

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6769947号
(P6769947)

(45) 発行日 令和2年10月14日(2020.10.14)

(24) 登録日 令和2年9月28日(2020.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	
G O 1 N 33/36 (2006.01)	G O 1 N 33/36	B
A 2 3 L 29/00 (2016.01)	A 2 3 L 29/00	
A 2 3 L 33/24 (2016.01)	A 2 3 L 33/24	
A 6 1 K 8/73 (2006.01)	A 6 1 K 8/73	
A 6 1 Q 1/00 (2006.01)	A 6 1 Q 1/00	

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-500681 (P2017-500681)	(73) 特許権者	000183484
(86) (22) 出願日	平成28年2月16日 (2016.2.16)		日本製紙株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/054416		東京都北区王子1丁目4番1号
(87) 国際公開番号	W02016/133076	(74) 代理人	100118902
(87) 国際公開日	平成28年8月25日 (2016.8.25)		弁理士 山本 修
審査請求日	平成30年12月5日 (2018.12.5)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	特願2015-28609 (P2015-28609)		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成27年2月17日 (2015.2.17)	(74) 代理人	100126985
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 中村 充利
		(74) 代理人	100141265
			弁理士 小笠原 有紀
		(74) 代理人	100129311
			弁理士 新井 規之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースナノファイバー分散液の評価方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (1) セルロースナノファイバー分散液を準備する工程、
- (2) 上記セルロースナノファイバー分散液中に色材を添加する工程、および
- (3) 前記色材を添加したセルロースナノファイバー分散液を光学顕微鏡で観察する工程、を備える、目視では判断できないセルロースナノファイバー同士の凝集物の有無を評価する方法。

【請求項 2】

前記色材が有色顔料である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記有色顔料の平均粒子径が 10 μm 以下である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記工程 (2) が、有色顔料の分散液をセルロースナノファイバー分散液に添加することを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

(4) 以下のようにして CNF 分散指数を求める工程：

1) 分散液を二枚のガラス板にはさみ、厚さ 0.15 mm の膜を形成し、当該膜を顕微鏡で観察して凝集物の長径を測定し、以下のようにクラス分けする

粒大：100 ~ 150 μm、粒中：50 ~ 100 μm、粒小：20 ~ 50 μm

2) 下式により CNF 分散指数を算出する

CNF分散指数 = (粒大の個数 × 64 + 粒中の個数 × 8 + 粒小の個数 × 1) ÷ 2をさらに含む、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

請求項1～4のいずれかに記載の方法で評価した際に、150 μm以上の大きさの凝集物が観察されない、セルロースナノファイバー分散液を選択し、

当該セルロースナノファイバー分散液を添加した食品を製造することを含む、食品の製造方法。

【請求項7】

請求項5に記載の方法で求めたCNF分散指数が500以下である、セルロースナノファイバー分散液を選択し、

当該セルロースナノファイバー分散液を添加した食品を製造することを含む、食品の製造方法。

【請求項8】

請求項1～4のいずれかに記載の方法で評価した際に、150 μm以上の大きさの凝集物が観察されない、セルロースナノファイバー分散液を選択し、

当該セルロースナノファイバー分散液を添加した化粧品を製造することを含む、化粧品の製造方法。

【請求項9】

請求項5に記載の方法で求めたCNF分散指数が500以下である、セルロースナノファイバー分散液を選択し、

当該セルロースナノファイバー分散液を添加した化粧品を製造することを含む、化粧品の製造方法。

【請求項10】

請求項1～4のいずれかに記載の方法で評価した際に、150 μm以上の大きさの凝集物が観察されない、セルロースナノファイバー分散液を選択し、

当該セルロースナノファイバー分散液を添加したゴム組成物を製造することを含む、ゴム組成物の製造方法。

【請求項11】

請求項5に記載の方法で求めたCNF分散指数が500以下である、セルロースナノファイバー分散液を選択し、

当該セルロースナノファイバー分散液を添加したゴム組成物を製造することを含む、ゴム組成物の製造方法。

【請求項12】

(1)セルロースナノファイバー分散液を準備する工程が、一度製造されたセルロースナノファイバー分散液を乾燥した後に、分散媒に再分散させてセルロースナノファイバー分散液を準備する工程である、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースナノファイバー分散液の評価方法に関する。

【背景技術】

【0002】

セルロースナノファイバー(CNF)は、水系分散性に優れる約4～数百nm程度の繊維径を有する微細繊維であり、樹脂補強材料、食品、化粧品、医療品または塗料等の粘度の保持、食品原料生地の強化、水分の保持、食品安定性向上、低カロリー添加物または乳化安定化助剤としての利用が期待されている(特許文献1など)。CNFを添加剤として使用する場合、通常、CNFは水に分散している状態(湿潤状態)で使用される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2008-1728号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

各種用途に展開が期待されているCNFであるが、CNF分散液においてCNF同士が会合した凝集物があると、様々な問題を生ずる可能性がある。このため、CNF分散液中の凝集物の有無を事前に確認するとともに、必要に応じてCNF分散液中の凝集物を除去あるいは解繊することが必要となる。しかしながら、CNFは非常に細い繊維であり、その分散液の透明性が非常に高いため、CNF同士の凝集物が存在していても、目視では確認できないことが問題となっていた。

