

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-162436

(P2018-162436A)

(43) 公開日 平成30年10月18日(2018.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8B 15/04 (2006.01)</b>	CO8B 15/04	4C090
<b>DO1F 2/00 (2006.01)</b>	DO1F 2/00	Z 4L035
<b>DO1F 2/04 (2006.01)</b>	DO1F 2/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-201128 (P2017-201128)	(71) 出願人	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22) 出願日	平成29年10月17日 (2017.10.17)	(74) 代理人	110002147 特許業務法人酒井国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2017-21487 (P2017-21487)	(72) 発明者	高市 賢志 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内
(32) 優先日	平成29年2月8日 (2017.2.8)	(72) 発明者	中谷 丈史 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	森田 昌浩 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2017-77624 (P2017-77624)		
(32) 優先日	平成29年4月10日 (2017.4.10)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 H型カルボキシル化セルロースナノファイバー

(57) 【要約】

【課題】低ずり領域で高粘度である酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーを提供すること。

【解決手段】セルロース分子鎖を構成する少なくとも一部の構成単位にカルボキシル基を有するカルボキシル化セルロースナノファイバーであって、含有率が0.95~1.05質量%の水分散体における粘度が、30、0.003~0.01 s<sup>-1</sup>のずり速度において925 Pa・sを超えて100、000 Pa・s以下であるH型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セルロース分子鎖を構成する少なくとも一部の構成単位にカルボキシル基を有するカルボキシル化セルロースナノファイバーであって、

含有率が 0.95 ~ 1.05 質量%の水分散体における粘度が、30、0.003 ~ 0.01 s<sup>-1</sup>のずり速度において925 Pa・sを超えて100,000 Pa・s以下であるH型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

## 【請求項 2】

前記セルロース分子鎖の少なくとも一部が、グルコピラノース単位のC6位の1級水酸基を有する炭素原子が選択的に酸化されたカルボキシル基を有する構成単位で構成される請求項1に記載のH型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

10

## 【請求項 3】

前記カルボキシル基量が、前記カルボキシル化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、0.6 ~ 2.0 mmol/gである請求項1又は2に記載のH型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

## 【請求項 4】

前記カルボキシル基量が、前記カルボキシル化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、0.8 ~ 2.0 mmol/gである請求項1又は2に記載のH型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、H型カルボキシル化セルロースナノファイバーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

セルロース原料を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」ともいう)と安価な酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムとの共存下で処理すると、セルロースのマイクロフィブリルの表面にカルボキシル基を効率よく導入することができる。カルボキシル基を導入したセルロースを水中にてミキサー等で処理すると、高粘度で透明なセルロースナノファイバーの水分散液が得られる。

30

## 【0003】

上記の通り、セルロースナノファイバーの表面には、カルボキシル基が導入されているため、当該カルボキシル基を起点として自由に改質することができる。また、セルロースナノファイバーは分散液の形態なので、水溶性ポリマーとブレンドすることや、有機・無機系顔料と複合化して改質することもできる。さらに、セルロースナノファイバーをシート化又は繊維化することもできる。このような特性により、セルロースナノファイバーを高機能包装材料、透明有機基板部材、高機能繊維、分離膜、再生医療材料等に応用した新規高機能性商品の開発が検討されている。

## 【0004】

上記新規高機能性商品の一例として、特許文献1には、カルボキシル化されたセルロース繊維と水とを含有するスプレー用組成物が提案されている。特許文献1に記載のスプレー用組成物に含有されるカルボキシル化されたセルロース繊維は、脱塩工程を経ていないため、製造手順からナトリウム塩型であると推認される。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2010-37200号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

50

特許文献 1 には、塩類の存在下で機能が低下する添加剤があることが記載されている。そのため、カルボキシル化されたセルロース繊維をスプレー用組成物に使用する場合、カルボキシル化されたセルロース繊維は、脱塩処理して酸型に変換したものが好ましい。

しかしながら、カルボキシル化されたセルロース繊維を、塩酸等の鉱酸で酸処理して得られる酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーは、ずり速度が低い領域（以下、「低ずり領域」ともいう）において、粘度が低くなる傾向にあった。そのため、スプレー用組成物に用いる際、液だれを防止するために増粘剤を添加する場合があった。

従って、低ずり領域で高粘度の酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの開発が望まれている。

#### 【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、低ずり領域で高粘度である酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーを提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、陽イオン交換樹脂により脱塩処理して得られる酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーが、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明者らは、下記の〔 1 〕～〔 4 〕を提供する。

〔 1 〕セルロース分子鎖を構成する少なくとも一部の構成単位にカルボキシル基を有するカルボキシル化セルロースナノファイバーであって、含有率が 0.95 ~ 1.05 質量%の水分散体における粘度が、30、0.003 ~ 0.01 s<sup>-1</sup> のずり速度において 925 Pa・s を超えて 100,000 Pa・s 以下である H 型カルボキシル化セルロースナノファイバー（以下、「ナノファイバー」ともいう）。

〔 2 〕前記セルロース分子鎖の少なくとも一部が、グルコピラノース単位の C 6 位の 1 級水酸基を有する炭素原子が選択的に酸化されたカルボキシル基を有する構成単位で構成される上記〔 1 〕に記載の H 型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

〔 3 〕前記カルボキシル基量が、前記カルボキシル化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、0.6 ~ 2.0 mmol / g である上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の H 型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

〔 4 〕前記カルボキシル基量が、前記カルボキシル化セルロースナノファイバーの絶乾質量に対して、0.8 ~ 2.0 mmol / g である上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の H 型カルボキシル化セルロースナノファイバー。

#### 【発明の効果】

#### 【 0 0 0 9 】

本発明によれば、低ずり領域で高粘度である酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーを提供することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 1 0 】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。なお、本明細書中、「H 型カルボキシル化セルロースナノファイバー」とは、ナトリウム塩等の金属塩を脱塩処理して、酸型に変換したカルボキシル化セルロースナノファイバーをいう。

