



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110959016 A

(43)申请公布日 2020.04.03

(21)申请号 201880048437.9

(22)申请日 2018.05.30

(30)优先权数据

2017-142795 2017.07.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/020737 2018.05.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/021619 JA 2019.01.31

(71)申请人 大王制纸株式会社

地址 日本爱媛县

(72)发明人 松末一紘

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 张志楠 褚瑶杨

(51)Int.Cl.

*G08B 5/00*(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

纤维素微细纤维含有物及其制造方法以及纤维素微细纤维分散液

(57)摘要

本发明提供在水中的分散性优异且容易制造的纤维素微细纤维含有物及其制造方法以及纤维素微细纤维分散液的制造方法。纤维素微细纤维含有物含有被导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯的纤维素微细纤维,相对于纤维素微细纤维1g,由无机物形成的阳离子的比例为0.14mmol以上。另外,在该物质的制造中,向纤维素纤维中导入亚磷酸的酯后进行开纤而得到含有纤维素微细纤维的分散液,在该过程中对于纤维素纤维添加碱金属离子含有物;将上述分散液浓缩。在制造纤维素微细纤维分散液时,将纤维素微细纤维含有物与水混合。

1. 一种纤维素微细纤维含有物,其特征在于,

该纤维素微细纤维含有物含有纤维素微细纤维,在该纤维素微细纤维中导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯,

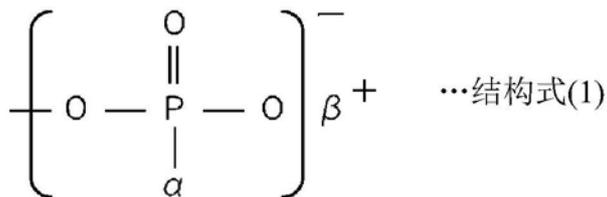
相对于上述纤维素微细纤维1g,上述由无机物形成的阳离子的比例为0.14mmol以上。

2. 如权利要求1所述的纤维素微细纤维含有物,其中,

上述纤维素微细纤维的纤维宽为1~1000nm,

通过使纤维素纤维的羟基的一部分被下述结构式(1)所表示的官能团取代而导入有上述包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯,

[化1]



结构式(1)中, $\alpha$ 为不存在、R以及NHR中的任一者,R为氢原子、饱和-直链状烷基、饱和-支链状烷基、饱和-环状烷基、不饱和-直链状烷基、不饱和-支链状烷基、芳香族基团以及它们的衍生基团中的任一者, $\beta$ 为由无机物形成的阳离子。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的纤维素微细纤维含有物,其中,上述由无机物形成的阳离子为碱金属离子或碱土金属离子。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的纤维素微细纤维含有物,其中,该纤维素微细纤维含有物的水分含量小于90质量%。

5. 一种纤维素微细纤维含有物的制造方法,其特征在于,

向纤维素纤维中导入亚磷酸的酯后进行开纤而得到含有纤维素微细纤维的分散液,在该过程中对上述纤维素纤维添加碱金属离子含有物,

将上述分散液浓缩,得到纤维素微细纤维含有物。

6. 如权利要求5所述的纤维素微细纤维含有物的制造方法,其中,上述碱金属离子含有物为亚磷酸氢钠。

7. 一种纤维素微细纤维分散液的制造方法,其特征在于,将权利要求1~4中任一项所述的纤维素微细纤维含有物与水混合。

## 纤维素微细纤维含有物及其制造方法以及纤维素微细纤维分散液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纤维素微细纤维含有物及其制造方法以及纤维素微细纤维分散液的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,以将物质微细化至纳米水平而使物质具有与现有性状不同的新物性为目的的纳米技术受到关注。其中,由纸浆制造出的纤维素微细纤维的强度、弹性、热稳定性等优异,而且有助于环境保护,因此对其期望很高、用途也广泛。举出几例,例如,存在下述用途:过滤材料、过滤助剂、离子交换体的基材、色谱分析仪器的填充材料、树脂或橡胶的混配用填充剂等工业上的用途;口红、粉末化妆料、乳化化妆料等化妆品的混配剂用途;等等。另外,纤维素微细纤维还具有水系分散性优异的特性。基于该特性,还期待其在例如食品、化妆品、涂料等的粘度保持剂、食品原料面坯(生地)的增强剂、水分保持剂、食品稳定化剂、低卡路里添加物、乳化稳定化助剂等用途中的应用。

[0003] 像这样期待在多种用途中的应用的纤维素微细纤维通常通过将水分散状态的纸浆等进行微细化而得到。因此,所得到的纤维素微细纤维为水分散状态(分散液)。但是,在纤维素微细纤维为分散液的状态时,需要大量的运送能量。因此,考虑到产业化,需要将纤维素微细纤维的分散液干燥。但是,一旦将纤维素微细纤维干燥,纤维素微细纤维彼此就通过氢键牢固地凝聚。因此具有即使将干燥的纤维素微细纤维再次分散在水中也不能充分分散至干燥前的状态这种的问题。于是,需要一种技术,用于提高纤维素微细纤维在水等分散介质中的分散性(再分散性)。

[0004] 关于这一点,例如专利文献1中提出了“一种纤维素纳米纤维分散液的制造方法,其包括下述工序:将纤维素纳米纤维与再分散促进剂混合来得到凝胶状体的工序;以及将上述凝胶状体、有机性的液体化合物以及分散剂混合而使上述纤维素纳米纤维再分散的工序”。但是,该方案中,纤维素微细纤维并未被干燥至干燥状态,而只不过将其制成凝胶状体。而且,该方案中设定有机性的液体化合物作为分散介质。