10

【0005】

かかる事情を鑑み、本発明は、目視では判断できないCNF分散液中のCNF同士の凝集物の有無を評価す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】

【0006】

[1] (1) セルロースナノファイバー分散液を準備する工程、
(2) 上記セルロースナノファイバー分散液中に色材を添加する工程、および
(3) 前記色材を添加したセルロースナノファイバー分散液を光学顕微鏡で観察する工程、を備える、セルロースナノファイバー分散液の評価方法。

[2] 前記色材が有色顔料である、[1]に記載の方法。

20

[3] 前記有色顔料の平均粒子径が10 μm以下である、[2]に記載の方法。

[4] 前記工程(2)が、有色顔料の分散液をセルロースナノファイバー分散液に添加することを含む、[1]～[3]の何れかに記載の方法。

[5] (4) 以下のようにしてCNF分散指数を求める工程：

1) 分散液を二枚のガラス板にはさみ、厚さ0.15 mmの膜を形成し、当該膜を顕微鏡で観察して凝集物の長径を測定し、以下のようにクラス分けする

粒大：100～150 μm、粒中：50～100 μm、粒小：20～50 μm

2) 下式によりCNF分散指数を算出する

CNF分散指数 = (粒大の個数 × 64 + 粒中の個数 × 8 + 粒小の個数 × 1) ÷ 2

をさらに含む、[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

30

[6] 前記[1]～[4]にいずれかに記載の方法で評価した際に、150 μm以上の大きさの凝集物が観察されない、セルロースナノファイバー分散液。

[7] 前記[5]に記載の方法で求めたCNF分散指数が500以下である、セルロースナノファイバー分散液。

[8] 前記セルロースナノファイバー分散液が、一度製造されたセルロースナノファイバー分散液を乾燥した後に、分散媒に再分散させて得た分散液である、[6]または[7]に記載の分散液。

[9] 前記[6]～[8]のいずれか1項に記載のセルロースナノファイバー分散液または当該分散液由来のセルロースナノファイバーを含有する、食品。

[10] 前記[6]～[8]のいずれか1項に記載のセルロースナノファイバー分散液または当該分散液由来のセルロースナノファイバーを含有する、化粧品。

40

[11] 前記[6]～[8]のいずれか1項に記載のセルロースナノファイバー分散液または当該分散液由来のセルロースナノファイバーを含有する、ゴム組成物。

【発明の効果】

【0007】

本発明より、目視では判断できないCNF分散液中のCNF同士の凝集物の有無を評価する方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1におけるCNF分散液の光学顕微鏡による観察結果を示す。

50

【図2】実施例2におけるCNF分散液の光学顕微鏡による観察結果を示す。

【図3】実施例3におけるCNF分散液の光学顕微鏡による観察結果を示す。

【図4】実施例4におけるCNF分散液の光学顕微鏡による観察結果を示す。

【図5】実施例5におけるCNF分散液の光学顕微鏡による観察結果を示す。

【図6】比較例1におけるCNF分散液の光学顕微鏡による観察結果を示す。

【図7】比較例2におけるCNF分散液の光学顕微鏡による観察結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のセルロースナノファイバー（CNF）分散液の評価方法は、（1）セルロースナノファイバーの分散液を準備する工程、（2）上記セルロースナノファイバー分散液中に色材を添加する工程、（3）色材を添加したセルロースナノファイバー分散液を光学顕微鏡で観察する工程を備える。本発明において「A～B」はその端値すなわちAおよびBを含む。また「AまたはB」は、A、Bのいずれか一方、あるいは双方を含む。

10

【0010】

本発明において、セルロースナノファイバー（CNF）同士の凝集物とは、後述の解繊処理時に発生する解繊が不十分な未解繊繊維物、分散液中で生じるCNFネットワーク構造体、あるいはCNFの濃縮または乾燥時に生じる凝集体などを意味する。これらの凝集物はその内部に分散液の分散媒を含んでいるため可視光域での透明性が高く目視では判別がつかない。

【0011】

（セルロースナノファイバー）

セルロースナノファイバー（CNF）は、繊維幅が4～500nm程度、アスペクト比が100以上の微細繊維であり、カチオン化またはアニオン化等の化学処理したセルロースを解繊することによって得ることができる。アニオン化処理としては、カルボキシル化（酸化）、カルボキシメチル化、エステル化、機能性官能基導入等が挙げられる。

20

【0012】

（セルロース原料）

化学変性セルロースを製造するためのセルロース原料としては、例えば、植物性材料（例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、布、パルプ）、動物性材料（例えばホヤ類）、藻類、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））産生物等を起源とするものが挙げられる。パルプとしては、針葉樹未漂白クラフトパルプ（NUKP）、針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（LUKP）、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）、針葉樹未漂白サルファイトパルプ（NUSP）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（N BSP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、再生パルプ、古紙等が挙げられる。これらのすべてが使用できるが、植物または微生物由来のセルロース繊維が好ましく、植物由来のセルロース繊維がより好ましい。