#### 【 0 0 1 1 】

#### 〔 1 . ナノファイバー 〕

本発明のナノファイバーは、H 型カルボキシル化セルロースナノファイバーである。また、本発明のナノファイバーは、セルロース分子鎖を構成する少なくとも一部の構成単位にカルボキシル基を有し、その含有率が 0.95 ~ 1.05 質量%の水分散体における粘度が、30、0.003 ~ 0.01 s<sup>-1</sup> のずり速度において 925 Pa・s を超えて 100,000 Pa・s 以下である。

そのため、本発明のナノファイバーを、例えば、スプレー用組成物に用いる場合、他の増粘剤を使用しない、或いは他の増粘剤を使用しても少ない量で液だれを防止することが

10

20

30

40

50

できる。

【0012】

本発明のナノファイバーは、その含有率が0.95～1.05質量%の水分散体における粘度が、30、0.003～0.01 s<sup>-1</sup>のずり速度において、925 Pa・sを超えて100,000 Pa・s以下であり、930～50,000 Pa・sであることが好ましく、950～25,000 Pa・sであることがさらに好ましい。粘度の下限値は、925 Pa・s超であり、930 Pa・s以上が好ましく、950 Pa・s以上がさらに好ましい。上限値は、100,000 Pa・s以下であり、50,000 Pa・s以下が好ましく、25,000 Pa・s以下がさらに好ましい。

なお、粘度は、例えば、ナノファイバーに水を添加して、0.95～1.05質量%の水分散体を調製し、当該水分散体を、粘弾性レオメーター（例えば、「MCR301」、アントンパール社製）を用いて、所定のずり速度で測定することができる。

【0013】

本発明のナノファイバーは、平均繊維長が、200～2000 nmであることが好ましく、250～1500 nmであることがより好ましく、300～1000 nmであることがさらに好ましく、550～1000 nmであることがさらに好ましい。

また、本発明のナノファイバーは、平均繊維径が、1.50～1000 nmであることが好ましく、2.00～750 nmであることがより好ましく、2.50～500 nmであることがさらに好ましく、2.85～500 nmであることがよりさらに好ましい。

【0014】

カルボキシル化セルロースナノファイバーの平均繊維長は、以下のようにして算出することができる。カルボキシル化セルロースナノファイバーをマイカ切片上に固定し、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて200本の繊維長を測定し、長さ（加重）平均繊維長を算出することができる。なお、繊維長の測定は、画像解析ソフトWinROOF（三谷商事社製）を用いて、任意の長さの範囲で行う。

また、カルボキシル化セルロースナノファイバーの平均繊維径は、以下のようにして算出することができる。カルボキシル化セルロースナノファイバーの濃度が0.001質量%となるように希釈したカルボキシル化セルロースナノファイバー水分散液を調製する。この希釈分散液をマイカ製試料台に薄く延ばし、50 で加熱乾燥させて観察用試料を作製する。原子間力顕微鏡（AFM）にて観察した形状像の断面高さを計測し、加重平均繊維径を算出することができる。

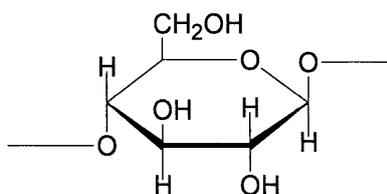
【0015】

本発明のナノファイバーは、セルロース分子鎖の少なくとも一部が、グルコピラノース単位のC6位の1級水酸基を有する炭素原子が選択的に酸化されたカルボキシル基を有する構成単位で構成されることが好ましい。なお、セルロース分子鎖は、グルコピラノース単位のC6位の1級水酸基を有する炭素原子が選択的に酸化されたカルボキシル基を有する構成単位のみで構成されてもよい。

ここで、グルコピラノース単位とは、下記式(0)で表される構成単位をいう。

【0016】

【化1】



(0)

【0017】

本発明のナノファイバーは、カルボキシル基量が、カルボキシル化セルロースナノファ

イバーの絶乾質量に対して、 $0.6 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.8 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $1.2 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であることがさらに好ましい。カルボキシル基量が $0.6 \text{ mmol/g}$ 以上であると、セルロース分子鎖の表面にカルボキシル基が導入され、静電的な反発作用を持たせることができ、解繊によりナノファイバーを作製することができる。また、カルボキシル基量が $0.8 \text{ mmol/g}$ 以上であると、セルロース分子鎖の表面にカルボキシル基が十分導入され、解繊により容易にナノファイバーを作製することができる。

カルボキシル基量は以下のようにして測定することができる。カルボキシル化セルロースの $0.5$ 質量%スラリー（水分散液） $60 \text{ ml}$ を調製する。調製したスラリーに $0.1 \text{ M}$ 塩酸水溶液を加えて $\text{pH} 2.5$ に調整した後、 $0.05 \text{ N}$ の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して $\text{pH}$ が $11$ になるまで電気伝導度を測定する。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（ $a$ ）から、下式を用いてカルボキシル基量を算出することができる：

$$\text{カルボキシル基量} [\text{mmol/g カルボキシル化セルロース}] = a [\text{ml}] \times 0.05 / \text{カルボキシル化セルロース質量} [\text{g}]$$

なお、カルボキシル化セルロースナノファイバーのカルボキシル基量と、カルボキシル化セルロースのカルボキシル基量は、通常、同値である。

【0018】

[2. 製造方法]

カルボキシル化セルロースナノファイバーは、例えば、以下のようにして製造することができる。セルロース原料を酸化して酸化セルロースを調製し（以下、「酸化処理」ともいう）、調製した酸化セルロースを解繊し（以下、「解繊処理」ともいう）、解繊した酸化セルロースを陽イオン交換樹脂により脱塩処理する（以下、「脱塩処理」ともいう）ことで、ナノファイバーを製造することができる。

なお、調製した酸化セルロース又は加水分解した酸化セルロースを陽イオン交換樹脂により脱塩処理した後、解繊処理することでも酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーを製造することができる。以下の説明では、解繊の後に陽イオン交換樹脂により脱塩を行って酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーを製造する場合について説明する。

【0019】

[2-1. 酸化処理]

