

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7187601号

(P7187601)

(45)発行日 令和4年12月12日(2022.12.12)

(24)登録日 令和4年12月2日(2022.12.2)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 3/075(2006.01)

C 0 8 J 3/075

C E P

C 0 8 L 1/02 (2006.01)

C 0 8 L 1/02

C 0 8 K 3/013(2018.01)

C 0 8 K 3/013

C 0 8 B 15/00 (2006.01)

C 0 8 B 15/00

A 6 1 L 15/28 (2006.01)

A 6 1 L 15/28 1 0 0

請求項の数 14 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-64578(P2021-64578)

(22)出願日 令和3年4月6日(2021.4.6)

(62)分割の表示 特願2020-7293(P2020-7293)の分割

原出願日 平成22年3月30日(2010.3.30)

(65)公開番号 特開2021-119222(P2021-119222 A)

(43)公開日 令和3年8月12日(2021.8.12)

審査請求日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(31)優先権主張番号 09156703.2

(32)優先日 平成21年3月30日(2009.3.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(31)優先権主張番号 61/212,073

(32)優先日 平成21年4月6日(2009.4.6)

最終頁に続く

(73)特許権者 516341914

ファイバーリール テクノロジーズ リミ
テッドイギリス ピーエル 2 4 2 エスキュー
コーンウォール パー パー ムーア ロー
ド パー ムーア センター

(74)代理人 110001173

弁理士法人川口国際特許事務所

(72)発明者 パトリック・エイ・シー・ゲイン

スイス国、ツエー・ハー - 4 8 5 2 ・ロ
ートリスト、シュトウデンベーク・8

(72)発明者 ヨアヒム・シエルコツプ

スイス国、ツエー・ハー - 8 9 5 6 ・キ
ルバンゲン、プエヒビュールシュトラ
ーセ・3

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノフィブリルセルローズゲルを製造する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノフィブリルセルローズゲルを含む材料複合体、プラスチック、塗料、ゴム、コンクリート、セラミック、接着剤または食品を製造する方法であって、以下のステップ：

(a) セルローズ繊維を供給するステップであって、セルローズ繊維のすべてまたは一部は、セルローズ繊維を含む材料をリサイクルするステップ由来のものであり、およびセルローズ繊維が固形分 0 . 2 ~ 3 5 重量%を有する懸濁液の形態で提供されるものであり；

(b) 少なくとも 1 種の充填剤および/または顔料を供給するステップ；

(c) セルローズ繊維と少なくとも 1 種の充填剤および/または顔料とを配合するステップ；

(d) 少なくとも 1 種の充填剤および/または顔料の存在下で、ナノフィブリルセルローズゲルが形成されるまで、水性環境においてセルローズ繊維をフィブリル化するステップであって、フィブリル化が、超微細摩擦粉碎機内で実施され、繊維が少なくとも部分的に一次フィブリルに分解され、前記ゲルの形成が、せん断速度の依存関係における混合物の粘度のモニタリングによって確認されるものであって、せん断速度を段階的に増加させた後における混合物の粘度低下が、その後、前記せん断速度の範囲の少なくとも一部に亘りせん断速度を段階的に低下させた後における対応する粘度増加よりも高いものであるステップ、並びに

(e) ステップ (d) のナノフィブリルセルローズゲルを、材料複合体、プラスチック、塗料、ゴム、コンクリート、セラミック、接着剤または食品の製造に使用するステップ

を特徴とする、方法。

【請求項 2】

セルロース繊維が、リサイクルパルプ由来である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

セルロース繊維が、0.25 から 10 重量%の固形分を有する懸濁液の形態で供給されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

セルロース繊維が、0.5 から 5 重量%の固形分を有する懸濁液の形態で供給されることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

セルロース繊維が、1 から 4 重量%の固形分を有する懸濁液の形態で供給されることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

充填剤および/または顔料が、沈降炭酸カルシウム；天然重質炭酸カルシウム；ドロマイト；タルク；ベントナイト；クレー；マグネサイト；サテンホワイト；セピオライト；ハント石；珪藻土；およびシリケート；ならびにこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

充填材および/または顔料が、バテライト、カルサイトまたはアラゴナイト結晶構造を有する沈降炭酸カルシウム、大理石、石灰石、および白亜からなる群から選択される天然重質炭酸カルシウム、ならびにこれらの混合物の群から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

沈降炭酸カルシウムが、離散した、角柱形状、偏三角形形状または菱面体形状の沈降炭酸カルシウムであることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

充填剤および/または顔料の粒子が、0.01 から 15 μm のメジアン粒径を有することを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

充填剤および/または顔料が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸に基づくポリカルボン酸および/またはそれらの塩もしくはエステルホモポリマーまたはコポリマー；アルカリポリリン酸塩、ホスホン酸、クエン酸および酒石酸ならびにそれらの塩もしくはエステル；またはこれらの混合物からなる群から選択される分散剤を伴っていることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

充填剤および/または顔料、ならびに/または繊維が、前記フィブリル化ステップ (d) の前にまたは間に、全部または複数回に分けて添加されることを特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

乾燥重量基準で、繊維対充填剤および/または顔料の重量比が、1:33 から 10:1 であることを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

乾燥重量基準で、繊維対充填剤および/または顔料の重量比が、1:5 から 5:1 であることを特徴とする、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

乾燥重量基準で、繊維対充填剤および/または顔料の重量比が、1:1.5 から 1.5:1 であることを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、ナノフィブリルセルロースゲルを製造する方法およびこの方法によって得られるナノフィブリルセルロースゲルに関する。

【背景技術】

【0002】

セルロースは、緑色植物の一次細胞壁の構成成分であり、地球上で最も一般的な有機化合物である。それは、多くの用途および産業で非常に重要である。

【0003】

セルロースは、綿、亜麻、および他の植物繊維からできている紙およびボール紙ならびに繊維製品の主要な構成物質である。セルロースは、薄い透明なフィルムであるセロファンおよび20世紀の始めから繊維製品に使用されてきた重要な繊維であるレーヨンに変えることができる。セロファンおよびレーヨンは両方とも、「再生セルロース繊維」として知られている。

10

【0004】

セルロース繊維は、不活性な材料のろ床を作製するために、液体ろ過でも使用される。セルロースはさらに、親水性および高吸収性スポンジを製造するために使用される。

【0005】

工業用途のために、セルロースは、木材パルプおよび綿から主に得られる。それは、ボール紙および紙を製造するために主として用いられ、程度はより少ないが、それは、多種多様な派生的製品に変えられる。

【0006】

20

原料としてのセルロースパルプは、木材、または麻、亜麻およびマニラ麻などの植物の茎から処理される。パルプ繊維は、セルロースおよび他の有機化合物（ヘミセルロースおよびリグニン）から主として構築される。セルロースの巨大分子（1 - 4グリコシド結合型β-D-グルコース分子から構成された）は、水素結合によって一緒に連結されて、結晶性および非晶性ドメインを有するいわゆる一次フィブリル（ミセル）を形成する。いくつかの一次フィブリル（約55本）は、いわゆるミクロフィブリルを形成する。これらのミクロフィブリル約250本は、フィブリルを形成する。

