

(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2015-57470

(P2015-57470A)

(43) 公開日 平成27年3月26日(2015.3.26)

(51) Int.Cl.
C08B 11/00 (2006.01)F1
C08B 11/00テーマコード(参考)
4C090

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-162435 (P2014-162435)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社
(22) 出願日	平成26年8月8日(2014.8.8)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(31) 優先権主張番号	特願2013-167528 (P2013-167528)	(74) 代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一
(32) 優先日	平成25年8月12日(2013.8.12)	(74) 代理人	100096769 弁理士 有原 幸一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100107319 弁理士 松島 鉄男
		(74) 代理人	100114591 弁理士 河村 英文
		(74) 代理人	100125380 弁理士 中村 綾子
		(74) 代理人	100142996 弁理士 森本 聡二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法及びこれを含むフィルムコーティング用組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白色度を高めた低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法等を提供する。

【解決手段】 カヤーニ繊維長測定機における数平均繊維長と数平均繊維幅の積が 0.004 mm^2 未満である粉末パルプとアルカリ金属水酸化物を接触させてアルカリセルロースを得る工程と、前記アルカリセルロースとエーテル化剤を反応させて粗高重合度水溶性セルロースエーテルを得る工程と、前記粗高重合度水溶性セルロースエーテルを精製する工程と、前記精製された高重合度水溶性セルロースを乾燥する工程と、乾燥された高重合度水溶性セルロースエーテルを粉碎して高重合度水溶性セルロースエーテル粉末を得る工程と、前記高重合度水溶性セルロースエーテル粉末を解重合処理して低重合度水溶性セルロースエーテルを得る工程とを含んでなる低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法等を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

カヤ二繊維長測定機における数平均繊維長と数平均繊維幅の積が 0.004 mm^2 未満である粉末パルプとアルカリ金属水酸化物を接触させてアルカリセルロースを得る工程と、

前記アルカリセルロースとエーテル化剤を反応させて粗高重合度水溶性セルロースエーテルを得る工程と、

前記粗高重合度水溶性セルロースエーテルを精製する工程と、

前記精製された高重合度水溶性セルロースを乾燥する工程と、

乾燥された高重合度水溶性セルロースエーテルを粉砕して高重合度水溶性セルロースエーテル粉末を得る工程と、

前記高重合度水溶性セルロースエーテル粉末を解重合処理して低重合度水溶性セルロースエーテルを得る工程と

を含んでなる低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法。

【請求項 2】

前記粉末パルプが、ユーカリを由来とする請求項 1 項に記載の低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法。

【請求項 3】

前記粉末パルプが、固有粘度が 900 ml/g 未満のパルプを粉砕したものである請求項 1 又は請求項 2 に記載の低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法。

【請求項 4】

前記粉末パルプが、 $70 \sim 300 \text{ g/l}$ の弛め嵩密度を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法。

【請求項 5】

前記粉末パルプが、ロータップ式篩しんとう機を用いた篩い分け法により測定される重量平均粒子径 D_{50} として $250 \mu\text{m}$ 以下を有する請求項第 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法。

【請求項 6】

得られた低重合度セルロースエーテルの 20 における 2 質量%水溶液の粘度が、 $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載の低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法の各工程を含み、さらに得られた低重合度水溶性セルロースエーテルを溶媒に溶解する工程を少なくとも含むフィルムコーティング用組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高重合度水溶性セルロースエーテルについて解重合を行うことで得られる低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法及びそれらを含むフィルムコーティング用組成物の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

水溶性セルロースエーテルは、重合度及びその溶液の粘度により大きな影響を受けるため、用途に応じて重合度の調整を行う。例えば、水溶性セルロースエーテルをフィルムコーティング用組成物として用いる場合、コーティング溶液濃度を高く設定する必要があることから、高重合度水溶性セルロースエーテルを解重合して、低重合度水溶性セルロースエーテルとする必要がある。また、懸濁重合の際の安定剤として用いる場合にも、一般的に低重合度水溶性セルロースエーテルを使用する。

【0003】

10

20

30

40

50

低重合度水溶性セルロースエーテルは、精製したパルプをアルカリセルロースにし、これにエーテル化剤を加え反応させて、精製、乾燥した後に粉碎することで得られる高重合度水溶性セルロースエーテルを、更に解重合して得られる。