酸化処理は、セルロース原料を酸化して酸化セルロースを調製する処理である。酸化方法は、特に限定されないが、 $\text{N}$ -オキシ化合物と、臭化物、ヨウ化物又はこれらの混合物と、の存在下で酸化剤を用いる方法が好ましい。当該方法によりセルロース原料を酸化すると、セルロース分子鎖を構成するグルコピラノース単位の $\text{C}6$ 位の1級水酸基を有する炭素原子が選択的に酸化されたカルボキシル基を有する構成単位を得ることができる。

当該方法により得られる酸化セルロースの部分構造を下記一般式（1）に示す。

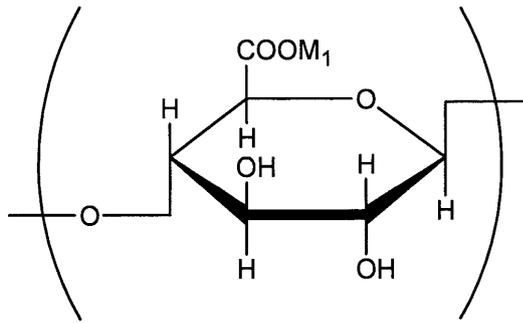
【0020】

10

20

30

## 【化 2】



(1)

(一般式(1)中、 $M_1$ はカチオン塩を示す。)

## 【0021】

一般式(1)中、 $M_1$ として表されるカチオン塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、ホスホニウム塩、イミダゾリニウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。

## 【0022】

天然のセルロースは、直鎖上のセルロース分子鎖が水素結合により多数収束したマイクロフィブリル構造を有している。N-オキシ化合物を用いてセルロースを酸化すると、上記の通り、セルロース分子鎖を構成するグルコピラノース単位のC6位の1級水酸基を有する炭素原子が選択的にアルデヒド基を経てカルボキシル基に酸化される。そのため、マイクロフィブリル構造の表面に高密度でカルボキシル基が導入される。導入されたカルボキシル基は反発作用を有し、解繊により一本一本が分離したセルロースナノファイバーを得ることができる。

## 【0023】

セルロース原料は、木材由来のクラフトパルプ又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セルロース、或いはそれらを酸加水分解等の化学処理により精製した微結晶セルロース粉末等を含む。この他に、ケナフ、麻、イネ、バガス、竹等の植物由来のセルロース原料も使用できる。量産化やコストの観点からは、粉末セルロース、微結晶セルロース粉末、或いはクラフトパルプ又はサルファイトパルプのような化学パルプを用いることが好ましい。化学パルプを用いる場合は、公知の漂白処理を施してリグニンを除去することが好ましい。漂白済みパルプとしては、例えば、白色度(ISO 2470)が80%以上の漂白済みクラフトパルプ又は漂白済みサルファイトパルプを用いることができる。

## 【0024】

粉末セルロースは、木材パルプの非結晶部分を酸加水分解により除去した後、粉碎及び篩い分けすることで得られる微結晶性又は結晶性セルロースからなる棒軸状粒子である。粉末セルロースにおいて、セルロースの重合度は100~500程度であり、X線回折法による粉末セルロースの結晶化度は70~90%であり、レーザー回折式粒度分布装置による体積平均粒子径は通常100 $\mu$ m以下であり、好ましくは50 $\mu$ m以下である。そのような粉末セルロースは、精選パルプを酸加水分解した後得られる未分解残渣を精製及び乾燥し、粉碎及び篩い分けすることにより調製してもよいし、KCフロック(登録商標)(日本製紙社製)、セオラス(登録商標)(旭化成ケミカルズ社製)、アビセル(登録商標)(FMC社製)等の市販品を用いてもよい。

## 【0025】

漂白処理方法としては、塩素処理(C)、二酸化塩素漂白(D)、アルカリ抽出(E)、次亜塩素酸塩漂白(H)、過酸化水素漂白(P)、アルカリ性過酸化水素処理段(Ep)、アルカリ性過酸化水素・酸素処理段(Eop)、オゾン処理(Z)、キレート処理(

10

20

30

40

50

Q)等を組合せて行うことができる。例えば、C/D-E-H-D、Z-E-D-P、Z/D-Ep-D、Z/D-Ep-D-P、D-Ep-D、D-Ep-D-P、D-Ep-P-D、Z-Eop-D-D、Z/D-Eop-D、Z/D-Eop-D-E-D等のシーケンスで行なうことができる。なお、シーケンス中の「/」は、「/」の前後の処理を洗浄なしで連続して行なうことを意味する。

【0026】

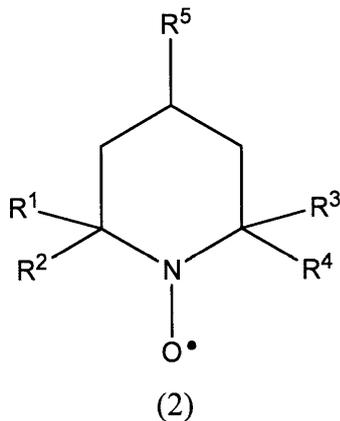
また、上記したセルロース原料を高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式等の分散装置や、湿式の高圧又は超高压ホモジナイザー等で微細化したものをセルロース原料として使用することもできる。

【0027】

N-オキシル化合物は、ニトロキシラジカルを発生し得る化合物である。N-オキシル化合物としては、目的の酸化反応を行う化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。N-オキシル化合物としては、例えば、下記一般式(2)~(5)、(7)で表される化合物や下記式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0028】

