

セルロースのポリエステル前駆体組成物 180606 (株)ファインクレイ

セルロースナノファイバーCNF等に於けるポリアルコールについて

PCT 出願※の通常実施権、商標権の許諾等に関して、期間限定の第一選択権を設定中

無尽蔵のセルロースを様々な化学工業の素材、特に薄膜から厚膜の多様な塗装向に向け、母材、基体となりうる**前駆体組成物**として、新形態（流動状態のいわゆるペースト状に対して**湿润顆粒状態**）のカルボキシセルロース **CaCe®**である **CMCA25** を提起する。

70～80%含水にもかかわらず顆粒状態であり、様々な顔料等の機能粒子、油脂、多価アルコール等と混和した状態で保存可能であり、それ自体だけで従来の顔料ペースト、マスターバッチに相当、置き換えることができる。そしてこれだけの高水分であるにもかかわらず、金属缶のような容器でなくとも安全に大量貯蔵輸送できる。この **CaCe®**はセルロースのナノサイズの中空管構造、セルロースナノチューブ構造であり、セルロース資源原材料毎の特徴を発揮する中間製品、前駆体組成物として期待する。

この組成物は最終用途現場で**水に加える**、もしくは**水を加えるのみ**で均一に混和分散し、ペースト、餅状、糊状、塗料状、超希薄に至る随意の濃度の水溶液に調整でき、異物欠損なく、垂れずに沸かないので、各種成型加工物、所望の厚膜の一般塗装からミクロン、ナノサイズの薄膜被覆が自在に可能になる。これらは乾燥して水分がなくなると、ポリエステル脱水縮合（架橋硬化）して**耐水性(水溶化しない)**に優れた製品の前駆体になる。

セルロースのヒドロキシル基とのエステル化反応、酢酸化、硝酸化、硫酸化、リン酸化等、近代化学工業に於ける大きな実績は、それぞれに適した溶媒があつて流動化、成型加工、塗布できている。この前駆体組成物は溶媒として水が使われることが特徴で、揮発性有機物(VOC)を一切使わずに成型、塗布加工できることを大きな特徴とする。

このセルロース製品の製造に於いて、紙パルプの製造工程、結晶性のセルロースの解砕工程が重要であり、紙パルプをマイクロフィブリル化したセリッシュ®からナノレベル解砕を、化学反応なしの機械的解砕のみを特徴とする一方で、各種の化学反応を併用したものに至る、多様なセルロースナノファイバーCNF 試供品が経産省でまとめられ提示されている。

http://tc-kyoto.or.jp/2018/02/CNF_Sample_5th.pdf#search

これら CNF の主用途は疎水性プラスチックへの補強材であり、この場合はセルロースのヒドロキシル基のエステル化等による疎水化処理が特徴であるよううかがえる。

反対に化学処理しない機械処理だけの純正製品を謳う CNF サンプルには、セルロース本来のヒドロキシル基の性能が損なわれない画期的な**ポリアルコール**素材とみなせる。

無尽蔵のセルロース資源を補強材と共に成型母材としてすべてを賄う化学反応方式として、エステル化反応に着目し、これに必要な**ポリアルコール**と酸のすべてをセルロース由来にするため、カルボキシ基を導入した**カルボキシセルロース CaCe®**に着目した。

導入手法 1 は、水酸基のエーテル化によりカルボキシ基を導入したカルボキシメチルセルロース CMC がある。その 2 は TEMPO 酸化型の CNF がこれに該当する。その 3 はカルボン酸無水物を高圧で付加する方法があり、大量需給できる方式が伸長するだろう。

CaCe® は高分子電解質で、一般に揮発しないナトリウム塩型である。エステル加水分解速度がアルカリ金属イオン濃度に比例するので、ナトリウム塩型はエステル化できず、最終製品で耐水性がでない。増粘添加剤として些少使われても母材、基材になりえない。

ここでは硫酸水処理でナトリウム塩型を酸型にした。酸型の **CaCe®** は活性で、暫時エステル化して、つまりゲル異物が生じ、安定安全に貯蔵できない。中和塩として揮発性のアンモニウム塩型に注目されて、この乾燥粉が市販され、薄膜が必要な電池電極、金属表面処理の塗布工程に使われているが、期待ほどに普及しないのは、乾燥粉碎工程でポリエステル生成が避けられず、溶解しにくく、ダマを生じやすく粘度特性を損ない、いわゆるチキン性が不十分で、異物が生成して薄膜形成が均一にできていないと推定する。