[0005] 另外,专利文献2中提出了“一种细菌纤维素的干燥方法,其特征在于,向含有细菌纤维素的水性悬浮液中添加细菌纤维素和水以外的第3成分,之后进行脱水干燥”。但是,细菌纤维素是由微生物生产的纤维素,其与将纸浆开纤而得到的纤维素微细纤维的物性等不同。因此,即使将该方案转用至纤维素微细纤维的干燥,也未必会产生同样的效果。

[0006] 此外,专利文献3中提出了“一种微细纤维状纤维素再分散浆料的制造方法,其包括下述工序:第1工序,向微细纤维状纤维素浆料中加入包含选自碱溶性金属和多价金属离子中的至少一种的化合物,得到微细纤维状纤维素浓缩物;以及第2工序,向上述的微细纤维状纤维素浓缩物中添加选自氢氧化四烷基鎓和烷基胺中的至少一种”。但是,根据该方案,获得纤维素微细纤维的浓缩物的工序复杂。而且,由于为了进行再分散而使用醇溶液,因此使用再分散后的分散液时的处理性差。

- [0007] 现有技术文献  
[0008] 专利文献  
[0009] 专利文献1:日本特开2014-118521号公报  
[0010] 专利文献2:日本特开平9-165402号公报  
[0011] 专利文献3:日本特开2017-52943号公报

## 发明内容

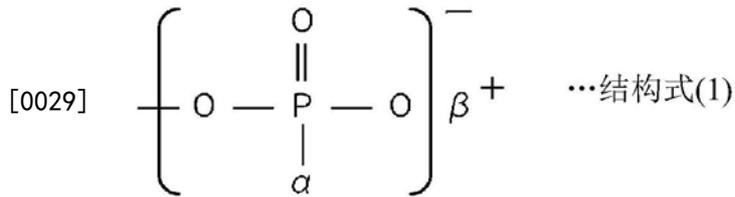
- [0012] 发明所要解决的技术问题  
[0013] 本发明所要解决的主要技术问题在于提供在水中的分散性优异且容易制造的纤维素微细纤维含有物及其制造方法以及纤维素微细纤维分散液的制造方法。  
[0014] 用于解决技术问题的手段  
[0015] 用于解决上述技术问题的手段涉及一种纤维素微细纤维含有物,其特征在于,  
[0016] 该纤维素微细纤维含有物含有纤维素微细纤维,在该纤维素微细纤维中导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯,  
[0017] 相对于上述纤维素微细纤维1g,上述由无机物形成的阳离子的比例为0.14mmol以上。  
[0018] 另外涉及一种纤维素微细纤维含有物的制造方法,其特征在于,  
[0019] 向纤维素纤维中导入亚磷酸的酯后进行开纤而得到含有纤维素微细纤维的分散液,在该过程中对上述纤维素纤维添加碱金属离子含有物,  
[0020] 将上述分散液浓缩,得到纤维素微细纤维含有物。  
[0021] 进一步涉及一种纤维素微细纤维分散液的制造方法,其特征在于,将上述记载的纤维素微细纤维含有物与水混合。  
[0022] 发明效果  
[0023] 本发明提供在水中的分散性优异且容易制造的纤维素微细纤维含有物及其制造方法、以及纤维素微细纤维分散液的制造方法。

## 具体实施方式

- [0024] 接着对本发明的具体实施方式进行说明。需要说明的是,本实施方式为本发明的一例。  
[0025] 本方式的纤维素微细纤维含有物含有:被导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯的纤维素微细纤维。另外,在制造该纤维素微细纤维含有物的过程中,向纤维素纤维中导入亚磷酸的酯后进行开纤而得到含有纤维素微细纤维的分散液,在该过程中对上述纤维素纤维添加碱金属离子含有物;将上述分散液浓缩。下面依次进行说明。需要说明的是,碱金属离子含有物的添加是亚磷酸酯的导入工序、或者在该工序之前进行的工序。其中,碱金属离子含有物的添加也可以在例如开纤工序、浓缩工序、凝聚工序等中进行。  
[0026] (纤维素微细纤维)  
[0027] 本方式的导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯的纤维素微细纤维(以下也简称为“纤维素微细纤维”)中,纤维素纤维的羟基(-OH基)的一部分被下述结构式(1)所表示的官能团取代而导入(修饰、改性)有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯(进

行了酯化)。优选纤维素纤维的羟基的一部分被氨基甲酸酯基取代从而还导入有氨基甲酸酯(氨基甲酸的酯)。

[0028] [化1]



[0030] 结构式(1)中, $\alpha$ 为不存在、R以及NHR中的任一者。R为氢原子、饱和-直链状烷基、饱和-支链状烷基、饱和-环状烷基、不饱和-直链状烷基、不饱和-支链状烷基、芳香族基团以及它们的衍生基团中的任一者。 $\beta$ 为由无机物形成的阳离子。

[0031] 亚磷酸的酯是在磷原子上键接有羟基(-OH)和酮氧基(=O)、且该羟基提供酸性质子的化合物。因此,亚磷酸的酯是磷的含氧酸中的一种。因而亚磷酸的酯与具有磷酸基的化合物同样地具有高负电荷。因此,在导入亚磷酸的酯时,纤维素分子间的排斥增强,纤维素纤维的开纤变得容易。另外,在导入亚磷酸的酯时,分散液的透明度、粘度提高。特别是在导入亚磷酸的酯的同时还导入氨基甲酸酯时,透明度、粘度进一步提高。关于这一点,氨基甲酸酯具有氨基。因此,在导入氨基甲酸酯时,也会使其带有正电荷。因此认为,在还导入氨基甲酸酯时,基于亚磷酸的酯和氨基甲酸酯的电荷的相互作用提高,粘度提高。需要说明的是,关于氨基甲酸酯的导入,与同时导入具有磷酸基的化合物的情况相比,在导入亚磷酸的酯的情况下,氨基甲酸酯更容易导入。

