

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4981735号
(P4981735)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.		F 1
D21H 11/20	(2006.01)	D21H 11/20
D06M 11/13	(2006.01)	D06M 11/13
D06M 11/30	(2006.01)	D06M 11/30
D06M 11/84	(2006.01)	D06M 11/84

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2008-94050 (P2008-94050)	(73) 特許権者	000183484
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008.3.31)		日本製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2009-243014 (P2009-243014A)		東京都北区王子1丁目4番1号
(43) 公開日	平成21年10月22日 (2009.10.22)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成22年8月27日 (2010.8.27)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100108899
			弁理士 松本 謙

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースナノファイバーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

pH2~6、温度30 以上120 以下の条件で酸処理後洗浄したセルロース系原料を含む水性スラリーに、N - オキシル化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物又はこれらの混合物の存在下で、酸化剤を添加し、前記セルロース系原料を処理して酸化されたセルロースを調製し、該酸化されたセルロースを解繊処理してナノファイバー化することを特徴とするセルロースナノファイバーの製造方法。

【請求項2】

セルロース系原料が、漂白済みクラフトパルプまたは漂白済みサルファイトパルプであることを特徴とする請求項1に記載のセルロースナノファイバーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、予め酸処理したパルプをN - オキシル化合物で酸化することで従来よりも透明性に優れるセルロースナノファイバーを製造することができる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

セルロース素材を触媒量の2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - ピペリジン - N - オキシラジカル(以下、TEMPOとする)と安価な酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム共存下で処理するとセルロースマイクロフィブリル表面にカルボキシル基を効率よく導入でき、わずか

な解繊エネルギーで均一かつ透明なセルロースナノファイバー水溶液が製造できる（非特許文献1 Saito, T., et al., Cellulose Commun., 14 (2), 62 (2007)）。このナノセルロース製造技術は溶媒として水を使用すること、反応副生成物が塩化ナトリウムのみであること等、反応プロセスとしての環境調和性には優位性がある。漂白済みサルファイトパルプはクラフトパルプに比べてセルロース純度が高いため、TEMPO酸化処理でナノファイバー化し易い。また、一般には広葉樹より針葉樹由来のパルプがナノ化し易い傾向にある。しかし、TEMPO酸化処理で最もナノファイバー化し易いと考えられる針葉樹由来の漂白済みサルファイトパルプでも一部ナノ化しない未離解パルプが残留し、ナノ分散液の透明度が低くなる課題があった。

【非特許文献1】Saito, T., et al., Cellulose Commun., 14 (2), 62 (2007)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、酸処理したパルプをTEMPO酸化することで従来よりも透明性に優れたセルロースナノファイバー分散液を効率良く製造できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、かかる従来技術の難点を解消するために鋭意検討した結果、ある特定の酸濃度でパルプを加温酸処理することで木材セルロースから透明性の高いナノファイバー分散液を効率良く調製できることを見出し、その知見に基づき本発明をなすに至った。

20

【発明の効果】

【0005】

本発明の酸処理したパルプをセルロースナノファイバーの原料として利用することで、従来の酸処理していないパルプから調製したナノファイバー分散液よりも未離解パルプの残留が極めて少なく、透明性が高いセルロースナノファイバーを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の酸処理に使用する酸の種類は、無機酸でも有機酸でも良い。無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、亜硫酸、亜硝酸、リン酸、二酸化塩素発生装置の残留酸などの鉱酸を使用できる。好適には、硫酸である。有機酸としては、酢酸、乳酸、蔞酸、クエン酸、蟻酸などを使用できる。酸処理時のpHは、2～6の範囲であり、好ましくは3～5である。pHが2未満の場合はパルプ中に存在する多価カチオン種の除去は充分であるが、酸が過剰であるためセルロースの重合度が顕著に低下し、それに伴いナノファイバー分散液の粘度低下が大きくなる。一方、pHが6を超えると酸濃度が低く、多価カチオン種の除去が不十分となる。酸処理時のpHを3～5とすると、酸処理の温度を下げるのが可能であり、酸処理コストを低減できるという効果が生じてくる。

30

【0007】

酸処理は大気圧下、加圧下のいずれでも実施可能であり、処理温度としては30～120、好ましくは50～100である。温度が30未満では金属除去効果が不十分であり、透明なナノセルロース分散液が得られない。120より高温では金属除去の面では効果はあるが、セルロースナノファイバーが一部極端に短繊維化し、解繊し難くなるためナノファイバー分散液の透明度が低下する。また、分散液粘度も大幅に低下する。なお、100未満であれば耐圧性の反応容器を必要としないので設備コスト的に有利である。

