



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111936697 A

(43) 申请公布日 2020.11.13

(21) 申请号 201980023162.8

(22) 申请日 2019.03.28

(30) 优先权数据

2018-070268 2018.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/013641 2019.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/189595 JA 2019.10.03

(71) 申请人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高山雅人 青木义弘 乙幡隆范

泉谷丈夫 奥村宽之 川真田友纪

外冈辽

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 金世煜 李书慧

(51) Int.Cl.

*D21H 11/20* (2006.01)

*C08B 11/12* (2006.01)

*C08B 15/04* (2006.01)

*D21H 15/02* (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

羧甲基化微原纤化纤维素纤维和其组合物

(57) 摘要

本发明提供加拿大标准游离度为200ml以上、平均纤维直径为500nm以上的CM化微原纤化纤维素纤维。该纤维在添加于纸时使纸力提高。

1. 一种羧甲基化微原纤化纤维素纤维,加拿大标准游离度为200ml以上,平均纤维直径为500nm以上。
2. 根据权利要求1所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维,其中,作为pH8、固体成分浓度1重量%的水分散体所测定的电导率为500mS/m以下。
3. 根据权利要求1或2所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维,其中,具有0.01~0.50的取代度。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维,其中,纤维素I型的结晶度为50%以上。
5. 一种组合物,包含权利要求1~4中任一项所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维和水。
6. 根据权利要求5所述的组合物,其中,进一步含有原料纸浆。
7. 根据权利要求5或6所述的组合物,其中,进一步含有粘接剂。
8. 根据权利要求5~7中任一项所述的组合物,其中,进一步含有白色颜料。
9. 一种干燥固体物,是将权利要求5~8中任一项所述的组合物干燥而成的。
10. 一种权利要求1~4中任一项所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维的制造方法,具备如下工序:
  - (A) 将纸浆进行羧甲基化的工序,以及
  - (B) 将所述纸浆进行湿式粉碎的工序。

## 羧甲基化微原纤化纤维素纤维和其组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及羧甲基化微原纤化纤维素纤维和其组合物。

### 背景技术

[0002] 造纸工序中使用将纸浆、颜料分散于水中的组合物。从制造工序的效率化、提高产品品质的观点考虑,该组合物的保水性很重要。例如,在作为原纸的原料的纸浆浆料中,纸浆浆料的保水性对利用网进行的脱水、纸浆的分散性有很大影响,其结果,给所制造的纸的纸力、透气阻力度、膨松性造成很大影响。另外,粘接剂向原纸的渗透程度随着颜料涂布液的保水性而变化,因此对颜料涂层、原纸的强度、粘接性造成很大影响。近年来,不断积极进行将纤维素作为原料的纤维素纳米纤维的研究,例如专利文献1中公开了包含纤维素纳米纤维的组合物所涉及的技术。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2017-110085号公报

### 发明内容

[0006] 发明人等得到以下设想:如果可以使用与纤维素纳米纤维相比解纤程度低的微原纤化纤维素纤维来提高组合物的保水性,则容易在纸中残留该纤维,因此,能够以低成本来制造增强了纸力的纸,以往没有进行过这样的研究。鉴于上述情况,本发明的课题在于提供一种提高组合物的保水性且添加于纸时表现出纸力提高效果的微原纤化纤维素纤维。

[0007] 发明人等发现具有特定游离度的羧甲基化微原纤化纤维素纤维解决上述课题。因此,上述课题通过以下的本发明而得以解决。

[0008] (1) 一种羧甲基化微原纤化纤维素纤维,加拿大标准游离度为200ml以上,平均纤维直径为500nm以上。

[0009] (2) 根据(1)所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维,其中,作为pH8、固体成分浓度1重量%的水分散体所测定的电导率为500mS/m以下。

[0010] (3) 根据(1)或(2)所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维,其中,具有0.01~0.50的取代度。

[0011] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维,其中,纤维素I型的结晶度为50%以上。

[0012] (5) 一种组合物,包含上述(1)~(4)中任一项所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维和水。

[0013] (6) 根据(5)所述的组合物,其中,进一步含有原料纸浆。

[0014] (7) 根据(5)或(6)所述的组合物,其中,进一步含有粘接剂。

[0015] (8) 根据(5)~(7)中任一项所述的组合物,其中,进一步含有白色颜料。

[0016] (9) 一种干燥固体物,是将上述(5)~(8)中任一项所述的组合物干燥而成的。

[0017] (10) 一种(1)~(4)中任一项所述的羧甲基化微原纤化纤维素纤维的制造方法,具备如下工序:

[0018] (A) 将纸浆进行羧甲基化的工序,以及

[0019] (B) 将上述纸浆进行湿式粉碎的工序。

[0020] 根据本发明,能够提供提高组合物的保水性且添加于纸时表现出纸力增强效果的微原纤化纤维素纤维。

### 具体实施方式

[0021] 本发明提供加拿大标准游离度小于200ml、平均纤维直径为500nm以上的羧甲基化微原纤化纤维素纤维。本发明中“X~Y”包含作为其端值的X和Y。

[0022] 1. 羧甲基化微原纤化纤维素纤维

[0023] (1) 羧甲基化微原纤化纤维素纤维

[0024] 微原纤化纤维素纤维(以下也称为“MFC”)是指将纸浆等纤维素系原料原纤化而得到的具有500nm以上的平均纤维直径(也称为平均纤维宽度)的纤维,羧甲基化微原纤化纤维素纤维(以下也称为“CM化MFC”)是指将羧甲基化纤维素系原料原纤化而得到的MFC。本发明中,平均纤维直径是指长度加权平均纤维直径,该纤维直径可以利用ABB株式会社制Fiber Tester、Valmet公司制Fractionator等图像解析型纤维分析装置进行测定。例如MFC通过利用打浆机、分散机等对纤维素系原料进行较弱的解纤或打浆处理而得到。因此,MFC与利用高压均质机等对纤维素系原料进行较强的解纤处理而得到的纤维素纳米纤维相比纤维直径较大,而且具有抑制纤维本身的微细化(内部原纤化)、同时有效地使纤维表面起毛的(外部原纤化的)形状。

[0025] 本发明的CM化MFC优选为在将纸浆进行化学改性(羧甲基化)后实施机械解纤等处理而得的机械处理羧甲基化纤维素纤维(以下也称为“机械处理CM化MFC”)。即本发明的CM化MFC是将羧甲基化的纤维素系原料进行较弱的解纤或打浆处理而得到的,因此存在于纤维间的牢固的氢键因化学改性而变弱,与仅以机械的方式进行解纤或打浆处理的MFC相比,纤维彼此容易解开,纤维的损伤较少,且具有适度的内部原纤化和外部原纤化后的形状。此外,将本发明的CM化MFC分散于水中而得到的水分散体具有较高的亲水性、保水性、粘度。

[0026] 如上所述,MFC与纤维素系原料的原纤化的程度不同。一般并不容易将原纤化的程度定量化,发明人等发现能够利用MFC的加拿大标准游离度、保水度、透明度将原纤化程度定量化。

[0027] 本发明的CM化MFC导入了作为阴离子性基团的羧甲基,根据羧甲基的形态、即该基团为H型或盐型而使以与水的亲和性为代表的各种物性变化。羧甲基的形态可根据用途而适当地调整,因此特性也不同。只要没有特别说明,本发明的CM化MFC的纤维特性就用对提供碱性水分散体、具体而言提供pH8的1重量%水分散体的CM化MFC进行测定所得的值进行评价。CM化MFC与通常的纸浆不同,由于导入了阴离子性取代基,因此可以优选作为利用为阴离子性的特征的分散剂、凝聚剂等添加剂使用。

[0028] <加拿大标准式游离度>

[0029] 以满足上述条件的方式测定的本发明的CM化MFC的加拿大标准游离度为200ml以上,优选为250ml以上。该游离度的上限没有限定,优选为900ml以下。可以通过在对作为原

料的CM化纸浆进行处理时调整短纤维化、纳米化和微原纤化的程度来调整本发明的CM化MFC的加拿大标准游离度,一般而言,加拿大标准式游离度是纸浆浆料的滤水性(脱水)的指标,如果保水性高,则有力度降低,但本发明人等发现即使例如纸浆的保水性高,如果进行纸浆的短纤维化,则纤维从网脱落,加拿大标准式游离度也变高。即,本发明人等进行深入研究,结果发现通过在CM化纸浆的原纤化的同时进行短纤维化,尽管保水性高,但加拿大标准式游离度也变高。即,加拿大标准式游离度为200ml以上是由于CM化纸浆的短纤维化进一步进展。由于本发明的CM化MFC的原纤化进展,因此,MFC本身的保水度高,能够提高组合物的保水性。由此,例如使用本发明的CM化MFC作为造纸用添加剂时,抄纸工序中的向纸的助留率高,能够有效地增强纸力。

[0030] <保水度>

[0031] 本发明的CM化MFC的保水度为300%以上,更优选为350%以上。如果保水度小于300%,则有可能无法充分得到提高包含本发明的CM化MFC的组合物的保水性这样的本发明的效果。保水度按照JIS P-8228:2018测定。

[0032] <水分散体中的透明度>

[0033] 本发明的CM化MFC制成以水为分散介质的水分散体时具有透明度低的特征。本发明中透明度是指将CM化MFC等作为对象的材料制成固体成分1% (w/v) 的水分散体时的波长660nm的光的透射率。具体的透明度的测定方法如下:

[0034] 制备CM化MFC分散体(固体成分1% (w/v),分散介质:水),使用UV-VIS分光光度计UV-1800(岛津制作所制),使用光程长度10mm的方形比色池,测定660nm光的透射率。