[0032] 此外,与导入具有磷酸基的化合物的情况不同,在导入亚磷酸的酯时可防止所得到的纤维素微细纤维的黄变。关于这一点,该防止黄变的效果不是通过通常导入磷的含氧酸而得到的效果,而是仅在导入亚磷酸的酯时所得到的效果。因此,从防止黄变的方面出发,磷的含氧酸这一概念没有意义。亚磷酸的酯存在防止黄变效果这一点是本发明人独自发现的。

[0033] 需要说明的是,本发明人认为,在导入具有磷酸基的化合物的情况下容易发生黄变的原因应该是美拉德反应或还原反应使纤维素容易产生双键。与亚磷酸的酯相比,具有磷酸基的化合物中的氢的数目更多,因此pH更低。并且,在pH低时,容易发生胺与糖的反应、或者纤维素容易发生还原。因此,如果要导入具有磷酸基的化合物,则在加热时纤维素容易分解而生成糖,或者纤维素容易发生还原。结果可认为,在导入具有磷酸基的化合物时,更容易发生黄变。

[0034] 关于亚磷酸的酯的导入量,相对于纤维素微细纤维1g,优选为0.06~3.39mmol、更优选为0.61~1.75mmol、特别优选为0.95~1.42mmol。导入量小于0.06mmol时,纤维素纤维的开纤可能变得不容易。另外,纤维素微细纤维的水分散液可能变得不稳定。另一方面,导入量大于3.39mmol时,纤维素纤维可能会溶解在水中。

[0035] 亚磷酸的酯的导入量是基于元素分析进行评价的值。该元素分析使用堀场制作所制X-Max 50 001。

[0036] 结构式(1)所表示的官能团的取代度(DS)优选为0.01~0.55、更优选为0.10~0.28、特别优选为0.15~0.23。取代度小于0.01时,纤维素纤维的开纤可能变得不容易。另

一方面,取代度大于0.55时,纤维素纤维可能会发生黄变。

[0037] 氨基甲酸酯基的取代度优选为0.01~0.50、更优选为0.05~0.45、特别优选为0.10~0.40。取代度小于0.01时,透明度、粘度可能不会充分提高。另一方面,取代度大于0.50时,纤维素纤维可能会发生黄变。

[0038] 取代度是指官能团(结构式(1)所表示的官能团或氨基甲酸酯基)相对于纤维素中的一个葡萄糖单元的平均取代数。取代度例如可利用反应温度、反应时间进行控制。在提高反应温度或延长反应时间时,取代度增加。其中,若取代过度增加,则纤维素的聚合度显著降低。

[0039] 相对于纤维素微细纤维1g,由无机物形成的阳离子的比例(含量)优选为0.14mmol以上、更优选为0.69mmol以上。由无机物形成的阳离子的比例小于0.14mmol时,在水中的再分散性可能不会充分提高。

[0040] 纤维素微细纤维的纤维宽(单纤维的平均直径)优选为1~1000nm、更优选为2~400nm、特别优选为3~100nm。纤维宽小于1nm时,纤维素溶解在水中,可能不具有作为纤维素微细纤维的物性(例如强度、刚性、尺寸稳定性等)。另一方面,纤维宽大于1000nm时,已经被称作纤维素微细纤维,而变成普通的纤维素纤维。

[0041] 纤维素微细纤维的纤维宽使用电子显微镜如下进行测定。

[0042] 首先,将固体成分浓度0.01~0.1质量%的纤维素微细纤维的水分散液100ml利用特氟龙(注册商标)制膜过滤器进行过滤,利用乙醇100ml进行1次溶剂置换、利用叔丁醇20ml进行3次溶剂置换。接着进行冷冻干燥,进行钨涂布而制成试样。对于该试样,根据构成试样的纤维的宽度以5000倍、10,000倍或30,000倍的任一倍率利用电子显微镜SEM图像进行观察。该观察中,在观察图像上绘制2条对角线,进一步任意绘制3条通过对角线的交点的直线。之后通过目视测量与该3条直线交叉的合计100条纤维的宽度。将该测量值的中直径作为纤维宽。

[0043] 纤维素微细纤维的轴比(纤维长/纤维宽)优选为3~1,000,000、更优选为6~340,000、特别优选为10~340,000。轴比小于3时,已经不能被称为纤维状。另一方面,轴比大于1,000,000时,分散液(浆料)的粘度可能变得过高。

[0044] 纤维素微细纤维的结晶度优选为50~100%、更优选为60~90%、特别优选为65~85%。结晶度若小于50%,则可能会认为强度、耐热性不充分。结晶度可以通过例如纸浆纤维的选定、前处理、开纤等进行调整。

[0045] 结晶度是依据JIS-K0131(1996)的“X射线衍射分析通则”利用X射线衍射法测定出的值。需要说明的是,纤维素微细纤维具有非晶质部分和晶质部分,结晶度是指晶质部分在纤维素微细纤维整体中的比例。

[0046] 纤维素微细纤维的光透过率(固体成分0.2%溶液)优选为40.0%以上、更优选为60.0%以上、特别优选为70.0%。光透过率小于40.0%时,透明性可能不充分。纤维素微细纤维的光透过率可以通过例如纸浆纤维的选定、前处理、开纤等进行调整。

[0047] 光透过率是使用Spectrophotometer U-2910(日立制作所)测定0.2%(w/v)的纤维素微细纤维分散液的透明度(350~880nm光的透过率)而得到的值。

[0048] 设纤维素微细纤维的浓度为1质量%(w/w)的情况下的分散液的B型粘度优选为10~300,000cps、更优选为1,000~200,000cps、特别优选为10,000~100,000cps。

