

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5934974号
(P5934974)

(45) 発行日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int. Cl.		F I			
BO2C	19/18	(2006.01)	BO2C	19/18	Z
DO1F	9/00	(2006.01)	DO1F	9/00	A
D21H	11/18	(2006.01)	D21H	11/18	

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-225332 (P2015-225332)	(73) 特許権者	595004849
(22) 出願日	平成27年11月18日 (2015.11.18)		大村塗料株式会社
審査請求日	平成27年12月10日 (2015.12.10)		鳥取県鳥取市千代水三丁目87番地
早期審査対象出願		(74) 代理人	100167645
			弁理士 下田 一弘
		(72) 発明者	大村 善彦
			鳥取県鳥取市千代水3丁目87番地
		(72) 発明者	米田 敏和
			鳥取県鳥取市千代水3丁目87番地
		審査官	川口 裕美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオナノファイバーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バイオマスの分散液を解繊処理するバイオナノファイバーの製造方法であって、前記解繊処理は、旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの存在下で行う解繊処理であることを特徴とするバイオナノファイバーの製造方法。

【請求項2】

バイオマスの分散液を解繊処理するバイオナノファイバーの製造方法であって、前記解繊処理は、旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの存在下で行う解繊処理と、旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルを含むバイオマスの分散液を湿式粉碎による解繊処理とを併用したものであることを特徴とするバイオナノファイバーの製造方法。

【請求項3】

前記バイオマスの分散液が、(a) 脱蛋白処理及び脱灰処理を行ったキチン含有生物由来の材料の分散液、(b) 脱蛋白処理及び脱灰処理及び脱アセチル化処理を行ったキチン含有生物由来の材料の分散液、(c) 脱リグニン処理及び脱ヘミセルロース処理を行ったセルロース含有生物由来の材料の分散液、のいずれかである旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの存在下で行う解繊処理であることを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法。

【請求項4】

前記解繊処理に供するバイオマスの分散液の濃度が0.1~15重量%であることを特

徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法。

【請求項 5】

前記解繊処理において、前記バイオマスの分散液中の旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの粒径が、50 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法。

【請求項 6】

前記バイオナノファイバーの繊維径が10～1000 nmであることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、バイオナノファイバーを製造する方法、特に、低エネルギーで効率の良いマイクロバブル処理を用いた解繊工程を含むバイオナノファイバーを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノファイバーは、直径が1～1000 nmで、長さが直径の100倍以上ある繊維をいう。従来の繊維と比べて優れた特性を有する。具体的には、比表面積が大きく、吸着性能、接着力、分子認識性が優れ（超比表面積特性）、繊維径が光の波長400～700 nmより小さいため乱反射が少なく透明性が優れ（ナノサイズ特性）、分子配向性が高いため強度、電気伝導性、熱伝導性に優れる（分子配列特性）。このため、新規かつ特殊な機能を発揮する素材として注目され、その利用が進められている。ナノファイバーの原料としては、カーボン、珪素等の無機材料、ナイロン、ポリエステル等の高分子材料が主たるものである。

20

しかしながら、最近では、環境への配慮、資源枯渇の恐れが少ないことからセルロース、キチン等の生物由来材料（バイオマス）からバイオナノファイバーを得て、これらを利用することについても盛んに研究がなされている。一方で、製造コストが高いため製造コストの低減が求められている。

【0003】

セルロースは、原料である木材、藁が栽培できるため循環資源として枯渇の恐れがなく、セルロースナノファイバーは、補強材として炭素繊維やガラス繊維と比べて、透明化できる利点や廃棄して燃やす場合にガラス繊維と違って燃えカスが残らないというメリットがある。

30

セルロースナノファイバーの分散液の製造方法としては、セルロースをTEMPO（2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシル）触媒の存在下で酸化させ、スクリー型ミキサーやディスク型レファイナー等の機械的な解繊処理を施すことによりセルロースナノファイバーを製造する方法が開示されている（特許文献1）。

【0004】

キチン、キトサンは、カニ、エビ等の甲殻類の外皮に豊富に含まれており、甲殻類の外皮を原料とするキチン含有生物由来の材料のナノファイバー化の研究が行われている（特許文献2）。特許文献2によれば、キチン含有生物由来の材料のナノファイバー化は、キチン含有生物由来の材料ナノファイバーの周囲及び間隙に存在する蛋白質及び灰分（主として炭酸カルシウム）を含むマトリックスを除く、脱蛋白工程及び脱灰工程と、得られたキチンナノファイバーを解繊（分散）する解繊処理工程を経て行われる。

40

脱蛋白工程では、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を用いるアルカリ処理法、プロテアーゼ等の蛋白質分解酵素を用いる酵素法が採用されている。脱灰工程では、塩酸等の酸性水溶液を用いる酸処理法、エチレンジアミン4酢酸等のキレート剤を用いるキレート処理法が採用されている。解繊処理工程では、脱蛋白・脱灰処理されたキチンナノファイバーを弱酸（pH 3～4）処理後、石臼式摩砕器、高圧ホモジナイザー、凍結粉碎装置などの機械的解繊処理が採用されている。

50

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 2 に開示されているナノファイバーの解繊処理法以外に、セルロース、キチン、キトサン等の多糖類の分散液を一对のノズルから 70 ~ 250 MPa の高圧で噴射させた噴射流を互いに衝突させて粉碎する湿式粉碎法（特許文献 3）、バイオマスの分散流体を 100 ~ 240 MPa で高圧噴射して衝突用硬質体に衝突させて粉碎する高圧噴射法（特許文献 4）が開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、上述した機械的な解繊処理では、いずれもナノファイバーへの負荷、エネルギー損失が大きく、必ずしもナノファイバーとしての特性（超比表面積特性、ナノサイズ特性、分子配列特性）に優れた細く、長く、均質なナノファイバーを低エネルギーかつ低コストで得ることができなかつた。

10

【 0 0 0 7 】

ところで、半導体ウエハー等の板状基板の表面にマイクロバブルを含有する処理液を吹き付けて、マイクロバブルの物理的衝撃、発散エネルギー、電氣的吸着性等の性質を利用して、当該基板を洗浄する基板処理方法が開示されている（特許文献 5）。しかしながら、特許文献 5 では、板状基板の表面にマイクロバブルを含有する処理液を吹き付けて、その物理的衝撃により基板表面に存在する異物を除去することを目的としており、セルロース、キチン等の生体由来のバイオナノファイバーの解繊、すなわち分散液（織処理液）中でのマイクロバブルの作用による解繊については示唆がない。

