



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0113639
(43) 공개일자 2018년10월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 11/18 (2006.01) B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/10 (2006.01) B32B 23/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) D21H 17/07 (2006.01)
F28F 21/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D21H 11/18 (2013.01)
B01D 69/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7028869 (분할)
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월18일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2016-7001018
원출원일자(국제) 2014년07월18일
심사청구일자 2016년01월14일
- (85) 번역문제출일자 2018년10월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/069248
- (87) 국제공개번호 WO 2015/008868
국제공개일자 2015년01월22일
- (30) 우선권주장 JP-P-2013-150999 2013년07월19일 일본(JP)
- (71) 출원인
아사히 가세이 쉐이 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 3방 23고
- (72) 발명자
가와하라 카즈후미
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
사토 다이스케
일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 28 항

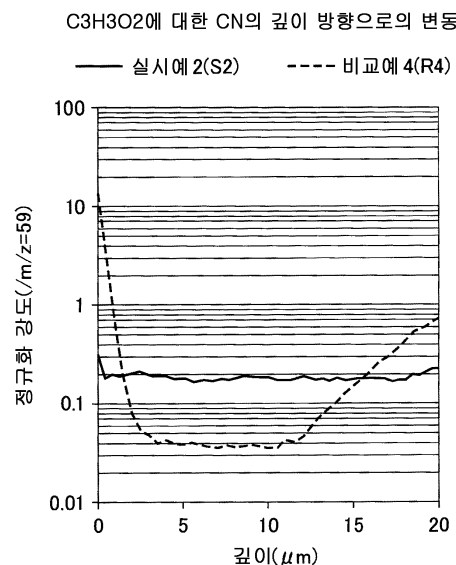
(54) 발명의 명칭 미세 셀룰로오스 함유 시트

(57) 요약

초지성, 내용제성, 접착성, 기능화제 고정화, 표면 제타 전위, 친·소수성, 투기 저항도 등의 여러가지 물성이나 기능이 정밀하게 제어된 미세 셀룰로오스 함유 시트를 환경 부하가 작은 프로세스에 의해 제공한다.

본 발명에 관련된 미세 셀룰로오스 함유 시트는, 하기 (1)~(3)의 요건: (1) 평균 함유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인 미세 셀룰로오스 함유로 이루어지고; (2) 상기 미세 셀룰로오스 함유의 중량 비율이 50 중량% 이상 99 중량% 이하이고; (3) 블록 폴리아시리아네이트의 집합체가 상기 미세 셀룰로오스 함유 중량에 대하여 중량 비율로서 1~100 중량% 함유되어 있음;을 전부 만족한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/10 (2013.01)

B32B 23/08 (2013.01)

B32B 27/306 (2013.01)

D21H 17/07 (2013.01)

F28F 21/00 (2013.01)

B32B 2307/7242 (2013.01)

B32B 2307/7265 (2013.01)

B32B 2307/73 (2013.01)

B32B 2554/00 (2013.01)

(72) 발명자

오노 히로후미

일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

사이토 야마토

일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보쵸 1-105

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (1)~(3)의 요건:

- (1) 평균 섬유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지고;
- (2) 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율이 50 중량% 이상 99 중량% 이하이고;
- (3) 블록 폴리이소시아네이트의 집합체가 상기 미세 셀룰로오스 섬유 중량에 대하여 중량 비율로서 1~100 중량% 함유되어 있음;

을 전부 만족하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 블록 폴리이소시아네이트의 집합체에 양이온기가 도입되어 있는, 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 블록 폴리이소시아네이트의 집합체의 일부 또는 전부가 미세 셀룰로오스 섬유와 화학적으로 결합하여 가교 구조를 형성하고 있는, 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 4

하기 (1)~(4)의 요건:

- (1) 평균 섬유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지고;
- (2) 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율이 50 중량% 이상 99 중량% 이하이고;
- (3) 블록 폴리이소시아네이트가 시트 내에서 평면 방향 및 두께 방향에서 균일하게 분포되어 있고;
- (4) 상기 미세 셀룰로오스 섬유 중량에 대한 상기 블록 폴리이소시아네이트의 중량 비율이 1~100 중량%임;

을 전부 만족하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 블록 폴리이소시아네이트와 상기 미세 셀룰로오스 섬유가 화학적으로 결합하고 있는, 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 블록 폴리이소시아네이트에 양이온기가 도입되어 있는, 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 블록 폴리이소시아네이트가 블록 폴리이소시아네이트의 집합체인, 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 8

제3항 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 발수 발유 가공제, 수용성 폴리머, 항균성 폴리머, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 및 광경화성 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 기능화제가, 상기 블록 폴리이소시아네이트에 의해 상기 미세 셀룰로오스 섬유층의 내부 또는 표면 또는 내부와 표면 둘다에 고정화되어 있는, 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트와, 유기 고분자로 이루어지는 시트가 적층화된 적층 구조체.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 미세 셀룰로오스 섬유 시트와, 상기 유기 고분자로 이루어지는 시트가, 상기 블록 폴리이소시아네이트에 의해 화학적으로 가교되어 있는, 적층 구조체.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 적층 구조체에 친수성 화합물이, 상기 적층 구조체의 중량 비율로서 1~50 중량% 이하로 포함되는, 적층 구조체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 친수성 화합물이 염화리튬, 염화칼슘, 염화마그네슘으로 이루어지는 무기염, 및 카르복실메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 히드록실알킬셀룰로오스 및 이들의 염 또는 가교물, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리비닐알코올로 이루어지는 유기 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 적층 구조체.

청구항 13

미세 셀룰로오스 섬유 및 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 도포 또는 초지용의 수분산체.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 수분산성 블록 폴리이소시아네이트가 양이온성인, 도포 또는 초지용의 수분산체.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 섬유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인, 도포 또는 초지용의 수분산체.

청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서, 발수 발유 가공제, 수용성 폴리머, 항균성 폴리머, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 및 광경화성 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 수용성 또는 수분산성의 기능화제를 포함하는, 도포 또는 초지용의 수분산체.

청구항 17

제13항 또는 제14항에 기재된 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 시트를 형성하는 초지 공정, 및 상기 수분을 포함한 시트를 건조하는 공정을 포함하는, 제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 제조 방법.

청구항 18

제13항 또는 제14항에 기재된 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 시트를 형성하는 초지 공정, 상기 수분을 포함한 시트를 건조하는 공정, 및 상기 건조한 시트를 가열하는 가열 공정을 포함하는, 제3항 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 제조 방법.

청구항 19

미세 셀룰로오스 섬유 및 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 도포 또는 초지용의 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 유기 고분자로 이루어지는 시트 상에서 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 상기 유기 고분자로 이루어지는 시트에 미세 셀룰로오스 섬유층을 적층한 적층 구조체를 형성하는 초지 공정,

및 상기 수분을 포함한 적층 구조체를 건조하는 공정을 포함하는, 제9항에 기재된 적층 구조체의 제조 방법.

청구항 20

미세 셀룰로오스 섬유 및 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 도포 또는 초지용의 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 유기 고분자로 이루어지는 시트 상에서 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 상기 유기 고분자로 이루어지는 시트에 미세 셀룰로오스 섬유층을 적층한 적층 구조체를 형성하는 초지 공정, 상기 수분을 포함한 적층 구조체를 건조하는 공정, 및 상기 건조한 적층 구조체를 가열하는 가열 공정을 포함하는, 제10항에 기재된 적층 구조체의 제조 방법.

청구항 21

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트, 또는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자로 이루어지는 시트가 적층화된 적층 구조체를 포함하는 수처리막.

청구항 22

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트, 또는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자로 이루어지는 시트가 적층화된 적층 구조체를 포함하는 분리막.

청구항 23

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트, 또는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자로 이루어지는 시트가 적층화된 적층 구조체를 포함하는 세포배양 시트.

청구항 24

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트, 또는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자로 이루어지는 시트가 적층화된 적층 구조체를 포함하는 섬유강화 수지로 이루어지는 구조체.

청구항 25

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트, 또는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자로 이루어지는 시트가 적층화된 적층 구조체를 포함하는 전열교환기용 시트.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 적층 구조체의 평균 두께가 10 μm 이상 100 μm 이하인, 전열 교환기용 시트.

청구항 27

제25항에 기재된 전열 교환기용 시트를, 온도, 습도 또는 그 양쪽이 상이한 2종류의 기류를 구획하는 구획재로서 이용한 전열 교환 소자.

청구항 28

제27항에 기재된 전열 교환 소자를 이용한 전열 교환기.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 블록 폴리이소시아네이트의 집합체를 시트 내에 포함하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은, 상기 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 가열 처리함으로써 블록 폴리이소시아네이트의 일부 또는 전부가 상기 미세 셀룰로오스 섬유와 화학적으로 결합하여 가교 구조가 형성된 시트에 관한

[0001]

것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 셀룰로오스계 섬유를 높은 레벨로 고해, 분쇄하여, 섬유 직경 1 μm 이하까지 미세화(피브릴화)시킨 미세 셀룰로오스 섬유가 주목받고 있다. 이 미세 셀룰로오스 섬유의 초지 슬러리를 초지 후, 건조한다는 프로세스에 의해 제조되는 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 시트는 종래의 종이 이외의 폭넓은 응용이 기대되고 있다. 예컨대, 다공질로 제어된 시트는 1 μm 이하의 매우 작은 구멍을 가져, 액체·기체 중의 미립자를 낮은 압력 손실로 효율적으로 포집할 수 있는 필터 혹은 막으로서 이용할 수 있고, 정밀 여과 필터나 바이러스 제거 필터 등에 이용할 수 있다. 또한, 다공질 시트의 세공 내를 수지로 매립하고, 복합화함으로써, 열팽창률이 낮은 플렉시블한 투명 수지 기관으로서 이용할 수 있다. 한편, 공공이 없는 투명성이 높은 치밀 시트는 플렉시블한 전자 폐이퍼나 가스 배리어막 등으로서 이용할 수 있다.
- [0003] 이 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 폭넓게 응용하는 데에 있어서 시트의 내수화는 중요한 요소 기술 중 하나이다. 원래, 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 미세 셀룰로오스 단섬유 사이의 수소 결합에 의해 시트 구조를 유지하고 있기 때문에, 물과 접촉함으로써 수소 결합이 절단되어 용이하게 시트 구조가 붕괴된다. 따라서, 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 수처리 필터 등의 물에 접촉하는 환경에서 사용하기 위해서는, 시트의 내수화가 필수이다.
- [0004] 현재까지 내수화의 수법으로서, 내수화제의 i) 후가공법, ii) 내첨법(內添法)의 2가지가 보고되어 있다.
- [0005] 후가공법은, 가교제를 포함하는 유기 용제에 제막한 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 함침시킨 후, 가열 처리를 함으로써 가교시키는 방법이다. 본원 출원인에 의한 이하의 특허문헌 1에서는, 1,6'-헥사메틸렌디소시아네이트나 4,4'-디페닐메탄디소시아네이트를 포함하는 톨루엔 용액 중에 침지시킴으로써 내수화를 실시하고 있다. 그러나, 이 수법은 유기 용제를 이용하기 때문에 공업적 생산이나 환경 문제의 관점에서 매우 불리한 수법이다. 상기 유기 용제의 문제를 해결하는 수법으로서 수용성 또는 수분산성 내수화제를 이용했다 하더라도, 습윤 지력이 부족하여 처리 중의 시트 찢어짐이 매우 발생하기 쉽다. 또한, 이 수법에서는 내수화제를 균일하게 시트 내에 분포시키는 것은 원리적으로 곤란하여, 내수성 개선 등의 물성상 불리해진다.
- [0006] 한편, 내첨법은, 셀룰로오스 섬유 슬러리 중에 수용성 또는 수분산성 내수화제를 첨가하여 혼합액을 조정된 후에 초지·건조·가열 처리하는 수법이다. 내첨법은 후가공법에 비하여, i) 공정수가 적다, ii) 유기 용제를 사용하지 않는다, iii) 내수화제를 시트 내에 보다 균일하게 분산할 수 있다는 점에서 우수하다.
- [0007] 이하의 특허문헌 2에는, 내수화제로서 유리 전이점이 낮은 폴리머의 수성 에멀전을 이용함으로써, 섬유폭이 2~1000 nm인 미세 셀룰로오스 섬유 표면에 폴리머 피막이 형성되고, 수지의 복합으로 내수화하는 수법이 개시되어 있다.
- [0008] 또한, 이하의 특허문헌 3에서는, 일반적인 펄프인 NBKP(침엽수 황산염 펄프)를 이용한 종이의 제조에 있어서, 내수화제로서 열반응형 수용성 우레탄 프리폴리머를 이용하여, 셀룰로오스 섬유 사이를 열반응형 수용성 우레탄 프리폴리머로 화학 가교시킴으로써 내수화하는 수법이 개시되어 있다. 특허문헌 2의 용점을 갖는 폴리머 피복과 달리, 화학 가교를 이용함으로써 유기 용매에 대한 용출을 막을 수 있는 것 외에, 폴리머 용점 이상의 환경하에서의 이용이 가능하다.
- [0009] 공업 이용에 이바지하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 내수성뿐만 아니라 여러가지 물성이나 기능(초지성, 내용제성, 접착성, 기능화제 고정화, 표면 제타 전위, 친·소수성, 투기 저항도 등)도 동시에 제어된 시트인 것이 필요하다. 그러나, 전술한 특허문헌에서는 내수화에 관한 기재는 있지만, 그 밖의 물성·기능 제어에 관해서는 언급되어 있지 않다. 즉, 내수성을 포함하는 복수의 물성이나 기능이 제어된 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 제조하는 기술은 존재하고 있지 않았다.
- [0010] 또한, 공업 생산성과 최근 요구되는 환경에 대한 배려를 고려한 경우, 상기 물성이나 기능의 정밀한 제어는 프로세스 절감 또한 환경 부하가 낮은 수법으로 달성하는 것이 요망되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2012-46843호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2012-116905호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2003-138497호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 초지성, 내용제성, 접착성, 기능화제 고정화, 표면 제타 전위, 친·소수성, 투기 저항도 등의 여러가지 물성이나 기능이 정밀하게 제어된 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 환경 부하가 작은 프로세스에 의해 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해, 예의 검토하고 실험을 거듭한 결과, 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 시트에 있어서, 블록 폴리이소시아네이트로 미세 셀룰로오스 섬유를 가교한 시트를 제공함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이른 것이다. 즉, 본 발명은 이하와 같은 것이다.

[0014] [1] 하기 (1)~(3)의 요건:

[0015] (1) 평균 섬유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지고;

[0016] (2) 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율이 50 중량% 이상 99 중량% 이하이고;

[0017] (3) 블록 폴리이소시아네이트의 집합체가 상기 미세 셀룰로오스 섬유 중량에 대하여 중량 비율로서 1~100 중량% 함유되어 있음;

[0018] 을 전부 만족하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0019] [2] 상기 블록 폴리이소시아네이트의 집합체에 양이온기가 도입되어 있는, 상기 [1]에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0020] [3] 상기 블록 폴리이소시아네이트의 집합체의 일부 또는 전부가 미세 셀룰로오스 섬유와 화학적으로 결합하여 가교 구조를 형성하고 있는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0021] [4] 하기 (1)~(4)의 요건:

[0022] (1) 평균 섬유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지고;

[0023] (2) 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율이 50 중량% 이상 99 중량% 이하이고;

[0024] (3) 블록 폴리이소시아네이트가 시트 내에서 평면 방향 및 두께 방향에서 균일하게 분포되어 있고;

[0025] (4) 상기 미세 셀룰로오스 섬유 중량에 대한 상기 블록 폴리이소시아네이트의 중량 비율이 1~100 중량%임;

[0026] 을 전부 만족하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0027] [5] 상기 블록 폴리이소시아네이트와 상기 미세 셀룰로오스 섬유가 화학적으로 결합하고 있는, 상기 [4]에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0028] [6] 상기 블록 폴리이소시아네이트에 양이온기가 도입되어 있는, 상기 [4] 또는 [5]에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0029] [7] 상기 블록 폴리이소시아네이트가 블록 폴리이소시아네이트의 집합체인, 상기 [4]~[6] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0030] [8] 발수 발유 가공제, 수용성 폴리머, 향균성 폴리머, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 및 광경화성 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 기능화제가, 상기 블록 폴리이소시아네이트에 의해 상기 미세 셀룰로오스 섬유층의 내부 및/또는 표면에 고정화되어 있는, 상기 [3] 및 [5]~[7] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트.

[0031] [9] 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트와, 유기 고분자로 이루어지는 시트가 적층화된 적층 구조체.

- [0032] [10] 상기 미세 셀룰로오스 섬유 시트와, 상기 유기 고분자로 이루어지는 시트가, 상기 블록 폴리이소시아네이트에 의해 화학적으로 가교되어 있는, 상기 [9]에 기재된 적층 구조체.
- [0033] [11] 상기 적층 구조체에 친수성 화합물이, 상기 적층체의 중량 비율로서 1~50 중량% 이하 포함되는, 상기 [10]에 기재된 적층 구조체.
- [0034] [12] 상기 친수성 화합물이 염화리튬, 염화칼슘, 염화마그네슘으로 이루어지는 무기산염, 및 카르복실메틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 히드록실알킬셀룰로오스 및 이들의 염 또는 가교물, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리비닐알콜로 이루어지는 유기 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [11]에 기재된 적층 구조체.
- [0035] [13] 미세 셀룰로오스 섬유 및 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 도포 또는 초지용의 수분산체.
- [0036] [14] 상기 수분산성 블록 폴리이소시아네이트가 양이온성인, 상기 [13]에 기재된 도포 또는 초지용의 수분산체.
- [0037] [15] 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 섬유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인, 상기 [13] 또는 [14]에 기재된 도포 또는 초지용의 수분산체.
- [0038] [16] 발수 발유 가공제, 수용성 폴리머, 항균성 폴리머, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 및 광경화성 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 수용성 또는 수분산형의 기능화제를 포함하는, 상기 [13]~[15] 중 어느 하나에 기재된 도포 또는 초지용의 수분산체.
- [0039] [17] 상기 [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 시트를 형성하는 초지 공정, 및 상기 수분을 포함한 시트를 건조하는 공정을 포함하는, 상기 [1] 또는 [2] 또는 [4]에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 제조 방법.
- [0040] [18] 상기 [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 시트를 형성하는 초지 공정, 상기 수분을 포함한 시트를 건조하는 공정, 및 상기 건조한 시트를 가열하는 가열 공정을 포함하는, 상기 [3] 및 [5]~[8] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 제조 방법.
- [0041] [19] 상기 [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 유기 고분자로 이루어지는 시트 상에서 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 상기 유기 고분자로 이루어지는 시트에 미세 셀룰로오스 섬유층을 적층한 적층 구조체를 형성하는 초지 공정, 및 상기 수분을 포함한 적층 구조체를 건조하는 공정을 포함하는, 상기 [9]에 기재된 적층 구조체의 제조 방법.
- [0042] [20] 상기 [13]~[16] 중 어느 하나에 기재된 수분산체를 조제하는 조제 공정, 상기 수분산체를 유기 고분자로 이루어지는 시트 상에서 여과에 의해 탈수하고, 수분을 포함한 상기 유기 고분자로 이루어지는 시트에 미세 셀룰로오스 섬유층을 적층한 적층 구조체를 형성하는 초지 공정, 상기 수분을 포함한 적층 구조체를 건조하는 공정, 및 상기 건조한 적층 구조체를 가열하는 가열 공정을 포함하는, 상기 [10]~[12]에 기재된 적층 구조체의 제조 방법.
- [0043] [21] 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트 또는 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 적층 구조체를 포함하는 수처리막.
- [0044] [22] 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트 또는 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 적층 구조체를 포함하는 분리막.
- [0045] [23] 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트 또는 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 적층 구조체를 포함하는 세포 배양 시트.
- [0046] [24] 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트 또는 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 적층 구조체를 포함하는 섬유 강화 수지로 이루어지는 구조체.
- [0047] [25] 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 시트 또는 상기 [9]~[12]에 기재된 적층 구조체를 포함하는 전열 교환기용 시트.
- [0048] [26] 상기 적층 구조체의 평균 두께가 10 μm 이상 100 μm 이하인, [25]에 기재된 전열 교환기용 시트.
- [0049] [27] 상기 [25] 또는 [26]에 기재된 전열 교환기용 시트를, 온도, 습도 또는 그 양쪽이 상이한 2종류의 기류를

구획하는 구획재로서 이용한 전열 교환 소자.