[0049] B型粘度是依据JIS-Z8803 (2011)的“液体的粘度测定方法”对固体成分浓度1%的纤维素微细纤维的水分散液进行测定而得到的值。B型粘度是对浆料进行搅拌时的阻力矩,该粘度越高,意味着搅拌所需要的能量越多。

[0050] (纤维素微细纤维的制造方法)

[0051] 本方式的制造方法中,向纤维素纤维中添加添加物(A),优选添加亚磷酸氢钠,进行加热,向纤维素纤维中导入包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯,其中,该添加物(A)含有碱金属离子含有物以及亚磷酸类和亚磷酸金属盐类中的至少任意一者。更优选还进一步添加含有脲和脲衍生物中的至少任意一者的添加物(B),进行加热,向纤维素纤维中导入包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯和氨基甲酸酯。将该导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯等的纤维素纤维清洗,进行开纤,制成纤维素微细纤维。

[0052] (纤维素纤维)

[0053] 作为纤维素纤维,可以使用例如植物来源的纤维(植物纤维)、动物来源的纤维、微生物来源的纤维等。这些纤维根据需要可以单独使用或将多种组合使用。其中,作为纤维素纤维,优选使用植物纤维,更优选使用作为植物纤维的一种的纸浆纤维。纤维素纤维为纸浆纤维时,容易进行纤维素微细纤维的物性调整。

[0054] 作为植物纤维,例如可以使用以阔叶树、针叶树等作为原料的木材浆料;以稻草、甘蔗渣等作为原料的非木材浆料;以回收废纸、废纸等作为原料的废纸纸浆(DIP)等。这些纤维可以单独使用或将多种组合使用。

[0055] 作为木材浆料,例如可以使用阔叶树硫酸盐纸浆(LKP)、针叶树硫酸盐纸浆(NKP)等化学纸浆、机械纸浆(TMP)、废纸纸浆(DIP)等。这些纸浆可以单独使用或将多种组合使用。

[0056] 阔叶树硫酸盐纸浆(LKP)可以为阔叶树漂白硫酸盐法纸浆、可以为阔叶树未漂白硫酸盐纸浆、也可以为阔叶树半漂白硫酸盐纸浆。针叶树硫酸盐纸浆(NKP)可以为针叶树漂白硫酸盐法纸浆、可以为针叶树未漂白硫酸盐纸浆、也可以为针叶树半漂白硫酸盐纸浆。废纸纸浆(DIP)可以为杂志废纸纸浆(MDIP)、可以为报纸废纸纸浆(NDIP)、也可以为瓦楞纸板废纸纸浆(WP)、也可以为其他废纸纸浆。

[0057] 需要说明的是,作为天然纤维的纤维素纤维(开纤前的纤维素纤维)通常纤维宽为20~30 $\mu\text{m}$ 左右。具有这样的纤维宽的纤维素纤维通过开纤等而形成纤维宽1 $\mu\text{m}$ 以下的纤维素微细纤维。

[0058] (碱金属离子含有物)

[0059] 作为碱金属离子含有物,可以使用例如氢氧化物、硫酸金属盐类、硝酸金属盐类、氯化金属盐类、磷酸金属盐类、亚磷酸金属盐类、碳酸金属盐类等。其中优选使用还兼作添加物(A)的亚磷酸金属盐类,更优选使用亚磷酸氢钠。需要说明的是,关于碱金属离子含有物的添加,如上所述,不仅可在亚磷酸酯的导入工序进行,而且还可在例如开纤工序、浓缩工序、凝聚工序等各工序中或各工序之间(亚磷酸酯的导入工序前;亚磷酸酯的导入工序后、开纤工序前;开纤工序后、浓缩工序前等)进行。

[0060] (添加物(A))

[0061] 添加物(A)包括亚磷酸类和亚磷酸金属盐类中的至少任意一者。作为添加物(A),可以使用例如亚磷酸、亚磷酸氢钠、亚磷酸氢铵、亚磷酸氢钾、亚磷酸二氢钠、亚磷酸钠、亚

磷酸锂、亚磷酸钾、亚磷酸镁、亚磷酸钙、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、焦亚磷酸等亚磷酸化合物等。这些亚磷酸类或亚磷酸金属盐类分别可以单独使用或将多种组合使用。其中优选使用还兼作碱金属离子含有物的亚磷酸氢钠。

[0062] 在添加添加物(A)时,纤维素纤维可以为干燥状态、可以为湿润状态、也可以为浆料的状态。另外,添加物(A)可以为粉末的状态、也可以为水溶液的状态。其中,出于反应的均匀性高的原因,优选在干燥状态的纤维素纤维中添加水溶液状态的添加物(A)。

[0063] 相对于纤维素纤维1kg,添加物(A)的添加量优选为1~10,000g、更优选为100~5,000g、特别优选为300~1,500g。添加量小于1g时,可能得不到由添加物(A)的添加所带来的效果。另一方面,即使添加量大于10,000g,由添加物(A)的添加所带来的效果可能也不会再提高。

[0064] (添加物(B))

[0065] 添加物(B)含有脲和脲衍生物中的至少任意一者。作为添加物(B),可以使用例如脲、硫脲、缩二脲、苯基脲、苄基脲、二甲基脲、二乙基脲、四甲基脲等。这些脲或脲衍生物分别可以单独使用或将多种组合使用。其中优选使用脲。

[0066] 添加物(B)在被加热时,如下述的反应式(1)所示,分解成异氰酸和氨。并且,异氰酸的反应性非常高,如下述的反应式(2)所示,形成纤维素的羟基和氨基甲酸酯。

[0067]  $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 \rightarrow \text{HN=C=O} + \text{NH}_3 \cdots (1)$