[0035] 本发明中上述透明度优选为40%以下,更优选为30%以下,进一步优选为20%以下,更进一步优选为10%以下。一般纤维素系材料的上述透明度在维持结晶性的状态下进行纳米化时会上升,但本发明的CM化MFC不怎么进行纳米化而维持了纤维的形状,因此上述透明度变低。将上述透明度为40%以下的CM化MFC内添于纸中时,CM化MFC在纸中维持纤维形状,因此不易发生纸厚的降低、纸的密度降低,能够在不降低刚度的情况下使纸力提高。

[0036] <电导率>

[0037] 本发明的CM化MFC的电导率在作为1.0重量%浓度的水分散体在pH8的条件下进行测定时,优选为500mS/m以下,更优选为300mS/m以下,进一步优选为200mS/m以下,更进一步优选为100mS/m以下,最优选为70mS/m。上述电导率的下限优选为5mS/m以上,更优选为10mS/m以上。CM化MFC的该电导率与作为原料的CM化纤维素系材料的电导率相比显示高值。另外,该电导率超过上限值意味着溶存于CM化纤维素系材料的水分散液中的金属盐、无机盐的浓度为一定值以上。该金属盐、无机盐等的浓度低时容易发生纤维彼此的静电排斥,能够有效地进行原纤化。

[0038] 以下,对CM化MFC的制造方法进行说明。

[0039] 1) 纤维素系原料

[0040] 纤维素系原料没有特别限定,例如可举出来自植物、动物(例如海鞘类)、藻类、微生物(例如醋酸菌(醋杆菌属,Acetobacter))、微生物产生物的纤维素系原料。作为来自植物的纤维素系原料,例如可举出木材、竹、麻、黄麻、洋麻、农田废弃物、布、纸浆(针叶树未漂白牛皮纸浆(NUKP)、针叶树漂白牛皮纸浆(NBKP)、阔叶树未漂白牛皮纸浆(LUKP)、阔叶树漂白牛皮纸浆(LBKP)、针叶树未漂白亚硫酸盐纸浆(NUSP)、针叶树漂白亚硫酸盐纸浆(NBSP)、

热磨机械纸浆(TMP)、针叶树溶解纸浆、阔叶树溶解纸浆、再生纸浆、废纸等)。另外,也可以使用将上述的纤维素系原料进行粉碎处理而得的纤维素粉末。本发明中使用的纤维素原料可以为它们中的任一者或组合,优选为来自植物或微生物的纤维素纤维,更优选为来自植物的纤维素纤维,进一步优选为木质系纸浆,最优选为针叶树纸浆。

[0041] 纤维素纤维的平均纤维直径没有特别限制,作为一般的纸浆的针叶树牛皮纸浆的情况为30~60 $\mu\text{m}$ 左右,阔叶树牛皮纸浆的情况为10~30 $\mu\text{m}$ 左右。在其它纸浆的情况下,经过一般的精制的纤维素纤维的平均纤维直径为50 $\mu\text{m}$ 左右。例如使用将木屑等几cm大的碎屑精制而得的原料时,利用精磨机、打浆机等离解机进行机械处理,优选将平均纤维直径调整为50 $\mu\text{m}$ 以下左右,更优选为30 $\mu\text{m}$ 以下左右。

[0042] 2) 羧甲基化

[0043] 羧甲基化是指介由醚键向纤维素系原料导入羧甲基,该基团有时也以盐的形态( $-\text{CH}_2-\text{COOM}$ ,M为金属原子)导入。将羧甲基化也称为醚化。以下,对醚化进行详细说明。

[0044] <纤维素I型的结晶度>

[0045] 关于本发明的CM化MFC中的纤维素的结晶度,结晶I型优选为50%以上,更优选为60%以上。通过将结晶性调整到上述范围,从而在将CM化MFC添加于纸时得到保水性赋予等效果。另外,如果原料CM化纸浆的结晶I型为50%以上,则能够维持纸浆纤维的形状,同时能够有效地通过打浆或解纤处理而进行短纤维化、原纤化,能够有效地制备本发明的CM化MFC。纤维素的结晶性可以利用丝光化剂的浓度和处理时的温度、以及CM化的程度来控制。由于在丝光化和CM化中使用高浓度的碱,因此,纤维素的I型晶体容易转变成II型,但可以通过调整碱(丝光化剂)的使用量等而调整改性的程度来维持期望的结晶性。纤维素I型的结晶度的上限没有特别限定。认为现实中90%左右为上限。

[0046] CM化MFC的纤维素I型的结晶度的测定方法如下:

[0047] 将试样载置于玻璃皿,使用X射线衍射测定装置(LabX XRD-6000,岛津制作所制)进行测定。结晶度的计算通过使用Segal等方法进行,将X射线衍射图的 $2\theta=10^\circ\sim 30^\circ$ 的衍射强度作为基线,由 $2\theta=22.6^\circ$ 的002面的衍射强度和 $2\theta=18.5^\circ$ 的非晶部分的衍射强度根据下式算出。

