



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월25일

(11) 등록번호 10-2269729

(24) 등록일자 2021년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D21F 5/04 (2006.01) D21H 11/18 (2006.01)  
D21H 19/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
D21F 5/048 (2013.01)  
D21H 11/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7035404

(22) 출원일자(국제) 2014년05월21일

심사청구일자 2019년01월16일

(85) 번역문제출일자 2015년12월14일

(65) 공개번호 10-2016-0014649

(43) 공개일자 2016년02월11일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/063436

(87) 국제공개번호 WO 2014/196357

국제공개일자 2014년12월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-116947 2013년06월03일 일본(JP)

JP-P-2013-175181 2013년08월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP08512368 A\*

W02011010609 A1\*

W02012156880 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

오지 홀딩스 가부시키가이샤

일본 도쿄도 주오구 긴자 4초메 7반 5고

(72) 발명자

미카미 에이이치

(104-0061) 일본국 도쿄도 주오구 긴자 4초메 7반 5고

츠노다 미츠루

(104-0061) 일본국 도쿄도 주오구 긴자 4초메 7반 5고

후시미 하야토

(104-0061) 일본국 도쿄도 주오구 긴자 4초메 7반 5고

(74) 대리인

정영선

전체 청구항 수 : 총 12 항

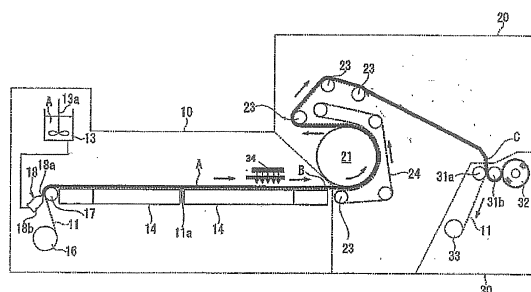
심사관 : 이병결

(54) 발명의 명칭 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법

### (57) 요약

미세 섬유 함유 시트를 주름이 생기지 않도록 제조할 수 있는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로서 이루어졌다. 본 발명은 섬유 직경이 1000nm 이하인 미세 섬유를 함유하는 분산액을 기재 상에 도공하는 도공 공정과, 상기 기재 상에 도공한 미세 섬유를 함유하는 분산액을 건조시킴으로써 미세 섬유 함유 시트를 형성하는 건조 공정을 포함하는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*D21H 19/00* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

삭제

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

해섬 처리함으로써 얻은 평균 섬유폭 2~100nm의 미세 섬유와 친수성 고분자와 분산매를 포함하는 현탁액을 기재 상에 도공하는 도공 공정과, 도공한 현탁액을 건조시키는 건조 공정을 포함하고,

상기 친수성 고분자의 분자량이  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ 인 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 미세 섬유의 고형분 100질량부에 대해, 친수성 고분자를 5~200질량부 첨가하는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 미세 섬유질의 고형분 100질량부에 대해, 친수성 고분자를 5~100질량부 첨가하는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

#### 청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 친수성 고분자가 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스 유도체, 카제인, 텍스트린, 전분, 변성 전분, 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산염류, 폴리아크릴아미드, 아크릴산알킬에스테르 공중합체 또는 우레탄계 공중합체인 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기 친수성 고분자가 폴리에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌옥사이드 중 적어도 하나를 포함하는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

#### 청구항 17

2~1000nm의 평균 섬유폭의 미세 섬유와 친수성 고분자를 포함하는 층을 포함하는 시트로서,

상기 친수성 고분자의 분자량이  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ 인 시트.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 친수성 고분자의 첨가량이, 미세 섬유의 고형분 100질량부에 대해 5~200질량부인 시트.

#### 청구항 19

제 17 항에 있어서,

시트의 고형분 농도가 88~99질량%인 시트.

#### 청구항 20

제 17 항에 있어서,

상기 미세 섬유는 미세 섬유상 셀룰로오스를 포함하는 시트.

#### 청구항 21

제 17 항에 있어서,

상기 미세 섬유는 4급 암모늄기, 카르복시기 및 인산기 중 1종 이상을 포함하는 시트.

#### 청구항 22

제 17 항에 있어서,

상기 층이 기재 상에 적층되어 있는 시트.

#### 청구항 23

제 17 항에 있어서,

상기 층만에 의해 구성되는 시트.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 소정의 건조 공정을 포함하는 미세 섬유 시트의 제조 방법, 및 친수성 고분자를 사용한 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 근래에는 석유 자원의 대체 및 환경 의식의 고양으로부터, 재생산 가능한 천연 섬유의 응용이 주목되고 있다. 천연 섬유 중에서도 셀룰로오스 섬유, 특히 목재 유래의 셀룰로오스 섬유(펄프)는 주로 종이 제품으로서 폭넓게 사용되고 있다. 종이에 사용되는 셀룰로오스 섬유의 폭은 10~50 $\mu$ m인 것이 대부분이다. 이러한 셀룰로오스 섬유로부터 얻어지는 종이(시트)는 불투명하고, 인쇄 용지로서 폭넓게 이용되고 있다. 한편, 셀룰로오스 섬유를 리파이너나 니더, 샌드 그라인더 등으로 처리(고해, 분쇄)하고, 셀룰로오스 섬유를 미세화(마이크로피브릴화)하면 투명지(글라신지 등)가 얻어진다.

[0003] 섬유 함유 시트의 제조 장치로는, 특허문헌 1에는 a) 섬유를 포함하는 제1 유체 플로우 스트림을 토출하도록 구성된 제1 공급원과, b) 섬유를 포함하는 제2 유체 플로우 스트림을 토출하도록 구성된 제2 공급원과, c) 상기 제1 및 제2 공급원보다 하류에 있는 혼합 격벽으로서, 상기 제1 플로우 스트림과 상기 제2 플로우 스트림 사이에 위치 결정되고, 상기 제1 플로우 스트림과 상기 제2 플로우 스트림 사이의 유체 연통 및 혼합을 가능하게 하는 2개 이상의 개구를 상기 혼합 격벽에 형성하는 혼합 격벽과, d) 상기 제1 및 제2 공급원보다 하류에 위치하고, 또한, 적어도 조합된 플로우 스트림을 수용하고, 상기 조합된 플로우 스트림을 포집함으로써 부직 웹을 형성하도록 설계된 수용 영역을 포함하는 부직 웹의 제작 장치가 기재되어 있고, 상기 수용 영역의 근위 및 하류에 건조부를 포함해도 되는 것, 그리고 상기 건조부가 건조캔부, 1개 또는 복수의 적외선 히터, 1개 또는 복수의 자외선 히터, 스루 에어 드라이어, 반송 와이어, 컨베이어, 또는 이들의 조합이어도 되는 것이 기재되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는 미세 셀룰로오스 섬유 및 성막성을 갖는 고분자를 사용한 컴포짓 다공성 시트의 제조 방법으로서, 미세 셀룰로오스 섬유를 포함하는 수계 현탁액에 성막성을 갖는 고분자 에멀션을 혼합하여 혼합액을 제조하는 조제 공정, 상기 혼합액을 다공성 기재 상에서 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 시트를 형성하는 초지 공정, 상기 수분을 포함한 시트를 유기 용매로 치환하는 공정, 유기 용매로 치환한 시트를 가열 건조시키는 건조 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 미세 셀룰로오스 섬유 컴포짓 다공성 시트의 제조 방법이 기재되어 있고, 건조 방법으로서 실린더 드라이어, 양키 드라이어, 열풍 건조, 적외선 히터 등이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 3 및 4에는 미세 섬유를 포함하는 슬러리를 기재 상에 도공하고, 슬러리 중의 액체 성분을 증발시킴으로써 기재 상에 형성되는 건조시킨 미세 섬유층을 기재로부터 박리함으로써 얻은 미세 섬유 시트가 기재되어 있고, 건조에는 열풍 건조나 적외선 건조, 진공 건조 등이 유효한 것이 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 5에는 사이즈제, 유지류, 왁스 또는 소수성 수지 등의 소수화제로 처리된 미소 섬유상 셀룰로오스를 포함하는 섬유 시트가 기재되어 있다. 특허문헌 5에 기재된 섬유 시트는 소수화된 미소 섬유상 셀룰로오스로 구성되어 있으므로, 흡습성이 낮고, 흡습에 의한 섬유 시트의 치수 변화가 저감되어 있다.

[0007] 특허문헌 6에는 직경이 50~5000nm인 미세 섬유로 이루어지는 미세 섬유 웹층과, 상기 미세 섬유 웹층이 일면 또는 양면에 결합되는 지지층을 포함하는 다공성 시트가 기재되어 있다. 또한, 폴리머 용액과 접착 재료 용액을 혼합한 방사액을 정전 방사하여 폴리머와 접착 재료가 혼합된 미세 섬유를 형성하고, 미세 섬유에 접착 재료 용액을 분사하고 나서 지지층에 결합시켜 미세 섬유 웹층을 형성하는 것이 기재되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2012-516399호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2012-116905호  
 (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-23218호  
 (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2007-23219호  
 (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2008-248441호  
 (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2013-71456호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 미세 섬유 함유 시트를 주름이 생기지 않도록 제조할 수 있는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법을 제공하는 것을 해결해야 할 과제로 하였다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 섬유 직경이 1000nm 이하인 미세 섬유를 함유하는 분산액을 기재 상에 도공하는 도공 공정과, 상기 기재 상에 도공한 미세 섬유를 함유하는 분산액을 건조시킴으로써 미세 섬유 함유 시트를 형성하는 건조 공정에 의해, 미세 섬유 함유 시트를 주름이 생기지 않도록 제조할 수 있는 것을 알아내었다. 본 발명의 일 양태는 이 지견에 기초하여 완성한 것이다.