【 先行技術文献 】

20

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2008 - 001728 号公報

【特許文献 2】国際公開 2010 / 073758 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 270891 号公報

【特許文献 4】特開 2011 - 056456 号公報

【特許文献 5】特開 2008 - 093577 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

30

本発明の課題は、セルロースやキチン含有生物由来の材料（バイオマス）から、ナノファイバーとしての特性（超比表面積特性、ナノサイズ特性、分子配列特性）に優れた細く、長く、均質なバイオナノファイバーを低コストで効率よく得ることである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、マイクロバブルの特性、具体的には、自己加圧効果により溶存性が高いこと、自己圧壊効果によるラジカル生成機能があること、負電位に帯電するコロイド的な表面電気特性があること、に着目して解繊処理をマイクロバブルの存在下で行うことにより、セルロースやキチン含有生物由来の材料（バイオマス）から、ナノファイバーとしての特性（超比表面積特性、ナノサイズ特性、分子配列特性）に優れた細く、長く、均質なバイオナノファイバーを低エネルギーかつ低コストで効率よく得ることができた。

40

具体的には、以下の態様により解決できる。

【 0 0 1 1 】

（態様 1）バイオマスの分散液を解繊処理するバイオナノファイバーの製造方法であって、前記解繊処理は、旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの存在下で行う解繊処理であることを特徴とするバイオナノファイバーの製造方法である。

解繊処理をマイクロバブルの存在下で行うことにより、高濃度（高溶存性）のマイクロバブルが解繊処理の対象になるバイオマス繊維に作用することにより、その物理的衝撃、自己圧壊効果により生じたラジカルのバイオマス繊維へ化学反応、コロイド的な表面電気

50

特性に基づく電位反発等による解繊の促進により、解繊処理の対象となるバイオマス繊維のナノサイズレベルへの分散、すなわちバイオナノファイバー化がマイクロバブルを含む分散液の攪拌のみで行われるため、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、超音波ホモジナイザー、ビーズミル、凍結粉碎などの機械的作用を利用する湿式粉碎装置を用いた解繊処理に比べ、材料への負荷が少ないため、繊維長の長いバイオナノファイバーを低エネルギーかつ低コストで行うことができるからである。

【0012】

（態様2）バイオマスの分散液を解繊処理するバイオナノファイバーの製造方法であって、前記解繊処理は、旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの存在下で行う解繊処理と、旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルを含むバイオマスの分散液を湿式粉碎による解繊処理とを併用したものであることを特徴とするバイオナノファイバーの製造方法である。

10

グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、超音波ホモジナイザー、ビーズミル、凍結粉碎などの機械的作用を利用する湿式粉碎による解繊処理に、マイクロバブルを含むバイオマスの分散液を採用すること、すなわちマイクロバブル存在下の湿式粉碎による解繊処理を行うことで、高濃度のマイクロバブルが解繊処理の対象になるバイオマス繊維に作用することにより、その物理的衝撃、自己圧壊効果により生じたラジカルのバイオマス繊維へ化学反応、コロイド的な表面電気特性に基づく電位反発等による解繊の促進により、解繊処理の対象となるバイオマス繊維のナノサイズレベルへ分散、という相乗効果により、湿式粉碎のみによる解繊に比べて短時間で解繊処理を行うことができ、材料への負荷が少ないため、繊維長の長いバイオナノファイバーを低エネルギーかつ低コストで行うことができるからである。

20

【0013】

（態様3）前記バイオマスの分散液が、（a）脱蛋白処理及び脱灰処理を行ったキチン含有生物由来の材料の分散液、（b）脱蛋白処理及び脱灰処理及び脱アセチル化処理を行ったキチン含有生物由来の材料の分散液、（c）脱リグニン処理及び脱ヘミセルロース処理を行ったセルロース含有生物由来の材料の分散液、のいずれかである旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの存在下で行う解繊処理であることを特徴とする前記（態様1）または（態様2）のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法である。

30

バイオマス由来のバイオナノファイバーの原料としては、キチン、セルロースが豊富な資源として活用がされており、前処理方法も確立されているからである。

【0014】

（態様4）前記解繊処理に供するバイオマスの分散液の濃度が0.1～15重量%であることを特徴とする前記（態様1）から（態様3）のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法である。旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの存在下で行う解繊処理では、解繊処理に供するバイオマス分散液の濃度が0.1～15重量%であることが好ましからである。

40

バイオマス分散液の濃度が15重量%を超えると、分散液の粘度が増して旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルのバイオマス分散液への拡散・浸透が十分でなく、マイクロバブルの機能による解繊処理が十分でないからである。一方、バイオマス分散液の濃度が0.1重量%未満であるとバイオナノファイバー製造効率が劣るからである。

【0015】

（態様5）前記解繊処理において、前記バイオマスの分散液中の旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの粒径が、50 μm以下であることを特徴とする前記（態様1）から（態様4）のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法である。

50

バイオマス分散液中の旋回流マイクロバブル発生装置により生じたマイクロバブルの粒径が、50 μm以下、好ましくは40 μm以下とすることで、解繊処理に供するマイクロバブルの機能（例えば、溶存性、自己圧壊効果、コロイド的效果）が発揮されるからである。また、マイクロバブルの機能は、それぞれ一律同程度に発揮されるものではなく、マイクロバブルの粒径により異なるため、マイクロバブルの粒径分布は、多少の広がりを持つことが好ましい。

【0016】

（態様6）前記バイオナノファイバーの繊維径が10～1000nmであることを特徴とする前記（態様1）から（態様5）のいずれかに記載したバイオナノファイバーの製造方法である。

ナノファイバーとしての特性（超比表面積特性、ナノサイズ特性、分子配列特性）は、繊維径が10～1000nmであることにより発揮されるからである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の製造方法により得られるバイオナノファイバーは、超比表面積特性、ナノサイズ特性、分子配列特性に優れ、細く、長く、均質なバイオナノファイバーである。解繊処理にマイクロバブルを使用することで、低エネルギーかつ低コストで効率よく、超比表面積特性、ナノサイズ特性、分子配列特性に優れ、細く、長く、均質なバイオナノファイバーを得ることができる。

