

(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2013-155445
(P2013-155445A)

(43) 公開日 平成25年8月15日 (2013.8.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO 1 F 2/00 (2006.01)	DO 1 F 2/00 Z	4 C 0 9 0
D 2 1 B 1/16 (2006.01)	D 2 1 B 1/16	4 L 0 3 3
D 2 1 H 11/18 (2006.01)	D 2 1 H 11/18	4 L 0 3 5
DO 6 M 13/144 (2006.01)	DO 6 M 13/144	4 L 0 5 5
DO 6 M 13/352 (2006.01)	DO 6 M 13/352	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-14442 (P2012-14442)	(71) 出願人 391048049
(22) 出願日 平成24年1月26日 (2012.1.26)	滋賀県 滋賀県大津市京町4丁目1番1号
	(74) 代理人 100112438 弁理士 櫻井 健一
	(72) 発明者 大山 雅寿 滋賀県長浜市三ツ矢元町27-39 滋賀 県東北部工業技術センター内
	Fターム(参考) 4C090 AA04 BA24 BD19 CA01 CA04 4L033 AA02 AB01 AC15 BA11 BA56 4L035 AA01 AA10 BB45 BB46 DD13 4L055 BA11 BA12 BA40

(54) 【発明の名称】 ナノセルロースの製造方法

(57) 【要約】

【課題】

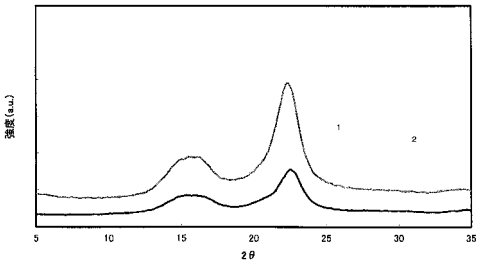
少ない工程で、かつ、短時間にナノファイバーを得ることができるナノファイバーの製造方法を提供することである。

【解決手段】

セルロース含有原料と、イオン性液体及び希釈液からなる処理液とを混合して、解繊処理する解繊処理工程を含み、

処理液の重量に基づいて、イオン性液体の含有量が5～20重量%、希釈液の含有量が80～95重量%であることを特徴とするナノセルロースの製造方法を用いる。ニーダー又は多軸混練押し出し機を用いて解繊処理することが好ましい。ニーダー又は多軸混練押し出し機の回転軸の回転数は300～400rpmが好ましい。処理液の重量に基づいて、イオン性液体の含有量は5～20重量%、希釈液の含有量は80～95重量%が好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロース含有原料と、イオン性液体及び希釈液からなる処理液とを混合して、解繊処理する解繊処理工程を含み、
処理液の重量に基づいて、イオン性液体の含有量が 5～20 重量%、希釈液の含有量が 80～95 重量%であることを特徴とするナノセルロースの製造方法。

【請求項 2】

ニーダー又は多軸混練押し出し機を用いて解繊処理する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

ニーダー又は多軸混練押し出し機の回転軸の回転数が 300～400 rpm である請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。 10

【請求項 4】

処理液の重量に基づいて、イオン性液体の含有量が 5～20 重量%、希釈液の含有量が 80～95 重量%である請求項 1～3 のいずれかに記載のナノセルロースの製造方法。

【請求項 5】

解繊処理温度が 80～100℃、解繊処理時間が 10～30 分で、解繊処理する請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

イオン性液体がイミダゾリウム塩であり、希釈液が炭素数 1～4 のアルコール、炭素数 2～4 のグリコール及び水からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～5 のいずれかに記載の製造方法。 20

【請求項 7】

イオン性液体が 1-アルキル-3-アルキルイミダゾリウム塩（アルキル基の炭素数 1～4）であり、希釈液が炭素数 1～4 のアルコール及び炭素数 2～4 のグリコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はナノセルロースの製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

従来、(a)セルロース系の繊維原料を湿式で離解する離解工程と、
(b)離解された繊維原料を予備的に解繊して粗繊維化する予備解繊工程と、
(c)予備解繊された繊維原料を蒸煮処理する蒸煮処理工程と、
(d)蒸煮処理された繊維原料をマイクロフィブリル化する微細繊維化工程と
を備えていることを特徴とするナノファイバーの製造方法が知られている（特許文献 1）
。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0003】