[0050] [28] 상기 [27]에 기재된 전열 교환 소자를 이용한 전열 교환기.

발명의 효과

[0051] 본 실시형태의 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 가열 처리에 의해 상기 이소시아네이트가 미세 셀룰로오스 섬유와 화학 가교함으로써, 내수성이 부여된 상기 시트가 얻어진다. 또한, 본 발명에 의해, 제막의 과정에서, 동시에 초지성, 내용제성, 접착성, 기능화제 고정화, 표면 제타 전위, 친·소수성, 투기 저항도 등의 여러가지 물성이나 기능이 정밀하게 제어된 시트가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은, TOF-SIMS로 분석한 S2의 샘플의 깊이 방향에서의 C1/C2의 변동의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명에 관해 상세히 설명한다. 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 섬유 직경이 2 nm 이상 1000 nm 이하인 미세 셀룰로오스 섬유로 구성된다. 여기서, 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 직경은, 표면의 SEM 화상이나 TEM 화상으로부터 인식되는 수평균 섬유 직경을 의미하며, 국제 공개 제W02006/4012호 명세서에 기재된 평가 수단에 준한다. 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 직경이 2 nm 미만이면, 셀룰로오스 분자로서 물에 용해된다. 따라서, 미세 섬유로서의 물성(강도나 강성, 치수 안정성)이 발현되지 않아, 시트 제작의 미세 셀룰로오스 섬유로서는 이용할 수 없다. 한편, 미세 셀룰로오스 섬유의 평균 섬유 직경이 1000 nm 초과인 경우, 미세하고 균일한 네트워크 구조가 형성되지 않아, 시트 물성이 불안정해지기 때문에 바람직하지 않다. 시트의 강도 및 치수 안정성의 유지, 미소하며 또한 균일한 구멍 직경 형성의 관점에서 미세 셀룰로오스 섬유의 수평균 섬유 직경은, 보다 바람직하게는 10 nm 이상 500 nm 이하이다. 또, 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 구성하는 최대 섬유 직경 1000 nm 이하의 셀룰로오스 섬유는, 단섬유형(스테이플형)의 미세 섬유로서, 엔드리스의 장섬유형(필라멘트형)의 것은 포함하지 않는다.

[0054] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유층은, 중합도(DP) 100 이상 12,000 이하의 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 미세 셀룰로오스 섬유 부직포로 구성되는 것이 바람직하다. 중합도는 셀룰로오스 분자쇄를 형성하는 글루코오스 고리의 반복수이다. 셀룰로오스 섬유의 중합도가 100 이상인 것에 의해, 섬유 자체의 인장 강도나 탄성률이 향상된다. 그 결과, 시트의 강도 향상 및 시트의 취급성이 현격히 향상됨으로써, 예컨대, 수처리 필터의 플리즈 가공시의 찢어짐이나 여과 공정에서의 필터의 파열 등이 억제된다. 미세 셀룰로오스 섬유의 중합도에 특별히 상한은 없지만, 실질적으로 12,000을 초과하는 중합도의 셀룰로오스는 입수가 곤란하여, 공업적으로 이용할 수 없다. 취급성 및 공업적 실시의 관점에서 셀룰로오스 섬유의 중합도는, 150~8,000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300~6000이다.

[0055] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 구성하는 미세 셀룰로오스 섬유는 화학 수식되어 있어도 좋다. 예컨대, 미세 셀룰로오스 섬유의 표면에 존재하는 일부 또는 대부분의 수산기가 아세트산에스테르, 질산에스테르, 황산에스테르를 포함하는 에스테르화된 것, 메틸에테르를 대표로 하는 알킬에테르, 카르복시메틸에테르를 대표로 하는 카르복시에테르, 시아노에틸에테르를 포함하는 에테르화된 것, TEMPO 산화 촉매에 의해 글루코오스 고리 6위치의 수산기가 산화되어 카르복실기(산형, 염형을 포함함)로 된 것을 포함할 수 있다.

[0056] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율이 50 중량% 이상 99 중량% 이하이다. 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율이 50 중량% 미만이면 균일한 미세 구멍 직경의 형성이 곤란하기 때문에, 조대 핀홀이 다수 형성되고, 비표면적이 저하됨으로써, 수처리 필터로서의 포집 효율이 대폭 저하된다. 또한, 셀룰로오스 특유의 내열성이나 플렉시블성 등이 소실된다. 한편, 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율이 99 중량%를 초과하면 기계 강도나 내수성이 저하되고, 취급성이 뒤떨어지는 것이 된다. 본 발명의 시트에서의 미세 셀룰로오스 섬유의 중량 비율은, 바람직하게는 70 중량% 이상 95 중량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상 90 중량% 이하이다.

[0057] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 블록 폴리이소시아네이트가 포함되는 것이 특징이다. 블록 폴리이소시아네이트란, (1) 폴리이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 유도체 등의 폴리이소시아네이트 화합물을 기본 골격으로 하고, (2) 블록제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있으며, (3) 상온에서는 활성 수소를 갖는 작용기와는 반응하지 않고, (4) 블록기가 해리 온도 이상의 열처리에 의해, 블록기가 탈리되고 활성인 이소시아

네이트기가 재생되어, 활성 수소를 갖는 작용기와 반응하여 결합을 형성하는 것을 특징으로 한다. 또, 본 실시 형태의 폴리이소시아네이트는 이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 다작용성 이소시아네이트를 의미한다. 마찬가지로, 블록 폴리이소시아네이트는 물 환경 중에서의 물과의 반응을 저지하는 목적의 블록제에 의해 이소시아네이트기가 블록된 폴리이소시아네이트, 즉 블록 다작용성 이소시아네이트 혹은 블록형 다작용성 이소시아네이트를 의미한다.

- [0058] 통상의 블록기를 갖지 않는 이소시아네이트 화합물은 물과 용이하게 반응하기 때문에, 초지 슬러리 중에 첨가할 수는 없다. 그러나, 블록 폴리이소시아네이트는, 초지 슬러리 중에서 물과 반응하지 않기 때문에 초지 슬러리에 첨가하는 것이 가능하다. 또한, 블록제의 해리 온도 이하에서 습지를 건조함으로써, 이소시아네이트 화합물의 습지 중의 물과의 반응을 막을 수 있다. 그리고, 최종적으로 건조한 시트를 블록제의 해리 온도 이상에서 열처리함으로써, 블록 폴리이소시아네이트는 자신의 경화와 함께, 미세 셀룰로오스 섬유나 유기 고분자 시트 표면에 존재하는 활성 수소를 갖는 작용기(수산기, 아미노기, 카르복실기, 티올기 등)와 효과적으로 공유 결합을 형성한다. 그 결과, 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 내수성 향상으로 이어졌다. 덧붙여서, 초지성, 내용제성, 접착성, 기능화제 고정화, 표면 제타 전위, 친·소수성, 투기 저항도 등의 여러가지 물성이나 기능을 정밀하게 제어하는 데에 있어서도 블록 폴리이소시아네이트는 중요한 역할을 담당하고 있다.
- [0059] 본 발명에서 이용하는 블록 폴리이소시아네이트에는 적어도 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 또한, 블록 폴리이소시아네이트의 기본 골격으로서는, 방향족 폴리이소시아네이트, 지환족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 황변성이 적다는 관점에서 지환족 폴리이소시아네이트, 지방족 폴리이소시아네이트가 보다 바람직하다.
- [0060] 방향족 폴리이소시아네이트의 원료로서는, 예컨대, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트 및 그 혼합물(TDI), 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트(MDI), 나프탈렌-1,5-다이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌다이소시아네이트, 조제(粗製) TDI, 폴리메틸렌폴리페닐다이소시아네이트, 조제 MDI, 페닐렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0061] 지환족 폴리이소시아네이트의 원료로서는, 예컨대, 1,3-시클로펜탄다이소시아네이트, 1,3-시클로헥센다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트 등의 지환족 다이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0062] 지방족 폴리이소시아네이트로서는, 예컨대, 트리메틸렌다이소시아네이트, 1,2-프로필렌다이소시아네이트, 부틸렌다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0063] 블록 폴리이소시아네이트의 기본 골격이 되는 폴리이소시아네이트 유도체로서는, 예컨대, 상기한 폴리이소시아네이트의 다량체(예컨대, 2량체, 3량체, 5량체, 7량체 등) 외에, 활성 수소 함유 화합물과 1종류 또는 2종류 이상 반응시켜 얻어진 화합물을 들 수 있다. 그 화합물은 알로파네이트 변성체(예컨대, 폴리이소시아네이트와 알콜류의 반응으로부터 생성하는 알로파네이트 변성체 등), 폴리올 변성체(예컨대, 폴리이소시아네이트와 알콜류의 반응으로부터 생성하는 폴리올 변성체(알콜 부가체) 등), 뷰렛 변성체(예컨대, 폴리이소시아네이트와, 물이나 아민류의 반응에 의해 생성하는 뷰렛 변성체 등), 우레아 변성체(예컨대, 폴리이소시아네이트와 디아민의 반응에 의해 생성하는 우레아 변성체 등), 옥사디아진트리온 변성체(예컨대, 폴리이소시아네이트와 탄산 가스의 반응에 의해 생성하는 옥사디아진트리온 등), 카르보디이미드 변성체(폴리이소시아네이트의 탈탄산 축합 반응에 의해 생성하는 카르보디이미드 변성체 등), 우레트디온 변성체, 우레톤이민 변성체 등을 들 수 있다.
- [0064] 활성 수소 함유 화합물로서, 예컨대, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올을 포함하는 1~6가의 수산기 함유 화합물, 아미노기 함유 화합물, 티올기 함유 화합물, 카르복실기 함유 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 공기중 혹은 반응장에 존재하는 물이나 이산화탄소 등도 포함된다.
- [0065] 1~6가의 알콜(폴리올)로서는, 예컨대, 비중합 폴리올과 중합 폴리올이 있다. 비중합 폴리올이란 중합을 이력하지 않는 폴리올이고, 중합 폴리올은 모노머를 중합하여 얻어지는 폴리올이다.
- [0066] 비중합 폴리올로서는 모노알콜류, 디올류, 트리올류, 테트라올류 등을 들 수 있다. 모노알콜류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, s-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올, n-옥탄올, n-노난올, 2-에틸부탄올, 2,2-디메틸헥산올, 2-에틸헥산올, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 에틸시클로헥산올 등을 들 수 있다. 디올류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 2-메틸-1,2-프로판디올, 1,5-펜탄디올,

2-메틸-2,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,3-디메틸-2,3-부탄디올, 2-에틸-헥산디올, 1,2-옥탄디올, 1,2-데칸디올, 2,2,4-트리메틸펜탄디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 플루오로글루신, 피로갈롤, 카테콜, 히드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등을 들 수 있다. 트리올류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 글리세린, 트리메틸올프로판 등을 들 수 있다. 또한, 테트라올류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 펜타에리트리톨, 1,3,6,8-테트라히드록시나프탈렌, 1,4,5,8-테트라히드록시안트라센 등을 들 수 있다.

[0067] 중합 폴리올로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 아크릴폴리올, 폴리올레핀폴리올 등을 들 수 있다.

[0068] 폴리에스테르폴리올로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 다이머산, 무수말레산, 무수프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 등의 디카르복실산의 단독 또는 혼합물과, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 다가 알콜의 단독 또는 혼합물과의 축합 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르폴리올이나, 다가 알콜을 이용하여 ε -카프로락톤을 개환 중합하여 얻어지는 것과 같은 폴리카프로락톤류 등을 들 수 있다.

[0069] 폴리에테르폴리올로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 수산화물, 알코올레이트, 알킬아민 등의 강염기성 촉매, 금속 포르피린, 헥사시아노코발트산아연 착체 등의 복합 금속 시안 화합물 착체 등을 사용하여, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 시클로헥센옥사이드, 스티렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드의 단독 또는 혼합물을, 다가 히드록시 화합물의 단독 또는 혼합물에, 랜덤 혹은 블록 부가하여 얻어지는 폴리에테르폴리올류나, 에틸렌디아민류 등의 폴리아민 화합물에 알킬렌옥사이드를 반응시켜 얻어지는 폴리에테르폴리올류를 들 수 있다. 이들 폴리에테르류를 매체로 하여 아크릴아미드 등을 중합하여 얻어지는, 소위 폴리머 폴리올류 등도 들 수 있다.

[0070] 상기 다가 알콜 화합물로서는,

[0071] 1) 예컨대 디글리세린, 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 등,

[0072] 2) 예컨대 에리트리톨, D-트레이톨, L-아라비니톨, 리비톨, 크실리톨, 소르비톨, 만니톨, 갈락티톨, 람니톨 등의 당알콜계 화합물,

[0073] 3) 예컨대 아라비노오스, 리보오스, 크실로오스, 글루코오스, 만노오스, 갈락토오스, 프루토오스, 소르보오스, 람노오스, 푸코오스, 리보테소오스 등의 단당류,

[0074] 4) 예컨대 트레할로오스, 자당, 말토오스, 셀로비오스, 겐티오비오스, 락토오스, 멜리비오스 등의 2당류,

[0075] 5) 예컨대 라피노오스, 겐티아노오스, 멜레티토오스 등의 3당류,

[0076] 6) 예컨대 스타키오스 등의 4당류

[0077] 등이 있다.

[0078] 아크릴폴리올로서는, 예컨대, 아크릴산-2-히드록시에틸, 아크릴산-2-히드록시프로필, 아크릴산-2-히드록시부틸 등의 활성 수소를 갖는 아크릴산에스테르 등, 글리세린의 아크릴산모노에스테르 혹은 메타크릴산모노에스테르, 트리메틸올프로판의 아크릴산모노에스테르 혹은 메타크릴산모노에스테르 등, 메타크릴산-2-히드록시에틸, 메타크릴산-2-히드록시프로필, 메타크릴산-2-히드록시부틸, 메타크릴산-3-히드록시프로필, 메타크릴산-4-히드록시부틸 등의 활성 수소를 갖는 메타크릴산에스테르 등의 군으로부터 선택된 단독 또는 혼합물을 필수 성분으로 하고, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산-n-부틸, 아크릴산-2-에틸헥실 등의 아크릴산에스테르, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산-n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산-n-헥실, 메타크릴산라우릴 등의 메타크릴산에스테르, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산 등의 불포화 카르복실산, 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 등의 불포화 아미드, 및 메타크릴산글리시딜, 스티렌, 비닐톨루엔, 아세트산비닐, 아크릴로니트릴, 푸마르산디부틸, 비닐트리메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필메톡시실란 등의 가수 분해성 실릴기를 갖는 비닐 모노머 등의 그 밖의 중합성 모노머의 군으로부터 선택된 단독 또는 혼합물의 존재하, 또는 비존재하에서 중합시켜 얻어지는 아크릴폴리올을 들 수 있다.

[0079] 폴리올레핀폴리올로서는, 예컨대, 수산기를 2개 이상 갖는 폴리부타디엔, 수소 첨가 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 수소 첨가 폴리이소프렌 등을 들 수 있다. 또한, 탄소수 50 이하의 모노알콜 화합물인, 이소부탄올, n-부탄

올, 2에틸헥산을 등을 병용할 수 있다.

- [0080] 아미노기 함유 화합물로서는, 예컨대, 탄소수 1~20의 모노하이드로카르빌아민[알킬아민(부틸아민 등), 벤질아민 및 아닐린 등], 탄소수 2~20의 지방족 폴리아민(에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 및 디에틸렌트리아민 등), 탄소수 6~20의 지환식 폴리아민(디아미노시클로헥산, 디시클로헥실메탄디아민 및 이소포론디아민 등), 탄소수 2~20의 방향족 폴리아민(페닐렌디아민, 톨릴렌디아민 및 디페닐메탄디아민 등), 탄소수 2~20의 복소환식 폴리아민(피페라진 및 N-아미노에틸피페라진 등), 알칸올아민(모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민 등), 디카르복실산과 과잉의 폴리아민의 축합에 의해 얻어지는 폴리아미드폴리아민, 폴리에테르폴리아민, 히드라진(히드라진 및 모노알킬히드라진 등), 디히드라지드(숙신산디히드라지드 및 테레프탈산디히드라지드 등), 구아니딘(부틸구아니딘 및 1-시아노구아니딘 등) 및 디시아나미드 등을 들 수 있다.
- [0081] 티올기 함유 화합물로서는, 예컨대, 탄소수 1~20의 1가의 티올 화합물(에틸티올 등의 알킬티올, 페닐티올 및 벤질티올) 및 다가의 티올 화합물(에틸렌디티올 및 1,6-헥산디티올 등) 등을 들 수 있다.
- [0082] 카르복실기 함유 화합물로서는, 1가의 카르복실산 화합물(아세트산 등의 알킬카르복실산, 벤조산 등의 방향족 카르복실산) 및 다가의 카르복실산 화합물(옥살산이나 말론산 등의 알킬디카르복실산 및 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산 등) 등을 들 수 있다.
- [0083] 블록제는, 폴리이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기에 부가하여 블록하는 것이다. 이 블록기는 상온에 있어서 안정적이지만, 열처리 온도(통상 약 100~약 200℃)로 가열했을 때, 블록제가 탈리되고 유리 이소시아네이트기를 재생할 수 있는 것이다.
- [0084] 이러한 요건을 만족하는 블록제로서는, (1) 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, 2-에틸-1-헥산올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-부톡시에탄올 등의 알콜류,
- [0085] (2) 알킬페놀계: 탄소원자수 4 이상의 알킬기를 치환기로서 갖는 모노 및 디알킬페놀류로서, 예컨대 n-프로필페놀, 이소프로필페놀, n-부틸페놀, sec-부틸페놀, t-부틸페놀, n-헥실페놀, 2-에틸헥실페놀, n-옥틸페놀, n-노닐페놀 등의 모노알킬페놀류, 디-n-프로필페놀, 디이소프로필페놀, 이소프로필크레졸, 디-n-부틸페놀, 디-t-부틸페놀, 디-sec-부틸페놀, 디-n-옥틸페놀, 디-2-에틸헥실페놀, 디-n-노닐페놀 등의 디알킬페놀류,
- [0086] (3) 페놀계: 페놀, 크레졸, 에틸페놀, 스티렌화페놀, 히드록시벤조산에스테르 등,
- [0087] (4) 활성 메틸렌계: 말론산디메틸, 말론산디에틸, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 아세틸아세톤 등,
- [0088] (5) 메르캅탄계: 부틸메르캅탄, 도데실메르캅탄 등,
- [0089] (6) 산아미드계: 아세트아닐리드, 아세트산아미드, ϵ -카프로락탐, δ -발레로락탐, γ -부티로락탐 등,
- [0090] (7) 산이미드계: 숙신산이미드, 말레산이미드 등,
- [0091] (8) 이미다졸계: 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 3,5-디메틸피라졸, 3-메틸피라졸 등,
- [0092] (9) 요소계: 요소, 티오요소, 에틸렌요소 등,
- [0093] (10) 옥심계: 포르말도옥심, 아세트알도옥심, 아세트옥심, 메틸에틸케토옥심, 시클로헥사논옥심 등,
- [0094] (11) 아민계: 디페닐아민, 아닐린, 카르바졸, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 이소프로필에틸아민 등,
- [0095] 이들 블록제는 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0096] 본 발명에서의 블록 폴리이소시아네이트의 집합체란, 수분산성 블록 폴리이소시아네이트가 건조되고, 형성하는 블록 폴리이소시아네이트에 의해 형성되는 시트 내부에 미분산된 도막을 말한다. 수분산성 블록 폴리이소시아네이트란, 상기한 블록 폴리이소시아네이트에 대하여, 친수성 화합물을 블록 폴리이소시아네이트에 직접 결합시키고 유화시킨 화합물(자기 유화형), 계면활성제 등으로 강제 유화시킨 화합물(강제 유화형)이다. 각각의 방법으로 얻어진 에멀전은, 어느쪽이나 표면에 음이온성, 비이온성, 양이온성 중의 어느 친수기가 노출되어 있다.
- [0097] 상기한 수분산성 블록 폴리이소시아네이트에 의한 도막 형성은 이하의 3가지 제조 공정을 거쳐 행해진다. (1) 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하고, 미세 셀룰로오스 섬유에 흡착시키는 초지 슬러리의 조제 공정, (2) 상기 초지 슬러리를 다공질 기재 상에서의 여과에 의해 상기 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 습지를 형성하는 초지 공정, (3) 상기 습지를 건조하여 건조 시트를 얻는 건조 공정. 이 건조 공정에서, 상기 수분산성 블록 폴리이소시아네이트는 탈수됨과 동시에, 미세 셀룰로오스 섬유 상에 도막이 형성된다.

