



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119522239 A

(43) 申请公布日 2025.02.25

(21) 申请号 202380052177.3

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限

(22) 申请日 2023.03.01

公司 11127

(30) 优先权数据

专利代理人 于洁 庞东成

2022-158189 2022.09.30 JP

(51) Int.Cl.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08B 15/06 (2006.01)

2025.01.06

D21H 11/20 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/007573 2023.03.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070008 JA 2024.04.04

(71) 申请人 大王制纸株式会社

地址 日本爱媛县

(72) 发明人 松末一纮 今井貴章 青木隆之介

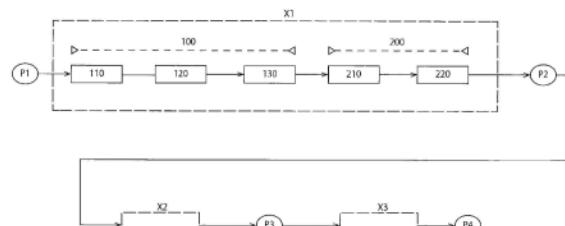
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种能够大量生产的氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法。解决手段如下：一种氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法，其特征在于，在制造氨基甲酸酯化纤维素纤维时，使包含脲的纸浆片以300m/分钟～3000m/分钟的速度在对辊间通过并进行加热，通过该加热进行改性，对辊设为两组以上连续的对辊，将先行的一组或两组以上作为干燥部，将后行的一组或两组以上作为反应部，将属于干燥部的辊的温度设为80℃～130℃，将属于反应部的辊的温度设为220℃以上，将对辊的组数设为干燥部的通过时间为8秒以上、反应部的通过时间为8秒以上的组数。



1. 一种氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法,其特征在于,在制造纤维素纤维的一部分或全部羟基被氨基甲酸酯基改性的氨基甲酸酯化纤维素纤维时,

使通过对原料纸浆进行抄纸而制成带状的包含脲或脲的衍生物的纸浆片在对辊间通过并进行加热,通过该加热进行所述改性。

2. 如权利要求1所述的氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法,其中,所述纸浆片的片宽为300mm~10000mm,所述对辊中的至少任一者为加热辊。

3. 一种氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法,其特征在于,在制造纤维素纤维的一部分或全部羟基被氨基甲酸酯基改性的氨基甲酸酯化纤维素纤维时,

使通过对原料纸浆进行抄纸而制成带状的包含脲和脲的衍生物中的至少任一者的纸浆片以300m/分钟~3000m/分钟的速度在对辊间通过并进行加热,通过该加热进行所述改性,

所述对辊设为两组以上连续的对辊,

将先行的一组或两组以上作为干燥部,将后行的一组或两组以上作为反应部,

将属于所述干燥部的辊的温度设为80°C~130°C,将属于所述反应部的辊的温度设为220°C以上,

将所述对辊的组数设为所述干燥部的通过时间为8秒以上、并且所述反应部的通过时间为8秒以上的组数。

4. 如权利要求1或权利要求3所述的氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法,其中,使进入所述干燥部的纸浆片的含水率为15质量%以下。

5. 如权利要求1或权利要求3所述的氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法,其中,使进入所述干燥部的纸浆片的表面温度为15°C~130°C。

6. 如权利要求1或权利要求3所述的氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法,其中,作为机内的连续工序,依次引入对原料纸浆进行抄纸而制成带状的纸浆片的抄纸工序、在所述纸浆片上涂布脲或脲的衍生物的涂布工序、以及对所述脲或脲的衍生物进行改性的改性工序作为机内的连续工序。

氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,纤维素纳米纤维、微纤维纤维素(微纤化纤维素)等微细纤维备受瞩目,近年来,还提出了向纤维素纤维中导入阴离子性基团(用阴离子性基团进行改性)的方案等(参照专利文献1)。

[0003] 另外,微细纤维作为树脂的增强材料的使用备受瞩目,由于微细纤维为亲水性,而树脂为疏水性,因此还提出了用氨基甲酸酯基置换微细纤维的羟基的方案(参照专利文献2)。根据该方案,微细纤维的分散性提高,从而树脂的增强效果提高。

[0004] 但是,上述方案中,在对纤维素纤维进行改性时,需要预先使纤维素纤维处于水分散液的状态,不适合大量生产。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-75665号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2019-1876号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明所要解决的课题在于提供一种能够大量生产的氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 首先,本发明人想到了在大量生产氨基甲酸酯化纤维素纤维时能否利用抄纸技术领域中的制造纸浆片的技术。但是,在抄纸技术领域中,纸浆片本身是目标物,与此相对,本发明中,纸浆片只不过暂时利用其形态或形状。因此,从迅速进行氨基甲酸酯化的方面出发,不能直接采用抄纸的技术。于是,反复进行了多次试验,特别是聚焦于氨基甲酸酯化这一点,想到的是如下所示的手段。

[0013] 即,一种氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法,其特征在于,在制造纤维素纤维的一部分或全部羟基被氨基甲酸酯基改性的氨基甲酸酯化纤维素纤维时,

[0014] 使通过对原料纸浆进行抄纸而制成带状的包含脲和脲的衍生物中的至少任一者的纸浆片以300m/分钟~3000m/分钟的速度在对辊间通过并进行加热,通过该加热进行上述改性,

[0015] 上述对辊设为两组以上连续的对辊,

[0016] 将先行的一组或两组以上作为干燥部,将后行的一组或两组以上作为反应部,

[0017] 将属于上述干燥部的辊的温度设为80°C~130°C,将属于上述反应部的辊的温度设为220°C以上,

[0018] 将上述对辊的组数设为上述干燥部的通过时间为8秒以上、并且上述反应部的通过时间为8秒以上的组数。

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,提供能够大量生产的氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法。

附图说明

[0021] 图1是从原料纸浆得到氨基甲酸酯化微细纤维为止的工序的说明图。

具体实施方式

[0022] 接着,对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。本发明的范围并不限于本实施方式的范围。

[0023] 如图1所示,本方式的制造方法主要可以划分为:从原料纸浆P1得到能够作为“包含脲和脲的衍生物中的至少任一者(也简称为“脲等”)的纸浆片”使用的纤维素纤维含有物P2为止的工序X1;在该工序X1之后使脲等与纤维素纤维反应而得到氨基甲酸酯化纤维素纤维P3为止的工序X2;以及在该工序X2之后将氨基甲酸酯化纤维素纤维P3开纤而得到氨基甲酸酯化微细纤维P4为止的工序X3。

[0024] 另外,得到纤维素纤维含有物P2为止的工序X1主要可以划分为:对原料纸浆P1进行抄纸而制成带状的纸浆片的抄纸工序100;以及在纸浆片上涂布脲等的涂布工序200。以下依次进行说明。

[0025] (原料纸浆)

[0026] 作为原料纸浆P1,例如可以从以阔叶树、针叶树等作为原料的木材纸浆、以稻草、甘蔗渣、棉、麻、韧皮纤维等作为原料的非木材纸浆、以回收废纸、损纸等作为原料的废纸纸浆(DIP)等中选择1种或2种以上来使用。

[0027] 其中,为了尽可能避免杂质的混入,作为原料纸浆P1,优选使用木材纸浆。作为木材纸浆,例如可以从阔叶树硫酸盐纸浆(LKP)、针叶树硫酸盐纸浆(NKP)等化学纸浆、机械纸浆(TMP)等中选择1种或2种以上来使用。

[0028] 阔叶树硫酸盐纸浆可以为阔叶树漂白硫酸盐纸浆、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。同样地,针叶树硫酸盐纸浆可以为针叶树漂白硫酸盐纸浆、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。