本発明の製造方法により得られたバイオナノファイバーは、その優れた特性に由り、多くの用途に適用することができる。例えば、熱膨張率が低く、光透過性が高く、軽量で柔軟性が高いバイオナノファイバー（例、セルロースナノファイバー、キチンナノファイバー）を含有するフィルム・シート・複合材料があり、均一な塗膜形成能・優れた接着性を有する塗料組成物がある。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明のマイクロバブルを用いた解繊工程の1実施態様を示す模式図である。

【図2】図2は、本発明の解繊工程に用いたマイクロバブル発生装置の構成の説明図である。

【図3】図3は、本発明のマイクロバブルを用いた解繊工程とマイクロバブルを含んだ分散液を湿式粉碎による解繊処理を併用した1実施態様を示す模式図である。

【図4】図4は、本発明のマイクロバブルを用いたバイオマスの解繊度のレベルを分散液の沈降により示した写真である。

【図5】図5は、湿式粉碎処理のみを用いたバイオマスの解繊度のレベルを、マイクロバブルを併用したバイオマスの解繊度と対比して、分散液の沈降により示した写真である。

【図6】図6は、本発明の解繊度のレベルを走査電子顕微鏡（FE-SEM）による写真（倍率50,000倍）で示したものである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明を実施するための態様を以下に説明する。ただし、記載した実施態様に限定されるものではない。

【0020】

1. マイクロバブル存在下の解繊工程

（1）マイクロバブル発生装置

図1は、本発明のマイクロバブル存在下の解繊工程の1例を模式的に示したものである。（a）～（c）のように生物由来のバイオマスを前処理したバイオマスの分散液、すなわち（a）脱蛋白処理及び脱灰処理を行ったキチン含有生物由来の材料の分散液、（b）脱蛋白処理及び脱灰処理及び脱アセチル化処理を行ったキチン含有生物由来の材料の分散液、（c）脱リグニン処理及び脱ヘミセルロース処理を行ったセルロース含有生物由来の

10

20

30

40

50

材料の分散液、は、マイクロバブルによる解繊処理槽 1 に投入される。マイクロバブルによる解繊処理槽 1 は攪拌装置（図示せず。）により適切に攪拌される。マイクロバブルは、マイクロバブル発生装置 2 によりマイクロバブルによる解繊処理槽 1 に吹き込まれる。マイクロバブル発生装置は、生成したマイクロバブルを外部に噴出するための噴出口を備える。マイクロバブル発生装置 1 には、液体及び気体が配管 4、循環ポンプ 5 により供給され、この液体と共に、粒径 50 μ 以下の微小な気泡を噴出する。マイクロバブルの粒径は、マイクロバブルの粒径分布測定装置 3 により計測される。

マイクロバブル発生装置は、マイクロバブルの生成の際に液体の流動を伴うものとして、旋回液流式、スタティックミキサ式、エジェクタ式、キャピテーション式、ベンチュリ式があり、遠心ポンプと旋回流式マイクロバブル発生装置の組合せ、加圧溶解式のマイクロバブル発生法を利用するものがある。

10

【0021】

本発明におけるマイクロバブル発生装置について、その機構を特開 2015 - 167946 号に開示される旋回流式マイクロバブル発生装置を例として、具体的に説明する。以下に述べるように、特開 2015 - 167946 号に開示される旋回流式マイクロバブル発生装置は、気液発生槽 12 の円筒軸芯を外殻槽 13 の円筒軸芯からずらせて、間隙 20 を、液体供給口 17 から供給される水の流量の減少に応じて狭くなる様になっているので、液体供給口 17 から供給される水を外殻槽で無駄に回流させることなく、液体注入孔 11a, 11b から均一の流量で気液発生槽 12 に注入されるので、効率よくマイクロバブルを発生させることができ、バイオナノファイバーの解繊に好ましいものである。

20

【0022】

図 2 (a) は、マイクロバブル発生装置の斜視図であり、図 2 (b) は液体注入孔 11a, 11b が形成された位置で気液発生槽 12 を軸方向と直交する方向に沿って切断した断面図であり、図 2 (c) は気液発生槽 12 を軸方向に沿って切断した断面図である。マイクロバブル発生装置 10 は、気液発生槽 12 と、外殻槽 13 と、気体供給部 14 とを備える。

【0023】

液体である水を予め加圧して液体供給部 21 から供給し、その水に対して、気体である空気を予め加圧して気体供給部 14 から供給して、空気泡混じりの水を液体供給口 17 に供給する様に構成している。

30

【0024】

気液発生槽 12 は、内面が円筒形状で、内面の円周接線方向に水を注入する 2 本の液体注入孔 11a, 11b を有し、一端側に短絡壁 15 を有し、他端側に気液排出口 16 を有する。外殻槽 13 は、気液発生槽 12 を部分的に覆い、液体供給口 17 から供給される気泡混じりの水を気液発生槽 12 に対して、液体注入孔 11a, 11b から注入する。

【0025】

気液発生槽 12 の周方向外面を形成する側壁 18 と外殻槽 13 の内面 19 とで形成される間隙 20 を水の流路とし、気液発生槽 12 の円筒軸芯を外殻槽 13 の円筒軸芯からずらせて、間隙 20 を、液体供給口 17 から供給される水の流量の減少に応じて狭くなる様にしている。

40

【0026】

外殻槽 13 から注入した空気泡混じりの水は液体注入孔 11a, 11b から概ね均等な流量で気液発生槽 12 の中に円筒の内面に沿って空気泡混じりの水が旋回する旋回流を発生させ、水に含まれた空気泡を旋回流の剪断力によりマイクロバブル化して、マイクロバブル化した空気と水とが混合した気液を生成して気液排出口 16 より水槽中（図示せず）に排出する。

【0027】

なお、本発明の解繊処理に用いるマイクロバブルを構成する気体は空気に限定されない。酸素、オゾン、窒素、二酸化炭素やヘリウム、アルゴン、ネオン等の希ガスでもよい。さ

50

らに、空気泡混じりの水の供給方法は、水と空気を別々に加圧してから混ぜる方法に限定されない。加圧前の水と空気を混合してからポンプ等で加圧しても良い。この方法によれば、ポンプの旋回流により空気泡を予め微細にでき、マイクロナノバブルの生成効率や品質を向上できるからである。