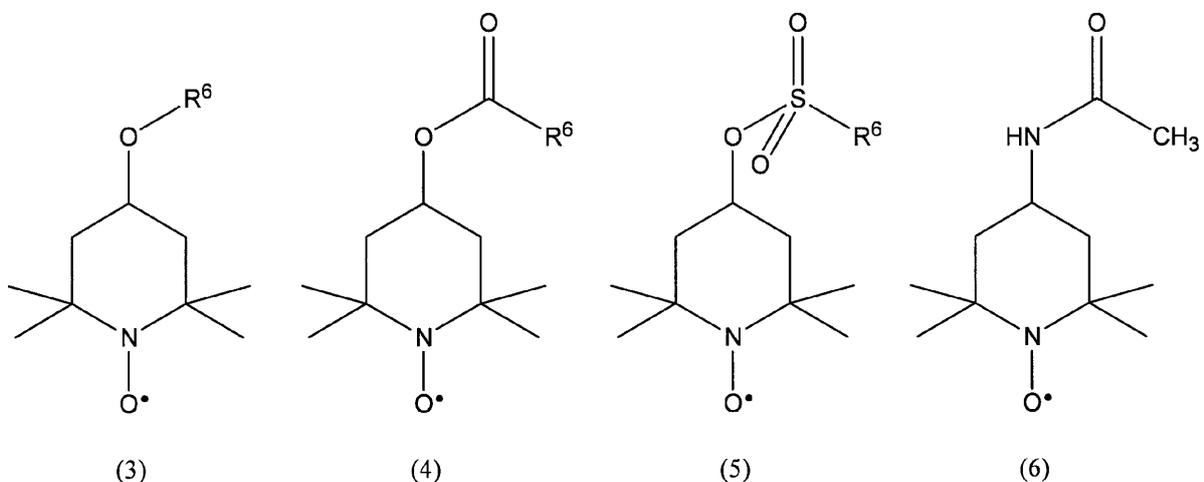
【化3】



(一般式(2)中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、同一又は異なってもよい炭素原子数1~4のアルキル基を示し、R<sup>5</sup>は、水素原子又はヒドロキシル基を示す。)

【0029】

【化4】



(一般式(3)~(5)中、R<sup>6</sup>は、炭素原子数1~4の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を示す。)

【0030】

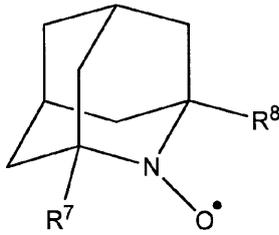
10

20

30

40

## 【化 5】



(7)

10

(一般式(7)中、 $R^7 \sim R^8$ は、同一若しくは異なってもよい、水素原子又は炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。)

## 【0031】

一般式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ で表される炭素原子数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。中でも、メチル基又はエチル基が好ましい。

一般式(3)～(5)中、 $R^6$ で表される炭素原子数1～4の直鎖状又は分岐状の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が挙げられる。中でも、メチル基又はエチル基が好ましい。

20

一般式(7)中、 $R^7 \sim R^8$ で表される炭素原子数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が挙げられる。中でも、メチル基又はエチル基が好ましい。

## 【0032】

一般式(2)で表される化合物としては、例えば、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」ともいう)、又は4-ヒドロキシ-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、「4-ヒドロキシTEMPO」ともいう)が挙げられる。

N-オキシル化合物は、TEMPO又は4-ヒドロキシTEMPOの誘導体であってもよい。4-ヒドロキシTEMPOの誘導体としては、例えば、一般式(3)で表される化合物、即ち、4-ヒドロキシTEMPOの水酸基を、炭素原子数4以下の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を有するアルコールでエーテル化して得られる誘導体や、一般式(4)又は(5)で表される化合物、即ち、カルボン酸又はスルホン酸でエステル化して得られる誘導体が挙げられる。

30

4-ヒドロキシTEMPOをエーテル化する際には、炭素原子数が4以下のアルコールを用いれば、アルコール中の飽和、不飽和結合の有無に関わらず、得られる誘導体が水溶性となり、酸化触媒として良好に機能する。

## 【0033】

N-オキシル化合物は、式(6)で表される化合物、即ち、4-アミノTEMPOのアミノ基がアセチル化された化合物であると、適度な疎水性が付与され、安価であり、均一な酸化セルロースを得ることができるので好ましい。また、N-オキシル化合物は、一般式(7)で表される化合物、即ち、アザアダマンタン型ニトロキシラジカルであると、短時間で、均一な酸化セルロースを得ることができるので好ましい。

40

## 【0034】

N-オキシル化合物の使用量は、得られる酸化セルロースをナノファイバー化できる程度に十分にセルロース原料を酸化できる触媒量であれば特に限定されない。例えば、絶乾1gのセルロース原料に対して、好ましくは0.01～10mmol、より好ましくは0.01～1mmol、さらに好ましくは0.01～0.5mmolである。

## 【0035】

50

セルロース原料の酸化の際に用いられる臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。

臭化物又はヨウ化物の使用量は、目的の酸化反応を促進できる範囲で調整し得る。臭化物及びヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾 1 g のセルロース原料に対して、好ましくは 0.1 ~ 100 mmol、より好ましくは 0.1 ~ 10 mmol、さらに好ましくは 0.5 ~ 5 mmol である。

#### 【0036】

酸化剤としては、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸又はそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物等の公知の酸化剤を使用することができる。中でも、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。

酸化剤の使用量は、酸化反応を行う量であればよく、例えば、絶乾 1 g のセルロース原料に対して、好ましくは 0.5 ~ 500 mmol、より好ましくは 0.5 ~ 50 mmol、さらに好ましくは 2.5 ~ 25 mmol である。

#### 【0037】

セルロース原料の酸化反応は、比較的温和な条件であっても反応が効率よく進行するので、反応温度は、15 ~ 30 程度の室温であってもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液の pH 値が低下する。酸化反応を効率よく進行させるために、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性溶液を適時反応系中に添加して、反応液の pH 値を 9 ~ 12 に、好ましくは 10 ~ 11 程度に維持することが好ましい。

反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じ難いこと等から、水が好ましい。

#### 【0038】

酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、通常、0.5 ~ 6 時間程度であり、好ましくは 0.5 ~ 4 時間程度である。

#### 【0039】

また、酸化反応は、2 段階に分けて実施してもよい。例えば、1 段目の反応終了後に濾別して得られた酸化セルロースのカチオン塩を、再度、同一又は異なる反応条件で酸化させることにより、1 段目の反応で副生する塩による反応阻害を受けることなく、セルロース原料に効率よくカルボキシル基を導入することができる。

