



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111433225 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 201880078896.1

(22)申请日 2018.12.05

(30)优先权数据

2017-235016 2017.12.07 JP

2018-076540 2018.04.12 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/044686 2018.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/111933 JA 2019.06.13

(71)申请人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 井上一彦 中谷丈史 多田裕亮

(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.

*G08B 11/12*(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

羧甲基化纤维素和羧甲基化纤维素纳米纤维的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种能够经济地得到透明度高的纤维素纳米纤维分散体的羧甲基化纤维素的新的制造方法。纤维素的羧甲基化中,在以水为主的溶剂下进行碱化,其后,在水和有机溶剂的混合溶剂下进行羧甲基化。通过将得到的羧甲基化纤维素解纤,能够经济地得到透明度高的羧甲基化纤维素的纳米纤维分散体。

1. 一种羧甲基化纤维素的制造方法,包含如下工序:  
用碱化剂处理纤维素,得到碱化纤维素的工序,以及  
使碱化纤维素与羧甲基化剂反应,得到羧甲基化纤维素的工序;  
其中,将得到碱化纤维素的工序是在以水为主的溶剂下进行,将得到羧甲基化纤维素的工序是在水和有机溶剂的混合溶剂下进行。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,得到碱化纤维素的工序中的以水为主的溶剂是高于50质量%的比例含有水的溶剂。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,得到碱化纤维素工序中的以水为主的溶剂是水。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的方法,其中,羧甲基化剂的有效利用率为15%以上。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的方法,其中,碱化剂为氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾或者它们中的2种以上的组合。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的方法,其中,羧甲基化剂为一氯乙酸或者一氯乙酸钠。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,得到羧甲基化纤维素工序中的混合溶剂为含有20~99质量%的有机溶剂的溶剂。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的方法,其中,有机溶剂为异丙醇、甲醇、乙醇、丙酮或者它们中的2种以上的组合。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的方法,其中,羧甲基化纤维素的每葡萄糖酐单元中的羧甲基取代度为小于0.50。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的方法,其中,羧甲基化纤维素的纤维素I型的结晶度为50%以上。
11. 一种羧甲基化纤维素的纳米纤维的制造方法,包括将由权利要求1~10中任一项所述的方法得到的羧甲基化纤维素解纤。

## 羧甲基化纤维素和羧甲基化纤维素纳米纤维的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及羧甲基化纤维素和羧甲基化纤维素纳米纤维的新的制造方法。

### 背景技术

[0002] 羧甲基化纤维素是纤维素的衍生物,是在构成纤维素的骨架的葡萄糖残基中的羟基的一部分醚键结合羧甲基而成的。羧甲基的量增加时(即,羧甲基取代度增加时),羧甲基化纤维素溶解于水中。另一方面,通过将羧甲基取代度调整为适度的范围,即便在水中也能够维持羧甲基化纤维素的纤维状的形状。具有纤维状的形状的羧甲基化纤维素通过机械性解纤,能够转变成具有纳米级的纤维直径的纳米纤维(专利文献1)。

[0003] 作为羧甲基化纤维素的制造方法,一般已知用碱处理(碱化)纤维素后,用醚化剂(也称为羧甲基化剂。)进行处理(羧甲基化。也称为醚化。)的方法,已知以水作为溶剂进行碱化和羧甲基化这两者的方法和在有机溶剂下或者有机溶剂和水的混合溶剂下进行碱化和羧甲基化这两者的方法(专利文献2),前者称为“水媒法”,后者称为“溶媒法”。

[0004] 作为具有纳米级的纤维直径的纤维素纳米纤维的制法,不仅已知羧甲基化纤维素的机械性解纤,还已知导入羧基的纤维素的机械性解纤等(专利文献3)。已知由该样的导入羧基的纤维素的解纤得到的纤维素纳米纤维的水分散体透明度高。另一方面,通过利用溶媒法得到的羧甲基化纤维素的解纤得到的纤维素纳米纤维的水分散体与通过导入羧基的纤维素的解纤得到的纤维素纳米纤维的水分散体相比,透明性低。另外,对于通过由水媒法得到的羧甲基化纤维素的解纤得到的纤维素纳米纤维的水分散体,为了提高透明性而需要大量使用碱化剂或羧甲基化剂等药剂,有很大的制造上和经济上的课题。因为透明的材料适用于多样的用途,所以要求纤维素纳米纤维的透明化。特别是羧甲基化纤维素是安全性高的材料,因此要求使用羧甲基化纤维素以经济的方法得到透明性高的纤维素纳米纤维。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2014/088072号