[0029] 其中,优选合用NKP(优选NBKP)和LKP(优选LBKP)。关于这一点,NKP的纤维素纤维粗且长,因此纤维素纤维含有物的强度提高,但质地变差。另一方面,LKP的纤维素纤维细且短,因此在抄纸时纸浆片的强度降低,但质地得到改善。从这样的特性出发,在合用NKP和LKP的情况下,NKP的混配比例优选为1~99质量%、更优选为5~95质量%、特别优选为10~90质量%。若NKP的混配比例低于10质量%,则在抄纸工序、涂布工序中有可能发生由于拉伸强度、撕裂强度不足而导致的断纸。另一方面,若NKP的混配比例超过90质量%,即若LKP的混配比例低于10质量%,则有可能无法充分得到例如树脂的增强效果等特性。

[0030] 另一方面,作为机械纸浆,例如可以从磨石磨纸浆(SGP)、压力磨石磨纸浆(PGW)、木片磨纸浆(RGP)、化学细磨纸浆(CGP)、热磨纸浆(TGP)、磨纸浆(GP)、热磨机械浆(TMP)、化学热磨机械浆(CTMP)、盘磨机械纸浆(RMP)、漂白热磨机械浆(BTMP)等中选择1种或2种以上

来使用。

[0031] 原料纸浆P1的依据JIS P 8121-2测定的游离度优选为200~700cc、更优选为250~650cc、特别优选为300~600cc。若游离度小于200cc，则在后述的网部的脱水性差，有可能无法提高抄纸速度。另一方面，若游离度超过700cc，则质地差，在后段的涂布工序中有可能断纸。

[0032] 在原料纸浆P1中，优选根据需要内添和/或外添施胶剂，调整斯托克斯法(Stockigt)施胶度(JIS P 8122)、可勃法(Cobb)施胶度(JIS P 8140)。关于这一点，Stockigt施胶度是在测定试剂渗透至纸浆片中并显色为止所需的时间的试验中，数值越低则渗透性越高。另一方面，Cobb施胶度是在测量纸浆片的单面与水接触一定时间时的吸水量(质量)的试验中，数值越高则吸水性越高。因此，在包含施胶剂的情况和不包含施胶剂的情况下，作为渗透性指标的Stockigt施胶度、作为吸水性指标的Cobb施胶度大不相同。但是，若施胶剂的量多，则后述涂布工序中的脲等的添加量(渗透量)不足，反应有可能变得不充分。另一方面，若施胶剂的量少，则有可能因湿纸强度降低而发生断纸。因此，需要调整施胶剂的添加量，该量可以以涂布脲等之前的纸浆片的Stockigt施胶度、Cobb施胶度为基准。

[0033] 具体而言，依据JIS P 8122测定的Stockigt施胶度优选为0.1~100秒、更优选为0.2~80秒、特别优选为0.5~50秒。另外，依据JIS P 8140测定的Cobb施胶度(10秒)优选为10~600g/m²、更优选为20~580g/m²、特别优选为30~550g/m²。

[0034] 原料纸浆P1的依据JIS P 8251测定的灰分优选为0~20质量%、更优选为0~15质量%、特别优选为0~10质量%。若灰分超过20质量%，则润湿状态下的纸浆片的强度下降，特别是在涂布工序中有可能发生断纸。

[0035] 需要说明的是，本方式的制造方法不是纸的制造方法，只是为了使脲等高效地反应而利用了纸浆片这样的状态或形态。因此，不能直接利用纸的制造技术中的灰分添加的相关见解，例如，在后续工序中进行开纤的情况下，也有该灰分的量影响开纤进行的方面。

[0036] (抄纸工序)

[0037] 本方式的制造方法中，在抄纸工序100中对原料纸浆P1进行抄纸而制成带状的纸浆片。此处，带状是指具有规定的宽度(例如，300mm~10000mm)而连续的细长状的片，是指与纸的制造工艺中的湿纸、纸幅同样或类似的形状。

[0038] 作为在抄纸工序100中使用的抄纸设备，例如可以例示具有网部110、压榨部120等的长网成型器、在长网成型器上组合了上成型器(on top former)的成型器、夹网成型器等。

[0039] 其中，使用将从流浆箱喷出的纸料射流用2张网立即夹入的夹网成型器时，具有表里差小、在纸浆片的厚度方向(Z轴方向)上能够使脲等均等地渗入纸浆片的优点。

[0040] 但是，该夹网成型器虽然具有表里差小的优点，但由于两面为网面因而平坦性差，另外在将纸料吹出到网上的瞬间便决定了质地，因此具有质地差的特性。本方式中，由于纸的制造本身不是目的，因此平坦性、质地也可能不成为问题，但从与后段的涂布方式的关系、与试剂的渗透性的关系出发，采用加有上成型器(on top)的长网纸机(Fourdrinier)时平坦性、质地优异，是优选的。特别是，若在网上安装摇振装置(使网横向摇振的装置)，则质地进一步提高，是优选的。

[0041] 网部110的纸浆片(纸层)流至(转移至)压榨部120，进行脱水。

[0042] 在压榨部120使用的压榨机例如可以为直通型、倒置(inver)型、反向型中的任一种,也可以为它们的组合。其中,没有开式牵引的直通型易于保持纸浆片,断纸等操作故障少,因此优选。

[0043] 通过了压榨部120的纸浆片(湿纸)例如可以转移到单层方式或双层方式的预干燥部130,实现干燥。其中,从断纸少、能够不降低体积而高效地进行干燥的方面出发,预干燥部130优选非开式牵引形式的单层干燥机。

[0044] 预干燥部130中的干燥温度优选为80~140℃、更优选为85~135℃、特别优选为90~130℃。若干燥温度超过140℃,则产生部分的过干燥,在该过干燥部分,涂布工序200中的脲等的渗透有可能变差。另一方面,若干燥温度低于80℃,则产生部分的干燥不良,在该干燥不良部分有可能发生断纸。

[0045] 经过了预干燥部130的纸浆片的含水率优选为0.1~10%、更优选为1~9%、特别优选为2~8%。若含水率小于0.1%,则过于干燥,涂布工序200中的脲等的渗透有可能变差。另一方面,若含水率超过10%,则干燥不良,在涂布工序200中有可能发生断纸。

[0046] 本方式中,上述含水率是利用BM计(基重/水分)的红外线测定的值。

[0047] 抄纸工序100中得到的带状的纸浆片依据JIS P 8124测定的基重优选为60~800g/m²、更优选为80~750g/m²、特别优选为100~700g/m²。若基重小于50g/m²,则特别是在涂布工序200中有可能因强度不足而发生断纸。另一方面,若基重超过800g/m²,则在涂布工序200中脲等有可能无法充分渗透。需要说明的是,上述基重为1层抄造的情况。若为2层以上的多层抄造,则试剂有可能留在层的界面。

[0048] 在涂布工序200中涂布的脲等可以含有任意的抄纸试剂。抄纸试剂的种类没有限制,抄纸试剂的浓度可以根据需要适当调节。但是,当然需要不损害涂布脲等的宗旨,有时也需要进行调整。例如,在涂布工序200中使用脲等的本方式中,在抄纸工序100中,按照各种淀粉、CMC(羧甲基纤维素)等具有羟基的抄纸试剂、胶体二氧化硅、硫酸铝等具有硅烷醇基等在某种元素上键合有-OH的基团的抄纸试剂、松香施胶剂、ASA(烯基琥珀酸酐)、AKD(烷基烯酮二聚体)、各种淀粉、CMC等抄纸试剂分别优选为0~10%、更优选为0.1~9%、特别优选为0.2~8%的方式进行抄纸。由于以上的抄纸试剂受到脲等引起的改性反应,因此若大量含有以上的抄纸试剂,则会相应地妨碍反应工序X2中的脲等的利用。以上的试剂不取决于内添、外添。