40

【0008】

酸処理時のパルプ濃度は、0.1～50重量%の範囲であり、好ましくは1～30重量%、更に好ましくは2～30重量%である。

多価金属イオンの除去効果は、酸処理時のpH、反応温度、および反応時間で決定される。これより、反応時間は他の2条件に合わせて適宜設定される。これより、反応時間は他の2条件に合わせて適宜設定されるが、反応温度80での反応時間1.5～6時間、

50

反応温度 90 での反応時間 50 分間 ~ 5 時間、反応温度 100 での反応時間 30 分間 ~ 4.5 時間、反応温度 100 より高温での反応時間 5 ~ 50 分間が適切である。

【0009】

なお、酸処理に際しては、EDTA、DPTA等のキレート剤を併用することにより、温和な酸処理条件を設定でき、透明性が高くかつ粘度低下の少ないセルロースナノファイバーを製造できる。

【0010】

本発明で用いるN-オキシ化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。

N-オキシ化合物の使用量は、セルロース系原料をナノファイバー化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して、0.01~10mmol、好ましくは0.01~1mmol、さらに好ましくは0.05~0.5mmol程度である。

【0011】

本発明のセルロース系原料の酸化方法は、N-オキシ化合物と、並びに臭化物、ヨウ化物又はそれらの混合物の存在下で、酸化剤を用い水中にて行うことを特徴とするもので、これにより得られた酸化されたセルロース系原料は効率良くナノファイバー化することができる。この臭化物またはヨウ化物としては、水中で解離してイオン化可能な化合物、例えば、臭化アルカリ金属やヨウ化アルカリ金属などが使用できる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して、0.1~100mmol、好ましくは0.1~10mmol、さらに好ましくは0.5~5mmol程度である。

【0012】

酸化剤としては、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸や過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物など、目的の酸化反応を推進し得る酸化剤であれば、いずれの酸化剤も使用できる。ナノファイバーの生産コストの観点から、使用する酸化剤として現在工業プロセスにおいて最も汎用されている安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好適である。酸化剤の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gの漂白済み木材パルプに対して、0.5~500mmol、好ましくは0.5~50mmol、さらに好ましくは2.5~25mmol程度である。

【0013】

本発明で用いるセルロース系原料は特に限定されるものではなく、各種木材由来のクラフトあるいはサルファイトパルプ、それらを高圧ホモジナイザーやミル等で粉碎した粉末状セルロースや酸加水分解などの化学処理により精製した微結晶セルロース粉末を使用できる他、ケナフ、麻、イネ、パカス、竹等の植物でも良い。

【0014】

本発明の方法は温和な条件であっても酸化反応を円滑に進行させることができるという特色がある。そのため、反応温度は15~30程度の室温であってもセルロース系原料を効率良く酸化できる。なお、反応の進行に伴ってセルロースにカルボキシル基が生成し、反応液のpH低下が認められる。そのため、酸化反応を効率良く進行させるためには、反応液のpHを9~12、好ましくは10~11程度に維持することが望ましい。

【0015】

本発明にて得られた酸化処理されたセルロースより、簡易な方法で解繊処理することによりセルロースナノファイバーを得ることができる。例えば、酸化処理されたセルロース系原料を十分に水洗し、高速せん断ミキサーや高圧ホモジナイザーなど公知の混合・攪拌、乳化・分散装置を必要に応じて単独もしくは2種類以上組合せて処理することでセルロースナノファイバー化することができる。装置の種類として高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などが挙げられる。せん断速度は1000sec⁻¹以上であれば、凝集構造のない均一かつ透明なセルロースナノファイバーを得ることができる。

【0016】

10

20

30

40

50

本発明により製造されたセルロースナノファイバーは、幅2~5nm、長さ1~5 μ m程度のセルロースシングルマイクロファイブリンである。このセルロースナノファイバーは、バリアー性、透明性、耐熱性に優れるので、包装材料等の様々な用途に使用することが可能である。

[作用]

本発明の酸処理した漂白済みパルプがナノファイバー化に優れる理由について以下のように推察している。パルプ中には多価金属イオンとしてカルシウムやマグネシウムイオンに代表されるアルカリ土類金属イオン、鉄や銅イオンに代表される遷移金属イオンが存在する。通常、これらカチオン性の金属イオンはカルボキシル基、カルボニル基などの極性基と錯体を形成し易い。そのため、パルプの構成成分であるセルロースやヘミセルロース中に存在する極性基と配位結合し、多糖類間でイオン結合を介した架橋構造を形成する。このように化学パルプ中には多価金属イオンの錯形成で生成した架橋構造がパルプ中に点在し、この微視的領域ではナノファイバー化が進行し難くなる。また、パルプ中には錯形成に関与せず、水和・溶存状態の多価金属イオン種があり、これらイオン種は酸化プロセスでセルロースマイクロファイブリン表面に生成したカルボキシル基と即座に結合し、ナノファイバー凝集を引き起こす。このような観点から、パルプ中に存在する多価金属イオン種を予め酸処理で除去しておけば、TEMPO酸化パルプの解繊は容易となり、凝集構造のない、即ち分散性・透明性に優れるセルロースナノファイバー分散液が得られる。