【特許文献 1】特開 2008-75214 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のナノファイバーの製造方法では、ナノファイバーを得るのに、多くの工程を必要とし、さらに長時間を要するという問題がある。

本発明の目的は、少ない工程で、かつ、短時間にナノファイバーを得ることができるナノファイバーの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【0005】

本発明のナノファイバーの製造方法の特徴は、セルロース含有原料と、イオン性液体及び希釈液からなる処理液とを混合して、解繊処理する解繊処理工程を含み、処理液の重量に基づいて、イオン性液体の含有量が5～23重量%、希釈液の含有量が77～95重量%である点を要旨とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明のナノファイバーの製造方法によると、少ない工程で、かつ、短時間にナノファイバーを得ることができる。

したがって、本発明のナノファイバーの製造方法を適用すると、工程管理等の手間が減少するだけでなく、多くの工程による品質のバラツキが少なくなり、安定した品質のナノファイバーをより簡便に素早く製造することができる。

さらに、本発明のナノファイバーの製造方法を適用すると、セルロース含有原料の結晶化度を変化させることなく、ナノファイバーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施例1で得たナノセルロース(1)及びセルロース含有原料のX線回折チャートである。

【図2】比較例1で得たナノセルロール(H1)及びセルロース含有原料のX線回折チャートである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

セルロース含有原料としては、セルロースを含有するものであれば制限なく使用でき、天然セルロース原料、化学処理セルロース原料及び再生セルロース原料が含まれる。

【0009】

天然セルロース原料としては、木、綿、わら、ヨシ及びキチン(カニ、海老又は昆虫の殻や、キノコ等から得られるキチン)等が挙げられる。

化学処理セルロース原料としては、クラフトパルプ(LKP、NKP、LBKP、NBKP等)及び紙等が挙げられる。

再生セルロース原料としては、再生パルプ及び再生キチン等が挙げられる。

【0010】

セルロース含有原料の形状は、特に限定するものではないが、処理液の浸透性等の観点から、表面積の大きな形状が好ましく、さらに好ましくは粉末状である。

セルロース含有原料の大きさは、特に限定するものではないが、処理液の浸透性等の観点から、より小さなものが好ましく、さらに好ましくは重量平均粒子径が3～100μmのもの、特に好ましくは6～50μmのもの、最も好ましくは6～28μmのものである。

【0011】

なお、重量平均粒子径は、測定試料の粒度分布を測定し、対数確率紙{横軸：粒径、縦軸：累積含有量(重量%)}に、累積含有量と粒子径との関係をプロットし、累積含有量が50重量%に対応する粒子径を求めることにより得られる。粒度分布は、JIS Z 8815-1994に準拠して測定され、たとえば、内径150mm、深さ45mmのふるいを目開きの狭いふるいの下にして重ね、一番上の最も目開きの広いふるいの上に、測定試料50gを入れ、ふるい振動機にて10分間ふるい、各ふるいの上に残った測定試料の重量を測定し、最初の測定試料の重量に基づく各ふるいの上に残った測定試料の重量%を求めることによって測定される。

【0012】

イオン性液体としては、カチオンとアニオンとの塩からなり、少なくとも80℃(好ましくは50℃、さらに好ましくは25℃)で液状である塩が含まれる。

【0013】

カチオンとしては、イミダゾリニウム、イミダゾリウム、テトラヒドロピリミジニウム、第四級アンモニウム及び第四級ホスホニウムが含まれる。

【0014】

イミダゾリニウムとしては、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリニウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-($-2'$ ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-($-3'$ ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-($-4'$ ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 1-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 1-ジメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2-トリメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 1, 2, 5-テトラメチルイミダゾリニウム及び1, 1, 2, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリニウム等が挙げられる。

10

【0015】

イミダゾリウムとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-($-2'$ ヘプチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-($-3'$ ヘプチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-($-4'$ ヘプチル)イミダゾリウム、1, 1-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリウム、1, 1-ジメチルイミダゾリウム、1, 1, 2-トリメチルイミダゾリウム、1, 1, 2, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 1, 2, 5-テトラメチルイミダゾリウム及び1, 1, 2, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウム等が挙げられる。

20

30

【0016】

テトラヒドロピリミジニウムとしては、1, 3-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジニウム、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネニウム、8-エチル-1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム及び5-エチル-1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネニウム等が挙げられる。

40

【0017】

第四級アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム及びジエチルメチル(2-メトキシエチル)アンモニウム等が挙げられる。