[0049] 另一方面,染料取决于之后的用途,例如,在用途为树脂的增强材料等、并且不优选微细纤维的着色的情况下等,以染料优选为0~10%、更优选为0.1~5%、特别优选为0.2~3%的方式进行抄纸。

[0050] 另外,从同样的方面出发,纸浆片的依据JIS P 8148测定的白度优选为80%以上、更优选为82%以上、特别优选为85%以上。需要说明的是,如上述示例那样使用LBKP和NBKP作为原料纸浆P1的情况下,通常白度为80%以上,不需要调整白度。

[0051] 纸浆片的依据JIS P 8113测定的拉伸强度优选为10MPa以上、更优选为15MPa以上、特别优选为20MPa以上。拉伸强度小于10MPa(1kN/m、厚度100μm)时,在涂布工序200中有可能发生断纸。但是,虽然提高基重时拉伸强度也提高,但如上所述,若增加基重,则在涂布工序200中脲等难以渗透。因此,拉伸强度与基重的平衡也很重要,比拉伸强度(拉伸强度/基重)优选为1~10000Nm/g、更优选为5~5000Nm/g、特别优选为10~1000Nm/g是适当的。

[0052] 另一方面,纸浆片的依据JIS P 8135测定的湿纸强度优选为0.1kN/m以上、更优选为0.2kN/m以上、特别优选为0.5kN/m以上。湿纸强度小于0.1kN/m时,在涂布工序200中有可能发生断纸。但是,虽然提高基重时湿纸强度也提高,但如上所述,若增加基重,则在涂布工序200中脲等难以渗透。因此,湿纸强度与基重的平衡也很重要,比湿纸强度(湿纸强度/基重)优选为0.1~5000Nm/g、更优选为0.5~1000Nm/g、特别优选为1~500Nm/g是适当的。

[0053] (涂布工序)

[0054] 在预干燥部130被干燥的纸浆片在与后干燥部220之间的涂布部210进行脲等的涂布。此处,本说明书中,“涂布”仅指“涂布”行为,并非意在限定涂布后的脲等成为何种状态。因此,例如,除了脲等在纸浆片的表面也有残留而形成涂布层的方式之外,还包括脲等全部渗入纸浆片中而未在纸浆片的表面形成涂布层的方式、即仅为浸渗状态的方式。

[0055] 在涂布部210,例如,可以通过斜面刮刀涂布、施胶压榨涂布、韧性刮刀涂布、棒涂、浸渗涂布、喷涂、逗号刮刀涂布等涂布方法来涂布脲等。其中,涂布部210中的涂布优选利用韧性刮刀涂布。关于这一点,韧性刮刀涂布是刮刀涂布中的一种,在同样作为刮刀涂布之一的斜面刮刀涂布中是将喷注器喷出的脲等刮掉,而在韧性刮刀涂布中是一边将脲等压入纸浆片中一边进行涂布。因此,适合于使脲等渗透到纸浆片中的必要性大的本方式。

[0056] 另一方面,浸渗涂布和逗号刮刀涂布分别具有如下特征。

[0057] 即,首先,本方式中,浸渗方式是指通过使纸浆片在装有脲等的容器内移动来进行涂布的方式。另外,逗号刮刀涂布是指在2根辊与刮刀之间形成积液,通过使纸浆片在调整涂布量的间隙之间移动来进行涂布的方式。

[0058] 脲等的浓度可以根据需要适当调节,在进行氨基甲酸酯化的本方式中,优选为20~50质量%、更优选为25~45质量%、特别优选为30~40质量%。若脲等的浓度小于20质量%,则氨基甲酸酯化率不充分,另外有可能难以干燥。另一方面,若脲等的浓度超过50质量%,则在制作脲水时,由于脲等的溶解引起的吸热反应,溶液的温度降低,脲等有可能析出。

[0059] 脲水(浓度40%)的依据JIS-Z8803(2011)测定的粘度优选为2000cps以下、更优选为1700cps以下、特别优选为1500cps以下。若粘度超过2000cps,则脲水难以渗透至纸浆片中。

[0060] 本方式的制造方法中,可以离线进行涂布工序200,也可以在线进行涂布工序200。但是,在制造速度为300m/分钟以上的情况下,优选将抄纸工序100和涂布工序200作为机内的连续工序依次引入(在线)。若为在线方式,则制造效率提高,而且不受纸浆片的保存状态等的影响,可实现涂布的均质化。

[0061] 本方式的制造方法中,脲等可以仅涂布于纸浆片的单面,也可以涂布于双面。但是,从在后续工序中进行的反应的均匀化的方面出发,优选涂布于双面。

[0062] 需要说明的是,在以离线方式在纸浆片的双面进行脲等的涂布的情况下,具有可以根据纸浆片的特性使表里面各自的涂布量不同的优点。

[0063] 脲等相对于纤维素纤维的涂布质量比(脲等/纤维素纤维)优选为10~400kg/pt(纸浆吨)、更优选为20~300kg/pt、特别优选为45~200kg/pt。若涂布质量比小于45kg/pt,则氨基甲酸酯化有可能无法充分进行。另一方面,若涂布质量比超过200kg/pt,则涂布过量,剩余的脲等有可能附着于装置上。需要说明的是,通常,涂布量以每1m²的质量来规定,

但在本方式中,由于脲等是用于与纤维素纤维反应的试剂(反应试剂),因此优选以每单位质量纤维素纤维的脲量来规定。

[0064] 穿过了涂布部210的纸浆片进入后干燥部220实现干燥。

[0065] 在后干燥部220的干燥中,例如可以使用热风干燥装置、气体加热器干燥装置、红外线干燥装置等干燥装置。但是,若使用红外线干燥装置,则脲等在纸浆片的表层固化,有可能妨碍脲等的渗透。因此,优选使用热风干燥装置。特别是,热风干燥装置容易进行温度控制,因此,若设置多级热风干燥装置,并设计成温度逐渐提高的方式,则能够不妨碍脲等的渗透而进行干燥。

[0066] 在后干燥部220中,干燥温度优选为80~140℃、更优选为85~135℃、特别优选为90~130℃。若干燥温度低于80℃,则在干燥时间短的情况下干燥有可能不充分,因此不适合高速制造。另一方面,若干燥温度超过140℃,则有可能由脲等生成副产物。

[0067] 经过了后干燥部220的纸浆片的含水率优选为0~10%、更优选为0~8%、特别优选为0~7%。若含水率超过10%,则在后述的加热工序的反应部,反应效率有可能降低。

[0068] 在后干燥部220中,上述含水率是利用BM计(基重/水分)的红外线测定的值。

[0069] 经过了后干燥部220的纸浆片的表面温度优选为30~95℃、更优选为35~90℃、特别优选为40~85℃。若表面温度低于40℃,则干燥有可能不充分。另一方面,若表面温度超过95℃,则有可能由反应试剂生成副产物。

[0070] 需要说明的是,本方式中,纸的制造本身不是目的,只不过是暂时利用了纸(纸浆片)这样的形状,因此,之后可以进入压延工序,也可以省略该压延工序而进入反应工序。

[0071] (加热工序(氨基甲酸酯化工序))

[0072] 穿过了后干燥部220的纸浆片(纸浆纤维含有物)例如可以在卷绕部(未图示)暂时卷取,作为卷取坯料保存。之后,也可以考虑将该卷取坯料在卷取的状态下进行加热、冷却等处理,使脲等与纤维素纤维反应,但在本方式中,从卷取坯料中拉出纸浆片,对该纸浆片进行处理而进行氨基甲酸酯化。