#### 【0040】

上記の工程で得られる酸化セルロースにおいて、セルロース原料に導入したカルボキシル基は、通常、ナトリウム塩等のアルキル金属塩である。下記の脱塩処理や解繊処理の前に、酸化セルロースのアルカリ金属塩を、ホスホニウム塩、イミダゾリニウム塩、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の他のカチオン塩に置換してもよい。置換は、公知の方法で行うことができる。

#### 【0041】

酸化方法の他の例として、オゾンを含む気体とセルロース原料を接触させることにより酸化する方法を挙げることができる。この酸化反応により、グルコピラノース環の少なくとも 2 位及び 6 位の水酸基を有する炭素原子が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。

#### 【0042】

オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、50 ~ 250 g/m<sup>3</sup> であることが好ましく、50 ~ 220 g/m<sup>3</sup> であることがより好ましい。セルロース原料に対するオゾン添加量は、セルロース原料の固形分を 100 質量部とした際に、0.1 ~ 30 質量部であることが好ましく、5 ~ 30 質量部であることがより好ましい。オゾン処理温度は、0 ~ 50 であることが好ましく、20 ~ 50 であることがより好ましい。オゾン処理時間は、特に限定されないが、通常、1 ~ 360 分程度であり、30 ~ 360 分程度が好ましい。オゾン処理の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度に酸化及び分解されることを防ぐことができ、酸化セルロースの収率が良好となる。

#### 【0043】

10

20

30

40

50

オゾン処理を施した後に、酸化剤を用いて、追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物や、酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸等が挙げられる。例えば、これらの酸化剤を水又はアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を作製し、溶液中にセルロース原料を浸漬させることにより追酸化処理を行うことができる。

【0044】

[2-2. 解繊処理]

解繊処理は、酸化セルロースを解繊する処理である。酸化セルロースは、酸化処理によりカルボキシル基が導入されているので、解繊処理により簡単にナノファイバー化することができる。

10

【0045】

解繊処理としては、例えば、酸化セルロースを十分に水洗した後、高速せん断ミキサーや高圧ホモジナイザー等の公知の装置を用いて物理的処理として行うことができる。解繊装置の種類としては、例えば、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式が挙げられる。これらの装置は単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0046】

高速せん断ミキサーを用いる場合、せん断速度は $1000\text{ sec}^{-1}$ 以上が好ましい。せん断速度が $1000\text{ sec}^{-1}$ 以上であると、凝集構造が少なく、均一にナノファイバー化することができる。

20

高圧ホモジナイザーを用いる場合、印加する圧力は、 $50\text{ MPa}$ 以上が好ましく、 $100\text{ MPa}$ 以上がより好ましく、 $140\text{ MPa}$ 以上がさらに好ましい。当該圧力の湿式の高圧又は超高圧ホモジナイザーで処理すると、ナノファイバー化が効率よく進行し、カルボキシル化セルロースナノファイバーを効率よく得ることができる。

【0047】

酸化セルロースは、水等の水分散液として解繊処理に供する。水分散液中の酸化セルロースの濃度が高いと、解繊処理の途中で粘度が過度に増大して均一に解繊できない場合や、装置が停止するという場合がある。従って、酸化セルロースの濃度は、酸化セルロースの処理条件に応じて適宜設定する必要がある。一例として、酸化セルロースの濃度は、 $0.3\sim 50\%$  ( $w/v$ ) が好ましく、 $0.5\sim 10\%$  ( $w/v$ ) がより好ましく、 $1.0\sim 5\%$  ( $w/v$ ) がさらに好ましい。

30

【0048】

[2-3. 脱塩処理]

脱塩処理は、解繊処理した酸化セルロースを陽イオン交換樹脂により脱塩する処理である。当該処理により解繊処理した酸化セルロースのカチオン塩がプロトンに置換されて酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーを得ることができる。陽イオン交換樹脂を用いるので、不要な塩化ナトリウム等の副生成物が生成せず、陽イオン交換樹脂を用いて脱塩処理した後は、陽イオン交換樹脂を金属メッシュ等により濾過して除去するだけで、濾液としてプロトン置換された酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの水分散体が得られる。

40

【0049】

金属メッシュ等により濾物として除去する対象は陽イオン交換樹脂であり、カルボキシル化セルロースナノファイバーは、金属メッシュ等の径では除去され難く、ほぼ全量が濾液中に含まれる。そのため、収率の低下が極めて少なくなる。

濾液には繊維長の短い、カルボキシル化セルロースナノファイバーが多量に含まれている。また、濾液を洗浄や脱水せずともよいので、酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーが凝集され難い。従って、アルカリ加水分解処理を得ていない場合、カルボキシル化セルロースナノファイバーの分散液は、低ずり領域で高粘度になると推察される。

【0050】

カルボキシル化セルロースナノファイバー塩は、解繊工程で得られた水分散液を脱塩工

50

程にそのまま供することができる。なお、必要に応じて水を添加して濃度を低くすることもできる。

【0051】

陽イオン交換樹脂としては、対イオンが $H^+$ である限り、強酸性イオン交換樹脂及び弱酸性イオン交換樹脂のいずれも用いることができる。中でも、強酸性イオン交換樹脂を用いることが好ましい。強酸性イオン交換樹脂及び弱酸性イオン交換樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂或いはアクリル系樹脂にスルホン酸基或いはカルボキシル基を導入したものが挙げられる。

陽イオン交換樹脂の形状は、特に限定されず、細粒（粒状）、膜状、繊維等、種々の形状のものを用いることができる。中でも、カルボキシル化セルロースナノファイバー塩を効率よく脱塩処理し、脱塩処理後の分離が容易であるとの観点から、粒状が好ましい。このような陽イオン交換樹脂としては市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、アンバージェット1020、同1024、同1060、同1220（以上、オルガノ社製）、アンバーライトIR-200C、同IR-120B（以上、東京有機化学社製）、レパチットSP 112、同S100（以上、バイエル社製）、GELCK08P（三菱化学社製）、Dowex 50W-X8（ダウ・ケミカル社製）等が挙げられる。