【0018】

第四級ホスホニウムとしては、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、メチルトリブチルホスホニウム及びジメチルジエチルホスホニウム等が挙げられる。

【0019】

50

アニオンとしては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{N}(\text{RfSO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{RfSO}_2)_3^-$ 、 RfSO_3^- 、(Rfは炭素数1～12のフルオロアルキル基)、 $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 TaF_6^- 、 NbF_6^- 、 SiF_6^- 、 CN^- 又は $\text{F}(\text{HF})_n^-$ (nは1～4の数を表す)で表されるアニオン等が挙げられる。

【0020】

なお、 $\text{N}(\text{RfSO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{RfSO}_2)_3^-$ 又は RfSO_3^- で表されるアニオンに含まれるRfは、炭素数1～12のフルオロアルキル基を表し、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル及びノナフルオロブチル等が挙げられる。

10

【0021】

イオン性液体のうち、イミダゾリウム塩が好ましく、さらに好ましくは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム塩、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム塩及び1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、特に好ましくは1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムクロライド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムブロマイド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムクロライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムブロマイド、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムブロマイド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート及び1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートである。

20

【0022】

希釈液としては、少なくとも80℃(好ましくは50℃、さらに好ましくは25℃)において、後述する配合比率で、イオン性液体と均一溶液になり、同温度で液状であるものが含まれ、アルコール、グリコール、トリオール、アミド及びニトリル等が使用できる。

30

【0023】

アルコールとしては、炭素数1～4のアルコールが含まれ、メタノール、メトキシメタノール、エトキシメタノール、プロポキシメタノール、エタノール、イソプロパノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、n-ブタノール及びt-ブタノール等が挙げられる。

【0024】

グリコールとしては、炭素数2～4のグリコールが含まれ、エチレングリコール、プロピレングリコール及びジエチレングリコール等が挙げられる。

【0025】

トリオールとしては、炭素数3～6のトリオールが含まれ、グリセリン、トリメチロールエタン及びトリメチロールプロパン等が挙げられる。

40

【0026】

アミドとしては、炭素数3～4のアミドが含まれ、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド及び1-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

【0027】

ニトリルとしては、アセトニトリル等が挙げられる。

【0028】

希釈液のうち、セルロース含有原料の結晶化度の変化させにくいという観点から、アルコール及びグリコールが好ましい。

【0029】

50

イオン性液体の含有量（重量％）は、イオン性液体及び希釈液からなる処理液の重量に基づいて、５～２０が好ましく、さらに好ましくは５～１９である。この範囲であると、少ない工程で、かつ、短時間にナノファイバーを得ることがさらに容易となり、さらに、セルロース含有原料の結晶化度を变化させることなく、ナノファイバーを得やすくなる。

【００３０】

希釈液の含有量（重量％）は、８０～９５が好ましく、さらに好ましくは８１～９５である。この範囲であると、少ない工程で、かつ、短時間にナノファイバーを得ることがさらに容易となり、さらに、セルロース含有原料の結晶化度を变化させることなく、ナノファイバーを得やすくなる。

【００３１】

セルロース含有原料と処理液との混合は、両者が均一になれば混合方法に制限はない。

【００３２】

セルロース含有原料の使用量（重量％）は、セルロース含有原料及び処理液の重量に基づいて、０．５～７０が好ましく、大量処理の観点から、さらに好ましくは３０～７０、特に好ましくは３５～６０、最も好ましくは４０～５０である。

【００３３】

処理液の使用量（重量％）は、セルロース含有原料及び処理液の重量に基づいて、３０～９９．５が好ましく、大量処理の観点から、さらに好ましくは３０～７０、特に好ましくは４０～６５、最も好ましくは５０～６０である。

【００３４】

解繊処理温度（℃）としては、２０～１３０が好ましく、さらに好ましくは４０～１２０、特に好ましくは６０～１１０、最も好ましくは８０～１００である。この範囲であると、少ない工程で、かつ、短時間にナノファイバーを得ることがさらに容易となり、さらに、セルロース含有原料の結晶化度を变化させることなく、ナノファイバーを得やすくなる。

【００３５】

解繊処理時間（分）としては、５～６０が好ましく、さらに好ましくは６～５０、特に好ましくは８～４０、最も好ましくは１０～３０である。この範囲であると、少ない工程で、かつ、短時間にナノファイバーを得ることがさらに容易となり、さらに、セルロース含有原料の結晶化度を变化させることなく、ナノファイバーを得やすくなる。