【0007】

フィブリルは、異なる層（これは、リグニンおよび/またはヘミセルロースを含み得る。）に配置されて、繊維を形成する。個々の繊維は、同様にリグニンによって一緒に結合される。

30

【0008】

製紙に用いられるパルプはしばしば、その木材を粉碎し、場合によって、そのセルロース繊維から望ましくない化合物を除去するために熱および化学反応で処理することによって得られる。

【0009】

この繊維は、粉碎され、一定の微粉度に（所望の特性に依存して）切断される。繊維の粉碎は、精砕機（円錐ロータ-ステータミル、またはディスクもしくは二重ディスク精砕機）で達成される。精砕機はまた、表面の繊維をフィブリル化し、これは、一部のフィブリルが、繊維の表面から部分的に引き出されることを意味する。これは、製紙において添加され得る顔料の良好な保持、およびしばしば、顔料への良好な接着をもたらす、また、紙の繊維間の水素結合の可能性を高めることになる。これは、機械的特性の改善をもたらす。副作用はまた、紙が、より高い密度になり、および散乱中心の大きさが光の波長の半分の許容される最適条件から離れるにつれて、光散乱の喪失のためにより透明になることである（グラシン紙および耐油紙）。

40

【0010】

繊維が、加えられたエネルギー下で精砕されると、細胞壁が破壊され、付着した細片、すなわち、フィブリルに引き裂かれるのにつれて、それらはフィブリル化される。この破壊が、繊維の本体からフィブリルを分離するように継続される場合、それにより、フィブリルは放出される。繊維のミクロフィブリルへの微細化は、「ミクロフィブリル化」と呼

50

ばれる。このプロセスは、残った繊維がなくなり、ナノサイズ（太さ）のフィブリルだけが残存するまで、継続され得る。

【 0 0 1 1 】

このプロセスがさらに進み、これらのフィブリルをますます小さいフィブリルに微細化する場合、それらは最終的に、セルロースの断片またはナノゲルになる。この最後のステップがどの程度まで時間を要するかに依存して、一部のナノフィブリルは、ナノフィブリルゲルの中に残存し得る。一次フィブリルへの微細化は、「ナノフィブリル化」と呼ぶことができ、この2つの形態間で円滑な移行があり得る。一次フィブリルは、「ナノフィブリルゲル」と呼ばれ得るゲル（一次フィブリルのメタ安定網状組織）を水環境で形成する。ナノフィブリルから形成されるゲルは、ナノセルロースを含有すると考えることができる。

10

【 0 0 1 2 】

ナノフィブリルゲルは通常、一部ナノセルロースで構成されていると考えられる非常に微細なフィブリルを含有するので、それらは望ましく、それほど微細でないまたはナノセルロース構造を示さないフィブリルよりも、それら自体へのまたは存在する任意の他の材料へのより強い結合可能性を示す。

【 0 0 1 3 】

しかし、従来の精砕機による達成可能な微粉度は、限定されている。また、粒子を微細化するためのいくつかの他の装置、例えば、所定の粒群の繊維を互いに分けることができるだけである、US 2 0 0 1 / 0 0 4 5 2 6 4 に記載された毛羽立て機（fluff er）などは、セルロース繊維をナノフィブリルに微細化することができない。

20

【 0 0 1 4 】

同様に、WO 0 2 / 0 9 0 6 5 1 では、紙、板紙またはボール紙を製造する間に生じたパルプ不合格品をリサイクルする方法が記載されており、ここでは、とりわけ、繊維を含有するより清浄な不合格品、顔料および/または繊維が、ボールミルにより特定の粒度に摩砕される。しかし、ナノフィブリルまたはナノフィブリルセルロースゲルへのフィブリル化は言うまでもなく、存在する繊維のフィブリル化についてまったく言及されていない。

【 0 0 1 5 】

フィブリルへのまたはさらにセルロース分子における、繊維のさらなる微細化が望まれる場合、他の方法が必要である。

30

【 0 0 1 6 】

例えば、US 4 , 3 7 4 , 7 0 2 には、懸濁液が、少なくとも3 0 0 0 p s i の圧力降下および高速度せん断作用下、続いて固体表面に対して高速度の減速性衝撃下におかれる小口径のオリフィスを有する高圧ホモジナイザーに、繊維状セルロースの液体懸濁液を通すステップ、前記セルロース懸濁液が実質的に安定な懸濁液になるまで、前記懸濁液をオリフィスに通すことを繰り返すステップを含む、マイクロフィブリル化セルロースを調製する方法が記載されており、前記方法は、セルロース出発材料を実質的に化学変化させることなしに、前記セルロースをマイクロフィブリル化セルロースに変える。ナノフィブリルセルロースゲルについては、言及されていない。

【 0 0 1 7 】

US 6 , 1 8 3 , 5 9 6 B 1 には、予め叩解したパルプのスラリーを、2 つ以上の粉碎機を有するラビング装置に通し、これら粉碎機は、それらを互いに擦り合わせてパルプをマイクロフィブリル化して、マイクロフィブリル化セルロースを得て、得られたマイクロフィブリル化セルロースを高圧ホモジナイザーでさらに超マイクロフィブリル化して、超フィブリル化セルロースを得ることができるように配置されている、超マイクロフィブリル化セルロースを製造する方法が開示されている。しかし、ナノフィブリルセルロースゲルに言及されていない。

40

【 0 0 1 8 】

さらに、超微細摩擦粉碎機を用いることができ、ここで、該粉碎機は、機械的せん断加工によって繊維を微粉に小さくさせるが（例えば、US 6 , 2 1 4 , 1 6 3 B 1 を参照）

50

、しかし、ナノフィブリルセルローズゲルを自動的ににはもたらさない。

【 0 0 1 9 】

ナノフィブリルセルローズの機械的製造は、ささいなものではない。例えば、フィブリル化プロセスの間に粘度増加の問題がある。これは、そのプロセスを完全に止めまたは必要とされる比エネルギーを増加させ得る。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 2 0 】

【 文献 】 米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 4 5 2 6 4 号明細書

国際公開第 2 0 0 2 / 0 9 0 6 5 1 号

米国特許第 4 , 3 7 4 , 7 0 2 号明細書

米国特許第 6 , 1 8 3 , 5 9 6 号明細書

米国特許第 6 , 2 1 4 , 1 6 3 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 1 】

したがって、容易に実施されるだけでなく、エネルギー効率的である、ナノフィブリルセルローズゲルを製造する方法に対する必要性が依然として存在する。

【 0 0 2 2 】

本発明の 1 つの目的は、ナノフィブリルセルローズゲルを製造するこのような方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 3 】