[0073] 在暂时制成卷取坯料的情况下,优选将拉出的纸浆片干燥至含水率为10质量%以下,更优选干燥至9质量%以下,特别优选干燥至8质量%以下。该干燥是为了提高反应效率而进行的。

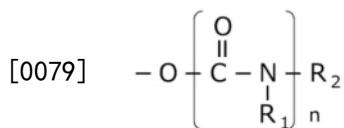
[0074] 但是,利用如上所述暂时制成卷取坯料的方式时,制造效率降低。因此,穿过了后干燥部220的纸浆片也优选直接连续地进入(转移)到氨基甲酸酯化工序X2。该情况下,可以省略氨基甲酸酯化之前的纸浆片的上述干燥。

[0075] 在氨基甲酸酯化工序X2中,使纸浆片、即纤维素纤维含有物中包含的脲等与纤维素纤维反应。此处,对该反应进行详细说明。

[0076] 首先,氨基甲酸酯化是指将纤维素纤维改性为具有氨基甲酸酯基的纤维素纤维。即,意味着使纤维素纤维成为导入有氨基甲酸酯(氨基甲酸的酯)的状态。

[0077] 氨基甲酸酯基为-0-CO-NH₂-所示的基团,例如为-0-CO-NH₂、-0-CONHR、-0-CO-NR₂等所示的基团。即,氨基甲酸酯基可以由下述结构式(1)表示。

[0078] [化1]



[0080] 此处, n表示1以上的整数。R各自独立地为氢、饱和直链状烃基、饱和支链状烃基、饱和环状烃基、不饱和直链状烃基、不饱和支链状烃基、芳香族基团、以及它们的衍生基团中的至少任一种。此外,可以举出通过氨基甲酸酯基在纤维素分子或纤维间形成了交联结构的交联氨基甲酸酯化纤维素。

[0081] 作为饱和直链状烃基,可以举出例如甲基、乙基、丙基等碳原子数1~10的直链状的烷基。

[0082] 作为饱和支链状烃基,可以举出例如异丙基、仲丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数3~10的支链状烷基。

[0083] 作为饱和环状烃基,可以举出例如环戊基、环己基、降冰片基等环烷基。

[0084] 作为不饱和直链状烃基,可以举出例如乙烯基、丙烯-1-基、丙烯-3-基等碳原子数2~10的直链状的烯基、乙炔基、丙炔-1-基、丙炔-3-基等碳原子数2~10的直链状的炔基等。

[0085] 作为不饱和支链状烃基,可以举出例如丙烯-2-基、丁烯-2-基、丁烯-3-基等碳原子数3~10的支链状烯基、丁炔-3-基等碳原子数4~10的支链状炔基等。

[0086] 作为芳香族基团,可以举出例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。

[0087] 作为衍生基团,可以举出上述饱和直链状烃基、饱和支链状烃基、饱和环状烃基、不饱和直链状烃基、不饱和支链状烃基和芳香族基团所具有的1个或多个氢原子被取代基(例如羟基、羧基、卤原子等)取代而成的基团。

[0088] 在具有氨基甲酸酯基的(导入有氨基甲酸酯的)纤维素纤维中,极性高的羟基的一部分或全部被取代为极性相对低的氨基甲酸酯基。因此,该纤维素纤维的亲水性低,与极性低的树脂等的亲和性高。结果,将该纤维素纤维开纤而得到的微细纤维具有与树脂的均匀分散性优异等特性。另外,该微细纤维的浆料的粘性低,操作性良好。

[0089] 氨基甲酸酯基对纤维素纤维的羟基的取代度的下限优选为0.05、更优选为0.1、特别优选为0.2。若取代度为0.05以上,则可确实地发挥出导入氨基甲酸酯的效果。另一方面,取代度的上限优选为1、更优选为0.5、特别优选为0.4。关于这一点,取代度高的纤维素纤维存在价格高的问题。

[0090] 需要说明的是,纤维素是以脱水葡萄糖为结构单元的聚合物,每一个结构单元具有3个羟基。因此,若全部羟基被取代为氨基甲酸酯基,则取代度为3。

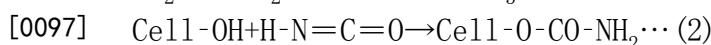
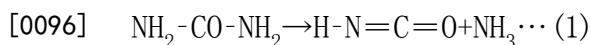
[0091] 氨基甲酸酯基对纤维素纤维的导入量优选为0.5~4.5mmol/g、更优选为0.6~4.0mmol/g、特别优选为0.7~3.5mmol/g。若取代率小于0.5mmol/g,则与树脂复合时有可能得不到充分的增强效果。另一方面,若取代率超过4.5mmol/g,则有可能需要过量的脲。

[0092] 关于在纤维素纤维中导入氨基甲酸酯(氨基甲酸酯化)这一点,有将纤维素纤维氨基甲酸酯化后进行微细化的方法、和将纤维素纤维微细化而制成微细纤维后进行氨基甲酸酯化的方法。但是,优选如本方式这样,先进行氨基甲酸酯化,之后进行开纤。这是因为,开纤前的纤维素纤维的脱水效率高,另外,通过氨基甲酸酯化所伴随的加热,纤维素纤维成为容易开纤的状态。

[0093] 以往,在将纤维素纤维氨基甲酸酯化的工序中,例如有混合工序、除去工序、加热工序等。在混合工序中,将纤维素纤维和脲等在分散介质中混合。但是,若增加该工序,则制造效率显著降低。因此,本方式中,使脲等与处于带状的纸浆片的状态的纤维素纤维反应。此时,纸浆片可以考虑为卷取坯料的状态和从卷取坯料中拉出的状态,但从反应效率、反应均匀性优异的方面出发,使其处于拉出的状态。

[0094] 作为脲、脲的衍生物,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、用烷基取代脲的氢原子而成的化合物等。这些脲或脲的衍生物可以分别单独使用或多种组合使用。其中,优选使用脲。

[0095] 本方式的氨基甲酸酯化工序X2中,对纸浆片、即包含脲等的纤维素纤维含有物P2进行加热处理。该氨基甲酸酯化工序X2中,纤维素纤维的一部分或全部羟基与脲等反应而被取代为氨基甲酸酯基。更详细而言,当脲等被加热时,如下述反应式(1)所示,被分解为异氰酸和氨。并且,异氰酸的反应性非常高,例如,如下述反应式(2)所示,与纤维素的羟基形成氨基甲酸酯。



[0098] 如上所述,纸浆片可以考虑以卷取的状态直接加热,也可以考虑从卷取坯料中拉出并加热。并且,在以卷取的状态直接加热的情况下,作为该加热的装置,可以使用例如热风加热方式、高频加热方式、回转窑方式等。另一方面,在从卷取坯料中拉出并加热的情况下,作为该加热的装置,可以使用例如感应式加热辊、油式加热辊、热风加热、远红外线加热、微波加热等。

[0099] 此处,对使用以上的加热装置时的特征进行说明。

[0100] 首先,加热的方法大致分为两种(间歇式、连续式(卷对卷式))。在间歇式中,有作为能够一次使大量的样品进行反应的设备的高频加热装置和回转窑。关于这一点,在高频加热装置中,将被加热物置于电极内时,在被加热物内部引起极化而产生电荷,由于频率的速度变化,分子发生剧烈的内部摩擦而被加热。另一方面,回转窑是旋转式的高温烧制装置,在造纸业中被用于硫酸盐制浆工序的试剂回收工序中。