10

【0052】

脱塩処理は、例えば、粒状の陽イオン交換樹脂と、カルボキシル化セルロースナノファイバー塩の水分散液と、を混合し、必要に応じ攪拌・振とうしながら、カルボキシル化セルロースナノファイバー塩と陽イオン交換樹脂とを一定時間接触させた後、陽イオン交換樹脂と水分散液とを分離することによって行うことができる。

20

【0053】

水分散液の濃度や陽イオン交換樹脂との比率は、特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。一例として、水分散液の濃度は、0.05～10質量%が好ましい。水分散液の濃度が0.05質量%未満であると、プロトン置換に要する時間がかかりすぎる場合がある。水分散液の濃度が10質量%超であると、十分なプロトン置換の効果が得られない場合がある。

接触時間も特に限定されず、当業者であれば、プロトン置換を効率的に行うとの観点から適宜設定し得る。例えば、0.2～4時間接触させて行うことができる。

30

【0054】

この際、適切な量の陽イオン交換樹脂を用いてカルボキシル化セルロースナノファイバー塩又は酸化セルロースを十分な時間接触させた後、陽イオン交換樹脂を金属メッシュ等により濾物として除去することで、脱塩処理を行うことができる。

【0055】

[3.用途]

本発明のナノファイバーは、スプレー用組成物、ゴム補強材、樹脂補強材料、化粧品、医療品、食品、飲料、塗料等に利用することができる。中でも、低ずり領域で高粘度であるという特性を活かすスプレー用組成物に用いることが好ましい。

【0056】

(スプレー用組成物)

スプレー用組成物は、上記のナノファイバーと、水と、を含有するものである。また、スプレーの用途に応じて、スプレー用組成物は、機能性添加剤を含有してもよい。

ナノファイバーが低ずり領域において高粘度であるため、スプレー用組成物は、別途増粘剤を配合しない或いは少量の配合で液だれを防止することができる。

40

【0057】

機能性添加剤としては、例えば、界面活性剤、オイル類、保湿剤、有機微粒子、無機微粒子、防腐剤、消臭剤、香料、有機溶媒等があげられる。これらは、スプレー用組成物の用途に応じて選択されうる。

なお、機能性添加剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

50

## 【 0 0 5 8 】

非イオン性の界面活性剤としては、例えば、プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合体等があげられる。

10

## 【 0 0 5 9 】

オイル類としては、例えば、ホホバ油、マカデミアナッツ油、アボガド油、月見草油、ミンク油、ナタネ油、ひまし油、ヒマワリ油、トウモロコシ油、カカオ油、ヤシ油、コメヌカ油、オリーブ油、アーモンド油、ごま油、サフラワー油、大豆油、椿油、パーシク油、綿実油、モクロウ、パーム油、パーム核油、卵黄油、ラノリン、スクワレン等の天然動植物油脂類；合成トリグリセライド、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス、イソパラフィン等の炭化水素類；カルナバウロウ、パラフィンワックス、鯨ロウ、ミツロウ、キャンデリラワックス、ラノリン等のワックス類；高級アルコール類（セタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール等）；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸、オキシステアリン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、硬質ラノリン脂肪酸、軟質ラノリン脂肪酸等の高級脂肪酸類；コレステリル - オクチルドデシル - ベヘニル等のコレステロールおよびその誘導体；イソプロピルミリスチン酸、イソプロピルパルミチン酸、イソプロピルステアリン酸、2エチルヘキサン酸グリセロール、ブチルステアリン酸等のエステル類；ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンペンタエリトリールエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、リノール酸エチル等の極性オイル；アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン、カルピノール変性シリコーン、メタクリル変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、片末端反応性シリコーン、異種官能基変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、メチルスチリル変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、高級脂肪酸エステル変性シリコーン、親水性特殊変性シリコーン、高級アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸含有シリコーン、フッ素変性シリコーン等のシリコーン類等があげられる。

20

30

なお、シリコーン類の詳細は、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサンシロキサン、メチルシクロポリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体、メチルヒドロジェンポリシロキサン、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、ステアロキシメチルポリシロキサン、セトキシメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサンエマルジョン、高重合メチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、架橋型メチルポリシロキサン、架橋型メチルフェニルポリシロキサン等である。

40

## 【 0 0 6 0 】

保湿剤としては、トリオクタン酸グリセリル、マルチトール、ソルビトール、グリセリン、プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリコール等の多価アルコール；ピロリドンカルボン酸ソーダ、乳酸ソーダ、クエン酸ソー

50

ダなど有機酸およびその塩；ヒアルロン酸ソーダなどヒアルロン酸およびその塩；酵母および酵母抽出液の加水分解物；酵母培養液、乳酸菌培養液など醗酵代謝産物；コラーゲン、エラスチン、ケラチン、セリシン等の水溶性蛋白；コラーゲン加水分解物、カゼイン加水分解物、シルク加水分解物、ポリアスパラギン酸ナトリウム等のペプチド類およびその塩；トレハロース、キシロビオース、マルトース、蔗糖、ブドウ糖、植物性粘質多糖等の糖類・多糖類およびその誘導体；水溶性キチン、キトサン、ペクチン、コンドロイチン硫酸およびその塩等のグリコサミノグリカンおよびその塩；グリシン、セリン、スレオニン、アラニン、アスパラギン酸、チロシン、バリン、ロイシン、アルギニン、グルタミン、プロリン酸等のアミノ酸；アミノカルボニル反応物等の糖アミノ酸化合物；アロエ、マロニエ等の植物抽出液、トリメチルグリシン、尿素、尿酸、アンモニア、レシチン、ラノリン、スクワラン、スクワレン、グルコサミン、クレアチニン、DNA、RNA等の核酸関連物質等があげられる。

10

#### 【0061】

有機微粒子としては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合系ラテックス、アクリル系エマルジョン等の乳化重合によって得られるラテックス・エマルジョンやポリウレタン水分散体があげられる。

また、無機微粒子としては、例えば、ゼオライト、モンモリロナイト、アスベスト、スメクタイト、マイカ、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、酸化チタン等の無機微粒子があげられる。