スループットが粘度の関数である機械において、ナノフィブリルセルローズゲルの粘度の有利な低下が、セルローズ繊維含有パルプと一緒に、特定の充填剤および / または顔料の添加および共処理により観察され、より良好なスループットをもたらすことが今や見出された。

【 0 0 2 4 】

したがって、上記問題は、本発明のナノフィブリルセルローズゲルを製造する方法によって解決される。

【 0 0 2 5 】

この方法は、以下のステップ：

(a) セルローズ繊維を供給するステップ；

(b) 少なくとも 1 種の充填剤および / または顔料を供給するステップ；

(c) セルローズ繊維と少なくとも 1 種の充填剤および / または顔料とを配合するステップ；

(d) 少なくとも 1 種の充填剤および / または顔料の存在下で、ゲルが形成されるまで、セルローズ繊維をフィブリル化するステップ
を特徴とする。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

本発明の文脈におけるナノフィブリルセルローズは、一次フィブリルに少なくとも部分的に微細化されている繊維を意味する。これらの一次フィブリルが、水環境にある場合、ゲル（本質的にナノセルローズである微粉度の限界において考えられる一次フィブリルのメタ安定網状組織）が形成され、これは、「ナノフィブリルゲル」と命名され、ここでは、様々な程度のナノフィブリル（これらのすべてが本発明によるナノフィブリルセルローズゲルという用語に含まれる。）を含有するナノフィブリルゲルを含む、ナノ繊維とナノフィブリルゲルの間の円滑な移行が存在する。

【 0 0 2 7 】

この点で、本発明の文脈におけるフィブリル化は、それぞれ、繊維およびフィブリルを

10

20

30

40

50

それらの長軸に沿って大部分微細化し、繊維およびフィブリルの直径の減少をもたらす任意のプロセスを意味する。

【0028】

本発明の方法によれば、少なくとも1種の充填剤および/または顔料の存在下でのセルロース繊維のフィブリル化は、ナノフィブリルセルロースゲルを与える。フィブリル化は、ゲルが形成されるまで行われ、ゲルの形成は、せん断速度の依存関係における粘度のモニタリングによって確認される。せん断速度の段階的な増加後に、粘度の低下を反映する一定の曲線が得られる。その後、せん断速度が段階的に減少する場合、粘度は再び増加するが、せん断がゼロに近づくにつれて、せん断速度の範囲の少なくとも一部にわたるその対応する値は、せん断速度を増加させるときよりも低く、せん断速度に対してプロットした粘度のヒステリシスによってグラフで表される。この挙動が観察されるとすぐに、本発明によるナノフィブリルセルロースゲルが形成される。

10

【0029】

さらに、スループットが粘度の関数である、機械におけるパルプのフィブリル化の間に、本発明によって形成されるゲルの粘度は好ましくは、充填剤および/または顔料の非存在下でフィブリル化された、対応するナノフィブリルセルロースの懸濁液の粘度よりも低い。

【0030】

ブルックフィールド粘度は、当業者に知られている日常的な操作を用いる任意の従来のブルックフィールド粘度計によって測定され得る。

20

【0031】

本発明の方法で使用され得るセルロース繊維は、ユーカリパルプ、トウヒパルプ、マツパルプ、ブナパルプ、麻パルプ、綿パルプ、およびこれらの混合物からなる群から選択されるパルプに含有されるようなものであり得る。一実施形態では、このセルロース繊維のすべてまたは一部は、セルロース繊維を含む材料をリサイクルするステップに由来し得る。したがって、該パルプは、リサイクルパルプであってもよい。

【0032】

原理上、セルロース繊維のサイズは重要ではない。市販されており、それらのフィブリル化に使用される装置で処理可能である任意の繊維が、一般に本発明で有用である。それらの素性に依存して、セルロース繊維は、50 mmから0.1 μ mの長さを有し得る。このような繊維、ならびに好ましくは20 mmから0.5 μ m、より好ましくは10 mmから1 mm、典型的には2から5 mmの長さを有するものは、本発明で有利に使用することができるが、より長いおよびより短い繊維も有用であり得る。

30

【0033】

セルロース繊維は、懸濁液、特に水性懸濁液の形態で供給されることが、本発明の使用に有利である。好ましくは、このような懸濁液は、0.2から35重量%、より好ましくは0.25から10重量%、さらにより好ましくは0.5から5重量%、特に1から4重量%、最も好ましくは1.3から3重量%、例えば、1.5重量%の固形分を有する。

【0034】

少なくとも1種の充填剤および/または顔料は、沈降炭酸カルシウム（PCC）；天然重質炭酸カルシウム（GCC）；ドロマイト；タルク；ベントナイト；クレー；マグネサイト；サテンホワイト；セピオライト、ハント石、珪藻土；シリケート；およびこれらの混合物からなる群から選択される。バテライト、カルサイトまたはアラゴナイト結晶構造を有し得る沈降炭酸カルシウム、ならびに/または大理石、石灰石および/もしくは白亜から選択され得る天然重質炭酸カルシウムが、特に好ましい。

40

【0035】

特別の実施形態では、超微細で離散した、角柱形状、偏三角形状または菱面体形状の沈降炭酸カルシウムの使用が有利であり得る。

【0036】

充填剤および/または顔料は、粉末の形態で供給され得るが、それらは好ましくは、懸

50

濁液、例えば、水性懸濁液の形態で添加される。この場合、懸濁液の固形分は、それが、ポンプ使用可能な液体である限り、重要でない。

【0037】

好ましい実施形態では、充填剤および/または顔料の粒子は、0.5から15 μm 、好ましくは0.7から10 μm 、より好ましくは1から5 μm 、最も好ましくは1.1から2 μm 、例えば、1.5 μm または3.2 μm のメジアン粒径を有する。

【0038】

特に好ましくは、充填剤および/または顔料の粒子は、0.01から15 μm 、好ましくは0.1から10 μm 、より好ましくは0.3から5 μm 、最も好ましくは0.5から4 μm のメジアン粒径を有する。

10

【0039】

0.5 μm より大きい d_{50} を有する粒子について、重量メジアン粒径 d_{50} の測定のために、米国、Micromeritics社製Sedigraph 5100装置を用いた。測定は、0.1重量%の $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の水溶液中で行った。試料は、高速攪拌機および超音波を用いて分散させた。 $d_{50} < 500 \text{ nm}$ を有する粒子について体積メジアン粒径の測定のために、英国、Malvern社製Malvern Zetasizer Nano ZSを用いた。測定は、0.1重量%の $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の水溶液中で行った。試料は、高速攪拌機および超音波を用いて分散させた。

【0040】

充填剤および/または顔料は、ポリカルボン酸および/またはこれらの塩もしくは誘導体、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸に基づくエステル、アクリルアミドまたはアクリル酸エステル（メチルメタクリレートなど）、またはこれらの混合物のホモポリマーまたはコポリマー；アルカリポリリン酸塩、ホスホン酸、クエン酸および酒石酸ならびにこれらの塩またはエステル；またはこれらの混合物からなる群から選択されるものなどの分散剤を伴っていてもよい。