セルロースのエステル、例えば酢酸セルロース、硝酸セルロースは、溶媒により塗布、加工可能な流動状態にできる。ポリエステルの PET の場合は熱可塑性を利用して成型加工される。セルロースのポリエステルの場合、超巨大高分子故に溶媒の選択が限られ、熱可塑性も望みがたいが、多量の含水のこの前駆体組成物は容易に成型、塗布できる。

カルボキシメチルセルロースの酸型製品の製造に於いて、ナトリウム塩型の水溶液の pH を酸性に調整すると白濁状態で、酸型製品は採取できない。しかし硫酸水に徐々に滴下すると繊維状の酸型製品が析出し沈殿して採取できる。換言すると採取可能な析出物を選択したことであり、採取できないものを排除したといえる。沈降分離できる析出物の含水率は 70~80% もあって、このような多量の水がどのような状態であるかに関心が寄せられる。電顕で観察しても凝集体で構成単位はわからない。

アンモニア水で中和すると、べたべたの糊になって形状はわからない。これを乾燥粉にするには多大の手間がかかり、特にゲルを皆無にするのは至難であった。見かけ上微粉化しても、微細な異物が介在し、均一で欠損の無い薄膜塗装に適さない。熱交換器の放冷板の親水化処理の場合、電池電極等の均一な薄膜用途における不具合原因と想定する。

硫酸水で析出した酸型の H-CMC と、(膨らまし粉に用いる)炭酸水素塩とは、簡単な攪拌で均一に混和し、その水溶液は透明になって異物が見られない。

※「セルロース系粘性組成物及びその製造方法、並びにその用途」PCT/JP2017/24494

請求項 1~3. 硫酸水処理で得られる含水湿潤顆粒状態のまま、炭酸水素アンモニウムとの混和物とする。

請求項 4. 湿潤顆粒状、多量の含水構造はナノサイズの中空管、セルロースナノチューブ **CeNT®** で成る。

請求項 5. 多価アルコールとの混和。塗装膜厚ごとにポリアルコールの最適サイズを選択できる、

請求項 6. 顔料などの機能性粒子を混合した組成物。セルロース固有の両親媒、界面活性機能を生きる。

ポリアルコールとしてのセルロース

機械的解砕で水酸基が酸化等での変質が避けられないから、工業素材としてはセルロース固有の水酸基の化学的同定、定量化が望まれる。例えば、JIS 規格 0070 記載の化学製品に於ける酸価、水酸基価の測定法が示されており、これらは油脂化学、非水系であって、真逆の水系には採択できないが、水酸基の定量に於けるエステル化反応の利用形態を参考にして、格段の工夫が行われうる。最新の含水物でも解析可能な赤外分光分析、特にラマンスペクトル等でもって、セルロース素材特有の水酸基の解析が進む事を期待する。

石油化学工業製品における人工合成のポリアルコールでは想定しえない、超巨大高分子であるセルロース骨格の強靱な結晶、疎水基と親水基を併せ持つ両親媒性を活用する様々な用途が拓ける。セルロースの水酸基の 1 部を疎水化して石油化学系のプラスチックの補強材への利用する実績があり、今後は母材、基材もセルロース系になると、ポリアルコールの優れた親水性能が高度に発揮されて、昨今開発されたセルロースナノファイバー CNF、(CeNF とも記載) の実用化、大量需要が加速される。

ネット検索ウイキペディア引用、の基礎知識

母材(ぼざい) [複合材料](#)で、間隙を充填する材料。

前駆体：ある化学物質について、その物質が生成する前の段階の物質のことを指す。

ポリアルコール: アルコール性ヒドロキシル基を複数もつアルコール. [エチレングリコール](#), [グリセロール](#)など.

エステル：有機酸または無機酸のオキシ酸とアルコールまたはフェノールのようなヒドロキシル基を含む化合物との縮合反応で得られる化合物である。

ポリエステル：多価カルボン酸（ジカルボン酸）とポリアルコール（ジオール）との重縮合体である。ポリアルコール（アルコール性の官能基 -OH を複数有する化合物）と、多価カルボン酸（カルボン酸官能基 -COOH を複数有する化合物）を反応（脱水縮合）させて作ることを基本とする。中でも最も多く生産されているものは[テレフタル酸](#)と[エチレングリコール](#)から製造される[ポリエチレンテレフタレート](#)（PET）である。

セルロース：分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される炭水化物（多糖類）である。植物細胞の細胞壁および植物繊維の主成分で、天然の植物質の 1/3 を占め、地球上で最も多く存在する炭水化物である。