

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5712322号

(P5712322)

(45) 発行日 平成27年5月7日(2015.5.7)

(24) 登録日 平成27年3月13日(2015.3.13)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>D21H</b>	<b>11/16</b>	<b>(2006.01)</b>	D21H	11/16	ZNM
<b>B02C</b>	<b>19/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B02C	19/06	A
<b>D21H</b>	<b>15/02</b>	<b>(2006.01)</b>	D21H	15/02	

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-164339 (P2014-164339)	(73) 特許権者	591023642
(22) 出願日	平成26年8月12日 (2014.8.12)		中越パルプ工業株式会社
審査請求日	平成26年8月13日 (2014.8.13)		東京都中央区銀座2丁目10番6号
(31) 優先権主張番号	特願2013-266685 (P2013-266685)	(74) 代理人	100095740
(32) 優先日	平成25年12月25日 (2013.12.25)		弁理士 開口 宗昭
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	橋場 洋美
早期審査対象出願			富山県高岡市米島282 中越パルプ工業株式会社 高岡本社内
		(72) 発明者	田中 裕之
			富山県高岡市米島282 中越パルプ工業株式会社 高岡本社内
		審査官	長谷川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ微細化品の製造装置、ナノ微細化品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の液状媒体供給経路と、前記第1の液状媒体供給経路と交差する方向に配置される第2の液状媒体供給経路とを有し、前記第1の液状媒体供給経路に多糖スラリを供給する多糖スラリ供給部を設け、前記第2の液状媒体供給経路に水又は微細化多糖スラリをオリフィス噴射するオリフィス噴射部を設けてなり、前記オリフィス噴射部からのオリフィス噴射が前記第1の液状媒体供給経路を貫通することを特徴とするナノ微細化品の製造装置。

【請求項2】

前記オリフィス噴射部からのオリフィス噴射が前記第1の液状媒体供給経路を貫通する角度が、前記第1の液状媒体供給経路を流通する多糖スラリの流れと対向しない方向に多糖スラリの流通方向に沿って、5°～90°に設定される請求項1に記載のナノ微細化品の製造装置。

【請求項3】

前記オリフィス噴射部からのオリフィス噴射が前記第1の液状媒体供給経路を貫通する角度が、前記第1の液状媒体供給経路を流通する多糖スラリの流れと対向する方向に多糖スラリの流通方向に対して、5°以上90°未満に設定される請求項1に記載のナノ微細化品の製造装置。

## 【請求項 4】

前記第 1 の液状媒体供給経路及び / 又は前記第 2 の液状媒体供給経路が循環経路である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかーに記載のナノ微細化品の製造装置。

## 【請求項 5】

前記オリフィス噴射部に液状媒体を供給するプランジャを備え、前記プランジャは中央に配した作動部の両側に液状媒体の吸い込み排出用ピストンを配してなり、液状媒体の吸い込みと吐出とを同時に行うことを可能にしてなることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかーに記載のナノ微細化品の製造装置。

10

## 【請求項 6】

第 1 の液状媒体供給経路に多糖スラリを供給して流通する工程と、第 2 の液状媒体供給経路から水又は微細化多糖スラリをオリフィス噴射する工程と、を有し、第 1 の液状媒体供給経路を流通する多糖スラリを貫通して第 2 の液状媒体供給経路から水又は微細化多糖スラリをオリフィス噴射して、第 2 の液状媒体供給経路にナノ微細化品を生成することを特徴とするナノ微細化品の製造方法。

## 【請求項 7】

前記多糖が繊維状多糖であるパルプである請求項 6 に記載のナノ微細化品の製造方法。

20

## 【請求項 8】

前記パルプが、広葉樹や針葉樹といった木本植物、竹や葦といった草本植物を原料とした化学パルプ、機械パルプ及び古紙である請求項 7 に記載のナノ微細化品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明はナノ微細化品の製造装置、ナノ微細化品の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

セルロースは、天然で繊維形態として、植物、例えば、広葉樹や針葉樹などの木本植物、及び竹や葦などの草本植物、ホヤに代表される一部の動物、および酢酸菌に代表される一部の菌類等によって産生されることが知られている。このセルロース分子が繊維状に集合した構造を有するものをセルロースファイバーと呼ぶ。特に繊維幅が 100 nm 以下でアスペクト比が 100 以上のセルロースファイバーは一般的にセルロースナノファイバー (CNF) と呼ばれ、軽量、高強度、低熱膨張率等の優れた性質を有する。

40

## 【0003】

天然において CNF は、酢酸菌に代表される一部の菌類等によって産生された CNF を除くと、単繊維として存在しない。CNF の殆どは CNF 間の水素結合に代表される相互作用によって強固に集合したマイクロサイズの繊維幅を有した状態で存在する。そのマイクロサイズの繊維幅を有した繊維もさらに高次の集合体として存在する。

## 【0004】

製紙の過程では、これらの繊維集合体である木材を化学パルプ化法の一つであるクラフト蒸解法に代表されるパルプ化法によって、マイクロサイズの繊維幅を有するパルプの状態

50

にまで解繊し、これを原料に紙を製造している。このパルプの繊維幅は、原料によって異なるが、広葉樹を原料とした晒クラフトパルプで5 - 20  $\mu\text{m}$ 、針葉樹を原料とした晒クラフトパルプで20 - 80  $\mu\text{m}$ 、竹を原料とした晒クラフトパルプで5 - 20  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0005】

前述のとおりこれらマイクロサイズの繊維幅を有するパルプは、CNFが水素結合に代表される相互作用によって強固に集合した繊維状の形態を有する単繊維の集合体であり、さらに解繊を進めることによってナノサイズの繊維幅を有するCNFを得ることができる。