- [0098] 상기 수분산성 블록 폴리이소시아네이트의 구조에 관해 상세히 서술한다. 자기 유화형 블록 폴리이소시아네이트는 블록 폴리이소시아네이트 골격에 음이온성 또는 비이온성 또는 양이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물을 결합한 것이다.
- [0099] 음이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 하나의 음이온성 기를 가지며, 또한, 2개 이상의 활성 수소기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 음이온성 기로서는, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 카르복실기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물로서, 예컨대, 2,2-디메틸올아세트산, 2,2-디메틸올락트산 등의 디히드록실카르복실산, 예컨대, 1-카르복시-1,5-펜틸렌디아민, 디히드록시벤조산 등의 디아미노카르복실산, 폴리옥시프로필렌트리올과 무수말레산 및/또는 무수프탈산의 하프 에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0100] 또한, 술폰산기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물로서, 예컨대, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-아미노에탄술폰산, 1,3-페닐렌디아민-4,6-디술폰산 등을 들 수 있다.
- [0101] 또한, 인산기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물로서, 예컨대, 2,3-디히드록시프로필페닐포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0102] 또한, 베타인 구조 함유기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물로서, 예컨대, N-메틸디에탄올아민 등의 3급 아민과 1,3-프로판술포닉의 반응에 의해 얻어지는 술포베타인기 함유 화합물 등을 들 수 있다.
- [0103] 또한, 이들 음이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물은, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가시킴으로써 알킬렌옥사이드 변성체로 해도 좋다.
- [0104] 또한, 이들 음이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0105] 비이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 비이온성 기로서 통상의 알콕시기를 함유하고 있는 폴리알킬렌에테르폴리올 등이 사용된다. 통상의 비이온성 기 함유 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올 등도 사용된다.
- [0106] 고분자 폴리올로서는, 수평균 분자량 500~10,000, 특히 500~5,000의 것이 바람직하게 사용된다.
- [0107] 양이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물로서는, 특별히 제한되지 않지만, 히드록실기 또는 1급 아미노기와 같은 활성 수소 함유기와 3급 아미노기를 갖는 지방족 화합물, 예컨대, N,N-디메틸에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N,N-디메틸에틸렌디아민 등을 들 수 있다. 또한, 3급 아민을 갖는 N,N,N-트리메틸올아민, N,N,N-트리에탄올아민을 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 3급 아미노기를 가지며, 또한 이소시아네이트기와 반응성이 있는 활성 수소를 2개 이상 함유하는 폴리히드록시 화합물이 바람직하다.
- [0108] 또한, 이들 양이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물은, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가시킴으로써 알킬렌옥사이드 변성체로 해도 좋다. 또한, 이들 양이온성 기를 갖는 활성 수소기 함유 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0109] 양이온성 기는 음이온성 기를 갖는 화합물로 중화함으로써, 염의 형태로 수중에 분산되기 쉽게 할 수도 있다. 음이온성 기관, 예컨대, 카르복실기, 술폰산기, 인산기 등을 들 수 있다. 카르복실기를 갖는 화합물로서는, 예컨대, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 락트산 등이, 술폰기를 갖는 화합물로서는, 예컨대, 에탄술폰산 등이, 인산기를 갖는 화합물로서는, 예컨대 인산, 산성 인산에스테르 등을 들 수 있다. 카르복실기를 갖는 화합물이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 아세트산, 프로피온산, 부티르산이다. 중화하는 경우의 블록 폴리이소시아네이트에 도입된 양이온성 기 : 음이온성 기의 당량 비율은 1 : 0.5~1 : 3이고, 바람직하게는 1 : 1~1 : 1.5이다. 또한, 도입된 3급 아미노기는, 황산디메틸, 황산디에틸 등으로 4급화할 수도 있다.
- [0110] 본 발명에서 블록 폴리이소시아네이트와 상기 활성 수소기 함유 화합물을 반응시키는 비율은, 이소시아네이트기/활성 수소의 당량비가 1.05~1000, 바람직하게는 2~200, 더욱 바람직하게는 4~100의 범위이다. 당량비가 1.05 미만에서는, 친수성 폴리이소시아네이트 중의 이소시아네이트기 함유율이 현저히 저하되기 때문에, 블록 폴리이소시아네이트의 경화 속도의 저하나 경화물의 취약화가 일어나는 것 외에, 미세 셀룰로오스 섬유와의 가교점이 적어져, 내수화제나 고정화제로서 바람직하지 않다. 당량비가 1000을 초과하면, 계면 장력을 낮추는 효과가 충분하지 않고, 친수성을 발현할 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 또, 본 발명에서 1분자 중에 이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 폴리이소시아네이트 화합물과 활성 수소기 함유 화합물의 반응 방법으로서, 양자를

혼합시켜, 통상의 우레탄화 반응을 행하면 된다.

- [0111] 강제 유화형 블록 폴리이소시아네이트는, 주지된 일반의 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 고분자계 계면활성제, 반응성 계면활성제 등에 의해 유화 분산된 화합물이다. 그 중에서도 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 또는 양이온성 계면활성제는 비용도 낮고, 양호한 유화가 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0112] 음이온성 계면활성제로서는, 예컨대, 알킬카르복실산염계 화합물, 알킬설페이트계 화합물, 알킬인산염 등을 들 수 있다.
- [0113] 비이온성 계면활성제로서는, 탄소수 1~18의 알코올의 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 부가물, 알킬페놀의 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 부가물, 알킬렌글리콜 및/또는 알킬렌디아민의 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.
- [0114] 양이온성 계면활성제로서는, 1급~3급 아민염, 피리디늄염, 알킬피리디늄염, 할로젠화알킬 4급 암모늄염 등의 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0115] 이들 유화제를 사용하는 경우의 사용량은, 특별히 제한을 받지 않고 임의의 양을 사용할 수 있지만, 블록 폴리이소시아네이트 1에 대한 질량비로 0.01보다 작으면 충분한 분산성이 얻어지지 않는 경우가 있고, 0.3을 초과하면 내수성, 기능화제 고정화 등의 물성이 저하될 우려가 있기 때문에 0.01~0.3이 바람직하고, 0.05~0.2가 보다 바람직하다.
- [0116] 또한, 상기 수분산체 블록 폴리이소시아네이트는, 자기 유화형 및 강제 유화형 모두 물 이외의 용제를 20 중량% 까지 포함할 수 있다. 이 경우의 용제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 1종을 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 병용해도 좋다. 물에 대한 분산성의 관점에서, 용제로서는, 물에 대한 용해도가 5 중량% 이상인 것이 바람직하고, 구체적으로는 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하다.
- [0117] 상기 수분산체 블록 폴리이소시아네이트의 평균 분산 입자경은 1-1000 nm이면 되고, 바람직하게는 10-500 nm, 보다 바람직하게는 10-200 nm이다.
- [0118] 상기 수분산체 블록 폴리이소시아네이트의 표면은 음이온성, 비이온성, 양이온성의 어느 것이어도 좋지만, 보다 바람직하게는 양이온성이다. 그 이유는, 초지 슬러리를 제조하는 단계에서, 희박한 미세 셀룰로오스 섬유 슬러리(0.01~0.5 중량%) 중에서 수분산성 블록 폴리이소시아네이트(0.0001~0.5 중량%)를 효과적으로 미세 셀룰로오스 섬유에 흡착시키는 데에 있어서, 정전 상호 작용을 이용하는 것이 유효하기 때문이다. 일반적인 셀룰로오스 섬유 표면은 음이온성(중류수 중 제타 전위 -30~-20 mV)인 것이 알려져 있다(비특허문헌 1 J. Brandrup(editor) and E. H. Immergut(editor) "Polymer Handbook 3판" V-153~V-155). 따라서, 수분산성 블록 폴리이소시아네이트 표면은 양이온성인 것이 보다 바람직하다. 다만, 비이온성이어도 에멀전의 친수기의 폴리머쇄 길이나 강직성 등에 따라서는 충분히 미세 셀룰로오스 섬유에 흡착시키는 것은 가능하다. 또한, 음이온성과 같은 정전 반발에 의해 흡착이 보다 곤란한 경우에도, 일반적으로 주지된 양이온성 흡착 조제나 양이온성 폴리머를 이용함으로써, 미세 셀룰로오스 섬유 상에 흡착시킬 수 있다.
- [0119] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 블록기가 탈리하는 온도에서의 가열 처리에 의해 블록 폴리이소시아네이트와 미세 셀룰로오스 섬유가 화학적으로 결합되어, 반응체를 생성하고 있는 것을 특징으로 한다. 화학적으로 결합이란, 블록기 해리 온도 이상의 열처리로 재생한 활성인 이소시아네이트기가 활성 수소를 갖는 작용기와 반응하여, 공유 결합을 형성하는 것을 말한다. 예컨대, 미세 셀룰로오스계 섬유 표면에 다수 존재하는 수산기와 반응에 의한 우레탄 결합을 들 수 있다. 또한, 미세 셀룰로오스 섬유 표면에 미량으로 존재하는 카르복실기와 반응에 의한 아미드결합 등을 들 수 있다. 또한, 상기한 화학 수식 셀룰로오스 섬유에 관해서도, 활성 수소를 갖는 작용기가 섬유 표면에 존재하면 공유 결합을 형성 가능하다. 활성 수소를 갖는 작용기란, 예컨대 수산기, 아미노기, 티올기, 카르복실기 등을 들 수 있다. 이 화학적인 결합이 미세 셀룰로오스 섬유에 대하여 3차원으로 형성됨으로써 시트의 인장 강력이나 습윤 강력 등의 물성이 향상되는 것 외에, 시트에 포함되는 블록 폴리이소시아네이트의 유기 용제 중에서의 용출이 억제된다.
- [0120] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 블록 폴리이소시아네이트가 시트 내에서 평면 방향 및 두께 방향에서 균일하게 분포되어 있는 것을 특징으로 한다. 본서 중, 「블록 폴리이소시아네이트가 시트 내에서 평면 방향

및 두께 방향에서 균일하게 분포」란 다음과 같이 정의한다.

- [0121] 평면 방향의 균일성은, 시트의 임의의 점에서의 블록 폴리이소시아네이트량(W1)과 셀룰로오스량(W2)의 비(W1/W2)가 항상 일정한 것을 말한다. 본 실시형태에서의 일정이란, 25 cm×25 cm의 시트에서 임의의 4개소에서 W1/W2의 변동이 50% 이하의 변동 계수인 것을 말한다.
- [0122] 두께 방향의 균일성은, 시트를 두께 방향으로 3등분했을 때의 상부, 중부, 하부 각각의 블록 폴리이소시아네이트량과 셀룰로오스량의 비가 동일한 것을 말한다. 본 실시형태에서의 동일이란, 25 cm×25 cm의 시트에서 임의의 4개소에서의 상부의 W1/W2의 평균, 중부의 W1/W2의 평균, 하부의 W1/W2의 평균을 산출한다. 그리고, 그 3개의 평균치의 변동이 50% 이하의 변동 계수인 것을 말한다.
- [0123] 폴리이소시아네이트의 분포의 변동 계수는 50% 이하인 것이 바람직하다. 변동 계수가 50% 초과인 경우, 동량의 폴리이소시아네이트를 균일하게 포함하는 시트와 비교하여, 습윤 인장 강력이나 내생분해성 등의 물성에서 뒤떨어진다.
- [0124] 또, 변동 계수란 상대적인 변동을 나타내는 값이며, 이하의 식:
- [0125]
$$\text{변동 계수(CV)} = (\text{표준 편차} / \text{상가 평균}) \times 100$$
- [0126] 에 의해 산출할 수 있다.
- [0127] 블록 폴리이소시아네이트량과 셀룰로오스량의 비는, 예컨대 스퍼터 에칭을 수반하는 TOF-SIMS에 의한 3차원 조성 분석으로부터 구해진다. TOF-SIMS는 시료의 극표면의 원소 조성이나 화학 구조를 분석할 수 있다. 초고 진공 하에서 시료에 1차 이온 빔을 조사하면, 시료의 극표면(1~3 nm)으로부터 2차 이온이 방출된다. 2차 이온을 비행 시간형(TOF형) 질량 분석계에 도입함으로써, 시료 극표면의 질량 스펙트럼이 얻어진다. 이 때에 1차 이온 조사를 낮게 억제함으로써, 화학 구조를 유지한 분자 이온이나 부분적으로 개열된 프래그먼트로서 표면 성분을 검출할 수 있고, 극표면의 평면 방향의 원소 조성이나 화학 구조의 정보가 얻어진다. 또한, 이때에 스퍼터 에칭층에 의한 스퍼터 에칭과 1차 이온층에 의한 2차 이온의 측정을 반복함으로써 깊이 방향의 원소 조성이나 화학 구조의 정보가 얻어지고, 3차원에서의 조성·화학 구조 분석을 할 수 있다.
- [0128] TOF-SIMS에 의한 W1/W2의 산출은 예컨대 다음과 같이 실시한다. 25 cm×25 cm의 시트 내의 임의의 4개소를 선택하여, 가로세로 1 cm의 샘플을 채취한다. 그 4개의 샘플의 3차원 TOF-SIMS 조성 분석을 실시한다. 블록 폴리이소시아네이트량과 셀룰로오스량의 비는, 블록 폴리이소시아네이트 유래의 $m/z=26$ (프래그먼트 이온: CN)의 카운트수(C1)와 셀룰로오스 유래의 $m/z=59$ (프래그먼트 이온: $C_2H_3O_2$) 카운트수(C2)로부터 $W1/W2=C1/C2$ 로서 구할 수 있다. 다른 블록 폴리이소시아네이트 유래의 프래그먼트 이온으로서 예컨대 CNO($m/z=42$)를 이용해도 좋다. 또한, 다른 셀룰로오스 유래의 프래그먼트 이온으로서 예컨대 $C_3H_3O_2$ ($m/z=71$)를 이용해도 좋다. 또, 관측되는 프래그먼트 이온은 블록 폴리이소시아네이트의 조성이나 셀룰로오스의 원료의 차이 등에 따라 상이한 경우가 있기 때문에, 상기한 프래그먼트 이온에 한정되는 것은 아니다.
- [0129] 이용하는 TOF-SIMS의 측정 조건은 예컨대 이하와 같다.
- [0130] (측정 조건)
- [0131] 사용 기기 : nanoTOF(알박·파이사 제조)
- [0132] 1차 이온 : Bi_3^{++}
- [0133] 가속 전압 : 30 kV
- [0134] 이온 전류 : 약 0.1 nA(DC로서)
- [0135] 분석 면적 : $200 \mu m \times 200 \mu m$
- [0136] 분석 시간 : 약 6 sec/cycle
- [0137] 검출 이온 : 부이온
- [0138] 중화 : 전자총 사용
- [0139] (스퍼터 조건)

- [0140] 스퍼터 이온 : $\text{Ar}2500^+$
- [0141] 가속 전압 : 20 kV
- [0142] 이온 전류 : 약 5 nA
- [0143] 스퍼터 면적 : $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$
- [0144] 스퍼터 시간 : 60 sec/cycle
- [0145] 중화 : 전자총 사용
- [0146] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 블록 폴리이소시아네이트가 포함되는 것을 특징으로 한다. 그 양은, 블록 폴리이소시아네이트 고형분 중량률이 셀룰로오스 중량에 대하여 1 중량% 이상 100 중량% 이하의 범위인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 2 중량% 이상 70 중량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 3 중량% 이상 50 중량% 이하이다. 필름에서의 습윤 지력 증강제 등의 첨가제의 첨가량은 일반적으로 1 중량% 이하이다. 그러나, 본 실시형태의 경우, 미세 셀룰로오스 섬유는 비표면적이 매우 크기 때문에, 블록 폴리이소시아네이트 1 중량%로는 전면을 피복하는 것이 용이하지 않아, 원하는 인장 강도나 인장 강도의 건습 강도비, 내생분해성 등이 얻어지지 않는다. 한편, 100 중량% 이상의 경우, 미세 셀룰로오스 섬유의 주위가 과잉으로 폴리이소시아네이트에 의해 피복되기 때문에, 높은 내열성이나 가식성 등의 셀룰로오스가 원래 갖는 성질이 손상되어 바람직하지 않다.
- [0147] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 상기 시트 내에 포함되는 블록 폴리이소시아네이트에 의해, 단위 중량 $10\ \text{g/m}^2$ 상당의 인장 강도는 5 N/15 mm 이상인 것이 바람직하다. 시트의 인장 강도는 그 단위 중량의 대소에 영향을 받지만, 단위 중량 $10\ \text{g/m}^2$ 상당의 인장 강도가 5 N/15 mm 미만이면 시트 취급시의 파손으로 이어진다. 보다 바람직하게는 7 N/15 mm 이상, 더욱 바람직하게는 8 N/15 mm 이상이다(모두 단위 중량 $10\ \text{g/m}^2$ 상당). 한편, 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 인장 강도의 상한치는 특별히 없지만, 단위 중량 $10\ \text{g/m}^2$ 당 100 N/15 mm를 초과하는 경우는 실질적으로 있을 수 없다. 또한, 본 명세서 중, 인장 강도는, 실온 20℃, 습도 50% RH로 제어된 환경하에 24시간 보관한 후에 측정한다.
- [0148] 또한, 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 특징 중 하나는 습윤 인장 강력도 우수한 점이다. 비표면적이 큰 시트인 본 발명의 하나의 용도로서 액체 필터가 있다. 액체 중에서의 사용에 있어서 습윤 인장 강력이 우수할 필요가 있다. 구체적으로는, 인장 강도의 건습 강도비가 50% 이상이다. 본 명세서 중에 정의하는 건습 강도비란, 상기 소정의 조건에서 건조 시트의 인장 강도를 건조 강도로 하고, 상기 건조 시트를, 시트를 침지하기에 충분한 물을 넣은 용기 내에 5분간 침지한 후에 측정한 인장 강도를 습윤 강도로 하여, 하기 식으로 산출한 것을 말한다. 또한, 여기서는 건조 강도, 습윤 강도 모두 단위 중량 $10\ \text{g/m}^2$ 상당으로 환산할 필요는 없다.
- [0149] 건습 강도비(%)=(습윤 강도)/(건조 강도) $\times$ 100
- [0150] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 인장 강도의 건습 강도비가 50% 이상이기 때문에, 물을 포함하는 용액에 접촉하는 흡착 필터나 세포 배양 기재로서 이용하는 경우, 시트가 찢어지지 않고 장기간 안정적으로 흡착 효과를 유지 발휘할 수 있다. 내수성 셀룰로오스 시트의 건습 강도비는 50% 이상이 이용상의 이점으로부터 바람직하고, 보다 바람직하게는 60% 이상이다.
- [0151] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 셀룰라아제에 의한 생물 분해성에 대하여 높은 내성을 가져도 좋다. 셀룰라아제는 셀룰로오스 분자쇄의 β -1,4글루코시드 결합의 가수 분해 반응을 촉매하는 효소 단백질의 총칭이다. 셀룰라아제는 세균이나 균류 등의 미생물, 곤충 등의 생물체에 널리 존재하는 효소 단백질이며, 용이하게 입수할 수 있다. 그리고, 셀룰라아제에는 여러가지 종류가 알려져 있고, 적절한 종류를 선택함으로써, 셀룰로오스를 셀룰로오스의 모노머 유닛인 글루코오스 분자까지 효율적으로 가수 분해시킬 수 있다. 한편, 셀룰로오스계 재료를 제공하는 관점에서 생각하면, 셀룰라아제는 재료를 현저히 열화시키는 존재이다. 따라서, 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트에 셀룰라아제에 대한 내생분해성을 부여하는 것은 중요하다.
- [0152] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 셀룰라아제에 대한 내생분해성을 정량적으로 평가하는 방법로서는, 예컨대, 엔도글루카나아제, 엑소글루카나아제, 및 β -글루코시다아제를 포함하는 셀룰라아제 혼합물로 셀룰로오스의 가수 분해를 진행시키고, 반응액 중의 글루코오스량을 정량함으로써 평가하는 방법을 들 수 있다. 글

루코오스 생성량은 글루코오스옥시다아제법으로 정량할 수 있다. 또, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조의 글루코오스 테스트 와코 II와 같은 키트를 사용한 정량도 가능하다. 글루코오스 생성량이 적으면 셀룰로오스의 가수분해 반응이 진행되기 어려운 것을 의미하며, 내생분해성이 높다고 할 수 있다. 즉, 이하의 식:

[0153] $\text{글루코오스 수율}(\%) = (\text{글루코오스 생성량}) / (\text{시료의 절건 중량}) \times 100$

[0154] 을 이용하여 글루코오스 수율을 구할 수 있다. 그리고, 내생분해성 지표는 이하의 식:

[0155] $\text{내생분해성 지표} = 1 / (\text{글루코오스 수율} / 100)$

[0156] 을 이용하여 평가할 수 있다. 이 내생분해성 지표가 높을수록 생분해성이 낮다.