20

【0041】

繊維と少なくとも1種の充填剤および/または顔料との配合は、充填剤および/または顔料を、繊維に1または数ステップで添加することによって行われ得る。同様に、繊維を、充填剤および/または顔料に1または数ステップで添加し得る。充填剤および/または顔料ならびに繊維は、フィブリル化ステップの前にまたは間に全部または複数回に分けて添加され得る。しかし、フィブリル化の前の添加が好ましい。

30

【0042】

フィブリル化プロセスの間に、充填剤および/または顔料のサイズならびに繊維のサイズは変わり得る。

【0043】

好ましくは、乾燥重量基準での繊維対充填剤および/または顔料の重量比は、1:3.3から10:1、より好ましくは1:10から7:1、さらにより好ましくは1:5から5:1、典型的には1:3から3:1、特に1:2から2:1、最も好ましくは1:1.5から1.5:1、例えば、1:1である。

【0044】

充填剤および/または顔料の投与量は、重要であり得る。充填剤および/または顔料が多すぎる場合、これは、ゲルの形成に影響し得る。したがって、特定の配合でゲル形成が見られない場合、充填剤および/または顔料の量を減少させることが必要であり得る。

40

【0045】

さらに、一実施形態では、該配合物は、フィブリル化の前に、2から12時間、好ましくは3から10時間、より好ましくは4から8時間、例えば、6時間保存されるが、これが、繊維の膨潤を理想的に引き起こし、フィブリル化を容易にさせるからである。

【0046】

繊維の膨潤は、上昇させたpHでの保存によって、ならびに例えば、銅(II)エチレンジアミン、鉄-ナトリウム-酒石酸塩またはリチウム-塩素/ジメチルアセトアミンの

50

ようなセルロース溶媒の添加によって、または当技術分野で知られている任意の他の方法によって促進し得る。

【0047】

フィブリル化は、そのために有用な任意の装置によって行われる。好ましくは、該装置は、ホモジナイザーである。それは、US 6,214,163またはUS 6,183,596で記載されたとおりの超微細粉碎機であってもよい。

【0048】

懸濁液が、狭い開口を通して高圧下で押圧される、任意の市販のホモジナイザー、特に高圧ホモジナイザーが、本発明における使用に好適であり、これは、バルブを備えていることができ、狭い開口の前で直接硬い衝撃面に対して高圧で狭い開口から放出され、したがって粒径を減少させる。圧力は、ピストンポンプなどのポンプで生じさせることができ、衝撃面は、環状のバルブ開口の周りに伸びている衝撃リングを備えることができる。本発明で使用され得るホモジナイザーの例は、GEA Niro SoaviのAriete NS2006Lである。しかし、とりわけ、APV Gaulin Series、HST HL SeriesまたはAlfa Laval SHL Seriesなどのホモジナイザーも使用され得る。

10

【0049】

さらに、超微細摩擦粉碎機などの装置、例えば、Super Mass Colloid erが、本発明で有利に使用され得る。

【0050】

20

本製造方法は、その効率に関して特に有利である。上述のように、既知のバルブ懸濁液またはゲルは、フィブリル化プロセスで比較的高い粘度を有する欠点を有し、しばしば高エネルギー消費につながり、これは、経済的ならびに環境的観点から望ましくない。

【0051】

一般に、本方法における粘度の最小化は、2つの利点：

(i) ゲルはより効率的に形成され得るが、それにもかかわらず、ゲルが徐々に形成されるにつれて粘度が上昇する(比較的低いレベル線で)こと、

(ii) 粘度がプロセス中で使用可能な実行最高値に近く再度上昇するまで、本発明によって実行することによって、粘度臨界プロセスでさらにより有益なゲルを作ることができること

30

を可能にさせ、これは、さらにより微細なゲルへの進行が、以前に達成することができたよりもさらに進んだことを意味する。

【0052】

したがって、特定の粘度を達成するために適用される全エネルギーは、本発明によるナノフィブリルセルロースゲルと同じ種類および量のパルプを含有するが、充填剤および/または顔料を含有しないゲルに対して有意により高い。同じ種類および量のパルプからできているが、フィブリル化の後に充填剤および/または顔料が添加されるゲルまたは懸濁液に、同じことが適用される。

【0053】

結果として、特定のブルックフィールド粘度を達成するための全エネルギー消費に関してナノフィブリルセルロースゲルの効率は、充填剤および/もしくは顔料の非存在下でフィブリル化された対応するナノフィブリルセルロースゲルもしくは懸濁液、または充填剤および/もしくは顔料を含有しない対応するゲルもしくは懸濁液の効率よりも高い。

40

【0054】

したがって、本発明のさらなる態様は、上記のとおりの方法でナノフィブリルゲルを調製することによって、ナノフィブリルセルロースゲルを製造する効率を向上させるための方法を提供することである。

【0055】

本発明の別の態様は、本発明による方法によって得られるナノフィブリルセルロースゲルであり、特定のブルックフィールド粘度を達成するための全エネルギー消費に関してそ

50

の効率、充填剤および／もしくは顔料の非存在下でフィブリル化された対応するナノフィブリルセルロースゲル、または充填剤および／もしくは顔料を含有しない対応するゲルの効率よりも高い。

【 0 0 5 6 】

それらの機械的強度特性のために、ナノフィブリルセルロースゲルは、材料複合体、プラスチック、塗料、ゴム、コンクリート、セラミック、接着剤、食品などの用途、または創傷治癒用途においても有利に使用され得る。

【 0 0 5 7 】

以下に記載される図面、ならびに実施例および実験は、本発明を例証する役割を果たすものであって、本発明を決して限定すべきものではない。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

【図 1】図 1 は、炭酸カルシウムと一緒にまたはなしのパルプ混合物の均質化の間のブルックフィールド粘度の進行を示すグラフである。

【図 2】図 2 は、均質化の前または後に添加される炭酸カルシウムと一緒におよびなしのパルプ混合物のブルックフィールド粘度を示すグラフである。

【図 3】せん断速度に対する、均質化の前または後に添加される炭酸カルシウムと一緒におよびなしのパルプ混合物の粘度の依存性を示すグラフである。

【図 4 a】図 4 a は、繊維のみの SEM 画像を示す図である。

【図 4 b】図 4 b は、繊維、および均質化の前に存在する繊維の重量に基づいて 1 0 0 重量%の炭酸カルシウムの SEM 画像を示す図である。

20

【図 5 a】図 5 a は、繊維のみの SEM 画像を示す図である。

【図 5 b】図 5 b は、繊維、および均質化 2 時間後の、存在する繊維の重量に基づいて 1 0 0 重量%の炭酸カルシウムの SEM 画像を示す図である。

【図 6 a】図 6 a は、繊維のみの SEM 画像を示す図である。

【図 6 b】図 6 b は、繊維、および均質化 1 0 時間後の、存在する繊維の重量に基づいて 1 0 0 重量%の炭酸カルシウムの SEM 画像を示す図である。