【0006】

10

このCNFの物理的調製方法として特許文献1には破碎型ホモバルブシートを備えたホモジナイザーで原料繊維を溶媒に分散させた分散液を処理するホモジナイズ処理法が記載されている。図10に示されるようにこのホモジナイズ処理法によれば高圧でホモジナイザー内を圧送される原料繊維101が、狭い間隙である小径オリフィス102を通過する際に、小径オリフィス102の壁面（特にインパクトリング103の壁面）と衝突することにより、剪断応力又は切断作用を受けて分割され、均一な繊維径を有するマイクロフィブリル化が行われる。特に、ホモバルブシート内の流路104を通過した分散液がホモバルブシート105とホモバルブ106とで形成された間隙を通過する際に、分散液の流速が急激に上昇するのに伴って、前記間隙を通過した分散液のキャピテーションが激しくなり、小径オリフィス102内での壁面との衝突力の上昇や気泡の崩壊により原料繊維101の均一なマイクロフィブリル化を実現しているものとされる。

20

【0007】

さらにCNFの物理的調製方法である水中対向衝突法は、特許文献2にも開示されているように、水に懸濁した天然セルロース繊維をチャンバー（図11：107）内で相対する二つのノズル（図11：108）に導入し、これらのノズルから一点に向かって噴射、衝突させる手法である（図11）。この手法によれば、天然微結晶セルロース繊維（例えば、フナセル）の懸濁水を対向衝突させ、その表面をナノフィブリル化させて引き剥がし、キャリアーである水との親和性を向上させることによって、最終的には溶解に近い状態に至らせることが可能となる。図11に示される装置は液体循環型となっており、タンク（図11：109）、プランジャ（図11：110）、対向する二つのノズル（図11：108a, 108b）、必要に応じて熱交換器（図11：111）を備え、水中に分散させた微粒子を二つのノズルに導入し高圧下で合い対するノズル（図11：108a, 108b）から噴射して水中で対向衝突させる。この手法では天然セルロース繊維の他には水しか使用せず、繊維間の相互作用のみを解裂させることによってナノ微細化を行うためセルロース分子の構造変化がなく、解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態でナノ微細化品を得ることが可能となる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0008】

【特許文献1】特開2012-36518

【特許文献2】特開2005-270891

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1に示すホモジナイズ処理法では、ホモバルブシート105とホモバルブ106との間の小径オリフィス102の部分にパルプが詰まりやすくホモバルブ106を挿入

50

したり引き出したりする自動制御で圧力調整しているため品質が安定しないという問題がある。つまり超高压で開放されるものと低圧力で開放されるものがあり、品質にバラつきが生じる。

【0010】

特許文献2に示した水中対向衝突法による場合、ナノ微細化されていないパルプがプランジャ内など各部所を通過するためパルプ原料による閉塞が生じ、これがトラブルの原因となるという問題があった。また2本の相対するノズルから噴射して衝突させる水中対向衝突法の場合、片側のノズルが閉塞した場合でも、すぐにはプロセスの異常としての外観が生じることはなく、そのため発見が遅れ品質が悪化する問題があった。また、水中対向衝突法の場合、2本のノズルから噴射するため、高圧力を得るにはノズル径を細くする必要が生じ、原料による閉塞を生じやすくなっていた。そこで、この対策として予めパルプを粗粉碎する前処理が必要であった。しかし前処理により機械的なダメージを与えることで重合度の低下を招いていた。

【0011】

本発明は、以上の従来技術に於ける問題に鑑み、高い生産性で解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態でナノ微細化品を得ることができるナノ微細化品の製造装置及びナノ微細化品の製造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】

【0012】

すなわち本発明のナノ微細化品の製造装置は、第1の液状媒体供給経路と、前記第1の液状媒体供給経路と交差する方向に配置される第2の液状媒体供給経路とを有し、前記第1の液状媒体供給経路に多糖スラリーを供給する多糖スラリー供給部を設け、前記第2の液状媒体供給経路に水又は微細化多糖スラリーをオリフィス噴射するオリフィス噴射部を設け、前記オリフィス噴射部からのオリフィス噴射が前記第1の液状媒体供給経路を貫通することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明のナノ微細化品の製造装置及びナノ微細化品の製造方法によれば、高い生産性で解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態で多糖由来のナノ微細化品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の一実施の形態のナノ微細化品の製造装置の概念図である。

【図2】図1に示す本実施の形態のナノ微細化品の製造装置の一部を拡大して示す概念図である。

【図3】図1に示す本実施の形態のナノ微細化品の製造装置の一部を拡大して示す他の概念図である。

【図4】実施例1によって得られたサンプルを希釈したスラリー液を調整し、微細化処理前の多糖スラリーと混濁状態を比較した結果を示す写真。

【図5】実施例1によって得られたスラリーを乾燥して得られたシートを電子顕微鏡で観察した50倍に拡大した電子顕微鏡写真。

【図6】実施例1によって得られたスラリーを乾燥して得られたシートを電子顕微鏡で観察した2,000倍に拡大した電子顕微鏡写真。

【図7】本発明の実施例3、比較例2によって得られたスラリーの濾水量測定結果を対比して示すグラフ。

【図8】本発明の実施例3、比較例2によって得られたナノ微細化品の重合度測定結果を

10

20

30

40

50

対比して示すグラフ。

【図 9】スラリの沈降性を示す写真であり、a が比較例 2 によって得られたスラリー、b が実施例 3 によって得られたスラリーを示す。

【図 10】従来法の説明図。

【図 11】従来法の他の説明図。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明のナノ微細化品の製造装置の実施の形態につき説明する。