[0048]  $X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$

[0049]  $X_c = \text{纤维素的I型的结晶度}(\%)$

[0050]  $I_{002c}$ :  $2\theta=22.6^\circ$ , 002面的衍射强度

[0051]  $I_a$ :  $2\theta=18.5^\circ$ , 非晶体部分的衍射强度。

[0052] CM化纤维素一般可以通过在用碱对纤维素进行处理(丝光化)后,使得到的丝光化纤维素(也称为碱纤维素)与羧甲基化剂(也称为醚化剂)反应而制造。得到的CM化纤维素中吡喃糖环的2,4,6位的羟基中的任一个被羧甲基化。一般而言,将CM化纤维素进行干式粉碎而得的羧甲基纤维素(CMC)具有水溶胀性、高安全性等特点,可作为化妆品、食品等的添加剂使用。因此,以CM化纤维素为原料的本发明的CM化MFC与CMC同样,也可以优选作为食品、化妆品等的添加剂使用。

[0053] 通过CM化得到的CM化纤维素或MFC中的每个无水葡萄糖单元的羧甲基取代度优选为0.01以上,更优选为0.05以上,进一步优选为0.10以上。该取代度的上限优选为0.60以下,更优选为0.50以下,进一步优选为0.4以下。因此,羧甲基取代度优选为0.01~0.50,更

优选为0.05~0.40,进一步优选为0.10~0.30。一般而言,CM化纤维素的羧甲基取代度越高,纤维素I型结晶度越低,对水的亲和性越高,具有在水中溶胀的性质。然而,发明人等发现通过使用在不破坏结晶性的情况下进行了羧甲基化反应的CM化纸浆作为原料,并进一步对含水率高的状态的CM化纸浆进行打浆或解纤处理,从而得到在保留纤维形状的同时进行了原纤化的CM化MFC。

[0054] CM化方法没有特别限定,例如,可举出如上所述将作为起始原料的纤维素原料进行丝光化,其后进行醚化的方法。该反应通常使用溶剂。作为溶剂,例如可举出水、醇(例如低级醇)和它们的混合溶剂。作为低级醇,例如可举出甲醇、乙醇、N-丙醇、异丙醇、N-丁醇、异丁醇、叔丁醇。对于混合溶剂中的低级醇的混合比例,通常其下限为60重量%以上,其上限为95重量%以下,优选为60~95重量%。溶剂的量相对于纤维素原料通常为3重量倍。该量的上限没有特别限定,但为20重量倍。因此,溶剂的量优选为3~20重量倍。

[0055] 丝光化通常是将起始原料与丝光化剂混合而进行的。作为丝光化剂,例如可举出氢氧化钠、氢氧化钾等氢氧化碱金属。丝光化剂的使用量相对于起始原料的无水葡萄糖残基,优选为0.5倍摩尔以上,更优选为1.0摩尔以上,进一步优选为1.5倍摩尔以上。该量的上限通常为20倍摩尔以下,优选为10倍摩尔以下,更优选为5倍摩尔以下,因此,丝光化剂的使用量优选为0.5~20倍摩尔,更优选为1.0~10倍摩尔,进一步优选为1.5~5倍摩尔。

[0056] 丝光化的反应温度通常为0℃以上,优选为10℃以上,上限通常为70℃以下,优选为60℃以下。因此,反应温度通常为0~70℃,优选为10~60℃。反应时间通常为15分钟以上,优选为30分钟以上。该时间的上限通常为8小时以下,优选为7小时以下。因此,反应时间通常为15分钟~8小时,优选为30分钟~7小时。

[0057] 醚化反应通常是在丝光化后向反应体系追加CM化剂而进行的。作为CM化剂,例如可举出一氯乙酸钠。CM化剂的添加量相对于纤维素原料的葡萄糖残基,通常优选为0.05倍摩尔以上,更优选为0.5倍摩尔以上,进一步优选为0.8倍摩尔以上。该量的上限通常为10.0倍摩尔以下,优选为5摩尔以下,更优选为3倍摩尔以下,因此,该量优选为0.05~10.0倍摩尔,更优选为0.5~5倍摩尔,进一步优选为0.8~3倍摩尔。反应温度通常为30℃以上,优选为40℃以上,上限通常为90℃以下,优选为80℃以下。因此反应温度通常为30~90℃,优选为40~80℃。反应时间通常为30分钟以上,优选为1小时以上,其上限通常为10小时以下,优选为4小时以下。因此反应时间通常为30分钟~10小时,优选为1小时~4小时。CM化反应期间可以根据需要搅拌反应液。