[0008] 专利文献2:日本特开2017-149901号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2008-1728号公报

### 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种能够得到透明度高的纤维素纳米纤维分散体的羧甲基化纤维素的新的制造方法。

[0011] 本发明人等针对上述目的进行了反复深入研究,结果发现,在纤维素的羧甲基化中,通过在以水为主的溶剂下进行碱化(纤维素的碱处理),其后,在水和有机溶剂的混合溶剂下进行羧甲基化(也称为醚化。),由此与利用以往的水媒法(使碱化和羧甲基化这两者以水作为溶剂而进行的方法)、溶剂法(使碱化和羧甲基化这两者在有机溶剂下或水和有机溶剂的混合溶剂下进行的方法)得到的羧甲基化纤维素相比,能够以羧甲基化剂的高有效利

用率经济地制造在解纤时透明度非常高的纤维素纳米纤维分散体。

[0012] 作为本发明,可举出如下内容,但不限于此。

[0013] (1) 一种羧甲基化纤维素的制造方法,包括如下工序:

[0014] 用碱化剂处理纤维素,得到碱化纤维素的工序,以及

[0015] 使碱化纤维素与羧甲基化剂反应,得到羧甲基化纤维素工序,

[0016] 其中,在以水为主的溶剂下进行得到碱化纤维素的工序,在水和有机溶剂的混合溶剂下进行得到羧甲基化纤维素的工序。

[0017] (2) 根据(1)所述的方法,其中,得到碱化纤维素工序中的以水为主的溶剂是以高于50质量%的比例含有水的溶剂。

[0018] (3) 根据(2)所述的方法,其中,得到碱化纤维素工序中的以水为主的溶剂是水。

[0019] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的方法,其中,羧甲基化剂的有效利用率为15%以上。

[0020] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的方法,其中,碱化剂为氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾或者它们中的2种以上的组合。

[0021] (6) 根据(1)~(5)中任一项所述的方法,其中,羧甲基化剂为一氯乙酸或者一氯乙酸钠。

[0022] (7) 根据(1)~(6)中任一项所述的方法,其中,得到羧甲基化纤维素工序中的混合溶剂为含有20~99质量%的有机溶剂的溶剂。

[0023] (8) 根据(1)~(7)中任一项所述的方法,其中,有机溶剂为异丙醇、甲醇、乙醇、丙酮或者它们中的2种以上的组合。

[0024] (9) 根据(1)~(8)中任一项所述的方法,其中,羧甲基化纤维素中的每葡萄糖酐单元中的羧甲基取代度为小于0.50。

[0025] (10) 根据(1)~(9)中任一项所述的方法,其中,羧甲基化纤维素的纤维素I型的结晶度为50%以上。

[0026] (11) 一种羧甲基化纤维素的纳米纤维的制造方法,包括将由(1)~(10)中任一项所述的方法得到的羧甲基化纤维素解纤。

[0027] 根据本发明的方法,能够以高的羧甲基化剂有效利用率制造可得到解纤时透明度高的纤维素纳米纤维的分散体的羧甲基化纤维素。

## 具体实施方式

[0028] 本发明是羧甲基化纤维素的制造方法。羧甲基化纤维素具有构成纤维素的葡萄糖残基中的羟基的一部分与羧甲基进行了醚键结合的结构。羧甲基化纤维素有时是盐的形态,作为羧甲基化纤维素的盐,例如可举出羧甲基纤维素钠盐等金属盐等。

[0029] 羧甲基化纤维素一般通过用碱处理(碱化)纤维素后,使得到的碱化纤维素(也称为碱纤维素。)与羧甲基化剂(也称为醚化剂。)反应而制造。

[0030] <纤维素>

[0031] 本发明中纤维素是指D-吡喃葡糖(也称为“葡萄糖残基”、“葡萄糖酐”)以 $\beta$ -1,4键连接的结构的多糖。纤维素一般而言根据起源、制法等被分类为天然纤维素、再生纤维素、微细纤维素、不包括非结晶区域的微结晶纤维素等。本发明中,这些纤维素均可以用作碱化