【図 7】図 7 は、炭酸カルシウム充填剤と一緒におよびなしの混合物のゲル形成の効率を示すグラフである。

【図 8】図 8 は、充填剤としてナノメートルサイズの炭酸カルシウムおよびタルクを含有する混合物のゲル形成の効率を示すグラフである。

30

【実施例】

【 0 0 5 9 】

A) レオロジー特性

本発明を実証するために、高精砕パルプ（製紙工場で使用されるパルプ精砕機を用いて、80 - 83 °SR に精砕した、20 °SR の標準ユーカリパルプ）およびこのパルプと規定量の炭酸塩（存在する繊維の乾燥重量に基づいて 1 0 0 重量%、乾燥対乾燥（d / d）を、ホモジナイザーを用いてフィブリル化した。このパルプ（対照）および混合物を、約 1 0 0 0 バール圧で 1 0 時間均質化し、粘度測定値および SEM 写真は、規定の時間間隔で取った。

40

【 0 0 6 0 】

均質化 1 0 時間後の対照の粘度（50 での）560 mPa・s は、存在する繊維の乾燥重量に基づいて、1 0 0 重量%の炭酸カルシウム（Omyacarb 1 AV）と一緒に共均質化することによって 435 mPa・s に低下させることができた。

【 0 0 6 1 】

炭酸カルシウム単独の添加により、均質化パルプの粘度の低下がもたらされるまたは共均質化が必要であるかどうかを検査するために、既に均質化されたパルプの試料を炭酸カルシウム（存在する繊維の乾燥重量に基づいて 1 0 0 重量%、d / d）と混合し、これをブレンドと呼ぶ。

【 0 0 6 2 】

50

「ブレンド」の粘度(865 mPa・s)は、共均質化混合物の粘度(435 mPa・s)より高く、存在する炭酸カルシウムなしの均質化対照の粘度(560 mPa・s)よりも高かった。

【0063】

一方、均質化パルプはないが、同じ固形分を有する炭酸塩スラリーは、繊維含有試料より有意に高い粘度は示さない。

【0064】

2. 材料

炭酸塩: Omyacarb 1 AV (GCC、存在する繊維の重量に基づいて100重量%の固形分、重量メジアン粒径 $d_{50} = 1.7 \mu\text{m}$ (Sedigraph 5100で測定して)) (Omya AGから入手できる。)

パルプ: 製紙工場で使用される精砕機を用いて80 - 83 °SRにフィブリル化した標準ユーカリパルプ(20 °SR)。ショッパリーグラ度(°SR)は、Zellcheming Merkbblatt V/7/61によって測定し、ISO 5267/1で標準化した。

【0065】

3. 実験構成

3.1 試料調製

1つのホモジナイザーの長期試験のために、1000 g (約3重量%の固形分)の入手したままのパルプを1250 gの水道水と、攪拌機(4000 rpmの回転速度で動作する溶解機ディスク)を用いて混合し、約1.3重量%の固形分を生じた。必要に応じて、対応する量の炭酸カルシウム(Omyacarb 1 AV)を、さらに攪拌しながら添加した(表1参照)。このスラリーの対応する量を採取し、以下に記載するとおりに粘度実験およびSEM顕微鏡写真撮影を行った。スラリーの残部をホモジナイザーの槽に移した。粘度測定に使用した試料は、測定を行った後に本方法にリサイクルした。

【0066】

【表1】

表1

試料番号	炭酸カルシウム	量 [重量%、 d/d]	出発固形分 [重量%]	最終固形分 [重量%]	ホモジナイザー 中の全時間 [時間]
1	Omyacarb 1 AV	0	1.3	1.7	10
2	Omyacarb 1 AV	100	2.6	2.4	10

【0067】

3.2 ホモジナイザー

Homogenizer (GEA Niro Soavi; NS2006 L型)をフィブリル化実験に使用した。その槽を外部の二重プロペラ攪拌機で攪拌して、スラリーの沈殿を防止し、良好な変換を維持した。

【0068】

この機械は、加圧なし(両方の均質化段階でのピストンは、完全に引き戻した)および最低ポンプ速度で起動した。約1000バールの圧力を調整するために、最初の段階だけピストンを押し込んだ。反応時間は、1000バールの圧力が達成されたときに開始し、±200バールだけの圧力変動が観察された。一貫性して圧力不足または過剰圧力を、ピストンの位置を変えることによって補償した。

【0069】

スラリーは、循環に保持した。試料は、均質化チャンバー後（槽に再び入る前）に採取し、均質化チャンバーを通して少なくとも1回の繊維の通過を確実にさせた。

【0070】

4. 方法

4.1 粘度測定

4.1.1 ブルックフィールド粘度

粘度測定は、Brookfield DV-II+粘度計で行った。モータ速度は、100rpmに設定し、粘度は、10秒、60秒および600秒後に読み取った。試料は、室温または50℃で測定した。試料は、熱制御超音波浴中で加熱した。

【0071】

4.1.2 レオロジー測定

レオロジー測定は、CC28.7測定系を有するPaar-Physika MCR300を用いて行った。

【0072】

4.2 SEM

走査電子顕微鏡写真（SEM）は、0.5gの試料を200cm³の蒸留水に添加し、次いで、0.8μmの微細孔ニトロセルロースフィルターを通してろ過した。上に横たわる試料を有するフィルターを真空乾燥機で乾燥させた。この方法でこの膜フィルター上に得た調製物に、50mm金をスパッタリングし、様々な倍率でSEMにおいて評価した。

【0073】

5. 結果

5.1 粘度測定

図1から、均質化の間の粘度（ブルックフィールド）の評価を行った。粘度は、600秒後に読み取った。試料は、約35℃で測定した（これは、均質化チャンバー後に直ちに採取した試料の温度であった）。試料1は、パルプのみであり、したがって、炭酸カルシウム含有試料2に対する対照材料として用いた。既に述べたように、粘度は、フィブリル化の間に増加する。理解されるように、100重量%の炭酸カルシウム（存在する繊維の乾燥重量に基づいて；d/d）を含有する試料2は常に、対照より低い粘度を示したが、均質化時間が増すにつれてやはり増加する。

【0074】

炭酸カルシウムの存在が、粘度を低下させるために均質化の間に必要であるかどうか証明するために、均質化（10時間）試料1および均質化後に添加した100重量%の炭酸カルシウム（存在する繊維の乾燥重量に基づいて；d/d）のブレンドも、作製し、調べた。粘度は、10秒、60秒および600秒後に読み取った。試料は、熱制御超音波浴中で加熱し、50℃で測定した。