上記解重合を行う方法には、塩化水素を用いる酸触媒加水分解法、過酸化水素を作用させる酸化分解法が知られているが、一般的にセルロースエーテルが黄変してしまうという問題があった。低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度を高めるための方法として、酸触媒加水分解による解重合では、銅価が低いパルプを用いる方法（特許文献1）、2以上のバッチの低重合度水溶性セルロースエーテルを形成、混合しpHが4～6.8となるように調整する方法（特許文献2）、希釈剤中においてセルロースエーテルを酸に接触させ、部分的に解重合する方法が挙げられる（特許文献3）。

また、酸化分解による解重合では、オゾンガスを用いて解重合する方法（特許文献4）や、酸触媒加水分解と酸化分解を組み合わせる方法として、酸加水分解を濃厚な水性スラリーとしてセルロースエーテルの凝集点より上の温度で実施する方法（特許文献5）が挙げられる。

また、セルロースエーテルを塩化水素ガス又は他のハロゲン化水素ガスと接触させ、解重合生成物の黄変を二酸化硫黄ガスで抑制する方法が挙げられる（特許文献6）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第92/03167号

【特許文献2】特表2003-503557号公報

【特許文献3】特表2009-540098号公報

【特許文献4】特開平4-293901号公報

【特許文献5】特表2003-508597号公報

【特許文献6】特開昭52-152985号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度を高めるための方法において、特許文献1に挙げられている方法では、銅価の低いパルプを得るためには、セルロースエーテルの原料となるパルプの精製工程の変更が必要となりコストアップにつながる。また、特許文献2に挙げられている方法では、中和によるpH調整を含めた複雑な工程が必要となり、生産管理を行う上で好ましくない。更に、特許文献3で挙げられている方法では、イソプロピルアルコールといった希釈剤中で解重合を行うため、解重合後に製品から希釈剤の分離工程が必要となる。また、特許文献4で挙げられている方法では、オゾン発生のために高価な装置が必要となるほかランニングコストアップにも繋がる。更に、特許文献5で挙げられている方法では、スラリー中で解重合が行われるため、解重合後に塩基性塩水溶液で洗浄する工程が必要となる。また、特許文献6で挙げられている方法では、解重合工程に二酸化硫黄を導入することで、硫黄含有化合物由来の新たな副生成物が生成してしまうため、特に医薬用途において適さない。

これらのことから、新たな装置の導入や複雑な工程の追加を行うことなく、低重合度セルロースエーテルの白色度を高める方法が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、カヤーニ繊維長測定機における数平均繊維長と数平均繊維幅の積が0.004mm²未満の粉末パルプを原料に用いた高重合度水溶性セルロースエーテルを解重合し、低重合度水溶性セルロースエーテルとすることで、黄変が少なく高い白色度となることを見出し、本発明に到達した。

本発明は、カヤーニ繊維長測定機における数平均繊維長と数平均繊維幅の積が0.004mm²未満である粉末パルプとアルカリ金属水酸化物を接触させてアルカリセルロース

10

20

30

40

50

を得る工程と、前記アルカリセルロースとエーテル化剤を反応させて粗高重合度水溶性セルロースエーテルを得る工程と、前記粗高重合度水溶性セルロースエーテルを精製する工程と、前記精製された高重合度水溶性セルロースを乾燥する工程と、乾燥された高重合度水溶性セルロースエーテルを粉碎して高重合度水溶性セルロースエーテル粉末を得る工程と、前記高重合度水溶性セルロースエーテル粉末を解重合処理して低重合度水溶性セルロースエーテルを得る工程とを含んでなる低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法を提供する。また、この低重合度水溶性セルロースエーテルの製造方法の各工程を含み、さらに得られた低重合度水溶性セルロースエーテルを溶媒に溶解する工程を少なくとも含むフィルムコーティング用組成物の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、高重合度水溶性セルロースエーテルについて解重合を行った後も、黄変が少なく、白色度が高い低重合度水溶性セルロースエーテル及びこれを含むフィルムコーティング用組成物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明に使用することができる木材の樹種は、特に限定されることはないが、ユーカリ、カエデ等の広葉樹のようなパルプ繊維幅が短いものが好ましい。

【0009】

パルプの重合度の指標である固有粘度は、JIS P 8215による粘度測定法において、好ましくは900 ml/g未満、更に好ましくは800 ml/g未満、特に好ましくは700 ml/g未満である。固有粘度が900 ml/g以上であると、パルプシート自体の白色度が低い可能性があるため、後の工程で得られる低重合度水溶性セルロースエーテルの粉末形態における白色度が低くなる可能性がある。固有粘度の下限は、好ましくは300 ml/gである。