[0011] 즉, 본 발명에 의하면, 이하의 발명이 제공된다.

[0012] (1) 섬유 직경이 1000nm 이하인 미세 섬유를 함유하는 분산액을 기재 상에 도공하는 도공 공정과, 상기 기재 상에 도공한 미세 섬유를 함유하는 분산액을 건조시킴으로써 미세 섬유 함유 시트를 형성하는 건조 공정을 포함하는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0013] (2) 상기 건조 공정이 적어도 2단계의 공정을 포함하는 (1)에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0014] (3) 상기 건조 공정이 비접촉의 제1 건조 공정과, 그 후의 시트를 구속하면서 건조시키는 제2 건조 공정을 포함하는 (1) 또는 (2)에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0015] (4) 비접촉의 제1 건조 공정을 적외선 장치, 원적외선 장치 또는 근적외선 장치 중 어느 하나 이상을 사용하여 행하는 (3)에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0016] (5) 비접촉의 제1 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_2$ )가 3~21질량%인 (3) 또는 (4)에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0017] (6) 비접촉의 제1 건조 공정 전의 시트의 고형분 농도( $\rho_1$ ), 비접촉의 제1 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_2$ ), 및 고형분 농도  $\rho_1$ 에서  $\rho_2$ 가 되기까지 필요로 한 시간  $t_{21}$ (분)으로부터 산출되는 하기 식(1)로 나타내는  $\alpha_{21}$ 이 0.01~1.0(%/분)인 (3) 내지 (5) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0018] 식(1) 
$$\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$$

[0019] (7) 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_4$ )가 88~99질량%인 (1) 내지 (6) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0020] (8) 시트를 구속하면서 건조시키는 제2 건조 공정 전의 시트의 고형분 농도( $\rho_3$ ), 상기 제2 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_4$ ), 및 고형분 농도  $\rho_3$ 에서  $\rho_4$ 가 되기까지 필요로 한 시간  $t_{43}$ (분)으로부터 산출되는 하기 식(2)로 나타내는  $\alpha_{43}$ 이 0.01~30.0(%/분)인 (3) 내지 (7) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0021] 식(2) 
$$\alpha_{43} = (\rho_4 - \rho_3) / t_{43}$$

[0022] (9) 기재 상에 도공한 미세 섬유를 함유하는 분산액을 건조시킴으로써 미세 섬유 함유 시트를 형성하는 건조 공

정 전 또는 상기 건조 공정 중에 미세 섬유를 함유하는 분산액을 초지용 와이어로 여과하는 공정을 포함하는 (1) 내지 (8) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0023] (10) 미세 섬유 함유 시트가 연속 시트인 (1) 내지 (9) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0024] (11) 미세 섬유의 섬유 직경이 100nm 이하인 (1) 내지 (10) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0025] 또한, 본 발명자들은 섬유 원료를 화학적 처리 및 해섬 처리함으로써 얻은 평균 섬유폭 2~100nm의 미세 섬유와 친수성 고분자를 포함하는 현탁액을 기재 상에 도공하고, 이 현탁액을 건조시킴으로써, 주름이 생기지 않도록 미세 섬유 함유 시트를 제조하는 것에 성공하였다. 본 발명의 다른 양태는 이 지견에 기초하여 완성한 것이다.

[0026] 즉, 본 발명에 의하면, 이하의 발명이 제공된다.

[0027] (1) 섬유 원료를 화학적 처리 및 해섬 처리함으로써 얻은 평균 섬유폭 2~100nm의 미세 섬유와 친수성 고분자를 포함하는 현탁액을 기재 상에 도공하는 도공 공정과, 도공한 현탁액을 건조시키는 건조 공정을 포함하는 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0028] (2) 미세 섬유의 고휘분 100질량부에 대해, 친수성 고분자를 5~200질량부 첨가하는 (1)에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0029] (3) 친수성 고분자의 분자량이  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ 인 (1) 또는 (2)에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0030] (4) 건조 공정 전의 시트의 고휘분 농도  $p_1(\%)$ , 건조 공정 후의 시트의 고휘분 농도  $p_2(\%)$ , 및 고휘분 농도  $p_1$  에서  $p_2$  가 되기까지 필요로 한 시간  $t_{21}(\text{분})$  으로부터 산출되는 하기 식(1)로 나타내는  $\alpha_{21}$  이 0.01~30.0(%/분)인 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0031] 식(1) 
$$\alpha_{21} = (p_2 - p_1) / t_{21}$$

[0032] (5) 섬유 원료가 리그노셀룰로오스 원료인 (1) 내지 (4) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0033] (6) 미세 섬유가 리그노셀룰로오스 원료를 구조 중에 인 원자를 함유하는 옥소산, 폴리옥소산 또는 이들의 염으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물에 의해 처리하는 공정과, 상기 처리 공정 후의 리그노셀룰로오스 원료를 해섬 처리함으로써 얻은 미세 섬유인 (1) 내지 (5) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

[0034] (7) 미세 섬유의 평균 섬유폭이 2nm 이상 10nm 미만인 (1) 내지 (6) 중 어느 것에 기재된 미세 섬유 함유 시트의 제조 방법.

### 발명의 효과

[0035] 본 발명에 의하면, 미세 섬유 함유 시트를 주름이 생기지 않도록 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 실시예에서 사용한 미세 섬유 함유 연속 시트의 제조 장치를 나타낸다.

도 2는 미세 섬유 함유 연속 시트의 제조 장치의 다른 예를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명에 대해 더욱 상세하게 설명한다.

[0038] <미세 섬유>

[0039] 본 발명의 일 실시형태에서 사용하는 미세 섬유는 섬유 직경이 1000nm 이하인 미세 섬유이면 그 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 미세 셀룰로오스 섬유여도 되고, 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유여도 되며, 또한 미세 셀룰로오스 섬유와 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유의 혼합물이어도 된다.

[0040] 본 발명의 다른 실시형태에서 사용하는 미세 섬유는 평균 섬유폭 2~100nm의 미세 섬유이면 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 미세 셀룰로오스 섬유여도 되고, 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유여도 되

며, 또한 미세 셀룰로오스 섬유와 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유의 혼합물이어도 된다.

[0041] 미세 셀룰로오스 섬유의 상세에 대해서는 뒤에 기재한다. 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 섬유로는, 예를 들면, 무기 섬유, 유기 섬유, 합성 섬유 등, 반합성 섬유, 재생 섬유를 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 무기 섬유로는, 예를 들면, 유리 섬유, 암석 섬유, 금속 섬유 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 유기 섬유로는, 예를 들면, 탄소 섬유, 키틴, 키토산 등의 천연물 유래의 섬유 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 합성 섬유로는, 예를 들면, 나일론, 비닐론, 비닐리덴, 폴리에스테르, 폴리오레핀(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 폴리우레탄, 아크릴, 폴리염화비닐, 아라미드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 반합성 섬유로는, 아세테이트, 트리아세테이트, 프로 믹스 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 재생 섬유로는, 예를 들면, 레이온, 큐프라, 폴리노직 레이온, 리요셀, 텐셀 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 미세 셀룰로오스 섬유와 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유를 혼합하여 사용하는 경우, 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유는 필요에 따라 화학적 처리, 해섬 처리 등의 처리를 실시할 수 있다. 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유는 미세 셀룰로오스 섬유와 혼합하고 나서 화학적 처리, 해섬 처리 등의 처리를 실시할 수도 있고, 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유에 화학적 처리, 해섬 처리 등의 처리를 실시하고 나서 미세 셀룰로오스 섬유와 혼합할 수도 있다. 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유를 혼합하는 경우, 미세 셀룰로오스 섬유와 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유의 합계량에 있어서의 미세 셀룰로오스 섬유 이외의 미세 섬유의 첨가량은 특별히 한정되지 않는다. 첨가량은 바람직하게는 50질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 40질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하이다. 특히 바람직하게는 20질량% 이하이다.

[0042] <미세 셀룰로오스 섬유>

[0043] 본 발명에 있어서는 리그노셀룰로오스 원료를 포함하는 셀룰로오스 원료를 화학적 처리 및 해섬 처리함으로써 얻어지는 미세 셀룰로오스 섬유를 사용해도 된다.