10

図 1 に示すように本実施の形態のナノ微細化品の製造装置 1 は、一のチャンパー 2 に対して多糖スラリーを供給可能に配置される第 1 の液状媒体供給経路であるところの多糖スラリー供給経路 3 と、水又は微細化多糖スラリーを一のチャンパー 2 を介して循環させる第 2 の液状媒体供給経路 4 とよりなる。一のチャンパー 2 内には第 2 の液状媒体供給経路 4 の水又は微細化多糖スラリーを多糖スラリー供給経路 3 からの多糖スラリー供給方向と交差する方向にオリフィス噴射するオリフィス噴射部 5 を備える。

本実施の形態では多糖スラリー供給経路 3 は、図 1 に示すように多糖スラリーを一のチャンパー 2 を介して循環可能にされる。

【0016】

20

本実施の形態では多糖スラリー供給経路 3 と第 2 の液状媒体供給経路 4 とは一のチャンパー 2 内に相互の交差部 6 を有する。

多糖スラリー供給経路 3 は多糖スラリー供給部であり多糖スラリーを貯留するタンク 7、ポンプ 8 を循環路 9 に配置してなり、一方、第 2 の液状媒体供給経路 4 はタンク 10、ポンプ 11、熱交換器 12、プランジャ 13 を循環路である液状媒体供給経路 4 に配置してなる。

【0017】

30

なお本発明の表現において水又は微細化多糖スラリーは、当初は単に水であり、本発明のナノ微細化品の製造装置の作動に伴い交差部 6 を通過してタンク 10 に収納されたナノ微細化された多糖を操業の度合いに応じた濃度で含むことになった状態のものをも、包括的に指称する。かかる指称はタンク 7 に収納されて循環路 9 を循環する多糖スラリーではないことを明確にするための指称であり、繊維状多糖若しくは微細化された繊維状多糖を含有しないということを意味するものではない。

【0018】

図 2 に示すようにチャンパー 2 を貫通する態様で多糖スラリー供給経路 3 の循環路 9 が配置され、これと交差する方向に水又は微細化多糖スラリーをオリフィス噴射して循環路 9 を貫通させることができるように第 2 の液状媒体供給経路 4 のプランジャ 13 に接続されるオリフィス噴射部 5 のオリフィス噴射口 15 がチャンパー 2 内側において開口する。チャンパー 2 のオリフィス噴射口 15 と対向する位置にチャンパー 2 の排出口 16 が設けられ、このチャンパー 2 の排出口 16 に第 2 の液状媒体供給経路 4 の循環路が接続されて、第 2 の液状媒体供給経路 4 が構成される。

【0019】

40

以上の水又は微細化多糖スラリーをオリフィス噴射して循環路 9 を貫通させる角度は、循環路 9 を流通する多糖スラリーの流れと対向しない方向に多糖スラリーの流通方向に沿って、 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$  とすることによって、オリフィス噴射される水又は微細化多糖スラリーに循環

50

路 9 を流通する多糖スラリを効率よく巻き込むことができる。15°～85°とすることによってさらに効率が向上する。

一方、水又は微細化多糖スラリをオリフィス噴射して循環路 9 を貫通させる角度を、循環路 9 を流通する多糖スラリの流れと対向する方向に多糖スラリの流通方向に対して、5°以上90°未満とした場合には、多糖スラリに水又は微細化多糖スラリが衝突するエネルギーを多糖の解繊に効率よく活用することができる。15°～85°とすることによってさらに効率が向上する。

【0020】

10

一方、多糖スラリ供給経路 3 の循環路 9 は例えばビニルホース、ゴムホース等を用いて形成され、その循環路 9 のチャンバー 2 への入り側にはチャンバー 2 方向にのみ開弁される一方向弁 17 が取り付けられる。さらに循環路 9 のチャンバー 2 からの出側にはチャンバー 2 からの排出方向にのみ開弁される一方向弁 18 が取り付けられる。加えてチャンバー 2 と一方向弁 18 の間の循環路 9 にはエア吸入弁 19 が取り付けられ、このエア吸入弁 19 は外部から循環路 9 へエアを吸入する方向にのみ開弁される。

【0021】

図 3 に示すようにプランジャ 13 は中央に配したオイル室 20 の内側において摺動可能に配置された油圧作動部材 21 の両側に水又は微細化多糖スラリの吸い込み排出用ピストン 22 a、22 b を装着してなる。吸い込み排出用ピストン 22 a、22 b は各々水又は微細化多糖スラリ吸い込み排出室 23 a、23 b内を摺動する。また水又は微細化多糖スラリ吸い込み排出室 23 a、23 bには各々一方向弁（図示せず）を備える水又は微細化多糖スラリ吸い込み口 24 a、24 bと水又は微細化多糖スラリ排出口 25 a、25 bが設けられる。さらにオイル室 19 には油圧作動部材 20 を介して対向する位置に一对のオイル出入り口 26 a、26 b が設けられる。

【0022】

20

したがって以上のプランジャ 13 によればオイル出入り口 26 a からオイル室 20 内側に油圧が加えられると油圧作動部材 21 が動作して水又は微細化多糖スラリ吸い込み排出室 23 a内に水又は微細化多糖スラリ吸い込み口 24 aから水又は微細化多糖スラリが吸引される。それと同時に水又は微細化多糖スラリ吸い込み排出室 23 b内の水又は微細化多糖スラリが水又は微細化多糖スラリ排出口 25 bから吐出される。次にオイル出入り口 26 b からオイル室 20 内側に油圧が加えられると油圧作動部材 21 が動作して水又は微細化多糖スラリ吸い込み排出室 23 b内に水又は微細化多糖スラリ吸い込み口 24 bから水又は微細化多糖スラリが吸引される。それと同時に水又は微細化多糖スラリ吸い込み排出室 23 a内の水又は微細化多糖スラリが水又は微細化多糖スラリ排出口 25 aから吐出される。