[0101] 另一方面,使纸浆片在对辊间通过而进行加热的卷对卷式中,为了能够在涂布有脲的纸浆片的状态下连续地进行加热,有感应式加热辊、油式加热辊、以及能够进行连续式加热的热风加热、远红外线加热、微波加热。关于这一点,感应式加热辊是通过电产生的磁场的作用使辊自身发热的方法,也用于抄纸工序的压延设备中。另外,油式加热辊是使加热后的油在辊内部循环而对辊表面进行加热的方法。此外,热风加热是从配置在传送带上下方的喷嘴向纸浆片的上下表面喷射热风,对通过其间的纸浆片进行加热的方法。另外,远红外线加热是放射出波长为 $3\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 的红外线,利用原子间收缩、变角运动来进行加热的方法。另外,微波加热是利用根据频率($300\text{MHz} \sim 30\text{GHz}$)在构成纸浆片的分子的各分子间产生摩擦热的现象来进行发热的方法,通常可以举出微波炉。

[0102] 与油式加热辊相比,优选使用反应效率、能量效率好的感应式加热辊的反应设备。另一方面,在利用卷取坯料的状态的间歇式加热、特别是使用高频的加热中,由于一次加热大量的样品,因此会发生反应不均,难以进行均匀的氨基甲酸酯反应。

[0103] 另一方面,在感应式加热辊、油式加热辊等卷对卷以外的连续加热、例如热风式加

热、远红外线加热这样的非接触加热方法中,可以通过提高反应温度来进行氨基甲酸酯化反应。

[0104] 作为结论,可以说特别优选的是,使通过对原料纸浆P1进行抄纸而制成带状的包含脲等的纸浆片在对辊之间通过并进行加热,通过该加热进行反应。其中,在纸浆片的片宽为300~1000mm的情况下,更优选对辊中的至少任一者为加热辊。此时,例如,加热辊的加热温度优选为180~280°C、更优选为200~270°C、特别优选为220~260°C。

[0105] 其中,首先,纸浆片优选在对辊间以300~3000m/分钟的速度(线速度)通过,更优选以400~2500m/分钟通过,特别优选以500~2000m/分钟通过。若线速度小于300m/分钟,则生产速度慢,不适于大量生产。另一方面,若线速度超过3000m/分钟,则纸浆片有可能断裂(断纸)。

[0106] 另外,对辊优选设为两组以上连续的对辊,并且将先行的一组或两组以上作为干燥部,将后行的一组或两组以上作为反应部。通过像这样将加热工序的一部分分配给干燥部而不是反应部,反应(改性)即氨基甲酸酯化充分进行,而且流入反应部的纸浆片的物性变得均匀,因此氨基甲酸酯化率等也变得均匀。

[0107] 需要说明的是,纸浆片的干燥也可以考虑在加热工序之前进行的方式。但是,与在加热工序中将一部分分配给干燥部而不是反应部来进行干燥的情况不同,若在加热工序之前进行干燥,则在工序(装置)中移动时会受到影响。并且,在加热工序中将一部分分配给干燥部而不是反应部的情况下,反应部的入口含水率为5质量%以下。即,含水率超过5质量%的期间为干燥部。

[0108] 本方式的氨基甲酸酯化工序X2中,属于干燥部的辊的温度(干燥温度)优选为80°C~130°C、更优选为90~130°C、特别优选为100~130°C。若干燥温度低于80°C,则有可能无法充分进行接续在干燥部之后的反应部中的氨基甲酸酯化。另一方面,若干燥温度超过130°C,则水分与脲反应而分解,有可能无法充分进行氨基甲酸酯化。需要说明的是,更优选属于干燥部的全部辊中干燥温度为上述范围内。

[0109] 本方式的氨基甲酸酯化工序X2中,属于反应部的辊的温度(反应温度)优选为220~280°C、更优选为230~270°C、特别优选为240~260°C。若反应温度低于220°C,则有可能无法充分反应(氨基甲酸酯化)。另一方面,若反应温度超过280°C,则脲等有可能发生热分解,另外,着色有可能变得显著。需要说明的是,更优选属于反应部的全部辊中反应温度为上述范围内。

[0110] 需要说明的是,在不像上述那样将加热工序分为干燥部和反应部的情况下,使脲等与纤维素纤维反应时,氨基甲酸酯化工序X2中的加热温度优选为150~280°C、更优选为160~270°C、特别优选为180~260°C。若加热温度低于150°C,则有可能无法充分反应。另一方面,若加热温度超过280°C,则脲等有可能发生热分解,另外,着色有可能变得显著。

[0111] 另外,该情况下(不将加热工序分为干燥部和反应部的情况下),氨基甲酸酯化工序X2中的加热时间优选为1~60秒、更优选为1~30秒、特别优选为1~20秒。若加热时间超过60秒,则着色有可能变得显著,另外,生产率差。

[0112] 此外,该情况下(不将加热工序分为干燥部和反应部的情况下),以多级(设置两组以上的对辊)来构成这一点是相同的,但优选将第一级的加热温度抑制为80~140°C(更优选为90~120°C),并且将第二级以后的加热温度设为180~280°C(更优选为200~280°C)。

此外,也可以如下构成:使各加热辊的加热温度在80~280℃之间,阶梯性地升高加热温度。另外,该情况下,代替如上所述将第一级设为低温,使至少任一级的对辊的夹持线压为1~100000N/cm、优选为10~50000N/cm也是优选的。需要说明的是,根据以上构成,具有能够抑制纸浆片的收缩的优点。

[0113] 属于干燥部的对辊和属于反应部的对辊的组数分别可以为一组,也可以为两组以上的多组。但是,优选将各自的组数设为干燥部的通过时间为8秒以上、并且反应部的通过时间为8秒以上的组数,更优选设为干燥部的通过时间为8~30秒、并且反应部的通过时间为8~30秒的组数,特别优选设为干燥部的通过时间为10~20秒、并且反应部的通过时间为10~20秒的组数。若通过时间变短(对辊的组数变少),则氨基甲酸酯化有可能变得不充分。另一方面,若通过时间变长(对辊的组数变多),则在干燥部的情况下氨基甲酸酯化有可能达到极限,在反应部的情况下氨基甲酸酯化也有可能达到极限而使纤维素劣化。

[0114] 另外,如上所述将加热工序分为干燥部和反应部的情况下,优选使进入干燥部的纸浆片的含水率为15%以下,更优选为10%以下,特别优选为8%以下。若含水率超过15%,则干燥部的干燥能量有可能变得巨大。

[0115] 本方式中,上述含水率是利用BM计(基重/水分)的红外线测定的值。

[0116] 另外,将加热工序分为干燥部和反应部的情况下,优选使进入干燥部的纸浆片的表面温度为15~130℃,更优选为20~100℃,特别优选为25~70℃。若表面温度低于15℃,则在干燥部有可能需要额外的加热能量。另一方面,若表面温度超过130℃,则在反应前脲有可能分解。

[0117] 此外,将加热工序分为干燥部和反应部的情况下,优选使进入干燥部的纸浆片的基重为50~800g/m²,更优选为80~400g/m²。若基重小于50g/m²,则生产率差,不经济。另一方面,若基重超过800g/m²,则片变厚,干燥效率、反应效率有可能降低。

[0118] 纸浆片的基重是依据JIS P 8124测定的值。

[0119] (开纤工序)