20

#### 【0062】

防腐剤としては、例えば、メチルパラベン、エチルパラベン等があげられる。

#### 【0063】

消臭剤・香料としては、D-リモネン、デシルアルデヒド、メントン、プレゴン、オイゲノール、シンナムアルデヒド、ベンズアルデヒド、メントール、ペパーミント油、レモン油、オレンジ油、植物の各器官より抽出した消臭有効成分（例えば、水や親水性有機溶剤により、カタバミ、ドクダミ、ツガ、イチョウ、クロマツ、カラマツ、アカマツ、キリ、ヒイラギモクセイ、ライラック、キンモクセイ、フキ、ツワブキ、レンギョウの各器官から抽出し得られた消臭有効成分）等があげられる。

#### 【0064】

有機溶媒としては、水に可溶するアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、グリセリン等）、エーテル類（エチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）やN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド等があげられる。

30

#### 【実施例】

#### 【0065】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明するためのものであって、本発明を限定するものではない。なお、物性値等の測定方法は、別途記載がない限り、上記に記載した測定方法である。

40

#### 【0066】

[粘度 (Pa·s)]：カルボキシル化セルロースナノファイバーに水を添加して、1.95～1.05質量%の水分散体を調製し、当該水分散体を、粘弾性レオメーターを用いて、所定のずり速度で測定した。

#### 【0067】

[カルボキシル基量]：カルボキシル基量は以下のようにして測定した。カルボキシル化セルロースの0.5質量%スラリー（水分散液）60mlを調製し、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.5とした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが1.1になるまで電気伝導度を測定した。電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下式を用いてカルボキシル基量を算出し

50

た：

カルボキシル基量 [mmol / gカルボキシル化セルロース] = a [ml] × 0.05 / カルボキシル化セルロース質量 [g]

【0068】

[平均繊維長 (nm)]：カルボキシル化セルロースナノファイバーをマイカ切片上に固定し、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて200本の繊維の繊維長を測定し、長さ(加重)平均繊維長を算出した。なお、繊維長の測定は、画像解析ソフトWinROOF (三谷商事社製) を用いて行った。

【0069】

[平均繊維径 (nm)]：カルボキシル化セルロースナノファイバーの濃度が0.001質量%となるように希釈したカルボキシル化セルロースナノファイバー水分散液を調製した。この希釈分散液をマイカ製試料台に薄く延ばし、50℃で加熱乾燥させて観察用試料を作製した。原子間力顕微鏡 (AFM) にて観察した形状像の断面高さを計測し、加重平均繊維径を算出した。

【0070】

(参考例1)

漂白済み針葉樹未叩解パルプ (日本製紙社製) 5g (絶乾) を、TEMPO (Sigma Aldrich社製) 78mg (0.5mmol) と臭化ナトリウム754mg (7.4mmol) 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撹拌した。反応系に2M次亜塩素酸ナトリウム水溶液14ml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は低下するので、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に維持した。2時間反応させた後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することでカルボキシル基量1.60mmol/gの酸化セルロースを得た。

【0071】

次いで、得られた酸化セルロースのスラリーを水で1% (w/v) に調整し、超高压ホモジナイザー (20℃、140MPa) で3回処理し、透明なゲル状のカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液 (1% (w/v)) を得た。

【0072】

得られたカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液に陽イオン交換樹脂 (オルガノ社製、「アンパーゼット1024」) を添加し、20℃で0.3時間撹拌して接触させた。その後、金属メッシュ (目開き100メッシュ) で陽イオン交換樹脂と水分散液を分離して、酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバー (ナノファイバー) を得た。

【0073】

得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの1.00質量%の水分散液の粘度は、ずり速度 (0.00417 s<sup>-1</sup>、30℃) の条件では925 Pa·sであり、(0.00671 s<sup>-1</sup>、30℃) の条件では920 Pa·sであった。結果を表1に記す。

また、得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの平均繊維長は549nmであり、平均繊維径は2.83nmであった。

【0074】

(比較例1)

脱塩工程を次の通り変更したこと以外は参考例1と同様にして、カルボキシル化セルロースナノファイバーを得た。

カルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液に10%の塩酸水溶液をpH2.4になるまで添加し、20℃で0.4時間撹拌して接触させた。その後、洗浄と脱水処理を3度繰り返した後、濾過した。濾物に水を添加して1.0% (w/v) に調整し、超高压ホモジナイザー (20℃、140MPa) で2回処理し、透明なゲル状のH型カルボキシル化セルロースナノファイバーの分散液 (1% (w/v)) を得た。

10

20

30

40

50

## 【0075】

得られたカルボキシル化セルロースナノファイバーの1.00質量%の水分散液の粘度は、ずり速度(0.00417 s<sup>-1</sup>、30)の条件では336 Pa・sであり、(0.00671 s<sup>-1</sup>、30)の条件では350 Pa・sであった。結果を表1に記す。

また、得られたH型カルボキシル化セルロースナノファイバーの平均繊維長は503 nmであり、平均繊維径は2.55 nmであった。

## 【0076】

(実施例1)

漂白済み針葉樹末叩解パルプ(日本製紙社製)5g(絶乾)を、TEMPO(Sigma Aldrich社製)78mg(0.5mmol)と臭化ナトリウム754mg(7.4mmol)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2M次亜塩素酸ナトリウム水溶液11ml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は低下するので、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に維持した。1.5時間反応させた後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することでカルボキシル基量1.23mmol/gの酸化セルロースを得た。

10

## 【0077】

次いで、得られた酸化セルロースのスラリーを水で1%(w/v)に調整し、超高压ホモジナイザー(20、140MPa)で2回処理し、透明なゲル状のカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液(1%(w/v))を得た。

20

## 【0078】

得られたカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液に陽イオン交換樹脂(オルガノ社製、「アンパーゼット1024」)を添加し、20で0.3時間攪拌して接触させた。その後、金属メッシュ(目開き100メッシュ)で陽イオン交換樹脂と水分散液を分離して、酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバー(ナノファイバー)を得た。