【0023】

30

プランジャ 13 が以上のように動作する結果、本実施の形態のナノ微細化品の製造装置によれば水又は微細化多糖スラリのプランジャ 13 への吸い込みと吐出とを同時に行い、プランジャ 13 からプランジャ 13 に接続されるオリフィス噴射部 5 のオリフィス噴射口 15 へ間断なく、脈動の少ない態様で水又は微細化多糖スラリが供給される。

【0024】

40

以上の実施の形態のナノ微細化品の製造装置によれば以下のようにしてナノ微細化品が製造される。

水又は微細化多糖スラリをチャンバー 2 を介して第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環させ

50

る。具体的にはポンプ 11 を用いてタンク 10 内の水又は微細化多糖スラリーを熱交換器 12、プランジャ 13 を通過させて液状媒体供給経路 4 内を循環させる。一方、多糖スラリーをチャンバー 2 を介して多糖スラリー供給経路 3 内を循環させる。具体的にはポンプ 8 を用いてタンク 7 内の多糖スラリーをビニルホース、ゴムホース等を用いて形成された循環路 9 内を循環させる。

【0025】

これにより、多糖スラリー供給経路 3 内を循環してチャンバー 2 内を流通する多糖スラリーに対して第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリーがオリフィス噴射される。具体的にはプランジャ 13 に接続されるオリフィス噴射口 15 にプランジャ 13 から高圧水が供給され、これがオリフィス噴射口 15 から循環路 9 に向けてオリフィス噴射される。

【0026】

その結果、例えばビニルホース、ゴムホース等を用いて形成された循環路 9 に予め形成された貫通孔 26 a、b を通過して、循環路 9 と交差する方向に循環路 9 内側を通過した水又は微細化多糖スラリーが循環路 9 内を循環する多糖スラリーを巻き込みながらチャンバー 2 の排出口 16 に向けて排出され、第 2 の液状媒体供給経路 4 に流入する。これによって、水又は微細化多糖スラリーが第 2 の液状媒体供給経路 4 内を再度循環する。

【0027】

以上の過程において、プランジャ 13 は水又は微細化多糖スラリーの吸い込みと吐出とを同時に行うことを可能にしてなるため、プランジャ 13 が水又は微細化多糖スラリーの吸い込みと吐出とを交互に行う場合に比較して、プランジャ 13 に接続されるオリフィス噴射口 15 から循環路 9 に向けて間断や脈動のない連続的なオリフィス噴射が行われる。

【0028】

また以上の実施の形態のナノ微細化品の製造装置によるナノ微細化品の製造は以下の各態様を組み合わせることができる。

(A) 一方向弁 17 及び一方向弁 18 を開弁状態とし、エア吸入弁 19 を閉止する。

この場合、多糖スラリーをチャンバー 2 を介して多糖スラリー供給経路 3 内を連続的に循環させる状態で第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリーが連続的にオリフィス噴射される。その第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリーの流速をあらかじめ把握しておくことによって、操業時間との関係で循環回数を決定することができる。

【0029】

(B) 一方向弁 17 を開弁状態とし、一方向弁 18 及びエア吸入弁 19 を閉止する。

この場合、多糖スラリーがチャンバー 2 内に流入可能な状態ではあるものの多糖スラリー供給経路 3 内を循環しない状態で第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリーが連続的にオリフィス噴射される。その結果、水又は微細化多糖スラリーが循環路 9 内の多糖スラリーを連続的に巻き込みながらチャンバー 2 の排出口 16 に向けて排出され、第 2 の液状媒体供給経路 4 に流入する。巻き込まれて流出した分の多糖スラリーは常時タンク 7 内から補給される。

【0030】

(C) 一方向弁 18 を開弁状態とし、一方向弁 17 及びエア吸入弁 19 を閉止する。

この場合、多糖スラリがチャンパー 2 内に流入不能で多糖スラリ供給経路 3 内を循環しない状態で第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリが連続的にオリフィス噴射される。その結果、水又は微細化多糖スラリが循環路 9 内の多糖スラリを巻き込むことはなくチャンパー 2 の排出口 1 6 に向けて排出され、第 2 の液状媒体供給経路 4 に流入する。

【 0 0 3 1 】

したがって前述の (A) の態様の操業を 1 パス以上行った後にこの (C) の態様の操業状態に切り替えることによって、(A) の態様の操業によって第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリに多糖スラリ供給経路 3 内を連続的に循環する多糖スラリから巻き込まれ微細化された繊維状多糖が、第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環してオリフィス噴射口 1 5 から循環路 9 に向けて連続的にオリフィス噴射されて、そのオリフィス噴射のエネルギーによって徐々に微細化され、水のみを使用して繊維間の相互作用のみを解裂させることによって解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態でナノ微細化品を得る操業が可能となる。

【 0 0 3 2 】

(D) 一方向弁 1 7、一方向弁 1 8 及びエア吸入弁 1 9 を閉止する。

この場合、多糖スラリがチャンパー 2 内に流入不能で多糖スラリ供給経路 3 内を循環しない状態で第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリが連続的にオリフィス噴射される。その結果、水又は微細化多糖スラリが循環路 9 内の多糖スラリを巻き込むことはなくチャンパー 2 の排出口 1 6 に向けて排出され、第 2 の液状媒体供給経路 4 に流入する。