[0058] CM化纤维素的每个葡萄糖单元的羧甲基取代度的测定例如通过以下的方法进行。即,1)精确称量CM化纤维素(绝干)约2.0g,放入到300mL容量的具塞三角烧瓶中。2)加入在硝酸甲醇1000mL中加入特级浓硝酸100mL而得的液体100mL,振荡3小时,使羧甲基纤维素盐(CM化纤维素)成为氢型CM化纤维素。3)精确称量氢型CM化纤维素(绝干)1.5~2.0g,放入到300mL容量的具塞三角烧瓶中。4)用80%甲醇15mL将氢型CM化纤维素润湿,加入0.1N的NaOH 100mL,在室温下振荡3小时。

[0059] 5)作为指示剂,使用酚酞,用0.1N的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对过量的NaOH进行反滴定。6)利用下式算出羧甲基取代度(DS):

[0060] 
$$A = [(100 \times F' - (0.1N \text{的} H_2SO_4) (mL) \times F) \times 0.1] / (\text{氢型CM化纤维素的绝干质量 (g)})$$

[0061]  $DS=0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$

[0062] A: 中和1g氢型CM化纤维素所需的1N的NaOH量 (mL)

[0063] F: 0.1N的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的因子

[0064] F': 0.1N的NaOH的因子

[0065] 3) 机械处理

[0066] 本工序中,对CM化纸浆进行机械式的解纤、打浆、离解,使平均纤维直径为500nm以上。将机械式的解纤、打浆或离解称为“机械处理”,将CM化纸浆的水分散体的解纤或打浆也称为湿式粉碎。机械处理可以进行1次,也可以将相同的处理或不同的处理组合进行多次。进行多次的情况下的各处理的时期可以为任意的,所使用的装置可以相同也可以不同。本工序例如可以如下实施。

[0067] 通过脱水等将上述水分散体高浓度化(20重量%以上)后进行解纤或打浆处理;

[0068] 使上述水分散体为低浓度(小于20重量%,优选为10重量%以下)后进行打浆或离解等机械处理;

[0069] 将CM化纸浆干燥后进行机械式的解纤、离解或打浆处理;

[0070] 预先将CM化纸浆进行干式粉碎而短纤维化后进行机械式的解纤、离解或打浆处理。

[0071] 本发明中,为了适当地进行原纤化和短纤维化,优选进行2次机械处理。具体而言,优选通过将CM化纸浆在干燥后进行粉碎而进行短纤维化,接下来将粉碎的CM化纸浆的低浓度水分散体用精磨机或高速离解机进行处理而进行原纤化。干燥优选以CM化纸浆的水分成为15重量%以下的方式实施,更优选以成为10重量%以下的方式实施。

[0072] 机械处理中使用的装置没有特别限定,例如可举出高速旋转式、胶磨式、高压式、辊磨式、超声波式等类型的装置,可以使用高压或超高压均质机、精磨机、打浆机、PFI磨浆机、捏合机、分散机、高速离解机等以旋转轴为中心使金属或刀具与纸浆纤维作用的装置,或者基于纸浆纤维彼此的摩擦的装置。

[0073] 对CM化纸浆的水分散体实施解纤或打浆时,水分散体中的CM化纸浆的固体成分浓度的下限通常优选为0.1重量%以上,更优选为0.2重量%以上,进一步优选为0.3重量%以上。由此,相对于CM化纸浆的量的液量为适量且有效的。该浓度的上限通常优选为50重量%以下。

[0074] 通过本工序得到CM化MFC。CM化MFC的平均纤维直径以长度加权平均纤维直径计为500nm以上,优选为1μm以上,更优选为10μm以上。平均纤维直径的上限优选为60μm以下,更优选为40μm以下。平均纤维长度以长度加权平均纤维长度计优选为50μm以上,更优选为100μm以上,进一步优选为200μm以上。平均纤维长度的上限优选为3000μm以下,优选为1000μm以下,进一步优选为500μm以下,最优选为400μm以下。如果将预先CM化的纸浆作为原料,则在机械解纤或打浆时,容易进行原纤化。对于一般的纸浆而言,打浆越进展,加拿大标准游离度越降低,但本发明中通过调整供于打浆的原料的浓度、装置,极端地进行纤维的短纤维化,由此能够得到具有保水性且加拿大标准式游离度高的CM化MFC。

[0075] 长度加权平均纤维直径和长度加权平均纤维长度可以利用图像解析型纤维分析装置进行测定,例如,使用ABB株式会社制Fiber Tester、Valmet株式会社制Fractionator而求出。CM化MFC的平均长径比优选为5以上,更优选为10以上。上限没有特别限定,优选为

1000以下,更优选为100以下,进一步优选为80以下,最优选为50以下。平均长径比可以由下述式算出。

[0076] 平均长径比=平均纤维长度/平均纤维直径

[0077] 本工序中得到的CM化MFC的每个葡萄糖单元的取代度优选与各自作为原料的CM化纸浆的取代度相同。

[0078] 2.组合物

[0079] 本发明的组合物包含CM化MFC和水。本发明的组合物只要是如上所述包含CM化MFC和水且要求保水性的用途,就可以广泛使用。本发明的组合物例如可以用于增稠剂、凝胶剂、形状保持剂、乳化稳定剂、分散稳定剂等。具体而言,可以用于造纸用原料(添加剂、原料纸浆)、食品、化妆品、医药品、农药、清洁用品、喷雾剂、涂料等,优选为造纸中的抄纸工序所使用的纸料(纸浆浆料)或涂布工序所使用的颜料涂布液或透明涂布液,因此以下将它们作为例子进行说明。