30

【0013】

（カルボキシメチル化）

本発明において、化学変性セルロースとしてカルボキシメチル化したセルロースを用いる場合、カルボキシメチル化したセルロースは、上記のセルロース原料を公知の方法でカルボキシメチル化することにより得てもよいし、市販品を用いてもよい。いずれの場合も、セルロースの無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル基置換度は0.01～0.50であることが好ましい。そのようなカルボキシメチル化したセルロースを製造する方法の一例として次のような方法を挙げることができる。セルロースを発底原料にし、溶媒として3～20質量倍の水または低級アルコールを使用する。具体的には水、メタノール、エタノール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、N-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール等を単独、あるいは2種以上を併用して使用できる。水と低級アルコールの混合溶媒を用いる場合、低級アルコールの混合割合は60～95質量%である。マーセル化剤としては、発底原料の無水グルコース残基当たり0.5～20倍モルの水酸化アルカリ金属、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを使用する。

40

50

発底原料と溶媒、マーセル化剤を混合し、反応温度 $0 \sim 70$ 、好ましくは $10 \sim 60$ で、反応時間を $15 \text{分} \sim 8 \text{時間}$ 、好ましくは $30 \text{分} \sim 7 \text{時間}$ としてマーセル化処理を行う。その後、カルボキシメチル化剤をグルコース残基当たり $0.05 \sim 10.0$ 倍モル添加し、反応温度 $30 \sim 90$ 、好ましくは $40 \sim 80$ で、反応時間を $30 \text{分} \sim 10 \text{時間}$ 、好ましくは $1 \text{時間} \sim 4 \text{時間}$ としてエーテル化反応を行う。

【0014】

(カルボキシル化)

本発明において、化学変性セルロースとしてカルボキシル化(酸化)したセルロースを用いる場合、カルボキシル化セルロース(「酸化セルロース」ともいう)は、上記のセルロース原料を公知の方法でカルボキシル化(酸化)することにより得ることができる。限定されないが、カルボキシル基の量は、アニオン変性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、 $1.0 \text{mmol/g} \sim 2.0 \text{mmol/g}$ であることがさらに好ましい。

10

【0015】

カルボキシル化(酸化)方法の一例として、セルロース原料を、N-オキシ化合物と、臭化物、ヨウ化物、およびこれらの混合物からなる群から選択される化合物との存在下で、酸化剤を用いて水中で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、セルロース表面のグルコピラノース環のC6位の一级水酸基が選択的に酸化され、表面にアルデヒド基と、カルボキシル基($-\text{COOH}$)またはカルボキシレート基($-\text{COO}^-$)とを有するセルロース繊維を得ることができる。反応時のセルロースの濃度は特に限定されないが、5質量%以下が好ましい。

20

【0016】

N-オキシ化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいう。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。その例としては、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル(TEMPO)およびその誘導体(例えば4-ヒドロキシTEMPO)が挙げられる。

【0017】

N-オキシ化合物の使用量は、原料となるセルロースを酸化できる触媒量であればよく、特に制限されない。例えば、絶乾1gのセルロースに対して、 $0.01 \sim 10 \text{mmol}$ が好ましく、 $0.01 \sim 1 \text{mmol}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \text{mmol}$ がさらに好ましい。反応系に対しては $0.1 \sim 4 \text{mmol/L}$ 程度が好ましい。

30

【0018】

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。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾1gのセルロースに対して、 $0.1 \sim 100 \text{mmol}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \text{mmol}$ がより好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{mmol}$ がさらに好ましい。

【0019】

酸化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。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、例えば、絶乾1gのセルロースに対して、 $0.5 \sim 500 \text{mmol}$ が好ましく、 $0.5 \sim 50 \text{mmol}$ がより好ましく、 $1 \sim 25 \text{mmol}$ がさらに好ましく、 $3 \sim 10 \text{mmol}$ が最も好ましい。N-オキシ化合物に対しては、当該N-オキシ化合物 1mol に対して $1 \sim 40 \text{mol}$ が好ましい。

40

【0020】

セルロースの酸化工程は、比較的温和な条件であっても反応を効率よく進行させられる。よって、反応温度は $4 \sim 40$ が好ましく、また $15 \sim 30$ 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の

50

低下が認められる。酸化反応を効率よく進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して、反応液のpHを8～12、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、取扱性の容易さや、副反応が生じにくいことから、水が好ましい。

【0021】

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、通常は0.5～6時間、例えば、0.5～4時間程度である。

【0022】

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を、再度、同一また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、効率よく酸化させることができる。

【0023】

カルボキシル化（酸化）方法の別の例として、オゾンを含む気体とセルロース原料と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位および6位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。オゾンを含む気体中のオゾン濃度は、50～250 g/m³であることが好ましく、50～220 g/m³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、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およ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。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、過酢酸などが挙げられる。例えば、これらの酸化剤を水また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成し、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。