[0157] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 응용 중 하나인 수처리 필터는, 셀룰라아제가 존재하는 것과 같은 환경하에서의 사용도 포함된다. 따라서, 본 실시형태의 시트의 내생분해성은, 용도에 따라서는 블록 폴리이소시아네이트를 포함하지 않는 미세 셀룰로오스 섬유 단독 시트보다 2배 이상의 내생분해성이 바람직하다.

[0158] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 친·소수성이 제어된 시트인 것을 특징으로 한다. 시트의 친·소수성은, 예컨대 용도에 따른 소정의 목적을 위해 친수성 화합물이나 소수성 화합물을 시트 상에 도공하거나, 시트를 함침시키거나 했을 때의 도공량이나 함침량 혹은, 도공이나 함침의 조작성에도 크게 영향을 미친다. 또한, 친·소수성을 이용한 분리막에 대한 응용이 있다. 특히 상기 블록 폴리이소시아네이트의 종류나 첨가량에 따라, 가열 처리 후의 시트의 소수화의 정도가 상당히 상이하다. 따라서, 적절한 블록 폴리이소시아네이트의 선택 혹은 설계에 의해, 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 친·소수성을 제어하는 것이 가능하다.

[0159] 친·소수성의 평가 방법은 몇가지가 있어, 목적에 따른 방법을 선택하면 된다. 또한, 친·소수성은 상대적인 지표이기 때문에, 기준이 되는 물질에 대한 비교를 행함으로써 결정한다. 예컨대, 미세 셀룰로오스 섬유만으로 구성되는 시트를 기준 물질로 하여, 블록 폴리이소시아네이트나 각종 기능화제를 첨가한 시트의 친·소수성의 판단을 행한다. 평가 방법으로서 예컨대, 수적의 정적 접촉각 측정을 들 수 있다. 4 μL 의 증류수(20℃)를 적하하고, 착적 1초 후의 정적 접촉각을 자동 접촉각계(예컨대, 상품명: 「DM-301」, 교와 계면 화학 주식회사 제조)로 측정한다. 이 때, 정적 접촉각이 작을수록 친수적, 클수록 소수적이라고 할 수 있다. 그 밖에, 수적이 흡액하는 데에 걸리는 시간을 측정하는 방법을 들 수 있다. 4 μL 의 증류수(20℃)를 적하하고, 액적이 흡수될 때까지 걸리는 시간을 측정하는 방법이다. 흡수되는 시간이 길수록 소수적이라고 판단한다.

[0160] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 특징은 원하는 투기 저항도로 정밀하게 제어된 시트라는 점이다. 예컨대, 상기 시트를 필터로서 적합하게 기능시키기 위해서는, 셀룰로오스 부직포가 미세한 메시 구조를 갖고, 일정한 통기성을 갖는 것이 중요하다. 전술한 이유로부터 적절한 투기 저항도의 범위에 있는 것이 필요하다. 투기 저항도는, 1 sec/100 ml 이상 2000 sec/100 ml 이하, 바람직하게는 20 sec/100 ml 이상 1000 sec/100 ml 이하의 범위이면, 본 발명이 주장하는 기능성 필터로서의 여러가지 기능을 적합하게 발현시킬 수 있게 된다. 여기서, 기능성 필터에서는, 네트워크의 미세성으로부터 상기 투기 저항도가 1 sec/100 ml보다 작은 것은 제조하기 어렵고, 또한, 상기 투기 저항도가 2000 sec/100 ml를 초과하는 것은 공공률이 낮아지고, 투기 저항이 증대되어 기능성 필터로서의 원래의 기능에 부족한 재료가 되기 때문에, 역시 바람직하지 않다.

[0161] 한편으로 가스 투과막 혹은 가스 배리어막으로서의 사용을 생각한 경우, 통기성이 작은 것이 중요하다. 그 투기 저항도는 오히려 1000 sec/100 ml 이상인 것이 바람직하다. 1000 sec/100 ml 이하에서는 통기성이 높아 배리어막으로서의 사용이 곤란하다. 가스 배리어막의 성질상, 시트 자체는 치밀할수록 바람직하고, 투기 저항도는 1,000,000 sec/100 ml 이상이어도 상관없다.

[0162] 이러한 투기 저항도의 제어는, 이용하는 미세 셀룰로오스 섬유의 섬유 직경의 선택 혹은 섬유 직경이 상이한 복수종의 미세 셀룰로오스 섬유의 혼합비에 의해 바꿀 수 있다. 섬유 직경이 작을수록 치밀한 막을 제작할 수 있다. 그러나, 블록 폴리이소시아네이트의 종류의 선택이나 첨가량에 의해서도 투기 저항도를 크게 변화시킬 수 있다.

[0163] 투기 저항도란, 오켄식 투기 저항 시험기(아사히 세이코(주) 제조, 형식 EG01)의 측정을 실온에서 행한 결과를 의미한다. 측정은, 하나의 시트 샘플에 대하여 여러가지 상이한 위치에 관해 10점의 측정을 행하고, 그 평균치로 한다. 또, 이 측정 방법으로 측정 가능한 투기 저항도의 범위는 1~1,000,000 sec/100 ml의 사이이다. 또한, 100 sec/100 ml 이하의 투기 저항도의 샘플에 관해서는, 거열리식 텐소미터((주) 도요 세이키 제조, 형식 G-B2C)를 이용하여, 100 ml의 공기의 투과 시간을 측정하고, 10점의 평균치를 취한다.

[0164] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 초지법뿐만 아니라 도공법에 의해 형성시키는 것이 가능하다. 특히

상기 시트를 도공법에 의해 형성시키기 위해서는, 단층 시트의 제조보다 기재 상에 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 층을 적층시키는 적층 시트의 제조 쪽이 보다 적당하다. 또, 도공법에 의해 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 형성시키기 위해서는, 이하에 서술하는 초지법과 마찬가지로 미세 셀룰로오스 섬유의 수분산체 중에 수분산형 블록 폴리이소시아네이트를 혼합한 분산액을 도공액으로서 사용한다. 즉, 전술한 후가공법과 내침법의 구분으로 말하자면, 내침법에 상당한다. 그러나, 본 발명의 시트는 특히 초지법에 의해 적합하게 제조하는 것이 가능하다. 본 발명의 시트를 초지법으로 제조할 때에는 초지성이 우수하다는 이점을 갖는다. 여기서 말하는 초지성이 우수하다는 여수(濾水) 시간이 짧은 것을 말한다. 일반적인 펄프 슬러리와 달리, 미세화가 고도로 진행되어 있는 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유는 여수 시간이 매우 길다. 특히 그 경향은 미세화가 진행될수록 현저해진다. 따라서, 공업 생산을 고려한 경우, 여수 시간이 적절히 짧은 것이 매우 중요하다. 구체적으로는 60초 이하가 아니면 연속 초지에 의한 공업 생산은 곤란하다. 바람직하게는 30초 이하, 보다 바람직하게는 10초 이하이다.

[0165] 여수 시간의 평가는 다음과 같이 실시한다. PET/나일론 혼방제의 평직물(시키시마 캔버스사 제조, NT20...대기하 25℃에서의 물투과량: $0.03 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$, 미세 셀룰로오스 섬유를 대기압하 25℃에서의 여과로 99% 이상 여과 분리하는 능력 있음)을 세트한 배치식 초지기(쿠마가이 리키 공업사 제조, 자동 각형 시트 머신 25 cm×25 cm, 80 메시)에 단위 중량 10 g/m^2 의 셀룰로오스 시트를 기준으로, 조정한 초지 슬러리를 투입하고, 그 후 대기압에 대한 감압도를 4 KPa로 하여 초지(탈수)를 실시한다. 이 때의 탈수에 걸리는 시간을 여수 시간으로 하여 계측한다.

[0166] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 발수 가공제 또는 발수 발유 가공제, 수용성 폴리머, 항균성 폴리머, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 및 광경화성 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기능화제의 적어도 1종류 이상을 함유해도 좋다. 기능화제의 고형분 중량분이 미세 셀룰로오스 섬유 중량에 대하여 0.1 중량% 이상 100 중량% 이하의 범위인 것이 바람직하다. 고형분 중량분이 0.1 중량% 이하이면, 미세 셀룰로오스 섬유 시트 전체에 대하여 기능화제가 지나치게 적어, 기능화제가 갖는 기능을 충분히 발휘할 수 없다. 한편, 고형분 중량분이 100 중량% 이상에서는 기능화제량이 과잉이 되어, 기능화제의 고정화가 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0167] 함유되는 발수 가공제 또는 발수 발유 가공제로서, 예컨대, 불소를 함유하는 각종 유기계 수지를 들 수 있다. 특히, 퍼플루오로알킬기를 함유하는 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 알킬아크릴아미드, 알킬비닐에테르, 비닐알킬케톤 등의 불포화 모노머의 중합물, 혹은 상기 퍼플루오로알킬기 함유 불포화 모노머와 아크릴산, 아크릴산에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산에스테르, 염화비닐, 아크릴로니트릴, 말레산에스테르, 폴리옥시에틸렌기 함유 불포화 모노머 등의 퍼플루오로알킬기를 함유하지 않는 불포화 모노머와의 공중합체가 바람직하다. 또한, 불소계 화합물을 함유하지 않는 발수 가공제 또는 발수 발유 가공제로서, 실리콘계 화합물, 예컨대, 메틸하이드로젠폴리실록산, 디메틸실록산, 반응형(OH기 말단) 디메틸폴리실록산 등, 왁스계 화합물, 통상의 납 등의 왁스를 비롯하여, 합성 파라핀 왁스, 파라핀납 등이 있다. 또, 합성 파라핀으로는 저융점의 것, 고용점의 것 등 다수가 있지만, 고용점의 파라핀 왁스가 적합하다. 또한, 파라핀에 아크릴산에스테르계의 중합물을 공중합시킨 변성물도 원하는 작용 효과를 발휘시키기 위해 활용할 수 있다. 또한, 왁스-지르코늄계 화합물, 즉 전술한 왁스계 화합물을 지르코늄계 화합물, 구체적으로는 아세트산지르코늄, 염산지르코늄, 질산지르코늄, 수산화칼륨 등에 의한 염기성 지르코늄 등을 반응시킨 것이나 알킬렌옥소 화합물, 예컨대, 옥타데실에틸렌옥소, 혹은, 그것의 변성물이나, 지방족 아마이드계 화합물, 예컨대, N-메틸올스테아릴아마이드, 혹은 그것의 변성물 등의 고급 지방산 아마이드 유도체 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용되어도 좋고 2종 이상 조합하여 함유해도 좋다.

[0168] 발수 발유 가공한 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 예컨대, 투습 방수막으로서 이용할 수 있다. 상기 시트 자체는 셀룰로오스로 되어 있기 때문에 흡습성이 우수한 한편, 발수 가공에 의해 흡수 자체는 일어나지 않는다. 이러한 투습 방수막은 레인 코트와 같은 아웃도어용 의복 재료나 막종류용의 세퍼레이터막에의 이용이 가능하다. 또한, 발수 발유성을 이용하여 유수 분리막으로서의 응용도 가능하다.

[0169] 투습도의 측정 방법은 JIS L1099에 기재된 B-1법에 의해, 24시간당의 투습도($\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$)를 측정할 수 있다. 투습도는 $10,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 이상인 것이 일반적인 레인 코트 등의 의복 재료에 적응하는 데에 있어서 바람직하다. 또한, 발수성은 JIS L1092-1998 내수도 시험 B법(고수압법)으로 측정할 수 있다. 내수압은 100 kPa 이상인 것이 일반적인 레인 코트 등의 의복 재료에 적응하는 데에 있어서 바람직하다. 또한, 발수성의

지표로서, JIS-L-1092의 스프레이법에 의한 샤워 발수성이나 수적(표면 장력 72 mN/m)을 이용한 정적 접촉각이나 동적 접촉각에서의 전각각, 및 전진 접촉각과 후퇴 접촉각의 차를 나타내는 히스테리시스의 측정으로 평가해도 좋다. 또, n-헥사데칸 방울(표면 장력 27 mN/m)을 이용한 상기한 정적 접촉각이나 동적 접촉각을 측정함으로써 발유성을 평가할 수도 있다.

[0170] 함유되는 수용성 폴리머는, 양이온성, 음이온성, 양성 또는 비이온성의 어느 것이어도 좋다.

[0171] 양이온성 폴리머로서는, 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 제3급 아미노기, 제4급 암모늄염기, 피리디늄, 이미다졸륨, 및 4급화 피롤리돈을 갖는 폴리머이고, 예컨대, 양이온화 전분, 양이온성 폴리아크릴아미드, 폴리비닐아민, 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리아미드아민에피클로로히드린, 폴리에틸렌아민, 키토산 등의 수용성의 양이온성 폴리머 등을 들 수 있다.

[0172] 음이온성 폴리머로서는, 카르복실기, 술폰기, 인산기 등의 음이온성 기를 갖는 폴리머이고, 예컨대, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산, 음이온성 폴리아크릴아미드, 요소인산화 전분, 숙신산 변성 전분, 폴리스티렌술폰산나트륨 등을 들 수 있다.

[0173] 양성 폴리머로서는, 음이온성의 모노머 단위와 양이온성의 모노머 단위가 모두 분자쇄 골격 중에 포함되는 양성 수용성 고분자를 들 수 있다. 예컨대, 디알릴아민염산염·말레산 공중합체, 양성 폴리아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0174] 비이온성 폴리머로서는, 예컨대, 폴리에틸렌글리콜, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 폴리비닐알콜 등을 들 수 있다.

[0175] 이러한 수용성 폴리머를 고정화시킴으로써 시트의 표면 제타 전위를 자유롭게 제어할 수 있다. 표면 제타 전위 제어에 의해, 정전적 상호 작용에 의한 물질의 흡착 혹은 의도적인 흡착 억제가 가능해진다. 예컨대, 시트 표면이 양이온으로 대전하고 있을 때에는, 음이온성의 물질을 흡착하는 한편, 양이온성의 물질은 흡착하기 어려워진다. 또한, 시트 표면이 음이온성으로 대전하고 있는 경우에는, 양이온성의 물질을 흡착하는 한편, 음이온성의 물질은 흡착하기 어려워진다. 이러한 특징을 가짐으로써, 예컨대, 수처리용 흡착 필터로서 이용했을 때에, 여과 대상물보다 큰 구멍 직경의 필터라도 정전적 상호 작용에 의한 흡착을 이용하여 대상물을 보충할 수 있다. 또한, 수처리막의 파울링의 원인이 되는 미소 입자는 음이온성인 경우가 많아, 시트를 음이온성으로 함으로써 미소 입자의 흡착을 방해하여, 막수명을 연장시킬 수 있다.

[0176] 수용성 폴리머를 고정화시킨 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 정전 상호 작용에 의한 흡착능은, 이하와 같은 수법으로 평가할 수 있다. 예컨대, 음이온성 물질의 흡착능을 평가하고 싶은 경우, 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 여과재로 하여, 음이온성 색소인 1 ppm의 오렌지 II(간토 화학사 제조)를 포함하는 수용액 3 ml를, 차압 100 kPa, 유효 여과 면적 3.5 cm²로 전량 여과시킨다. 여액의 농도 C(ppm)를 측정하고, 하기 식으로부터 음이온성 색소의 제거율(%)을 산출할 수 있다.

[0177] 음이온성 성분 제거율(%)=(1-C)×100

[0178] 여과액의 오렌지 II의 농도 C(ppm)는, 자외 가시 분광 광도계(니혼 분광: V-650)를 이용하여, 농도가 이미 알려진 오렌지 II(파장 485 nm)의 검량선을 작성함으로써 측정할 수 있다. 양이온성 물질의 흡착능도 상기와 마찬가지로, 오렌지 II 대신에 메틸렌 블루(파장 665 nm)를 이용함으로써 측정할 수 있다.

[0179] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 표면 제타 전위는, 목적에 따라 pH 1-14의 사이에서 -100 mV~+100 mV이면 된다. pH 1 미만 및 pH 14 이상에서는 미세 셀룰로오스 섬유 시트가 산 및 알칼리에 의해 용이하게 화학변성을 일으키기 때문에, 시트 형상의 유지가 곤란하다. 또한, -100 mV 미만 및 +100 mV 이상의 제타 전위를 갖는 물질은 일반적으로는 존재하지 않는다.

[0180] 제타 전위는, 전기 영동 광산란 광도계에 의해 측정할 수 있다. 예컨대, 시트를 초순수로 세정하고, 평판 시료용 셀에 미세 셀룰로오스 섬유면이 모니터 입자 용액(폴리스티렌라텍스)에 접하도록 세트하여, 마루판 주식회사 제조의 전기 영동 광산란 광도계(제타사이저 나노 ZS)에 의해 측정할 수 있다. 또한, 모니터 입자 용액의 pH를 조정함으로써 소정의 pH에서의 제타 전위도 측정할 수 있다.

[0181] 항균성을 갖는 폴리머로서, 예컨대, 폴리헥사메틸렌비구아나이드염산염, 클로로헥시딘, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 공중합물, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산염과 황산아연의 배합물, 인산에스테르 모노머의 공중합체의 4급 암모늄염 화합물, 디시안아미드·디에틸렌트리아민·염화암모늄 축합물, 디시안디아미드·폴리알킬렌

· 폴리아민암모늄 중축합체, (폴리β-1,4)-N-아세틸-D-글루코사민의 부분 탈아세틸 화합물과 헥사메틸렌비스(3-클로로-2-히드록시프로필디메틸암모늄클로라이드의 반응 생성분, 아크릴로니트릴·아크릴산 공중합물 구리 가교물, 아크릴아미드-디알릴아민염산염 공중합체, 메타크릴레이트 공중합물, 히드록시프로필키토산, 가교 키토산, 키토산 유기산염, 키토산 미분말(폴리글루코사민), 키토산 섬유, 키토산, N-아세틸-D-글루코사민을 들 수 있다. 이들 항균성을 갖는 폴리머를 시트 표면에 블록 폴리이소시아네이트에 의해 고정화함으로써, 예컨대 세탁 내성이 우수한 항균성 의복 재료용 포백(시트)을 제공할 수 있다.