【 0 0 3 3 】

したがって前述の (C) の態様の操業と同様に前述の (A) の態様の操業を 1 パス以上行った後にこの (D) の態様の操業状態に切り替えることによって、(A) の態様の操業によって第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリに多糖スラリ供給経路 3 内を連続的に循環する多糖スラリから巻き込まれ微細化された繊維状多糖が、第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環してオリフィス噴射口 1 5 から循環路 9 に向けて連続的にオリフィス噴射されて、そのオリフィス噴射のエネルギーによって徐々に微細化され、水のみを使用して繊維間の相互作用のみを解裂させることによって解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態でナノ微細化品を得る操業が可能となる。

【 0 0 3 4 】

(E) 一方向弁 1 7 及び一方向弁 1 8 を閉止し、エア吸入弁 1 9 を開弁状態とする。

この場合、多糖スラリがチャンパー 2 内に流入不能で多糖スラリ供給経路 3 内を循環しない状態で第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリが連続的にオリフィス噴射される。その結果、水又は微細化多糖スラリが循環路 9 内の多糖スラリを巻き込むことはなくチャンパー 2 の排出口 1 6 に向けて排出され、第 2 の液状媒体供給経路 4 に流入する。その過程でオリフィス噴射口 1 5 から循環路 9 に向けて連続的に行われるオリフィス噴射によってピニルホース、ゴムホース等を用いて形成された循環路 9 の一方向弁 1 7 及び一方向弁 1 8 間には負圧が発生し、その負圧によってエア吸入弁 1 9 から外気が吸入されて第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する水又は微細化多糖スラリに外気の巻き込みが行われる。

【 0 0 3 5 】



したがって前述の(A)の態様の操業を1パス以上行った後にこの(E)の態様の操業状態に切り替えることによって、(A)の態様の操業によって第2の液状媒体供給経路4を循環する水又は微細化多糖スラリーに多糖スラリー供給経路3内を連続的に循環する多糖スラリーから巻き込まれ微細化された繊維状多糖が、第2の液状媒体供給経路4を循環してオリフィス噴射口15から循環路9に向けて連続的にオリフィス噴射されて、そのオリフィス噴射のエネルギーによって徐々に微細化される。その過程で、この(E)の態様の操業状態では水と水に巻き込まれた気泡の崩壊のみを使用して繊維間の相互作用のみを解裂させることによって解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態で効率よくナノ微細化品を得る操業が可能となる。

【0036】

10

以上の本実施の形態のナノ微細化品の製造装置によれば、プランジャ13にナノ微細化前の繊維状多糖原料、すなわちタンク7内の多糖スラリーを通す必要がなくなったため、原料による閉塞が解消する。しかも高圧水を噴射するノズル系を構成するオリフィス噴射部5のオリフィス噴射口15が単一であるため、ノズル系を大きく設計することができるため、プランジャ13を備える第2の液状媒体供給経路4を微細化された繊維状多糖が循環し、若しくは何らかの原因で繊維状多糖原料が混入したとしても、ノズル系での閉塞の機会を減少することができる。

【0037】

20

加えて、通常の運転ではノズル系を通過するのは水およびナノ微細化されたセルロースであり、繊維状多糖原料が混入することがなく、ノズルの閉塞を解消することができる。

さらに、ノズル径すなわちオリフィス噴射口15の径は従来法では0.6mm以下とする必要があったのに対し、本実施の形態のナノ微細化品の製造装置では0.8mmとしても高圧状況を得ることができる。

【0038】

なお以上の実施の形態では循環路9をビニルホース、ゴムホース等を用いて形成する態様を説明したが、循環路9をステンレス製とすることも可能であり、その材質に特段の制限はない。

【実施例】

【0039】

30

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【0040】

以下のように本発明のナノ微細化品の製造装置を用いて本発明のナノ微細化品の製造方法を実施してナノ微細化品を製造した。

40

タンク10に水を準備し、ポンプ11を用いて、熱交換器12を経て、プランジャ13へ供給し、プランジャ13に50MPa~400MPaの加圧を行い、チャンパー2のオリフィス噴射部5のオリフィス噴射口15へ送り込んだ。

一方、1%~10%の多糖スラリーをタンク7に準備した。ポンプ8を用いてタンク7内の多糖スラリーをチャンパー2を経て循環させた。

以上のように2つの循環ラインを準備することにより、チャンパー2内部で、多糖スラリーに高圧水が衝突し、衝突時の圧力、およびそのキャビテーション力により、多糖スラリーの繊維状多糖はナノ微細化されて、タンク7へと送られる。

50

その後、徐々にタンク7内の微細化繊維状多糖の濃度は上昇し、目的の濃度のセルロースナノファイバーを得ることができた。

【0041】

実施例1 まず水又は微細化多糖スラリの循環による高圧を利用して、ゴムホース9に貫通孔26a、bを形成した。次にゴムホース9の循環路を流れる多糖スラリーに対して、高圧水を一度だけ処理して、ナノ微細化させた。供した繊維状多糖は広葉樹漂白パルプ(LBKP)で3%スラリーに調整して循環を行った。噴射した高圧水の圧力は200MPaとした。得られたナノ微細化スラリの濃度は1.09%であった。この一度だけ処理したナノ微細化スラリー200ccをプフナーロートでろ過した。濾過に要した時間は、未処理のパルプの場合80秒であったが、ナノ微細化スラリーでは25分を要した。このように脱水時間を要することから、パルプはナノ微細化されていることが確認できた。

【0042】

【表1】

	処理前	実施例1
濃度(%)	—	1.086
0.1%濾水度	196(1'20")	196(25')

【0043】

次に、この実施例1によって得られたサンプルを希釈したスラリー液を調整し、微細化処理前の多糖スラリーと混濁状態を比較した。その結果を図4に示す。図4は左から1%、0.1%、0.02%であり、実施例1によって得られたナノ微細化サンプルでより膨潤していることが確認できる。