[0044] 셀룰로오스 원료로는, 제지용 펄프, 코튼 린터나 코튼 린트 등의 면계 펄프, 마, 밀짚, 버개스 등의 비목재계 펄프, 호야나 해초 등에서 단리되는 셀룰로오스 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 이들 중에서도, 입수 용이성이라는 점에서, 제지용 펄프가 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 제지용 펄프로는, 활엽수 크라프트 펄프(표백 크라프트 펄프(LBKP), 미표백 크라프트 펄프(LUKP), 산소 표백 크라프트 펄프(LOKP) 등), 침엽수 크라프트 펄프(표백 크라프트 펄프(NBKP), 미표백 크라프트 펄프(NUKP), 산소 표백 크라프트 펄프(NOKP) 등), 숄파이트 펄프(SP), 소다 펄프(AP) 등의 화학 펄프, 세미 케미컬 펄프(SCP), 케미 그라운드 우드 펄프(CGP) 등의 반화학 펄프, 채목 펄프(GP), 서모 메커니컬 펄프(TMP, BCTMP) 등의 기계 펄프, 닥나무, 삼지닥나무, 마, 케나프 등을 원료로 하는 비목재 펄프, 폐지를 원료로 하는 탈목 펄프를 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 이들 중에서도, 보다 입수하기 쉬운 점에서, 크라프트 펄프, 탈목 펄프, 숄파이트 펄프가 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 셀룰로오스 원료는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0045] 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유폭은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 평균 섬유폭 2~1000nm, 보다 바람직하게는 평균 섬유폭 2~100nm, 더욱 바람직하게는 평균 섬유폭 2~50nm의 미세 셀룰로오스 섬유이다. 미세 셀룰로오스 섬유는 통상 제지 용도로 사용하는 펄프 섬유보다 훨씬 가는 셀룰로오스 섬유 혹은 봉상 입자여도 된다. 미세 셀룰로오스 섬유는 결정 부분을 포함하는 셀룰로오스 분자의 집합체이고, 그 결정 구조는 I형(평행 사슬)이다. 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유폭은 전자 현미경으로 관찰하여, 바람직하게는 2~1000nm, 보다 바람직하게는 2~100nm이고, 보다 바람직하게는 2~50nm이며, 더욱 바람직하게는 2nm 이상 10nm 미만이지만, 특별히 한정되지 않는다. 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유폭이 2nm 미만이면, 셀룰로오스 분자로서 물에 용해되어 있기 때문에, 미세 셀룰로오스 섬유로서의 물성(강도나 강성, 치수 안정성)이 발현되지 않게 된다. 여기서, 미세 셀룰로오스 섬유가 I형 결정 구조를 취하고 있는 것은 그라파이트로 단색화한  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ )를 사용한 광각 X선 회절 사진으로부터 얻어지는 회절 프로파일에 있어서 동정할 수 있다. 구체적으로는,  $2\theta = 14 \sim 17^\circ$  부근과  $2\theta = 22 \sim 23^\circ$  부근의 2지점의 위치에 전형적인 피크를 가지는 것으로 동정할 수 있다. 또한, 미세 셀룰로오스 섬유의 전자 현미경 관찰에 의한 섬유폭의 측정은 이하와 같이 하여 행한다. 농도 0.05~0.1질량%의 미세 셀룰로오스 섬유의 수계 현탁액을 조제하고, 당해 현탁액을 친수화 처리한 카본막 피복 그리드 위에 캐스트하여 TEM 관찰용 시료로 한다. 폭이 넓은 섬유를 포함하는 경우에는 유리 위에 캐스트한 표면의 SEM상을 관찰해도 된다. 구성하는 섬유의 폭에 따라 1000배, 5000배, 10000배 혹은 50000배 중 어느 배율로 전자 현미경观察到에 의한 관찰을 행한다. 단, 시료, 관찰 조건이나 배율은 하기의 조건을 만족시키도록 조정한다.



- [0046] (1) 관찰 화상 내의 임의 지점에 한 개의 직선 X를 긋고, 당해 직선 X에 대해, 20개 이상의 섬유가 교차한다.
- [0047] (2) 동일한 화상 내에서 당해 직선과 수직으로 교차하는 직선 Y를 긋고, 당해 직선 Y에 대해, 20개 이상의 섬유가 교차한다.
- [0048] 상기 조건을 만족시키는 관찰 화상에 대해, 직선 X, 직선 Y와 교차하는 섬유의 폭을 육안으로 판독한다. 이렇게 하여 적어도 겹치지 않은 표면 부분의 화상을 3세트 이상 관찰하고, 각각의 화상에 대해, 직선 X, 직선 Y와 교차하는 섬유의 폭을 판독한다. 이와 같이 적어도  $20 \times 2 \times 3 = 120$ 개의 섬유폭을 판독한다. 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유폭은 이와 같이 판독한 섬유폭의 평균값이다.
- [0049] 미세 셀룰로오스 섬유의 섬유 길이는 특별히 한정되지 않지만,  $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 가 바람직하고,  $5 \sim 800 \mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하며,  $10 \sim 600 \mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다. 섬유 길이가  $1 \mu\text{m}$  미만이면, 미세 섬유 시트를 형성하기 어려워진다.  $1000 \mu\text{m}$ 를 초과하면 미세 섬유의 슬러리 점도가 매우 높아져, 취급하기 어려워진다. 섬유 길이는 TEM, SEM, AFM에 의한 화상 해석으로 구할 수 있다.
- [0050] 미세 셀룰로오스 섬유의 축비(섬유 길이/섬유폭)는  $100 \sim 10000$ 의 범위인 것이 바람직하다. 축비가 100 미만이면 미세 셀룰로오스 섬유 함유 시트를 형성하기 어려워질 우려가 있다. 축비가 10000을 초과하면 슬러리 점도가 높아져, 바람직하지 않다.
- [0051] <화학적 처리>
- [0052] 셀룰로오스 원료 또는 그 밖의 섬유 원료(무기 섬유, 유기 섬유, 합성 섬유 등, 반합성 섬유, 재생 섬유 등)의 화학적 처리 방법은 미세 섬유를 얻을 수 있는 방법인 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 오존 처리, TEMPO 산화 처리, 효소 처리, 또는 셀룰로오스 또는 섬유 원료 중의 관능기와 공유 결합을 형성할 수 있는 화합물에 의한 처리 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0053] 오존 처리의 일례로는, 일본 공개특허공보 2010-254726호에 기재되어 있는 방법을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 섬유를 오존 처리한 후, 물에 분산시켜, 얻어진 섬유의 수계 분산액을 분쇄 처리한다.
- [0054] 효소 처리의 일례로는, 일본 특허출원 2012-115411호(일본 특허출원 2012-115411호에 기재된 내용은 전부 본 명세서 중에 인용되는 것으로 한다)에 기재된 방법을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 섬유 원료를 적어도 효소의 EG 활성과 CBHI 활성의 비가 0.06 이상인 조건하에서 효소로 처리하는 방법이다.
- [0055] EG 활성은 하기와 같이 측정하여, 정의된다.
- [0056] 농도 1%(W/V)의 카르복실메틸셀룰로오스(CMCNa High viscosity; Cat No150561, MP Biomedicals, Inc.)의 기질 용액(농도 100mM, pH 5.0의 초산-초산나트륨 완충액 함유)을 조제하였다. 측정용 효소를 미리 완충액(상기와 동일)으로 희석(희석 배율은 하기 효소 용액의 흡광도가 하기 글루코오스 표준액으로부터 얻어진 검량선에 들어가면 된다)하였다.  $90 \mu\text{l}$ 의 상기 기질 용액에 상기 희석하여 얻어진 효소 용액  $10 \mu\text{l}$ 를 첨가하고,  $37^\circ\text{C}$ , 30분간 반응시켰다.
- [0057] 검량선을 작성하기 위해, 이온 교환수(블랭크), 글루코오스 표준액(농도  $0.5 \sim 5.6 \text{mM}$ 으로부터 적어도 농도가 상이한 표준액 4점)을 선택하고, 각각  $100 \mu\text{l}$ 를 준비해,  $37^\circ\text{C}$ , 30분간 보온하였다.
- [0058] 상기 반응 후의 효소 함유 용액, 검량선용 블랭크 및 글루코오스 표준액에 각각  $300 \mu\text{l}$ 의 DNS 발색액(1.6질량%의 NaOH, 1질량%의 3,5-디니트로살리실산, 30질량%의 타르타르산칼륨나트륨)를 첨가하고, 5분간 끓여 발색시켰다. 발색 후 즉시 냉각하고,  $2 \text{ml}$ 의 이온 교환수를 첨가하여 잘 혼합하였다. 30분간 정지한 후, 1시간 이내에 흡광도를 측정하였다.
- [0059] 흡광도의 측정은 96공 마이크로 웰 플레이트(269620, NUNC사 제조)에  $200 \mu\text{l}$ 를 나누어 주입하고, 마이크로 플레이트 리더(infiniteM200, TECAN사 제조)를 이용하여  $540 \text{nm}$ 의 흡광도를 측정하였다.
- [0060] 블랭크의 흡광도를 뺀 각 글루코오스 표준액의 흡광도와 글루코오스 농도를 사용하여 검량선을 작성하였다. 효소 용액 중의 글루코오스 상당 생성량은 효소 용액의 흡광도에서 블랭크의 흡광도를 빼고 나서 검량선을 사용하여 산출하였다(효소 용액의 흡광도가 검량선에 들어가지 않는 경우는 상기 완충액으로 효소를 희석할 때의 희석 배율을 바꾸어 재측정을 행한다). 1분간  $1 \mu\text{mole}$ 의 글루코오스 등량의 환원당을 생성하는 효소량을 1단위로 정의하고, 하기 식으로부터 EG 활성을 구한다.