【0024】

酸化セルロースのカルボキシル基の量は、上記した酸化剤の添加量、反応時間等の反応条件をコントロールすることで調整できる。

【0025】

（カチオン化）

本発明において、化学変性セルロースとして、カルボキシル化（酸化）したセルロースを用いる場合、上記のセルロース原料にグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムハイドライドまたはその八口ヒドリン型などのカチオン化剤と触媒である水酸化アルカリ金属（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を、水または炭素数1～4のアルコールの存在下で反応させることによって、カチオン変性されたセルロースを得ることができる。この方法において、得られるカチオン変性されたセルロースのグルコース単位当たりのカチオン置換度は、反応させるカチオン化剤の添加量、混合溶媒の場合は水と前記アルコールとの組成比率をコントロールすることによって、調整することができる。

【0026】

カチオン変性されたセルロースのグルコース単位当たりのカチオン置換度は0.02～0.50であることが好ましい。セルロースにカチオン置換基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発する。このため、カチオン置換基を導入したセルロースは容易にナノ解繊することができる。グルコース単位当たりのカチオン置換度が0.02より小さいと、十分にナノ解繊することができない。一方、グルコース単位当たりのカチオン置換度が0.50より大きいと、膨潤あるいは溶解するため、ナノファイバーとして得られな

10

20

30

40

50

くなる場合がある。解繊を効率よく行なうために、上記で得た酸化されたセルロース系原料は洗浄されることが好ましい。

【0027】

(エステル化)

セルロースとしてエステル化したセルロースを用いることもできる。エステル化としてはセルロース系原料にリン酸系化合物Aの粉末や水溶液を混合する方法、セルロース系原料のスラリーにリン酸系化合物Aの水溶液を添加する方法等が挙げられる。リン酸系化合物Aとしてはリン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸あるいはこれらのエステルが挙げられる。これらは塩の形態であってもよい。上記の中でも、低コストであり、扱いやすく、またパルプ繊維のセルロースにリン酸基を導入して、解繊効率の向上が図れるなどの理由からリン酸基を有する化合物が好ましい。リン酸基を有する化合物としては、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、メタリン酸カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、メタリン酸アンモニウム等が挙げられる。これらは1種、あるいは2種以上を併用できる。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、下記解繊工程で解繊しやすく、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムがより好ましい。また、反応を均一に進行できかつリン酸基導入の効率が高くなることから前記リン酸系化合物Aは水溶液として用いることが望ましい。リン酸系化合物Aの水溶液のpHは、リン酸基導入の効率が高くなることから7以下であることが好ましいが、パルプ繊維の加水分解を抑える観点からpH3~7が好ましい。

10

20

【0028】

リン酸エステル化セルロースの製造方法の例として、以下の方法を挙げることができる。固形分濃度0.1~10重量%のセルロース系原料の懸濁液に、リン酸系化合物Aを攪拌しながら添加してセルロースにリン酸基を導入する。セルロース系原料を100重量部とした際に、リン酸系化合物Aの添加量はリン元素量として、0.2~500重量部であることが好ましく、1~400重量部であることがより好ましい。リン酸系化合物Aの割合が前記下限値以上であれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。しかし、前記上限値を超えると収率向上の効果は頭打ちとなるので、コスト面から好ましくない。

30

【0029】

リン酸系化合物Aの他に化合物Bの粉末や水溶液を混合してもよい。化合物Bは特に限定されないが、塩基性を示す窒素含有化合物が好ましい。ここでの「塩基性」は、フェノールフタレイン指示薬の存在下で水溶液が桃~赤色を呈すること、または水溶液のpHが7より大きいことと定義される。本発明で用いる塩基性を示す窒素含有化合物は、本発明の効果奏する限り限定されないが、アミノ基を有する化合物が好ましい。当該化合物としては、尿素、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。なかでも低コストであり取扱性に優れる尿素が好ましい。化合物Bの添加量はセルロース原料の固形分100重量部に対して、2~1000重量部が好ましく、100~700重量部がより好ましい。反応温度は0~95℃が好ましく、30~90℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、1~600分程度であり、30~480分がより好ましい。エステル化反応の条件がこれらの範囲内であると、セルロースが過度にエステル化されて溶解しやすくなることを防ぐことができ、リン酸エステル化セルロースの収率が良好となる。得られたリン酸エステル化セルロース懸濁液を脱水した後、セルロースの加水分解を抑える観点から、100~170℃で加熱処理することが好ましい。さらに、加熱処理の際に水が含まれている間は130℃以下、好ましくは110℃以下で加熱し、水を除いた後、100~170℃で加熱

40

50

処理することが好ましい。

【0030】

リン酸エステル化されたセルロースのグルコース単位当たりのリン酸基置換度は0.001~0.40であることが好ましい。セルロースにリン酸基置換基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発する。このため、リン酸基を導入したセルロースは容易にナノ解繊することができる。グルコース単位当たりのリン酸基置換度が0.001より小さいと、十分にナノ解繊することができない。一方、グルコース単位当たりのリン酸基置換度が0.40より大きいと、膨潤あるいは溶解するため、ナノファイバーとして得られなくなる場合がある。解繊を効率よく行なうために、上記で得たリン酸エステル化されたセルロース系原料は煮沸した後、冷水で洗浄することで洗浄されることが好ましい。

10

【0031】

(色材)

色材とは白、黒、青、赤、黄、緑などの色を有する材料である。本発明においては色材として、有色顔料または染料を使用できる。

【0032】

(有色顔料)