纤维素的原料。

[0032] 作为天然纤维素,可例示漂白纸浆或未漂白纸浆(晒木材纸浆或未漂白木材纸浆);棉短绒纤维、精制棉短绒纤维;由乙酸菌等微生物生产的纤维素等。漂白纸浆或未漂白纸浆的原料没有特别限定,例如可举出木材、木棉、麦秆、竹、麻、黄麻、洋麻等。另外,漂白纸浆或未漂白纸浆的制造方法也没有特别限定,可以是在机械性方法、化学性方法、或者在其中间将二种组合而成的方法。作为通过制造方法分类的漂白纸浆或未漂白纸浆,例如可举出机械纸浆(热磨机械浆(TMP),碎木纸浆)、化学纸浆(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)等亚硫酸纸浆、针叶树未漂白牛皮纸(NUKP)、针叶树漂白牛皮纸(NBKP)、广叶树未漂白牛皮纸(LUKP)、广叶树漂白牛皮纸(LBKP)等牛皮纸)等。并且,除了制纸用纸浆,可以使用溶解纸浆。溶解纸浆是指化学性精制而得的纸浆,主要溶解于药品而使用,是人造纤维、玻璃纸等主原料。

[0033] 作为再生纤维素,可例示将纤维素溶解于铜氨溶液、纤维素黄原酸酯溶液、吗啉衍生物等任意的溶剂,重新纺丝而得到的再生纤维素。作为微细纤维素,可例示以上述天然纤维素、再生纤维素为代表的、对纤维素系材料进行解聚处理(例如,酸水解、碱水解、酶分解、爆碎处理、振动球磨处理等)而得到的纤维素,对上述纤维素系材料进行机械性处理而得到的纤维素。

[0034] <碱化>

[0035] 作为原料,使用上述的纤维素,通过添加碱化剂(碱),由此得到碱化纤维素(也称为碱纤维素)。本发明中,通过作为该碱化反应的溶剂主要使用水,接下来的羧甲基化时使用有机溶剂和水的混合溶剂,由此能够经济地得到解纤时能够制成具有非常高的透明度的纤维素纳米纤维分散体的羧甲基化纤维素。

[0036] 溶剂主要使用水(以水为主的溶剂)是指以高于50质量%的比例含有水的溶剂。以水为主的溶剂中的水优选为55质量%以上,更优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上。特别优选以水为主的溶剂是水为100质量%(即,水)。碱化时的水的比例越多,将羧甲基化纤维素解纤而得到的纤维素纳米纤维分散体的透明度越高。作为以水为主的溶剂中的水以外的(与水混合使用)溶剂,可举出作为后段的羧甲基化时的溶剂使用的有机溶剂。例如,可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇、丙酮、二乙酮、甲乙酮等酮、以及二噁烷、乙醚、苯、二氯甲烷等,可以将它们单独或者2种以上的混合物以小于50质量%的量添加到水中作为碱化时的溶剂使用。以水为主的溶剂中的有机溶剂优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,更进一步优选为20质量%以下,再进一步优选为10质量%以下,再进一步优选为5质量%以下,再进一步优选为0质量%。

[0037] 作为碱化剂,例如,可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物,可以使用其中的1种或者组合2种以上使用。碱化剂不限于此,可以将这些碱金属氢氧化物以例如1~60质量%、优选2~45质量%、更优选3~25质量%的水溶液的形式添加到反应器中。在一个实施方式中,碱化剂的使用量相对于纤维素100g(绝对干燥)优选为0.1摩尔~2.5摩尔,更优选为0.3摩尔~2.0摩尔,进一步优选为0.4摩尔~1.5摩尔。

[0038] 碱化时的以水为主的溶剂的量只要是能够搅拌混合原料的量就没有没有特别限

定,相对于纤维素原料优选1.5~20质量份,更优选为2~10质量份。

[0039] 碱化处理通过如下方式进行,将起始原料(纤维素)和以水为主的溶剂混合,将反应器的温度调整为0~70℃,优选为10~60℃,更优选为10~40℃,添加碱化剂的水溶液,搅拌15分钟~8小时、优选为30分钟~7小时、更优选为30分钟~3小时。由此得到碱化纤维素(碱纤维素)

[0040] 碱化时的pH优选9以上,由此能够进行碱化反应。该pH更优选为11以上,进一步优选为12以上,也可以为13以上。pH的上限没有特别限定。

[0041] 碱化可以使用能够一边进行温度控制一边混合搅拌上述各成分的反应器进行,可以使用一直以来碱化反应所使用的各种的反应器。例如,从均匀混合性和生产率这两个观点考虑,优选2根轴搅拌、混合上述各成分的间歇型搅拌装置。