【0044】

実施例1によって得られたスラリーを乾燥して得られたシートを電子顕微鏡で観察した画像を図5、図6に示す。図5に示すように電子顕微鏡による50倍観察では、微細化されたパルプでフィルム状に広がっていることが判る。この倍率で確認できる繊維は数本あるが、全て微細化されており、長い繊維でも0.5mm以下に微細化されていた。

また、図6に示すように2,000倍に拡大した電子顕微鏡写真では、よりナノ微細化された1 $\mu$ m以下の細い繊維が多数確認できる。

【0045】

実施例2 実施例1と同様に、多糖スラリー供給経路3を流れる広葉樹漂白パルプ(LBKP)スラリーに高圧水を第2の液状媒体供給経路4のオリフィス噴射部5のオリフィス噴射口15から噴射して貫通させ回収した。噴射する高圧水の圧力は200MPaとした。回収して得られたナノ微細化スラリの濃度、濾水度、透過率(%）、重合度、沈降高さを測定した。濾水度は0.1%CeNF水溶液200ccから濾過されて落ちた水の量として評価した。透過率(%)は0.1%CeNF水溶液の透過率として評価し、波長40

0 nm及び600 nmの場合で測定した。また高圧水を第2の液状媒体供給経路4のオリフィス噴射部5のオリフィス噴射口15から噴射して貫通させる処理を行う前の広葉樹漂白パルプ(LBK P)スラリの濃度、濾水度、透過率(%)、重合度も比較例1として測定した。

【表2】

	濃度(%)	濾水度(ml)	透過率(%)	重合度	
				※1	※2
未処理(比較例1)	1.02	198(15分)	67.35/74.01	823.2	1.17
粉碎後(実施例2)	1.078	198(26分)	72.58/75.70	857.6	1.84

10

1 濾水度は0.1% CeNF水溶液200ccが濾過された量、( )内はその時の時間を示している。

2 0.1% CeNF水溶液の透過率 波長400nm/600nm 3 沈降高さ  
0.1%/0.02% CeNF水溶液の沈降繊維高さ  
【0046】

20

表2に見られるように粉碎することで200mlのCeNF懸濁水が脱水される濾水時間が未処理(比較例1)で15分であったものが、粉碎後(実施例2)では26分と濾水時間が長くなった。これは粉碎で原料が微細化されたことを示している。

【0047】

実施例3 実施例2によって得られたナノ微細化スラリを第2の液状媒体供給経路4のオリフィス噴射部5のオリフィス噴射口15から噴射して第2の液状媒体供給経路4を循環させた。

30

噴射する圧力は200MPaとした。その循環pass数毎に回収して得られたナノ微細化スラリの濃度、濾水度、透過率(%)、重合度、沈降高さを測定した。

【0048】

比較例2 各実施例と比較するために図11に示す設備を用い、相対する二つのノズル(108a, 108b)からの広葉樹漂白パルプ(LBK P)スラリの噴射圧力を200MPaとして、水中対向衝突法によって得られたナノ微細化スラリの濃度、濾水度、透過率(%)、重合度、沈降高さを実施例3と同様にして測定した。

40

【0049】

以上の実施例3、比較例2の測定結果を図7~図9に対比して示す。

<濾水度> 実施例3と比較例2のナノ微細化スラリの濾水度を比較すると、比較例2よりも実施例3のナノ微細化スラリがどの処理回数でも濾水量が多い。これは必要以上に微細化されていないことを示している。

実施例3によって得られるナノ微細化スラリでは脱水(濃縮)時間の短縮が可能となる

50

ことがわかる。

【 0 0 5 0 】

<重合度> 実施例 3 によって得られた C N F はいずれも比較例 2 によって得られた C N F よりも高い重合度を保持している。

【 0 0 5 1 】

& <沈降繊維> 沈降状況は比較例 2 と異なることが明らかであった。

比較例 2 の場合は、0.1% 懸濁液の繊維の高さは徐々に低くなって 0 となる。それに対し、実施例 3 のナノ微細化スラリーは水を吸着保持しながら膨潤分散して沈降高さが高くなり境界線が判断つきにくくなる。沈降繊維の境界線が無くなる処理回数が早いということは実施例 3 では比較例 2 よりも少ない処理回数で均一に微細化されていることがわかる。

10

【符号の説明】

【 0 0 5 2 】

2・・・チャンバー、4・・・液状媒体供給経路、8, 11・・・ポンプ、7, 10・・・タンク、12・・・熱交換器、13・・・プランジャ、9・・・循環路、3・・・多糖スラリー供給経路、15・・・オリフィス噴射口、2.7 a、b・・・貫通孔。

20

【要約】

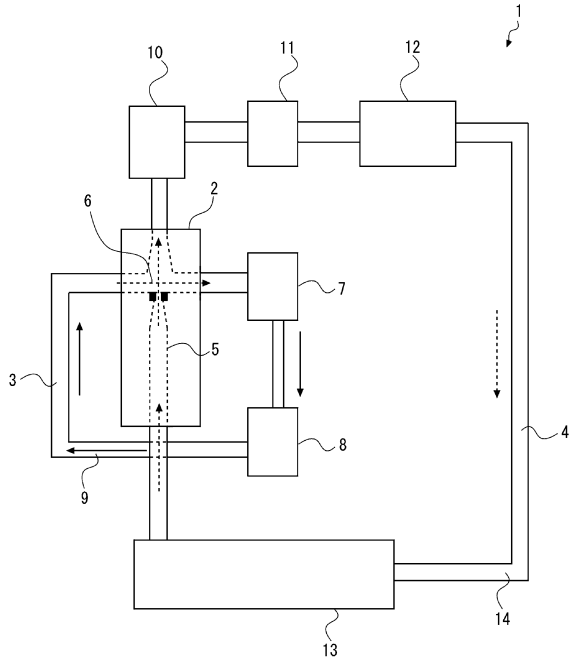
【課題】 高い生産性で解裂に伴う重合度低下を最小限にした状態でナノ微細化品を得ることができるナノ微細化品の製造装置及びナノ微細化品の製造方法を提供する。