本発明において、有色顔料とは白、黒、青、赤、黄、緑などの色を有する顔料であり、その形状も板状、球状、鱗片状など特に限定されない。有色顔料としては無機顔料、有機顔料が挙げられる。無機顔料としては、カーボンブラック、鉄黒、複合金属酸化物ブラック、クロム酸亜鉛、クロム酸鉛、鉛丹、リン酸亜鉛、リン酸バナジウム、リン酸カルシウム、リンモリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム、トリポリリン酸アルミニウム、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、塩基性炭酸ビスマス、硝酸ビスマス、ケイ酸ビスマス、ハイドロタルサイト、亜鉛末、雲母状酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、シリカ、ケイソウ土、カオリン、タルク、クレイ、マイカ、バリタ、有機ペントナイト、ホワイトカーボン、酸化チタン、亜鉛華、酸化アンチモン、リトポン、鉛白、ペリレンブラック、モリブデン赤、カドミウムレッド、ベンガラ、硫化セリウム、黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、ビスマスイエロー、シェナ、アンバー、緑土、マルスパイオレット、群青、紺青、塩基性硫酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、硫化亜鉛、三酸化アンチモン、カルシウム複合物、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、オーカ、アルミニウム粉、銅粉、真鍮粉、ステンレス粉、酸化チタン被覆雲母、酸化鉄被覆雲母、亜鉛酸化銅、銀粒子、アナターゼ型酸化チタン、酸化鉄系焼成顔料、導電性金属粉、電磁波吸収フェライトなどが例示できる。有機顔料としては、キナクリドンレッド、ポリアゾイエロー、アンスラキノレッド、アンスラキノイエロー、ポリアゾレッド、アゾレーキイエロー、ペリレン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノイエロー、ウォッチングレッド、パーマントレッド、パラレッド、トルイジンマルーン、ベンジジンイエロー、ファーストスカイブルー、プリリアントカーミン6B等が例示できる。これらの顔料は単独または2種類以上を併用して使用できる。

20

30

【0033】

有色顔料の平均粒子径は10 μ m以下、好ましくは、0.01以上10 μ m以下、より好ましくは0.03以上1 μ m以下である。平均粒子径が10 μ m以下、好ましくは1 μ m以下であると、CNF分散液中において有色顔料の分散性が安定するため、評価が容易になる。一方、下限値は制限されないが、平均粒子径が0.01 μ mより小さいと、凝集物中に有色顔料が入り込む可能性があるため、光学顕微鏡による凝集物の観察が困難になる場合がある。平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置(例として、Malvern社製マスターサイザー3000やゼータサイザーナノZS)によって測定される。顔料が球形でない場合は最長径の平均値を平均粒子径とする。

40

【0034】

(染料)

染料とは、可視光線を選択吸収または反射して固有の色を持つ有機色素のうち、適当な染色法により繊維や顔料等に染着するものをいう。染料としては、アゾ染料、ジフェニル

50

およびトリフェニルメタン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料などが挙げられる。これらの染料は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

(顔料分散液)

本発明において、有色顔料を水系溶媒に分散剤などを用いて安定的に分散させた有色顔料分散液をCNF分散液に添加することが好ましい。有色顔料分散液を用いることで、光学顕微鏡での観察の容易になる。

【0036】

上記水系溶媒としては水、メタノール、エタノール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、N-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノール、線状もしくは分岐ペンタンジオール、脂肪族ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコールなど)、ポリオール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなど)、200~2000g/molの分子量を有するポリグリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセロール、チオジグリコール、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、およびこれらの組合せが挙げられる。

【0037】

分散剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、金属石鹼、グリセリンエステル、ハイドロタルサイト、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、にかわ、ゼラチンなどの単独、又は2種類以上の混合物が挙げられる。

【0038】

有色顔料分散液中の有色顔料の含有量は、限定されないが、5~20質量%程度であることが好ましい。有色顔料の含有量が少ないと光学顕微鏡の観察写真が淡くなり、一方、有色顔料の含有量が多いと有色顔料の凝集物が発生する可能性がある。

本発明において、光学顕微鏡での観察の際に明暗がはっきりしており光を透過しにくい(光を吸収しやすい)有色顔料が好ましく、黒色顔料がより好ましい。また、観察中に二次凝集あるいはCNFとの相互作用で凝集が生じないものが好ましい。例えば、有色顔料分散液として、墨汁、墨滴、インクジェットプリンター用の顔料インクなどを使用できる。墨は、水系樹脂で表面が被覆された表面処理カーボンブラックであり、バインダー樹脂と混合された際に優れた分散性を有し二次凝集し難いため、比較的低濃度のCNF分散液であっても十分に高い黒色度を発揮することができる。墨汁や墨滴は、表面処理カーボンブラックを含む水系分散液であり、例えば、石油系や石炭系の油を高温ガス中で不完全燃焼させるファーンズ法等で製造された不定形のファーンズブラックの表面を水系樹脂で被覆し、必要に応じてグリコール系の凍結防止剤および防腐剤を添加し、混合、スラリー化することにより製造される。本発明においては、市販品(例えば、株式会社呉竹製「墨滴」等)を用いることができる。表面処理カーボンブラックもしくはその水系分散液は、既知の方法(例えば、特開平7-188597号公報や特開平6-234946号公報)に基づき調製することもできる。墨汁、墨滴、インクジェットプリンター用の顔料インクは単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0039】