## 【0079】

得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの1.00質量%の水分散液の粘度は、ずり速度(0.00417 s<sup>-1</sup>、30)の条件では18300 Pa・sであり、(0.00671 s<sup>-1</sup>、30)の条件では17800 Pa・sであった。結果を表1に記す。

30

また、得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの平均繊維長は624 nmであり、平均繊維径は3.11 nmであった。

## 【0080】

(実施例2)

漂白済み針葉樹末叩解パルプ(日本製紙社製)5g(絶乾)を、TEMPO(Sigma Aldrich社製)78mg(0.5mmol)と臭化ナトリウム754mg(7.4mmol)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2M次亜塩素酸ナトリウム水溶液12ml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は低下するので、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に維持した。2時間反応させた後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することでカルボキシル基量1.50mmol/gの酸化セルロースを得た。

40

## 【0081】

次いで、得られた酸化セルロースのスラリーを水で1%(w/v)に調整し、超高压ホモジナイザー(20、140MPa)で3回処理し、透明なゲル状のカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液(1%(w/v))を得た。

## 【0082】

得られたカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液に陽イオン交換樹脂(オルガノ社製、「アンパーゼット1024」)を添加し、20で0.3時間攪拌して接

50

触させた。その後、金属メッシュ（目開き100メッシュ）で陽イオン交換樹脂と水分散液を分離して、酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバー（ナノファイバー）を得た。

【0083】

得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの1.00質量%の水分散液の粘度は、ずり速度（ $0.00417\text{ s}^{-1}$ 、 $30$ ）の条件では $995\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、（ $0.00671\text{ s}^{-1}$ 、 $30$ ）の条件では $970\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。結果を表1に記す。

また、得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの平均繊維長は $570\text{ nm}$ であり、平均繊維径は $2.85\text{ nm}$ であった。

10

【0084】

（実施例3）

漂白済み針葉樹未叩解パルプ（日本製紙社製） $5\text{ g}$ （絶乾）を、TEMPO（Sigma Aldrich社製） $78\text{ mg}$ （ $0.5\text{ mmol}$ ）と臭化ナトリウム $754\text{ mg}$ （ $7.4\text{ mmol}$ ）を溶解した水溶液 $500\text{ ml}$ に加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。反応系に $2\text{ M}$ 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 $6\text{ ml}$ 添加した後、 $0.5\text{ N}$ 塩酸水溶液で $\text{pH}$ を $10.3$ に調整し、酸化反応を開始した。反応中は系内の $\text{pH}$ は低下するので、 $0.5\text{ N}$ 水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、 $\text{pH}10$ に維持した。 $0.5$ 時間反応させた後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することでカルボキシル基量 $0.60\text{ mmol/g}$ の酸化セルロースを得た。

20

【0085】

次いで、得られた酸化セルロースのスラリーを水で $1\%$ （ $w/v$ ）に調整し、超高压ホモジナイザー（ $20$ 、 $140\text{ MPa}$ ）で2回処理し、透明なゲル状のカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液（ $1\%$ （ $w/v$ ））を得た。

【0086】

得られたカルボキシル化セルロースナノファイバー塩の分散液に陽イオン交換樹脂（オルガノ社製、「アンバージェット1024」）を添加し、 $20$  で $0.3$ 時間撹拌して接触させた。その後、金属メッシュ（目開き100メッシュ）で陽イオン交換樹脂と水分散液を分離して、酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバー（ナノファイバー）を得た。

30

【0087】

得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの1.00質量%の水分散液の粘度は、ずり速度（ $0.00417\text{ s}^{-1}$ 、 $30$ ）の条件では $24100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、（ $0.00671\text{ s}^{-1}$ 、 $30$ ）の条件では $23300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。結果を表1に記す。

また、得られた酸型のカルボキシル化セルロースナノファイバーの平均繊維長は $840\text{ nm}$ であり、平均繊維径は $3.22\text{ nm}$ であった。

【0088】

【表 1】

	カルボキシル基量 (mmol/g)	平均繊維長 (nm)	ずり速度 (s <sup>-1</sup> )	粘度 (Pa·s)
参考例1	1.60	549	0.00417	925
			0.00671	920
比較例1	1.60	503	0.00417	336
			0.00671	350
実施例1	1.23	624	0.00417	18300
			0.00671	17800
実施例2	1.50	570	0.00417	995
			0.00671	970
実施例3	0.60	840	0.00417	24100
			0.00671	23300

10

## 【0089】

表1からわかるように、陽イオン交換樹脂により脱塩処理をして調製したH型カルボキシル化セルロースナノファイバーにおいて、カルボキシル基量が1.50 mmol/gの場合、0.00417又は0.00671 s<sup>-1</sup>の低ずり領域で995又は970 Pa·sであり（実施例2参照）、カルボキシル基量が1.23 mmol/gの場合、18300又は17800 Pa·sであり（実施例1参照）、カルボキシル基量が0.60 mmol/gの場合、24100又は23300 Pa·sと高粘度であった（実施例3参照）。また、カルボキシル基量が1.60 mmol/gの場合、925又は920 Pa·sであった（参考例1参照）。

20

## 【0090】

一方、塩酸により脱塩処理をして調製したH型カルボキシル化セルロースナノファイバーは、参考例1と同様にカルボキシル基量が1.60 mmol/gの場合、0.00417又は0.00671 s<sup>-1</sup>の低ずり領域で336又は350 Pa·sと低粘度であった（比較例1参照）。このことから、脱塩処理の際のプロセスにより、得られるH型カルボキシル化セルロースナノファイバーの物性、とりわけ低ずり領域での粘度が異なることがわかった。従って、H型カルボキシル化セルロースナノファイバーは、用途に応じて脱塩処理のプロセスを変更することで、幅広い利用が期待できる。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 小野木 晋一  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

(72)発明者 藤井 健嗣  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

(72)発明者 松本 眞  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

(72)発明者 中山 武史  
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

Fターム(参考) 4C090 AA02 BA29 BD08 BD22 BD31 DA03 DA22 DA26 DA27 DA32  
4L035 AA04 DD13 DD19 FF05 HH10