。粉末は、ポリ乳酸（ＰＬＡ）などの疎水性のポリマーマトリックス中に分散され得る。ナノセルロース粒子間のグリセロールは、ＰＬＡが押出加工される際に可塑剤として機能してもよいし、或いはグリセロールは、加工中に真空によって除去されてもよいし、或いはこれらの組合せであってもよい。

【０１２７】

分散／乾燥剤は、１００℃で１．０バール未満の蒸気圧、及び任意選択的に、１８０℃で０．００１バール超、０．０１バール超、又は０．１バール超の蒸気圧を有する極性分子であり得る。高温で比較的高い蒸気圧は、例えば、最終のポリマーの配合中に分散／乾燥剤を除去することが望ましい場合に有益であり得る。極性添加剤は、ポリオール、例えば、エチレングリコール、グリセロール、ブタンジオールなどであり得る。いくつかの実施形態において、極性添加剤は、炭素原子当たり少なくとも０．５個のＯＨ基、例えば、炭素原子当たり少なくとも１．０個のＯＨ基を含有する。ＯＨ基は、乾燥中のナノ粒子間の不可逆的な結合を防止する。極性添加剤は、有機でも無機でもよい。

【０１２８】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は脂肪酸を含む。脂肪酸は、飽和又は不飽和の長い脂肪族鎖を有するカルボン酸である。天然に存在するほとんどの脂肪酸は、４～２８個の偶数の炭素原子の非分枝鎖を有する。本明細書中の脂肪酸は、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、又はこれらの組合せから選択され得る。不飽和及び／又は分枝状である脂肪酸が使用されてもよい。
【０１２９】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は脂肪アルコールを含む。脂肪アルコールは、４～２６個の範囲の炭素原子を有する直鎖第１級アルコールである長鎖アルコールである。例示的な脂肪アルコールとしては、ラウリルアルコール（ドデカノール）、ステアリルアルコール、及びオレイルアルコールが挙げられる。脂肪アルコールは、油性液体（より小さい炭素数の場合）又はワックス状固体であってもよい。脂肪アルコールは、通常、偶数の炭素原子と、末端炭素に結合した単一のアルコール基（－ＯＨ）とを有する。不飽和のものもあれば、分枝状のものもある。不飽和及び／又は分枝状である脂肪アルコールが使用されてもよい。奇数の炭素原子を有する脂肪アルコールが使用されてもよい。エチレンをオリゴマー化することができ、オリゴマーはヒドロホルミル化を受けて、奇数のアルデヒドを生じ、これは続いて、水素化され得る。例えば、１－デセンから、ヒドロホルミル化によりC_{11}アルコールが生じる。
【０１３０】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、シロキサンベースの添加剤を含む。シロキサンベースの添加剤は、メチル、C_2～C_{24}アルキル、エポキシド、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシル、アクリレート、及びこれらの組合せからなる群から選択される１つ又は複数の官能基を有するシロキサン又はポリシロキサン材料を含み得る。例示的なシロキサンベースの添加剤は、ポリジメチルシロキサンである。
【０１３１】
シロキサンベースの添加剤は、好ましくは、疎水性部分及び親水性部分を提供する。通常、疎水性部分及び親水性部分は、分子又はポリマー鎖の反対の末端にある。シロキサンベースの添加剤は、好ましくは、水中のエマルションとして存在する。特定の実施形態では、分散／乾燥剤は、アルキルエステルポリジメチルシロキサンエマルションを含む。エマルションと共にナノセルロースを乾燥している間、ナノセルロースは乾燥中に油相液滴を包囲し、そして水が除去されるときにナノセルロースは油相内に引きずり込まれる。特定の実施形態では、シロキサンベースの添加剤は、乾燥中に水素結合を阻止する助剤として機能する。
【０１３２】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、デンプン、例えば、カチオンデンプン、両性デンプン、熱可塑性デンプン、又はこれらの組合せを含む。
【０１３３】
カチオンデンプンは正に帯電しており、これは、ナノセルロース粒子がやや負の表面電荷を有する場合に望ましいことがある。例示的なカチオンデンプンは、第４級アンモニウムカチオンデンプン及び第４級アミノカチオンデンプンを含む。
【０１３４】
両性デンプンは、正及び負に帯電した置換基を含有する加工デンプンである。例示的な両性デンプンは、第４級アンモニウムカチオン基と、アニオン基としてのリン酸基とを含有する。
【０１３５】
熱可塑性デンプンは、デンプンのヒドロキシル基と水素結合することができる、比較的低いレベル（例えば、１５～３０ｗｔ％）の分子によって可塑化されたデンプンである。デンプン可塑剤は、水、ポリオール（例えば、グリセロール）、ペンタエリトリトール、糖アルコール（例えば、ソルビトール）、ポリ（オキシエチレン）、ポリ（オキシプロピ

レン）、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、又はこれらの組合せであり得る。
【０１３６】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は微粒子を含む。微粒子は、クレイ、ナノクレイ、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム（例えば、沈降炭酸カルシウム）、シリカ、マイカ、カオリン、ニッケル、ガラス繊維、ベントナイト、黒雲母、イライト、カオリン、バーミキュライト、ゼオライト、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、又はこれらの組合せから選択され得るが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、微粒子は、好ましくは正電荷である表面電荷を有する。低ｐＨでの酸性溶液処理などの既知の表面処理を使用して、微粒子上に表面電荷を提供することができる。界面接着を改善するためのシリル化など、微粒子のための他の表面処理が行われてもよい。
【０１３７】
特定の実施形態では、分散／乾燥剤は、少なくとも１つの脂肪酸及び少なくとも１つの微粒子を含む。脂肪酸及び微粒子は非反応形態で存在してもよいし、又は分散／乾燥剤中で互いに反応されてもよい。これらの実施形態では、分散／乾燥剤は、例えば、（ａ）カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、又はこれらの組合せから選択される脂肪酸と、（ｂ）クレイ、ナノクレイ、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ、カオリン、リモナイト、ガラス繊維、ベントナイト、黒雲母、イライト、カオリン、バーミキュライト、ゼオライト、又はこれらの組合せとを含み得る。脂肪酸及び微粒子の両方を有する例示的な分散／乾燥剤には、タルク及びステアリン酸が含まれる。脂肪酸及び微粒子の両方を有する別の例示的な分散／乾燥剤には、炭酸カルシウム及びステアリン酸が含まれる。
【０１３８】
種々の実施形態において、分散／乾燥剤は、カルシウム又は亜鉛などの金属カチオンと関連してアイオノマーを含み、中性塩を形成する。種々の実施形態において、分散／乾燥剤は、アニオンと関連して、正電荷を有する成分（例えば、表面帯電微粒子又はカチオンデンプン）を含み、中性塩を形成する。
【０１３９】
分散／乾燥剤は、分散及び乾燥されるナノセルロースの性質に基づいて選択されなければならない。特に、ナノセルロースの親水性は、少なくとも部分的に、適切な分散／乾燥剤を決定し得る。適切な分散／乾燥剤を選択する際に、組成、粒子サイズ、融点、及び他の因子も考慮され得る。
【０１４０】
親水性分子又は分子の一部は、水及び他の極性物質との相互作用が、油又は他の疎水性溶媒との相互作用よりも熱力学的に有利なものである。親水性分子は、通常、電荷分極されており、水素結合することができる。一方、疎水性分子は、水又は他の極性分子に引き付けられない。ナノセルロースは、通常、非常に親水性であるが、そうでないこともある。いくつかの実施形態において、例えば、リグニン含有ナノセルロースは、比較的疎水性である。リグニン自体は純粋に疎水性ではないので、リグニン含有ナノセルロースにおいても、通常、まだいくらか親水性が存在する。
【０１４１】
好ましい実施形態において、分散／乾燥剤（又は分散／乾燥剤の一部）の親水性は、ナノセルロースの親水性に一致、又は類似するように選択され、したがって、これらは相結合し、分散／乾燥剤は、ナノセルロースの領域を離間させる。
【０１４２】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤の親水性は、少なくとも部分的に、マスターバッチ中の担体ポリマーの親水性及び／又は最終複合体中のマトリックスポリマー（又は他のマトリックス材料）にも基づいて選択される。分散／乾燥剤は、例えば分子の２つの末端において、親水性成分及び疎水性の両方を有するように設計され得る。このような実施形態では、例えば、親水性末端はナノセルロース表面に付着するが、疎水性末端は、配合の間に疎水性ポリマー上に捉えられる。

【０１４３】
いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、その融点に基づいて選択される。これらの実施形態では、分散／乾燥剤は、ナノセルロース分散濃縮物の乾燥中に、少なくとも部分的に融解する。乾燥したナノセルロース分散濃縮物が冷却されると、分散／乾燥剤は、ナノセルロースが均一に分散された固相に戻る。一例として、ポリエチレンワックス（官能基化された変形を含む）は、およそ１００～１５０℃の範囲の融点を有する。
【０１４４】
分散／乾燥剤は、ナノセルロースの分散の増強に加えて、他の機能を有し得る。例えば、いくつかの実施形態において、分散／乾燥剤は、相溶化剤（マトリックスポリマーとナノセルロースとの間）、可塑剤、密度調整剤、粘度調整剤、又は靭性調整剤として機能し得る。分散／乾燥剤は、最終複合体製品又はマスターバッチに、色又は質感などの補助的な特質も提供し得る。
【０１４５】
いくつかの変形において、技術的なスキームには、以下のステップが提供される（図１２のフローチャートも参照）。第１に、本発明の原理がマトリックス材料としてポリマー又は非ポリマーに適用され得ることに留意して、工学及び製品ニーズに基づいてマトリックス材料が選択される。第２に、ナノセルロースがマトリックス材料のいくつかの特性（例えば、機械的強度、粘度など）を改善することが予想されるように、ナノセルロース材料が選択される。第３に、分散／乾燥剤がナノセルロースと適合するように、選択されたナノセルロース材料に基づいて分散／乾燥剤が選択される。第４に、分散／乾燥剤と、ナノセルロースと、任意選択的に他の成分とを組み合わせることによって、ナノセルロース分散濃縮物が作製される。第５に、ナノセルロース分散濃縮物を担体材料（例えば、担体ポリマー）と組み合わせることによって、ナノセルロース分散マスターバッチが作製される。第６に、ナノセルロース分散マスターバッチが、選択されたマトリックス材料と組み合わされて、複合体製品（例えば、ポリマー－ナノセルロース複合体）が製造される。ナノセルロース分散マスターバッチを作製するステップは、いくつかの実施形態では省略されてもよく、この場合、複合体製品を製造するために、ナノセルロース分散濃縮物は、選択されたマトリックス材料と直接組み合わされる。
【０１４６】
いくつかの変形は、ナノセルロース分散濃縮物を製造するための方法を提供し、方法は、
ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、
ナノセルロースに適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、
ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、
混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、
任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、粉末を生成することと、
ナノセルロース分散濃縮物を固体形態又は液体形態で回収することと
を含む。
【０１４７】
ナノセルロースゲル中の水は、少なくとも部分的に、別の極性溶媒によって置き換えることができる。通常、ナノセルロースは水溶液中で製造されるが、厳密に必須というわけではない。ナノセルロースを製造するためのバイオマス分画手順は、原則として、水の代わりに又は水に加えて、グリセロール又はエタノールなどの極性溶媒を使用する。したがって、本開示の大部分は、出発ナノセルロースゲル中の主要な又は唯一の極性溶媒として水に言及しているが、水以外の１つ又は複数の極性溶媒が利用され得ることは理解される

であろう。

【０１４８】

いくつかの変形は、ナノセルロース分散マスターバッチを製造するための方法を提供し、方法は、

ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、

ナノセルロースに適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、

混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去（すなわち、乾燥）して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成することと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの後に（それにより、ナノセルロース分散マスターバッチが生成される）、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の間、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の後に、担体ポリマーをナノセルロース分散濃縮物に導入して、ナノセルロース分散マスターバッチを生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散マスターバッチを粉砕して、マスターバッチ粉末を生成することと、

ナノセルロース分散マスターバッチを、好ましくは固体形態で回収することと

を含む。

【０１４９】

いくつかの変形は、ナノセルロース－ポリマー複合体製品を製造するための方法を提供し、方法は、

ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、

ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、

混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去（すなわち、乾燥）して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成することと、

ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの間、及び／又は水の少なくとも一部を除去することの後に（それにより、ナノセルロース分散マスターバッチが生成される）、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の間、及び／又はナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成すること（実施される場合）の後に、担体ポリマーをナノセルロース分散濃縮物に導入して、ナノセルロース分散マスターバッチを生成することと、

任意選択的に、ナノセルロース分散マスターバッチを粉砕して、マスターバッチ粉末を生成することと、

ナノセルロース分散マスターバッチをマトリックスポリマーと混合し、組み合わせた材

料を機械的及び／又は熱的に加工して、ナノセルロース－ポリマー複合体製品を生成することと、
ナノセルロース－ポリマー複合体製品を回収することと
を含む。
【０１５０】
特定の変形は、担体ポリマーを用いずにナノセルロース－ポリマー複合体製品を製造するための方法を提供し、方法は、
ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、
ナノセルロース及びナノセルロース－ポリマー複合体製品に適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、
ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、
混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去（すなわち、乾燥）して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、
任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、濃縮物粉末を生成することと、
ナノセルロース分散濃縮物をマトリックスポリマーと混合し、組み合わせた材料を機械的及び／又は熱的に加工して、ナノセルロース－ポリマー複合体製品を生成することと、
ナノセルロース－ポリマー複合体製品を回収することと
を含む。
【０１５１】
いくつかの変形において、ナノセルロース分散濃縮物を製造するための方法は、
ナノセルロース及び水を含むナノセルロースゲルを提供することと、
ナノセルロースに適合するように分散／乾燥剤を選択することであって、分散／乾燥剤が、ワックス、ポリオレフィン、オレフィン－無水マレイン酸コポリマー、オレフィン－アクリル酸コポリマー、ポリオール、脂肪酸、脂肪アルコール、ポリオール－グリセリドエステル、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン－アルキルエステル、ポリアクリルアミド、デンプン、セルロース誘導体、微粒子、及びこれらの組合せ又は反応生成物からなる群から選択されることと、
ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合することと、
混合ステップの間又は混合ステップの後に、水の少なくとも一部を除去して、ナノセルロース分散濃縮物を生成することと、
任意選択的に、ナノセルロース分散濃縮物を粉砕して、粉末を生成することと、
ナノセルロース分散濃縮物を固体形態又は液体形態で回収することと
を含む。
【０１５２】
いくつかの実施形態において、水の少なくとも一部を除去するステップは、少なくとも５０℃の温度への加熱を伴う高せん断混合を含む。
【０１５３】
いくつかの実施形態において、方法はさらに、ナノセルロース分散濃縮物を担体材料と組み合わせて、ナノセルロース分散マスターバッチを形成することを含む。担体材料は、例えば、担体ポリマーであり得る。
【０１５４】
いくつかの実施形態において、方法はさらに、ナノセルロース分散マスターバッチをマトリックス材料と組み合わせて、ナノセルロース含有複合体製品を形成することを含む。
【０１５５】
マトリックス材料は、マトリックスポリマーであり得る。例えば、マトリックスポリマーは、ポリオレフィン、ポリオール、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレ

ン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスチレン、スチレン系ゴム、天然ゴム、合成ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、炭素質ポリマー、及びこれらの組合せ又はコポリマーからなる群から選択され得る。

【０１５６】

代替的又は付加的に、マトリックス材料は、紙、板紙、繊維及び木材複合体（例えば、パーティクルボード及び成形パルプ製品）、エマルション、ヒドロゲル、炭素、有機固体、無機固体、油、有機液体、無機液体、セメント系材料（例えば、コンクリート又はセメント）、ミネラル、セラミック、金属、金属合金、ガラス、並びにこれらの組合せからなる群から選択される材料などの、ポリマー以外の材料であってもよい。非ポリマーマトリックス材料は、例えば、接着剤マトリックス、電池電極マトリックス、バイオインクマトリックス、又は電子インクマトリックスであり得る。

【０１５７】

マスターバッチが作製される実施形態において、濃縮物を生成するための乾燥ステップは、マスターバッチを作製するステップと同じ場所、又は異なる場所で実行され得る。また、濃縮物を生成するための乾燥ステップは、最終複合体を作製する（マトリックス材料をマスターバッチ又は濃縮物と組み合わせる）ステップと同じ場所、又は異なる場所で実行され得る。

【０１５８】

いくつかの実施形態において、方法はさらに、ナノセルロース分散濃縮物をマトリックス材料と直接（マスターバッチを経由せずに）組み合わせて、ナノセルロース含有複合体製品を形成することを含む。

【０１５９】

ナノセルロース分散濃縮物がマトリックス材料に直接添加される場合、マトリックス材料は、ポリオレフィン、ポリオール、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスチレン、スチレン系ゴム、天然ゴム、合成ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、炭素質ポリマー、及びこれらの組合せ又はコポリマーからなる群から選択されるポリマーなどのマトリックスポリマーであり得る。

【０１６０】

代替的又は付加的に、マトリックス材料は、紙、板紙、繊維及び木材複合体、エマルション、ヒドロゲル、炭素、有機固体、無機固体、油、有機液体、無機液体、セメント系材料、ミネラル、セラミック、金属、金属合金、ガラス、並びにこれらの組合せからなる群から選択され得る。

【０１６１】

濃縮物を形成するための乾燥ステップ（水の少なくとも一部を除去する）は、ナノセルロース分散濃縮物をマトリックス材料と直接組み合わせるステップと同じ場所で実行され得る。代替的又は付加的に、濃縮物を形成するための乾燥ステップは、ナノセルロース分散濃縮物をマトリックス材料とみ合わせるステップとは異なる場所で実行され得る。

【０１６２】

本明細書に開示される方法のいずれかにおいて、ステップの順序は、任意の論理的順序で異なり得る。また、プロセス全体が１つ又は複数の現場に位置するように、ステップの場所も異なり得る。例えば、ナノセルロース分散マスターバッチを第１の場所で作製し、ポリマーを配合してポリマー複合体を作製するために第２の場所へ輸送することができ、ポリマー複合体自体は、最終の市販製品を作製するために第３の場所へ輸送される。

【０１６３】

本明細書に開示される全ての方法は、バッチ式で、連続的に、又は半連続的に実行され得る。実験室規模、パイロット規模、セミワーク規模、及び商業規模を含め、フィードスルーアウト（feed throughout）は大きく異なり得る。

【０１６４】
分散／乾燥剤と共にナノセルロースゲルを乾燥させるステップは、好ましくは、せん断力、遠心力、圧縮力、又はこれらの組合せなどの機械力の下で実行される。通常、乾燥ステップのためにせん断力が利用される。加熱下の高せん断混合技術には、均質化、シグマブレード混合、ローター－ステータ混合、静的インライン混合、押出が含まれるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、高せん断混合を達成するためにメルトレオメーターが利用され得る。好ましくは、高せん断混合装置は、乾燥の間に、連続的又は断続的な蒸気放出、例えば水蒸気のベンティングを可能にするように構成される。ナノセルロースゲル及び分散／乾燥剤を混合するステップは、乾燥前の予備混合ステップとして構成され得ることに留意されたい。予備混合ステップは、必ずしも、高せん断混合される必要はない。

【０１６５】
また、乾燥ステップは、好ましくは、高温及び任意選択的に真空下で、例えば、約５０℃、６０℃、７０℃、８０℃、９０℃、１００℃、１１０℃、１２０℃、１３０℃、１４０℃、又は１５０℃で実施される。乾燥温度は、部分的に、分散／乾燥剤の融点に基づくことができる。高温は、熱の付加によって及び／又は混合力から生じる熱によって達成され得る。乾燥ステップは、適切な時間、例えば、約１分間～約４時間実施され得る。

【０１６６】
水の少なくとも一部を除去する（本明細書では、メカニズム又は装置に関係なく「乾燥」と呼ばれる）ステップは、少なくとも混合圧力における水の沸点で混合が実施され、且つ水蒸気が混合装置から放出され得る場合には、混合の間に実行され得る。水の除去は単に蒸発によって達成され得るが、必ずしもそうとは限らない。例えば、加工時間、及び乾燥中に除去されることが必要とされる水の量は、遠心分離機、フィルタープレス、又はベルトプレスによる予備濃縮によって著しく低減することができる。いくつかの実施形態において、十分な水の除去は、蒸発なしでも遠心分離又はろ過によって達成される。通常、水（又は他の極性溶媒）は、ナノセルロースゲルから蒸発させられる。混合の間に水が除去されると、分散／乾燥剤は、ナノセルロースが凝集し、不可逆的に自己結合することを防止する。

【０１６７】
ナノセルロース分散濃縮物は、約、又は最大で約７０ｗｔ％、６０ｗｔ％、５０ｗｔ％、４５ｗｔ％、４０ｗｔ％、３５ｗｔ％、３０ｗｔ％、２５ｗｔ％、２０ｗｔ％、１５ｗｔ％、１０ｗｔ％、９ｗｔ％、８ｗｔ％、７ｗｔ％、６ｗｔ％、５ｗｔ％、４ｗｔ％、３ｗｔ％、２．５ｗｔ％、２ｗｔ％、１．５ｗｔ％、１ｗｔ％、０．９ｗｔ％、０．８ｗｔ％、０．７ｗｔ％、０．６ｗｔ％、０．５ｗｔ％、０．４ｗｔ％、０．３ｗｔ％、０．２ｗｔ％、０．１ｗｔ％、０．０５ｗｔ％、０．０１ｗｔ％、又は０ｗｔ％（任意の中間範囲を含む）の水分濃度の水（例えば、約０．５～１．５ｗｔ％の水又は約０．１～７ｗｔ％の水）を含有し得る。

【０１６８】
ナノセルロースは、非結合水分及び結合水分を特徴とし得る。したがって、乾燥方法の選択及び装置の配置及び動作パラメータは、乾燥システム供給物中の非結合水分対結合水分の比率になされ得る。この比率は一般に、他の因子が全て同じである非リグニン含有ナノセルロースと比べて、リグニン含有ナノセルロースでは異なる。

【０１６９】
濃縮物粉末又はマスターバッチ粉末を生成させるための粉砕は、実施される場合、一般に、ハンマーミル、ボールミル、ジェットミル、インパクトクラッシャー、パルベライザー、ケージミル、又はグラインダーなど（限定されない）の従来の装置を用いて実行され得る。粉砕ステップは、実施される場合、乾燥技術、及び粉砕される乾燥材料の性質に基づいて選択され得る。

【０１７０】
ナノセルロース分散マスターバッチは、約、又は最大で約１０ｗｔ％、９ｗｔ％、８ｗ

ｔ％、７ｗｔ％、６ｗｔ％、５ｗｔ％、４ｗｔ％、３ｗｔ％、２．５ｗｔ％、２ｗｔ％、１．５ｗｔ％、１ｗｔ％、０．９ｗｔ％、０．８ｗｔ％、０．７ｗｔ％、０．６ｗｔ％、０．５ｗｔ％、０．４ｗｔ％、０．３ｗｔ％、０．２ｗｔ％、０．１ｗｔ％、０．０５ｗｔ％、０．０１ｗｔ％、又は０ｗｔ％（任意の中間範囲を含む）の水分濃度の水を含有し得る。

【０１７１】

分散／乾燥剤（及び任意の溶媒）の一部又は全ては、配合中又は複合体が作製された後に除去され得る。例えば、分散／乾燥剤又は溶媒としてグリセロールを用いる場合、グリセロールは、押出機ベントから除去され得る。別の例として、分散／乾燥剤としてワックスを用いる場合、ワックスは、複合体から選択的に融解され得る。分散／乾燥剤の一部又は全てが除去された後でもナノセルロースが凝集しないままであるように、分散／乾燥剤が除去されたとき、マトリックスポリマー及び／又は担体ポリマーは、分散／乾燥剤が残した空間を充填することが好ましい。

【０１７２】

本発明は、様々な種類のナノセルロース材料に対応する。ナノセルロースは、化学的手段、機械的手段、又は化学的及び機械的手段の組合せを用いて、バイオマスをサブミクロンのセルロースナノフィブリル又はナノ結晶に破壊することによって製造することができる。細菌ナノセルロース及び尾索類由来のナノセルロースなどのナノセルロースを製造するための他の方法も利用可能である。