[0068]  $\text{Cell-OH} + \text{H-N=C=O} \rightarrow \text{Cell-O-CO-NH}_2 \cdots (2)$

[0069] 关于添加物(B)的添加量,相对于添加物(A)1mol优选为0.01~100mol、更优选为0.2~20mol、特别优选为0.5~10mol。添加量小于0.01mol时,氨基甲酸酯可能不会被充分导入到纤维素纤维中。另一方面,即使添加量大于100mol,由脲的添加所带来的效果可能也不会再提高。

[0070] (加热)

[0071] 对添加有添加物的纤维素纤维进行加热时的加热温度优选为100~210℃、更优选为100~200℃、特别优选为100~180℃。加热温度为100℃以上时,能够导入亚磷酸的酯。其中,加热温度大于210℃时,纤维素的劣化迅速进行,可能成为着色、粘度降低的原因。

[0072] 对添加有添加物的纤维素纤维进行加热时的pH优选为3~12、更优选为4~11、特别优选为6~9。pH低时,容易进行亚磷酸的酯和氨基甲酸酯的导入。但是若pH小于3,则纤维素的劣化可能会迅速进行。

[0073] 添加有添加物的纤维素纤维的加热优选进行至该纤维素纤维干燥为止。具体地说,进行干燥直至纤维素纤维的水分含量优选达到10%以下为止、更优选达到0.1%以下为止、特别优选达到0.001%以下为止。纤维素纤维当然也可以为无水分的绝对干燥状态。

[0074] 添加有添加物的纤维素纤维的加热时间例如为1~1,440分钟、优选为10~180分钟、更优选为30~120分钟。加热时间若过长,则亚磷酸的酯、氨基甲酸酯的导入可能会过度进行。另外,加热时间若过长,则纤维素纤维可能会发生黄变。

[0075] 作为对添加有添加物的纤维素纤维进行加热的装置,例如可以使用热风干燥机、抄纸机、干燥纸浆机等。

[0076] (前处理)

[0077] 在向纤维素纤维中导入包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯等之前和/或导

入包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯等之后,可以根据需要对纤维素纤维实施打浆等前处理。通过在纤维素纤维的开纤之前对纸浆纤维实施前处理,可以大幅减少开纤的次数,可以削减开纤的能量。

[0078] 纤维素纤维的前处理可以利用物理方法或化学方法、优选利用物理方法和化学方法进行。利用物理方法进行的前处理和利用化学方法进行的前处理可以同时进行、也可以分开进行。

[0079] 作为利用物理方法进行的前处理,优选采用打浆。在将纤维素纤维打浆时,纤维素纤维被对齐。因此,可防止纤维素纤维彼此缠绕(防止凝聚)。从这方面出发,打浆优选进行至纤维素纤维的打浆度达到700ml以下为止、更优选进行至达到500ml以下为止、特别优选进行至达到300ml以下为止。纤维素纤维的打浆度是依据JIS P8121-2(2012)测定得到的值。另外,打浆可以使用例如精研机、磨浆机等来进行。

[0080] 作为利用化学方法进行的前处理,例如可示例出利用酸进行的多糖的水解(酸处理)、利用酶进行的多糖的水解(酶处理)、利用碱进行的多糖的溶胀(碱处理)、利用氧化剂进行的多糖的氧化(氧化处理)、利用还原剂进行的多糖的还原(还原处理)等。其中,作为基于化学方法的前处理,优选实施酶处理,更优选还实施选自酸处理、碱处理以及氧化处理中的1种或2种以上的处理。下面依次对酶处理和碱处理进行说明。

[0081] 作为酶处理中使用的酶,优选使用纤维素酶系酶和半纤维素酶系酶中的至少任意一者,更优选将两者合用。在使用这些酶时,更容易进行纤维素纤维的开纤。需要说明的是,纤维素酶系酶在水共存下会引起纤维素的分解。另外,半纤维素酶系酶在水共存下会引起半纤维素的分解。

[0082] 作为纤维素酶系酶,例如可以使用木霉菌(Trichoderma、丝状菌)属、支顶孢属菌(Acremonium、丝状菌)属、曲霉菌(Aspergillus、丝状菌)属、革菌(Phanerochaete、担子菌)属、栓菌(Trametes、担子菌)属、腐质霉(Humicola、丝状菌)属、杆菌(Bacillus、细菌)属、裂褶菌(Schizophyllum、担子菌)属、链霉菌(Streptomyces、细菌)属、假单胞菌(Pseudomonas、细菌)属等所产生的酶。这些纤维素酶系酶可以以试剂或市售品的形式购入。作为市售品,例如可例示出Cellulosin T2(HBI公司制造)、Meicelase(明治制果公司制造)、Novozyme 188(Novozymes公司制造)、Multifect CX10L(Genencor公司制造)、纤维素酶系酶GC220(Genencor公司制造)等。

[0083] 另外,作为纤维素酶系酶,还可以使用EG(内切葡聚糖酶)和CBH(外切葡聚糖酶)中的任一者。EG和CBH可以分别单独使用、也可以混合使用。另外,还可以与半纤维素酶系酶混合使用。

[0084] 作为半纤维素酶系酶,例如可以使用作为分解木聚糖的酶的木聚糖酶(xylanase)、作为分解甘露聚糖的酶的甘露聚糖酶(mannase)、作为分解阿拉伯聚糖的酶的阿拉伯聚糖酶(arabanase)等。另外,还可以使用作为分解果胶的酶的果胶酶。