【解決手段】 多糖スラリーをチャンバー 2 を介して多糖スラリー供給経路 3 内を循環させる。具体的にはポンプ 8 を用いてタンク 7 内の多糖スラリーをビニルホース、ゴムホース等を用いて形成された循環路 9 内を循環させる。一方、非多糖スラリーをチャンバー 2 を介して第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環させる。具体的にはポンプ 11 を用いてタンク 10 内の非多糖スラリーを熱交換器 12、プランジャ 13 を通過させて循環路内を循環させる。これにより、多糖スラリー供給経路 3 内を循環してチャンバー 2 内を流通する多糖スラリーに対して第 2 の液状媒体供給経路 4 を循環する非多糖スラリーがオリフィス噴射される。

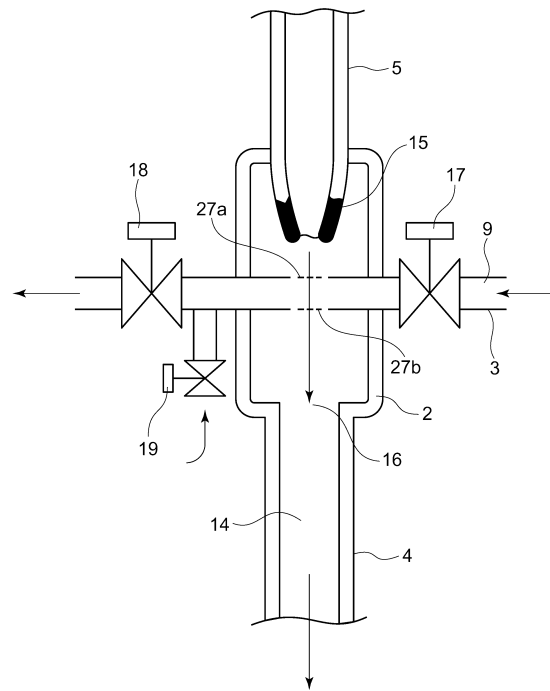
30

【選択図】 図 1

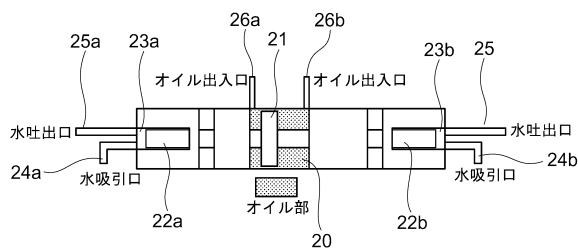
【図1】



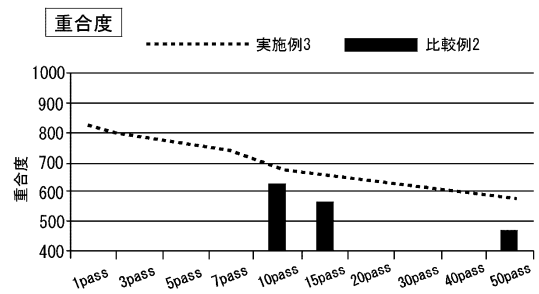
【図2】



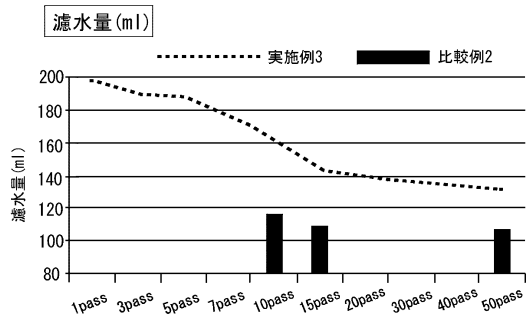
【図3】



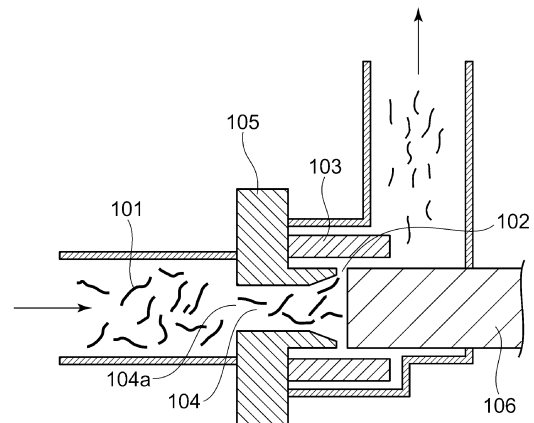
【図8】



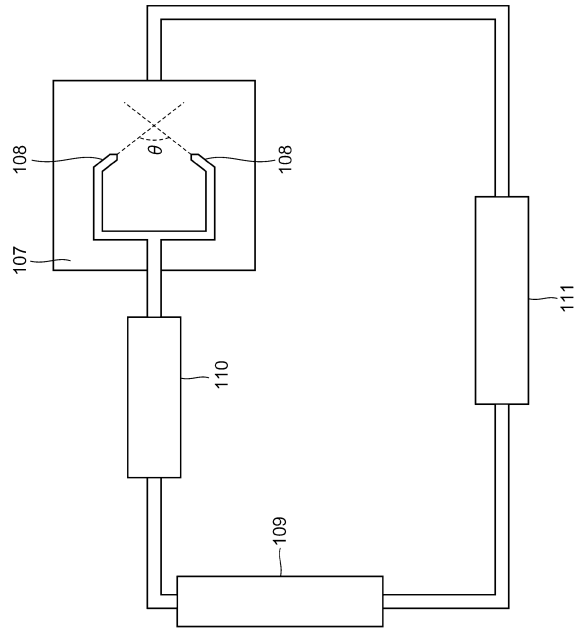