【実施例】

【0017】

次に実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。

[実施例1]

針葉樹由来の漂白済み未叩解サルファイトパルプ(日本製紙ケミカル社)10g(絶乾)に希硫酸と水でpH3、かつパルプ濃度10%となるように調整した。オートクレーブで80、2時間酸処理した後、水洗・脱水した。酸処理したパルプ5g(絶乾)をTEMPO(Sigma Aldrich社)94mg(0.5nmol)と臭化ナトリウム755mg(5mmol)を溶解した水溶液500mlに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素5%)18ml添加した後、0.5N塩酸水溶液でpHを10.3に調整し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHは低下するが、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。2時間反応した後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することで酸化処理したパルプを得た。酸化処理したパルプの0.3%(w/v)スラリーを12,000rpmで15分攪拌したところ、透明なゲル状分散液が得られた。また、0.25%(w/v)のセルロースナノファイバー分散液のB型粘度(60rpm、20)は830mPa・sであった。

[実施例2]

pHを5、処理時間を3時間とした以外、実施例1と同様にして酸処理を行い、TEMPO酸化した。得られた酸化パルプを12,000rpmで15分攪拌したところ、透明なナノファイバー分散液が得られた。また、0.25%(w/v)のセルロースナノファイバー分散液のB型粘度(60rpm、20)は850mPa・sであった。

[実施例3]

pHを2、処理温度を30、処理時間1時間とした以外、実施例1と同様にして酸処理を行い、TEMPO酸化した。得られた酸化パルプを12,000rpmで15分攪拌したところ、透明なナノファイバー分散液が得られた。また、0.25%(w/v)のセルロースナノファイバー分散液のB型粘度(60rpm、20)は815mPa・sであった。

[比較例1]

処理温度を130とした以外、実施例1と同様にして酸処理を行い、TEMPO酸化した。得られた酸化パルプを12,000rpmで15分攪拌したところ、ナノファイバー分散液は不透明であった。また、0.25%(w/v)のセルロースナノファイバー水溶液のB型粘度(60rpm、20)は335mPa・sであった。

[比較例2]

処理温度を25℃とした以外、実施例1と同様にして酸処理を行い、TEMPO酸化した。得られた酸化パルプを12,000rpmで15分攪拌したところ、ナノファイバー分散液は不透明であった。また、0.25%(w/v)のセルロースナノファイバー水溶液のB型粘度(60rpm、20℃)は866mPa・sであった。

[比較例3]

pHを1.5とした以外、実施例1と同様にして酸処理を行い、TEMPO酸化した。得られた酸化パルプを12,000rpmで15分攪拌したところ、ナノファイバー分散液は不透明であった。また、0.25%(w/v)のセルロースナノファイバー水溶液のB型粘度(60rpm、20℃)は350mPa・sであった。

[比較例4]

pHを7とした以外、実施例1と同様にして酸処理を行い、TEMPO酸化した。得られた酸化パルプを12,000rpmで15分攪拌したところ、ナノファイバー分散液は不透明であった。また、0.25%(w/v)のセルロースナノファイバー水溶液のB型粘度(60rpm、20℃)は870mPa・sであった。

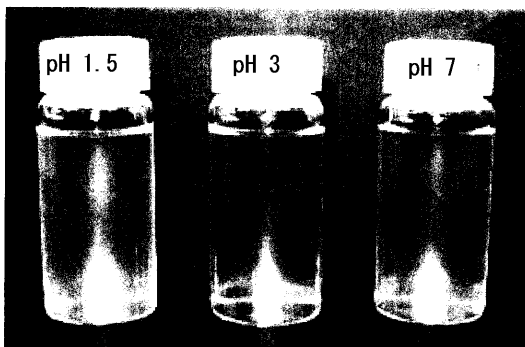
【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例1、比較例3、4のセルロースナノファイバー分散液の写真である。

10

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 宮脇 正一
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 勝川 志穂
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 阿部 裕
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 飯嶋 夕子
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 磯貝 明
東京都文京区駒込1丁目2番10号1306

審査官 長谷川 大輔

- (56)参考文献 特開2001-115389(JP,A)
特開2001-049591(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B 1/00 - 1/38
D21C 1/00 - 11/14
D21D 1/00 - 99/00
D21F 1/00 - 13/12
D21G 1/00 - 9/00
D21H 11/00 - 27/42
D21J 1/00 - 7/00
D06M 10/00 - 11/64
16/00
19/00 - 23/18