[0182] 항균성 평가는, 예컨대 JIS-1902-1998에서 제정된 섬유 제품의 항균성 시험법(통일법)으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 밀폐 용기의 바닥부에 미리 샘플을 2 g 놓고, 이 샘플 상에 미리 배양한 1/50 브로스로 희석한 황색 포도상구균(시험 균종: AATCC-6538P)의 균액 0.2 ml를 뿌리고, 37℃의 인큐베이터 내에 18시간 정치한 후, 20 mL의 SCDLP 배지를 첨가하고 충분히 진탕하여 균을 씻어낸다. 이것을 보통 한천 배지에 놓고 24시간 후에 균수를 계측하고, 동시에 실시한 무가공 시료천에 의한 균 수지와 비교하여 항균성을 판단한다.

[0183] $D = (Ma - Mb) - (Mc - Md)$

[0184] 식 중,

[0185] Ma: 무가공 시료의 18시간 배양 후의 생균수의 대수(3검체의 평균)

[0186] Mb: 무가공 시료의 접종 직후의 생균수의 대수(3검체의 평균)

[0187] Mc: 가공천 배양 18시간 배양 후의 생균수의 대수

[0188] Md: 가공천 배양의 접종 직후의 생균수의 대수

[0189] D : 정균 활성치

[0190] 이다.

[0191] 정균 활성치 $D \geq 2.2$ 일 때, 항균성이 있는 것으로 판단된다. 따라서, 미세 셀룰로오스 섬유 시트도 정균 활성치 $D \geq 2.2$ 인 것이 바람직하다.

[0192] 열가소성 수지로서, 예컨대, 스티렌계 수지, 아크릴계 수지, 방향족 폴리카보네이트계 수지, 지방족 폴리카보네이트 수지, 방향족 폴리에스테르계 수지, 지방족 폴리에스테르계 수지, 지방족 폴리올레핀계 수지, 고리형 올레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 열가소성 폴리이미드계 수지, 폴리아세탈계 수지, 폴리술폰계 수지, 비정질 불소계 수지 등을 들 수 있다. 이들 열가소성 수지의 수평균 분자량은 일반적으로 1000 이상, 바람직하게는 5000 이상 500만 이하, 더욱 바람직하게는 1만 이상 100만 이하이다. 이들 열가소성 수지는, 단독으로 또는 2종 이상을 함유해도 좋다. 2종 이상의 열가소성 수지를 함유하는 경우, 그 함유비에 의해 수지의 굴절률을 조정하는 것이 가능하기 때문에 바람직하다. 예컨대, 폴리메타크릴산메틸(굴절률 약 1.49)과 아크릴로니트릴스티렌(아크릴로니트릴 함량 약 21%, 굴절률 약 1.57)을 50 : 50으로 함유하면, 굴절률 약 1.53의 수지가 얻어진다.

[0193] 열경화성 수지로서는, 예컨대, 특별히 제한되지 않지만, 구체예를 나타내면, 에폭시 수지, 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 열경화형 폴리이미드 수지, 우레아 수지, 알릴 수지, 규소 수지, 벤조옥사진 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비스말레이미드트리아진 수지, 알키드 수지, 푸란 수지, 멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 아닐린 수지 등, 기타 공업적으로 제공되고 있는 수지 및 이들 수지 2 이상을 혼합하여 얻어지는 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시 수지, 알릴 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 열경화형 폴리이미드 수지 등은 투명성을 갖기 때문에, 광학 재료로서 사용하는 경우에 적합하다.

[0194] 광경화성 수지로서, 예컨대, 잠재성 광양이온 중합 개시제를 포함하는 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 열경화성 수지 또는 광경화성 수지는, 단독으로 함유해도 좋고 2종 이상을 함유해도 좋다.

[0195] 또, 열경화성 수지, 광경화성 수지란, 상온에서는 액상, 반고형상 또는 고형상 등으로서 상온하 또는 가열하에서 유동성을 나타내는 비교적 저분자량의 물질을 의미한다. 이들은 경화제, 촉매, 열 또는 광의 작용에 의해 경화 반응이나 가교 반응을 일으켜 분자량을 증대시키면서 메시형의 3차원 구조를 형성하여 이루어지는 불용 불용성의 수지가 될 수 있다. 또한, 수지 경화물이란, 상기 열경화성 수지 또는 광경화성 수지가 경화되어 이루어지는 수지를 의미한다.

[0196] 경화제, 경화 촉매는, 열경화성 수지나 광경화성 수지의 경화에 이용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 경화

제의 구체예로서는, 다작용 아민, 폴리아미드, 산무수물, 페놀 수지를 들 수 있고, 경화 촉매의 구체예로서는 이미다졸 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 본 발명에 함유되어 있어도 좋다.

[0197] 미세 셀룰로오스 섬유 시트에 있어서, 상기 기능화제는 블록 폴리아소시아네이트와 결합하고 있는 것이 바람직하다. 블록 폴리아소시아네이트가 미세 셀룰로오스 섬유와 화학적으로 결합함과 동시에, 기능화제와도 결합함으로써, 미세 셀룰로오스 섬유층의 내부 및/또는 표면에 기능화제를 고정화할 수 있다. 예컨대, 상기 시트를 수계 필터에 이용한 경우, 기능화제가 고정화되어 있음으로써 기능화제의 용출을 막을 수 있다. 따라서, 수중에서의 장기간의 사용을 거쳐도, 기능화제 유래의 기능을 지속시킬 수 있다.

[0198] 기능화제가 고정화되어 있는지의 검증으로는 이하의 3가지 수법이 있다. 기능화제를 용해시키기 쉽거나 혹은 팽윤시키기 쉬운 용매 중에, 기능화제가 고정화된 시트를 장기간 침지시킨 후에, i) 그 기능성이 얼마만큼 유지되어 있는지를 평가하는 수법, ii) 시트 중에 잔존하는 기능화제의 감소량을 분석하는 수법, iii) 용매 중에 용출된 기능화제량을 정량하는 방법이다. 예컨대, 불소계 발수 발유제를 고정화한 시트이면, 상기 발수성이나 발유성의 평가 시험을 침지 전후의 샘플에서 실시하여, 그 변동을 평가한다. 또한, 시트 중에 포함되는 불소계 발수 발유제 유래의 불소량의 침지에 의한 변화를 연소 이온 크로마토그래프법으로 분석함으로써도 평가 가능하다. 또, 분석 수법은 연소 이온 크로마토그래프법에 한정된 것이 아니라, 분석 대상인 기능화제의 종류에 따라 분석하기 쉬운 기기, 예컨대 용액 NMR이나 고체 MAS-NMR, ICP, 액체 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피, TOF-SIMS 등을 선택하면 된다.

[0199] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자로 이루어지는 시트(이하, 유기 고분자 시트라고 약함)를 적층시킨 적층 구조체는, 인장 강도 등이 강화되어 견고해지기 때문에, 시트로서의 취급성이 개선된다. 특히 수처리 필터나 분리막, 세포 배양 시트 등의 액체와 접촉하는 용도에 있어서 효과적이다.

[0200] 유기 고분자 시트로서는, 특별히 규정되지 않고, 목적으로 하는 적층 구조체의 형상, 경도, 기계적 성질, 열적 성질, 내구성, 투수성, 투기 저항도, 여과성 등의 요구 성능, 또는 용도에 따라 소재를 선택하면 된다.

[0201] 고분자 조성으로서 특별히 규정되는 것은 아니지만, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리아세트산비닐, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐알콜, 폴리아세탈, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, ABS 수지, 폴리페닐렌에테르(PPE) 수지, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산류, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌술폰, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르니트릴, 폴리에테르케톤, 폴리케톤, 액정 폴리머, 실리콘 수지, 이오노머, 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 아세트산셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 스티렌-부타디엔 또는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 스티렌계 열가소성 엘라스토머, 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 염화비닐계 열가소성 엘라스토머, 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리아미드계 열가소성 엘라스토머, 에폭시 수지, 폴리아미드 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 디알킬프탈레이트 수지, 실리콘 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드실리콘 수지, 열경화형 폴리페닐렌에테르 수지, 변성 PPE 수지, 천연 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 공중합 고무, 니트릴 고무, 클로로프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 염소화폴리에틸렌, 클로로술폰화폴리에틸렌, 부틸 고무 및 할로젠화부틸 고무, 불소 고무, 우레탄 고무, 및 실리콘 고무 등을 들 수 있다.

[0202] 상기 유기 고분자 시트는 접착성 개선을 위해 코로나 방전 처리나 플라즈마 처리 등의 시트 표면의 표면 개질이 되어 있어도 좋다.

[0203] 본 실시형태의 적층 구조체에 있어서, 유기 고분자 시트의 구조는 특별히 규정되는 것은 아니다. 다만, 초지법에 의해 미세 셀룰로오스 섬유를 여과하여 제조한다는 관점 및 수처리 필터 등의 물질 투과 목적으로 이용하는 관점에서는 다공질 시트가 보다 바람직하다. 다공질 시트로서는, 예컨대, 유기 고분자 섬유로 이루어지는 직물, 편물, 망상물, 장섬유 부직포, 단섬유 부직포, 혹은 수지의 상분리나 연신 등에 의해 제조되는 고분자 미다공막 또는 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 시트에 대한 기능 부여의 관점이나 제조시의 초지성이나 시트의 비용, 유연성 등의 관점에서 유기 고분자 섬유로 이루어지는 시트(이하, 고분자 섬유 시트라고도 함)가 보다 바람직하다.

[0204] 수처리 필터나 분리막에의 응용을 생각한 경우, 유기 고분자 섬유의 수평균 섬유 직경은 수평균 섬유 직경 0.5 μm 이상 30 μm 이하인 것이, 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 강도 개선과 유연성 유지, 나아가서는 막질 균일성을 위해 바람직하다. 또한, 동시에 유기 고분자 섬유의 수평균 섬유 직경이 이 범위에 있음으로써 유기 고분자 섬유

유층이 수 μm ~수십 μm 의 공공을 형성하여, 조대 입자의 여과재로서도 작용한다. 미세 셀룰로오스 섬유 시트에 대한 유기 고분자 섬유의 중량 비율은, 100 중량% 이상 3000 중량% 이하인 것이 바람직하고, 100 중량% 이상인 것에 의해 미세 셀룰로오스 섬유층을 포함하는 시트 전체 강도가 개선된다. 한편, 유기 고분자 섬유의 중량 비율이 3000 중량%를 초과하면 미세 셀룰로오스 섬유의 특징(비표면적이 높은 것으로 인한 고흡착 성능)이 저해된다. 따라서, 바람직한 유기 고분자 섬유의 섬유 직경은 1 μm 이상 25 μm 이하, 보다 바람직하게는 1.5 μm 이상 20 μm 이하이며, 바람직한 유기 고분자 섬유층의 중량 비율은 150 중량% 이상 2500 중량% 이하, 보다 바람직하게는 200 중량% 이상 2000 중량% 이하이다.

[0205] 유기 고분자 섬유란, 6-나일론이나 6,6-나일론 등의 폴리아미드 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 목재 펄프나 코튼 린터 등의 천연 셀룰로오스 섬유, 비스코스 레이온이나 구리 암모니아 레이온 등의 재생 셀룰로오스 섬유 및 리오셀이나 텐셀 등의 정제 셀룰로오스 섬유의 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. 상기 유기 고분자 섬유로 이루어지는 층은 장섬유 시트, 단섬유 시트의 어느 것이어도 좋고, 장섬유 시트인 경우에는 부직포여도 직물, 편물, 망상물이어도 상관없다.

[0206] 또한, 상기 고분자 섬유 시트는 접착성 개선을 위해 시트 표면이 코로나 방전 처리나 플라즈마 처리가 되어 있어도 좋다. 미세 셀룰로오스 섬유층과 유기 고분자 섬유층의 박리 및 미세 셀룰로오스 섬유 시트로부터의 미끄러져 떨어짐을 방지하는 것을 목적으로 하여, 상기 유기 고분자 섬유층에 대하여 미세 셀룰로오스 섬유가 두께 방향으로 들어가 있어도 좋다.

[0207] 본 실시형태의 적층 구조체의 구조는, 유기 고분자 시트 상에 미세 셀룰로오스 섬유 시트가 적층화된 2층 구조여도 좋고, 유기 고분자 시트의 표리 양면에 상기 셀룰로오스 시트를 배치한 3층 구조를 갖는 것이어도 좋다. 또한, 상이한 유기 고분자로 이루어지는 다층화 시트의 한면 또는 표리 양면에 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 배치해도 좋고, 이들 다층 구조의 시트의 한면 혹은 표리 양면에 유기 고분자 시트를 더 배치해도 좋다. 유기 고분자 시트의 시트 중량에 대한 중량 비율은, 사용된 유기 고분자 시트의 전체 중량으로 판단한다.

[0208] 상기한 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자 시트의 적층 구조체는 블록 폴리이소시아네이트에 의해 화학적으로 가교되어 있는 것이 바람직하다. 화학적인 가교로서, 예컨대, 수산기와와의 반응에 의한 우레탄 결합이나 아미노기와와의 반응에 의한 요소 결합, 카르복실기와와의 반응에 의한 아미드요소 결합 등을 들 수 있다. 화학적인 가교가 없는 경우, 미세 셀룰로오스 섬유와 유기 고분자 사이는 수소 결합이나 이온 결합과 같은 약한 결합에 의해 적층 구조를 유지하고 있다. 그 때문에, 물에 대하여 약하여, 수중에서 용이하게 박리가 일어나기 때문에, 그 응용 전개를 현저히 한정하는 것이 된다. 따라서, 양 시트 사이가 상기 블록 폴리이소시아네이트로 가교됨으로써, 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자 시트의 박리를 막을 수 있다.

[0209] 상기 블록 폴리이소시아네이트가 가교하는 데에 있어서 바람직한 유기 고분자 시트는, 유기 고분자 시트 표면에 이소시아네이트기와와의 반응성이 높은 활성 수소를 갖는 작용기(수산기, 아미노기, 카르복실기, 티올기 등)를 다수 갖는 시트이다. 그 이유는 상기 작용기가 시트 표면에 다수 존재함으로써, 다수의 공유 결합에 의해 강고히 양 시트 사이가 화학적으로 가교되기 때문이다. 바람직한 유기 고분자 시트로서, 구체적으로는, 셀룰로오스, 나일론, 폴리비닐알콜, 폴리카르복실산계 등의 섬유로 이루어지는 시트를 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 상기 작용기를 갖지 않는 유기 고분자 시트라도, 코로나 방전 처리나 플라즈마 처리 등의 표면 활성화 처리에 의해 상기 작용기를 도입 가능하고, 상기 블록 폴리이소시아네이트에 의한 화학적인 가교는 가능하다.

[0210] 적층 구조체가 상기한 바와 같이 화학적으로 가교됨으로써, 물과 장시간 접촉하는 수계 필터나 분리막, 세포 배양 시트, 또는 고습윤화에 의한 높은 지수 안정성이 요구되는 가스 배리어막, 전열 교환기용 시트 등에의 이용이 가능해진다. 또한, 가교화에 의해 건조시에 있어서도 인장 강도나 인장 신도도 향상되기 때문에, 적층 구조체 자체의 취급이 용이해진다. 따라서, 물과의 접촉이 없는 것과 같은 용도, 예컨대 에어 필터 등의 용도에 있어도 유효하다.

[0211] 본 실시형태의 적층 구조체는, 친수화 처리를 실시함으로써 시트의 수증기 투과성을 향상시킬 수 있다. 투습성이 향상된 시트는, 예컨대 전열 교환기용 시트로서 적합하다. 전열 교환기용 시트란 환기에 의한 공조 에너지를 삭감하는 전열 교환기에 이용되는 부재이다. 상기 시트는 온도·습도가 상이한 2종류의 공기를 혼합시키지 않고, 현열의 이동과 습기의 투과에 의한 잠열의 이동이 우수한 시트이다. 따라서, 상기 시트에 요구되는 성능은 i) 공기를 통과시키지 않는 높은 투기 저항도(치밀성), ii) 효율적으로 현열을 이동시킬 수 있는 박막성, iii) 효율적으로 습기를 투과시킬 수 있는 높은 투습성의 3가지이다. 일반적으로 투기 저항도를 상승시키면, 공

기뿐만 아니라 수증기의 투과도 감소한다. 그에 대하여 친수화 처리를 실시함으로써, 가스 배리어성은 높음에도 불구하고 투습성이 우수한 시트를 얻을 수 있다.

- [0212] 친수화 처리의 수단으로서는, 내침법에 의해 미세 셀룰로오스 섬유층의 표면 및/또는 내부에 높은 친수성을 부여하는 방법과, 후가공에 의해 적층 구조체의 표면층에 친수성 화합물을 도입하는 방법이 있다.
- [0213] 내침법에 관해서는, 전술한 기능화제의 고정화에 있어서, 상기 기재한 수용성 폴리머를 고정화하는 방법에 있어서 달성할 수 있다.
- [0214] 후가공법에 관해서는, 친수성이 높은 친수성 화합물의 용액 혹은 분산액을 적층 구조체에 도공 또는 분무하는 방법이나, 친수성 화합물 용액에 적층 구조체를 침지한 후, 건조하는 방법을 들 수 있다.
- [0215] 후가공법에 이용할 수 있는 친수성 화합물로서는, 무기산염, 유기산염, 무기질 전채(填充材), 다가 알콜, 요소류, 흡습(흡수)성 고분자(수용성 고분자나 하이드로겔 형성능이 있는 친수성 고분자) 등이 있고, 예컨대, 무기염으로서, 염화리튬, 염화칼슘, 염화마그네슘, 유기염으로서, 락트산나트륨, 락트산칼슘, 피롤리돈카르복실산나트륨, 무기질 전채로서는, 수산화알루미늄, 탄산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘, 탈크, 클레이, 제올라이트, 규조토, 세피올라이트, 실리카겔, 활성탄, 다가 알콜로는, 글리세린, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리글리세린, 요소류로서는, 요소, 히드록시에틸요소, 흡습(흡수)성 고분자로서, 폴리아스파라긴산, 폴리아크릴산, 폴리글루타민산, 폴리리신, 알긴산, 카르복실메틸셀룰로오스, 카르복실에틸셀룰로오스, 히드록실알킬셀룰로오스 및 이들의 염 또는 가교물, 카라기난, 펙틴, 젤란검, 한천, 잔탄검, 히알루론산, 구아검, 아라비아 고무, 전분 및 이들의 가교물, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 콜라겐, 아크릴니트릴계 중합 비누화물, 전분/아크릴니트릴 그래프트 공중합체, 아크릴산염/아크릴아미드 공중합체, 폴리비닐알콜/무수말레산 공중합체, 다당류/아크릴산염 그래프트 자기 가교체 등의 흡습제를 들 수 있고, 목적으로 하는 흡습도에 따라 종류나 부착량을 선택하여 이용된다. 또한, 상기 무기질 전채란, 무기 광물이나 무기염 등으로서, 흡습 목적 외에 증량제, 부피 증가제 등의 목적으로 사용하는 것을 말한다. 상기 흡습제를 고정화시킬(고습도에서 투습제가 이동하지 않도록 할) 목적으로, 상기 기재를 포함하는 수용성 고분자와 무기염류나 유기염류와 공존시키면 유효한 경우도 있다.
- [0216] 본 실시형태의 적층 구조체에 있어서, 블록 폴리이소시아네이트는 시트의 내수화를 목적으로 한다. 구체적으로는, 예컨대 고습윤하나 결로 발생 환경하에서의 사용시에 시트의 붕괴를 막는다. 상기 블록 폴리이소시아네이트나 친수성 화합물 이외에도, 본 발명의 적층 구조체의 투습도나 투기 저항도를 손상시키지 않는 범위에서, 난연제 등의 임의의 첨가제를 포함하고 있어도 좋다. 이상, 블록 폴리이소시아네이트, 친수성 화합물, 기타 첨가제의 함유량은, 상기 시트 전중량의 50 중량% 이하로 억제되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하이다. 이 범위에 있으면, 높은 가스 배리어성과 높은 투습성을 겸비한 본 발명의 적층 구조체를 제공할 수 있게 된다. 한편, 첨가제류는 각각의 목적에서 효과를 발휘하는 대신에 화학물질로서의 활성도 높은 것이 많기 때문에, 함유량의 총합이 50 중량%를 초과하면, 상기 시트의 내구성이 현저히 손상되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0217] 전열 교환기용 시트의 목적에 있어서, 본 실시형태의 적층 구조체는, 투기 저항도(JAPAN TAPPI 종이 펄프 시험법에 의한 측정)가 1,000 sec/100 ml 이상인 것이 바람직하다. 투기 저항도가 1,000 sec/100 ml 미만이면, 습기와 함께 공기도 투과하기 때문에, 환기의 기능을 수행할 수 없다. 열교환으로서의 기능을 발휘하기 위해서는, 투기 저항도는 3000 sec/100 ml 이상인 것이 바람직하고, 전열 교환용 시트로서 사용하는 경우에는, 4000 sec/100 ml 이상인 것이 바람직하다. 투기 저항도의 상한은 높으면 높을수록(크면 클수록) 바람직하지만, 측정 장치의 검출 한계인 1000만 sec/100 ml 이하인 것이 바람직하다.
- [0218] 전열 교환기용 시트의 목적에 있어서, 본 실시형태의 적층 구조체는 투습도(JIS L 1099 A-1법에 의한 측정)가 $5000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 이상, 보다 적합하게는 $7000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 이상, 더욱 적합하게는 $8000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 이상인 것이 바람직하다. 투습도는 전열 교환기용 시트로서 사용하기 위해서는 높으면 높을수록 바람직하다. 투습도를 향상시키는 방법은 전술한 친수성 화합물을 첨가하는 것 외에, 수증기 투과의 저항이 되는 미세 셀룰로오스 섬유층을 얇게 하는 것도 효과적이다.
- [0219] 전열 교환기용 시트의 목적에 있어서, 본 실시형태의 적층 구조체는, $0.0100 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 이상 $0.1000 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 이하의 범위의 비교적 높은 열전도성을 갖는다. 실질적인 열전도율은 공기의 저항층이 되는 치밀한 미세 셀룰로오스 섬유층이 지배한다. 따라서, 상기 층을 얇게 함으로써, 적층 구조체의 열전도율을 향상시킬 수 있다. 즉 현 열 교환율을 발현할 수 있게 된다.
- [0220] 전열 교환기용 시트의 목적에 있어서, 본 실시형태의 전열 교환기용 시트는, 전열 교환 소자의 콤팩트화나 열전