[0120] 本方式中,将如上得到的氨基甲酸酯化纤维素纤维P3根据需要进行粉碎等,在开纤工序X3中进行开纤(微细化)。通过该开纤,得到氨基甲酸酯化微细纤维P4。

[0121] 需要说明的是,本方式中,微细纤维是指平均纤维宽度为0.01~19μm的纤维素纤维。微细纤维例如包含微纤维纤维素(微纤化纤维素)、纤维素纳米纤维。

[0122] 另外,反应纤维素纤维P3也可以在进行粉碎等后立即开纤,但优选在开纤之前使片状、或者被粉碎的反应纤维素纤维P3在水中离解,进而利用无阀过滤器等脱水设备进行脱水,对反应纤维素纤维P3进行清洗。另外,在脱水中使用无阀过滤器的情况下,通过对脱水后的垫状的反应纤维素纤维P3施加喷淋,能够使清洗更完全。通过进行清洗,能够除去未反应的反应液、反应液的副产物、或者水溶性的杂质。

[0123] 本方式中,微纤维纤维素是指平均纤维径比纤维素纳米纤维粗的纤维。具体而言,例如为0.1~19μm、优选为0.2~10μm。若微纤维纤维素的平均纤维径低于(小于)0.1μm,则与纤维素纳米纤维相比没有变化,例如在与树脂混炼的情况下,有可能无法充分得到树脂的强度(特别是弯曲模量)提高效果。另外,开纤时间变长,需要大量的能量。此外,纤维素纤维浆料的脱水性变差。若脱水性变差,则干燥需要大量的能量,若在干燥中施加大量的能量,则纤维素纤维发生热劣化,强度有可能降低。另一方面,若微纤维纤维素的平均纤维径

高于(超过)19 μm ,则与纸浆相比没有变化,树脂的增强效果有可能变得不充分。

[0124] 微细纤维(微纤维纤维素和纤维素纳米纤维)的平均纤维径的测定方法如下所述。

[0125] 首先,用特氟龙(注册商标)制膜过滤器对固体成分浓度0.01~0.1质量%的微细纤维的水分散液100ml进行过滤,用乙醇100ml进行1次溶剂置换,用叔丁醇20ml进行3次溶剂置换。接着,冷冻干燥,进行锇涂布,制成试样。对于该试样,根据其构成纤维的宽度,以3,000倍~30,000倍的任一倍率进行基于电子显微镜SEM图像的观察。具体而言,在观察图像上绘出两条对角线,并任意绘出三条通过对角线的交点的直线。进而目视测量与该三条直线交错的合计100根纤维的宽度。并且,将测量值的中值径作为平均纤维径。

[0126] 氨基甲酸酯化纤维素纤维P3或其粉碎物可以在开纤之前通过化学方法进行预处理、漂白处理等。

[0127] 作为利用化学方法的预处理,例如可以例示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,作为利用化学方法的预处理,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。以下对酶处理进行详细说明。

[0128] 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一者,更优选将两者合用。若使用这些酶,则纤维素纤维的开纤变得更容易。需要说明的是,纤维素酶系酶在水的共存下引起纤维素的分解。另外,半纤维素酶系酶在水的共存下引起半纤维素的分解。

[0129] 作为纤维素酶系酶,例如可以使用木霉(*Trichoderma*、丝状菌)属、枝顶孢霉(*Acremonium*、丝状菌)属、曲霉(*Aspergillus*、丝状菌)属、原毛平革菌(*Phanerochaete*、担子菌)属、栓菌(*Trametes*、担子菌)属、腐质霉(*Humicola*、丝状菌)属、芽孢杆菌(*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,例如可以例示Cellulosin T2(HBI公司制)、Meicelase(明治制果公司制造)、Novozyme 188(Novozyme公司制造)、Multifect CX10L(Genencor公司制造)、纤维素酶系酶GC220(Genencor公司制造)等。

[0130] 另外,作为纤维素酶系酶,还可以使用EG(内切葡聚糖酶)和CBH(纤维二糖水解酶)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,也可以与半纤维素酶系酶混合使用。

[0131] 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,也可以使用作为分解果胶的酶的果胶酶。

[0132] 半纤维素是位于植物细胞壁的纤维素微原纤维之间的除果胶类以外的多糖类。半纤维素种类繁多,并且还根据木材的种类、细胞壁的壁层间而有所不同。在针叶树的次生壁中,葡甘露聚糖为主要成分;在阔叶树的次生壁中,4-O-甲基葡萄糖醛酸木聚糖为主要成分。因此,在由针叶树漂白硫酸盐纸浆(NBKP)得到微细纤维的情况下,优选使用甘露聚糖酶。另外,在由阔叶树漂白硫酸盐纸浆(LBKP)得到微细纤维的情况下,优选使用木聚糖酶。

[0133] 酶相对于纤维素纤维的添加量例如根据酶的种类、原料木材的种类(针叶树还是

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%。若酶的添加量低于0.1质量%,则有可能无法充分得到酶的添加所带来的效果。另一方面,若酶的添加量高于3质量%,则纤维素被糖化,微细纤维的收率有可能降低。另外,还具有无法确认到与添加量的增量相符的效果提高的问题。

[0134] 使用纤维素酶系酶作为酶的情况下,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($pH=3.0\sim6.9$)。另一方面,使用半纤维素酶系酶作为酶的情况下,酶处理时的pH优选为弱碱性区域($pH=7.1\sim10.0$)。

[0135] 酶处理时的温度在使用纤维素酶系酶和半纤维素酶系酶中的任一者作为酶的情况下均优选为30~70°C、更优选为35~65°C、特别优选为40~60°C。若酶处理时的温度为30°C以上,则酶活性不容易降低,能够防止处理时间延长。另一方面,酶处理时的温度为70°C以下时,能够防止酶的失活。

[0136] 酶处理的时间例如根据酶的种类、酶处理的温度、酶处理时的pH等来决定。其中,一般的酶处理时间为0.5~24小时。

[0137] 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°C的热水的方法等。

[0138] 接着,对碱处理的方法进行说明。

[0139] 在开纤之前进行碱处理时,纤维素纤维所具有的半纤维素、纤维素的羟基部分解离,分子发生阴离子化,由此分子内和分子间氢键减弱,促进开纤中的纤维素纤维的分散。

[0140] 作为碱处理中使用的碱,例如可以使用氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、氨水溶液、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵等有机碱等。其中,从制造成本的方面出发,优选使用氢氧化钠。

[0141] 在开纤之前实施酶处理、酸处理、氧化处理时,能够降低微细纤维的保水度、提高结晶度,并且能够提高均质性。关于这一点,若微纤维纤维素的保水度低则容易脱水,纤维素纤维浆料的脱水性提高。

[0142] 对纤维素纤维进行酶处理、酸处理、氧化处理时,纸浆所具有的半纤维素或纤维素的非晶区域被分解。结果,能够减少开纤的能量,能够提高纤维素纤维的均匀性、分散性。但是,预处理会降低微纤维纤维素的长宽比,因此在作为树脂增强材料使用的情况下,优选避免过度的预处理。

[0143] 另一方面,作为漂白处理,可以实施过氧化物漂白、次氯酸盐漂白、二氧化氯漂白、过硫酸盐类漂白、Oxone(单过硫酸氢钾复合盐)漂白以及将它们组合的多级漂白处理、利用连二亚硫酸盐、硼氢化钠等的还原漂白。

[0144] 纤维素纤维的开纤例如可以通过使用磨浆机、高压均质机、对置碰撞型的均质机、高压均质化装置等均质机、研磨机、磨碎机等石臼式摩擦机、单螺杆混炼机、多螺杆混炼机、捏合精研机、喷射式粉碎机等将原料纸浆打浆来进行。其中,优选使用精研机、喷射式粉碎机来进行。