【０１７３】

通常、ナノセルロースの製造は、２つの主要な段階で起こる。第１の段階は、リグニン、ヘミセルロース、抽出成分、及び無機汚染物質などのバイオマス中の非セルロース成分の大部分を除去するための、バイオマスの精製である。この段階は通常、従来のパルプ化及び漂白によって実施される。セルロースナノフィブリルの製造のために、第２の段階は、通常、必要とされる機械的エネルギーの量を低下させるための化学的処理又は酵素処理の有無にかかわらず、精製バイオマス繊維の機械的リファイニングを伴う。セルロースナノ結晶の場合、第２の段階は通常、精製繊維の酸性加水分解と、その後の高せん断機械的処理を伴う。

【０１７４】

ナノセルロースは、酸触媒、リグニンの溶媒、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマスを分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、ナノセルロース又はその前駆体を生成することから得ることができる。いくつかの実施形態において、リグニンの溶媒は、脂肪族アルコール（例えば、エタノール）であり、酸触媒は、二酸化硫黄、亜硫酸、三酸化硫黄、硫酸、元素硫黄、スルホン酸、リグノスルホン酸、及びこれらの組合せからなる群から選択される硫黄含有化合物である。

【０１７５】

ナノセルロースは、ＡＶＡＰ（登録商標）リグノセルロース系バイオマス分画プロセスから得ることができる。非晶質セルロースを加水分解するために酵素又は別個の酸処理ステップを必要とすることなく、ナノ繊維又はナノ結晶の形成の間に非常に高い結晶化度が生成及び維持され得ることが見出された。高結晶化度は、機械的に強力な繊維又は良好な物理的強化特性につながることができ、これは、例えば、複合体、強化ポリマー、並びに高強度紡糸繊維及びテキスタイルにとって有利である。

【０１７６】

いくつかの実施形態において、ナノセルロースは疎水性ナノセルロースを含む。これら又は他の実施形態において、ナノセルロースは親水性ナノセルロースを含む。特定の実施形態では、ナノセルロースは、リグニン含有セルロースナノ結晶（例えば、リグニン被覆セルロースナノ結晶）及び／又はリグニン含有セルロースナノフィブリル（例えば、リグニン被覆セルロースナノフィブリル）を含む。

【０１７７】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース材料は、リグニンの少なくとも一部がセルロースに富んだ固体（ナノセルロース前駆体）の表面に付着することにより、少なくとも部分的に疎水性である。これら又は他の実施形態において、ナノセルロース材料は、機械的リファイニングの後にリグニンの少なくとも一部がナノセルロース材料の表面に付着することにより、少なくとも部分的に疎水性である。

【０１７８】

いくつかの実施形態において、酸は、約５ｗｔ％～約３０ｗｔ％の濃度のSO_2である。いくつかの実施形態において、分画温度は、約１３０℃～約１８０℃である。いくつかの実施形態において、分画時間は、約１５分～約４時間である。プロセスは、可溶化リグニンの一部が意図的にセルロースに富んだ固体の表面に戻って付着し、それにより、セルロースに富んだ固体を少なくとも部分的に疎水性にするように制御され得る。

【０１７９】

繊維上へのリグニンの付着を促進しやすいプロセス条件、例えば、延長された時間及び／又は温度、又は低減されたリグニンの溶媒の濃度が使用され得る。代替的又は付加的に、最初の分画の間に可溶化されたリグニンの少なくとも一部を付着させるように１つ又は複数の洗浄ステップがなされてもよい。１つのアプローチは、水及び溶媒の溶液ではなく水で洗浄することである。リグニンは通常水に溶解しないので、沈殿し始めるであろう。任意選択的に、表面に付着されるリグニンの量を最適化するために、分画、洗浄、又は他のステップの間にｐＨ及び温度などの他の条件が変更されてもよい。任意選択的に、疎水性ナノセルロース材料を製造するための方法はさらに、リグニンを化学的に修飾して、ナノセルロース材料の疎水性を増大させることを含み得る。

【０１８０】

代替的又は付加的に、ナノセルロースは、水蒸気又は熱水の存在下、任意選択的に分画触媒（例えば、酢酸）を用いてリグノセルロース系バイオマスを分画して、セルロースに富んだ固体を得た後、セルロースに富んだ固体の機械的リファイニングによりナノセルロースを生成することから得ることができる。これらのステップは、まとめて熱水－機械的処理と呼ぶことができる。分画のための反応溶液は、本質的に水蒸気又は熱水からなることができる。「水蒸気又は熱水」は、所与の温度及び圧力における熱力学によって決定される１つ又は複数の段階にある水を指すことに留意されたい。分画の温度は、約１２０℃～約２２０℃、例えば、約１５０～２００℃であり得る。水は、水蒸気、過水熱蒸気、過飽和水蒸気、又は加圧液体水の形態であり得る。いくつかの実施形態において、分画ステップは、約１分～約６０分、例えば、約２、２．５、３、３．５、４、５、７．５、１０、１２．５、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、又は５５分の滞留時間で実行される。

【０１８１】

熱水－機械的処理を用いる実施形態において、セルロースに富んだ固体は通常かなりの濃度のリグニンを含有する。したがって、これらの実施形態は、疎水性ナノセルロースが所望される場合に有益であり得る。熱水－機械的処理は、高リグニン含量のためにナノリグノセルロースと呼ぶことができるナノセルロースを生成し得る。ナノリグノセルロースは、完全乾燥、無灰分、及び無アセチルベースで、約３５ｗｔ％～約８０ｗｔ％のセルロースナノフィブリル、セルロースミクロフィブリル、又はこれらの組合せ、約１５ｗｔ％～約４５ｗｔ％のリグニン、及び約５ｗｔ％～約２０ｗｔ％のヘミセルロースを含有し得る。存在するリグニンのうち、一部はナノセルロース粒子を被覆し得るが、リグニンの残りはナノセルロース粒子の内部にある。

【０１８２】

ナノセルロースは、好ましくは、リグノセルロース系バイオマスから得られる。本明細書で使用される場合、「リグノセルロース系バイオマス」は、セルロース及びリグニンを含有する任意の材料を意味する。リグノセルロース系バイオマスは、ヘミセルロースも含有し得る。１つ又は複数のタイプのバイオマスの混合物を使用することができる。いくつかの実施形態において、バイオマス原料は、スクロース含有成分（例えば、サトウキビ又

はエネルギーケイン（energy cane））及び／又はデンプン成分（例えば、トウモロコシ、小麦、コメなど）に加えて、リグノセルロース成分（例えば、上記のもの）の両方を含む。種々の水分レベルが出発バイオマスと関連し得る。バイオマス原料は乾燥している必要はないが、そうであってもよい。一般に、バイオマスは、微粒子又はチップの形態であるが、出発バイオマスの粒子サイズは重要でない。

【０１８３】

ナノセルロースを作製するためのバイオマス原料は、ハードウッド、ソフトウッド、森林残渣、ユーカリ、産業廃棄物、パルプ及び紙廃棄物、消費者廃棄物、又はこれらの組合せから選択され得る。いくつかの実施形態では、食用作物、一年草、エネルギー作物、又は他の毎年再生可能な原料に関連するリグノセルロース系バイオマスを含む農業残渣が利用される。例示的な農業残渣としては、トウモロコシの茎、トウモロコシ繊維、麦わら、サトウキビバガス、サトウキビストロー、稲わら、オート麦わら、大麦わら、ススキ（miscanthus）、エネルギーケインわら／残渣、又はこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１８４】

他のナノセルロース源には、細菌ナノセルロース、尾索類由来のナノセルロース、硫酸によるパルプの処理、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン（tetramehylpiperidine）－１－オキシラジカル（ＴＥＭＰＯ）によるパルプの処理、又はセルラーゼ酵素によるパルプの処理が含まれる。いくつかの実施形態において、本明細書で用いられるナノセルロースは、細菌ナノセルロースではない、尾索類に由来しない、硫酸加水分解から得られない、ＴＥＭＰＯから得られない、及び／又はリグノセルロース系バイオマス又はセルロースの酵素加水分解によって得られない。

【０１８５】

本明細書で意図される場合、「ナノセルロース」は、ミクロフィブリル化セルロース、ナノフィブリル化セルロース、微結晶性セルロース、ナノ結晶性セルロース、及び微粒子化又はフィブリル化溶解パルプを含むがこれらに限定されない、様々なセルロース系材料を含むように広く定義される。特定の実施形態では、ナノセルロースは、ナノメートルスケールの少なくとも１つの長さ寸法（例えば、直径）を有する粒子を含む。いくつかの実施形態において、ナノセルロースは、例えば、特定のミクロフィブリル化セルロースの場合など、全ての平均寸法が１ミクロンよりも大きい粒子を有する。

【０１８６】

「ナノフィブリル化セルロース」又は同等に「セルロースナノフィブリル」は、ナノメートルサイズの粒子若しくは繊維、又はミクロンサイズ及びナノメートルサイズの両方の粒子若しくは繊維を含有するセルロース繊維又は領域を意味する。「ナノ結晶性セルロース」又は同等に「セルロースナノ結晶」は、ナノメートルサイズのドメイン、又はミクロンサイズ及びナノメートルサイズの両方のドメインを含有するセルロース粒子、領域、又は結晶を意味する。「ミクロンサイズ」は１μｍ～１００μｍを含み、「ナノメートルサイズ」は０．０１ｎｍ～１０００ｎｍ（１μｍ）を含む。これらの材料のいずれかにおいて、より大きいドメイン（長い繊維を含む）も存在し得る。

【０１８７】

ナノセルロースの特定のサイズ及び形状は、幅及び／又は長さがナノメートルスケールからミクロンスケールまでの範囲であり得る。セルロースナノ繊維は通常、５～２０ｎｍの幅寸法及び５００～５０００ｎｍの長さ寸法を有し、セルロースの非晶質ドメイン及び結晶性ドメインの両方を含有する。セルロースナノ結晶は通常、３～８ｎｍの幅及び１００～５００ｎｍの長さを有し、主に結晶性である。これらの範囲及び寸法が典型的であるが、本発明は、粒子形状又は粒子寸法に関係なく全てのナノセルロース材料を包含する。

【０１８８】

いくつかの実施形態は、ナノセルロース結晶及びフィブリルのブレンドを用いる。ナノセルロース結晶及びフィブリルのブレンドは、１％～９９％のナノセルロース結晶、及び９９％～１％のナノセルロースフィブリルをそれぞれ含有し得る。種々の実施形態におい

て、ナノセルロース結晶及びフィブリルのブレンドは、２％、５％、１０％、１５％、２０％、２５％、３０％、３５％、４０％、４５％、５０％、５５％、６０％、６５％、７０％、７５％、８０％、８５％、９０％、９５％、又は９８％（全て重量百分率）のナノセルロース結晶を含有し、ナノセルロースの残りがナノセルロースフィブリルである。

【０１８９】

いくつかの実施形態は、セルロースナノフィブリル及びミクロフィブリルのブレンドを用いる。セルロースナノフィブリル及びセルロースミクロフィブリルのブレンドは、１％～９９％のセルロースナノフィブリル及び９９％～１％のセルロースミクロフィブリルをそれぞれ含有し得る。種々の実施形態において、セルロースナノフィブリル及びミクロフィブリルのブレンドは、２％、５％、１０％、１５％、２０％、２５％、３０％、３５％、４０％、４５％、５０％、５５％、６０％、６５％、７０％、７５％、８０％、８５％、９０％、９５％、又は９８％（全て重量百分率）のセルロースナノフィブリルを含有し、残りがセルロースミクロフィブリルである。

【０１９０】

ナノセルロースフィブリルはナノセルロース結晶よりもはるかに大きいので、ナノセルロースブレンドの１つの特徴は、存在する粒子サイズの範囲が広いことである。ナノセルロース結晶の幅は、例えば、約２ナノメートル～約１０ナノメートル、又は約３ナノメートル～約６ナノメートルで異なり得る。ナノセルロース結晶の長さは、例えば、約５０ナノメートル～約５００ナノメートル、又は約１００ナノメートル～約３５０ナノメートルで異なり得る。ナノセルロースフィブリルの幅は、例えば、約５ナノメートル～約１００ナノメートル、又は約１０ナノメートル～約５０ナノメートルで異なり得る。ナノセルロースフィブリルの長さは、例えば、約２００ナノメートル～約１０ミクロン、又は約４００ナノメートル～約３ミクロンで異なり得る。ブレンド中の平均ナノセルロース粒子幅は、約３ナノメートル～約５０ナノメートル、例えば、約５ナノメートル～約３０ナノメートルで異なり得る。ブレンド中の平均ナノセルロース粒子長さは、約５０ナノメートル～約５ミクロン、例えば、約１００ナノメートル～約２ミクロンで異なり得る。