- [0061] EG 활성 = 완충액으로 희석하여 얻어진 효소 용액 1ml의 글루코오스 상당 생성량( $\mu\text{mole}$ )/30분 $\times$ 희석 배율[후쿠이 사쿠조, “생물 화학 실험법(환원당의 정량법) 제2판”, 학회 출판 센터, p.23~24(1990년) 참조]
- [0062] CBHI 활성은 하기와 같이 측정하여, 정의된다.
- [0063] 96공 마이크로 웰 플레이트(269620, NUNC사 제조)에 1.25mM의 4-Methyl-umberiferyl-cellobioside(농도 125mM, pH 5.0의 초산-초산나트륨 완충액에 용해하였다) 32 $\mu\text{l}$ 를 나누어 주입한다. 100mM의 Glucono-1,5-Lactone 4 $\mu\text{l}$ 를 첨가하고, 다시 상기 동일한 완충액으로 희석(희석 배율은 하기 효소 용액의 형광 발광도가 하기 표준액으로부터 얻어진 검량선에 들어가면 된다)한 측정용 효소액 4 $\mu\text{l}$ 를 첨가하여 37℃, 30분간 반응시킨다. 그 후, 500mM의 glycine-NaOH 완충액(pH 10.5) 200 $\mu\text{l}$ 를 첨가하여, 반응을 정지시킨다.
- [0064] 상기 동일한 96공 마이크로 웰 플레이트에 검량선의 표준액으로서 4-Methyl-umberiferon 표준 용액 40 $\mu\text{l}$ (농도 0~50  $\mu\text{M}$ 의 적어도 농도가 상이한 표준액 4점)를 나누어 주입하고, 37℃, 30분간 가온한다. 그 후, 500mM의 glycine-NaOH 완충액(pH 10.5) 200 $\mu\text{l}$ 를 첨가한다.
- [0065] 마이크로 플레이트 리더(FluoroskanAscentFL, Thermo-Labsystems사 제조)를 이용하여 350nm(여기광 460nm)에 있어서의 형광 발광도를 측정한다. 표준액 데이터로부터 작성한 검량선을 사용하여, 효소 용액 중의 4-Methyl-umberiferon 생성량을 산출한다(효소 용액의 형광 발광도가 검량선에 들어가지 않는 경우는 희석률을 바꾸어 재 측정을 행한다). 1분간 1 $\mu\text{mol}$ 의 4-Methyl-umberiferon을 생성하는 효소의 양을 1단위로 하고, 하기 식으로부터 CBHI 활성을 구한다.
- [0066] CBHI 활성 = 희석 후 효소 용액 1ml의 4-Methyl-umberiferon 생성량( $\mu\text{mole}$ )/30분 $\times$ 희석 배율
- [0067] 셀룰로오스 또는 섬유 원료 중의 관능기와 공유 결합을 형성할 수 있는 화합물에 의한 처리로는, 이하의 방법들을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다.
- [0068] · 일본 공개특허공보 2011-162608호에 기재되어 있는 4급 암모늄기를 갖는 화합물에 의한 처리;
- [0069] · 일본 공개특허공보 2013-136859호에 기재되어 있는 카르복실산계 화합물을 사용하는 방법;
- [0070] 및
- [0071] · 국제 공개 WO 2013/073652(PCT/JP2012/079743)에 기재되어 있는 「구조 중에 인 원자를 함유하는 옥소산, 폴리옥소산 또는 이들의 염으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물」을 사용하는 방법;
- [0072] 일본 공개특허공보 2011-162608호에 기재되어 있는 4급 암모늄기를 갖는 화합물에 의한 처리는 섬유 중의 수산기와 4급 암모늄기를 갖는 양이온화제를 반응시켜, 당해 섬유를 양이온 변성하는 방법이다.
- [0073] 일본 공개특허공보 2013-136859호에 기재되어 있는 방법에서는 2개 이상의 카르복시기를 갖는 화합물, 2개 이상의 카르복시기를 갖는 화합물의 산무수물 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 카르복실산계 화합물을 사용한다. 이들 화합물에 의해 섬유 원료를 처리하고, 섬유 원료에 카르복시기를 도입하는 카르복시기 도입 공정과, 상기 카르복시기 도입 공정 종료 후에, 카르복시기를 도입한 섬유 원료를 알칼리 용액으로 처리하는 알칼리 처리 공정을 포함하는 방법이다.
- [0074] 국제 공개 WO 2013/073652(PCT/JP2012/079743)에는 구조 중에 인 원자를 함유하는 옥소산, 폴리옥소산 또는 이들의 염으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(화합물 A)에 의해 섬유 원료를 처리하는 방법이 기재되어 있다. 구체적으로는, 섬유 원료에 화합물 A의 분말이나 수용액을 혼합하는 방법, 섬유 원료의 슬러리에 화합물 A의 수용액을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 화합물 A는 인산, 폴리인산, 아인산, 포스폰산, 폴리포스폰산 혹은 이들의 에스테르를 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 이들은 염의 형태를 취해도 상관없다. 인산기를 갖는 화합물로는, 인산, 인산의 나트륨염인 인산이수소나트륨, 인산수소이나트륨, 인산삼나트륨, 피로인산나트륨, 메타인산나트륨, 추가로 인산의 칼륨염인 인산이수소칼륨, 인산수소이칼륨, 인산삼칼륨, 피로인산칼륨, 메타인산칼륨, 추가로 인산의 암모늄염인 인산이수소암모늄, 인산수소이암모늄, 인산삼암모늄, 피로인산암모늄, 메타인산암모늄 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다.
- [0075] <해섬 처리>
- [0076] 해섬 처리 공정에서는 해섬 처리 장치를 이용해 상기 화학적 처리로 얻어진 원료를 해섬 처리하여, 미세 섬유 분산액을 얻을 수 있다.
- [0077] 해섬 처리 장치로는, 그라인더(맷돌형 분쇄기), 고압 호모지나이저, 초고압 호모지나이저, 고압 충돌형 분쇄기,

볼 밀, 디스크형 리파이너, 코니컬 리파이너, 2축 혼련기, 진동 밀, 고속 회전하에서의 호모 믹서, 초음파 분산기, 비터 등, 습식 분쇄하는 장치 등을 적절히 사용할 수 있지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다.

[0078] <미세 섬유를 함유하는 분산액>

[0079] 기재에 도공하는 미세 섬유를 함유하는 분산액은 미세 섬유와 분산매를 함유하는 액이다. 분산매로는, 물, 유기 용제를 사용할 수 있지만, 취급성이나 비용의 점에서, 물만이 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 유기 용제를 사용하는 경우에도 물과 병용하는 것이 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 물과 병용하는 유기 용제로는, 알코올계 용제(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등), 케톤계 용제(아세톤, 메틸에틸케톤 등), 에테르계 용제(디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란 등), 아세테이트계 용제(초산에틸 등) 등의 극성 용제가 바람직하지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다.

[0080] 분산액에 있어서의 고형분 농도는 특별히 한정되지 않지만, 0.1~20질량%인 것이 바람직하고, 0.5~10질량%인 것이 보다 바람직하다. 회석 후의 고형분 농도가 상기 하한값 이상이면, 해섬 처리의 효율이 향상되고, 상기 상한값 이하이면, 해섬 처리 장치 내에서의 폐색을 방지할 수 있다.

[0081] <친수성 고분자>

[0082] 본 발명의 실시형태에 있어서는 미세 섬유에 친수성 고분자를 첨가한 현탁액을 조제한다.

[0083] 본 발명에서 사용하는 친수성 고분자로는, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스 유도체(히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등), 카제인, 텍스트린, 전분, 변성 전분, 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올(아세토아세틸화폴리비닐알코올 등), 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산염류, 폴리아크릴아미드, 아크릴산알킬에스테르 공중합체, 우레탄계 공중합체 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 상기 중에서도 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 친수성 고분자 대신에 글리세린을 사용할 수도 있다.

[0084] 친수성 고분자의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면,  $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ 이고, 바람직하게는  $2.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ 이며, 보다 바람직하게는  $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$ 이다.

[0085] 친수성 고분자의 첨가량은 미세 섬유의 고형분 100질량부에 대해, 바람직하게는 1 내지 200질량부이고, 보다 바람직하게는 1 내지 150질량부이고, 보다 바람직하게는 2 내지 120질량부이며, 특히 바람직하게는 3 내지 100질량부이지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0086] <미세 섬유를 함유하는 현탁액>

[0087] 기재에 도공하는 미세 섬유를 함유하는 현탁액, 또는, 기재에 도공하는 미세 섬유와 친수성 고분자를 함유하는 현탁액은 미세 섬유와 친수성 고분자와 분산매를 함유하는 액이다. 분산매로는, 물, 유기 용제를 사용할 수 있지만, 취급성이나 비용의 점에서, 물만이 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 유기 용제를 사용하는 경우에도 물과 병용하는 것이 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 물과 병용하는 유기 용제로는, 알코올계 용제(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등), 케톤계 용제(아세톤, 메틸에틸케톤 등), 에테르계 용제(디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란 등), 아세테이트계 용제(초산에틸 등) 등의 극성 용제가 바람직하지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다.