固有粘度 [] の測定方法は以下の通りである。

例えば、パルプ試料（供する量は後に得られる [] × c が 3.0 ± 0.1 になる量）に蒸留水 25 ml を加え、更に銅線数片を加え、栓をしてパルプが完全に崩壊するまで振とうし、次に銅エチレンジアミン溶液 25.0 ml を加え空気を排除した後に密栓する。試料溶液及び毛细管型粘度計を 25.0 に調整し、試料溶液を粘度計に導入し、流出時間 t_n を測定し、次の式により粘度比 r_{e1} を計算する。

$$r_{e1} = h \times t_n$$

ここで、h は、キャリブレーション用粘度計、試料測定用粘度計及びグリセロール溶液を用いて求めた粘度計定数である。

JIS P 8215 に附属の数表にて r_{e1} から [] × c を読み取る。別に試料溶液の濃度 c（絶乾パルプ濃度）g/ml を計算し、 [] × c を c で除して得られた値を固有粘度 [] ml/g とする。

【0010】

本発明の粉末パルプは、数平均繊維長と数平均繊維幅の積が所定の範囲内になるようにパルプシートを粉碎することにより得られる。パルプ粉碎機は、パルプ粉碎後の数平均繊維長と数平均繊維幅の積が 0.004 mm² 未満とすることが可能であれば、特に限定されることはないが、ナイフミル、カッティングミル、ハンマーミル及び豎型ローラーミル等の粉碎機を利用することができる。

【0011】

粉碎後の粉末パルプの数平均繊維長と数平均繊維幅の積は、0.004 mm² 未満である。数平均繊維長と数平均繊維幅の積が 0.004 mm² を越えると、後の工程で得られる低重合度水溶性セルロースエーテルの粉末形態における白色度が低くなる。なお、数平均繊維長と数平均繊維幅の積の下限は特に制限がないが、好ましくは 0.001 mm² である。0.001 mm² 未満の場合、低重合度水溶性セルロースエーテルの粉末形態における白色度が過度に向上することはない、また、粉末パルプを得るために大きなエネルギー

10

20

30

40

50

ーを必要とするとともに、生産効率も低下してしまう可能性があるためである。

また、粉碎後の粉末パルプの数平均繊維長 数平均繊維幅は使用する木材の樹種によるが、数平均繊維長は、好ましくは0.05~0.6mm、特に好ましくは0.1~0.3mmである。また、数平均繊維幅は、好ましくは0.005~0.050mm、特に好ましくは0.01~0.04mmである。

数平均繊維長と数平均繊維幅は、JIS P 8226に基づいた方法で粉末パルプを希釈液に十分分散させた分散液とし、次にこの分散液50mlをカヤーニ繊維長測定機(メツォオートメーション社製)のアナライザーにセットし所定の操作を行うことで測定することができる。数平均繊維長と数平均繊維幅は、カヤーニ繊維長測定機内部に組み込まれている画像処理による繊維長分析を行う装置によって測定が行われる。

10

【0012】

粉碎後の粉末パルプの弛め嵩密度は、定められた容量のカップへ試料を充填、秤量する事で導き出すことができ、好ましくは70~300g/l、より好ましくは70~200g/l、更に好ましくは70~115g/lである。弛め嵩密度が70g/l未満であると、反応機に十分な量のパルプを仕込むことができない場合が多くあり、生産上不利となる可能性がある。また、300g/lを超える弛め嵩密度となるような粉末パルプを得ることは工業的レベルでは困難である可能性がある。

【0013】

粉碎後の粉末パルプの重量平均粒子径 D_{50} は、好ましくは250 μm 以下であり、より好ましくは30~230 μm 、更に好ましくは30~225 μm である。重量平均粒子径 D_{50} が250 μm を超えると、粉末パルプの弛め嵩密度の著しい低下に繋がる可能性があるのに加え、反応機内での流動性の低下に繋がる可能性がある。また、重量平均粒子径 D_{50} が30 μm 未満であると工業的に非効率である可能性がある。粉碎後の粉末パルプの重量平均粒子径 D_{50} は、ロータップ式篩しんとう機に、JIS Z 8801に準拠する目開きの異なる複数の試験用篩を設置し、篩の上に粉末パルプを入れ、振動もしくはタッピングさせることで篩い分けを行った後、篩上もしくは篩下質量を測定し質量分布を求め、積算値50%での平均粒子径として測定する。

20

【0014】

粉碎機で粉碎された粉末パルプは、通常の方法でアルカリ金属水酸化物溶液と接触させることによりアルカリセルロースとする。アルカリ金属水酸化物溶液と接触させる工程は、内部攪拌構造を有する反応機内で行うことが好ましい。また、アルカリ金属水酸化物に特に制限はないが、経済的な観点から水酸化ナトリウムが好ましい。