【0028】

本発明の解繊工程におけるマイクロバブル発生装置の液体流量は、 $10 \sim 50 \text{ L/min}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ L/min}$ であり、気体流量は、 $0.5 \sim 10 \text{ L/min}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \text{ L/min}$ である。液体流量に対する気体流量の比（気体流量/液体流量）は、 $0.02 \sim 0.10$ であり、より好ましくは、 $0.05 \sim 0.08$ である。粒径 $50 \mu\text{m}$ 以下のマイクロバブルを連続的に効率よく発生させるためである。

10

【0029】

(2) 湿式粉碎装置

本発明の解繊工程では、湿式粉碎を併用することができる。湿式粉碎の方式としては、メディアミルを用いる方式とメディアレスミルを用いる方式がある。運転方式には、循環運転、パス運転、バッチ式があり、適宜目的あった方式を採用できる。

メディアミルを用いる方式とは、粉碎メディア（例、ボール、ビーズ）を被解繊物に衝突させて解繊を行う方式をいい、粉碎室と呼ばれる容器の中に、マイクロバブルを含んだ分散液と粉碎メディアを混合したスラリーをポンプで送り込み、粉碎メディアを衝突させることによって解繊を行う。

本発明に用いることができるメディアミルとしては、特に制限はないが、例えば、Geitzmann社製「TORUSMILL」、アシザワ・ファインテック社製「スターミルAMR1」、アイメックス社製「ビスコムル」、シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」、三菱重工社製「ダイヤモンドファインミル」、コトブキ技研工業社製「アベックスメガ」、浅田鉄工社製「ピコムル」、ユーロテック社製「OBビーズミル」、日本コークス社製「SCミル」などが挙げられる。

20

【0030】

一方、メディアレスミルを用いる方式とは、粉碎メディア（例、ボール、ビーズ）を使用しないで解繊を行う方式をいい、被解繊物に直接、物理的な力をかけるのではなく、被解繊物を含む分散液内に発生する剪断応力やキャビテーション等の被解繊物を取り巻く周囲からの引き剥がし作用により解繊を行うものである。処理液を攪拌する高速攪拌方式、処理液に高圧をかけ、狭い流路を高速で流す高圧分散方式がある。被解繊物に対するダメージが少なく、解繊分散液の安定性やレオロジー改善に有利である。また、粉碎メディアを含まないため、製品品質だけでなく、生産性が向上する。

30

本発明で用いることができるメディアレスミルとしては、特に制限はないが、例えば、プライミクス社製「T.K.フィルミックス」、スギノマシン社製「アルテマイザー」、スギノマシン社製「スターバーストミニ」、エム・テクニク社製「CLEARSS5」、「クレアミックスWモーション」、ユーロテック社製「キャピトロン」、シンマルエンタープライゼス社製「IKADR2000」、IKA社製（MHD2000/4PILOT）、増幸産業社製（スーパーマスコロイダー（MKCA6-2））などが挙げられる。

40

【0031】

2. バイオマスとその前処理

(1) バイオマス

本発明のバイオナノファイバーを生成するための原料となるバイオマス（生物由来材料）とは、繊維構造を有する生物由来材料及びその誘導体をいう。具体的には、セルロース、キチン、キトサン等が挙げられる。

本発明のバイオマスの原料は、繊維状、粒状などの任意の形態であってもよい。セルロースの場合は幅広い植物原料（例、稲藁、籾殻、麦藁、コーンコブ、木材、林地残材、製材工場等残材、建設発生木材、古紙）であり、キチンの場合は、甲殻類、昆虫類またはオキアミの殻及び外皮などである。

50

【0032】

(2) バイオマスの前処理

本発明のバイオナノファイバーの製造方法においては、(a) 脱蛋白処理及び脱灰処理を行ったキチン含有生物由来の材料、(b) 脱蛋白処理及び脱灰処理及び脱アセチル化処理を行ったキチン含有生物由来の材料、(c) 脱リグニン処理及び脱ヘミセルロース処理を行ったセルロース含有生物由来の材料、のように解繊処理を効率的に行うための前処理を行った生物由来の材料が好ましい。また、前処理を行った市販の精製キチン・キトサン、結晶性セルロースを用いることができる。

【0033】

(3) バイオマスの分散液

本発明のバイオマスの分散液とは、バイオマスを水に分散したものである。分散液はバイオマス濃度が低い場合は流動性の分散液であるが、バイオマスが解繊により微細化(ナノファイバー化)するにしたがって粘度が高くなりペースト状となる。

本発明のバイオマスの分散液の濃度は、0.1~15重量%であることが好ましい。バイオマス分散液の濃度が15重量%を超えると、分散液の粘度が増してマイクロバブルのバイオマス分散液への拡散・浸透が十分でなく、マイクロバブルの機能による解繊処理が十分でないからである。一方、バイオマス分散液の濃度が0.1重量%未満であるとバイオナノファイバー製造効率が劣るからである。解繊処理の進行により分散液濃度が高くなった場合は、マイクロバブル処理に加えて湿式粉碎処理を併用することにより適切な解繊処理を行うことができる。

なお、本発明の分散液には、酸などのpH調整剤を加えて、バイオマスの分散性を向上させることができる。

【0034】

(4) バイオマスナノファイバー

本発明において、ナノファイバーとは、繊維径がナノサイズになった繊維体をいう。本発明のナノファイバーの製造方法により繊維同士が解けて1本の最小単位の繊維になると、その直径は10~50nm程度となる。ナノファイバーの直径は、電子顕微鏡写真により測定することができる。

本発明のバイオナノファイバーの繊維径は、10~1000nm、好ましくは10~40nm、より好ましくは15~25nmである。本発明のバイオナノファイバーは、アスペクト比(繊維長/繊維径)が大きいため、不織布のようなナノファイバーが絡み合ったフィルム・シート状に成型することが容易である。セルロースナノファイバーのフィルム・シートは透明性が高い紙として用いることができる。キチン・キトサンナノファイバーのフィルム・シートの場合は、人工皮膚、手術時の臓器癒着防止シートとして用いることができる。