【０１９１】

いくつかの変形において、ナノセルロースを製造するための方法は、

（ａ）リグノセルロース系バイオマス原料を提供することと、

（ｂ）酸、リグニンの溶媒、及び水の存在下で原料を分画して、セルロースに富んだ固体と、ヘミセルロース及びリグニンを含有する液体とを生成することと、

（ｃ）セルロースに富んだ固体を機械的に処理して、セルロースフィブリル及び／又はセルロース結晶を形成し、それにより、少なくとも６０％の結晶化度（すなわち、セルロース結晶化度）を有するナノセルロース材料を生成することと、

（ｄ）ナノセルロース材料を回収することと

を含む。

【０１９２】

いくつかの実施形態において、酸は、二酸化硫黄、亜硫酸、三酸化硫黄、硫酸、リグノスルホン酸、及びこれらの組合せからなる群から選択される。特定の実施形態において、酸は二酸化硫黄である。

【０１９３】

いくつかの実施形態において、ステップ（ｃ）の間、セルロースに富んだ固体は、セルロースに富んだ固体１トン当たり約５０００キロワット時未満、例えば、セルロースに富んだ固体１トン当たり約４０００、３０００、２０００、又は１０００キロワット時未満の全機械的エネルギーで処理される。エネルギー消費は、任意の他の適切な装置で測定され得る。機械的処理装置を駆動するモーターによって引き込まれる電流を測定する電流計は、全機械的エネルギーの推定値を得るための１つの方法である。

【０１９４】

ステップ（ｃ）における機械的処理は、例えば、粉砕、破砕、ビーティング、超音波処理、又は任意の他の手段であるが、決してこれらに限定されない１つ又は複数の既知の技

術を用いて、セルロースにおいてナノフィブリル及び／又はナノ結晶を形成又は放出することができる。本質的に、任意のタイプのミル、又は繊維を物理的に分離する装置を利用することができる。このようなミルは業界において周知であり、バレービーター、シングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー、広角及び狭角の両方を含むコニカルリファイナー、シリンドリカルリファイナー、ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、及び他の同様の粉砕又は破砕装置が含まれるが、これらに限定されない。例えば、Smook,Handbook for Pulp&Paper Technologists,Tappi Press,1992；及びHubbe et al.,“Cellulose Nanocomposites:A Review,”BioResources 3(3),929-980 (2008)を参照されたい。

【０１９５】

機械的処理の程度は、プロセスの間中いくつかの手段のいずれかによってモニターされ得る。特定の光学機器は、繊維長分布及び微粉％（% fines）に関する連続データを提供することができ、これらはどちらも、機械的処理ステップの終点を定義するために使用され得る。時間、温度、及び圧力は、機械的処理の間に変化し得る。例えば、いくつかの実施形態において、周囲温度及び圧力で約５分間～２時間の超音波処理が利用され得る。

【０１９６】

いくつかの実施形態において、セルロースに富んだ固体の一部はナノフィブリルに転換されるが、セルロースに富んだ固体の残りはフィブリル化されない。種々の実施形態において、セルロースに富んだ固体の約１０％、２０％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％、９０％、９５％、９９％、又は実質的に全てが、ナノフィブリルにフィブリル化される。

【０１９７】

いくつかの実施形態において、ナノフィブリルの一部はナノ結晶に転換されるが、ナノフィブリルの残りはナノ結晶に転換されない。種々の実施形態において、ナノフィブリルの約１０％、２０％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％、９０％、９５％、９９％、又は実質的に全てが、ナノ結晶に転換される。乾燥の間に、少量のナノ結晶がまた集合し、ナノフィブリルを形成することが可能である。

【０１９８】

機械的処理の後に、ナノセルロース材料は、粒子サイズによって分類され得る。材料の一部は、別のプロセス、例えば、グルコースを生じるための酵素加水分解を受けることができる。このような材料は、例えば、良好な結晶化度を有し得るが、望ましい粒子サイズ又は重合度を有さないことがある。

【０１９９】

ステップ（ｃ）はさらに、１つ若しくは複数の酵素又は１つ若しくは複数の酸によるセルロースに富んだ固体の処理を含み得る。酸が用いられる場合、酸は、二酸化硫黄、亜硫酸、リグノスルホン酸、酢酸、ギ酸、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。ヘミセルロースに関連する酸、例えば、酢酸又はウロン酸は、単独で又は他の酸と共に使用され得る。また、ステップ（ｃ）は、熱によるセルロースに富んだ固体の処理も含み得る。いくつかの実施形態において、ステップ（ｃ）は、酵素又は酸を全く使用しない。

【０２００】

ステップ（ｃ）において、酸が使用される場合、酸は、例えば、硫酸、硝酸、又はリン酸などの強酸であり得る。より弱い酸は、より激しい温度及び／又は時間において使用され得る。酸の代わりに、或いは潜在的に、酸加水分解の前又は後に順次的な構成で、セルロース（すなわち、セルラーゼ）及び恐らくヘミセルロース（すなわち、ヘミセルラーゼ活性を有する）を加水分解する酵素がステップ（ｃ）において使用されてもよい。

【０２０１】

いくつかの実施形態において、方法は、セルロースに富んだ固体を酵素的に処理して、非晶質セルロースを加水分解することを含む。他の実施形態において、或いは酵素処理の前又は後に順次的に、方法は、セルロースに富んだ固体を酸処理して非晶質セルロースを加水分解することを含み得る。

【０２０２】
いくつかの実施形態において、方法はさらに、ナノ結晶性セルロースを酵素的に処理することを含む。他の実施形態において、或いは酵素処理の前又は後に順次的に、方法はさらに、ナノ結晶性セルロースを酸処理することを含む。
【０２０３】
所望により、酵素処理は、機械的処理の前に、又は恐らく機械的処理と同時に使用され得る。しかしながら、好ましい実施形態では、非晶質セルロースを加水分解するため、又はナノ繊維の単離の前に繊維壁の構造を弱めるために、酵素処理は必要ではない。
【０２０４】
機械的処理の後、ナノセルロースが回収され得る。セルロースナノフィブリル及び／又はナノ結晶の分離は、ナノフィブリルの完全性を保存しながら細胞壁の超微細構造を分解することができる装置を用いて達成され得る。例えば、ホモジナイザーが使用され得る。いくつかの実施形態において、幅が１～１００ｎｍの範囲の成分フィブリルを有するセルロース凝集フィブリルが回収され、ここで、フィブリルは、互いに完全には分離されていない。
【０２０５】
方法はさらに、ステップ（ｃ）の前に、及び／又はステップ（ｃ）の一部として、セルロースに富んだ固体を漂白することを含み得る。代替的又は付加的に、方法はさらに、ステップ（ｃ）の間に、及び／又はステップ（ｃ）の後に、ナノセルロース材料を漂白することを含み得る。酵素漂白を含む任意の既知の漂白技術又はシーケンスが使用され得る。
【０２０６】
任意選択的に、方法はさらに、ステップ（ｂ）及び／又はステップ（ｃ）において非晶質セルロースをグルコースに加水分解し、グルコースを回収し、グルコースを発酵産物に発酵させることを含む。任意選択的に、方法はさらに、ヘミセルロース由来のヘミセルロース糖を回収し、発酵させ、又はさらに処理することを含む。任意選択的に、方法はさらに、リグニンを回収し、燃焼させ、又はさらに処理することを含む。
【０２０７】
ナノセルロース材料はナノフィブリル化セルロースを含んでいてもよいし、又は本質的にナノフィブリル化セルロースからなっていてもよい。ナノセルロース材料はナノ結晶性セルロースを含んでいてもよいし、又は本質的にナノ結晶性セルロースからなっていてもよい。いくつかの実施形態において、ナノセルロース材料はナノフィブリル化セルロース及びナノ結晶性セルロースを含んでいてもよいし、又は本質的にナノフィブリル化セルロース及びナノ結晶性セルロースからなっていてもよい。
【０２０８】
いくつかの実施形態において、セルロースに富んだ固体（すなわち、ナノセルロース前駆体材料）の結晶化度は、少なくとも６０％、６１％、６２％、６３％、６４％、６５％、６６％、６７％、６８％、６９％、７０％、７１％、７２％、７３％、７４％、７５％、７６％、７７％、７８％、７９％、８０％、８１％、８２％、８３％、８４％、８５％、８６％又はそれ以上である。これら又は他の実施形態において、ナノセルロース材料の結晶化度は、少なくとも６０％、６１％、６２％、６３％、６４％、６５％、６６％、６７％、６８％、６９％、７０％、７１％、７２％、７３％、７４％、７５％、７６％、７７％、７８％、７９％、８０％、８１％、８２％、８３％、８４％、８５％、８６％又はそれ以上である。結晶化度は、任意の既知の技術を用いて測定され得る。例えば、Ｘ線回折及び固体^{13}Ｃ核磁気共鳴が利用され得る。
【０２０９】
いくつかの実施形態において、ナノセルロース材料は、約１００～約３０００、例えば、約１２５、１５０、１７５、２００、２２５、２５０、３００、４００、５００、６００、７００、８００、９００、１０００、１１００、１２００、１３００、１４００、１５００、２０００、２５００、又は２６００の平均重合度を特徴とする。例えば、ナノセルロース材料は、約３００～約７００、又は約１５０～約２５０の平均重合度を特徴とし

得る。ナノセルロース材料は、ナノ結晶の形態である場合、１００未満、例えば、約７５、５０、２５、又は１０未満の重合度を有し得る。材料の一部は、３０００、４０００、又は５０００を超える重合度を有し得る。

【０２１０】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース材料は、単一のピークを有する重合度分布を特徴とする。他の実施形態では、ナノセルロース材料は、２つのピーク、例えば、１５０～２５０の範囲の中心にある１つのピークと、３００～７００の範囲の中心にある別のピークとを有する重合度分布を特徴とする。

【０２１１】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース材料は、約１０～約１０００、例えば、約１５、２０、２５、３５、５０、７５、１００、１５０、２００、２５０、３００、４００、又は５００の、粒子の平均長さ対幅アスペクト比を特徴とする。ナノフィブリルは、一般に、ナノ結晶よりも高いアスペクト比と関連している。ナノ結晶は、例えば、約１００ｎｍ～５００ｎｍの長さ範囲、及び約４ｎｍの直径を有することができ、これは、２５～１２５のアスペクト比になる。ナノフィブリルは、約２０００ｎｍの長さ、及び５～５０ｎｍの直径範囲を有することができ、これは、４０～４００のアスペクト比になる。いくつかの実施形態において、アスペクト比は、５０未満、４５未満、４０未満、３５未満、３０未満、２５未満、２０未満、１５未満、又は１０未満である。

【０２１２】

いくつかの実施形態において、ナノセルロースは、０．０５ｗｔ％未満の硫黄、例えば、約０．０２ｗｔ％以下の硫黄を含有し、検出不能な硫黄も含まれる。いくつかの実施形態において、ナノセルロース粒子の表面に結合した硫酸ハーフエステル基はナノセルロースの熱安定性を低減し得るので、ナノセルロースは、これらの基を含有しない。

【０２１３】

任意選択的に、ナノセルロース自体は１つ又は複数の表面官能基によって官能基化されて、ナノセルロース誘導体を生じる。このような官能基化は、例えば、マトリックスポリマーとの適合性を改善するため、又はナノセルロースに特別な特性を付与するために実行され得る。ナノセルロースは、大きい表面積及び高濃度の表面ヒドロキシル基を有するので、標的化表面修飾は、実質的に任意の所望の表面官能性を導入することができる。

【０２１４】

例えば、ナノセルロース誘導体は、ナノセルロースエステル、ナノセルロースエーテル、ナノセルロースエーテルエステル、アルキル化ナノセルロース化合物、架橋ナノセルロース化合物、酸官能基化ナノセルロース化合物、塩基官能基化ナノセルロース化合物、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。種々のタイプのナノセルロースの官能基化又は誘導体化、例えば、ポリマーを用いる官能基化、化学的表面修飾、ナノ粒子（すなわち、ナノセルロースに加えて、他のナノ粒子）を用いる官能基化、無機物若しくは界面活性剤による修飾、又は生化学的修飾が使用され得る。