30

アルカリ金属水酸化物溶液の濃度は、好ましくは10~60質量%、より好ましくは20~50質量%である。アルカリ金属水酸化物溶液の濃度が10質量%未満だとアルカリセルロース中の水分が多くなり、後のエーテル化反応効率が低下する可能性がある一方、60質量%を超えると、アルカリセルロース中のアルカリの分布が不均一となり、これによってセルロースエーテル溶液の透明性が低下するため、フィルムコーティング用途に不利となる可能性がある。

アルカリセルロース中のセルロースに対するアルカリ金属水酸化物の質量比は、目的とするエーテル基の置換度により適宜変化させることができるが、通常0.01~2.0、好ましくは0.5~1.5である。質量比が0.01未満であるとエーテル基の置換度が低下するため、セルロースエーテル溶液の透明性が低下し、フィルムコーティング用途に不利となる可能性がある。2.0を超えると過剰のアルカリのため、後の工程であるエーテル化反応効率が低下する可能性がある。

40

【0015】

アルカリセルロースの製造後は、通常の方法でエーテル化剤と接触させてエーテル化反応させ、粗高重合度水溶性セルロースエーテルを得る。本発明における高重合度水溶性セルロースエーテルは、例えばメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

高重合度水溶性セルロースエーテルを製造するのに有用なエーテル化剤は公知であり、

50

特に制限はされないが、例えば、塩化メチル、酸化プロピレン、酸化エチレン等が挙げられる。

【0016】

エーテル化反応後の粗高重合度水溶性セルロースエーテルは、通常の方法で精製、乾燥し高重合度水溶性セルロースエーテルを得る。

精製方法及び精製に用いる装置は、特に制限されることはないが、コスト面を考慮した場合、好ましくは水、より好ましくは熱水（好ましくは85～100）を用いて洗浄する。また、洗浄後の高重合度水溶性セルロースエーテル中の灰分は0.5質量%以下であることが好ましい。0.5質量%を超えると、アルカリセルロース製造工程及び/又はエーテル化反応工程で発生する黄色度原因物質の除去が不十分となり、後の工程で得られる低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度が低下する可能性がある。

乾燥方法及び乾燥に用いる装置は、特に制限されることはないが、乾燥時の高重合度水溶性セルロースエーテル温度は40～80であることが好ましい。40未満であると乾燥に要する時間が長くなるため、生産性が低下する可能性がある。80を超えると、後の工程で得られる低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度が低下する可能性がある。

【0017】

精製及び乾燥して得られる高重合度水溶性セルロースエーテルの20における2質量%水溶液の粘度は、好ましくは20mPa・sを超え、より好ましくは50～3000mPa・s、さらに好ましくは100～2000mPa・s、特に好ましくは500～1700mPa・sである。高重合度水溶性セルロースエーテルの20における2質量%水溶液の粘度の測定は、粘度が600mPa・s以上の場合はJIS Z8803に従いB型粘度計を用いて測定することができ、粘度が600mPa・s未満の場合はJIS K2283-1993に従い、ウペローデ型粘度計を用いて測定することができる。

【0018】

乾燥終了後の高重合度水溶性セルロースエーテルは、所定の大きさに粉碎される。高重合度水溶性セルロースエーテルの粉碎方法や粉碎に用いられる装置は、特に制限されることはないが、短時間で粉碎できる粉碎方式が好ましい。長時間粉碎機の中で粉体が滞留すると、後の工程で得られる低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度が低下する可能性がある。短時間で粉碎できる粉碎機は、例えば、ターボミル（ターボ工業社製）、PPSR（パルマン社製）、ピクトリーミル（ホソカワミクロン社製）といった衝撃粉碎機が挙げられる。

粉碎後の高重合度水溶性セルロースエーテルの体積平均粒子径 D_{50} は、解重合の均一性を制御する点から、好ましくは150 μm 以下であり、より好ましくは20～100 μm 、更に好ましくは30～70 μm である。なお、体積平均粒子径とは、体積換算粒子径であり、例えば「改訂増補粉体物性図説」粉体工学会・日本粉体工業技術協会編、日経技術図書、1985年、第88頁に記載されているように、式 $\{ (nD^3) / n \}^{1/3}$ を用いて計算される。式中、 D は粒子の直径、 n はその直径の粒子数、 n は全粒子数を表す。 D_{50} は粒度分布の累積50%の粒子径（平均粒子径）を意味する。平均粒子径は、乾式レーザー回折法により測定できる。例えば、英国Malvern社製のマスターサイザー3000やドイツSympatec社のHELOS装置を用いた方法のように、圧縮空気で粉体サンプルを噴出させたものにレーザー光を照射し、その回折強度により体積換算平均粒子径を測定できる。