さらに、本発明のバイオナノファイバーを他の材料と混合し、一体化させることにより複合材料として成形することができる。他の材料は、複合材料の用途や必要な物性等に応じて、適宜選択することができる。天然材料、人工材料のいずれであってもよい。バイオナノファイバーと他の材料との混合、一体化の方法は、当該分野において公知の方法であってよく、適宜選択することができる。

【0035】

(5) 他の用途

本発明の製造方法によるバイオマスのナノファイバー化により、基質の比表面積が増加するため、これらを加水分解する酵素のアクセスビリティを高めることができる。すなわち、セルロース及びキチンから可溶性糖であるグルコース及びN-アセチルグルコサミンを高効率で取り出すことが可能になる。特に、セルロースからグルコースを取り出す工程は、バイオフィナリーにおいてボトルネックとなっているため、本発明の有効活用が期待される。

同様に、キチン・キトサンの場合にも、可溶性糖であるN-アセチルグルコサミン、グルコサミンを高効率で取り出すことが可能となる。キトサンの場合には、6糖前後のキト

10

20

30

40

50

サンオリゴマーが抗菌性などの生物活性に優れており、キトサンオリゴマーの割合を高めることで、機能性材料としての価値を高めることができる。

また、N - アセチルグルコサミンはヒアルロン酸の成分であり、甘味を有しているため摂取が容易であるという特徴をもつ。さらに、セルロースの場合は、繊維径を細くすることで繊維同士が高密度に絡まり、強度を増加する効果が期待できる。また、繊維間の空隙を増加させることで、断熱材やろ過材としての機能を高めることができる。

化粧品素材として、バイオナノファイバーを用いると、非常に滑らかな感触があって、保湿作用、スキンケア作用、抗菌作用、新陳代謝の促進作用が期待できる。

【実施例】

【0036】

以下に、実施例を示して本発明をさらに詳細かつ具体的に説明するが、本発明を実施例に限定するものと解してはならない。なお、実施例、比較例を表1にまとめて示す。

表1において、実施例1-1～1-6及び比較例1-1は、バイオマスとしてキチン含有生物由来材料を用いたものであり、実施例2-1～2-3及び比較例2-1は、バイオマスとしてキトサン含有生物由来材料を用いたものであり、実施例3-1～実施例3-3及び比較例3-1は、バイオマスとしてセルロース含有生物由来材料を用いたものである。

【0037】

【表1】

	分散液組成		解繊処理条件								解繊度 (レベル)	
	バイオマス	濃度 (wt%)	マイクロバブル条件				湿式粉碎条件				沈降	形態
			装置	液体流量 (L/分)	エア流量 (L/分)	粒径 (μm)	処理時間 (h)	装置	処理容量 (L/分)	処理時間 (h)		
実施例1-1	キチン	0.1	旋回流式	30	2	40	48	未使用	-	-	A	4
実施例1-2	キチン	1.0	旋回流式	30	2	40	72	未使用	-	-	B	3
実施例1-3	キチン	3.0	旋回流式	30	2	40	72	未使用	-	-	C	3
実施例1-4	キチン	3.0	旋回流式	30	2	40	72	メディアレスミル	0.1	3	D	4
実施例1-5	キチン	10	旋回流式	30	2	40	84	ビーズミル	0.1	3	D	4
実施例1-6	キチン	15	旋回流式	30	2	40	96	メディアレスミル	0.1	3	D	4
比較例1-1	キチン	3.0	未使用	-	-	-	-	メディアレスミル	0.1	3	E	3
実施例2-1	キトサン	1.0	旋回流式	30	2	40	72	未使用	-	-	B	3
実施例2-2	キトサン	3.0	旋回流式	30	2	40	72	メディアレスミル	0.1	0.5	D	4
実施例2-3	キトサン	10	旋回流式	30	2	40	84	メディアレスミル	0.1	0.5	D	4
比較例2-1	キトサン	3.0	未使用	-	-	-	-	メディアレスミル	0.1	0.5	E	3
実施例3-1	セルロース	1.0	旋回流式	30	2	40	72	未使用	-	-	B	3
実施例3-2	セルロース	3.0	旋回流式	30	2	40	72	メディアレスミル	0.1	0.5	D	4
実施例3-3	セルロース	10	旋回流式	30	2	40	84	メディアレスミル	0.1	0.5	D	4
比較例3-1	セルロース	3.0	未使用	-	-	-	-	メディアレスミル	0.1	0.5	F	3

【0038】

<実施例1-1>

実施例1-1は、カニ殻からのキチンナノファイバーの製造について述べる。

(1) 脱蛋白処理

乾燥カニ殻(カナダ産、川井肥料より購入、100g)を5% KOH水溶液に加え、6時間還流し、カニ殻中の蛋白質を除去した。処理したカニ殻を濾過した後、中性になるまで水でよく洗浄した。

(2) 脱灰分処理

脱蛋白処理を行ったカニ殻を7% HCl水溶液で室温下、2日間攪拌し、カニ殻中の灰分を除いた。再びカニ殻を濾過して中性になるまで水でよく洗浄した。

(3) 脱色素処理

1.7%のNaClO₂の0.3M酢酸ソーダ緩衝溶液に脱配分処理を行ったカニ殻を加え、80℃、6時間攪拌し、カニ殻に含まれる色素分を除去した。再びカニ殻を濾過し

10

20

30

40

50

て中性になるまで水でよく洗浄した。

(4) 解繊処理

脱色素処理を行ったカニ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、酢酸を添加してpHを3~4に調製し、72時間攪拌した。酢酸処理されたカニ殻の分散液(0.1wt%)を巡回式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で48時間攪拌しキチンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度(沈降性・分散性:図4に示す解繊度レベル)は、「レベルA」相当であった。

10

(6) 形態評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡(FE-SEM:JSM-6700F、JEOL)にて観察した。解繊度(形態観察:図5に示す解繊度レベル)は、「レベル4」相当であった。繊維の大部分は幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0039】

<実施例1-2>

(1) 脱蛋白処理から(3)脱色処理までは、実施例1-1と同様にした。

20

(4) 解繊処理

脱色素処理を行ったカニ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、酢酸を添加してpHを3~4に調製し、72時間攪拌した。酢酸処理されたカニ殻の分散液(1.0wt%)を巡回式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で72時間攪拌しキチンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度(沈降性・分散性:図4に示す解繊度レベル)は、「レベルB」相当であった。