(光学顕微鏡による観察)

本発明において、CNF分散液の濃度は特に限定されないが、0.01~10質量%程度が好ましく、0.1~2質量%程度がより好ましい。濃度が低いと凝集物の量が減少するため、一方、濃度が高いと粘度が高くて有色顔料の分散が困難となるため精度が低下する。

【0040】

本発明において、色材を添加したセルロースナノファイバー分散液を観察に使用する光学顕微鏡は特に限定されず、一般的な光学顕微鏡(マイクロスコープを含む)を使用できる。CNF分散液を光学顕微鏡で観察する際の倍率は、限定されないが、50~1000

10

20

30

40

50

倍が好ましい。

【0041】

本発明においては、CNF分散液を光学顕微鏡で観察した際に、150 μm以上の大きさの凝集物が観察されない場合を分散性が良好と判断する。

【0042】

この他にCNF分散指数を用いてCNF分散液の分散性を評価してもよい。CNF分散指数とは、繊維の分散性の指標であるNEP指数（例えば特開平08-134329に開示されている）をCNF用に修正した指標である。具体的にCNF分散指数は以下のようにして求められる。

1) 分散液を二枚のガラス板にはさみ、厚さ0.15mmの膜を形成し、分散液を顕微鏡で観察して凝集物の長径を測定し、以下のようにクラス分けする。

粒大：100～150 μm、粒中：50～100 μm、粒小：20～50 μm

2) 下式によりCNF分散指数を算出する。

$CNF \text{ 分散指数} = (\text{粒大の個数} \times 64 + \text{粒中の個数} \times 8 + \text{粒小の個数} \times 1) \div 2$

3) 以下のように評価する。

CNF分散指数が500以下：分散性が良好

CNF分散指数が100以下：分散性が非常に良好

【0043】

本発明によって分散媒への分散性が良好であると評価されたCNF再分散液は、食品、化粧品、化成品等の用途において、溶解性が良いだけでなく、未分散物が少ない事によって、滑らかな触感、食品等に添加した場合は口当たりが改善される。よって、当該CNFを化粧品等液状製品に用いた場合は透明性、光透過度、粘度再現性などが改善され、また、光学フィルム等化成品に用いた場合は透明性、光透過度などが改善される。

【0044】

本発明における食品は、CNF分散液あるいは当該分散液由来のCNFを含む。このような食品としては、焼菓子（ビスケット、クラッカー等）、米菓（煎餅、あられ、おかき等）、菓子パン（ラスク等）、油菓子（かりん糖等）、チョコレート、洋菓子、キャンデー・キャラメル、干菓子、打菓子、豆菓子、ようかん等の菓子類、ならびにまんじゅう、シリアル、スナック類、パン、麺等の麺皮類が挙げられる。本発明における食品は、ビスケット、クッキー、クラッカー、ウエハース、スナック、シリアル、パン等、せんべい、おかき、あられ等の米菓子等の小麦、トウモロコシ、ライ麦、オーツ麦、米等の穀物粉を主原料とする食品を製造するに際し、CNFを添加し、必要に応じて糖質、油脂、卵、乳製品、膨張剤、食塩、乳化剤、香料等の副原料を添加して生地を調製し、その後混練、焼成の工程または、混練、発酵、焼成の工程を経て得られるものが好ましい。また、焼成の中には油を用いて揚げることも含まれる。

【0045】

本発明における化粧品とは、CNF分散液あるいは当該分散液由来のCNFを含む。このような化粧品としては、クリーム、乳液、化粧水、美容液等の基礎化粧品、石鹸、洗顔料、シャンプー、リンス等の清浄用化粧品、ヘアトニック、整髪料等の頭髪用化粧品、ファンデーション、アイライナー、マスカラ、口紅等のメイクアップ化粧品、歯磨き等の口腔化粧品、浴用化粧品等が挙げられる。

【0046】

本発明におけるゴム組成物とは、CNF分散液あるいは当該分散液由来のCNFを含む。当該ゴム成分は通常、有機高分子を主成分とする、弾性限界が高く弾性率の低い成分である。ゴム成分は、天然ゴムおよび合成ゴムに大別されるが、本発明においてはいずれを用いてもよく、両者を組合せてもよい。天然ゴムとしては、化学修飾を施さない、狭義の天然ゴムでもよく、また塩素化天然ゴム、クロロスルホン化天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、水素化天然ゴム、脱タンパク天然ゴムのよう、天然ゴムを化学修飾したものが挙げられる。合成ゴムとしては例えば、ブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、アクリロニトリ

10

20

30

40

50

ル - ブタジエンゴム (N B R)、クロロプレンゴム (C R)、スチレン - イソプレン共重合体ゴム、スチレン - イソプレン - ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン - ブタジエン共重合体ゴム等のジエン系ゴム、エチレン - プロピレンゴム (E P M、E P D M)、アクリルゴム (A C M)、エピクロロヒドリンゴム (C O、E C O)、フッ素ゴム (F K M)、シリコンゴム (Q)、ウレタンゴム (U)、クロロスルホン化ポリエチレン (C S M) が挙げられる。