【0075】

図2は、純粋均質化パルプ（試料1）、および100重量%の炭酸カルシウム（存在する繊維の乾燥重量に基づいて；d/d）と共均質化したパルプ（試料2）、ならびに均質化パルプおよび均質化後に添加した100重量%の炭酸カルシウム（存在する繊維の乾燥重量に基づいて；d/d）の混合物（ブレンド）の粘度を示す。この点において、「10秒」、「60秒」および「600秒」は、モータの「電源オン」10秒、60秒および600秒後に取ったブルックフィールド粘度の値を指す。

【0076】

図に示すように、共均質化混合物は、対照より低い粘度を示すが、ブレンドは、対応する共均質化混合物（試料2）および対照（試料1）よりも高い粘度を示す。

【0077】

図1および図2における最終粘度（10時間の均質化時間における）を比較すると、わずかに異なった値が理解され得る。この差は、パルプ混合物の粘度の温度依存性に帰される。

【0078】

10

20

30

40

50

5.2 レオロジー測定

図3で分かるように、すべての試料は、せん断減粘性挙動を示す。表2は、対照、およびその100重量%炭酸カルシウム共均質化混合物、ならびに100重量%のブレンドの18000 s⁻¹における粘度を示す。ブルックフィールド測定の実験データ(図2)と同様に、100重量%炭酸塩共均質化は、最も低い粘度(8 mPa・s)を示し、100重量%炭酸塩ブレンドは、最も高い粘度(17 mPa・s)を示した。

【0079】

【表2】

表2:

試料	粘度 [mPa・s] (18000 s ⁻¹ における)
試料1 (対照)	14
試料2 (100重量%炭酸塩との共均質化)	8
試料3 (100重量%炭酸塩とのブレンド)	17

10

【0080】

さらに、図3から、100重量%炭酸カルシウムで共均質化した繊維の場合を示す、試料2の場合にヒステリシスがあることが明らかに分かる。

【0081】

低いせん断速度において、せん断が約18000 s⁻¹のせん断速度まで増加するにつれて、粘度は徐々に低下する。その後せん断速度をゆっくり低下させると、前の増加ステップの対応するせん断速度におけるよりも低い粘度を観察することができ、粘度は、前のステップにおける粘度よりも、ならびに同様のせん断条件下のブレンドおよびパルプのみの試料1の粘度よりもこれから常に低いままである。

20

【0082】

この挙動は、本発明によって達成され得る低い粘度を示すだけでなく、ゲルの形成の明らかな徴候でもある。

【0083】

5.3 SEM

均質化前の図4a(試料1を指す)および図4b(試料2を指す)を、それぞれ、均質化2時間後の図5aおよび図5bと、それぞれ、および均質化10時間後の図6aおよび図6bと、それぞれ比較すると、均質化時間が増加するとともにパルプ繊維はより微細になることが理解され、この理論に拘束されることを望まないが、フィブリルの一定の微粉度が達成された後に、それらは、炭酸塩粒子の周りを包み、炭酸塩粒子の上部に一種の層を形成するように見える。

30

【0084】

B) ゲル形成の効率

本発明の文脈における「効率」は、比エネルギー消費あたりに得られるブルックフィールド粘度(より高いブルックフィールド粘度は、より高い程度のフィブリル化を意味するより安定なゲルを意味する。)と定義される。

40

【0085】

1. 処理

実施例のすべて(実施例4-9)は、グリットクラス46(グリットサイズ297-420 μm)を有する炭化ケイ素の石を取り付けた超微細摩擦粉碎機(日本国、Masuko Sangyo Co., Ltd. 製 Supermass colloidizer (Model MKCA6-2))によって処理した。石の間のすき間は、「-50」μm(供給業者によって引き渡されたマニュアルに記載のとおり、動的0点)に調整した。回転粉碎機の実験速度は、1-5回の通過について2500 rpm、6回および7回の通過について2000 rpm、8回および9回の通過について1500 rpm、10回および11回の通過につ

50

いて1000rpm、12回および13回の通過について750rpmならびに14回および15回の通過について500rpmに設定した。

【0086】

2. エネルギー測定

エネルギー測定は、主電源と変圧器の間に電気計器（ELKO Systeme AG、DIZ D665Di）を設置し、全Supermasscolliderシステム（供給業者から引き渡されたままの）のエネルギー取込みを測定することによって行った。電気計器は、ワット時当たり1シグナルをデジタルカウンター（Hengstler、tico731）に送り、1ワット時の精度で、通過の最後における通過当たりのエネルギー消費を読み取ることができる。

10

【0087】

3. 重量測定

固形分は、Mettler Toledo HB 43-S Halogen固体バランスを用いて測定した。最終の全質量は、Mettler PK 36 Delta Rangeバランスを用いて測定した。初期の乾燥質量は、実験の開始時の全乾燥計量の合計である（詳細な組成は、1つの実験の処方で見出すことができる。）。

【0088】

4. ブルックフィールド粘度決定

ブルックフィールド粘度は、Brookfield Model DV-II+Viscometerで測定した。

20

【0089】

ブルックフィールド測定データの良い適合性をもたせるために、ブルックフィールド粘度は、希釈液の列で測定し、固定固形分におけるブルックフィールド粘度を計算した。さらに、乾燥セルロース含有量（乾燥パルプに由来する）対水の比のみを、ブルックフィールド粘度の参照パラメータとして採用することを規定した。以下の式は、セルロース固形分（s.c.c）を計算するために用いた：

【0090】

【数1】

$$s.c.c = \frac{\frac{s.c.}{p_c + p_f}}{100 - \left(p_f \cdot \frac{s.c.}{p_c + p_f} \right)}$$

30

s.c.c：セルロース固形分

s.c.：試料の測定固形分

p_c ：固形分部数、定義＝1当たり

p_f ：充填剤部数、セルロース固形分部数に対する重量比

40

【0091】

標準化ブルックフィールド粘度BV₂%は、以下の方法で決定した：

1. 元の製品の固形分およびブルックフィールド粘度（100rpm、30秒後に測定）を測定する。

【0092】

2. 元の製品の3つの希釈液を、固形分（少なくとも10gの重量）およびブルックフィールド粘度（100rpm、30秒後に測定）が測定される水道水の従った量を添加することによって作る。

50

【 0 0 9 3 】

3 . $x y$ - 散布図 (x : 固形分、 y : ブルックフィールド粘度) を作り、その点を指数法則曲線 ($y = a x^b$) に当てはめる。

【 0 0 9 4 】

4 . パラメータ a および b を用いて、2 重量 % の標準化セルロース固形分 x_s におけるブルックフィールド粘度を計算する。

【 0 0 9 5 】

ゲルのブルックフィールド粘度に対する $O m y a c a r b \quad 1 \quad A V$ (試料 5 から 7) の固有の影響を補正するために、充填剤を含有しない比較のゲル (試料 4) を、従った量の $O m y a c a r b \quad 1 \quad A V$ と混合した (試料 5 - 7 におけるのと同様の比を有するように) 。これらの混合物の $B V \quad 2 \%$ を、上記の手順に従って決定し、充填剤を含有しないゲルを参照して補正パーセントを計算した。補正パーセントは、以下である：0 . 1 部 (重量部 ; d / d ; 試料 5 参照) 充填剤 : $< 0 . 1 \%$ (無視) 、3 部 (重量部 ; d / d ; 試料 6 参照) 充填剤 : $- 1 \quad 4 . \quad 5 \%$ 、1 0 部 (重量部 ; d / d ; 試料 7 参照) 充填剤 : $- 3 \quad 7 . \quad 5 \%$ 。