30

(6) 形態評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡(FE-SEM:JSM-6700F、JEOL)にて観察した。解繊度(形態観察:図5に示す解繊度レベル)は、「レベル3」相当であった。繊維の多くは幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0040】

<実施例1-3>

(1) 脱蛋白処理から(3)脱色処理までは、実施例1-1と同様にした。

(4) 解繊処理

脱色素処理を行ったカニ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、酢酸を添加してpHを3~4に調製し、72時間攪拌した。酢酸処理されたカニ殻の分散液(3.0wt%)を巡回式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で72時間攪拌しキチンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

40

(5) 分散性評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度(沈降性・分散性:図4に示す解繊度レベル)は、「レベルC」相当であった。

(6) 形態評価

50

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡（FE-SEM：JSM-6700F、JEOL）にて観察した。解繊度（形態観察：図5に示す解繊度レベル）は、「レベル3」相当であった。繊維の多くは幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0041】

<実施例1-4>

(1) 脱蛋白処理から(3)脱色処理までは、実施例1-1と同様にした。

(4) 解繊処理

脱色素処理を行ったカニ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、酢酸を添加してpHを3~4に調製し、72時間攪拌した。酢酸処理されたカニ殻の分散液（3.0wt%）を巡回式マイクロナノバブル発生装置（トリビオクスラボラトリー製（TFBS-1））を備えた解繊処理槽に供し、室温で72時間攪拌しキチンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

その後、マイクロバブルを含む分散液をインライン湿式メディアレスミル（IKA社製（MHD2000/4PILOT））に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1L/分、処理時間は3時間であった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度（沈降性・分散性：図4に示す解繊度レベル）は、「レベルD」相当であった。

(6) 形態評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡（FE-SEM：JSM-6700F、JEOL）にて観察した。解繊度（形態観察：図5に示す解繊度レベル）は、「レベル4」相当であった。繊維の大部分は幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0042】

<実施例1-5>

(1) 脱蛋白処理から(3)脱色処理までは、実施例1-1と同様にした。

(4) 解繊処理

脱色素処理を行ったカニ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、酢酸を添加してpHを3~4に調製し、72時間攪拌した。酢酸処理されたカニ殻の分散液（1.0wt%）を巡回式マイクロナノバブル発生装置（トリビオクスラボラトリー製（TFBS-1））を備えた解繊処理槽に供し、室温で84時間攪拌しキチンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

その後、マイクロバブルを含む分散液をインライン湿式ビーズミル（アシザワ・ファインテック製（スターミルAMR1））に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1L/分、処理時間は3時間であった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度（沈降性・分散性：図4に示す解繊度レベル）は、「レベルD」相当であった。

(6) 形態評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡（FE-SEM：JSM-6700F、JEOL）にて観察した。解繊度（形態観察：図5に示す解繊度レベル）は、「レベル4」相当であった。繊維の大部分は幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0043】

<実施例 1 - 6 >

(1) 脱蛋白処理から (3) 脱色処理までは、実施例 1 - 1 と同様にした。

(4) 解繊処理

脱色素処理を行ったカニ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、酢酸を添加して pH を 3 ~ 4 に調製し、72 時間攪拌した。酢酸処理されたカニ殻の分散液 (15 wt %) を巡回式マイクロナノバブル発生装置 (トリビオクスラボラトリー製 (T F B S - 1)) を備えた解繊処理槽に供し、室温で72 時間攪拌しキチンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量 30 L / 分、エア流量 2 L / 分であり、マイクロバブルの粒径は 40 μ m であった。

その後、マイクロバブルを含む分散液をインライン湿式メディアレスミル (I K A 社製 (M H D 2 0 0 0 / 4 P I L O T)) に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0 . 1 L / 分、処理時間は 3 時間であった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液を 10 日放置した。解繊度 (沈降性・分散性 : 図 4 に示す解繊度レベル) は、「レベル D」相当であった。

(6) 形態評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡 (F E - S E M : J S M - 6 7 0 0 F、J E O L) にて観察した。解繊度 (形態観察 : 図 5 に示す解繊度レベル) は、「レベル 4」相当であった。繊維の大部分は幅約 20 nm 以下で、幅 10 nm 程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【 0 0 4 4 】

<比較例 1 - 1 >

(1) 脱蛋白処理から (3) 脱色処理までは、実施例 1 - 1 と同様にした。

(4) 解繊処理

脱色素処理を行ったカニ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、酢酸を添加して pH を 3 ~ 4 に調製し、72 時間攪拌した。マイクロバブル処理を行わず、分散液をインライン湿式メディアレスミル (スギノマシン製スターバーストミニ) に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0 . 1 L / 分、処理時間は 3 時間であった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液を 10 日放置した。解繊度 (沈降性・分散性 : 図 5 に示す解繊度レベル) は、「レベル E」相当であった。対比して示す「レベル D」に比べて透明度が高く、繊維長の短いキチンナノファイバーになっていると推定できる。

(6) 形態評価

解繊処理後のキチンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡 (F E - S E M : J S M - 6 7 0 0 F、J E O L) にて観察した。解繊度 (形態観察 : 図 5 に示す解繊度レベル) は、「レベル 3」相当であった。繊維の多くは幅約 20 nm 以下で、幅 10 nm 程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【 0 0 4 5 】

<実施例 2 - 1 >

実施例 2 - 1 は、エビ殻からのキチンナノファイバーの製造について述べる。

(1) 脱蛋白処理

新鮮なブラックタイガーの殻 (10 g) を 5 % K O H 水溶液に加え、6 時間還流し、エビ殻中の蛋白質を除去した。処理したエビ殻を濾過した後、中性になるまで水でよく洗浄した。

(2) 脱灰処理

エビ殻を 7 % H C l 水溶液で室温下、2 日間攪拌し、エビ殻中の灰分を除き、再びカニ殻を濾過して中性になるまで水でよく洗浄した。

(3) 脱色処理

10

20

30

40

50

1. 7%のNaClO₂の0.3M酢酸ソーダ緩衝溶液に処理カニ殻を加え、80℃、6時間攪拌し、エビ殻に含まれる色素分を除去し、再びエビ殻を濾過して中性になるまで水でよく洗浄した。