[0042] <羧甲基化>

[0043] 通过对碱化纤维素添加羧甲基化剂(也称为醚化剂),得到羧甲基化纤维素。本发明中,作为该羧甲基化反应的溶剂,使用水和有机溶剂的混合溶剂。通过碱化时使用以水为主的溶剂,羧甲基化时使用水和有机溶剂的混合溶剂,能够经济地得到解纤时能够获得具有非常高的透明度的纤维素纳米纤维分散体的羧甲基化纤维素。

[0044] 作为羧甲基化剂,可举出一氯乙酸、一氯乙酸钠、一氯乙酸甲酯、一氯乙酸乙酯、一氯乙酸异丙酯等。其中,从得到原料的容易性方面考虑,优选一氯乙酸或者一氯乙酸钠。羧甲基化剂优选以纤维素的每葡萄糖酐单元中为0.5~1.5摩尔的范围添加。上述范围的下限更优选为0.6摩尔以上,进一步优选为0.7摩尔以上,上限更优选为1.3摩尔以下,进一步优选为1.1摩尔以下。羧甲基化剂不限于此,例如可以以5~80质量%、更优选为30~60质量%的水溶液的形式添加到反应器中,也可以不溶解而以粉末状态添加。

[0045] 在使用一氯乙酸或者一氯乙酸钠作为羧甲基化剂时,碱化剂与羧甲基化剂的摩尔比(碱化剂/羧甲基化剂)一般采用0.90~2.45。其原因是因为如果小于0.90,则羧甲基化反应可能变得不充分,未反应的一氯乙酸或者一氯乙酸钠可能残留而造成浪费,另外,超过2.45时,由过量的碱化剂和一氯乙酸或者一氯乙酸钠可能发生副反应而生成乙醇酸碱金属盐,因此不经济。

[0046] 另外,本发明中,羧甲基化剂的有效利用率优选为15%以上。更优选为20%以上,进一步优选为25%以上,特别优选为30%以上。羧甲基化剂的有效利用率是指羧甲基化剂中的羧甲基中被导入纤维素的羧甲基的比例。本发明中,通过碱化时使用以水为主的溶剂,羧甲基化时使用水和有机溶剂的混合溶剂,高的羧甲基化剂的有效利用率(即,不大幅增加羧甲基化剂的使用量,较经济),能够制造解纤时能够得到具有高的透明度的纤维素纳米纤维分散体的羧甲基化纤维素。羧甲基化剂的有效利用率的上限没有特别限定,实际上上限为80%左右。应予说明,羧甲基化剂的有效利用率有时缩写为AM。

[0047] 羧甲基化剂的有效利用率的计算方法如下:

[0048]  $AM = (DS \times \text{纤维素的摩尔数}) / \text{羧甲基化剂的摩尔数}$

[0049] DS:羧甲基取代度(测定方法以后阐述)

[0050] 纤维素的摩尔数:纸浆质量(在100℃干燥60分钟时的干燥质量)/162

[0051] (162为纤维素的每葡萄糖单元的分子量)。

[0052] 羧甲基化反应中的纤维素原料的浓度没有特别限定,从提高羧甲基化剂的有效利

用率的观点,优选为1~40% (w/v)。

[0053] 与添加羧甲基化剂同时或者在羧甲基化剂的添加之前或者之后,向反应器中适当地添加有机溶剂或者有机溶剂的水溶液,或者通过减压等适当地减少碱化处理时的水以外的有机溶剂等,形成水和有机溶剂的混合溶剂。本发明中,在该水和有机溶剂的混合溶剂下,进行羧甲基化反应。添加或者减少有机溶剂的时机,可以从碱化反应的结束后到添加羧甲基化剂之后的期间,没有特别限定,例如,优选添加羧甲基化剂前后30分钟以内。

[0054] 作为有机溶剂,可举出甲醇、乙醇、N-丙醇、异丙醇、N-丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇,丙酮、二乙酮、甲乙酮等酮,以及二噁烷、二乙醚、苯、二氯甲烷等,可以将这些单独或2种以上的混合物添加于水中而用作羧甲基化时的溶剂。其中,从与水的相容性优异的观点出发,优选为碳原子数1~4的一元醇,进一步优选为碳原子数1~3的一元醇。

[0055] 对于羧甲基化时的混合溶剂中的有机溶剂的比例,相对于水和有机溶剂的总和,有机溶剂优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,更进一步优选为45质量%以上,再进一步优选为50质量%以上。混合溶剂中的有机溶剂的比例的上限没有特别限定,优选99质量%以下。