【0019】

粉碎後の高重合度水溶性セルロースエーテルに解重合を行うことで、低重合度水溶性セルロースエーテルを得る。解重合の方法は、酸触媒を用いた加水分解による解重合、もしくは酸化剤を用いた酸化分解による解重合があるが、好ましくは、酸触媒を用いた加水分解による解重合である。

また、酸触媒を用いた加水分解による解重合に使用される酸として、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸等の無機酸が挙げられ、これらを単独又は混合して用いることがで

きる。特に酸を中和する際に生成する塩の安全面という観点から、塩酸が好ましい。

酸の系内への添加は、ガス状態での添加もしくは溶液の状態での添加があるが、好ましくは溶液の状態の添加である。添加する酸の質量は、セルロースエーテルの質量を基準として好ましくは0.1~3.0質量%、より好ましくは0.15~1.5質量%である。3.0質量%を超えると低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度が低下する可能性がある。また、0.1質量%未満であると解重合処理時間の延長に繋がる可能性がある。

【0020】

酸触媒を用いた加水分解による解重合時の前、途中及び/又は後に、系内へ酸化剤を添加して酸化分解による解重合を行うことができる。酸化剤を用いた酸化分解による解重合に使用される酸化剤として、好ましくは、過酸化水素及びその塩、並びに他の過酸化化合物、例えば過硫酸ナトリウム、過ホウ酸塩、亜塩素酸ナトリウム、ハロゲン及びハロゲン化合物が挙げられ、より好ましくは過酸化水素である。添加する酸化剤の質量は、セルロースエーテルの質量を基準として好ましくは0.01~10質量%、より好ましくは0.02~5.0質量%である。

系内への最適量の酸化剤の添加によって、解重合後の低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度を高める可能性があるが、本発明における白色度の高い低重合度水溶性セルロースエーテルを製造するためには、系内への酸化剤の添加は必ずしも必要ではない。

【0021】

解重合時の内温は、好ましくは50~130、より好ましくは60~110、更に好ましくは、60~90である。内温が130を超えると低重合度水溶性セルロースエーテルの白色度が低下する可能性がある。また、50未満であると解重合処理時間の延長に繋がる可能性がある。

解重合時間は、解重合前の高重合度水溶性セルロースエーテル、及び解重合後の低重合度水溶性セルロースエーテルの20における2質量%水溶液の粘度、及び解重合操作条件から設定することが好ましい。

【0022】

解重合後の系内に存在する酸触媒は、可能な限り除去されることが好ましい。系内からの除去は、好ましくは真空ポンプ等の装置による系内に存在する酸触媒を含む気体の脱気による方法である。酸触媒の除去を行わないと、解重合による重合度の制御が困難となる可能性がある。

【0023】

解重合後に得られる低重合度水溶性セルロースエーテルの20における2質量%水溶液の粘度は、好ましくは20mPa・s以下、より好ましくは2~18mPa・s、更に好ましくは3~15mPa・sである。20mPa・sを超えるとフィルムコーティングする際の溶液粘度が高くなり、ハンドリングに困難が生じる可能性がある。低重合度水溶性セルロースエーテルは、JIS K 2283 - 1993に従い、ウペローデ型粘度計を用いて測定することができる。

解重合後の粘度の低下率は、特に限定されないが、好ましくは、90~99.9%、より好ましくは、95~99.9%である。ここで、解重合後の粘度の低下率とは、(解重合前の粘度 - 解重合後の粘度) / 解重合前の粘度で定義される。

【0024】

低重合度水溶性セルロースエーテルをフィルムコーティング用組成物として用いる場合は、低重合度水溶性セルロースエーテルを溶媒に溶解させて用いる。溶媒の種類は、低重合度水溶性セルロースエーテルを溶解させることができれば特に制限されないが、好ましくは有機溶媒、水又は有機溶媒と水との混合溶媒であり、安全性及び環境面を考慮した場合、特に好ましくは精製水である。

また、フィルムコーティング用組成物中に含まれるセルロースエーテルの量は、好ましくは0.5~30質量%、より好ましくは1~20質量%である。30質量%を越えると、フィルムコーティング用組成物の粘度が高くなりハンドリングに困難が生じる可能性がある一方、0.5質量%未満であると、コーティングに長時間要してしまう可能性がある