10

【 0 0 9 6 】

試料 8 および試料 9 に対して従った補正は行わず、したがって、以下に記載される提示された「効率」値は、約 1 5 から 2 0 % の範囲で過大評価される)

【 0 0 9 7 】

5 . 比エネルギー消費の計算

20

通過当たりの比エネルギー消費 E_n は、以下のとおりに計算する：

【 0 0 9 8 】

【 数 2 】

$$E_n = \frac{E_n}{m_n}$$

$$m_n = m_1 - \frac{n}{14} (m_1 - m_{15})$$

$$m_{15} = \sigma \cdot M$$

30

E_n : 通過 n 回の比エネルギー [$M W h / d m t$]

E_n : 通過 n 回の測定エネルギー [$W h$]

m_n : 通過 n 回の乾燥質量 [g]

m_1 : 初期乾燥質量 [g]

m_{15} : 最終乾燥質量 [g]

n : 通過回数

40

σ : 最終質量の固形分 [重量 %]

M : 最終合計質量 [g]

【 0 0 9 9 】

6 . 「効率」の計算

本発明の文脈における「効率」(□) は、比エネルギー消費当たり得られるブルックフィールド粘度 (より高いブルックフィールド粘度は、より高いフィブリル化の程度を意味するより安定なゲルを意味する。) と定義される：

50

【 0 1 0 0 】

【 数 3 】

$$\varepsilon = \frac{BV_{2\%}}{E_{1-15}}$$

$$\varepsilon: \text{"効率"} \left[\frac{mPas}{MWh/dmt} \right]$$

10

$BV_{2\%}$: 2 重量%の固形分におけるブルックフィールド粘度 $[mPas]$

E_{1-15} : 1 つの実施例の全比エネルギー $[MWh/dmt]$

【 0 1 0 1 】

7 . 材料

Omyacarb 1 AV: Omya AGから入手できる; 微細な炭酸カルシウム粉末、高純度の白大理石から製造された; 重量メジアン粒径 d_{50} は、Sedigraph 5100で測定して $1.7 \mu m$ である。

【 0 1 0 2 】

20

Nano GCC: 天然重質炭酸カルシウム (Vermontからの大理石); 分散スラリー (固形分 50 重量%); 体積メジアン粒径 d_{50} は、Malvern Zetasizer Nano ZSで測定して $246 nm$ である。

【 0 1 0 3 】

Finntalc F40: Mondo Mineralsから入手できるFinntalc F40; 紙およびボード用のタルク充填剤。

【 0 1 0 4 】

ユーカリパルプ: 乾燥マット、白色度: 88.77% 、 $17^\circ SR$

マツパルプ: 乾燥マット、白色度: 88.19% 、 $20^\circ SR$

【 0 1 0 5 】

30

8 . 試料調製

試料 4 (比較):

$180 g$ の乾燥ユーカリパルプおよび $5820 g$ の水道水を、溶解機ディスク ($d = 70 mm$)を取り付けたPendraulik攪拌機を用いて $2000 rpm$ で少なくとも 10 分間混合した。この混合物を、対応の段落における上記のとりのSupermasscolliderによって処理した。この例は、3 回行い、その再現性を示した。

【 0 1 0 6 】

試料 5:

$180 g$ の乾燥ユーカリパルプ、 $5820 g$ の水道水および $18 g$ のOmyacarb 1 AV (10:1 パルプ対充填剤、乾燥/乾燥)を、溶解機ディスク ($d = 70 mm$)を取り付けたPendraulik攪拌機を用いて $2000 rpm$ で少なくとも 10 分間混合した。この混合物を、対応の段落で上記のとりのSupermasscolliderによって処理した。この実施例は、3 回行い、その再現性を示した。

40

【 0 1 0 7 】

試料 6:

$180 g$ の乾燥ユーカリパルプ、 $5820 g$ の水道水および $540 g$ のOmyacarb 1 AV (1:3 パルプ対充填剤、乾燥/乾燥)を、溶解機ディスク ($d = 70 mm$)を取り付けたPendraulik攪拌機を用いて、 $2000 rpm$ で少なくとも 10 分間混合した。この混合物を対応の段落で上記のとりのSupermasscolliderで処理した。この実験は、2 回行い、その再現性を示した。

50

【0108】

試料7：

180gの乾燥ユーカリパルプ、5820gの水道水および1800gのOmyacarb 1 Av (1:10パルプ対充填剤、乾燥/乾燥)を、溶解機ディスク(d=70mm)を取り付けたPendraulik攪拌機を用いて、2000rpmで少なくとも10分間混合した。この混合物を対応の段落で上記したとおりのSupermasscoll oiderで処理した。

【0109】

試料8：

180gの乾燥マツパルプ、5820gの水道水および180gのFinnताल c F40 (1:1パルプ対充填剤、乾燥/乾燥)を、溶解機ディスク(d=70mm)を取り付けたPendraulik攪拌機を用いて、2000rpmで少なくとも10分間混合した。この混合物を対応の段落で上記したとおりのSupermasscoll oiderで処理した。

10

【0110】

試料9：

180gの乾燥ユーカリパルプ、5820gの水道水および360gのNano G C C (1:1パルプ対充填剤、乾燥/乾燥)を、溶解機ディスク(d=70mm)を取り付けたPendraulik攪拌機を用いて、2000rpmで少なくとも10分間混合した。この混合物を対応の段落で上記したとおりのSupermasscoll oide rで処理した。

20

【0111】

9. 結果

試料4 - 7：

試料4 - 7を比較すると、効率は、より多くの充填剤(すなわち最大250%だけ)の存在下で製造したゲルについて増加することが明らかである。効率利得は、充填剤の非存在下で形成されたゲルと比較して15%を超えているはずである。

【0112】

試料8および9：

試料8および9は、充填剤添加の固有のブルックフィールド粘度の増加のために、ブルックフィールド粘度 - 補正は行わなかった(「ブルックフィールド粘度決定」のセクション参照)。

30

【0113】

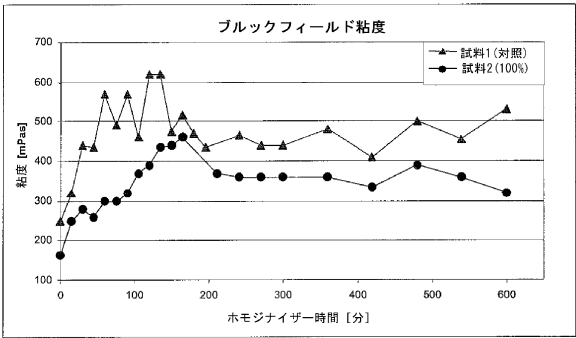
しかし、図8から分かるように、効率は、比較試料4の1つより約75%高く、測定効率値のマイナス20%の補正を仮定しても、依然として40%より高い。