[0056] 羧甲基化时的反应介质(不含纤维素的水和有机溶剂等的混合溶剂)与碱化时的反应介质相比,优选水的比例更少(换言之,有机溶剂的比例更多)。通过满足本范围,容易维持得到的羧甲基化纤维素的结晶度,并且容易提高羧甲基取代度,能够更高效地得到解纤时成为透明度高的纤维素纳米纤维分散体的羧甲基化纤维素。另外,羧甲基化时的反应介质与碱化时的反应介质相比,水的比例更少(有机溶剂的比例多)时,从碱化反应移至羧甲基化反应时,也得到以下优点:通过向碱化反应结束后的反应体系添加所希望的量的有机溶剂的简便的手段形成羧甲基化反应应用的混合溶剂。

[0057] 形成水和有机溶剂的混合溶剂,向碱化纤维素投入羧甲基化剂后,在将温度在优选10~40℃的范围保持恒定的状态下搅拌15分钟~4小时、优选15分钟~1小时左右。为了防止反应混合物达到高温,含有碱化纤维素的溶液和羧甲基化剂的混合优选分多次或者滴定进行。投入羧甲基化剂搅拌一定时间后,如果需要就进行升温,反应温度为30~90℃、优选为40~90℃、进一步优选为60~80℃进行30分钟~10小时、优选为1小时~4小时的醚化(羧甲基化)反应,得到羧甲基化纤维素。

[0058] 羧甲基化时可以直接使用碱化时使用的反应器,或者,可以使用能够边进行温度控制边混合搅拌上述各成分的其他反应器。

[0059] 反应结束后,可以利用矿酸或有机酸将残存的碱金属盐中和。另外,根据需要,可以利用含水甲醇清洗副生成的无机盐、有机酸盐等除去,经过干燥、粉碎、分级而获得羧甲基化纤维素或其盐。作为利用干式粉碎使用的装置,可例示锤击式粉碎机、销棒粉碎机等冲击式粉碎机、球磨、塔式粉碎机等介质粉碎机、喷射式粉碎机等。作为湿式粉碎中使用的装置,可例示均化器、破碎机(Masscolloider)、珠磨机等装置。

[0060] <羧甲基化纤维素>

[0061] 本发明中制造的羧甲基化纤维素优选分散于水时也维持纤维状的形状的至少一部分。即,优选如果通过电子显微镜观察羧甲基化纤维素的水分散体,能够观察到纤维状的物质,用X射线衍射测定羧甲基化纤维素时,能够观测到纤维素I型晶体的峰。

[0062] 分散于水时也维持纤维状的形状的至少一部分的羧甲基化纤维素的纤维素的每

葡萄糖酐单元的羧甲基取代度为小于0.50。该取代度为0.50以上时,容易发生水中的溶解,无法维持纤维形态。如果考虑操作性,则该取代度特别优选0.02以上且小于0.50,更优选为0.05以上且小于0.50,更优选为0.10~0.40,进一步优选为0.20~0.40。通过向纤维素导入羧甲基,纤维素彼此电排斥,因此能解纤为纳米纤维,但每葡萄糖酐单元的羧甲基取代度为小于0.02时,有时不能充分进行向纳米纤维的解纤。羧甲基取代度可以通过对反应的羧甲基化剂的添加量、碱化剂的量、水与有机溶剂的组成比率等进行控制来调整。

[0063] 本发明中葡萄糖酐单元是指构成纤维素的各个葡萄糖酐(葡萄糖残基)。另外,羧甲基取代度(也称为醚化度)表示构成纤维素的葡萄糖残基中的羟基中的被羧甲基醚基取代的物质的比例(一个葡萄糖残基中的羧甲基醚基的数量)。此外,羧甲基取代度有时省略为DS。

[0064] 羧甲基取代度的测定方法如下:

[0065] 精确称量试料约2.0g,加入300mL带塞子的三角烧瓶中。加入100mL在硝酸甲醇1000mL中加入了特级浓硝酸100mL而得的溶液,振荡3小时,将羧甲基化纤维素的盐(CMC)转换为H-CMC(氢型羧甲基化纤维素)。精确称量1.5~2.0g的绝对干燥H-CMC,加入300mL带塞子的三角烧瓶。用80%甲醇15mL将H-CMC湿润,加入100mL的0.1N-NaOH,室温下振荡3小时。使用酚酞作为指示剂,用0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对过量的NaOH进行返滴定,由下式计算羧甲基取代度(DS值)。

[0066]  $A = [(100 \times F' - 0.1N - H_2SO_4 \text{ (mL)} \times F) \times 0.1] / (\text{H-CMC的绝对干燥质量 (g)})$