[0088] 현탁액에 있어서의 고형분 농도는 특별히 한정되지 않지만, 0.1~20질량%가 바람직하고, 0.1~10질량%가 보다 바람직하며, 0.5~10질량%가 더욱 바람직하다. 회석 후의 고형분 농도가 상기 하한값 이상이면, 해섬 처리의 효율이 향상되고, 상기 상한값 이하이면, 해섬 처리 장치 내에서의 폐색을 방지할 수 있다.

[0089] <도공 공정>

[0090] 본 발명에 있어서는 미세 섬유를 함유하는 분산액, 또는, 미세 섬유와 친수성 고분자를 함유하는 현탁액을 기재 상에 도공하는 도공 공정이 포함된다. 기재로는, 필름(통기성을 갖는 필름도 포함한다), 직포, 부직포로 대표되는 시트상의 것, 판 또는 원통체를 사용할 수 있지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다. 기재의 재질로는, 예를 들면, 수지, 금속 또는 종이 등이 사용되고, 보다 용이하게 미세 섬유 함유 시트를 제조할 수 있는 점에서는 수지 또는 종이가 바람직하지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다. 또한, 기재의 표면은 소수성이어도 되고, 친수성이어도 된다. 수지로는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 아크릴 수지 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 금속

으로는, 알루미늄, 스테인리스, 아연, 철, 낫쇠 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0091] 종이 기재로는, 예를 들면, 편면 광택지, 상질지, 중질지, 카피 용지, 아트지, 코트지, 크라프트지, 판지, 백판지, 신문 용지, 갱지 등의 종이 기재를 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 종이 기재 중 적어도 일방의 면은 소수화제에 의해 소수화되어 있어도 된다. 종이 기재 중에서도, 편면 광택지를 사용하고, 그 광택면을 소수화하는 면으로 하는 것이 바람직하지만, 특별히 한정되지는 않는다. 여기서, 편면 광택지는 초지 후의 습지를 양키 드라이어에 의해 건조시켜 얻은 것이며, 일방의 면이 고광택화된 광택면으로 되어 있다. 또한, 광택면과 반대측의 면(갱면)측은 광택면측보다 밀도가 낮아져 있다. 따라서, 광택면에서 높은 평활성을 얻으면서도, 충분한 투기성을 확보할 수 있기 때문에, 소수화된 광택면에서 미세 섬유를 초지하면, 여과 속도를 저하시키지 않고 면질이 보다 양호한 미세 섬유 함유 시트를 용이하게 얻을 수 있다.

[0092] 종이 기재는 펄프를 포함하는 지료를 초지기로 또는 손으로 초조하여 얻어진다. 펄프로는, 목재 펄프, 비목재 펄프 중 어느 것이어도 된다. 목재 펄프의 원료로는 침엽수나 활엽수를 들 수 있지만, 종이 기재의 평활성이 높아지는 점에서는 활엽수를 원료로 한 펄프를 많이 포함하는 것이 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 펄프는 기계 펄프, 화학 펄프 중 어느 것이어도 된다. 화학 펄프로는, 크라프트 펄프(KP, 증해액: NaOH와 Na<sub>2</sub>S), 폴리술폰아이드 펄프(SP, 증해액: NaOH와 Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>), 소다 펄프(증해액: NaOH), 아황산염 펄프(증해액: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 탄산소다 펄프(증해액: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 산소 소다 펄프(증해액: O<sub>2</sub>와 NaOH) 등이 있고, 특별히 한정되지 않는다. 이들 중에서도, 크라프트 펄프가 평활성이나 비용면에서 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 펄프는 미표백 펄프여도 되고, 표백 펄프여도 된다. 또한, 펄프는 미고해 펄프 및 고해 펄프 중 어느 것이어도 상관없으나, 종이 기재의 평활성이 향상되는 점에서는 고해 펄프가 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0093] 종이 기재의 소수화되는 적어도 일방의 면의 표면 평활도(오켄식 평활도(JAPAN TAPPI 종이 펄프 시험법, No.5-2:2000)로 측정)는 특별히 한정되지 않지만, 50초 이상인 것이 바람직하고, 150~800초인 것이 보다 바람직하다. 종이 기재의 소수화되는 적어도 일방의 면의 표면 평활도가 상기 하한값 이상이면, 후술하는 미세 섬유 함유 시트의 제조에 있어서, 면질이 양호한 미세 섬유 함유 시트를 용이하게 얻을 수 있고, 표면 평활도가 상기 상한값 이하이면, 미세 섬유 함유 시트의 생산성 저하가 방지된 종이 기재를 용이하게 얻을 수 있다.

[0094] 종이 기재의 오켄식 투기도(JAPAN TAPPI 종이 펄프 시험 방법 No.5-2:2000)는 특별히 한정되지 않지만, 20~500초가 바람직하고, 40~300초인 것이 보다 바람직하다. 종이 기재의 투기도가 상기 하한값 이상이면, 미세 섬유를 보다 포착할 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 미세 섬유 함유 시트의 생산성 저하가 방지된 종이 기재를 용이하게 얻을 수 있다.

[0095] 종이 기재의 평량은 특별히 한정되지 않지만, 15~300g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 20~200g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 종이 기재의 평량이 상기 하한값 이상이면, 충분히 미세 섬유를 포착할 수 있는 종이 기재를 보다 용이하게 얻을 수 있고, 종이 기재의 평량이 상기 상한값 이하이면, 미세 섬유 함유 시트의 생산성 저하가 방지된 종이 기재를 보다 용이하게 얻을 수 있다.

[0096] 종이 기재 중, 편면 광택지의 평량은 특별히 한정되지 않지만, 15~300g/m<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 20~200g/m<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다. 편면 광택지의 평량이 상기 하한값 이상이면, 충분히 미세 섬유를 포착할 수 있는 종이 기재를 보다 용이하게 얻을 수 있고, 편면 광택지의 평량이 상기 상한값 이하이면, 미세 섬유 함유 시트의 생산성 저하가 방지된 종이 기재를 보다 용이하게 얻을 수 있다.

[0097] 종이 기재의 소수화는 소수화제에 의해 행할 수 있다. 소수화제는 물과의 친화성이 낮고, 물에 용해하기 어렵거나 또는 혼합하기 어려운 물질이다. 소수화제는 종이 기재의 이형성을 보다 높게 할 수 있는 점에서, 실리콘 화합물, 불소 화합물, 폴리올레핀 왁스, 고급 지방산 아마이드, 고급 지방산 알칼리염, 아크릴계 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 보다 박리성이 우수한 점에서, 실리콘 화합물이 보다 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 「실리콘 화합물」이란, 폴리실록산을 말한다.

[0098] 미세 섬유를 함유하는 분산액을 도공하는 도공기로는, 예를 들면, 롤 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 커텐 코터, 에어 닥터 코터 등을 사용할 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 두께를 보다 균일하게 할 수 있는 점에서, 다이 코터, 커텐 코터, 스프레이 코터가 바람직하고, 다이 코터가 보다 바람직하지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다.

[0099] 도공 온도는 특별히 한정되지 않지만, 20~45℃인 것이 바람직하고, 25~40℃인 것이 보다 바람직하며, 27~35℃인 것이 더욱 바람직하다. 도공 온도가 상기 하한값 이상이면, 미세 섬유 함유 분산액을 용이하게 도공할 수



있고, 상기 상한값 이하이면, 도공 중의 분산매의 휘발을 억제할 수 있다.