(4) 脱アセチル化処理

蛋白質、灰分、色素分を除いたエビ殻に、40%水酸化ナトリウムを加え、窒素ガスを絶えず吹き込みながら、6時間還流し、脱アセチル化を行った後、再びエビ殻を濾過して中性になるまで水でよく洗浄した。

(5) 解繊処理

脱アセチル化処理を行ったエビ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、エビ殻の分散液(1.0wt%)を回転式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で72時間攪拌しキトサンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

10

(6) 分散性評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度(沈降性・分散性:図4に示す解繊度レベル)は、「レベルB」相当であった。

(7) 形態評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡(FE-SEM:JSM-6700F、JEOL)にて観察した。解繊度(形態観察:図5に示す解繊度レベル)は、「レベル3」相当であった。繊維の多くは幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

20

【0046】

<実施例2-2>

(1) 脱蛋白処理から(4)脱アセチル化脱色処理までは、実施例2-1と同様にした。

(5) 解繊処理

脱アセチル化処理を行ったエビ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、エビ殻の分散液(3.0wt%)を回転式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で72時間攪拌しキトサンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

30

その後、マイクロバブルを含む分散液をインライン湿式メディアレスミル(IKA製(MHD2000/4PILOT))に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1L/分、処理時間は0.5時間であった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度(沈降性・分散性:図4に示す解繊度レベル)は、「レベルD」相当であった。

(6) 形態評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡(FE-SEM:JSM-6700F、JEOL)にて観察した。解繊度(形態観察:図5に示す解繊度レベル)は、「レベル4」相当であった。繊維の大部分は幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

40

【0047】

<実施例2-3>

(1) 脱蛋白処理から(4)脱アセチル化脱色処理までは、実施例2-1と同様にした。

(5) 解繊処理

脱アセチル化処理を行ったエビ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、エビ殻の分散液(1.0wt%)を回転式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で84時間攪拌しキト

50

サンナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量 30 L / 分、エア流量 2 L / 分であり、マイクロバブルの粒径は 40 μm であった。

その後、マイクロバブルを含む分散液をインライン湿式メディアレスミル (I K A 製 (M H D 2 0 0 0 / 4 P I L O T)) に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1 L / 分、処理時間は 0.5 時間であった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液を 10 日放置した。解繊度 (沈降性・分散性 : 図 4 に示す解繊度レベル) は、「レベル D」相当であった。

(6) 形態評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡 (F E - S E M : J S M - 6 7 0 0 F 、 J E O L) にて観察した。解繊度 (形態観察 : 図 5 に示す解繊度レベル) は、「レベル 4」相当であった。繊維の大部分は幅約 20 nm 以下で、幅 10 nm 程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【 0 0 4 8 】

< 比較例 2 - 1 >

(1) 脱蛋白処理から (4) 脱アセチル化脱色処理までは、実施例 2 - 1 と同様にした。

(5) 解繊処理

脱アセチル化処理を行ったエビ殻を水に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、エビ殻の分散液 (3.0 w t %) をマイクロバブル処理は行わず、分散液をインライン湿式メディアレスミル (スギノマシン製スターバーストミニ) に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1 L / 分、処理時間は 0.5 時間であった。

(5) 分散性評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液を 10 日放置した。解繊度 (沈降性・分散性 : 図 5 に示す解繊度レベル) は、「レベル E」相当であった。対比して示す「レベル D」に比べて透明度が高く、繊維長の短いキトサンナノファイバーになっていると推定できる。

(6) 形態評価

解繊処理後のキトサンナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡 (F E - S E M : J S M - 6 7 0 0 F 、 J E O L) にて観察した。解繊度 (形態観察 : 図 5 に示す解繊度レベル) は、「レベル 3」相当であった。繊維の多くは幅約 20 nm 以下で、幅 10 nm 程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【 0 0 4 9 】

< 実施例 3 - 1 >

実施例 3 - 1 は、粉末セルロースからのセルロースナノファイバーの製造について述べる。

(1) 解繊処理

粉末セルロース (日本製紙製 K C フロック W - 5 0) を分散剤としてポリアクリル酸ナトリウムを 0.02 w t % 含む水溶液に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、粉末セルロースの分散液 (1.0 w t %) を巡回式マイクロナノバブル発生装置 (トリビオクスラボラトリー製 (T F B S - 1)) を備えた解繊処理槽に供し、室温で 72 時間攪拌しセルロースナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量 30 L / 分、エア流量 2 L / 分であり、マイクロバブルの粒径は 40 μm であった。

(2) 分散性評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液を 10 日放置した。解繊度 (沈降性・分散性 : 図 4 に示す解繊度レベル) は、「レベル B」相当であった。

(3) 形態評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡 (F E - S E M : J S M - 6 7 0 0 F 、 J E O L) にて観察した。解繊度

10

20

30

40

50

(形態観察：図5に示す解繊度レベル)は、「レベル3」相当であった。繊維の多くは幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0050】

<実施例3-2>

(1) 解繊処理

粉末セルロース(日本製紙製 KCフロック W-50)を分散剤としてポリアクリル酸ナトリウムを0.02wt%含む水溶液に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、粉末セルロースの分散液(3.0wt%)を巡回式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で72時間攪拌しセルロースナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

その後、マイクロバブルを含む分散液をインライン湿式メディアレスミル(IKA製(MHD2000/4PILOT))に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1L/分、処理時間は0.5時間であった。

(2) 分散性評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度(沈降性・分散性：図4に示す解繊度レベル)は、「レベルD」相当であった。

(3) 形態評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡(FE-SEM：JSM-6700F、JEOL)にて観察した。解繊度(形態観察：図5に示す解繊度レベル)は、「レベル4」相当であった。繊維の大部分は幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0051】

<実施例3-3>

(1) 解繊処理

粉末セルロース(日本製紙製 KCフロック W-50)を分散剤としてポリアクリル酸ナトリウムを0.02wt%含む水溶液に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた後、粉末セルロースの分散液(10wt%)を巡回式マイクロナノバブル発生装置(トリビオクスラボラトリー製(TFBS-1))を備えた解繊処理槽に供し、室温で72時間攪拌しセルロースナノファイバーに解繊させた。マイクロバブル条件は、送液流量30L/分、エア流量2L/分であり、マイクロバブルの粒径は40μmであった。