[0080] (1)纸浆浆料

[0081] 纸浆浆料除CM化MFC和水以外还含有原料纸浆。原料纸浆是构成纸的主成分的纸浆。本发明中使用的原纸的纸浆原料没有特别限定,可以使用磨木浆(GP)、热磨机械纸浆(TMP)、化学热磨机械纸浆(CTMP)等机械纸浆、脱墨废纸纸浆(DIP)、未脱墨废纸纸浆等废纸纸浆、针叶树牛皮纸浆(NKP)、针叶树牛皮纸浆(LKP)等化学纸浆等。作为废纸纸浆,可以使用来自高档纸、中档纸、低档纸、报纸、传单、杂志、瓦楞纸、印刷废纸等分选废纸、这些混合的非分选废纸的纸浆。

[0082] CM化MFC的含量相对于原料纸浆优选为 $1 \times 10^{-4} \sim 20$ 重量%,更优选为 $1 \times 10^{-3} \sim 5$ 重量%。如果该含量超过上限值,则保水性过高,因此有可能抄纸时的脱水恶化,如果小于下限值,则添加量过少,因此有可能得不到保水性的提高、添加于纸时的纸力提高效果。

[0083] 纸浆浆料可以含有公知的填料。作为填料,可举出重质碳酸钙、轻质碳酸钙、粘土、二氧化硅、轻质碳酸钙-二氧化硅复合物、高岭土、煅烧高岭土、分层高岭土、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钡、氢氧化铝、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锌、氧化锌、氧化钛、硅酸钠的通过矿酸的中和而制造的非晶二氧化硅等无机填料、脲醛树脂、三聚氰胺系树脂、聚苯乙烯树脂、酚醛树脂等有机填料。这些可以单独使用,也可以并用。其中,优选中性抄纸、碱性抄纸中的代表性填料且可得到高不透明度的碳酸钙、轻质碳酸钙。填料的含有率相对于原料纸浆,优选为5~20重量%。本发明中即使纸中灰分高也可抑制纸力的降低,因此该填料的含有率更优选为10重量%以上。

[0084] 本发明的CM化MFC能够在纸浆浆料中作为纸力提高剂、助留剂发挥作用。纸浆浆料中除本发明的MFC以外,还可以根据需要添加膨松剂、干燥纸力增强剂、湿润纸力增强剂、助滤剂、染料、阳离子系、非离子系、阴离子系等各种施胶剂等作为内添化学试剂。

[0085] 本发明的纸浆浆料可用任意方法制备,优选在将原料纸浆进行精磨机处理或混合处理的工序中添加CM化MFC。混合工序中添加CM化MFC时,可以预先将填料、助留剂等其它助剂与CM化MFC混合后的混合物添加于原料纸浆浆料。

[0086] 纸浆浆料的固体成分浓度可根据抄纸条件等而适当地调整,优选为0.1~1.0重量%。该纸浆浆料供于公知的抄纸方法来制造纸。抄纸例如可以使用长网抄纸机、缝隙成形器型抄纸机、混合式成形机型抄纸机、顶网成形器型抄纸机、圆网抄纸机等进行,但不限定

于这些。

#### [0087] (2) 透明涂布液

[0088] 透明涂布液是指将淀粉、氧化淀粉、加工淀粉、糊精等各种淀粉类、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等通常用作表面处理剂的水溶性高分子作为主成分的涂布液,除水溶性高分子以外,还可以含有耐水化剂、外添施胶剂、表面纸力剂、染料颜料、荧光着色剂、保水剂等各种添加剂。上述水溶性高分子也是粘接剂。

[0089] 透明涂布液中的CM化MFC的含量没有特别限定,固体成分的总量可以为CM化MFC,从涂布适性等观点考虑,优选与上述水溶性高分子混合使用,水溶性高分子与CM化MFC的混合比例优选为水溶性高分子:CM化MFC=1:10000~10000:1,更优选为1:1~500:1左右。

[0090] 可以通过使用透明涂布液,利用公知方法涂布于原纸的单面或双面来设置透明涂层。本发明中的透明涂布是指例如使用施胶压榨涂布机、门辊式涂布机、预计量施胶压榨涂布机、幕涂机、喷涂机等涂覆机(涂布机)对原纸进行涂布、含浸。透明涂层的涂布量以每单面的固体成分计优选为 $0.1\sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为 $0.2\sim 0.8\text{g}/\text{m}^2$ 。