- [0100] 미세 섬유를 도공한 후에 미세 섬유를 함유하는 시트에 유기 용매를 첨가할 수도 있다. 유기 용매의 첨가 방법은 특별히 한정되지 않고, 적하법, 침지법 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0101] <미세 섬유 함유 시트를 형성하는 건조 공정>
- [0102] 본 발명에 있어서는 기재 상에 도공한 미세 섬유를 함유하는 분산액을 건조시킴으로써 미세 섬유 함유 시트를 형성하는 건조 공정이 포함된다.
- [0103] 건조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 비접촉 건조 방법이어도 되고, 시트를 구속하면서 건조시키는 방법 중 어느 것이어도 되며, 이들을 조합하여도 된다. 바람직하게는, 건조 공정은 적어도 2단계의 공정을 포함하고, 보다 바람직하게는 비접촉의 제1 건조 공정과, 그 후의 시트를 구속하면서 건조시키는 제2 건조 공정을 포함하지만, 특별히 이들에 한정되지 않는다.
- [0104] 비접촉 건조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 열풍, 적외선, 원적외선 또는 근적외선에 의해 가열하여 건조시키는 방법(가열 건조법), 진공으로 하여 건조시키는 방법(진공 건조법)을 적용할 수 있고, 가열 건조법과 진공 건조법을 조합해도 되지만, 통상은 가열 건조법이 적용된다. 적외선, 원적외선 또는 근적외선에 의한 건조는 적외선 장치, 원적외선 장치 또는 근적외선 장치를 사용하여 행할 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 가열 건조법에 있어서의 가열 온도는 특별히 한정되지 않지만, 40~120℃로 하는 것이 바람직하고, 60~105℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 가열 온도를 상기 하한값 이상으로 하면, 분산매를 신속하게 휘발시킬 수 있고, 상기 상한값 이하이면, 가열에 필요로 하는 비용의 억제 및 미세 섬유의 열에 의한 변색을 억제할 수 있다.
- [0105] 시트를 구속하면서 건조시키는 방법으로는, 본 명세서 중 이하에 있어서 도 1 및 도 2에 관련하여 설명하는 바와 같이, 함수 웹의 미세 섬유 분산액이 도포된 면(이하, 「도포면(A)」으로 한다)을 드라이어의 외주면에 접하고, 함수 웹의 미세 섬유 분산액이 도포되지 않은 면(이하, 「비도포면(B)」으로 한다)이 펠트천에 접하도록 이송하는 방법 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다.
- [0106] 본 발명의 적어도 2단계의 건조 공정을 포함하는 실시형태에 있어서는 비접촉의 제1 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_2$ )는 특별히 한정되지 않지만, 3~21질량%인 것이 바람직하다. 또한, 비접촉의 제1 건조 공정 전의 시트의 고형분 농도( $\rho_1$ ), 비접촉의 제1 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_2$ ), 및 고형분 농도  $\rho_1$ 에서  $\rho_2$ 가 되기까지 필요로 한 시간  $t_{21}$ (분)으로부터 산출되는 하기 식(1)로 나타내는  $\alpha_{21}$ 은 특별히 한정되지 않지만, 0.01~1.0(%/분)인 것이 바람직하다.
- [0107] 식(1) 
$$\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$$
- [0108] 또한, 본 발명이 적어도 2단계의 건조 공정을 포함하는 실시형태에 있어서는 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_4$ )는 특별히 한정되지 않지만, 88~99질량%인 것이 바람직하다. 또한, 시트를 구속하면서 건조시키는 제2 건조 공정 전의 시트의 고형분 농도( $\rho_3$ ), 상기 제2 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_4$ ), 및 고형분 농도  $\rho_3$ 에서  $\rho_4$ 가 되기까지 필요로 한 시간  $t_{43}$ (분)으로부터 산출되는 하기 식(2)로 나타내는  $\alpha_{43}$ 은 특별히 한정되지 않지만, 0.01~30.0(%/분)인 것이 바람직하다.
- [0109] 식(2) 
$$\alpha_{43} = (\rho_4 - \rho_3) / t_{43}$$
- [0110] 고형분 농도( $\rho_2$ ),  $\alpha_{21}$ , 고형분 농도( $\rho_4$ ) 및/또는  $\alpha_{43}$ 을 상기 범위로 설정 함으로써, 미세 섬유 함유 시트를 주름이 생기지 않도록 더욱 용이하게 제조할 수 있다.
- [0111] 본 발명에 있어서는 기재 상에 도공한 미세 섬유와 친수성 고분자를 함유하는 현탁액을 건조시킴으로써 미세 섬유 함유 시트를 형성하는 건조 공정이 포함된다.
- [0112] 건조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 비접촉 건조 방법이어도 되고, 시트를 구속하면서 건조시키는 방법 중 어느 것이어도 되며, 이들을 조합해도 된다.
- [0113] 본 발명의 친수성 고분자를 사용하는 양태에 있어서는 건조 공정 전(적어도 2단계의 건조 공정을 포함하는 실시형태에 있어서는 최초 건조 공정 전)의 시트의 고형분 농도( $\rho_1$ ), 건조 공정 후(적어도 2단계의 건조 공정을 포함하는 실시형태에 있어서는 최종 건조 공정 후)의 시트의 고형분 농도( $\rho_2$ ), 및 고형분 농도  $\rho_1$ 에서  $\rho_2$ 가 되기

까지 필요로 한 시간  $t_{21}$ (분)으로부터 산출되는 하기 식(1)로 나타내는  $\alpha_{21}$ 이 0.01~30.0(%/분)이고, 0.01~20.0(%/분)이 바람직하고, 0.01~10.0(%/분)이 보다 바람직하며, 0.01~1.0(%/분)인 것이 특히 바람직하다.

[0114] 식(1)  $\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$

[0115] 건조 후에, 얻어진 미세 섬유 함유 시트를 기재로부터 박리하지만, 기재가 시트인 경우에는 미세 섬유 함유 시트와 기재를 적층한 채로 권취하고, 미세 섬유 함유 시트의 사용 직전에 미세 섬유 함유 시트를 공정 기재로부터 박리해도 된다.

[0116] 본 발명의 실시형태에 대해 도면을 사용하여 이하에 설명한다.

[0117] 미세 섬유 함유 시트를 제조하기 위한 장치로는, 예를 들면, 도 1 또는 도 2에 나타내는 제1 건조 섹션(10)과, 제1 건조 섹션(10)의 하류측에 형성된 제2 건조 섹션(20)과, 건조 섹션의 하류측에 형성된 권취 섹션(30)을 구비하는 제조 장치를 사용할 수 있다.

[0118] 제1 건조 섹션(10)은 초지용 와이어(11)를 사용하여 미세 섬유 분산액(A)(친수성 고분자를 함유하고 있어도 된다)을 탈수, 건조시켜 함수 웹(B)을 얻는 섹션이다. 제1 건조 섹션(10)에는 초지용 와이어(11)를 소수화 평활면이 위를 향하도록 조출하는 송출 릴(16)이 설치되어 있고, 추가로 원하는 바에 의해, 미세 섬유 분산액(A)으로부터 분산매를 강제적으로 탈수하는 흡인 수단(14)이 설치되어 있다. 흡인 수단(14)은 초지용 와이어(11)의 하방에 배치되고, 그 상면에는 진공 펌프(도시하지 않음)에 접속된 흡인 구멍(도시하지 않음)이 다수 형성되어 있다. 또한, 흡인 수단은 사용하지 않아도 된다.

[0119] 제2 건조 섹션(20)은 함수 웹(B)을 드라이어를 사용하여 건조시켜 미세 섬유 함유 시트(C)를 얻는 섹션이다. 제2 건조 섹션(20)에는 실린더 드라이어로 구성된 제1 드라이어(21)(도 2에 있어서는 추가로 제2 드라이어(22))와, 제1 드라이어(21)의 외주를 따라 배치된 펠트천(24)이 형성되어 있다. 도 2에 있어서는 제1 드라이어(21)는 제2 드라이어(22)보다 상류측에 배치되어 있다. 또한, 펠트천(24)은 무단상으로 되어 있고, 가이드 롤(23)에 의해, 순환 주행하고 있다.

[0120] 제2 건조 섹션(20)에서는 함수 웹(B)을 가이드 롤(23)에 의해 이송하도록 되어 있다. 구체적으로는, 우선, 함수 웹(B)에 있어서는 미세 섬유 분산액(A)이 도포된 면 A(이하, 「도포면(A)」으로 한다)가 제1 드라이어(21)의 외주면에 접하고, 함수 웹(B)에 있어서는 미세 섬유 분산액(A)의 도포되지 않은 면 B(이하, 「비도포면(B)」으로 한다)가 펠트천(24)에 접하도록 이송된다. 도 2에 있어서는 이어서 도포면(A)이 제2 드라이어(22)의 외주면에 접하도록 되어 있다.

[0121] 권취 섹션(30)은 초지용 와이어(11)로부터 미세 섬유 함유 시트(C)를 분리하고, 이것을 권취하는 섹션이다. 권취 섹션(30)에는 초지용 와이어(11)로부터 미세 섬유 함유 시트(C)를 분리하는 한 쌍의 분리 롤러(31a, 31b)와, 미세 섬유 함유 시트(C)를 권취하는 권취 릴(32)과, 사용이 끝난 초지용 와이어(11)를 권취하여 회수하는 회수 릴(33)이 설치되어 있다. 분리 롤러(31a)는 초지용 와이어(11)측에, 분리 롤러(31b)는 미세 섬유 함유 시트(C)측에 배치되어 있다.

[0122] (제1 건조 공정)

[0123] 제1 건조 공정에서는 초지용 와이어(11)를 송출 릴(16)로부터 조출하고, 초지용 와이어(11)의 소수화 평활면에 미세 섬유 분산액(A)을 헤드(18b)로부터 토출한다. 흡인 수단(14)에 의해, 초지용 와이어(11) 상의 미세 섬유 분산액(A)에 포함되는 분산매를 흡인, 탈수해도 된다. 제1 건조 공정에서는 적외선 장치(34)로부터의 적외선에 의해, 미세 섬유 분산액을 건조시키고, 이것에 의해 함수 웹(B)을 얻는다.

[0124] 제1 건조 공정에 있어서, 초지용 와이어(11)의 주행 장력이 큰 경우에는 초지용 와이어(11)가 파단될 우려가 있기 때문에, 통상의 초지에 사용되는 와이어를 초지용 와이어(11) 아래에 배치하여 초지용 와이어(11)를 지지해도 된다.