【実施例】

【0047】

< C N F 分散液の製造 >

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ (白色度 85%) 5 g (絶乾) を T E M P O (S i g m a A l d r i c h 社) 39 mg と臭化ナトリウム 514 mg を溶解した水溶液 500 ml 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を 5.5 mmol / g になるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内の pH が低下するが、3 M 水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10 に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内の pH が変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水洗して酸化されたパルプ (カルボキシル化セルロース) を得た。パルプ収率は 90% であり、酸化反応に要した時間は 90 分、カルボキシル基量は 1.6 mmol / g であった。

10

【0048】

上記の工程で得られた酸化パルプを水で 1.0% (w / v) (= 1.0 質量%) に調整し、超高压ホモジナイザー (20、150 MPa) で 3 回処理して、アニオン変性セルロースナノファイバー分散液を得た。得られた繊維は、平均繊維径が 40 nm、アスペクト比が 150 であった。

20

【0049】

(カルボキシル基量の測定方法)

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 ml を調製し、0.1 M 塩酸水溶液を加えて pH 2.5 とした後、0.05 N の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH が 11 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、下式を用いて算出した。

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]

30

【0050】

(平均繊維径、アスペクト比の測定方法)

アニオン変性 C N F の平均繊維径および平均繊維長は、電界放出型走査電子顕微鏡 (F E - S E M) を用いて、ランダムに選んだ 200 本の繊維について解析した。アスペクト比は下記の式により算出した。

アスペクト比 = 平均繊維長 / 平均繊維径

【0051】

< 実施例 1 >

C N F として、上記のカルボキシル化 C N F (カルボキシル基量 : 1.6 mmol / g、平均繊維径 : 40 nm、アスペクト比 : 150) を用いた。C N F の 1.0 質量% 水性懸濁液 1 g に墨滴 (株式会社呉竹製、固形分 10%) を 2 滴垂らしボルテックスミキサーにて 1 分間攪拌した。当該墨滴の平均粒子径を、ゼータサイザー ナノ Z S (M a l v e r n 社製) を用いて 3 回測定したところ、その平均値は 0.22 μm であった。当該分散液を光学顕微鏡 (デジタルマイクロスコープ K H - 8700 (株式会社ハイロック製)) を用いて倍率 100 倍で観察した。結果を図 1 に示す。C N F 分散指数は 0 であった。

40

【0052】

< 実施例 2 >

実施例 1 で用いた C N F を 105 の送風乾燥機にて乾燥し、再度水を加えて C N F 水分散液 (固形分 1.0 質量%) を調整し、T K ホモミキサー (6,000 rpm) を用い

50

て60分間攪拌した。実施例1と同様にして当該分散液に墨滴を2滴垂らし、ボルテックスミキサーにて1分間攪拌した。当該分散液を光学顕微鏡にて観察した。結果を図2に示す。CNF分散指数は1825であった。

【0053】

<実施例3>

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ(白色度85%)5g(絶乾)をTEMPO(Sigma Aldrich社)39mgと臭化ナトリウム514mg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を5.7mmol/gになるように添加し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。反応後の混合物をガラスフィルターで濾過してパルプ分離し、パルプを十分に水洗して酸化されたパルプ(カルボキシル化セルロース)を得た。パルプ収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシル基量は1.67mmol/gであった。

上記の工程で得られた酸化パルプを水で1.0%(w/v)(=1.0質量%)に調整し、超高压ホモジナイザー(20、150MPa)で5回処理して、アニオン変性セルロースナノファイバー分散液を得た。得られた繊維は、平均繊維径が4nm、アスペクト比が150であった。

このようにして得たCNFを105の送風乾燥機にて乾燥し、再度水とCNF絶乾固形分100重量部に対して40部のカルボキシメチルセルロースを加えてCNF水分散液(固形分1.0質量%)を調整した以外は実施例2と同様にして実験を行い、当該分散液を光学顕微鏡にて観察した。結果を図3に示す。CNF分散指数は24であった。

【0054】

<実施例4>

実施例3で用いたCNFを105の送風乾燥機にて乾燥し、再度水とCNF絶乾固形分100重量部に対して40部のカルボキシメチルセルロースを加えてCNF水分散液(固形分1.0質量%)を調整し、TKホモミキサー(1,000rpm)を用いて60分間攪拌した。実施例1と同様にして当該分散液に墨滴を2滴垂らし、ボルテックスミキサーにて1分間攪拌した。当該分散液を光学顕微鏡にて観察した。結果を図4に示す。CNF分散指数は252であった。

【0055】

<実施例5>

実施例3で用いたCNFを105の送風乾燥機にて乾燥し、再度水とCNF絶乾固形分100重量部に対して40部のカルボキシメチルセルロースを加えてCNF水分散液(固形分1.0質量%)を調整し、TKホモミキサー(600rpm)を用いて180分間攪拌した。実施例1と同様にして当該分散液に墨滴を2滴垂らし、ボルテックスミキサーにて1分間攪拌した。当該分散液を光学顕微鏡にて観察した。結果を図5に示す。CNF分散指数は942であった。