40

【図面】

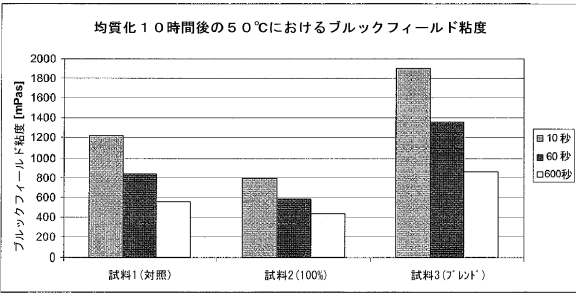
【図 1】

Fig. 1



【図 2】

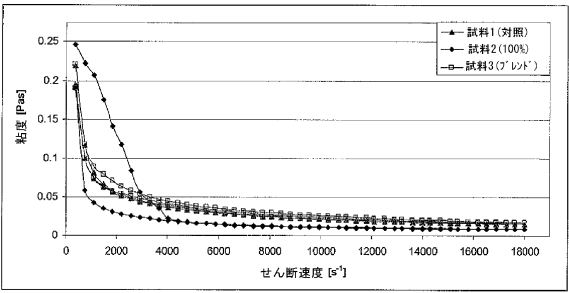
Fig. 2



10

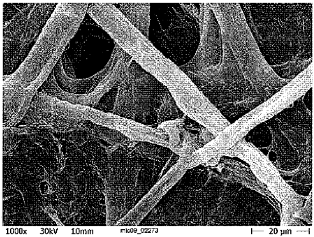
【図 3】

Fig. 3



【図 4 a】

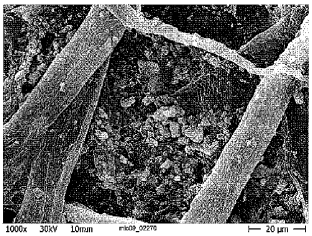
Fig. 4a



20

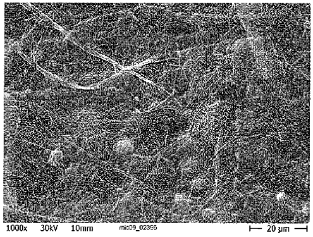
【図 4 b】

Fig. 4b



【図 5 a】

Fig. 5a

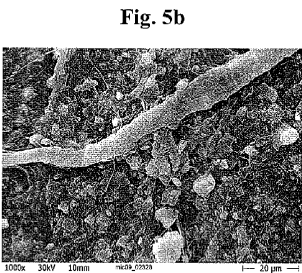


30

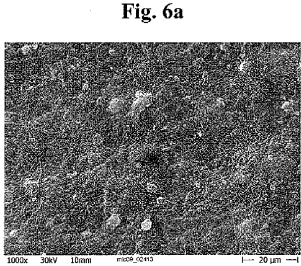
40

50

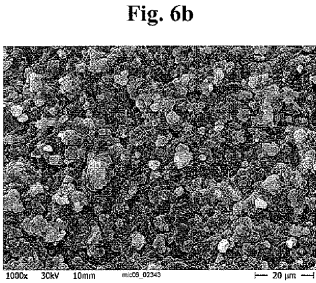
【図 5 b】



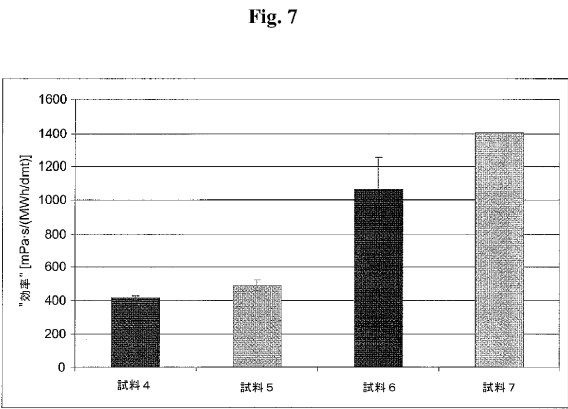
【図 6 a】



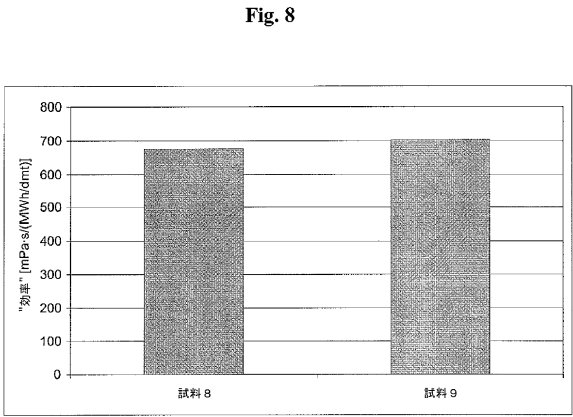
【図 6 b】



【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 L	15/60	(2006.01)	A 6 1 L	15/60	1 0 0
A 6 1 L	15/18	(2006.01)	A 6 1 L	15/18	1 0 0
A 6 1 L	15/42	(2006.01)	A 6 1 L	15/42	1 0 0

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(72)発明者 ダニエル・ガンテンバイン

スイス国、ツエー・ハー - 4 0 5 6 ・バーゼル、フォーゲゼンシュトラッセ・2 7

(72)発明者 ミシエル・シエンカー

スイス国、ツエー・ハー - 4 6 6 5 ・オフトリンゲン、バスラーシュトラッセ・9

審査官 大村 博一

(56)参考文献

特開 2 0 2 0 - 1 0 0 8 3 1 (J P , A)
 特許第 6 6 5 1 6 6 1 (J P , B 2)
 特表 2 0 0 2 - 5 1 5 9 3 6 (J P , A)
 米国特許第 0 6 0 3 7 3 8 0 (U S , A)
 特表 2 0 0 0 - 5 1 2 8 5 0 (J P , A)
 国際公開第 9 7 / 0 4 8 4 0 2 (W O , A 1)
 米国特許第 0 6 1 5 3 5 7 3 (U S , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8 ; 9 9 / 0 0
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
 C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 D 2 1 B 1 / 0 0 - 1 / 3 8
 D 2 1 C 1 / 0 0 - 1 1 / 1 4
 D 2 1 D 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
 D 2 1 F 1 / 0 0 - 1 3 / 1 2
 D 2 1 G 1 / 0 0 - 9 / 0 0
 D 2 1 H 1 1 / 0 0 - 2 7 / 4 2
 D 2 1 J 1 / 0 0 - 7 / 0 0
 C 0 8 B 1 / 0 0 - 3 7 / 1 8