10

20

30

40

50

。

【0025】

また、フィルムコーティング用組成物として必要に応じて添加剤を含有することができる。添加剤の種類は特に制限されることはなく、フィルムコーティング用途の目的によって調整することが好ましい。

フィルムコーティング用組成物の配合処方、摩擦防止、印刷適性の向上、衝撃強度の向上等といった目的に応じて調整することが好ましい。

【実施例】

【0026】

以下に、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

10

実施例 1

固有粘度が 650 ml/g であるユーカリを原料とするウッドパルプのパルプシートをカッティングミル（ホーライ社製）で粉砕し粉末パルプ 12.5 kg を得た。この粉末パルプをパウダーテスタ（ホソカワミクロン社製）で弛め嵩密度を測定したところ、 72 g/L であった。また、ロータップ式篩しんとう機を用いた篩い分け法による重量平均粒子径 D_{50} を測定したところ $190 \mu\text{m}$ であった。次に、粉末パルプを繊維長測定機カヤーニ FS300（メツオオートメーション社製）で数平均繊維長と数平均繊維幅を測定したところ、数平均繊維長は 0.012 mm 、数平均繊維幅は 0.15 mm であり、数平均繊維長と数平均繊維幅の積は 0.0018 mm^2 であった。

20

この粉末パルプの内、セルロース分で 6.0 kg を内部攪拌式耐圧反応機に仕込み、真空引き後、 49 質量%水酸化ナトリウム水溶液 15.4 kg を加えて攪拌し、アルカリセルロースを得た。続いて、塩化メチル 12.4 kg 、酸化プロピレン 2.8 kg を加えて反応させ、洗浄、乾燥、粉砕を経て高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースのレーザー回折・散乱法（Malvern社製のマスターサイザー3000）によって求めた粒度分布における積算値 50% での体積平均粒子径 D_{50} は $49 \mu\text{m}$ であり、 20 における 2 質量%水溶液の粘度は $510 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースに、 12 質量%塩酸水溶液をヒドロキシプロピルメチルセルロースに対し 0.030 質量%となるように添加し、内温 75 となるように温調し、 110 分間解重合を行った。その後、系内の塩酸を脱気し、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。解重合後の低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの 2 質量%水溶液粘度は 20 で $5.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ で、溶液の pH は 6.8 であった。低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末の黄色度を SM カラーコンピューター SM-T（スガ試験機社製）にて測定したところ、 8.5 であった。この YI 値を白度の指標とした。

30

次に、得られた低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの 6 質量%水溶液を調整しコーティング用組成物とした。このコーティング用組成物を用いて直径が 6.5 mm 、 1 錠あたりの質量が 120 mg の乳糖及びコーンスターチを主成分とする白色錠剤に、錠剤 1 錠あたり 3.6 mg のコーティングを行った。コーティングはニューハイコーター（フロイント産業社製）を用いて行った。コーティング装置の大きさは 480 mm 、コーティング時の回転数は 16 min^{-1} とした。また、スプレー速度は 30.0 g/min とし、コーティング時間は 80 分間、コーティング液使用量は 2400 g とした。コーティングした錠剤を前記の SM カラーコンピューターで黄色度を測定したところ、 4.3 であった。得られた結果を表 1 に示す。

40

【0027】

実施例 2

カッティングミルの代わりに型型ローラミル（IHI社製）を用いて、固有粘度が 625 ml/g であるユーカリを原料とするウッドパルプのパルプシートを粉砕した。この粉末パルプの弛め嵩密度は、 105 g/L であった。また、ロータップ式篩しんとう機を用

50

いた篩い分け法による重量平均粒子径 D_{50} を測定したところ、 $150 \mu\text{m}$ であった。更に、数平均繊維長は 0.012mm 、数平均繊維幅は 0.20mm であり、数平均繊維長と数平均繊維幅の積は 0.0024mm^2 であった。

この粉末パルプを用いて、実施例 1 と同様の方法で高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースエーテルを得た。この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースのレーザー回折・散乱法 (Malvern 社製のマスターサイザー 3000) によって求めた粒度分布における積算値 50% での体積平均粒子径 D_{50} は $50 \mu\text{m}$ であり、20 における 2 質量% 水溶液の粘度は $540 \text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを実施例 1 と同様の方法で解重合を行い、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。解重合後の低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの 20 における 2 質量% 水溶液の粘度は $5.2 \text{mPa}\cdot\text{s}$ で、溶液の pH は 6.7 であった。また、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末の黄色度を測定したところ、8.6 であった。