【０２１５】

いくつかの実施形態では、ナノセルロースは、例えば、ポリマー押出、射出成形、圧縮成形、カレンダー加工などにおいて、溶融相を形成しながらポリマー又はポリマーの組合せと組み合わされる。例えば、ナノセルロースは、ナノセルロース分散濃縮物の一部として、及び／又はナノセルロース分散マスターバッチの一部として溶融相に導入され得る。

【０２１６】

１つ又は複数の添加剤をプロセスの間に導入することができ、ここで、添加剤は、相溶化剤、可塑剤、酸化防止剤、着色剤、難燃剤、造核剤、粘度調整剤、密度調整剤、及びこれらの組合せからなる群から選択され得る。例示的な添加剤としては、クレイ、ナノクレイ、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ、カオリン、ニッケル、ガラス繊維、炭素、セルロース繊維、アラミド繊維、ポリイミド繊維、ジュート繊維、ポリエチレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリアミド繊維、及びこれらの組合せが挙げられるが、決してこれらに限定されない。いくつかの実施形態では、炭素繊維

、カーボンナノチューブ、グラフェン、リグニン由来炭素、又はリグニンなどの炭素質添加剤が使用される。

【０２１７】

マトリックスポリマーは、既に述べたように広範囲で選択され得る。ポリマー又はポリマーの組合せは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、スチレン系ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリアクリレート、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、熱可塑性樹脂エラストマー、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）、合成ゴム、天然ゴム、又はこれらの組合せ若しくはコポリマーを含み得る。

【０２１８】

いくつかの実施形態において、ポリマー又はポリマーの組合せは、ポリ乳酸を含む。いくつかの実施形態において、ポリマー又はポリマーの組合せは、ポリヒドロキシアルカノエートを含む。いくつかの実施形態において、ポリマー又はポリマーの組合せは、脂肪族－芳香族コポリエステルを含む。種々の実施形態において、ポリマー又はポリマーの組合せは、ポリ乳酸、脂肪族－芳香族コポリエステル、ポリ（ブチレンアジペートco－テレフタレート）、ポリ（ブチレンアジペート）、又はポリ（ブチレンスクシネート）を含む。いくつかの実施形態において、ポリマー又はポリマーの組合せは、ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む。

【０２１９】

いくつかの実施形態において、ポリマー又はポリマーの組合せは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、スチレン系ゴム、天然ゴム、合成ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリアクリレート、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、熱可塑性樹脂エラストマー、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）、合成ゴム、天然ゴム、又はこれらの組合せ若しくはコポリマーを含む。いくつかのポリマーブレンドは、ポリ乳酸、ポリヒドロキシアルカノエート、脂肪族－芳香族コポリエステル、ポリ乳酸及び脂肪族－芳香族コポリエステルの両方、ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む。

【０２２０】

複合体製品中に含まれ得るポリマーは、例えば、疎水性、部分的に疎水性、又は親油性であり得る。親水性ポリマーは、適切なコーティング又は成分の組合せ（例えば、ポリマーの相互貫入ネットワーク）を用いて、少なくとも部分的に疎水性になるように修飾され得る。

【０２２１】

いくつかの実施形態において、ポリマーは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、スチレン系ゴム、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ（アミド－エナミン）、ポリ酸無水物、ポリアクリレート、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリ（アルケンジカルボキシレート）、シリコーン、及びこれらの組合せ又はコポリマー（例えば、脂肪族－芳香族コポリエステル）から選択される。

【０２２２】

種々の実施形態において、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（エチレン－co－アクリル酸）、ポリ（乳酸）（又はポリ乳酸）、ポリ（グリコール酸）（又はポリグリコリド）、ポリ（ヒドロキシブチレート）、ポリ（ブチレンアジペート－co－テレフタレート）、ポリ（ブチレンスクシネート）、ポリ（ヒドロキシブチレート－co－ヒドロキシバレレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリ（ブチルアクリレート）、ポリ（ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート－co－エチルアクリレート－co－メタクリル酸）、ポリ（エチルアクリレート）、ポリ（２－エチルヘキシルアクリレート）、ポリ（メチルアクリレート）、ポリアクリロニトリル、ポリ（アクリロニトリル－co－メチルアクリレート）、ポリ（スチレン－co－無水マレイン酸）、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（アルキルメタクリレート）、ポリビニルシクロヘキサン、ポリ（ビ

スフェノールＡカーボネート）、ポリ（炭酸プロピレン）、ポリ（１，４－ブチレンアジペート）、ポリ（１，４－ブチレンスクシネート）、ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンスクシネート）、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（プロピレングリコール）、ポリ（テトラヒドロフラン）、ポリ（エチルビニルエーテル）、ポリジメチルシロキサン、ナイロン（脂肪族ポリアミド）、及びこれらの組合せ又はコポリマーからなる群から選択される。また炭素質ポリマーが複合体に組み込まれてもよい。炭素質ポリマーの例としては、ポリアセナフチレン、黒鉛、グラフェン、炭素繊維、及びリグニンが挙げられる。

【０２２３】

ポリマー又はコポリマーは、アクリル、アミド、炭素、カーボネート、ジエン、エステル、エーテル、フルオロカーボン、イミド、オレフィン、有機酸（例えば、乳酸、グリコール酸、コハク酸、ヒドロキシプロピオン酸など）、スチレン、シロキサン、ビニルアセタール、塩化ビニル及びビニリデン、ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピリジン、ビニピロリドン（vinypyrrolidone）、並びにこれらの組合せからなる群から選択される１つ又は複数のモノマーを重合させることによって製造され得る。

【０２２４】

ポリマー複合体中のポリマーは、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー、又はこれらの組合せを含み得る。熱硬化性ポリマーには、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ尿素、ポリイソプレン（天然ゴム又は合成ゴムを含む）、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、ポリエポキシド、ポリイミド、ポリシアヌレート、ポリフラン、シリコーン、及びこれらの組合せ又はコポリマーが含まれるが、これらに限定されない。

【０２２５】

いくつかの実施形態において、ポリマーは特にエラストマーである。例示的なエラストマーとしては、天然ゴム（例えば、天然ラテックス未加硫ゴム）及び合成ゴムが挙げられる。天然ゴムは、主に、ポリ－シス－イソプレンである。合成ゴムは、種々の石油系モノマーから作製される。最も一般的な合成ゴムは、スチレン及び１，３－ブタジエンの共重合から得られるスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）である。他の合成ゴムは、イソプレン（２－メチル－１，３－ブタジエン、ポリイソプレンをもたらす）、クロロプレン（２－クロロ－１，３－ブタジエン）、及び架橋のためのわずかな割合のイソプレンを伴うイソブチレン（メチルプロペン）（ブチルゴムが作製される）から調製される。

【０２２６】

いくつかの実施形態において、マトリックスポリマーはバイオベースであり、生分解性であり、及び／又は堆肥化可能である。これら又は他の実施形態において、担体ポリマーはバイオベースであり、生分解性であり、及び／又は堆肥化可能である。いくつかの実施形態において、マトリックスポリマー又は担体ポリマーは、本明細書における参照によって本明細書に援用されるVroman and Tighzert, “Biodegradable Polymers,” Materials 2009, 2, 307-344に記載される任意のポリマーなどの生分解性ポリマーであるか、又はこれらを含む。本発明のいくつかの実施形態において、例えば、１３Ｃ分析により測定可能であるように、ナノセルロース－ポリマー複合体製品は、少なくとも５０％、６０％、７０％、８０％、９０％、９５％、又は１００％の再生可能炭素含量を有する。

【０２２７】

いくつかの方法はさらに、周知のポリマー加工技術を用いて溶融相から硬化又は完成ポリマー複合体を形成することを含む。ナノセルロース－ポリマー複合体製品から種々の工業製品及び消費者製品が製造され得る。これらには、ポリマーを含有する任意の既知の製品、及び新しい製品（例えば、工学複合体）が含まれる。フィルム、コーティング、パッケージング、器具、繊維、布地、衣料、耐久消費財、不織布などを含む、多くのタイプの製品が可能である。

【０２２８】

最終複合体製品は、例えば、ペレット、押出成形部品、射出成形部品、ブロー成形部品、紡糸繊維、層状シート、フィルム、フォーム、容器、バッグ、工学部品、３Ｄ印刷基材

、３Ｄ印刷部品、又はこれらの組合せの形態であり得る。
【０２２９】
ナノセルロース－ポリマー複合体製品は３Ｄ印刷され得る。３次元（３Ｄ）印刷又は付加製造は、特殊なプリンターを用いて物体がその３次元形態で作成されるプロセスである。プリンターは、３Ｄモデリングプログラムの補助によりコンピュータで作成された設計ファイルから指示を受け取る。印刷される物体のファイル又はデジタル青写真は次に２次元（２Ｄ）表示にスライスされ、プリンターに送信される。ファイルに含有される情報に従って材料の層が造形される；完全な物体が印刷されるまで、層は付加され続ける。３Ｄ印刷のプロセスは、２Ｄ印刷と比較して、はるかに多くの時間を必要とし、かなりの設備投資を伴うが、原則としてあらゆる幾何構造を印刷する能力などの幅広い利点を提供する。３Ｄ印刷のいくつかの実施形態では、マスターバッチ及びマトリックスポリマーが３Ｄプリンターに添加される。いくつかの実施形態では、ナノセルロース分散濃縮物及びマトリックスポリマーが３Ｄプリンターに直接添加される。いくつかの実施形態では、ナノセルロース－ポリマー複合体が作製されてから、選択された幾何学的物体を作製するために３Ｄプリンターに導入される。３Ｄ印刷は、担体ポリマー及びナノセルロース分散濃縮物を３Ｄプリンターに供給することにより、独特なマスターバッチペレット幾何構造を製造するためにも使用され得ることに留意されたい。これは、マーケティングのために望ましいことがある。
【０２３０】
本明細書で提供されるいくつかの複合体製品において、ナノセルロースが分散された製品は、ポリマー単独と比べて、又は分散／乾燥剤を含まない以外は同一である複合体と比べて、より高い引張弾性率を有する。
【０２３１】
本明細書で提供されるいくつかの複合体製品において、ナノセルロースが分散された製品は、ポリマー単独と比べて、又は分散／乾燥剤を含まない以外は同一である複合体と比べて、より高い引張弾性率を有する。
【０２３２】
本明細書で提供されるいくつかの複合体製品において、ナノセルロースが分散された製品は、ポリマー単独と比べて、又は分散／乾燥剤を含まない以外は同一である複合体と比べて、より高い圧縮弾性率を有する。
【０２３３】
本明細書で提供されるいくつかの複合体製品において、ナノセルロースが分散された製品は、ポリマー単独と比べて、又は分散／乾燥剤を含まない以外は同一である複合体と比べて、より高い靭性を有する。
【０２３４】
本明細書で提供されるいくつかの複合体製品において、ナノセルロースが分散された製品は、ポリマー単独と比べて、又は分散／乾燥剤を含まない以外は同一である複合体と比べて、より良好な水分バリア及び／又は酸素バリア特性を有する。
【０２３５】
ナノセルロース粒子の固有の特性に起因して、そして分散／乾燥剤の結果としてそれらのナノセルロース粒子が複合体中で十分に分散されているので、複合体製品の引張弾性率、圧縮弾性率、靭性、及び他の特性が改善される。
【０２３６】
最終複合体中、又はナノセルロース分散濃縮物若しくはマスターバッチ中のナノセルロースの分散度は、測定又は定性的に評価され得る。分散度は、凝集度に反比例する。完全な均一分散が存在する場合、粒子凝集は存在しない。本発明は、全ての単一のナノ粒子が全ての他のナノ粒子から単離されているような完全な分散を必要としない。
【０２３７】
ナノセルロース分散は、例えば、走査電子顕微鏡法、透過電子顕微鏡法、干渉顕微鏡法、共焦点レーザー走査顕微鏡法、光学顕微鏡法、小角Ｘ線散乱、原子間力顕微鏡法、動的

光散乱、ナノトモグラフィー、又は熱重量分析などの技術を用いて測定又は定性的に評価され得る。図１～８（それぞれ、実施例１～８を参照）は、良好な分散（凝集なし）を明らかにする光学顕微鏡写真であり、不十分な分散（著しい粒子凝集）を示す光学顕微鏡写真である図１１とは対照的である。

【０２３８】

ナノセルロース分散は、既知のナノセルロース分散を有する検証されたポリマーが関連特性について試験される較正技術を用いて測定又は定性的に評価することもできる。次に、同じ特性について試験サンプルが測定され、これは、所定のグラフ、等式、又はルックアップテーブルを用いてナノセルロース分散度と相関される。