[0067] 羧甲基取代度 =  $0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$

[0068] F': 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的因数

[0069] F: 0.1N-NaOH的因数。

[0070] 本发明的羧甲基化纤维素纤维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。通过将结晶性调整为上述范围,由解纤得到的纤维素纳米纤维分散体的透明度提高。纤维素的结晶性可以通过碱化剂的浓度和处理时的温度以及羧甲基化的程度来控制。碱化和羧甲基化中使用高浓度的碱,因此纤维素的I型晶体容易转变为II型,但对碱(碱化剂)的使用量进行调整等来调整改性的程度,能够保持所希望的结晶性。

[0071] 羧甲基化纤维素的纤维素I型的结晶度的测定方法如下:

[0072] 将试料置于玻璃池中,使用X射线衍射测定装置(LabX XRD-6000,岛津制作所制)进行测定。结晶度的计算使用Segal等方法进行,以X射线衍射图的 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ 的衍射强度作为基准线,由 $2\theta = 22.6^\circ$ 的002面的衍射强度和 $2\theta = 18.5^\circ$ 的非晶体部分的衍射强度按下式计算。

[0073]  $X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$

[0074] X<sub>c</sub> = 纤维素的I型的结晶度(%)

[0075] I<sub>002c</sub>:  $2\theta = 22.6^\circ$ 、002面的衍射强度

[0076] I<sub>a</sub>:  $2\theta = 18.5^\circ$ 、非晶体部分的衍射强度。

[0077] 利用本发明制造的羧甲基化纤维素可以以反应后得到的分散体的状态使用,也可以根据需要进行干燥,进一步再分散于水中而使用。干燥方法不限任何限定,例如可以使用冷冻干燥法、喷雾干燥法、盘架式干燥法、鼓式干燥法、带式干燥法、在玻璃板等薄薄地伸展干燥的方法、流化床干燥法、微波干燥法、加热风扇式真空干燥法等已知的方法。干燥后,也



可以根据需要用切割机、锤磨机、针磨机、喷射磨等进行粉碎。另外,水中的再分散的方法也没有特别限定,可以使用已知的分散装置。

[0078] <羧甲基化纤维素的纳米纤维的制造>

[0079] 将利用本发明的方法得到的羧甲基化纤维素进行解纤,能够转变为具有纳米级的纤维直径的纤维素纳米纤维。利用本发明的方法得到的羧甲基化纤维素的纳米纤维与通过以往的水媒法或者溶媒法得到的羧甲基化纤维素的纳米纤维相比,能够经济地制造,另外,为水分散体的状态,具有高的透明度。

[0080] 解纤时,准备利用上述的方法得到的羧甲基化纤维素的分散体。从操作的容易性考虑,优选为分散介质。考虑到解纤、分散的效率,羧甲基化纤维素的浓度优选为0.01~10% (w/v)。

[0081] 将羧甲基化纤维素解纤时使用的装置没有特别限定,可以使用高速旋转式、胶体磨式、高压式、辊磨式、超声波式等装置。优选解纤时对羧甲基化纤维素的分散体施加强力的剪断力。特别是为了高效地解纤,对前述分散体施加50MPa以上的压力,并且能够施加强力的剪断力的湿式的高压或者超高压均质器优选使用。前述压力更优选为100MPa以上,进一步优选为140MPa以上。另外,在使用高压均质器进行解纤和分散处理之前,可以根据需要使用高速剪切混合机等公知的混合、搅拌、乳化、分散装置,对前述分散体进行预备处理。

[0082] 高压均质器是利用泵对流体进行加压(高压),由设置于流路的非常纤细的间隙喷出,从而利用粒子间的碰撞、由压力差所致的剪断力等的总能量来进行乳化、分散、解细、粉碎以及超微细化的装置。

[0083] 利用上述的羧甲基化纤维素的解纤,能够得到平均纤维直径为3~500nm、长径比为50以上的羧甲基化纤维素的纳米纤维。平均纤维直径优选为3~150nm,进一步优选为3~20nm,更进一步优选为5~19nm,再进一步优选为5~15nm。

[0084] 羧甲基化纤维素或者羧甲基化纤维素的纳米纤维的平均纤维直径和平均纤维长度可以如下测定:在直径为20nm以下的情况下使用原子间力显微镜(AFM),20nm以上的情况下使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对随机选择的200根纤维进行解析,计算平均。另外,长径比可以利用下述式计算:

[0085] 长径比=平均纤维长度/平均纤维直径。

[0086] 羧甲基化纤维素的纳米纤维中的羧甲基取代度与制成纳米纤维前的羧甲基化纤维素的羧甲基取代度通常是相同的。另外,羧甲基化纤维素的纳米纤维的I型晶体的比例与制成纳米纤维前的羧甲基化纤维素的I型晶体的比例通常是相同的。

[0087] 通过将由本发明的方法得到的羧甲基化纤维素解纤而制成纳米纤维,能够得到透明度高的羧甲基化纤维素的纤维素纳米纤维分散体。由本发明得到的羧甲基化纤维素的纳米纤维,例如,固体成分1% (w/v) 的水分散体的透明度(660nm光的透过率)为50%以上。更优选为60%以上,进一步优选为70%以上,进一步优选为80%以上,进一步优选为90%以上。这样的纤维素纳米纤维能够最适合用于要求透明性的用途。本发明中,能够以较高的羧甲基化剂的有效利用率(即,在不明显增加羧甲基化剂的量,经济地)制造这样的透明性高的纤维素纳米纤维。

[0088] 利用本发明的制法,用经济的方法得到透明度高的纤维素纳米纤维的原因尚不明确,但利用本发明的制法能够维持比较高的纤维素I型的结晶度,因此,本发明人等确认了

即便羧甲基取代度比较高也能够维持羧甲基化纤维素的纤维状的形状。认为能够在维持纤维状的形状的同时提高羧甲基取代度(即,导入大量的羧甲基)导致羧甲基化纤维素的解纤性的提高,推测这是得到透明度高的纳米纤维分散体的原因之一。但是,不排除这以外的原因。

[0089] 实施例

[0090] 以下,举出实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些。应予说明,只要没有特别说明,份和%就表示质量份和质量%。

[0091] (实施例1)

[0092] 在将转速调节为100rpm的双轴捏合机中,加入将水130份和氢氧化钠20份在溶解水100份中,装入以在100℃干燥60分钟时的干燥质量计100份的阔叶树纸浆(日本制纸株式会社制,LBKP)。在30℃搅拌90分钟,混合,制备碱化纤维素。再一边搅拌一边添加异丙醇(IPA)230份和一氯乙酸钠60份,搅拌30分钟后,升温到70℃而进行90分钟羧甲基化反应。羧甲基化反应时的反应介质中的IPA的浓度为50%。反应结束后,进行中和、脱液、干燥、粉碎,得到羧甲基取代度0.31、纤维素I型的结晶度67%的羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基化剂的有效利用率为37%。应予说明,羧甲基取代度和纤维素I型的结晶度的测定方法以及羧甲基化剂的有效利用率的计算方法如上。

[0093] 将得到的羧甲基化纤维素的钠盐分散在水中,制成1%(w/v)水分散体。将其用150MPa的高压均质器处理3次,得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。用以下的方法测定得到的分散体的透明度和粘度。

[0094] <纤维素纳米纤维分散体的透明度的测定>

[0095] 纤维素纳米纤维分散体(固体成分1%(w/v),分散介质:水)的透明度(660nm光的透过率)使用UV-VIS分光光度计UV-1800(岛津制作所社)进行测定。

[0096] <粘度的测定>

[0097] 将纤维素纳米纤维分散体(固体成分1%(w/v),分散介质:水)在25℃放置16小时后,使用搅拌机以3000rpm搅拌1分钟,使用B型粘度计(东机工业社制),以No.4转子/转速60rpm或者6rpm测定3分钟后的粘度。

[0098] (实施例2)

[0099] 通过改变IPA的添加量而使羧甲基化反应时的反应液中的IPA的浓度为90%,除此以外,与实施例1同样地进行,得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.47,纤维素I型的结晶度为63%,羧甲基化剂的有效利用率为56%。

[0100] 将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤,得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0101] (实施例3)

[0102] 通过使碱化反应时的溶剂为水90%、IPA10%,改变IPA的添加量,从而使羧甲基反应时的混合溶剂中的IPA浓度与实施例1同样地调整为50%,除此以外,与实施例1同样地进行,得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.28,纤维素I型的结晶度为69%,羧甲基化剂的有效利用率为34%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤,得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0103] (实施例4)

[0104] 通过使碱化反应时的溶剂为水70%、IPA30%，改变IPA的添加量，从而使羧甲基化反应时的混合溶剂中的IPA浓度与实施例1同样调整为50%，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.28，纤维素I型的结晶度为64%，羧甲基化剂的有效利用率为34%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0105] (实施例5)