[0125] 제2 건조 공정에서는 우선, 초지용 와이어(11)의 상면에 재치한 함수 웹(B)을 가열한 제1 드라이어(21)의 외주면의 약 반원 둘레에 제1 드라이어(21)의 외주면에 도포면(A)이 접하도록 감아, 함수 웹(B)에 잔류하고 있던 분산매를 증발시킨다. 증발한 분산매는 초지용 와이어(11)의 세공을 통과하여 펠트천(24)으로부터 증발한다.

[0126] 도 2에 나타내는 장치를 사용하는 경우에는 이어서, 함수 웹(B)을 가열한 제2 드라이어(22)의 외주면의 약 3/4 원 둘레에 제2 드라이어(22)의 외주면에 도포면(A)이 접하도록 감아, 함수 웹(B)에 잔류하고 있던 분산매를 증발시킨다.

- [0127] 이와 같이 함수 웹(B)을 건조시켜 미세 섬유 함유 시트(C)를 얻는다.
- [0128] 권취 공정에서는 초지용 와이어(11) 및 미세 섬유 함유 시트(C)를 한 쌍의 분리 롤러(31a, 31b) 사이에 끼워 넣음으로써, 미세 섬유 함유 시트(C)를 초지용 와이어(11)로부터 분리시켜 일방의 분리 롤러(31b)의 표면에 전이시킨다. 그리고, 분리 롤러(31b)의 표면으로부터 미세 섬유 함유 시트(C)를 분리시켜 권취 릴(32)에 의해 권취한다. 이와 함께, 사용한 초지용 와이어(11)를 회수 릴(33)에 의해 권취한다.
- [0129] 상기와 같이 초지용 와이어(11)를 이용함으로써, 미세 섬유 함유 시트를 얻을 수 있다.
- [0130] 이하의 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 실시예
- [0132] [실시예 1]
- [0133] (미세 셀룰로오스 섬유 분산액 A)
- [0134] 인산이수소나트륨 이수화물 265g 및 인산수소이나트륨 197g을 538g의 물에 용해시켜, 인산계 화합물의 수용액(이하, 「인산화 시약」으로 한다)을 얻었다.
- [0135] 침엽수 표백 크라프트 펄프(오지 제지사 제조, 수분 50질량%, JIS P8121에 준하여 측정되는 캐나다 표준 여수도(CSF) 700ml)를 함수율 80질량%가 되도록 이온 교환수로 희석하여, 펄프 슬러리를 얻었다. 이 펄프 슬러리 500g에 상기 인산화 시약 210g을 첨가하고, 105℃의 송풍 건조기(야마토 과학 주식회사 DKM400)로 가끔 혼련하면서 질량이 항량이 될 때까지 건조시켰다. 이어서 150℃의 송풍 건조기로 가끔 혼련하면서 1시간 가열 처리하고, 셀룰로오스에 인산기를 도입하였다.
- [0136] 이어서, 인산기를 도입한 셀룰로오스에 5000ml의 이온 교환수를 첨가하고, 교반 세정 후, 탈수하였다. 탈수 후의 펄프를 5000ml의 이온 교환수로 희석하고, 교반하면서, 1N의 수산화나트륨 수용액을 pH가 12~13이 될 때까지 조금씩 첨가하여, 펄프 슬러리를 얻었다. 그 후, 이 펄프 슬러리를 탈수하고, 5000ml의 이온 교환수를 첨가하여, 세정을 행하였다. 이 탈수 세정을 다시 1회 반복하였다.
- [0137] 세정 탈수 후에 얻어진 펄프에 이온 교환수를 첨가하여, 1.0질량%의 펄프 슬러리로 하였다. 이 펄프 슬러리를 고압 호모지나이저(NiroSoavi사 「Panda Plus 2000」)에 조작 압력 1200bar로 10회 패스시켜, 미세 셀룰로오스 섬유 분산액 A를 얻었다. 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유폭(섬유 직경)은 4.2nm였다.
- [0138] (초지용 와이어 A)
- [0139] 고해 처리하여 얻은 JIS P8121을 따라 측정된 캐나다 표준 여수도(이하, CSF)가 350ml의 활엽수 표백 크라프트 펄프를 100질량부, 사이즈제(상품명: 파이프렌 81K, 니혼 엔에스씨사 제조) 0.05질량부, 황산 밴드 0.45질량부, 양이온화 전분 0.5질량부, 폴리아미드·에피클로로히드린 수지(지력 증강제) 0.4질량부, 수율 향상제 소량으로 이루어지는 지료를 장망식 초지기로 초지하였다. 이로써 얻은 습지를 건조시킨 후, 캘린더 처리(선압: 100kg/cm)하여, 광택면의 표면 평활도 575초, 갱면의 표면 평활도 7초, 투기도 130초, 종이 수분 5.5%, 평량 100g/m<sup>2</sup>의 편면 광택지를 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 편면 광택지의 광택면에 실리콘계 소수화제KS3600(신에츠 화학 공업사 제조) 100부와, 경화제 PL50T(신에츠 화학 공업사 제조) 1부를 톨루엔/초산에틸이 3/1의 혼합용매에 3질량% 농도가 되도록 첨가하여 교반한 것을 바코터로 도공량이 2g/m<sup>2</sup>가 되도록 도공하고, 100℃에서 건조시켜 광택면이 소수화 처리된 초지용 와이어 A를 얻었다. 초지용 와이어 A의 광택면의 표면 평활도는 650초였다.
- [0140] (실험예 1)
- [0141] 도 1에 나타내는 제조 장치를 사용하여 미세 셀룰로오스 섬유 함유 연속 시트를 제조하였다. 또한, 초지용 와이어(11)로서 초지용 와이어 A를 사용하였다.
- [0142] 즉, 상기 미세 셀룰로오스 섬유 분산액 A를 공급 탱크(13)에 수용하고, 교반기(13a)에 의해 교반하면서 다이 헤드(18b)에 공급하였다. 이어서 다이 코터(18)의 개구부(18a)로부터 미세 셀룰로오스 섬유 분산액 A를 주행하는 초지용 와이어(11)의 상면에 공급하고, 적외선 장치(34)에 의해 미세 셀룰로오스 섬유 분산액 중의 물을 증발시켜 함수 웹(B)을 얻었다.
- [0143] 이어서, 함수 웹(B)을 건조 섹션(20)에 보내고, 제1 드라이어(21)(설정 온도 80℃)에 의해 건조시켜 미세 셀룰

로오스 섬유 함유 시트(C)를 얻었다.

- [0144] 이어서, 분리 롤러(31a, 31b)에 의해 초지용 와이어(11)와 미세 셀룰로오스 섬유 함유 시트(C)를 박리(분리)하고, 미세 셀룰로오스 섬유 함유 시트(C)를 권취 릴(32)에 의해 권취하고, 초지용 와이어(11)를 회수 릴(33)에 의해 권취하였다. 얻어진 미세 셀룰로오스 섬유 함유 시트(C)의 주름의 평가, 시트 제작의 평가를 하기 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0145] 또한, 본 실시예에 있어서, 비접촉의 제1 건조 공정 전의 시트의 고형분 농도( $\rho_1$ )는 도 1의 적외선 장치(34)로부터 적외선을 받기 직전의 시트의 고형분 농도이며, 비접촉의 제1 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_2$ )는 도 1의 적외선 장치(34)로부터 적외선을 받은 직후의 시트의 고형분 농도이다.
- [0146] 또한, 제2 건조 공정 전의 시트의 고형분 농도( $\rho_3$ )은 도 1의 제1 드라이어(21) 직전의 시트의 고형분 농도이며, 제2 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_4$ )는 도 1의 제1 드라이어(21) 직후의 시트의 고형분 농도이다.
- [0147] <주름의 평가>
- [0148] 미세 셀룰로오스 섬유 함유 시트의 주름의 정도를 하기의 판단 기준으로 평가하였다.
- [0149] ○: 주름이 관찰되지 않음
- [0150] △: 주름이 약간 관찰됨
- [0151] ×: 주름이 명확히 관찰됨