도울의 요구로부터 얇은 것을 사용하는 쪽이 바람직하고, 전체 평균 두께는 10 μm 이상 200 μm 이하, 바람직하게는 10 μm 이상 120 μm 이하, 보다 바람직하게는 10 μm 이상 70 μm 이하이다. 상기 평균 두께가 10 μm 미만인 시트는 기술적으로 제조가 곤란하고, 또한 120 μm 보다 큰 평균 두께의 것에서는 열전도율이 현저히 낮아지기 때문에 바람직하지 않다.

[0221] 이상, 본 실시형태의 적층 구조체는, 전열 교환기용 시트의 목적에 있어서, 높은 투기 저항도, 높은 투습성 및 비교적 높은 열전도율을 갖는다. 상기 시트는 정지형 전열 교환기에 사용되는 전열 교환 소자(엘리먼트라고 불리는 적층형 카트리지) 중에서, 배기/흡기를 구획하는 구획재로서 적합하고, 높은 에너지 교환율에 기여할 수 있다.

[0222] 상기 전열 교환기용 소자는 공급 팬 및 배출 팬과 조합함으로써 전열 교환기를 제조할 수 있다. 전열 교환기는 다음과 같은 시스템으로 가동하고 있다. 공급 팬에 의해, 외기 등의 공급 기체가 전열 교환기용 소자에 흡입되어, 전열 교환기용 소자 내에 조립된 전열 교환기용 시트에 접촉한다. 한편, 배출 팬에 의해, 실내 공기 등의 배출 기체도 전열 교환기용 소자에 흡입되어, 전열 교환기용 시트에 접촉한다. 전열 교환기용 시트를 통해 접촉한 공급 기체와 배출 기체는, 온도 및 습도에 따라 각각에서 열교환을 행한다. 열교환된 공급 기체는, 공급 팬에 취입되어, 예컨대, 실내에 급기된다. 한편, 열교환된 배출 기체는, 배출 팬에 취입되어, 예컨대, 옥외로 배출되거나 한다.

[0223] 이 때, 전열 교환기용 시트의 투습 성능·열전도율이 우수하면, 공급 기체-배출 기체 사이에서의 효율적인 열교환이 이루어진다. 그 결과, 건축물 내의 열 또는 냉열의 방출을 억제하면서, 건축물 내의 고농도의 휘산성 유기화합물을 포함하는 이산화탄소를 배출하고, 신선한 실외의 공기를 급기할 수 있다.

[0224] 또, 높은 투습도와 높은 투기 저항도 및 비교적 높은 열전도성을 갖는 본 발명의 적층 구조체는 전열 교환기용 시트 이외의 용도에 적용 가능하다. 예컨대, 높은 내수압과 수증기 투과성이 문제되는 막증류와 같은 수처리막이나 의복 재료용 소재 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0225] 이하, 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 제조 방법의 예에 관해 설명하지만, 특별히 이 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0226] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 제조 방법은, 초지법 또는 도포법 중 어느 것으로 제조한다. 초지법의 경우에는, (1) 셀룰로오스 섬유의 미세화에 의한 미세 셀룰로오스 섬유 제조 공정, (2) 상기 미세 셀룰로오스 섬유의 초지 슬러리의 조제 공정, (3) 상기 초지 슬러리를 다공질 기재 상에서의 여과에 의해 습지를 형성하는 초지 공정, (4) 상기 습지를 건조하여 건조 시트를 얻는 건조 공정, (5) 상기 건조 시트의 열처리에 의해 블록 폴리이소시아네이트에 의한 화학적인 결합 형성 등을 촉진시키는 열처리 공정으로 이루어진다. 또한, 도포법의 경우에는, 상기 (1) 및 (2)와 동일한 공정에 의해 조정된 도포용 슬러리를 유기 고분자 시트 상에 도포, 건조시키고, (5)와 동일하게 열처리에 의해 화학적인 결합 형성을 촉진시킨다. 도포법의 경우의 도포 방법은 스프레이 도공, 그라비아 도공, 딥 도공 등 여러가지 도포 방법을 선정할 수 있다. 이하에 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 초지용 또는 도포용 슬러리의 조제 방법 및 초지법에 의한 미세 셀룰로오스 섬유층의 형성 방법에 관해 설명한다.

[0227] 미세 셀룰로오스 섬유를 제조할 때의 원료로서는, 침엽수 펄프나 활엽수 펄프 등의 소위 목재 펄프와 비목재 펄프를 사용할 수 있다. 비목재 펄프로는, 코튼 린터 펄프를 포함하는 코튼 유래 펄프, 마 유래 펄프, 바가스 유래 펄프, 케나프 유래 펄프, 대나무 유래 펄프, 짚 유래 펄프를 들 수 있다. 코튼 유래 펄프, 마 유래 펄프, 바가스 유래 펄프, 케나프 유래 펄프, 대나무 유래 펄프, 짚 유래 펄프는 각각, 코튼 린터나 코튼 린터, 마계의 아바카(예컨대, 에콰도르산 또는 필리핀산의 것이 많음), 자이살이나, 바가스, 케나프, 대나무, 짚 등의 원료를 증해 처리에 의한 탈리그닌 등의 정제 공정이나 표백 공정을 거쳐 얻어지는 정제 펄프를 의미한다. 이 밖에, 해초 유래의 셀룰로오스나 호야 셀룰로오스의 정제물도 미세 셀룰로오스 섬유의 원료로서 사용할 수 있다. 또한, 재생 셀룰로오스 섬유의 커트사나 셀룰로오스 유도체 섬유의 커트사도 그 원료로서 사용할 수 있고, 또한, 일렉트로스피닝법에 의해 얻어진 재생 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체의 극세사의 커트사도 미세 셀룰로오스 섬유의 원료나 미세 셀룰로오스 섬유 자체로서 사용할 수 있다.

[0228] 다음으로, 셀룰로오스 섬유의 미세화의 방법에 관해 기재한다. 셀룰로오스 섬유의 미세화는, 전처리 공정, 고해처리 공정 및 미세화 공정을 거치는 것이 바람직하다. 전처리 공정에서는, 100~150℃의 온도에서의 수증 함침 하에서의 오토클레이브 처리, 효소 처리 등, 또는 이들의 조합에 의해, 원료 펄프를 미세화하기 쉬운 상태로 해두는 것이 유효하다. 이들 전처리는, 미세화 처리의 부하를 경감시킬 뿐만 아니라, 셀룰로오스 섬유를 구성하는

미크로피브릴의 표면이나 간극에 존재하는 리그닌이나 헤미셀룰로오스 등의 불순물 성분을 수상에 배출하고, 그 결과, 미세화된 섬유의 α -셀룰로오스 순도를 높이는 효과도 있기 때문에, 미세 셀룰로오스 섬유 부직포의 내열성의 향상에 대단히 유효한 경우도 있다.

[0229] 고해 처리 공정에 있어서는, 원료 펄프를 0.5 중량% 이상 4 중량% 이하, 바람직하게는 0.8 중량% 이상 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1.0 중량% 이상 2.5 중량% 이하의 고형분 농도가 되도록 물에 분산시키고, 비터나 디스크 리파이너(더블 디스크 리파이너)와 같은 고해 장치로 피브릴화를 고도로 촉진시킨다. 디스크 리파이너를 이용하는 경우에는, 디스크 사이의 클리어런스를 최대한 좁게(예컨대, 0.1 mm 이하) 설정하여 처리를 행하면, 매우 고도의 고해(피브릴화)가 진행되기 때문에, 고압 호모게나이저 등에 의한 미세화 처리의 조건을 완화할 수 있어, 유효한 경우가 있다.

[0230] 바람직한 고해 처리의 정도는 이하와 같이 정해진다. 본원 발명자들에 의한 검토에 있어서, 고해 처리를 행함에 따라 CSF 값(셀룰로오스의 고해의 정도를 나타냄. JIS P 8121에서 정의되는 펄프의 캐나다 표준 여수도 시험 방법으로 평가)이 경시적으로 감소되어 가서 일단 제로 가까이가 된 후, 더욱 고해 처리를 계속하면 다시 증대되어 가는 경향이 확인되고, 본 실시형태의 부직포 구조체의 원료인 미세 셀룰로오스 섬유를 조제하기 위해서는, 전처리로서, CSF 값이 일단 제로 가까이가 된 후, 더욱 고해 처리를 계속하여 CSF 값이 증가하고 있는 상태까지 고해하는 것이 바람직한 것을 알 수 있었다. 본 명세서 중, 미고해로부터 CSF 값이 감소하는 과정에서의 CSF 값을 ***↓, 제로가 된 후에 증대되는 경향에서의 CSF 값을 ***↑로 표현한다. 상기 고해 처리에 있어서는, CSF 값은 적어도 제로가 바람직하고, 보다 바람직하게는 CSF 30↑이다. 이러한 고해도로 조제한 수분산체에서는 피브릴화가 고도로 진행되어, 수평균 섬유 직경이 1000 nm 이하인 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 균질한 시트가 얻어진다. 또한, 그와 동시에, 얻어진 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 셀룰로오스 미크로피브릴끼리의 접촉점의 증가 때문인지, 인장 강도가 향상되는 경향이 있다. 또한 CSF 값이 적어도 제로 혹은 그 후 증대되는 ***↑의 값을 갖는 고도로 고해된 수분산체는 균일성이 증대되고, 그 후의 고압 호모게나이저 등에 의한 미세화 처리에서의 막힘을 경감할 수 있다는 제조 효율상의 이점이 있다.

[0231] 미세 셀룰로오스 섬유의 제조에는, 전술한 고해 공정에 계속해서, 고압 호모게나이저, 초고압 호모게나이저, 그라인더 등에 의한 미세화 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 때의 수분산체 내의 고형분 농도는, 전술한 고해 처리에 준하여, 0.5 중량% 이상 4 중량% 이하, 바람직하게는 0.8 중량% 이상 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1.0 중량% 이상 2.5 중량% 이하이다. 이 범위의 고형분 농도의 경우, 막힘이 발생하지 않고, 더구나 효율적인 미세화 처리를 달성할 수 있다.

[0232] 사용하는 고압 호모게나이저로는, 예컨대, 니로·소아비사(이탈리아)의 NS형 고압 호모게나이저, (주)에스앤티의 라니에 타입(R 모델) 압력식 호모게나이저, 산와 기계(주)의 고압식 호모게나이저 등을 들 수 있고, 이들 장치와 거의 동일한 기구로 미세화를 실시하는 장치이면, 이들 이외의 장치여도 상관없다. 초고압 호모게나이저로서는, 미즈호 공업(주)의 마이크로플루이다이저, 요시다 기계 흥업(주) 나노마이저, (주)스기노 머신의 알티마이저 등의 고압 충돌형의 미세화 처리기를 의미하며, 이들 장치와 거의 동일한 기구로 미세화를 실시하는 장치이면, 이들 이외의 장치여도 상관없다. 그라인더형 미세화 장치로서는, (주)쿠리타 기계 제작소의 퓨어파인밀, 마스코 산업(주)의 슈퍼 마스코로이더로 대표되는 석구식 마쇄형을 들 수 있지만, 이들 장치와 거의 동일한 기구로 미세화를 실시하는 장치이면, 이들 이외의 장치여도 상관없다.

[0233] 미세 셀룰로오스 섬유의 섬유 직경은, 고압 호모게나이저 등에 의한 미세화 처리의 조건(장치의 선정이나 조작 압력 및 패스 횟수) 또는 상기 미세화 처리 전의 전처리의 조건(예컨대, 오토클레이브 처리, 효소 처리, 고해 처리 등)에 의해 제어할 수 있다.

[0234] 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 미세 셀룰로오스 섬유로서, 표면의 화학 처리를 가한 셀룰로오스계의 미세 섬유, 및 TEMPO 산화 촉매에 의해 6위치의 수산기가 산화되어 카르복실기(산형, 염형을 포함함)가 된 셀룰로오스계의 미세 섬유를 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유로서 사용할 수도 있다. 전자의 경우에는, 목적에 따라 여러 가지 표면 화학 처리를 실시함으로써, 예컨대, 미세 셀룰로오스 섬유의 표면에 존재하는 일부 혹은 대부분의 수산기가 아세트산에스테르, 질산에스테르, 황산에스테르를 포함하는 에스테르화된 것, 메틸에테르를 대표로 하는 알킬에테르, 카르복시메틸에테르를 대표로 하는 카르복시에테르, 시아노에틸에테르를 포함하는 에테르화된 것을 적절히 조제하여 사용할 수 있다. 또한, 후자, 즉, TEMPO 산화 촉매에 의해 6위치의 수산기가 산화된 미세 셀룰로오스의 조제에 있어서는, 반드시 고압 호모게나이저와 같은 고에너지를 요하는 미세화 장치를 사용하는 것은 필요 없고, 미세 셀룰로오스의 분산체를 얻을 수 있다. 예컨대, 문헌(A. Isogai et al., Biomacromolecules, 7, 1687-1691(2006))에 기재된 바와 같이, 천연 셀룰로오스의 수분산체에 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시라

디칼과 같은 TEMPO라고 불리는 촉매와 할로젠화알킬을 공존시키고, 이것에 차아염소산과 같은 산화제를 첨가하여, 일정 시간 반응을 진행시킴으로써, 수세 등의 정제 처리 후에, 통상의 믹서 처리를 실시함으로써 매우 용이하게 미세 셀룰로오스 섬유의 분산체를 얻을 수 있다.

[0235] 또, 본 발명에서는, 상기한 원료가 상이한 미세 셀룰로오스 섬유나 피브릴화도가 상이한 미세 셀룰로오스 섬유, 표면이 화학 처리된 미세 셀룰로오스 섬유 등을 2종류 이상, 임의의 비율로 혼합한 수분산체를 이용하여 후술하는 초지·건조·가열 처리를 행하여, 2종류 이상의 미세 셀룰로오스 섬유로 구성되는 시트를 제조할 수도 있다.

[0236] 계속해서, 상기한 미세 셀룰로오스 섬유의 수분산체에 각종 첨가제(유성 화합물, 블록 폴리이소시아네이트, 기능화제 등)를 첨가하여, 초지 슬러리를 조제하는 공정에 관해 기재한다. 미세 셀룰로오스 섬유 초지 슬러리는, 미세 셀룰로오스 섬유 0.01 중량% 이상 0.5 중량% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.08 중량% 이상 0.35 중량% 이하이면 적합하게 안정적인 초지를 실시할 수 있다. 상기 슬러리 중의 미세 셀룰로오스 섬유 농도가 0.01 중량%보다 낮으면 여수 시간이 매우 길어져 생산성이 현저히 낮아짐과 동시에, 막질 균일성도 현저히 나빠지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 미세 셀룰로오스 섬유 농도가 0.5 중량%보다 높으면, 분산액의 점도가 지나치게 높아져 버리기 때문에, 균일하게 제막하는 것이 곤란해져 바람직하지 않다.

[0237] 다공질의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 제조하는 데에 있어서, 상기 초지 슬러리 중에는 본 발명자들에 의한 상기 특허문헌 1에 기재된 에멀전화한 유성 화합물이 포함되어 있어도 좋다.

[0238] 구체적으로는, 대기압하에서의 비점 범위가 50℃ 이상 200℃ 이하인 유성 화합물이, 에멀전의 형태로 초지 슬러리 중에 0.15 중량% 이상 10 중량% 이하의 농도로 분산되어 있는 것이 바람직하다. 유성 화합물의 초지 슬러리 중의 농도는 0.15 중량% 이상 10 중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3 중량% 이상 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이상 3 중량% 이하이다. 유성 화합물의 농도가 10 중량%를 초과해도 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 다공질 시트를 얻을 수는 있지만, 제조 프로세스로서 사용하는 유성 화합물의 양이 많아지고, 그것에 수반되는, 안전상의 대책의 필요성이나 비용상의 제약이 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 유성 화합물의 농도가 0.15 중량%보다 작아지면 소정의 투기 저항도 범위보다도 높은 투기 저항도의 시트밖에 얻어지지 않게 되기 때문에, 역시 바람직하지 않다.

[0239] 건조시에 상기 유성 화합물이 제거되지 않으면 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 다공질 시트가 될 수 없기 때문에, 이용하는 유성 화합물은 건조 공정에서 제거 가능한 것이 필요하다. 따라서, 본 발명에 있어서, 초지 슬러리 중에 에멀전으로서 포함되는 유성 화합물은, 일정한 비점 범위에 있는 것이 필요하고, 구체적으로는, 대기압하에서의 비점이 50℃ 이상 200℃ 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 60℃ 이상 190℃ 이하이면, 공업적 생산 프로세스로서 초지 슬러리를 조작하기 쉽고, 또한, 비교적 효율적으로 가열 제거할 수 있게 된다. 유성 화합물의 대기압하에서의 비점이 50℃ 미만이면 초지 슬러리를 안정적으로 취급하기 위해 저온 제어하에서 다루는 것이 필요해져, 효율상 바람직하지 않다. 또한, 유성 화합물의 대기압하에서의 비점이 200℃를 초과하면, 건조 공정에서 유성 화합물을 가열 제거하는 데에 많은 에너지가 필요해지기 때문에, 역시 바람직하지 않다.