[0145] 微纤维纤维素的平均纤维长度(单纤维的长度的平均值)优选为0.02~2.0mm、更优选为0.05~1.5mm、特别优选为0.1~1.0mm。若平均纤维长度低于0.02mm,则无法形成纤维彼此的三维网络,树脂的增强效果有可能降低。另一方面,若平均纤维长度高于2.0mm,则

长度与原料纸浆没有差别,因此增强效果有可能不充分。

[0146] 微纤维纤维素的平均纤维长度例如可以通过原料纸浆P1的选择、预处理、开纤等来任意地进行调整。

[0147] 微纤维纤维素的纤维长度为0.2mm以下的比例(微细率)优选为20%以上、更优选为40%以上、特别优选为60%以上。若该比例低于20%,则有可能无法充分得到树脂的增强效果。另一方面,微纤维纤维素的纤维长度为0.2mm以下的比例没有上限,可以全部为0.2mm以下。

[0148] 微纤维纤维素的长宽比优选为2~15,000、更优选为10~10,000。若长宽比低于2,则无法构建三维网络,因此增强效果有可能不充分。另一方面,若长宽比高于15,000,则微纤维纤维素彼此的相互缠绕增多,在树脂中的分散有可能不充分。

[0149] 长宽比是平均纤维长度除以平均纤维宽度而得到的值。据知长宽比越大,产生钩挂的部位越增多,因此增强效果越提高,但另一方面,树脂的延展性与钩挂增多的程度相应地降低。

[0150] 微纤维纤维素的原纤化率优选为1.0%~30.0%、更优选为1.5%~20.0%、特别优选为2.0%~15.0%。若原纤化率高于30.0%,则与水的接触面积变得过大,因此即使能够在平均纤维宽度保持在0.1μm以上的范围内进行开纤,也有可能难以进行脱水。另一方面,若原纤化率低于1.0%,则原纤维彼此的氢键少,有可能无法形成牢固的三维网络。

[0151] 纤维的纤维长度、原纤化率利用Valmet公司制造的纤维分析仪“FS5”测定。特别地,原纤化率是小纤维的投射部相对于纤维整体的投射部的比例,是起毛部分/包括起毛在内的纤维整体。

[0152] 微纤维纤维素的结晶度优选为50%以上、更优选为55%以上、特别优选为60%以上。若结晶度低于50%,则尽管与纸浆、纤维素纳米纤维的混合性提高,但纤维本身强度降低,因此有可能无法提高树脂的强度。另一方面,微纤维纤维素的结晶度优选为95%以下、更优选为90%以下、特别优选为85%以下。若结晶度高于95%,则分子内的牢固的氢键比例增多、纤维本身变得刚直,使分散性变差。

[0153] 微纤维纤维素的结晶度例如可以通过原料纸浆P1的选择、预处理、微细化处理来任意地进行调整。

[0154] 结晶度是依据JIS K 0131(1996)测定的值。

[0155] 微纤维纤维素的粘度优选为2cps以上、更优选为4cps以上。若微纤维纤维素的纸浆粘度低于2cps,则有可能难以抑制微纤维纤维素的凝聚。

[0156] 微纤维纤维素的粘度是依据TAPPI T 230测定的值。

[0157] 微纤维纤维素的游离度优选为500ml以下、更优选为300ml以下、特别优选为100ml以下。若微纤维纤维素的游离度高于500ml,则微纤维纤维素的平均纤维径超过10μm,有可能无法充分得到树脂的强度提高效果。

[0158] 游离度是依据JIS P8121-2(2012)测定的值。

[0159] 微纤维纤维素的 ζ 电位优选为-150~20mV、更优选为-100~0mV、特别优选为-80~-10mV。若 ζ 电位低于-150mV,则与树脂的相容性显著降低,增强效果有可能变得不充分。另一方面,若 ζ 电位高于20mV,则分散稳定性有可能降低。

[0160] 微纤维纤维素的保水度优选为80~400%、更优选为90~350%、特别优选为100~

300%。若保水度低于80%，则与原料纸浆无差别，因此增强效果有可能不充分。另一方面，若保水度高于400%，则脱水性趋于变差，并且容易发生凝聚。关于这一点，由于该纤维的羟基被取代成氨基甲酸酯基，因此能够进一步降低微纤维纤维素的保水度，能够提高脱水性、干燥性。

[0161] 微纤维纤维素的保水度例如可以通过原料纸浆P1的选择、预处理、开纤等来任意地进行调整。

[0162] 微纤维纤维素的保水度是依据日本TAPPI No.26(2000)测定的值。

[0163] 接着，对纤维素纳米纤维进行说明。

[0164] 本方式中，纤维素纳米纤维与微纤维纤维素同样地为微细纤维，对于树脂的强度提高具有特有的作用。

[0165] 首先，纤维素纳米纤维可以通过将氨基甲酸酯化纤维素纤维P3开纤(微细化)而得到。作为原料纸浆P1，可以使用与微纤维纤维素相同的原料纸浆，优选使用与微纤维纤维素相同的原料纸浆。

[0166] 纤维素纳米纤维的原料纤维可以利用与微纤维纤维素的情况下同样的方法进行预处理、开纤。但是，开纤的程度不同，例如需要以平均纤维径低于 $0.1\mu\text{m}$ 的方式进行。以下，以与微纤维纤维素的情况的不同点为中心进行说明。

[0167] 纤维素纳米纤维的平均纤维径(平均纤维宽度；单纤维的直径平均值)优选为4~100nm、更优选为10~80nm。若纤维素纳米纤维的平均纤维径低于4nm，则脱水性有可能变差。另外，在将纤维素纳米纤维与分散剂混合的方式中，分散剂无法充分覆盖(无法充分缠绕)纤维素纳米纤维，分散性有可能无法充分提高。另一方面，若纤维素纳米纤维的平均纤维径高于100nm，则不能再称为纤维素纳米纤维。

[0168] 纤维素纳米纤维的平均纤维径例如可以通过原料纸浆P1的选择、预处理、开纤等来进行调整。

[0169] 需要说明的是，只要没有特别的相反记载，纤维素纳米纤维的物性的测量方法与微纤维纤维素的情况相同。

[0170] 纤维素纳米纤维的平均纤维长度(单纤维的长度)优选为 $0.1\sim 1,000\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.5\sim 500\mu\text{m}$ 。若纤维素纳米纤维的平均纤维长度低于 $0.1\mu\text{m}$ ，则无法构建纤维素纳米纤维彼此的三维网络，增强效果有可能不充分。另一方面，若纤维素纳米纤维的平均纤维长度高于 $1,000\mu\text{m}$ ，则纤维彼此容易缠绕，分散性有可能无法充分提高。

[0171] 纤维素纳米纤维的平均纤维长度例如可以通过原料纸浆P1的选择、预处理、开纤等来进行调整。

[0172] 纤维素纳米纤维结晶度优选为95~50%、更优选为90~60%。若纤维素纳米纤维的结晶度为以上范围内，则能够确实地提高树脂的强度。

[0173] 结晶度例如可以通过原料纸浆P1的选择、预处理、开纤等来任意地进行调整。

[0174] 纤维素纳米纤维的纸浆粘度优选为1.0cps以上、更优选为2.0cps以上。纸浆粘度是使纤维素溶解于铜乙二胺溶液中后的溶解液的粘度，纸浆粘度越大，表示纤维素的聚合度越大。纸浆粘度为1.0cps以上时，能够对浆料赋予脱水性，并且在与树脂混炼时能够抑制纤维素纳米纤维的分解，能够得到充分的增强效果。

[0175] 开纤得到的纤维素纳米纤维可以根据需要在与其他纤维素纤维混合之前预先分

散于水系介质中而制成分散液。水系介质特别优选全部为水(水分散液)。但是,水系介质也可以一部分是与水具有相容性的其他液体。作为其他液体,例如可以使用碳原子数3以下的低级醇类等。