その後、マイクロバブルを含む分散液をインライン湿式メディアレスミル(IKA製(MHD2000/4PILOT))に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1L/分、処理時間は0.5時間であった。

(2) 分散性評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度(沈降性・分散性：図4に示す解繊度レベル)は、「レベルD」相当であった。

(3) 形態評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡(FE-SEM：JSM-6700F、JEOL)にて観察した。解繊度(形態観察：図5に示す解繊度レベル)は、「レベル4」相当であった。繊維の大部分は幅約20nm以下で、幅10nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【0052】

<比較例3-1>

(1) 解繊処理

粉末セルロース(日本製紙製 KCフロック W-50)を分散剤としてポリアクリル酸ナトリウムを0.02wt%含む水溶液に分散させ、分散液を家庭用ミキサーで砕いた

10

20

30

40

50

後、粉末セルロースの分散液（3.0 wt%）をマイクロバブル処理は行わず、分散液をインライン湿式メディアレスミル（スギノマシン製スターバーストミニ）に供し、湿式粉碎処理を行った。処理容量は、0.1 L/分、処理時間は0.5時間であった。

（2）分散性評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液を10日放置した。解繊度（沈降性・分散性：図5に示す解繊度レベル）は、「レベルF」相当であった。「レベルE」に比べて透明度は劣るが、対比して示す「レベルD」に比べてなお透明度が高く、繊維長の比較的短いセルロースナノファイバーになっていると推定できる。

（3）形態評価

解繊処理後のセルロースナノファイバー分散液から乾燥被膜を形成し、形成した被膜を走査電子顕微鏡（FE-SEM：JSM-6700F、JEOL）にて観察した。解繊度（形態観察：図5に示す解繊度レベル）は、「レベル3」相当であった。繊維の多くは幅約20 nm以下で、幅10 nm程度の非常に細くて長い均質なナノファイバーが多く認められた。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明は、バイオマスナノファイバーを使用する分野において利用可能である。また本発明は、複合材料や化粧品等の製造およびそれらを使用する分野においても利用可能である。

【符号の説明】

【0054】

- 1 マイクロバブルによる解繊処理槽
- 2 マクロバブル発生装置
- 3 マイクロバブルの粒径分布測定装置
- 4 配管
- 5 循環ポンプ
- 6 湿式粉碎器
- 7 移送管
- 10 マクロバブル発生装置
- 11 a, 11 b 液体注入孔
- 12 気液発生槽
- 13 外殻槽
- 14 気体供給部
- 15 短絡壁
- 16 気体排出口
- 17 液体供給口
- 18 気液発生槽の側壁
- 19 外殻槽の内面
- 20 間隙
- 21 液体供給部

【要約】

【課題】

バイオマス含有生物由来の材料から、ナノファイバーとしての特性に優れた細く、長く、均質なバイオナノファイバーを低エネルギーで効率よく得る。

【課題解決手段】

バイオマスの分散液を解繊処理するバイオナノファイバーの製造方法であって、解繊処理は、マイクロバブルの存在下で行う解繊処理、またはマイクロバブルの存在下で行う解繊処理と、マイクロバブルを含むバイオマスの分散液を湿式粉碎による解繊処理とを併用したバイオナノファイバーの製造方法である。解繊処理において、バイオマスの分散液中のマイクロバブルの平均粒径が、50 μm以下である。

10

20

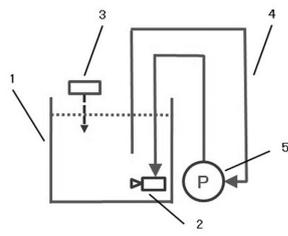
30

40

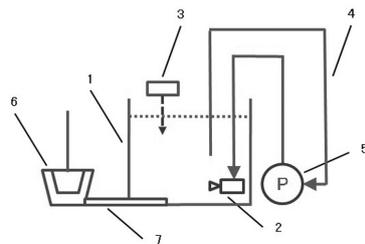
50

【選択図】図1

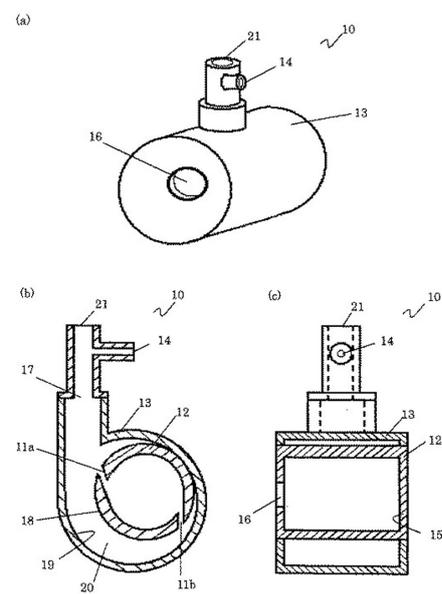
【図1】



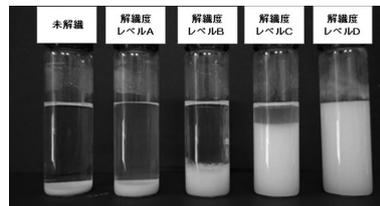
【図3】



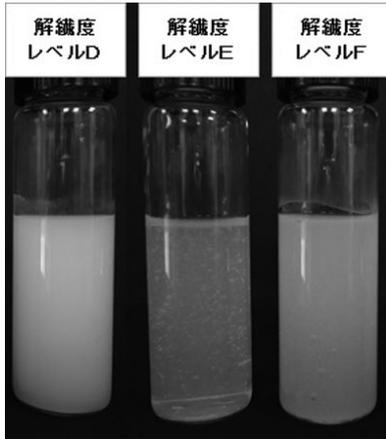
【図2】



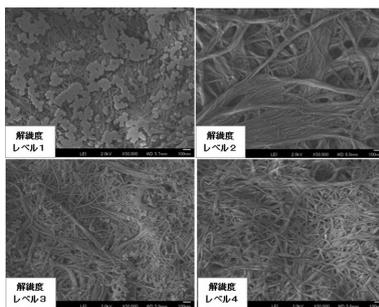
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-056456(JP,A)
特開2015-142900(JP,A)
特開2014-018641(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B02C 19/00
D01F 9/00
D21H 11/00
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)
CAplus(STN)