[0085] 半纤维素是位于植物细胞壁的纤维素微原纤维间的除果胶类以外的多糖类。半纤维素的种类繁多,并且还根据木材的种类、细胞壁的壁层间而不同。在针叶树的次生壁,葡甘露聚糖为主成分;在阔叶树的次生壁,4-O-甲基葡萄糖醛酸木聚糖为主成分。因此,在由针叶树漂白硫酸盐法纸浆(NBKP)得到纤维素微细纤维的情况下,优选使用甘露聚糖酶。另外,在由阔叶树漂白硫酸盐法纸浆(LBKP)得到纤维素微细纤维的情况下,优选使用木聚糖

酶。

[0086] 酶相对于纤维素纤维的添加量例如由酶的种类、作为原料的木材的种类(针叶树、阔叶树)、机械纸浆的种类等来决定。其中,酶相对于纤维素纤维的添加量优选为0.1~3质量%、更优选为0.3~2.5质量%、特别优选为0.5~2质量%。酶的添加量若小于0.1质量%,则由酶的添加带来的效果可能不充分。另一方面,酶的添加量若大于3质量%,则可能使纤维素被糖化、纤维素微细纤维的收率降低。另外还具有不能观察到与添加量的增量相称的效果提高之类的问题。

[0087] 作为酶使用纤维素酶系酶的情况下,从酶反应的反应性的方面出发,酶处理时的pH优选为弱酸性区域(pH=3.0~6.9)。另一方面,作为酶使用半纤维素酶系酶的情况下,酶处理时的pH优选为弱碱性区域(pH=7.1~10.0)。

[0088] 酶处理时的温度在作为酶使用纤维素酶系酶和半纤维素酶系酶中的任一者的情况下均优选为30~70℃、更优选为35~65℃、特别优选为40~60℃。酶处理时的温度为30℃以上时,酶活性不容易降低,能够防止处理时间延长。另一方面,酶处理时的温度为70℃以下时,能够防止酶的失活。

[0089] 酶处理的时间可以通过例如酶的种类、酶处理的温度、酶处理时的pH等来确定。其中,一般的酶处理的时间为0.5~24小时。

[0090] 在酶处理后优选使酶失活。作为使酶失活的方法,例如有添加碱性水溶液(优选pH10以上、更优选pH11以上)的方法、添加80~100℃的热水的等方法。

[0091] 接着对上述碱处理的方法进行说明。

[0092] 作为碱处理的方法,例如有将导入了亚磷酸的酯等的纤维素纤维浸渍在碱性溶液中的方法。

[0093] 作为碱性溶液中包含的碱化合物,可以为无机碱化合物、也可以为有机碱化合物。作为无机碱化合物,可例示出例如碱金属或碱土金属的氢氧化物、碱金属或碱土金属的碳酸盐、碱金属或碱土金属的磷酸盐等。另外,作为碱金属的氢氧化物,可例示出例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为碱土金属的氢氧化物,可例示出例如氢氧化钙等。作为碱金属的碳酸盐,可例示出例如碳酸锂、碳酸氢锂、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠等。作为碱土金属的碳酸盐,可例示出例如碳酸钙等。作为碱金属的磷酸盐,可例示出例如磷酸锂、磷酸钾、磷酸三钠、磷酸氢二钠等。作为碱土金属的磷酸盐,可例示出例如磷酸钙、磷酸氢钙等。

[0094] 作为有机碱化合物,可例示出例如氨、脂肪族胺、芳香族胺、脂肪族铵、芳香族铵、杂环式化合物及其氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐等。具体地说,可例示出例如氨、肼、甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、丁胺、二氨基乙烷、二氨基丙烷、二氨基丁烷、二氨基戊烷、二氨基己烷、环己胺、苯胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸氢二铵等。

[0095] 碱性溶液的溶剂可以为水和有机溶剂中的任一种,优选为极性溶剂(水、醇等极性有机溶剂),更优选为至少包含水的水系溶剂。

[0096] 碱性溶液在25℃的pH优选为9以上、更优选为10以上、特别优选为11~14。pH为9以上时,纤维素微细纤维的收率提高。其中,pH大于14时,碱性溶液的处理性会降低。

[0097] (清洗)

[0098] 导入了亚磷酸的酯等的纤维素纤维优选在开纤之前进行清洗。通过对纤维素纤维进行清洗,可以洗去副产物、未反应物。另外,该清洗若在前处理中的碱处理之前进行,则能够减少该碱处理中的碱性溶液的用量。

[0099] 纤维素纤维的清洗可以使用例如水或有机溶剂等进行。

[0100] (开纤)

[0101] 导入了亚磷酸的酯等的纤维素纤维在清洗后进行开纤(微细化处理)。通过该开纤,纸浆纤维进行微纤化,成为纤维素微细纤维。

[0102] 在将纤维素纤维开纤时,优选将该纤维素纤维制成浆料状。该浆料的固体成分浓度优选为0.1~20质量%、更优选为0.5~10质量%、特别优选为1.0~5.0质量%。固体成分浓度为上述范围内时,能够有效地开纤。

[0103] 纤维素纤维的开纤例如可以从高压均质机、高压均质化装置等均化器、高速旋转式均化器、研磨机、磨碎机等石臼式摩擦机、锥形精研机、盘式精研机等精研机、单螺杆混炼机、多螺杆混炼机、各种细菌等中选择1种或2种以上的手段来使用。其中,纤维素纤维的开纤优选使用利用水流、特别是高压水流进行微细化的装置·方法。利用该装置·方法,可使所得到的纤维素微细纤维的尺寸均匀性、分散均匀性非常高。与之相对,例如在使用在旋转的磨石间进行磨碎的研磨机时,纤维素纤维难以均匀地微细化,根据情况,可能会有残留有一部分未开纤的纤维块。