[0240] 또한, 상기 유성 화합물의 25℃에서의 물에 대한 용해도는 5 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하인 것이 유성 화합물의 필요한 구조의 형성에의 효율적인 기여라는 관점에서 바람직하다.

[0241] 유성 화합물로서, 예컨대, 탄소수 6~탄소수 14의 범위의 탄화수소, 사슬형 포화 탄화수소류, 고리형 탄화수소류, 사슬형 또는 고리형의 불포화 탄화수소류, 방향족 탄화수소류, 탄소수 5~탄소수 9의 범위에서의 1가 또한 1급의 알코올을 들 수 있다. 특히, 1-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올 중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 이용하면 특히 적합하게 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 다공질 시트를 제조할 수 있다. 이것은, 에멀전의 유적(油滴) 사이즈가 매우 미소(통상의 유화 조건에서 1 μm 이하)해지기 때문에, 높은 공공률 및 미세한 다공질 구조를 갖는 부직포의 제조에 적합한 것으로 생각된다.

[0242] 이들 유성 화합물은 단체로서 배합해도 좋고, 복수의 혼합물을 배합해도 좋다. 나아가서는, 에멀전 특성을 적당한 상태로 제어하기 위해, 초지 슬러리 중에 수용성 화합물을 용해시켜도 좋다.

[0243] 수용성 화합물로서, 구체적으로는, 당, 수용성 다당, 수용성 다당 유도체, 다가 알콜, 알콜 유도체, 및 수용성 고분자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수용성 화합물을 함유하고 있어도 좋다. 여기서, 수용성 다당은, 수용성의 다당을 의미하며, 천연물로서도 다종의 화합물이 존재한다. 예컨대, 전분이나 가용화 전분, 아밀로오스 등이다. 또한, 수용성 다당 유도체는, 전술한 수용성 다당의 유도체, 예컨대, 알킬화물, 히드록시알킬화물, 아세틸화물로서 수용성의 것이 포함된다. 혹은, 유도체화하기 전의 다당이 셀룰로오스, 스타치 등과 같

이 물에 불용성이더라도, 유도체화, 예컨대, 히드록시알킬화나 알킬화, 카르복시알킬화 등에 의해 수용성화된 것도 상기 수용성 다당 유도체에 포함된다. 2종류 이상의 작용기로 유도체화된 수용성 다당 유도체도 포함된다. 다만, 사용할 수 있는 수용성 화합물은 상기에 기재된 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0244] 상기한 수용성 화합물의 혼합량은, 유성 화합물에 대하여 25 중량% 이하인 것이 바람직하다. 이 이상의 첨가량으로 하면 유성 화합물의 에멀전의 형성능이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 초지 슬러리 중에 있어서, 수용성 화합물이 수상 중에 용해되어 있는 것이 바람직하다. 수용성 화합물의 농도는, 0.003 중량% 이상 0.3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.005 중량% 이상 0.08 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.006 중량% 이상 0.07 중량% 이하의 양이며, 이 범위이면, 미세 셀룰로오스 섬유 다공질 시트가 얻어지기 쉬움과 동시에, 초지 슬러리의 상태가 안정화되는 경우가 많기 때문에 바람직하다.

[0245] 에멀전을 안정화시킬 목적으로, 초지 슬러리 중에 상기한 수용성 화합물 이외에 계면활성제가, 상기 특정한 수용성 고분자와의 함계량이 상기 농도 범위에서 포함되어 있어도 상관없다.

[0246] 계면활성제로서는, 알킬황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬황산에스테르염, 알킬벤젠술포산염, α -올레핀술포산염 등의 음이온 계면활성제, 염화알킬트리메틸암모늄, 염화디알킬디메틸암모늄, 염화벤잘코늄 등의 양이온 계면활성제, 알킬디메틸아미노아세트산베타인, 알킬아미드디메틸아미노아세트산베타인 등의 양성 계면활성제, 알킬폴리옥시에틸렌테트라나 지방산글리세롤에스테르 등의 비이온성 계면활성제를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0247] 계속해서, 초지 또는 도포용 슬러리에 상기 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하는 공정에 관해 서술한다. 초지 슬러리에 전술한 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하는 농도는, 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 구조나 성능을 떨어뜨리지 않는 한, 초지 슬러리 중의 0.0001 중량% 이상 0.5 중량% 이하의 범위에서 임의로 바꿀 수 있다. 또한, 수분산성 블록 폴리이소시아네이트의 첨가량은, 열처리 공정 후의 시트 내에 원하는 중량의 블록 폴리이소시아네이트가 포함되도록 결정한다.

[0248] 이 밖에, 초지 슬러리 중에는, 목적에 따라 여러가지 첨가물이 첨가되어 있어도 상관없다. 예컨대, 상기 발수 발유 가공제, 수용성 폴리머, 항균성 폴리머, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 광경화성 수지로 이루어지는 기능 화제, 실리카 입자, 알루미늄 입자, 산화티탄 입자, 탄산칼슘 입자와 같은 무기계 입자형 화합물, 수지 미립자, 각종 염류, 초지 슬러리의 안정성을 저해하지 않는 정도의 유기 용제, 소포제 등, 시트 구조체의 제조에 악영향을 미치지 않는 범위(종류의 선택이나 조성의 선택)에서 첨가할 수 있다.

[0249] 초지 슬러리 중에서는 물의 조성은, 85 중량% 이상 99.9 중량% 이하, 바람직하게는 90 중량% 이상 99.4 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 92 중량% 이상 99.2% 이하인 것이 바람직하다. 초지 슬러리 중의 물의 조성이 85 중량%보다 낮아지면, 점도가 증대되는 케이스가 많아, 미세 셀룰로오스 섬유를 초지 슬러리 중에 균일하게 분산하기 어려워지고, 균일한 구조의 통기성을 갖는 미세 셀룰로오스 섬유 시트가 잘 얻어지지 않게 되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 초지 슬러리 중의 물의 조성이 99.5 중량%를 초과하면, 여수 시간이 매우 길어져 생산성이 현저히 낮아짐과 동시에, 막질 균일성도 현저히 나빠지기 때문에 바람직하지 않다.

[0250] 또한, 도포용 슬러리의 경우에는, 물의 조성은 70 중량% 이상 99.8 중량% 이하, 보다 바람직하게는 75 중량% 이상 99.6 중량% 이하이다.

[0251] 초지 또는 도포용 슬러리의 조제 방법으로서, 예컨대, (1) 미세 셀룰로오스 섬유 수분산체에 미리 조제한 첨가물을 포함하는 수용액을 혼합하고, 분산시켜 초지 슬러리로 하고, (2) 미세 셀룰로오스 섬유 수분산체를 교반시키면서, 각종 첨가물을 개별적으로 하나씩 첨가하는 등의 방법이 있다. 또한, 복수종의 첨가물을 첨가하는 경우로서, 첨가물끼리가 응집하는 것과 같은 계에서(예컨대, 양이온성 폴리머와 음이온성 폴리머가 이온 콤플렉스를 형성하는 계), 첨가하는 순서에 의해, 초지 슬러리의 분산 상태나 제타 전위가 변할 가능성이 있다. 그러나, 그 첨가하는 순서나 양은 특별히 한정되지 않고, 원하는 초지 슬러리의 분산 상태나 시트 물성이 얻어지는 방법으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0252] 이상의 첨가제를 균일하게 혼합 분산하기 위한 교반 장치로서, 애지테이터, 호모 믹서, 파이프라인 믹서, 블렌더와 같은 커팅 기능을 갖는 날개를 고속 회전시키는 타입의 분산기나 고압 호모게나이저 등을 들 수 있다. 교반에 있어서, 슬러리의 분산 평균 직경이 1 μm 이상 300 μm 이하가 되는 것이 바람직하다. 다만, 과도한 교반을 행함으로써 수분산성 블록 폴리이소시아네이트 등의 에멀전에 파잉의 전단 응력이 가해져, 그 에멀전 구조가 파괴될 우려가 있기 때문에, 고압 호모게나이저나 그라인더형 미세화 장치, 석구식 마쇄형 장치 등의 사용은 바람직하지 않다.

- [0253] 다음으로, 초지 슬러리의 다공질 기재 상에서의 여과에 의해 습지를 형성하는 초지 공정에 관해 설명한다.
- [0254] 이 초지 공정은, 기본적으로, 초지 슬러리로부터 물을 탈수하고, 미세 셀룰로오스 섬유가 모이는 것과 같은 필터나 여과포(제지 기술 영역에서는 와이어라고도 함)를 사용하는 조작이면 어떠한 장치를 이용하여 행해도 좋다.
- [0255] 초지기로서는, 경사 와이어식 초지기, 장망식 초지기, 원망식 초지기과 같은 장치를 이용하면 적합하게 결함이 적은 시트형의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 얻을 수 있다. 초지기는 연속식이든 배치식이든 목적에 따라 구별하여 사용하면 된다.
- [0256] 전술한 조제 공정에 의해 얻어지는 미세 셀룰로오스 섬유 초지 슬러리를 이용하여 초지 공정에 의해 탈수를 행하는데, 초지는 와이어 또는 여과포를 이용하여 초지 슬러리 중에 분산되어 있는 미세 셀룰로오스 섬유 등의 응집체를 여과하는 공정이기 때문에, 와이어 또는 여과포의 눈금 사이즈가 중요하다. 본 발명에 있어서는, 본질적으로는, 초지 슬러리 중에 포함되는 미세 셀룰로오스 섬유 등을 포함하는 수불용성 성분의 수율 비율이 70 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 중량% 이상으로 초지할 수 있는 와이어 또는 여과포이면 어떠한 것이라도 사용할 수 있다.
- [0257] 다만, 미세 셀룰로오스 섬유 등의 수율 비율이 70 중량% 이상이어도 여수성이 높아지면 초지에 시간이 걸려, 현저히 생산 효율이 나빠지기 때문에, 대기압하 25℃에서의 와이어 또는 여과포의 물투과량이, 바람직하게는 $0.005 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.01 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 이상이면, 생산성의 관점에서도 적합한 초지가 가능해진다. 상기 수불용 성분의 수율 비율이 70 중량%보다 낮아지면, 생산성이 현저히 저감될 뿐만 아니라, 이용하는 와이어나 여과포 내에 미세 셀룰로오스 섬유 등의 수불용성 성분이 막혀 있게 되고, 제막 후의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 박리성도 현저히 나빠진다.
- [0258] 여기서, 대기압하에서의 와이어 또는 여과포의 물투과량은 다음과 같이 하여 평가하는 것으로 한다. 배치식 초지기(예컨대, 쿠마가이 리키 공업사 제조의 자동 각형 시트 머신)에 평가 대상이 되는 와이어 또는 여과포를 설치함에 있어서, 와이어의 경우는 그대로, 여과포의 경우는 80~120 메시의 금속 메시(여수 저항이 거의 없는 것으로서) 상에 여과포를 설치하고, 초지 면적이 $x(\text{cm}^2)$ 인 초지기 내에 충분한 양($y(\text{ml})$ 로 함)의 물을 주입하여, 대기압하에서 여수 시간을 측정한다. 여수 시간이 $z(\text{sec})$ 인 경우의 물투과량을 $y/(x \cdot z)(\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}))$ 로 정의한다.
- [0259] 매우 미세한 셀룰로오스 섬유에 대해서도 사용할 수 있는 필터 또는 여과포의 예로서, SEFAR사(스위스) 제조의 TETEXMONODLW07-8435-SK010(PET제), 시키시마 캔버스사 제조의 NT20(PET/나일론 혼방) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0260] 본 실시형태의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 전술한 유기 고분자 시트층을 배치할 수 있지만, 특히, 셀룰로오스, 나일론, 폴리에스테르 등의 유기 고분자 섬유 시트층을 지지체로 하여 초지를 행하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 초지기의 와이어 또는 여과포는 상기 지지체와의 조합으로, 수율 비율이나 물투과량에 관련되는 요건을 만족할 수 있는 소재를 선택하면 된다.
- [0261] 초지 공정에 의한 탈수에서는, 높은 고형분화가 진행되어, 미세 셀룰로오스 섬유 농도와 초지 슬러리보다 증가시킨 농축 조성물인 습지를 얻는다. 습지의 고형분율은, 초지의 석션압(웨트 석션이나 드라이 석션)이나 프레스 공정에 의해 탈수의 정도를 제어하여, 바람직하게는 고형분 농도를 6 중량% 이상 25 중량% 이하, 보다 바람직하게는 고형분 농도를 8 중량% 이상 20 중량% 이하의 범위로 조정한다. 습지의 고형분율이 6 중량%보다 낮으면 습지로서의 자립성이 없고, 공정상 문제가 생기기 쉬워진다. 또한, 습지의 고형분율이 25 중량%를 초과하는 농도까지 탈수하면 수상뿐만 아니라, 미세 셀룰로오스 섬유 근방의 수층의 존재에 의해, 균일성이 소실되어 버린다.
- [0262] 또한, 여과포 상에서 초지를 행하고, 얻어진 습지 중의 물을 유기 용매에의 치환 공정에서 유기 용매로 치환시키고, 건조시킨다는 방법을 이용해도 좋다. 이 방법의 상세에 관해서는, 본 발명자들에 의한 국제 공개 2006/004012호 팜플렛에 따른다.
- [0263] 또, 유기 고분자 섬유 시트층을 지지체로서 이용하는 경우, 와이어 또는 여과포를 세트한 초지기에 상기 지지체를 올려놓고, 초지 슬러리를 구성하는 물의 일부를 상기 지지체 상에서 탈수(초지)를 행하여, 상기 지지체 상에 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 시트의 습지를 적층화시키고, 일체화시킴으로써, 적어도 2층 이상의 다층 구조체로 이루어지는 다층화 시트를 제조할 수 있다. 3층 이상의 다층화 시트를 제조하기 위해서는, 2층 이상의

다층 구조를 갖는 지지체를 사용하면 된다. 또한, 지지체 상에서 2층 이상의 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 다단 초지를 행하여 3층 이상의 다층 시트로 해도 좋다.

[0264] 계속해서 건조 공정에 관해 설명한다. 전술한 초지 공정에서 얻은 습지는, 가열에 의한 건조 공정에서 물의 일부를 증발시킴으로써, 미세 셀룰로오스 섬유 시트가 된다. 건조 공정은, 드럼 드라이어나 핀 텐터와 같은 폭을 정길이로 한 상태에서 물을 건조할 수 있는 타입의 정길이 건조형의 건조기를 사용하면, 투기 저항도가 높은 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 안정적으로 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 건조 온도는, 조건에 따라 적절히 선택하면 되지만, 바람직하게는 45℃ 이상 180℃ 이하, 보다 바람직하게는 60℃ 이상 150℃ 이하의 범위로 하면, 적합하게 통기성이 있는 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 제조할 수 있다. 건조 온도가 45℃ 미만에서는, 대부분의 경우에 물의 증발 속도가 느리기 때문에, 생산성을 확보할 수 없기 때문에 바람직하지 않고, 180℃보다 높은 건조 온도로 하면, 구조체를 구성하는 친수성 고분자가 열변성을 일으켜 버리는 케이스가 있으며, 또한, 비용에 영향을 주는 에너지 효율도 저감되기 때문에, 역시 바람직하지 않다. 100℃ 이하의 저온 건조로 조성 조제를 행하고, 다음 단에서 100℃ 이상의 온도에서 건조하는 다단 건조를 실시하는 것도, 균일성이 높은 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 얻는 데에 있어서 유효하다.

[0265] 전술한 건조 공정에서 얻어진 시트를 가열 처리함으로써, 시트 내에 포함되는 블록 폴리이소시아네이트와 미세 셀룰로오스 섬유의 화학적인 결합이 형성된다. 또한, 그와 동시에 상기 블록 폴리이소시아네이트에 의해 기능화체의 상기 시트 내부 및/또는 표면에 대한 고정화나 적층 구조체에서의 유기 고분자 시트와 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 가교화도 진행된다.

[0266] 열처리 공정은, 균일한 가열 처리와 가열에 의한 시트의 수축 억제와의 관점에서, 드럼 드라이어나 핀 텐터와 같은 폭을 정길이로 한 상태에서 가열하는 타입의 정길이 건조형의 열처리기를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 드럼 드라이어와 같은 건조기를 이용하는 경우, 이송 속도의 조정이나 롤 직경으로 조절할 수 있다.

[0267] 전술한 바와 같이, 블록 폴리이소시아네이트는 상온에 있어서 안정적이지만, 블록체의 해리 온도 이상으로 열처리함으로써 블록기가 해리되고 이소시아네이트기가 재생되어, 활성 수소를 갖는 작용기와 화학적인 결합을 형성할 수 있다. 가열 온도는 이용되는 블록체에 따라 상이하지만, 바람직하게는 80℃ 이상 220℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이상 180℃ 이하의 범위에서, 블록기의 해리 온도 이상으로 가열한다. 블록기의 해리 온도 이하의 경우에는, 이소시아네이트기가 재생되지 않기 때문에 가교화가 일어나지 않는다. 한편, 220℃ 이상에서 가열을 행하면 미세 셀룰로오스 섬유나 블록 폴리이소시아네이트의 열열화가 일어나고, 착색되는 경우가 있어 바람직하지 않다.

[0268] 가열 시간은, 바람직하게는 15초 이상 10분 이하이고, 보다 바람직하게는 30초 이상 2분 이하이다. 가열 온도가 블록기의 해리 온도보다 충분히 높은 경우에는, 가열 시간을 보다 짧게 할 수 있다. 또한, 가열 온도가 130℃ 이상인 경우, 2분 이상의 가열을 행하면 시트 내의 수분이 극단적으로 감소하기 때문에, 가열 직후의 시트는 취약해지고, 취급성이 나빠지는 케이스가 있는 점에서 바람직하지 않다.

[0269] 또한, 전술한 건조 공정에서 얻어진 미세 셀룰로오스 섬유 시트에 캘린더 장치에 의해 평활화 처리를 실시하는 평활화 공정을 마련해도 좋다. 상기 평활화 공정을 거침으로써 표면이 평활화되고, 박막화된 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 얻을 수도 있다. 즉, 건조 후의 미세 셀룰로오스 섬유 시트에 대하여 캘린더 장치에 의한 평활화 처리를 실시하는 공정을 더 포함함으로써, 박막화가 가능해져, 광범위한 막두께/통기도/강도의 조합의 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 제공할 수 있다. 예컨대, 10 g/m² 이하의 단위 중량의 설정하에서 20 μm 이하(하한은 3 μm 정도)의 막두께의 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 용이하게 제조하는 것이 가능하다. 캘린더 장치로서는 단일 프레스 롤에 의한 통상의 캘린더 장치 외에, 이들이 다단식으로 설치된 구조를 갖는 슈퍼 캘린더 장치를 이용해도 좋다. 이들 장치, 및 캘린더 처리시에 있어서의 롤 양측 각각의 재질(재질 경도)이나 선압을 목적에 따라 선정함으로써 다종의 물성 밸런스를 갖는 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 얻을 수 있다. 또한, 전술한 열처리 공정을 캘린더 처리와 동시에 행해도 좋다.

[0270] 이상의 조건을 만족함으로써, 블록 폴리이소시아네이트의 집합체를 시트 내에 포함하는 미세 셀룰로오스 섬유 시트이며, 또한, 상기 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 가열 처리함으로써 블록 폴리이소시아네이트의 일부 또는 전부가 미세 셀룰로오스 섬유와 화학적으로 결합하여 가교 구조가 형성된 시트를 제공할 수 있다.

[0271] 실시예

[0272] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또, 물성의 주된 측정치는 이하의 방법으로 측정했다.