【００３６】

解繊処理としては、機械剪断処理及び超音波処理等が適用できる。これ以外に、解繊できる処理であれば制限なく適用できる。

【００３７】

機械剪断処理できる解繊装置としては、多軸混連押し出し機（たとえば、MFU・KZW・ZROシリーズ；株式会社テクノベル、STEER二軸押出機；株式会社STEER JAPAN、TEX- α / α IIシリーズ、TEX-Vシリーズ；株式会社日本製鋼所）、ニーダー（たとえば、株式会社井上製作所、株式会社モリヤマ、株式会社トーシン）、高圧ホモジナイザー（たとえば、三和エンジニアリング株式会社、株式会社エスエムテ、マントンゴーリン社）、グラインダー（たとえば、晃立工業株式会社、株式会社平岩鉄工所、株式会社レッチェ）及びコロイドミル（たとえば、株式会社日本精機製作所）が含まれる。

【００３８】

超音波処理できる解繊装置としては、超音波分散機（株式会社ギンセン、株式会社ソニックテクノロジー、株式会社エスエムテ）が含まれる。

【００３９】

これらの解繊装置のうち、機械剪断処理できる解繊装置が好ましく、さらに好ましくは多軸混連押し出し機、ニーダー及びコロイドミル、特に好ましくは多軸混連押し出し機及びニーダーである。

【００４０】

10

20

30

40

50

解繊処理工程に続いて、ナノセルロースと処理液とを分離処理する分離処理工程を含むことが好ましい。

分離処理としては、ナノセルロースと処理液とが分離できれば制限なく、通常の実分離処理（デカンテーション、濾過等）が適用できる。

【0041】

分離処理工程に続いて、ナノセルロースを洗浄処理する洗浄処理工程を含むことが好ましい。

洗浄処理としては、洗浄液として処理液に使用した希釈液を用いることが好ましい。

後述する乾燥工程を含むとき、洗浄液として揮発性の低い処理液を用いた場合、この処理液と易溶性かつ揮発性の洗浄液（希釈液のうち該当するもの、水等）で洗浄するか、揮発性の低い処理液で洗浄した後、易溶性かつ揮発性の洗浄液でリンス洗浄することが好ましい。

洗浄処理工程には、ナノセルロースと洗浄液とを分離処理する分離処理が含まれる。

【0042】

洗浄処理工程に続いて、ナノセルロースから洗浄液を完全に除去する乾燥処理工程を含んでもよい。

乾燥処理としては、処理液を留去できれば制限がなく、たとえば、常圧乾燥、減圧乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥等が適用できる。

【0043】

本発明の製造方法で得られるナノセルロースは、最大繊維径が1000nm以下（好ましくは500nm以下、さらに好ましくは30nm以下）、数平均繊維径が2～150nm（好ましくは2～100nm、さらに好ましくは2～10nm）を持つ。

【0044】

なお、最大繊維径及び数平均繊維径は、走査電子顕微鏡（SEM）観察により決定される（5000倍、10000倍又は50000倍）。

【0045】

本発明の製造方法で得られるナノセルロースは、セルロース含有原料の結晶化度を变化させることなく得ることができる。すなわち、セルロース含有原料の結晶化度と得られたナノセルロースの結晶化度とはほぼ同じである。これは、セルロース含有原料中のセルロースを完全に溶解していないためと考えられる。もし、セルロースを完全に溶解していると、再結晶化しがたく、大部分のセルロースが非晶質となるものと考えられる。

このことは、処理液中のイオン性液体の含有量が上記範囲の上限を超えると、非晶質となることから裏付けられ、上記範囲の含有量であると、結晶化度を保持したままナノセルロースを得ることができるものと考えられる。

【0046】

なお、結晶化度は、JIS K0131-1996「X線回折分析通則」に準拠して測定される。

【0047】

本発明の製造方法で得られるナノセルロースは、ナノファイバー膜の原料やフィラー等として、各種分野で活用できる。

【実施例】

【0048】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特記しない限り、部は重量部を、％は重量％を意味する。

【0049】

<実施例1>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド {シグマアルドリッチ社} 19部及びエタノール {和光純薬工業株式会社、特級} 81部を均一混合して処理液（1）を得た。