【０２３９】

最終複合体製品において、分散／乾燥剤は、ナノセルロースと同じ相中、マトリックス材料と同じ相中、及び／又は別個の相中に存在し得る（或いは、上記で説明したようにもはや存在しない）。分散／乾燥剤は、ナノセルロース粒子とマトリックス材料との間に配置されてもよい。いくつかの実施形態では、分散／乾燥剤は、ナノセルロース粒子を包囲する。担体材料は、ナノセルロースと同じ相中、マトリックス材料と同じ相中、及び／又は別個の相中に存在し得る（或いは、存在しない）。

【０２４０】

いくつかの実施形態において、方法は、ナノセルロース含有複合体製品、又はその誘導体を含む構造物体を形成することを含む。

【０２４１】

いくつかの実施形態において、方法は、ナノセルロース含有複合体製品、又はその誘導体を含むフォーム又はエアロゲルを形成することを含む。

【０２４２】

いくつかの実施形態において、方法は、ナノセルロース含有複合体製品、又はその誘導体を、１つ又は複数の他の炭素材料と組み合わせて、ナノセルロース、炭素、及びマトリックス材料を含有する複合体を形成することを含む。

【０２４３】

いくつかの実施形態において、方法は、ナノセルロース含有複合体製品、又はその誘導体を含むフィルムを形成することを含む。特定の実施形態では、フィルムは光学的に透明及びフレキシブルである。

【０２４４】

いくつかの実施形態において、方法は、ナノセルロース含有複合体製品、又はその誘導体を含むコーティング又はコーティング前駆体を形成することを含む。

【０２４５】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース含有複合体製品は、触媒、触媒基材、又は共触媒として構成される。いくつかの実施形態において、ナノセルロース含有複合体製品は、電気化学的に電流又は電圧を伝達又は貯蓄するように構成される。

【０２４６】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース含有複合体製品は、フィルタ、膜、又は他の分離装置に組み込まれる。

【０２４７】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース含有複合体製品は、添加剤としてコーティング、ペンキ、又は接着剤に組み込まれる。いくつかの実施形態において、ナノセルロース含有複合体製品は、セメント添加剤である。

【０２４８】

ナノセルロース含有複合体製品は、開示される組成物のいずれかを含み得る。多数の複合体製品が可能である。例えば、複合体製品は、構造物体、フォーム、エアロゲル、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧キャリア、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング又はコーティング添加剤、ペンキ又はペンキ添加剤、接着剤又は接着剤添加剤、インク又はインク添加剤、セメント添加剤、紙コーティン

グ又は紙添加剤、増粘剤、レオロジー調整剤、掘削流体用添加剤、及びこれらの組合せ又は誘導体からなる群から選択され得る。

【０２４９】

本明細書で提供されるナノセルロース含有複合体製品は、食品パッケージング及び印刷用紙における用途のために、高い酸素バリア及び木材繊維への親和性を有することが予想されるので、コーティング材料として適している。代替的又は付加的に、例えば、バリア特性を改善するため、又は核形成を改善するために、ナノセルロース含有複合体製品を製品に組み込むことができる。

【０２５０】

本明細書で提供されるナノセルロース含有複合体製品は、ペンキの耐久性を改善するための添加剤として適しており、ペンキ及びワニスを紫外線放射により生じる摩耗から保護する。

【０２５１】

本明細書で提供されるナノセルロース含有複合体製品は、食品及び化粧品製品における増粘剤として適している。ナノセルロースは、チキソトロピー性、生分解性、寸法安定性の増粘剤（温度及び塩の付加に対して安定である）として使用することができる。本明細書で提供されるナノセルロース－ポリマー複合体製品は、エマルション及び粒子安定化フォームのためのピッカリング安定剤として適している。ナノセルロースの大きい表面積は、その生分解性と組み合わされて、非常に多孔質で機械的に安定したエアロゲルのためにナノセルロースを魅力的な材料にする。

【０２５２】

他の実施形態において、ナノセルロース分散マスターバッチは、構造物体、フォーム、エアロゲル、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧キャリア、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング添加剤、ペンキ添加剤、接着剤添加剤、セメント添加剤、紙コーティング、増粘剤、レオロジー調整剤、掘削流体用添加剤、及びこれらの組合せ又は誘導体として使用されるか、或いはこれらに組み込まれる。

【０２５３】

他の実施形態において、ナノセルロース分散濃縮物は、構造物体、フォーム、エアロゲル、炭素複合体、フィルム、コーティング、コーティング前駆体、電流又は電圧キャリア、フィルタ、膜、触媒、触媒基材、コーティング添加剤、ペンキ添加剤、接着剤添加剤、セメント添加剤、紙コーティング、増粘剤、レオロジー調整剤、掘削流体用添加剤、及びこれらの組合せ又は誘導体に組み込まれる。本発明に適した他の用途には、高強度紡糸繊維及びテキスタイル、先進複合材料、バリアフィルム、ペンキ、ラッカー、接着剤、切替可能な光学素子、医薬品、薬物送達系、骨置換、歯の修復、紙、パッケージング、建築製品、食品及び化粧品用の添加剤、並びにヒドロゲルが含まれる。

【０２５４】

航空宇宙及び輸送用複合体は、開示されるナノセルロース分散濃縮物又はマスターバッチから利益を得ることができる。自動車用用途には、ポリプロピレン、ポリアミド（例えば、ナイロン）、又はポリエステル（例えば、ＰＢＴ）を含むナノセルロース複合体が含まれる。

【０２５５】

本明細書で提供されるナノセルロース分散濃縮物又はマスターバッチは、再生可能及び生分解性の複合体のための強度増強添加剤として適している。分散／乾燥剤は、パッケージング、建設材料、器具、及び再生可能な繊維における用途のために、破壊靭性の改善及びクラック形成の防止のための２つの有機相間のバインダーとして機能し得る。

【０２５６】

本明細書で提供されるナノセルロース分散濃縮物又はマスターバッチは、フレキシブルディスプレー、フレキシブル回路、印刷可能な電子機器、及びフレキシブルソーラーパネルにおける用途のために、透明且つ寸法安定性の強度増強添加剤として適している。

【０２５７】

本明細書で提供されるナノセルロース分散濃縮物又はマスターバッチは、クラック低減並びに靭性及び強度の増大を可能にする複合体及びセメント添加剤に適している。発泡多孔性ナノセルロース－コンクリートハイブリッド材料は、クラック低減及び強度が増大された軽量構造を可能にする。

【０２５８】

ナノセルロースによる強度増強は、水分及び酸素バリア特性が増強された、高強度、かさ高、高充填剤含量の紙及び板材における用途のために、結合領域及び結合強度の両方を増大させる。パルプ及び紙産業は、特に、本明細書で提供されるナノセルロース分散濃縮物又はマスターバッチから利益を得ることができる。

【０２５９】

いくつかの実施形態において、ナノセルロース分散濃縮物は、増粘剤又はレオロジー調整剤として組み込まれる。例えば、ナノセルロース分散濃縮物は、油回収流体及び／又はガス回収流体など（限定されない）の掘削又は破砕流体における添加剤であり得る。

【０２６０】

ナノセルロース分散濃縮物は、一般に、ナノセルロース分散濃縮物の組込みから利益を得ることができる任意の系において有用であり得る。本明細書で議論されるように、系には、ポリマー、オリゴマー、紙、板紙、繊維及び木材複合体、エマルション、ヒドロゲル、炭素、有機固体、無機固体、油、有機液体、無機液体、セメント系材料（例えば、コンクリート又はセメント）、ミネラル、セラミック、金属、金属合金、ガラス、又はこれらの組合せが含まれるが、決してこれらに限定されない。非ポリマーマトリックス材料は、例えば、接着剤マトリックス、電池電極マトリックス、バイオインクマトリックス、又は電子インクマトリックスであり得る。

【実施例】

【０２６１】

実施例

実施例１：ナノセルロース分散濃縮物及びナノセルロース－ポリプロピレン複合体の調製

リグニン被覆ナノフィブリルは、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ソフトウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノフィブリルを生成することから得られる。リグニン被覆ナノフィブリルは、約３ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液中に存在する。水性懸濁液は、ナノセルロースゲルと呼ばれることもある。

【０２６２】

分散／乾燥剤は、リグニン被覆ナノフィブリル及び選択されたマトリックスポリマー（ポリプロピレン）に基づいて、エチレン及び無水マレイン酸のコポリマーであるように選択される。特定の分散／乾燥剤は、Honeywell A-C（登録商標）573Aワックス（Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, New Jersey, USA）であり、これは、粉末形態のエチレン無水マレイン酸コポリマーである。Honeywell A-C（登録商標）573Aワックスは、無水マレイン酸及びプロピレン又はエチレンの低分子量コポリマーである。無水マレイン酸による非極性プロピレン又はエチレンの官能基化により、非極性及び極性の両方の特徴を有するコポリマーが提供される。Honeywellによると、無水マレイン酸は、ポリマー分解を伴わずに極性を提供する。

【０２６３】

出発ナノセルロース分散濃縮物は、機械的攪拌下で２，９１７グラムのリグニン被覆ナノフィブリルの水性懸濁液を８８グラムの上記の分散／乾燥剤と組み合わせて、出発スラリーをもたらすことによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約９４ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥さ

れる。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ワックス相は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果たす。

【０２６４】

出発ナノセルロース分散スラリーから水が本質的に全て除去された時点で、約５０ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約５０ｗｔ％の分散／乾燥剤を含有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０２６５】

上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次に、Bel-Artマイクロミルにおいて粉末に粉砕される。得られた粉末は次に、以下のように、ポリプロピレン中に分散される。４重量部のナノセルロース分散濃縮物（２部のナノセルロース及び２部の分散／乾燥剤を意味する）及び９６重量部のポリプロピレンランダムコポリマー（ExxonMobil, Houston, Texas, USA）が組み合わされ、Brabenderトルクレオメーターにおいて混合される。レオメーターは、４０ＲＰＭの速度及び１５０℃の温度で１１分間動作される。得られたナノセルロース－ポリマー複合体は図１の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）で示され、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）が示される。

【０２６６】

実施例２：ナノセルロース分散濃縮物及びナノセルロース－ポリプロピレン複合体の調製

リグニン被覆ナノフィブリルは、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ソフトウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノフィブリルを生成することから得られる。リグニン被覆ナノフィブリルは、約３ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液（ゲル）中に存在する。

【０２６７】

分散／乾燥剤は、リグニン被覆ナノフィブリル及び選択されたマトリックスポリマー（ポリプロピレン）に基づいて、エチレン及びアクリル酸のコポリマーであるように選択される。特定の分散／乾燥剤は、Honeywell AClyn（登録商標）295Aワックス（Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, New Jersey, USA）であり、これは、亜鉛により９８％中和された（腐食保護）粉末形態のエチレンアクリル酸コポリマーの亜鉛アイオノマーである。

【０２６８】

出発ナノセルロース分散スラリーは、機械的攪拌下で２，９１７グラムのリグニン被覆ナノフィブリルの水性懸濁液を８８グラムの上記の分散／乾燥剤と組み合わせることによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約９４ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥される。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び

乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ワックス相は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果たす。

【０２６９】

出発ナノセルロース分散スラリーから水が本質的に全て除去された時点で、約５０ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約５０ｗｔ％の分散／乾燥剤を含有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０２７０】

上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次に、Bel-Artマイクロミルにおいて粉末に粉砕される。得られた粉末は次に、以下のように、ポリプロピレン中に分散される。４重量部のナノセルロース分散濃縮物及び９６重量部のポリプロピレンランダムコポリマー（ExxonMobil, Houston, Texas, USA）が組み合わされ、Brabenderトルクレオメーターにおいて混合される。レオメーターは、４０ＲＰＭの速度及び１５０℃の温度で１１分間動作される。得られたナノセルロース－ポリマー複合体は図２の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）で示され、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）が示される。

【０２７１】

実施例３：ナノセルロース分散濃縮物及びナノセルロース－ポリプロピレン複合体の調製

リグニン被覆ナノフィブリルは、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ソフトウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノフィブリルを生成することから得られる。リグニン被覆ナノフィブリルは、約３ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液（ゲル）中に存在する。