【0056】

<実施例6>

使用する墨滴を、墨滴(株式会社呉竹製)から墨滴(開明株式会社製)に変更した以外は実施例1と同様にして、光学顕微鏡で観察した。その結果、CNF分散液中の凝集物が無いことを確認することができた。当該墨滴の平均粒子径をゼータサイザーナノZS(Malvern社製)を用いて3回測定したところ、その平均値は0.09μmであった。

【0057】

<実施例7>

使用する墨滴を、固形墨(株式会社呉竹製)を硯と水を用いて、墨をすって得た墨滴に変更した以外は実施例1と同様にして、光学顕微鏡で観察した。その結果、CNF分散液中の凝集物が無いことを確認することができた。当該墨滴の平均粒子径をゼータサイザーナノZS(Malvern社製)を用いて3回測定したところ、その平均値は0.51μ

10

20

30

40

50

mであった。

【0058】

<実施例8>

使用する墨滴を、特開2015-199966の「実施例1」に記載の製造方法に従い製造した「水性顔料インク」に変更した以外は実施例1と同様にして、光学顕微鏡で観察した。その結果、CNF分散液中の凝集物が無いことを確認することができた。

【0059】

<比較例1>

実施例1で用いたCNFを、墨滴を滴下せずに光学顕微鏡で観察した。結果を図6に示す。CNF分散指数は0であった。

【0060】

<比較例2>

実施例2で用いたCNFを、墨滴を滴下せずに光学顕微鏡で観察した。結果を図7に示す。CNF分散指数は0であった。

【0061】

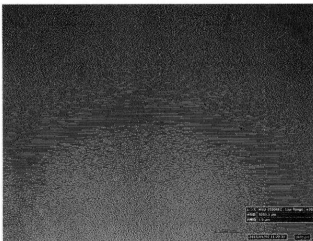
<結果>

乾燥処理を行っておらず、凝集物がないCNF分散液の観察結果(図1、図6)では、墨滴の有無による違いが見られなかったが、乾燥処理を行い、凝集物を含むCNF分散液の観察結果(図2~5、図7)では、墨滴の有無による違いが見られた。この結果から、墨滴を添加したCNF分散液を光学顕微鏡で観察することにより、従来は困難であったCNF分散液中の凝集物の有無を容易に判断できることが明らかとなった。

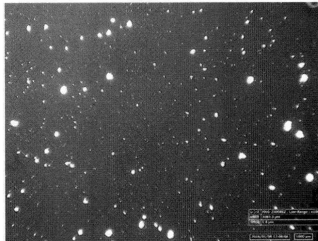
10

20

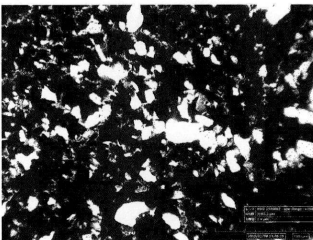
【図1】



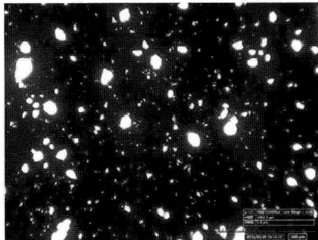
【図4】



【図2】



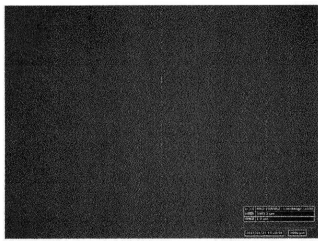
【図5】



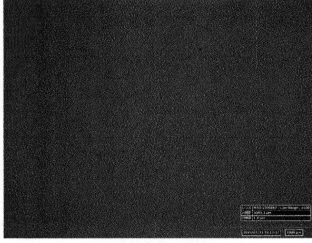
【図3】



【図6】



【 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 6 1 Q 5/00	(2006.01)	A 6 1 Q 5/00
A 6 1 Q 19/00	(2006.01)	A 6 1 Q 19/00

(72)発明者 中谷 文史
 山口県岩国市飯田町2 - 8 - 1 日本製紙株式会社内

(72)発明者 佐藤 伸治
 山口県岩国市飯田町2 - 8 - 1 日本製紙株式会社内

(72)発明者 木村 浩司
 山口県岩国市飯田町2 - 8 - 1 日本製紙株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2014 - 136775 (JP, A)
 特開2014 - 125691 (JP, A)
 特開2014 - 227639 (JP, A)
 特開2013 - 181167 (JP, A)
 特開2014 - 092551 (JP, A)
 特開2005 - 305724 (JP, A)
 特開2014 - 114332 (JP, A)
 特開2014 - 141658 (JP, A)
 特開2014 - 193959 (JP, A)
 JULIEN, R.G. et al., Labelling of N-hydroxysuccinimide-modified rhodamine B on cellulose nanofibrils by the amidation reaction, RSC Advances, 2014年, Vol. 4, pp. 60757-60761

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 G 0 1 N 1 5 / 0 2 , 1 5 / 0 4 ,
 G 0 1 N 1 / 3 0 ,
 G 0 1 N 3 3 / 3 6 ,
 J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)