セルロース含有原料（1） {セルロース粉末、ナカライテスク株式会社、化学分析用}

35部と処理液(1)65部とを均一混合して、二軸押出機{KZW15-45HG、株式会社テクノベル}を用いて、スクリー回転数400rpm、解繊処理時間10分、二軸押出機シリンダー温度80℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、80℃で常圧乾燥することにより、ナノセルロース(1)を得た。

ナノセルロース(1)を走査電子顕微鏡(SEM)観察(10000倍)した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース(1)の結晶化度は75%であった。

【0050】

なお、結晶化度は、150μmの金網を通過させて得た測定試料(ナノセルロース)について、JIS K0131-1996「X線回折分析通則」に準拠して、粉末X線回折により{X線:Cu/40kV/40mA、RINT2000縦型ゴニオメータ、試料回転なし、フィルタなし、全自動モノクロメータ、発散スリット1°、散乱スリット1°、受光スリット0.3mm、モノクロ受光スリット0.8mm、走査モード連続、サンプリング幅0.020°、走査範囲5.000~60.000°、積算回数1回、スキンスピード4.000°/min、走査軸2θ/θ、θオフセット0.000°}、結晶化度(%)を算出した(以下、同じである。)

10

【0051】

セルロース含有原料(1)のX線回折チャートと共に、実施例1で得たナノセルロース(1)のX線回折チャートを図1に示した。

【0052】

20

<実施例2>

セルローズ含有原料(1)を「35部」から「60部」に変更したこと、処理液(1)を「70部」から「40部」に変更したこと、解繊処理時間を「10分」から「30分」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、ナノセルロース(2)を得た。

ナノセルロース(2)を走査電子顕微鏡(SEM)観察(10000倍)した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース(2)の結晶化度は74%であった。

【0053】

<実施例3>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド{シグマアルドリッチ社}19部及びエタノール{和光純薬工業株式会社、特級}81部を均一混合して処理液(2)を得た。

30

セルローズ含有原料(2){シート状パルプNSPP(日本製紙ケミカル株式会社)を0.5cm×0.5cmの大きさに裁断したもの}50部と処理液(2)50部とを均一混合して、二軸押出機{KZW15-45HG、株式会社テクノベル}を用いて、スクリー回転数400rpm、解繊処理時間20分、二軸押出機シリンダー温度80℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、80℃で常圧乾燥することにより、ナノセルロース(3)を得た。

ナノセルロース(3)を走査電子顕微鏡(SEM)観察(10000倍)した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース(3)の結晶化度は75%であった。

40

【0054】

<実施例4>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド{シグマアルドリッチ社}10部及びエタノール{和光純薬工業株式会社、特級}90部を均一混合して処理液(3)を得た。

「処理液(2)」を「処理液(3)」に変更したこと、スクリー回転数を「400rpm」から「300rpm」に変更したこと以外、実施例3と同様にして、ナノセルロース(4)を得た。

ナノセルロース(4)を走査電子顕微鏡(SEM)観察(50000倍)した結果、未

50

解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース（４）の結晶化度は７３％であった。

【００５５】

<実施例５>

１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド〔シグマアルドリッチ社〕５部及びエタノール〔和光純薬工業株式会社、特級〕９５部を均一混合して処理液（４）を得た。

「処理液（２）」を「処理液（４）」に変更したこと、スクリー回転数を「４００rpm」から「３００rpm」に変更したこと以外、実施例３と同様にして、ナノセルロース（５）を得た。

ナノセルロース（５）を走査電子顕微鏡（SEM）観察（５０００倍）した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース（５）の結晶化度は７４％であった。

【００５６】

<実施例６>

１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド〔シグマアルドリッチ社〕１０部及びエチレングリコール〔和光純薬工業株式会社、一級〕９０部を均一混合して処理液（５）を得た。

セルローズ含有原料（２）〔シート状パルプNSPP（日本製紙ケミカル株式会社）を０．５cm×０．５cmの大きさに裁断したもの〕４０部と処理液（５）６０部とを均一混合して、二軸押出機〔KZW15－45HG、株式会社テクノベル〕を用いて、スクリー回転数４００rpm、解繊処理時間３０分、二軸押出機シリンダー温度１００℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、８０℃で常圧乾燥することにより、ナノセルロース（６）を得た。

ナノセルロース（６）を走査電子顕微鏡（SEM）観察（１００００倍）した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース（６）の結晶化度は７５％であった。