[0104] 作为纤维素纤维的开纤中使用的研磨机,例如有增幸产业株式会社的Mass Colloider等。另外,作为利用高压水流进行微细化的装置,例如有Sugino Machine株式会社的Star Burst(注册商标)、吉田机械兴业株式会社的Nanovater(注册商标)等。另外,作为纤维素纤维的开纤中使用的高速旋转式均化器,有M-Technique公司制造的Clearmix-11S等。

[0105] 需要说明的是,本发明人发现,在旋转的磨石间进行磨碎的方法和利用高压水流进行微细化的方法中,在分别将纤维素纤维开纤并对所得到的各纤维进行显微镜观察的情况下,通过利用高压水流进行微细化的方法所得到的纤维的纤维宽更均匀。

[0106] 利用高压水流进行的开纤适宜利用下述方式进行:将纤维素纤维的分散液利用增压机加压至例如30MPa以上、优选100MPa以上、更优选150MPa以上、特别优选220MPa以上(高压条件),从细孔直径为50 $\mu$ m以上的喷嘴中喷出,按照压力差为例如30MPa以上、优选80MPa以上、更优选90MPa以上的方式进行减压(减压条件)。利用由该压力差产生的裂开现象使纸浆纤维开纤。在高压条件的压力低的情况下、或者从高压条件到减压条件的压力差小的情况下,开纤效率降低,为了达到所期望的纤维宽需要进行反复开纤(从喷嘴中喷出)。

[0107] 作为利用高压水流进行开纤的装置,优选使用高压均质机。高压均质机是指具有以例如10MPa以上、优选100MPa以上的压力喷出纤维素纤维的浆料的能力的均化器。在利用高压均质机对纤维素纤维进行处理时,纤维素纤维彼此的碰撞、压力差、微气蚀(microcavitation)等起作用,有效地产生纤维素纤维的开纤。因此,能够减少开纤的处理次数,能够提高纤维素微细纤维的制造效率。

[0108] 作为高压均质机,优选使用使纤维素纤维的浆料在一条直线上迎面碰撞的设备。具体地说,例如为迎面碰撞型高压均质机(MICROFLUIDIZER(注册商标)、湿式喷射式粉碎

机)。该装置中,按照使经加压的纤维素纤维的浆料在合流部迎面碰撞的方式形成2条上游侧流路。另外,纤维素纤维的浆料在合流部发生碰撞,碰撞后的纤维素纤维的浆料从下游侧流路流出。下游侧流路相对于上游侧流路垂直设置,由上游侧流路和下游侧流路形成T字型的流路。在使用这样的迎面碰撞型的高压均质机时,由高压均质机提供的能量被最大限度地转换为碰撞能量,因而能够更有效地将纤维素纤维开纤。

[0109] 纤维素纤维的开纤优选按照使所得到的纤维素微细纤维的平均纤维宽、平均纤维长、保水度、结晶度、模拟粒度分布的峰值、纸浆粘度达到上述所期望的值或评价的方式进行。

[0110] (浓缩)

[0111] 将含有导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯的纤维素微细纤维的分散液浓缩,制成纤维素微细纤维含有物。本方式中,由于在制取纤维素微细纤维时添加碱金属离子含有物,所得到的纤维素微细纤维含有物包含由无机物形成的阳离子,因此非常容易进行浓缩。

[0112] 纤维素微细纤维的浓缩优选按照水分含量达到小于90质量%的方式进行,特别优选按照水分含量达到小于80质量%的方式进行。水分含量大于90质量%这样的浓缩对于运送能量问题的解决可以说并不充分。

[0113] 作为浓缩方法(脱水方法、干燥方法等),例如可以采用回转炉干燥、圆盘式干燥、气流式干燥、介质流动干燥、喷雾干燥、转鼓干燥、螺杆输送干燥、叶轮式干燥、单轴混炼干燥、多轴混炼干燥、真空干燥、搅拌干燥等中的1种或者2种以上的组合。其中优选采用转鼓干燥。

[0114] (凝聚)

[0115] 从含有导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯的纤维素微细纤维的分散液中得到纤维素微细纤维含有物的工序中可以包含将纤维素微细纤维凝聚的工序。作为进行该凝聚(使纤维素微细纤维凝聚)的凝聚剂,例如可以使用醇类、金属盐类、酸、阳离子性表面活性剂、阳离子性高分子凝聚剂等中的1种或者2种以上的组合。

[0116] 作为凝聚剂的醇类例如可以使用低级醇类、多元醇类、脂肪族醇类等。具体地说,例如可以使用甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、甘油、辛醇、十二烷醇、十四烷醇、鲸蜡醇、十八烷醇、油醇等中的1种或者2种以上的组合。

[0117] 作为凝聚剂的醇类的添加量相对于1kg纤维素微细纤维优选为1~100,000g、更优选为10~10,000g。

[0118] 作为凝聚剂的金属盐类例如可以使用硫酸铝、硫酸镁、硫酸钙、硫酸钙、硫酸钠、多硫酸铁(III)、氯化钠、氯化铝、氯化镁、氯化钙、聚合氯化铝、磷酸锂、磷酸钠、磷酸钾、亚磷酸钠、亚磷酸锂、亚磷酸钾等中的1种或者2种以上的组合。

[0119] 作为凝聚剂的金属盐类的添加量相对于1kg的纤维素微细纤维优选为1~100,000g、更优选为10~10,000g。

[0120] 作为凝聚剂的酸可以为无机酸和有机酸中的任一者。作为无机酸,例如可以使用盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、亚磷酸等中的1种或者2种以上的组合。作为有机酸,例如可以使用乙醇酸、乳酸、丙醇二酸、甘油酸、羟基丁酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、异柠檬酸、甲羟戊酸、泛解酸、蓖麻油酸、硬脂酸、马来酸、甲酸、乙酸等中的1种或者2种以上的组合。