#### [0091] (3) 颜料涂布液

[0092] 颜料涂布液是指含有白色颜料作为主成分的组合物。作为白色颜料,可举出碳酸钙、高岭土、粘土、煅烧高岭土、无定形二氧化硅、氧化锌、氧化铝、缎光白、硅酸铝、硅酸镁、碳酸镁、氧化钛、塑料染料等通常使用的颜料。

[0093] CM化MFC的含量相对于白色颜料100重量份优选为 $1\times 10^{-3}\sim 1$ 重量份。如果该含量在该范围,则能够在不使涂布液的粘度大幅增大的情况下得到颜料涂布液。

[0094] 颜料涂布液含有粘接剂。作为该粘接剂,可举出氧化淀粉、阳性淀粉、尿素磷酸酯化淀粉、羟乙基醚化淀粉等醚化淀粉、糊精等各种淀粉类、酪蛋白、大豆蛋白、合成蛋白等蛋白质类、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、甲基纤维素等纤维素衍生物、苯乙烯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物的共轭二烯系聚合物胶乳、丙烯酸系聚合物胶乳、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等乙烯基系聚合物胶乳等。这些可以单独使用或者并用2种以上使用,优选并用淀粉系粘接剂和苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0095] 颜料涂布液可以含有一般的造纸领域中使用的分散剂、增稠剂、消泡剂、着色剂、抗静电剂、防腐剂等各种助剂。

[0096] 可以通过使用颜料涂布液,利用公知的方法涂布于原纸的单面或双面来设置颜料涂层。从涂布适性的观点考虑,涂布液中的固体成分浓度优选为30~70重量%左右。颜料涂层可以为1层,也可以为2层,还可以为3层以上。存在多个颜料涂层时,只要用含有CM化MFC的颜料涂布液形成任意1层即可。颜料涂层的涂布量可根据用途而适当地调整,为印刷用涂布纸时,以每单面的总量计为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上,优选为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上。上限优选为 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下,优选为 $25\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

#### [0097] (4) 干燥固体物

[0098] 本发明的组合物可以通过干燥而制成干燥固体物。特别是使含有原料纸浆、水溶性高分子、白色颜料和本发明的CM化MFC的水分散体干燥后的干燥固体物(原纸、透明涂层、颜料涂层)具有强度和柔软性。其理由尚不明确,但推测如下。本发明的CM化MFC的水分散体与解纤进行到单纳米级的CNF相比,由于进行了缓慢的解纤处理,因此虽然在纤维表面的原纤化进展,但以维持纤维的形狀的状态分散于水中。因此,使其干燥而得到的固体物含有纤

维的网络,通过由原纤化后的纤维形成的氢键合位点进一步增强了该网络,因此成为兼具强度和柔软性的干燥固体物。可以通过在该干燥固体物中添加水而作为组合物使用。

[0099] 3. 含有CM化MFC的纸

[0100] 由含有本发明的CM化MFC的纸浆浆料制造的纸具有高的纸力和透气阻力度。另外,具备由含有CMMFC的颜料涂布液或透明涂布液形成的颜料涂布层或透明涂布层的纸由于粘接剂向原纸的渗透程度得到抑制,因此具有高的涂布层强度、透气阻力度。此外,由含有本发明的CM化MFC的纸浆浆料制造的纸具有蓬松这样的特征。

[0101] 含有本发明的CM化MFC的纸的单位面积重量优选为 $10\sim 400\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为 $15\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 。含有本发明的CM化MFC的纸的原纸可以为单层也可以为多层。由含有CM化MFC的纸浆浆料制造的纸在原纸层含有CM化MFC,在原纸层为多层的情况下,只要至少任一层含有该CM化MFC即可。另外,该纸的灰分根据颜料涂层的有无而不同,在不设置颜料涂层的纸(原纸或透明涂布纸)的情况下,优选为 $0\sim 30\%$ ,在设置颜料涂层的纸的情况下,优选为 $10\sim 50\%$ 。