【図7】



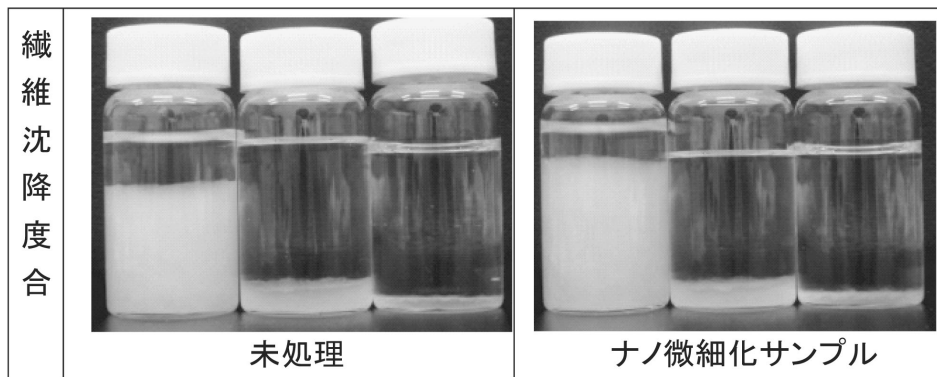
【図10】



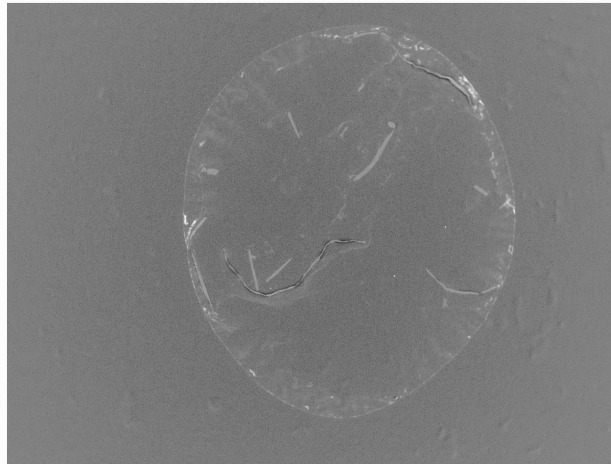
【図 11】



【図 4】

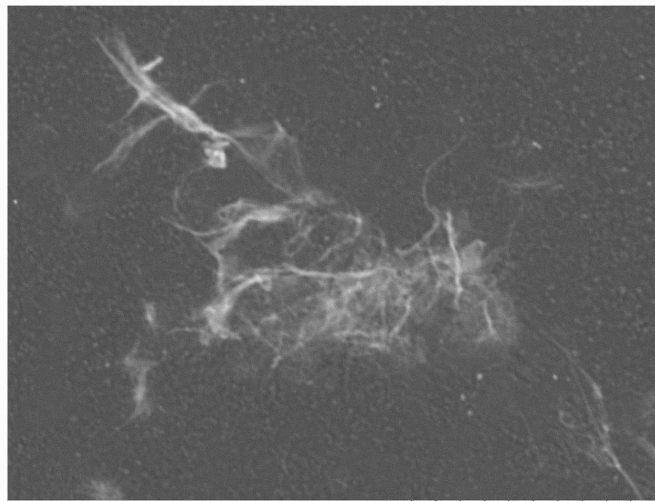


【 5 】



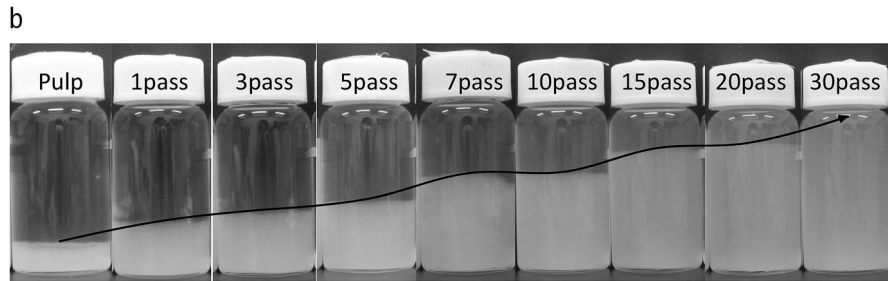
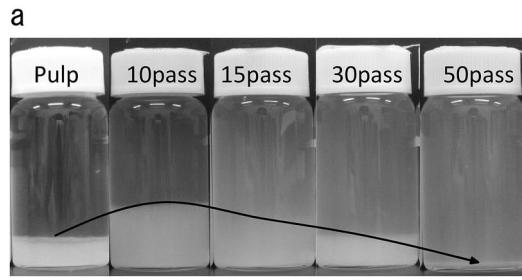
Miniscope1159 2013/10/10 09:32 F L D3.6 x50 2 mm

【 6 】



Miniscope1608 2013/12/20 08:09 F L D4.7 x2.0k 30 um

【 9 】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-270891(JP,A)  
特開平10-337457(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B02C9/00-11/08  
19/00-25/00  
D21B1/00-1/38  
D21C1/00-11/14  
D21D1/00-99/00  
D21F1/00-13/12  
D21G1/00-9/00  
D21H11/00-27/42  
D21J1/00-7/00