[0176] 纤维素纳米纤维的分散液(浓度1%)的B型粘度优选为10~2,000cp、更优选为30~1,500cp。若使分散液的B型粘度在上述范围内,则与其他纤维素纤维的混合变得容易,另外,纤维素纤维浆料的脱水性提高。

[0177] 分散液的B型粘度(固体成分浓度1%)是依据JIS-Z8803(2011)的“液体的粘度测定方法”测定的值。B型粘度是对分散液进行搅拌时的阻力矩,越高意味着搅拌所需的能量越多。

[0178] 氨基甲酸酯化微细纤维根据需要分散在水系介质中而制成分散液(浆料)。水系介质特别优选全部为水,但也可以使用一部分为与水具有相容性的其他液体的水系介质。作为其他液体,可以使用碳原子数3以下的低级醇类等。

[0179] 浆料的固体成分浓度优选为0.1~10.0质量%、更优选为0.5~5.0质量%。若固体成分浓度低于0.1质量%,则在脱水、干燥时有可能需要过大的能量。另一方面,若固体成分浓度高于10.0质量%,则浆料本身的流动性降低,有可能无法均匀地混合分散剂。

[0180] 实施例

[0181] 接着,对本发明的实施例进行说明。

[0182] 首先,在纸浆浆料中添加规定的施胶剂,以达到规定的Cobb施胶度的方式在网部进行抄纸。接着,供于压榨部、预干燥部,以达到规定基重的方式制造纸浆片。接着,在涂布部,将规定浓度的脲水溶液涂布浸渗于纸浆片中,在后干燥部使其干燥,得到脲涂布片。

[0183] 将所得到的脲涂布片用卷对卷反应装置以达到规定的干燥温度、反应时间、规定的停留时间的方式进行反应,得到氨基甲酸酯化的片。接着,使用离解机将氨基甲酸酯化的片用水稀释至固体成分浓度为5%并进行离解。离解得到的氨基甲酸酯化纸浆水分散液反复进行2次脱水清洗。清洗后的氨基甲酸酯化的纸浆使用精研机以达到规定的微细率值的方式开纤,得到氨基甲酸酯化微纤维纤维素(纤维宽15μm)。

[0184] 对于所得到的各氨基甲酸酯化微纤维纤维素,调查氨基甲酸酯基导入率(mmol/g)。结果示于表1。另外,干燥部入口处的片的含水率为8质量%,表面温度为20℃。

[0185] [表1]

试验例	线速度	干燥时间	反应时间	干燥温度	反应温度	氨基甲酸酯基导入量
	(m/分钟)	(秒)	(秒)	°C	°C	(mmol/g)
[0186]	1	7.5	20	20	130	230
	2	9.4	12	20	130	230
	3	11.3	7	20	130	230
	4	7.5	20	20	120	230
	5	7.5	20	20	110	230
	6	7.5	20	20	130	190
	7	7.5	20	20	130	210
	8	7.5	20	20	130	250
	9	7.5	-	20	-	230

[0187] 接着,对本发明的另一实施例进行说明。

[0188] 在纸浆浆料中添加施胶剂,以达到规定的Cobb施胶度的方式在网部进行抄纸,接着供于压榨部、预干燥部,以达到规定基重的方式制造纸浆片。接着,在涂布部,将反应试剂液浸渗涂布于纸浆片(涂布的含义如上所述,是否在纸浆片的表面形成涂布层这点不成为问题)中,在后干燥部使其干燥,得到反应试剂液浸渗的纸浆片(纤维素纤维含有物)。使所得到的纸浆片在表1中记载的反应装置中反应,得到纤维素纤维经改性的纸浆片(反应纤维素纤维)。

[0189] 接着,使用离解机将改性纸浆片用水稀释至固体成分浓度为5%并进行离解。离解得到的改性纤维素纤维的水分散液反复进行2次脱水清洗。清洗后的改性纤维素纤维以微细率为基准进行开纤,得到改性微细纤维(微纤维纤维素)。结果示于表2。

[0190] 需要说明的是,表中的反应效率由下式算出。

[0191] 反应效率=A/B×100(%)

[0192] A:反应后的纤维素中导入的氨基甲酸酯摩尔量(mol)

[0193] B:反应前添加的脲摩尔量(mol)

[0194] [表2]

	反应方式	反应条件	反应时间	能量消耗		反应效率
				kWh/kg	%	
试验例 10	加热辊	240°C	20 秒	1.51	41.3	
试验例 11	加热辊	240°C	30 秒	2.37	52.0	
试验例 12	微波	500W	60 秒	11.57	21.5	
试验例 13	回转窑	160°C	3600 秒	16.70	61.5	
试验例 14	热风	160°C	3600 秒	2.00	16.0	
试验例 15	远红外线	240°C	60 秒	3.86	46.7	

[0195] [0196] 由该结果可知,反应方式不仅对能量消耗、还对氨基甲酸酯化产生较大影响。

[0197] 工业实用性

[0198] 本发明可以用作氨基甲酸酯化纤维素纤维的制造方法。

[0199] 附图标记说明

[0200] 100 抄纸工序

[0201] 110 网部

[0202] 120 压榨部

[0203] 130 预干燥部

[0204] 200 涂布工序

[0205] 210 涂布部

[0206] 220 后干燥部

[0207] P1 原料纸浆

[0208] P2 纤维素纤维含有物

[0209] P3氨基甲酸酯化纤维素纤维

[0210] P4氨基甲酸酯化微细纤维

[0211] X1抄纸·涂布工序

[0212] X2 氨基甲酸酯化工序

[0213] X3 开纤工序

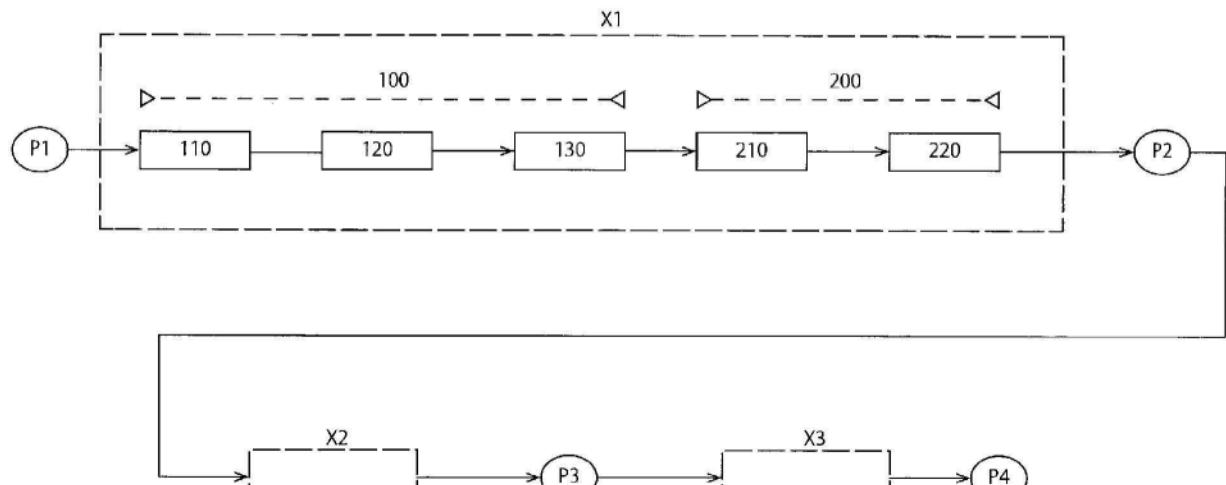


图1