[0106] 使用氢氧化锂代替氢氧化钠作为碱化剂，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的锂盐。羧甲基取代度为0.25，纤维素I型的结晶度为62%，羧甲基化剂的有效利用率为30%。将得到的羧甲基化纤维素的锂盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0107] (实施例6)

[0108] 使用氢氧化钾代替氢氧化钠作为碱化剂，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钾盐。羧甲基取代度为0.25，纤维素I型的结晶度为61%，羧甲基化剂的有效利用率为30%。将得到的羧甲基化纤维素的钾盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0109] (实施例7)

[0110] 将羧甲基化反应时添加的有机溶剂由IPA变更为甲醇，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.29，纤维素I型的结晶度为66%，羧甲基化剂的有效利用率为35%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0111] (实施例8)

[0112] 将羧甲基化反应时添加的有机溶剂由IPA变更为乙醇，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.30，纤维素I型的结晶度为67%，羧甲基化剂的有效利用率为36%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0113] (实施例9)

[0114] 将羧甲基化反应时添加的有机溶剂由IPA变更为丙酮，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.26，纤维素I型的结晶度为63%，羧甲基化剂的有效利用率为31%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0115] (实施例10)

[0116] 代替将碱化反应时氢氧化钠20份溶解在水100份的溶液，使用将氢氧化钠40份溶解在水100份中的溶液，使用一氯乙酸50份代替一氯乙酸钠60份作为羧甲基化反应时的羧甲基化剂，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.31，纤维素I型的结晶度为60%，羧甲基化剂的有效利用率为36%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0117] (实施例11)

[0118] 通过改变IPA的添加量而使羧甲基化反应时的反应液中的IPA的浓度为30%，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.24，纤维素I

型的结晶度为73%，羧甲基化剂的有效利用率为29%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0119] (实施例12)

[0120] 通过改变IPA的添加量而使羧甲基化反应时的反应液中的IPA的浓度为20%，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.20，纤维素I型的结晶度为74%，羧甲基化剂的有效利用率为24%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0121] (比较例1)

[0122] 使羧甲基化反应时的溶剂为水100%，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.11，纤维素I型的结晶度为72%，羧甲基化剂的有效利用率为13%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0123] (比较例2)

[0124] 使碱化反应时的溶剂为水10%、IPA90%，羧甲基化反应时也使用相同的组成的溶剂，除此以外，与实施例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.27，纤维素I型的结晶度为64%，羧甲基化剂的有效利用率为32%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0125] (比较例3)

[0126] 碱化反应时，使用将氢氧化钠45份于溶解水100份的溶液代替将氢氧化钠20份溶解在水100份中而得的溶液，作为羧甲基化反应时的羧甲基化剂，使用一氯乙酸钠150份代替一氯乙酸钠60份，除此以外，与比较例1同样地进行，得到羧甲基化纤维素的钠盐。羧甲基取代度为0.28，纤维素I型的结晶度为45%，羧甲基化剂的有效利用率为13%。将得到的羧甲基化纤维素的钠盐与实施例1同样地进行解纤，得到羧甲基化纤维素的纳米纤维的分散体。

[0127]

[表1]

	羧甲基纤维素										纤维素纳米纤维的分散体						
	碱化					羧甲基化					羧甲基化 取代度	纤维素 I型的 结晶度	羧甲基化 剂的有效 利用率	粘度 (60rpm、 mPa·s)	粘度 (6rpm、 mPa·s)	透明度	
	碱化剂	溶剂		羧甲基化剂	溶剂		羧甲基化剂	溶剂		羧甲基化剂							羧甲基化剂
		水	有机溶剂		水	有机溶剂		水	有机溶剂								
实施例1	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例2	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例3	NaOH	90%	—	IPA10%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例4	NaOH	70%	—	IPA30%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例5	LiOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例6	KOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例7	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例8	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例9	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例10	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例11	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
实施例12	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例1	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例2	NaOH	10%	—	IPA90%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比较例3	NaOH	100%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0128] 根据表1的结果,可知在以水为主的溶剂下进行碱化、在水和有机溶剂的混合溶剂下进行羧甲基化的实施例1~12中,与属于以往方法的在主要为有机溶剂的溶剂下进行碱

化和羧甲基化这两者的比较例2(溶媒法)相比,能够制造具有非常高的透明度的纤维素纳米纤维分散体。另外,可知与以水为溶剂进行碱化和羧甲基化这两者的比较例1和3相比,能够以高的羧甲基化剂的有效利用率制造具有高的透明度的纤维素纳米纤维分散体。