[0121] 在纤维素微细纤维中添加酸的情况下的pH优选4.0以下。其中,若pH为1.0以下,则可能由于水解而降低纤维素微细纤维的物性。

[0122] 作为凝聚剂的阳离子性表面活性剂例如可以使用季铵盐型(硬脂基三甲基氯化铵、二十二烷基三甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、乙基硫酸羊毛脂酸脂肪酸氨基丙基乙基二甲基铵等)、胺盐形式(硬脂酸二乙基氨基乙基酰胺乳酸盐、二月桂胺盐酸盐、油胺乳酸盐等)等中的1种或者2种以上的组合。

[0123] 阳离子性表面活性剂的添加量相对于1kg的纤维素微细纤维优选为1~100,000g、更优选为10~10,000g。

[0124] 作为凝聚剂的阳离子性高分子凝聚剂例如可以使用阳离子性单体的均聚物、阳离子性单体与非离子性单体的共聚物、缩合系多元胺、聚乙烯胺、聚乙烯脘、聚(甲基)烯丙基胺、双氰胺·甲醛缩合物、聚乙烯亚胺、聚乙烯咪唑啉、聚乙烯吡啶、二烯丙基胺盐·二氧化硫共聚物、聚二甲基二烯丙基铵盐·二氧化硫共聚物、聚二甲基二烯丙基铵盐、聚二甲基二烯丙基铵盐·丙烯酰胺共聚物、烯丙基胺盐聚合物等中的1种或者2种以上的组合。

[0125] 阳离子性高分子凝聚剂的添加量相对于1kg的纤维素微细纤维优选为1~100,000g、更优选为10~10,000g。

[0126] (再分散剂)

[0127] 纤维素微细纤维含有物可以包含用于提高水中的再分散的再分散剂。据认为,在包含再分散剂时,纤维素微细纤维间的氢键弱,通过水中的静电排斥作用、渗透压效应而促进纤维素微细纤维间的分散。

[0128] 再分散剂优选为羧基酸类、羧基酸盐、甘油或甘油衍生物。

[0129] (再分散方法)

[0130] 将纤维素微细纤维含有物再次分散在水中时,例如可以使用磁力搅拌器、搅拌器、螺旋桨混合器、均相混合机、均化器、管道混合器、涡轮混合器、叶轮混合器等中的1种或者2种以上的组合。

[0131] (纤维素微细纤维分散液)

[0132] 纤维素微细纤维含有物可以通过只需仅与水混合而制成纤维素微细纤维分散液。

[0133] [实施例]

[0134] 接着对本发明的实施例进行说明。

[0135] 进行确认本方式的纤维素微细纤维含有物的再分散性的试验。纤维素微细纤维含有物按照浓度为1.0质量%的方式再分散于水中。详细内容如下所述。

[0136] [试验例1]

[0137] 将亚磷酸氢钠·五水合物13g、脲10.8g以及水76.2g混合,制作试剂A。将所制作的试剂A(100g)与原料纸浆(NBKP:水分98.0质量%)干燥重量10g混合,在105℃进行干燥。使干燥的纸浆在130℃反应2小时,反复进行2次水洗和过滤,得到导入有包含由无机物形成的阳离子的亚磷酸的酯的纤维素纤维(亚磷酸改性纸浆)。将所得到的亚磷酸改性纸浆利用蒸馏水进行稀释,使固体成分达到10质量%,得到亚磷酸改性纸浆浆料(分散液)。将亚磷酸改性纸浆浆料使用PFI磨机以9200rpm进行预打浆。将预打浆后的亚磷酸改性纸浆浆料调整为固体成分浓度1%,使用高压均质机实施2次开纤处理,得到浓度1.0质量%的纤维素微细纤维的水分散液。将该浓度1.0质量%的纤维素微细纤维水分散液在105℃下干燥6小时,制成

膜状的纤维素微细纤维含有物(干燥物)。纤维素微细纤维含有物的含水率为9.8质量%。

[0138] 对于按以上方式得到的纤维素微细纤维含有物,添加水使其固体成分浓度为1.0质量%,使用磁力搅拌器以800rpm搅拌60分钟,得到纤维素微细纤维含有物的再分散液。将所得到的再分散液静置10分钟后,测定上层清液的浓度。将上清浓度(%)、钠量(mmol)、取代度(DS)列于表1。

[0139] [试验例2~5]

[0140] 试验例2中,向制作纤维素微细纤维含有物(干燥物)之前的经预打浆的开纤前的亚磷酸改性纸浆浆料中添加氢氧化钠0.22g,除此以外与试验例1同样地进行。

[0141] 试验例3中,除了使干燥纸浆在140℃反应2小时以外,与试验例1同样。

[0142] 试验例4中,除了使干燥纸浆在170℃反应2小时以外,与试验例1同样。

[0143] 试验例5中,除了使干燥纸浆在180℃反应2小时以外,与试验例1同样。

[0144] 需要说明的是,关于试验例3~5,通过按以上方式改变干燥纸浆的反应温度而改变钠量。

[0145] [表1]

	上清浓度	钠量	取代度
	%	mmol/g	(DS)
试验例 1	0.4	0.14	0.14
试验例 2	0.6	0.69	0.14
试验例 3	0.7	0.85	0.16
试验例 4	0.9	1.15	0.25
试验例 5	1.0	2.36	0.28

[0147] (考察)

[0148] 由试验结果可知,随着钠量增多,再分散性提高。需要说明的是,试验例1和试验例2的亚磷酸基的取代度(DS)相同,均为0.14。

[0149] 工业实用性

[0150] 本发明能够作为纤维素微细纤维含有物及其制造方法以及纤维素微细纤维分散液的制造方法进行应用。