【０２７２】

分散／乾燥剤は、リグニン被覆ナノフィブリル及び選択されたマトリックスポリマー（ポリプロピレン）に基づいて、エチレン及びアクリル酸のコポリマーであるように選択される。特定の分散／乾燥剤は、Honeywell AClyn（登録商標）201Aワックス（Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, New Jersey, USA）であり、これは、カルシウムにより４７％中和された粉末形態のエチレンアクリル酸コポリマーのカルシウムアイオノマーである。

【０２７３】

出発ナノセルロース分散スラリーは、機械的攪拌下で２，９１７グラムのリグニン被覆ナノフィブリルの水性懸濁液を８８グラムの上記の分散／乾燥剤と組み合わせることによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約９４ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥される。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ワックス相は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果

たす。

【０２７４】

出発ナノセルロース分散濃縮物から水が本質的に全て除去された時点で、約５０ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約５０ｗｔ％の分散／乾燥剤を含有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０２７５】

上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次に、Bel-Artマイクロミルにおいて粉末に粉砕される。得られた粉末は次に、以下のように、ポリプロピレン中に分散される。４重量部のナノセルロース分散濃縮物及び９６重量部のポリプロピレンランダムコポリマー（ExxonMobil, Houston, Texas, USA）が組み合わされ、Brabenderトルクレオメーターにおいて混合される。レオメーターは、４０ＲＰＭの速度及び１５０℃の温度で１１分間動作される。得られたナノセルロース－ポリマー複合体は図３の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）で示され、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）が示される。

【０２７６】

実施例４：ナノセルロース分散濃縮物及びナノセルロース－ポリプロピレン複合体の調製

リグニン被覆ナノフィブリルは、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ソフトウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノフィブリルを生成することから得られる。リグニン被覆ナノフィブリルは、約３ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液（ゲル）中に存在する。

【０２７７】

分散／乾燥剤は、リグニン被覆ナノフィブリル及び選択されたマトリックスポリマー（ポリプロピレン）に基づいて、エチレン及びアクリル酸のコポリマーであるように選択される。特定の分散／乾燥剤は、Honeywell A-C（登録商標）540Aワックス（Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, New Jersey, USA）であり、これは、粉末形態のエチレンアクリル酸コポリマーである。Honeywell A-C（登録商標）540Aワックスは５ｗｔ％のアクリル酸を含有する。

【０２７８】

出発ナノセルロース分散スラリーは、機械的攪拌下で２，９１７グラムのリグニン被覆ナノフィブリルの水性懸濁液を８８グラムの上記の分散／乾燥剤と組み合わせることによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約９４ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥される。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ワックス相は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果たす。

【０２７９】

出発ナノセルロース分散濃縮物から水が本質的に全て除去された時点で、約５０ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約５０ｗｔ％の分散／乾燥剤を含

有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０２８０】

上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次に、Bel-Artマイクロミルにおいて粉末に粉砕される。得られた粉末は次に、以下のように、ポリプロピレン中に分散される。４重量部のナノセルロース分散濃縮物及び９６重量部のポリプロピレンランダムコポリマー（ExxonMobil, Houston, Texas, USA）が組み合わされ、Brabenderトルクレオメーターにおいて混合される。レオメーターは、４０ＲＰＭの速度及び１５０℃の温度で１１分間動作される。得られたナノセルロース－ポリマー複合体は図４の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）で示され、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）が示される。

【０２８１】

実施例５：ナノセルロース分散濃縮物及びナノセルロース－ポリプロピレン複合体の調製

リグニン被覆ナノフィブリルは、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ソフトウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノフィブリルを生成することから得られる。リグニン被覆ナノフィブリルは、約３ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液（ゲル）中に存在する。

【０２８２】

分散／乾燥剤は、リグニン被覆ナノフィブリル及び選択されたマトリックスポリマー（ポリプロピレン）に基づいて、エチレン及びアクリル酸のコポリマーであるように選択される。特定の分散／乾燥剤は、Honeywell A-C（登録商標）580ワックス（Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, New Jersey, USA）であり、これは、ペレット形態のエチレンアクリル酸コポリマーである。Honeywell A-C（登録商標）580ワックスは１０ｗｔ％のアクリル酸を含有し、７５の酸価を有する。

【０２８３】

出発ナノセルロース分散スラリーは、機械的撹拌下で２，９１７グラムのリグニン被覆ナノフィブリルの水性懸濁液を８８グラムの上記の分散／乾燥剤と組み合わせることによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約９４ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥される。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ワックス相は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果たす。

【０２８４】

出発ナノセルロース分散濃縮物から水が本質的に全て除去された時点で、約５０ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約５０ｗｔ％の分散／乾燥剤を含有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０２８５】
上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次に、Bel-Artマイクロミルにおいて粉末に粉砕される。得られた粉末は次に、以下のように、ポリプロピレン中に分散される。４重量部のナノセルロース分散濃縮物及び９６重量部のポリプロピレンランダムコポリマー（ExxonMobil, Houston, Texas, USA）が組み合わされ、Brabenderトルクレオメーターにおいて混合される。レオメーターは、４０ＲＰＭの速度及び１５０℃の温度で１１分間動作される。得られたナノセルロース－ポリマー複合体は図５の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）で示され、ポリプロピレン中に均一に分散した２ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）が示される。

【０２８６】
実施例６：ナノセルロース分散濃縮物及びナノセルロース－ポリ乳酸複合体の調製
リグニン被覆ナノ結晶は、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ハードウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノ結晶を生成することから得られる。リグニン被覆ナノ結晶は、約６ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液（ゲル）中に存在する。

【０２８７】
分散／乾燥剤は、リグニン被覆ナノ結晶及び選択されたマトリックスポリマー（ポリ乳酸）に基づいて、エチレン及びアクリル酸のコポリマーであるように選択される。特定の分散／乾燥剤は、Honeywell A-C（登録商標）540Aワックス（Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, New Jersey, USA）であり、これは、粉末形態のエチレンアクリル酸コポリマーである。Honeywell A-C（登録商標）540Aワックスは、５ｗｔ％のアクリル酸を含有する。

【０２８８】
出発ナノセルロース分散スラリーは、機械的撹拌下で１，４５８グラムのリグニン被覆ナノ結晶の水性懸濁液を８８グラムの上記の分散／乾燥剤と組み合わせることによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約６ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）及び約８９ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥される。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ワックス相は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果たす。

【０２８９】
出発ナノセルロース分散濃縮物から水が本質的に全て除去された時点で、約５０ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）及び約５０ｗｔ％の分散／乾燥剤を含有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０２９０】
上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次に、Bel-Artマイクロミルにおいて粉末に粉砕される。得られた粉末は次に、以下のように、ポリ乳酸中に分散される。１重量部のナノセルロース分散濃縮物及び９９重量部のポリ乳酸（INGEO（登録商標）PLA 4043D、NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota, USA）が組み合わされ、Brabender

トルクレオメーターにおいて混合される。レオメーターは、４０ＲＰＭの速度及び１４０℃の温度で１１分間動作される。得られたナノセルロース－ポリマー複合体は図６の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）で示され、ポリ乳酸中に均一に分散した０．５ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）が示される。

【０２９１】

実施例７：ナノセルロース分散濃縮物及びナノセルロース－ポリ乳酸複合体の調製

リグニン被覆ナノ結晶は、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ハードウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノ結晶を生成することから得られる。リグニン被覆ナノ結晶は、約６ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液（ゲル）中に存在する。

【０２９２】

分散／乾燥剤は、リグニン被覆ナノフィブリル及び選択されたマトリックスポリマー（ポリ乳酸）に基づいて、エチレン及びアクリル酸のコポリマーであるように選択される。特定の分散／乾燥剤は、Honeywell A-C（登録商標）580ワックス（Honeywell Performance Materials and Technologies, Morris Plains, New Jersey, USA）であり、これは、ペレット形態のエチレンアクリル酸コポリマーである。Honeywell A-C（登録商標）580ワックスは１０ｗｔ％のアクリル酸を含有し、７５の酸価を有する。

【０２９３】

出発ナノセルロース分散スラリーは、機械的攪拌下で１，４５８グラムのリグニン被覆ナノ結晶の水性懸濁液を８８グラムの上記の分散／乾燥剤と組み合わせることによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約６ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）及び約８９ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥される。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ワックス相は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果たす。

【０２９４】

出発ナノセルロース分散濃縮物から水が本質的に全て除去された時点で、約５０ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）及び約５０ｗｔ％の分散／乾燥剤を含有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０２９５】

上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次に、Bel-Artマイクロミルにおいて粉末に粉砕される。得られた粉末は次に、以下のように、ポリ乳酸中に分散される。１重量部のナノセルロース分散濃縮物及び９９重量部のポリ乳酸（INGEO（登録商標）PLA 4043D、NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota, USA）が組み合わされ、Brabenderトルクレオメーターにおいて混合される。レオメーターは、４０ＲＰＭの速度及び１４０℃の温度で１１分間動作される。得られたナノセルロース－ポリマー複合体は図７の光学顕微鏡写真（倍率１００ｘ）で示され、ポリ乳酸中に均一に分散した０．５ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノ結晶）が示される。

【０２９６】

実施例８：非水化学系のためのナノセルロース分散濃縮物の調製

リグニン被覆ナノセルロースフィブリルは、酸触媒（二酸化硫黄）、リグニンの溶媒（エタノール）、及び水の存在下でリグノセルロース系バイオマス（ソフトウッドチップ）を分画して、セルロースに富んだ固体を生成した後、セルロースに富んだ固体を機械的処理して、リグニン被覆ナノ結晶を生成することから得られる。リグニン被覆ナノ結晶は、約３ｗｔ％の固体を含む水性懸濁液（ゲル）中に存在する。

【０２９７】

分散／乾燥剤は、ステアリン酸のアンモニウム塩であるアンモニアステアレートエマルションであるように選択される。ステアリン酸は$C_{17}H_{35}CO_2H$の化学式を有する１８炭素鎖の脂肪酸であり、ナノセルロース及びリグニンヒドロキシル基と反応することができる極性ヘッド基と、有機溶媒中の溶解性を付与する非極性鎖とを有する二官能性のために選択される。

【０２９８】

出発ナノセルロース分散スラリーは、３８８９グラムのリグニン被覆ナノフィブリルの水性懸濁液を、水性エマルション形態の５８グラムのアンモニアステアレート分散／乾燥剤と混合することによって生成される。出発ナノセルロース分散スラリーは、最初に、約３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約９６ｗｔ％の水を含有する。出発スラリーは、１００回転／分（ＲＰＭ）の混合ブレード速度及び１２０℃の温度で９０分間混合する、Haake Rheomix 3000ミキサーを備えたBrabender PL200 Plasti-Corderトルクレオメーターを用いて、熱及びせん断下でセミバッチプロセスにより乾燥される。水が蒸発してミキサーボウル内の体積が減少するにつれて、レオメーターに連続的にスラリーが添加される。スラリーが全て供給されるまで、そして材料から水分が全て蒸発するまでプロセスは約９０分間継続され、この時点で、ミキサーから乾燥濃縮物が取り出される。加工時間、及び乾燥中に除去することが必要な水の量は、例えば、遠心分離によりスラリーを予備濃縮することによって、大幅に低減することができる。加熱混合の間に、水はナノセルロースゲルから蒸発させられる。せん断混合において水が除去されると、ナノセルロースは、凝集及び自己結合が防止され、ステアリン酸（又はステアレート）は、ナノセルロース粒子間のスペーサーの役割を果たす。

【０２９９】

出発ナノセルロース分散濃縮物から水が本質的に全て除去された時点で、約６７ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）及び約３３ｗｔ％の分散／乾燥剤を含有するナノセルロース分散濃縮物が結果として得られる。全ての水を除去することが好ましいが、ナノセルロース分散濃縮物中にいくらかの残留水分が残ることも可能である。ナノセルロース分散濃縮物のために他のナノセルロース濃度が使用され得ることも認識されるであろう。

【０３００】

上記で得られたナノセルロース分散濃縮物は次にハンマーミルにおいて粉砕され、以下のように、一般的な可塑剤のフタル酸ジイソノニル（ＤＩＮＰ）中に分散される。約２重量部のナノセルロース分散濃縮物及び９８重量部のＤＩＮＰが、ボルテックスミキサーにおいて、周囲条件で４分間組み合わされる。得られた安定したチキソトロピー性のナノセルロース非水系分散は、図８の光学顕微鏡写真（倍率４００ｘ）で示され、ＤＩＮＰ中に均一に分散した約１．３ｗｔ％のナノセルロース（リグニン被覆ナノフィブリル）が示される。