[0102] 含有CM化MFC的纸根据需要可以具备透明涂布层。另外,可以对含有CM化MFC的纸实施公知的表面处理等。

[0103] 实施例

[0104] 以下,举出实施例对本发明进行说明。物性评价如下进行。

[0105] 平均纤维长度、平均纤维直径:在试样中加入离子交换水而调整为0.2重量%浆料,使用Valmet公司制Fractionator进行测定。

[0106] 加拿大标准游离度(c.s.f.):按照JIS P 8121-2:2012。

[0107] 电导率:准备试样(CM化MFC等)的浓度为1.0重量%的水分散体,在pH8的条件下,使用堀场制便携式电导率仪进行测定。

[0108] 单位面积重量:按照JIS P 8223:2006。

[0109] 松厚度和松密度:参考JIS P 8223:2006进行测定。

[0110] 比破裂强度:按照JIS P 8131:2009进行测定。

[0111] 比拉伸强度:参考JIS P 8223:2006进行测定。

[0112] 拉伸断裂伸长率和比拉伸能量吸收量:参考JIS P 8223:2006和JIS P8113:1998进行测定。

[0113] 短跨距比压缩强度:参考JIS P 8156:2012。

[0114] 透气阻力度:按照JIS P 8117:2009,利用王研式透气度·平滑度试验机测定。

[0115] [实施例A1]CM化MFC的制备

[0116] 在能够混合纸浆的搅拌机中加入干燥重量为200g的纸浆(NBKP(针叶树漂白牛皮纸浆),日本制纸株式会社制)、干燥重量为111g的氢氧化钠,以纸浆固体成分成为20重量%的方式加入水。其后,将该混合物在 $30^\circ\text{C}$ 搅拌30分钟后,添加一氯乙酸钠216g(有效成分换算)。将该混合物搅拌30分钟后,升温至 $70^\circ\text{C}$ 进一步搅拌1小时。其后,取出反应物中和后,进行清洗,得到每个葡萄糖单元的羧甲基取代度为0.25的比较制造例1的CM化纸浆。

[0117] 将得到的CM化纸浆分散于水中而制成4重量%的分散液,用单盘精磨机(产品名:14英寸Lab Refiner(相川铁工株式会社制))化学处理,得到实施例A1的CM化MFC。将物性示于表1。

[0118] [实施例A2]

[0119] 将比较制造例1的CM化纸浆进行干燥、粉碎而得到CM化CMC。将得到的CM化CMC再分散于水中而制成4重量%的分散液,用上述精磨机进行处理,得到实施例A2的CM化MFC。

[0120] [实施例A3]

[0121] 将上述精磨机变更为高速离解机(产品名:Top Finer(相川铁工株式会社制)),除此之外,与实施例A2同样地得到实施例A3的CM化MFC。

[0122] [比较例A3]

[0123] 使用未羧基化的纸浆(NBKP,日本制纸株式会社制),除此之外,与实施例A1同样地得到用上述精磨机处理了的NBKP纸浆。将该纸浆和作为原料的NBKP的物性示于表1。表1中,将作为原料的NBKP记为比较例A2。

[0124] [实施例B1]

[0125] 将96重量%的瓦楞纸废纸(日本制纸株式会社制)、4重量%的实施例A1中制备的CM化MFC(c.s.f.483ml)混合而制成固体成分浓度0.8重量%的混合纸浆。相对于该混合纸浆的合计量,添加1.0重量%的硫酸铝、0.15重量%的聚丙烯酰胺、0.2重量%的施胶剂而制备纸料。使用得到的纸浆浆料以单位面积重量100g/m<sup>2</sup>为目标制造手抄片并进行评价。手抄片参考JIS P 8222来制造。

[0126] [实施例B2、B3]

[0127] 分别使用实施例A2和A3中制备的CM化MFC,除此之外,与实施例B1同样地制造手抄片,并进行评价。

[0128] [比较例B1、B2]

[0129] 未使用CM化MFC,除此之外,与实施例B1同样地制造手抄片,并进行评价。比较例B1使用与实施例B1相同批次的瓦楞纸废纸,比较例B2使用与比较例B3相同批次的瓦楞纸废纸。

[0130] [比较例B3]

[0131] 使用比较例A3中制备的NBKP代替CM化MFC,除此之外,与实施例B1同样地制造手抄片,并进行评价。将它们的物性示于表2。

[0132] [表1]

[0133]

		比较制造例1	实施例A1	实施例A2	实施例A3	比较例A2	比较例A3
类别		CM化纸浆	CM化MFC			NBKP	处理NBKP
原料		NBKP	CM化纸浆(Na型)	CMC(Na型) (CM化纸浆的干式粉碎品)			NBKP
平均纤维长度	mm	0.77	0.36	0.29	0.34	1.72	1.76
平均纤维宽度	μm	15.2	13.8	14.3	15.4	16.6	16.8
CSF	ml	52	483	850以上	285	620	420
电导率	mS/m	28	53	45	42	5	12

[0134] [表2]

[0135]

使用主原料	类别		比较例B1	实施例B1	实施例B2	实施例B3	比较例B2	比较例B3
	配合率	%						
MFC			—	—	—	—	—	—
	配合率	%	0	4	4	4	0	4
松厚度		mm	0.161	0.151	0.155	0.154	0.163	0.159
松密度		g/cm <sup>3</sup>	0.63	0.67	0.65	0.66	0.62	0.64
比破裂强度		kPa·m <sup>2</sup> /g	3.27	3.59	3.66	3.78	3.11	3.26
比拉伸强度		N·m/g	39.6	48.1	48.8	49.1	39.6	41.6
拉伸断裂伸长率		%	2.2	2.5	2.5	2.5	2.1	2.3
比拉伸能量吸收量		J/kg	629	866	885	897	577	693
短跨距比压缩强度		kN·m/kg	23.9	27.3	27.0	26.6	23.7	24.2
(王研式) 透气阻力度		秒	25	80	68	56	25	29

[0136] 表明本发明的纸具有优异的纸力和透气阻力度。