【００５７】

<実施例７>

１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロライド〔シグマアルドリッチ社〕２０部及び臭化エチル〔和光純薬工業株式会社、一級〕８０部を均一混合した後、この混合物にアセトニトリル〔和光純薬工業株式会社、特級〕１００部を加えて、５℃で一昼夜攪拌した。その後、アセトニトリルを減圧留去して得られた液体をジエチルエーテル３００部に滴下すると、結晶が生成し、この結晶を集め、６０℃で常圧乾燥して、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムブロマイドを得た。

【００５８】

１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムブロマイド１５部及びエタノール〔和光純薬工業株式会社、特級〕８５部を均一混合して処理液（６）を得た。

セルローズ含有原料（２）〔シート状パルプNSPP（日本製紙ケミカル株式会社）を０．５cm×０．５cmの大きさに裁断したもの〕３５部と処理液（６）６５部とを均一混合して、二軸押出機〔KZW15－45HG、株式会社テクノベル〕を用いて、スクリー回転数３００rpm、解繊処理時間１０分、二軸押出機シリンダー温度８０℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、８０℃で常圧乾燥することにより、ナノセルロース（７）を得た。

ナノセルロース（７）を走査電子顕微鏡（SEM）観察（１００００倍）した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース（７）の結晶化度は７３％であった。

【００５９】

<実施例８>

１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムブロマイド５部及びエタノール〔和光純薬工業株式会社、特級〕９５部を均一混合して処理液（７）を得た。

「処理液（６）」を「処理液（７）」に変更したこと、解繊処理時間を「１０分」から

「20分」に変更したこと以外、実施例7と同様にして、ナノセルロース(8)を得た。

ナノセルロース(8)を走査電子顕微鏡(SEM)観察(10000倍)した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース(8)の結晶化度は74%であった。

【0060】

<実施例9>

アセトン{和光純薬工業株式会社、特級}50部及び1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド{シグマアルドリッチ社}10部を均一混合した後、この混合物にアンモニウムヘキサフルオロホスフェート{和光純薬工業株式会社、一級}9.4部を加えて、5℃で一昼夜攪拌した。その後、アセトニトリルを減圧留去してから、60℃で減圧乾燥して、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートを得た。

【0061】

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート19部及びエタノール{和光純薬工業株式会社、特級}81部を均一混合して処理液(8)を得た。

セルローズ含有原料(2){シート状パルプNSPP(日本製紙ケミカル株式会社)を0.5cm×0.5cmの大きさに裁断したもの}70部と処理液(8)30部とを均一混合して、二軸押出機{KZW15-45HG、株式会社テクノベル}を用いて、スクリー回転数300rpm、解繊処理時間20分、二軸押出機シリンダー温度80℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、80℃で常圧乾燥することにより、ナノセルロース(9)を得た。

ナノセルロース(9)を走査電子顕微鏡(SEM)観察(10000倍)した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース(9)の結晶化度は72%であった。

【0062】

<比較例1>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド23部及びエタノール{和光純薬工業株式会社、特級}77部を均一混合して処理液(9)を得た。

セルローズ含有原料(1){セルローズ粉末、ナカライテスク株式会社、化学分析用}35部と処理液(9)65部とを均一混合して、二軸押出機{KZW15-45HG、株式会社テクノベル}を用いて、スクリー回転数300rpm、解繊処理時間20分、二軸押出機シリンダー温度80℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、80℃で常圧乾燥することにより、ナノセルロース(H1)を得た。

ナノセルロース(H1)を走査電子顕微鏡(SEM)観察(5000倍)した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルロース(H1)の結晶化度は14%であった。

【0063】

セルローズ含有原料(1)のX線回折チャートと共に、比較例1で得たナノセルロース(H1)のX線回折チャートを図2に示した。

【0064】

<比較例2>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド3部及びエタノール{和光純薬工業株式会社、特級}97部を均一混合して処理液(10)を得た。

セルローズ含有原料(1){セルローズ粉末、ナカライテスク株式会社、化学分析用}25部と処理液(10)75部とを均一混合して、二軸押出機{KZW15-45HG、株式会社テクノベル}を用いて、スクリー回転数300rpm、解繊処理時間30分、二軸押出機シリンダー温度80℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、80℃で常圧乾燥することにより、ナノセルロース(H2)の調製を試みた。