【０３０１】

この詳細な説明において、本発明を理解及び実施することができる方法に関する、本発明の複数の実施形態及び非限定的な例が言及されている。本明細書中に明記される特徴及び利点の全てを提供するわけではない他の実施形態が、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく利用されてもよい。本発明は、本明細書に記載される方法及びシステムの日常的な実験及び最適化を包含する。このような修正及び変形は、特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲内に含まれると考えられる。

【０３０２】
本明細書で引用される全ての刊行物、特許、及び特許出願は、それぞれの刊行物、特許、又は特許出が本明細書中に具体的に且つ個々に記載されたかのように、参照によってその全体が本明細書中に援用される。
【０３０３】
上記の方法及びステップが特定の順序で起こる特定の事象を示す場合、当業者は、特定のステップの順序付けが修正されてもよく、且つこのような修正が本発明の変形に従うものであることを認識するであろう。さらに、ステップのいくつかは、可能である場合に、平行するプロセスと同時に実施され得るだけでなく、順次実施されてもよい。
【０３０４】
したがって、本発明の変形が存在し、それが本開示の趣旨内に含まれるか、又は特許請求の範囲において見出される本発明と同等である限りにおいて、本特許は、それらの変形も包含し得ることが意図される。本発明は、特許請求の範囲によってのみ限定されるものとする。

【図面】

【図１】

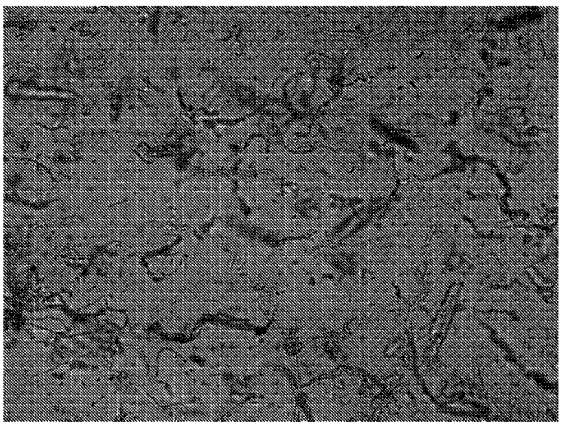


FIG. 1

【図２】

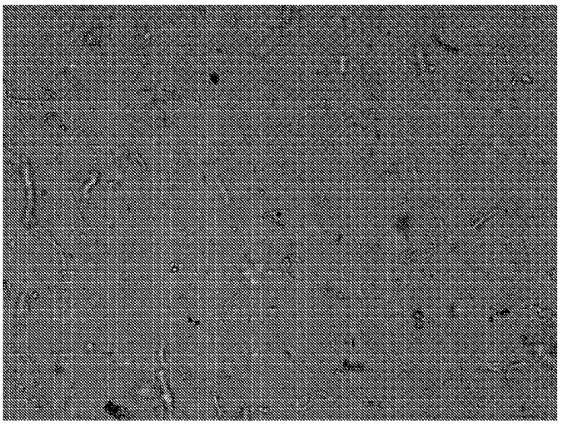


FIG. 2

【図３】

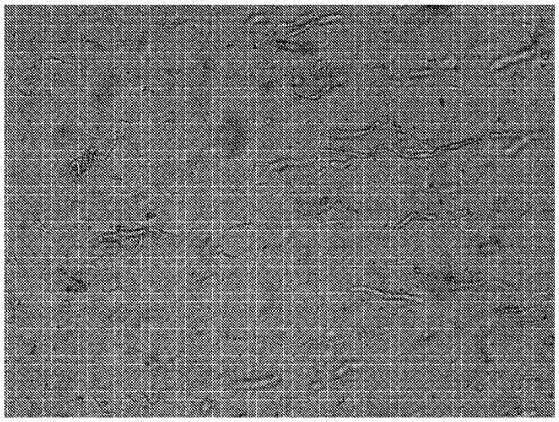


FIG. 3

【図４】

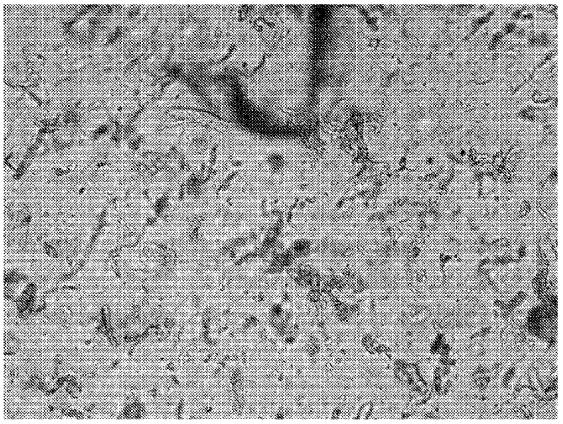


FIG. 4

【図５】

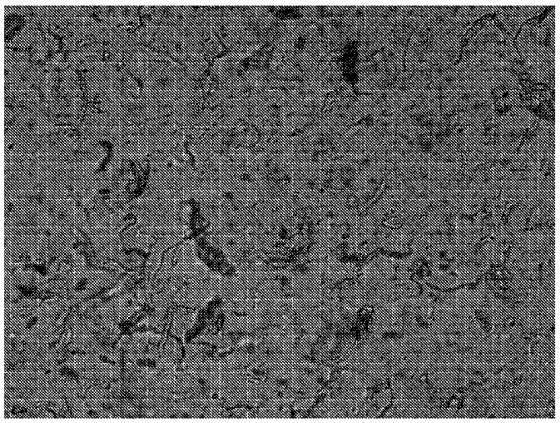


FIG. 5

【図６】

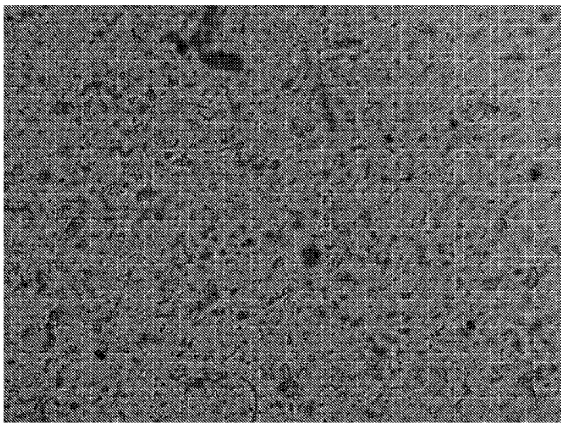


FIG. 6

【図７】

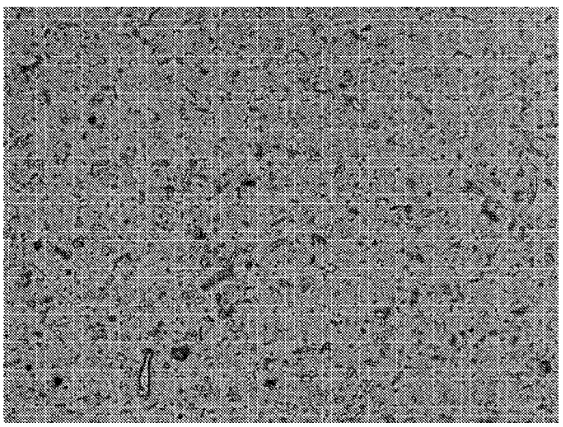


FIG. 7

【図８】

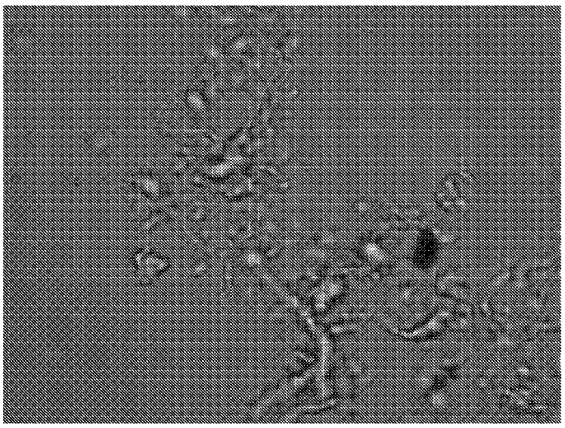


FIG. 8

【図９】

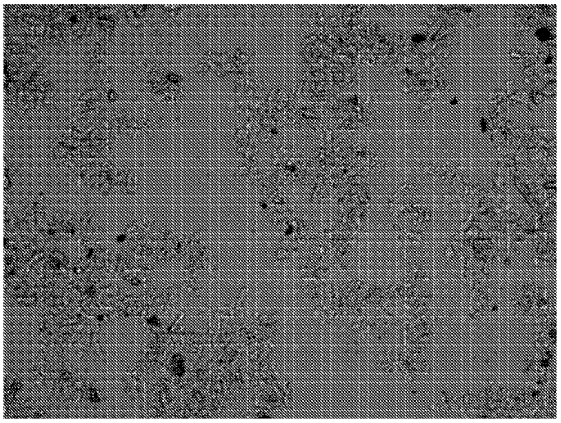


FIG. 9

【図１０】

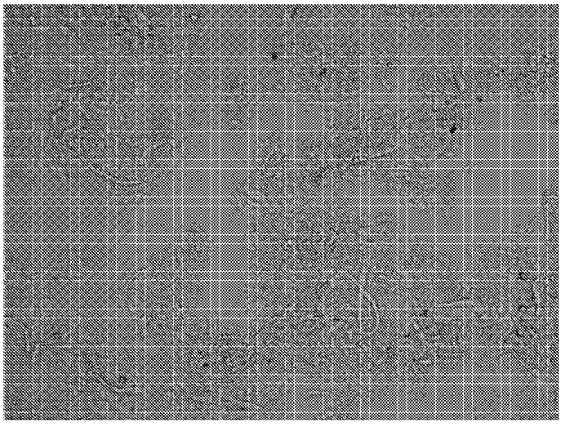


FIG. 10

【図１１】

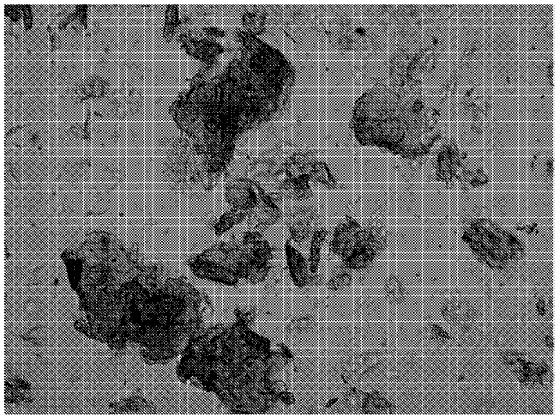
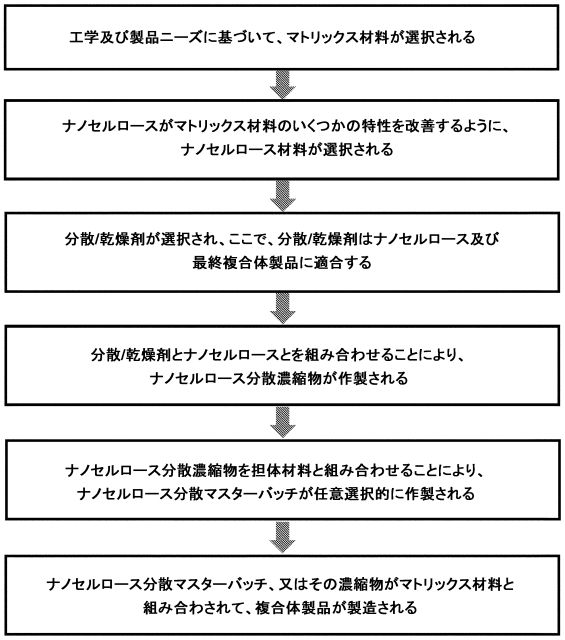


FIG. 11

【図１２】



フロントページの続き

(72)発明者　ネルソン，キンバリー
アメリカ合衆国，ジョージア州 ３０３１７，アトランタ，ローカスト ストリート エヌイー ２１３

審査官　松村 駿一

(56)参考文献　特開２０１９－１３１７９２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０９４５４０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１９－１７３２５３（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－０７０３３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　１／００
Ｃ０８Ｊ　３／２２
Ｃ０８Ｌ　２３／０８６９