次に、実施例 1 と同様の方法で白色錠剤にコーティングを行ったところ、コーティングした錠剤の黄色度は 4.5 であった。得られた結果を表 1 に示す。

【0028】

実施例 3

カッティングミルのスクリーン目開きを大きくした以外は、実施例 1 と同様の方法で固有粘度が 625ml/g であるユーカリを原料とするウッドパルプのパルプシートを粉碎した。この粉末パルプの弛め嵩密度は 60g/L であった。また、ロータップ式篩しんとう機を用いた篩い分け法による重量平均粒子径 D_{50} を測定したところ、 $225 \mu\text{m}$ であった。更に、数平均繊維長は 0.013mm 、数平均繊維幅は 0.23mm であり、数平均繊維長と数平均繊維幅の積は 0.0030mm^2 であった。

この粉末パルプの内、セルロース分で 4.0kg を内部攪拌式耐圧反応機に仕込み、真空引き後、49 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 10.3kg を加えて攪拌し、アルカリセルロースを得た。続いて、塩化メチル 8.27kg 、酸化プロピレン 1.87kg を加えて反応させ、洗浄、乾燥、粉碎を経て高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースのレーザー回折・散乱法 (Malvern 社製のマスターサイザー 3000) によって求めた粒度分布における積算値 50% での体積平均粒子径 D_{50} は $52 \mu\text{m}$ であり、20 における 2 質量% 水溶液の粘度は $755 \text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを実施例 1 と同様の方法で解重合を行い、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。解重合後の低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの 20 における 2 質量% 水溶液の粘度は $5.6 \text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、溶液の pH は 6.8 であった。また、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末の黄色度を測定したところ、9.0 であった。

次に、実施例 1 と同様の方法で白色錠剤にコーティングを行ったところ、コーティングした錠剤の黄色度は 4.9 であった。得られた結果を表 1 に示す。

【0029】

実施例 4

実施例 1 と同様の方法で固有粘度が 830ml/g であるスプルーを原料とするウッドパルプのパルプシートを粉碎した。この粉末パルプの弛め嵩密度は 120g/L であった。また、ロータップ式篩しんとう機を用いた篩い分け法による重量平均粒子径 D_{50} を測定したところ、 $95 \mu\text{m}$ であった。更に、数平均繊維長は 0.020mm 、数平均繊維幅は 0.19mm であり、数平均繊維長と数平均繊維幅の積は 0.0038mm^2 であった。

この粉末パルプを用いて、実施例 1 と同様の方法で高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースエーテルを得た。この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースのレーザー回折・散乱法 (Malvern 社製のマスターサイザー 3000) によって求めた粒度分布における積算値 50% での体積平均粒子径 D_{50} は $53 \mu\text{m}$ であり、20 における

2 質量%水溶液の粘度は1510 Pa・sであった。

この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを実施例1と同様の方法で解重合を行い、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。解重合後の低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの20における2質量%水溶液の粘度は5.2 mPa・sであり、溶液のpHは6.9であった。また、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末の黄色度を測定したところ、8.5であった。

次に、実施例1と同様の方法で白色錠剤にコーティングを行ったところ、コーティングした錠剤の黄色度は4.6であった。得られた結果を表1に示す。

【0030】

比較例1

固有粘度が830 ml/gであるスプルーを原料とするウッドパルプのパルプシートを用いて、実施例3と同様の方法でパルプシートを粉碎した。この粉末パルプの弛め嵩密度は71 g/Lであった。また、ロータップ式篩しんとう機を用いた篩い分け法による重量平均粒子径 D_{50} を測定したところ160 μ mであった。更に、数平均繊維長は0.021 mm、数平均繊維幅は0.229 mmであり、数平均繊維長と数平均繊維幅の積は0.0048 mm²であった。

この粉末パルプを用いて実施例1と同様の方法で高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースエーテルを得た。この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースレーザー回折・散乱法(Malvern社製のマスターサイザー3000)によって求めた粒度分布における積算値50%での体積平均粒子径 D_{50} は51 μ mであり、20における2質量%水溶液の粘度は1950 mPa・sであった。

この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを実施例1と同様の方法で解重合を行い、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。解重合後の低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの20における2質量%水溶液の粘度は5.5 mPa・sで、溶液のpHは6.6であった。また、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末の黄色度を測定したところ9.6であった。