しかし、走査電子顕微鏡(SEM)観察(10000倍)した結果、ほとんど解繊されていなかった。なお、解繊部分が殆どないため、結晶化度は測定しなかった。

【0065】

<比較例 3>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド 4 部及びエタノール {和光純薬工業株式会社、特級} 96 部を均一混合して処理液 (11) を得た。

セルローズ含有原料 (2) {シート状パルプ NSPP (日本製紙ケミカル株式会社) を 0.5 cm×0.5 cm の大きさに裁断したもの} 50 部と処理液 (11) 50 部とを均一混合して、二軸押出機 {KZW15-45HG、株式会社テクノベル} を用いて、スクリュウ回転数 300 rpm、解繊処理時間 20 分、二軸押出機シリンダー温度 80℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、80℃で常圧乾燥することにより、ナノセルローズ (H3) の調製を試みた。

しかし、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察 (50000 倍) した結果、ほとんど解繊されていなかった。なお、解繊部分が殆どないため、結晶化度は測定しなかった。

【0066】

<比較例 4>

実施例 9 と同様にして得た 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート 23 部及びエタノール {和光純薬工業株式会社、特級} 77 部を均一混合して処理液 (12) を得た。

セルローズ含有原料 (1) {セルローズ粉末、ナカライテスク株式会社、化学分析用} 25 部と処理液 (12) 75 部とを均一混合して、二軸押出機 {KZW15-45HG、株式会社テクノベル} を用いて、スクリュウ回転数 400 rpm、解繊処理時間 20 分、二軸押出機シリンダー温度 80℃で、解繊処理した後、減圧濾過してから、エタノールで洗浄し、80℃で常圧乾燥することにより、ナノセルローズ (H4) を得た。

ナノセルローズ (H4) を走査電子顕微鏡 (SEM) 観察 (10000 倍) した結果、未解繊部分は認められなかった。また、ナノセルローズ (H4) の結晶化度は 12% であった。

【0067】

実施例及び比較例について、各条件及び評価結果を表 1 及び 2 にまとめた。

【表 1】

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
イオン性液体 (重量%)	19	19	19	10	5	10	15	5	19
希釈液 (重量%)	81	81	81	90	95	90	85	95	81
解繊時間 (分)	10	30	20	20	20	30	10	20	20
解繊温度 (℃)	80	80	80	80	80	80	80	80	80
スクリュウ回転数 (rpm)	400	400	400	300	300	400	300	300	300
解繊の程度	○	○	○	○	○	○	○	○	○
結晶化度	75	74	75	73	74	75	73	74	72

【0068】

【表 2】

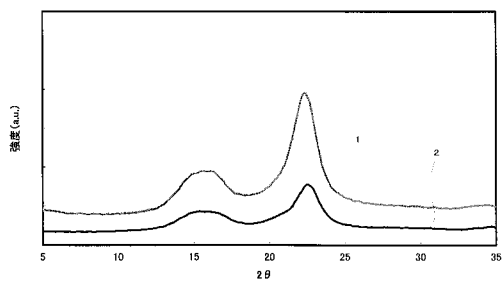
	比 較 例			
	1	2	3	4
イオン性液体 (重量%)	23	3	4	23
希釈液 (重量%)	77	97	96	77
解繊時間 (分)	20	30	20	20
解繊温度 (℃)	80	80	80	80
スクリュウ回転数 (rpm)	300	300	300	400
解繊の程度	○	×	×	○
結晶化度	14	—	—	12

【符号の説明】

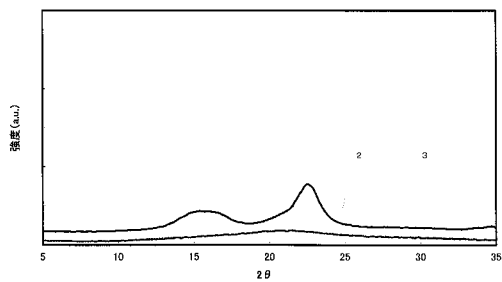
【0069】

- 1 実施例1で得たナノセルロース(1)のX線回折チャート
- 2 セルロース含有原料(1)のX線回折チャート
- 3 比較例1で得たナノセルロース(H1)のX線回折チャート

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 B 1/00 (2006.01)

C 0 8 B 1/00

D 0 6 M 101/04 (2006.01)

D 0 6 M 101:04