표 1

실험 번호	원료의 고형분 농도 $\rho_0$ (%)	비점축의 제 1 건조 공정 방식	비점축 건조 공정 후의 고형분 농도 $\rho_2$ (%)	건조 속도 $a_{2.1}$ (% / 분)	제 2 건조 공정 후의 고형분 농도 $\rho_4$ (%)	건조 속도 $a_{4.3}$ (% / 분)	주름의 평가
1	0.5	원적외선 방식	0.9	0.10	93.1	23.05	△
2	0.5	원적외선 방식	3.0	0.25	93.3	9.03	○
3	0.5	원적외선 방식	6.0	0.27	93.2	4.36	○
4	0.5	원적외선 방식	10.2	0.21	93.0	1.86	○
5	0.5	원적외선 방식	19.9	0.21	92.9	0.80	○
6	0.5	원적외선 방식	25.3	0.19	92.7	0.54	△
7	1.0	원적외선 방식	1.2	0.20	93.5	9.23	△
8	1.0	원적외선 방식	3.7	0.27	93.3	8.96	○
9	1.0	원적외선 방식	6.9	0.29	93.0	4.31	○
10	1.0	원적외선 방식	10.1	0.20	92.7	1.86	○
11	1.0	원적외선 방식	20.0	0.21	93.1	0.80	○
12	1.0	원적외선 방식	25.1	0.19	93.2	0.54	△
13	2.0	원적외선 방식	3.1	0.22	93.1	18.00	○
14	2.0	원적외선 방식	5.9	0.19	93.2	4.37	○
15	2.0	원적외선 방식	9.9	0.19	93.1	2.08	○
16	2.0	원적외선 방식	20.1	0.22	93.0	0.91	○
17	2.0	원적외선 방식	24.9	0.18	93.4	0.55	△
18	3.0	원적외선 방식	3.1	0.02	93.1	27.00	○
19	3.0	원적외선 방식	6.1	0.15	93.2	4.36	○
20	3.0	원적외선 방식	10.1	0.17	93.1	2.08	○
21	3.0	원적외선 방식	20.1	0.21	93.0	0.91	○
22	3.0	원적외선 방식	24.9	0.17	93.4	0.55	△
23	1.0	열풍 건조 방식	3.2	0.22	93.3	9.01	△
24	1.0	열풍 건조 방식	5.5	0.22	93.2	4.39	△
25	1.0	열풍 건조 방식	10.4	0.46	93.0	4.13	△
26	1.0	열풍 건조 방식	19.5	0.41	92.7	1.65	△
27	1.0	열풍 건조 방식	25.1	0.19	93.2	0.54	△

[0152]

[0153]

[실시예 2~9]

[0154]

(미세 섬유상 셀룰로오스 현탁액 A)

[0155]

인산이수소나트륨 이수화물 265g 및 인산수소이나트륨 197g을 538g의 물에 용해시켜, 인산계 화합물의 수용액 (이하, 「인산화 시약」으로 한다)을 얻었다.

[0156]

침엽수 표백 크라프트 펄프(오지 제지 주식회사 제조, 수분 50질량%, JIS P8121에 준하여 측정되는 캐나다 표준 여수도(CSF) 700ml)를 함수율 80질량%가 되도록 이온 교환수로 희석하여, 펄프 현탁액을 얻었다. 이 펄프 현탁액 500g에 상기 인산화 시약 210g을 첨가하고, 105℃의 송풍 건조기(야마토 과학 주식회사 DKM400)로 가끔 혼련하면서 질량이 항량이 될 때까지 건조시켰다. 이어서 150℃의 송풍 건조기로 가끔 혼련하면서 1시간 가열 처리하고, 셀룰로오스에 인산기를 도입하였다.

- [0157] 이어서, 인산기를 도입한 셀룰로오스에 5000ml의 이온 교환수를 첨가하고, 교반 세정 후, 탈수하였다. 탈수 후의 펄프를 5000ml의 이온 교환수로 희석하고, 교반하면서, 1N의 수산화나트륨 수용액을 pH가 12~13이 될 때까지 조금씩 첨가하여, 펄프 현탁액을 얻었다. 그 후, 이 펄프 현탁액을 탈수하고, 5000ml의 이온 교환수를 첨가하여, 세정을 행하였다. 이 탈수 세정을 다시 1회 반복하였다.
- [0158] 세정 탈수 후에 얻어진 펄프에 이온 교환수를 첨가하여, 1.0질량%의 펄프 현탁액으로 하였다. 이 펄프 현탁액을 고압 호모지나이저(Niro Soavi사 「Panda Plus 2000」)에 의해 조작 압력 1200bar로 5회 패스시켜, 미세 섬유상 셀룰로오스 현탁액 A를 얻었다. 또한, 습식 미립화 장치(스기노 머신사 제조 「알티마이저」)에 의해 245MPa의 압력으로 5회 패스시켜 미세 섬유상 셀룰로오스 현탁액 B를 얻었다. 미세 섬유상 셀룰로오스의 평균 섬유폭은 4.2nm였다.
- [0159] (실시에 2)
- [0160] 미세 섬유상 셀룰로오스 현탁액 B에 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜(와코순약사 제조: 분자량 20000)을 미세 섬유상 셀룰로오스 100질량부에 대해, 50질량부가 되도록 첨가하였다. 또한, 고형분 농도가 0.5%가 되도록 농도 조제를 행하였다. 시트 평량이 35g/m<sup>2</sup>가 되도록 현탁액을 계량하고, 시판의 아크릴판에 전해해 50℃의 오븐에서 건조시켜 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 또한, 소정의 평량이 되도록 아크릴판 상에는 언지용 판을 배치하여, 얻어지는 시트가 사각형이 되도록 하였다. 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.
- [0161] (실시에 3)
- [0162] 폴리에틸렌글리콜의 첨가량을 30질량부로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 얻어진 시트는 단부에 주름이 다소 관찰되었지만 대체로 평평한 시트였다.
- [0163] (실시에 4)
- [0164] 폴리에틸렌글리콜의 첨가량을 100질량부로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.
- [0165] (실시에 5)
- [0166] 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜(와코 순약사 제조: 분자량 500000)을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.
- [0167] (실시에 6)
- [0168] 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜(와코 순약사 제조: 분자량 2000000)을 사용하여 첨가량을 10질량부로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.
- [0169] (실시에 7)
- [0170] 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜(와코 순약사 제조: 분자량 4000000)을 사용하여 첨가량을 5질량부로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.
- [0171] (실시에 8)
- [0172] 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜(와코 순약사 제조: 분자량 4000000)을 사용하여 첨가량을 10질량부로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.
- [0173] (실시에 9)
- [0174] 친수성 고분자인 폴리에틸렌글리콜(와코 순약사 제조: 분자량 4000000)을 사용하여 첨가량을 20질량부로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 미세 섬유상 셀룰로오스 함유 시트를 얻었다. 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.
- [0175] (비교예 1)
- [0176] 실시예 2에서 친수성 고분자를 전혀 첨가하지 않고 시트 제작을 행하였다. 얻어진 시트는 주름이 많아 크게 구

불거렸다.

[0177] 또한, 상기 실시예 2~9 및 비교예 1에 대해, 건조 공정 전의 시트의 고형분 농도( $\rho_1$ ), 건조 공정 후의 시트의 고형분 농도( $\rho_2$ ), 및 고형분 농도  $\rho_1$ 에서  $\rho_2$ 가 되기까지 필요로 한 시간  $t_{21}$ (분)으로부터 산출되는 하기 식(1)로 나타내는  $\alpha_{21}$ 을 구하였다.

[0178] 식(1)  $\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$

[0179] 실시예 2~9 및 비교예 1에 대한 결과를 이하의 표 2에 나타낸다.

표 2

	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1
친수성 고분자	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	없음
분자량	2 만	2 만	2 만	50 만	200 만	400 만	400 만	400 만	-
첨가량	50	30	100	30	10	5	10	20	-
주름	○	○	○	○	○	○	○	○	×
$\alpha_{21}$ (%/분)	0.064	0.067	0.062	0.069	0.063	0.070	0.065	0.069	0.073

첨가량은 미세 섬유상 셀룰로오스 고형분 100 질량부에 대한 질량부

○: 얻어진 시트는 주름이 생기지 않아 평평하였다.

×: 얻어진 시트는 주름이 많아 크게 구불거렸다.

[0180]

### 부호의 설명

[0181] 10: 제 1 건조 섹션

11: 초지용 와이어

11a: 수평부

13: 공급 탱크

13a: 교반기

14: 흡인 수단

16: 송출 릴

17: 가이드 롤

18: 다이 코터

18a: 개구부

18b: 헤드

20: 제2 건조 섹션

21: 제1 드라이어

22: 제2 드라이어

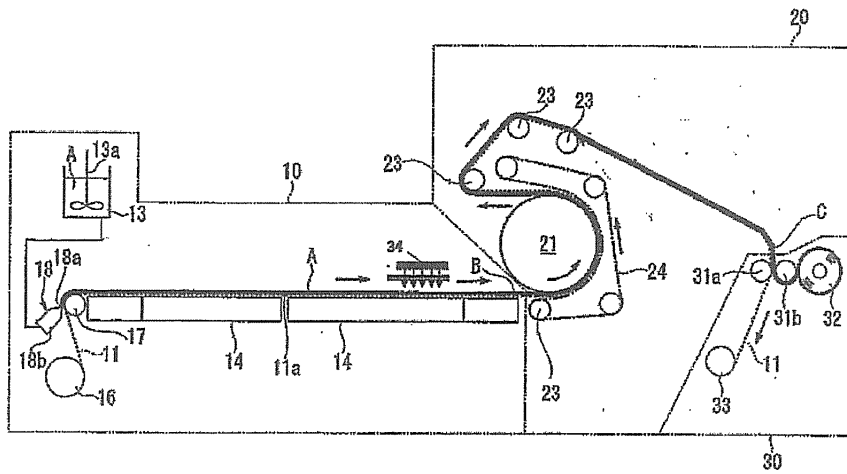
23: 가이드 롤

24: 펠트천

- 30: 권취 섹션  
 31a, 31b: 분리 롤러  
 32: 권취 릴  
 33: 회수 릴  
 34: 적외선 장치  
 A: 미세 섬유 분산액  
 B: 함수 웹  
 C: 미세 섬유 함유 시트

## 도면

### 도면1



### 도면2