次に、実施例1と同様の方法で白色錠剤にコーティングを行ったところ、コーティングした錠剤の黄色度は5.8であった。得られた結果を表1に示す。

【0031】

比較例2

固有粘度が790 ml/gであるスラッシュパインのパルプシートを用いて、実施例3と同様の方法でパルプシートを粉碎した。この粉末パルプの弛め嵩密度は99 g/Lであった。また、ロータップ式篩しんとう機を用いた篩い分け法による重量平均粒子径 D_{50} を測定したところ、120 μ mであった。更に、数平均繊維長は0.027 mm、数平均繊維幅は0.248 mmであり、数平均繊維長と数平均繊維幅の積は0.0067 mm²であった。

この粉末パルプを用いて実施例1と同様の方法で高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースエーテルを得た。この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースのレーザー回折・散乱法(Malvern社製のマスターサイザー3000)によって求めた粒度分布における積算値50%での体積平均粒子径 D_{50} は49 μ mであり、20における2質量%水溶液の粘度は1750 mPa・sであった。

この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを実施例1と同様の方法で解重合を行い、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。解重合後の低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの2質量%水溶液粘度は20で5.3 mPa・sであり、溶液のpHは6.7であった。また、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末の黄色度を測定したところ10.5であった。

次に、実施例1と同様の方法で白色錠剤にコーティングを行ったところ、コーティングした錠剤の黄色度は6.1であった。得られた結果を表1に示す。

【0032】

比較例3

固有粘度が590 ml/gであるスラッシュパインのパルプシートを用いて、実施例3と同様の方法でパルプシートを粉砕した。この粉末パルプの弛め嵩密度は105 g/Lであった。また、ロータップ式篩しんとう機を用いた篩い分け法による重量平均粒子径 D_{50} を測定したところ、110 μm であった。また、数平均繊維長は0.027 mm、数平均繊維幅は0.207 mmであり、数平均繊維長と数平均繊維幅の積は0.0056 mm^2 であった。

この粉末パルプを用いて実施例1と同様の方法で高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースエーテルを得た。この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースのレーザー回折・散乱法(Malvern社製のマスターサイザー3000)によって求めた粒度分布における積算値50%での体積平均粒子径 D_{50} は55 μm であり、20 における2質量%水溶液の粘度は650 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

この高重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを実施例1と同様の方法で解重合を行い、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースを得た。解重合後の低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロースの20 における2質量%水溶液の粘度は5.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、溶液のpHは6.7であった。また、低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末の黄色度を測定したところ、11.5であった。

次に、実施例1と同様の方法で白色錠剤にコーティングを行ったところ、コーティングした錠剤の黄色度は6.9であった。得られた結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	パルプの種類	粉砕前パルプの固有粘度 (ml/g)	粉末パルプ			高重合度HPMC		低重合度HPMC		
			数平均繊維長 × 数平均繊維幅 (mm^2)	弛め嵩密度 (g/L)	質量平均 粒子径 (μm)	体積平均 粒子径 (μm)	20°C 2質量% 水溶液 粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	20°C 2質量% 水溶液 粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	黄色度	錠剤の 黄色度 *1
実施例1	ユーカリ	650	0.0018	72	190	49	510	5.2	8.5	4.3
実施例2	ユーカリ	625	0.0024	105	150	50	540	5.2	8.6	4.5
実施例3	ユーカリ	625	0.0030	60	225	52	755	5.6	9.0	4.9
実施例4	スプルス	830	0.0038	120	95	53	1510	5.2	8.5	4.6
比較例1	スプルス	830	0.0048	71	160	51	1950	5.5	9.6	5.8
比較例2	スラッシュ パイン	790	0.0067	99	120	49	1750	5.3	10.5	6.1
比較例3	スラッシュ パイン	590	0.0056	105	110	55	650	5.3	11.5	6.9

*1 低重合度ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)でコーティングした錠剤の黄色度を示す。

フロントページの続き

- (74)代理人 100154298
弁理士 角田 恭子
- (74)代理人 100166268
弁理士 田中 祐
- (74)代理人 100170379
弁理士 徳本 浩一
- (74)代理人 100161001
弁理士 渡辺 篤司
- (72)発明者 北村 彰
新潟県上越市頸城区西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 成田 光男
新潟県上越市頸城区西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 横澤 拓也
新潟県上越市頸城区西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 西山 裕一
新潟県上越市頸城区西福島2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- Fターム(参考) 4C090 AA04 BA28 BB12 BB36 BB52 BC01 BD35 CA31 CA36