- [0273] (1) 미세 셀룰로오스 섬유 수평균 섬유 직경
- [0274] 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 다층 구조체의 표면에 관해, 무작위로 3개소, 주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 관찰을 미세 섬유의 섬유 직경에 따라 10000~100000배 상당의 배율로 행했다. 얻어진 SEM 화상에 대하여, 화면에 대하여 수평 방향과 수직 방향으로 라인을 긋고, 라인에 교차하는 섬유의 섬유 직경을 확대 화상으로부터 실측하고, 교차하는 섬유의 개수와 각 섬유의 섬유 직경을 계측했다. 이렇게 하여 하나의 화상에 관해 종횡 2계열의 측정 결과를 이용하여 수평균 섬유 직경을 산출했다. 또한 추출한 다른 2개의 SEM 화상에 관해서도 동일하게 수평균 섬유 직경을 산출하고, 합계 3화상분의 결과를 평균화하여, 대상으로 하는 시료의 평균 섬유 직경으로 했다.
- [0275] (2) 단위 중량
- [0276] 시트의 단위 중량의 평가는, JIS P 8124에 준하여 산출했다.
- [0277] (3) 초지성
- [0278] 초지성은 초지시의 여수 시간을 측정함으로써 평가했다. PET/나일론 혼방제의 평직물(시키시마 캔버스사 제조, NT20...대기하 25℃에서의 물투과량: $0.03 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 미세 셀룰로오스 섬유를 대기압하 25℃에서의 여과로 99% 이상 여과 분리하는 능력 있음)을 세트한 배치식 초지기(쿠마가이 리키 공업사 제조, 자동 각형 시트 머신 25 cm×25 cm, 80 메시)에 단위 중량 10 g/m^2 의 셀룰로오스 시트를 기준으로, 조정한 초지 슬러리를 투입하고, 그 후 대기압에 대한 감압도를 4 KPa로 하여 초지(탈수)를 실시했다. 이 때의 탈수에 걸리는 시간을 여수 시간으로 하여 계측했다.
- [0279] 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하지 않는 경우의 여수 시간에 대하여, 수분산성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가한 계에서의 여수 시간이 50% 미만인 때를 ○, 80% 미만인 때를 △, 80% 이상인 때를 ×로 하여 평가했다.
- [0280] (4) 인장 강도의 견습 강도비
- [0281] 우선, 건조시 인장 강도의 평가는, JIS P 8113에서 정의되는 방법에 따라, 쿠마가이 리키 공업(주)의 탁상형 횡형 인장 시험기(No.2000)를 이용하여, 폭 15 mm의 샘플 10점에 관해 측정하고, 그 평균치를 건조 강도(N/15 mm)로 했다. 또한, 동일한 방법으로, 시트를 침지하기에 충분한 물을 넣은 용기 내에 시트를 5분간 침지하여 샘플 10점에 관해 측정하고, 그 평균치를 습윤 강도(N/15 mm)로 했다.
- [0282] 상기에서 평가한 건조 강도와 습윤 신도로부터 하기 식:
- [0283]
$$\text{견습 강도비}(\%) = (\text{습윤 강도}) / (\text{건조 강도}) \times 100$$
- [0284] 에 의해 산출했다. 여기서는 건조 강도, 습윤 강도 모두 단위 중량 10 g/m^2 상당으로 환산하지 않는다.
- [0285] 이 견습 강도비가 70% 이상인 때를 ○, 50% 이상인 때를 △, 50% 미만인 때를 ×로 하여 평가했다.
- [0286] (5) 용제 침지 후 견습 강도비
- [0287] 디메틸포름아미드를 넣은 용기 중에 25 cm×25 cm의 샘플을 1일 침지했다. 그 후, 샘플을 진공, 실온하에서 건조시키고, 상기 수법으로 인장 강도의 견습 강도비를 산출했다. 이 견습 강도비가 70% 이상인 때를 ○, 50% 이상인 때를 △, 50% 미만인 때를 ×로 하여 평가했다.
- [0288] (6) 블록 폴리이소시아네이트의 시트 내의 분포 평가
- [0289] 우선, 25 cm×25 cm 시트 내의 임의의 4개소를 선택하여, 가로세로 1 cm의 샘플을 채취했다. 그 4개의 샘플에 관해 3차원 TOF-SIMS 조성 분석을 실시했다.
- [0290] [평면 방향의 균일성]
- [0291] 4개의 샘플의 블록 폴리이소시아네이트 유래의 $m/z=26$ (프래그먼트 이온: CN)의 카운트수(C1)와 셀룰로오스 유래의 $m/z=59$ (프래그먼트 이온: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 카운트수(C2)에 관해, C2에 관해 규격화했다(C1/C2). 각 샘플의 C1/C2 값의 변동 계수가 50% 미만인 경우를 ○, 50% 이상인 경우를 ×로 하여 평면 방향의 균일성을 평가했다.
- [0292] [두께 방향의 균일성]

- [0293] 4개의 샘플에 관해, 시트를 두께 방향으로 3등분했을 때의 상부, 중부, 하부의 C1/C2를 산출했다. C1 및 C2는 블록 폴리이소시아네이트 유래의 $m/z=26$ (프래그먼트 이온: CN)의 카운트수(C1)와 셀룰로오스 유래의 $m/z=59$ (프래그먼트 이온: $C_2H_3O_2$) 카운트수(C2). 또한, 상부, 중부, 하부 각각 4개의 C1/C2의 평균을 산출했다. 이 때, 그 3개의 평균치에 관한 변동 계수가 50% 미만인 경우를 ○, 50% 이상인 경우를 ×로 하여 두께 방향의 균일성을 평가했다.
- [0294] TOF-SIMS의 측정 조건은 이하와 같다.
- [0295] (측정 조건)
- [0296] 사용 기기 : nanoTOF(알박·파이사 제조)
- [0297] 1차 이온 : Bi_3^{++}
- [0298] 가속 전압 : 30 kV
- [0299] 이온 전류 : 약 0.1 nA(DC로서)
- [0300] 분석 면적 : $200\ \mu m \times 200\ \mu m$
- [0301] 분석 시간 : 약 6 sec/cycle
- [0302] 검출 이온 : 부이온
- [0303] 중화 : 전자총 사용
- [0304] (스퍼터 조건)
- [0305] 스퍼터 이온 : $Ar2500^+$
- [0306] 가속 전압 : 20 kV
- [0307] 이온 전류 : 약 5 nA
- [0308] 스퍼터 면적 : $600\ \mu m \times 600\ \mu m$
- [0309] 스퍼터 시간 : 60 sec/cycle
- [0310] 중화 : 전자총 사용
- [0311] (7) 적층체 접착성
- [0312] 유기 고분자 시트에 적층화한 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 5 cm×5 cm로 절단하고, 증류수가 100 ml 들어 있는 플라스틱병 중에 침지하여, 진탕수 200 rpm으로 1일 진탕했다. 진탕 후에, 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자 시트가 박리되었는지 여부를 육안으로 관찰했다. 박리되지 않았을 때를 ○, 박리되었을 때를 ×로 하여 평가했다.
- [0313] 실시예 1-11 및 비교예 1-5의 실험 조건 및 실험 결과를 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0314] [실시예 1]
- [0315] 린터 펄프를 10 중량%가 되도록 물에 침액시켜 오토클레이브 내에서 130℃, 4시간의 열처리를 행하고, 얻어진 팽윤 펄프를 여러번 수세하여, 물을 함침한 상태의 팽윤 펄프를 얻었다.
- [0316] 상기 팽윤 펄프를 고형분 1.5 중량%가 되도록 수중에 분산시키고(400 L), 디스크 리파이너 장치로서 아이카와 철공(주) 제조의 SDR14형 라보 리파이너(가압형 DISK식)를 이용하여, 디스크 사이의 클리어런스를 1 mm로 400 L의 상기 수분산체를 20분간 고해 처리했다. 그것에 이어서, 클리어런스를 거의 제로에 가까운 레벨까지 저감시킨 조건하에서 고해 처리를 계속했다. 경시적으로 샘플링을 행하고, 샘플링 슬러리에 대하여, JIS P 8121에서 정의되는 펄프의 캐나다 표준 여수도 시험 방법(이하, CSF법)의 CSF 값을 평가한 바, CSF 값은 경시적으로 감소해 가서 일단 제로 가까이가 된 후, 더욱 고해 처리를 계속하면, 증대되어 가는 경향이 확인되었다. 클리어런스를 제로 가까이로 하고 나서 10분간, 상기 조건에서 고해 처리를 계속하여, CSF 값으로 73 ml↑의 고해 수분산체를 얻었다. 얻어진 고해 수분산체를, 그대로 고압 호모제나이저(니로·소아비사(이탈리아) 제조의 NS015H)를 이용하여 조작 압력 100 MPa하에서 5회의 미세화 처리를 실시하여, 미세 셀룰로오스 섬유의 수분산체(고형분 농

도: 1.5 중량%)를 얻었다.

- [0317] 또한, 상기 수분산체를 고형분 농도 0.2 중량%까지 희석한 후, 희석 수계 분산액 312.5 g을 쓰리윈 모터로 교반 시키고, 양이온성 블록 폴리이소시아네이트(상품명 「메이카네이트 WEB」, 메이세이 화학 공업 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 1.9 g 적하한 후 3분간 교반을 행하여, 초지 슬러리(합계 314.4 g)를 얻었다. 첨가한 양이온성 블록 폴리이소시아네이트 중량 비율은 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량%였다.
- [0318] PET/나일론 혼방제의 평직물(시키시마 캔버스사 제조, NT20...대기하 25℃에서의 물투과량: $0.03 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 미세 셀룰로오스 함유를 대기압하 25℃에서의 여과로 99% 이상 여과 분리하는 능력 있음)을 세트한 배치식 초지 기(쿠마가이 리키 공업사 제조, 자동 각형 시트 머신 25 cm×25 cm, 80 메시)에 단위 중량 10 g/m^2 의 셀룰로오스 시트를 기준으로, 상기 조정한 초지 슬러리를 투입하고, 그 후 대기압에 대한 감압도를 4 KPa로 하여 초지(탈수)를 실시했다.
- [0319] 얻어진 여과포 상에 올려놓은 습윤 상태의 농축 조성물로 이루어지는 습지를, 와이어 상으로부터 박리하여, 1 kg/cm^2 의 압력으로 1분간 프레스한 후, 습지면을 드럼면에 접촉시키도록 하여, 습지/여과포의 2층의 상태에서 표면 온도가 130℃로 설정된 드럼 드라이어에 역시 습지가 드럼면에 접촉하도록 하여 약 120초간 건조시키고, 얻어진 건조된 2층체로부터 셀룰로오스의 시트형 구조물로부터 여과포를 박리시켜, 백색의 균일한 미세 셀룰로오스 함유로 구성되는 미세 셀룰로오스 함유 시트(25 cm×25 cm)를 얻었다. 이 건조 시트 표면을 10000배의 배율로 SEM 화상 해석을 행한 바, 미세 셀룰로오스 함유의 표면에서의 미세 셀룰로오스 함유의 수평균 함유 직경은 110 nm였다.
- [0320] 또한, 상기 건조 시트를 2장의 SUS제 금 프레임(25 cm×25 cm) 사이에 끼워, 클립으로 고정하고, 오븐으로 160℃, 2분간의 열처리를 행하여, 블록 폴리이소시아네이트로 가교된 미세 셀룰로오스 함유 시트 S1을 얻었다. 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다.
- [0321] [실시예 2]
- [0322] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트의 첨가량을 6.3 g(셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 10 중량%)으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 S2를 얻었다. 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다. 또한, TOF-SIMS로 분석한 S2의 샘플 4점 중의 1점에 관해, 깊이 방향에서의 C1/C2의 변동의 관계를 나타낸 그래프를 도 1에 나타낸다. 시트 상부의 최외측 표면만 C1/C2비가 크게 나타났지만, 그 후 안정적으로 C1/C2≈0.2를 나타냈다. 이러한 점에서 시트 최외측 표면에는 블록 폴리이소시아네이트가 비교적 많이 존재하고 있지만, 시트 내부는 넓은 범위에 걸쳐 균일하다고 할 수 있다. 시트 이면에 가까워지면 C1/C2는 완만하게 상승했다. 이상적으로는 시트 상부와 동일하게 최외측 표면만 C1/C2가 상승하는 것이다. 그러나, 함유 사이의 약간의 간극이 존재함으로써, 블록 폴리이소시아네이트량이 많은 최외측 표면으로부터 생성된 프래그먼트 이온이 빨리 관측된 결과라고 생각한다. 실제로 시트 이면으로부터 동일하게 TOF-SIMS로 분석을 행한 결과, 마찬가지로의 그래프가 얻어졌다. 따라서, 블록 폴리이소시아네이트는 시트 최외측 표면에 약간 많이 존재하고, 시트 내부는 넓은 범위에 걸쳐 균일한 것으로 결론지어진다.
- [0323] [실시예 3]
- [0324] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트의 첨가량을 19 g(셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 30 중량%)으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 S3을 얻었다. 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다.
- [0325] [실시예 4]
- [0326] 상이한 양이온성 블록 폴리이소시아네이트(상품명 「메이카네이트 CX」, 메이세이 화학 공업 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 선택하고, 첨가량을 6.3 g(셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 10 중량%)으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 S4를 얻었다. 블록 폴리이소시아네이트종을 변경해도, 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다.
- [0327] [실시예 5]
- [0328] 원료 펄프를 텐셀 커트사(3 mm 길이)로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지,

건조 및 열처리를 행하여 S5를 얻었다. 보다 섬유 직경이 굵은 미세 셀룰로오스 섬유에서도 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다.

[0329] [실시예 6]

[0330] 원료 펄프를 아바카 펄프로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 S6를 얻었다. 보다 섬유 직경이 가는 미세 셀룰로오스 섬유에서도 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다.

[0331] [실시예 7]

[0332] 실시예 1에 기재된 미세 셀룰로오스 섬유 제조 방법을 이용하여 린터 펄프로부터 제조된 미세 셀룰로오스 섬유의 수분산체(고형분 농도: 0.2 중량%)와 텐셀 커트사로부터 제조된 미세 셀룰로오스 섬유의 수분산체(고형분 농도: 0.2 중량%)를 각각 얻었다. 계속해서, 각각의 수분산체를 혼합하여 혼합 슬러리를 제조했다. 혼합비는 린터 펄프 유래의 미세 셀룰로오스 섬유 60 중량%, 텐셀 커트사 유래의 미세 셀룰로오스 섬유 40 중량%가 되도록 조정했다. 얻어진 혼합 슬러리는 가정용 믹서로 4분간 강력하게 혼합한다. 이 혼합 슬러리 312.5 g(고형분 농도: 0.2 중량%, 린터 펄프 유래 0.14 중량%, 텐셀 커트사 유래 0.06 중량%)을 쓰리원 모터로 교반시키고, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량% 상당의 양이온성 블록 폴리이소시아네이트(메이카네이트 WEB, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 1.9 g 적하한 후 3분간 교반을 행하여, 초지 슬러리(합계 314.4 g)를 얻었다. 이후는 실시예 1과 동일하게 초지, 건조 및 열처리를 행하여 S7를 얻었다. 2종류의 섬유 직경이 상이한 미세 셀룰로오스 섬유에서도 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다.

[0333] [실시예 8]

[0334] 큐프라 장섬유 부직포(아사히카세이 섬유 주식회사 제조, 상품명: 벤리제 SA14G 단위 중량: 14 g/m^2 , 막두께: $70 \mu\text{m}$, 밀도: 0.2 g/cm^3 , 평균 단사 섬도: 0.2 dtex)를 기재로 하여, 그 위에 미세 셀룰로오스 섬유 시트를 적층시키는 초지를 행했다. 단위 중량 5 g/m^2 의 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 형성을 기준으로, 실시예 1에서의 미세 셀룰로오스 섬유의 수분산체(고형분 농도: 1.5 중량%)를 고형분 농도 0.1 중량%까지 희석한 후, 희석 수계 분산액 312.5 g을 쓰리원 모터로 교반시키고, 양이온성 블록 폴리이소시아네이트(상품명 「메이카네이트 WEB」, 메이세이 화학 공업 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 0.95 g 적하한 후 3분간 교반을 행하여, 초지 슬러리(합계 313.5 g)를 얻었다. 배치식 초지기(쿠마가이 리키 공업사 제조, 자동 각형 시트머신, 초지부 면적: $25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$, 80 메시)에 여과포로서 PET/나일론 혼방제의 평직물(시키시마 캔버스사 제조, NT20, 대기하 25°C 에서의 물투과량: $0.03 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$)을 세트하고, 그 위에 전술한 나일론 시트를 깔고, 상기 초지 슬러리를 투입했다. 그 후 대기압에 대한 감압도를 4 KPa로 하여 초지(탈수)를 실시했다. 얻어진 여과포 상에 형성된 2층 구조의 습지에 대하여 동일한 여과포를 씌워 습지를 양측으로부터 끼운 상태에서, 1 kg/cm^2 의 압력으로 1분간 가압 프레스한 후, 여과포/습지/여과포의 3층의 상태인 채로 표면 온도가 130°C 로 설정된 드럼 드라이어로 드럼면에 접촉하도록 하여 약 120초간 건조시켰다. 얻어진 3층의 시트로부터 양면의 여과포는 용이하게 박리할 수 있고, 건조한 샘플을 얻었다. 또한, 이 샘플을 실시예 1과 동일하게 열처리를 행하여 S8를 얻었다. 초지성 및 블록 폴리이소시아네이트 분포는 우수했다. 또한 큐프라 장섬유 부직포와 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 물에 침지한 후에도 박리되지 않았다. 또, 적층체이기 때문에 미세 셀룰로오스 섬유 단독의 건습 강도비 및 용제 침지 후 건습 강도비를 산출할 수 없으므로, 이 2가지 항목은 평가하지 않았다.

[0335] [실시예 9]

[0336] 실시예 1에서의 희석 수분산액(312.5 g)에, 1-헥산을 및 히드록시프로필메틸셀룰로오스(상품명 「60SH-4000」, 신에츠 화학 공업 제조)를 각각 1.2 중량%(3.9 g), 0.012 중량%(0.039 g) 첨가하여, 가정용 믹서로 4분간 유회, 분산화시켰다. 그 후, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량% 상당의 양이온성 블록 폴리이소시아네이트(메이카네이트 WEB, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 1.9 g 첨가하여 교반했다. 그 이외에는, 상기 초지 슬러리를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 초지·건조·가열 처리를 행하여 S9를 얻었다. 예멸전 초지에 있어도, 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 모두 우수했다.

[0337] [실시예 10]

[0338] 비이온성 블록 폴리이소시아네이트(상품명 「MF-25K」, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 선택하고, 첨가량을 1.9 g(셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량%)으로 한 것 이외에는, 실

시에 1과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 S10을 얻었다. 블록 폴리이소시아네이트종을 변경한 결과, 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비는 양이온성 블록 폴리이소시아네이트에는 뒤떨어지지만 허용 범위 내였다. 한편, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 균일했다.

[0339] [실시예 11]

[0340] 실시예 1에서의 초지 슬러리 제조에 있어서, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량% 상당의 음이온성 블록 폴리이소시아네이트(상품명 「E-37」, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 1.9 g 첨가하여 3분간 교반한 후에, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 0.3 중량% 상당의 양이온성 폴리머 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드 중합체(상품명 「PAS-H-10L」, 닛토보 메디칼 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량% 희석 용액)를 0.19 g 첨가하여 3분간 교반했다. 그 이외에는, 상기 초지 슬러리를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 시트 S11을 얻었다. 음이온성 블록 폴리이소시아네이트이기는 했지만, 양이온성 폴리머를 이용함으로써, 양이온성 블록 폴리이소시아네이트와 마찬가지로의 우수한 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비, 블록 폴리이소시아네이트 분포를 나타냈다.

[0341] [비교예 1]

[0342] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하지 않는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R1을 얻었다. 초지성, 건습 강도비, 용제 침지 후 건습 강도비는 뒤떨어졌다. 이것은 블록 폴리이소시아네이트가 포함되지 않아, 화학 가교할 수 없었던 것에서 기인하고 있다.

[0343] [비교예 2]

[0344] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트 대신에 양이온성 폴리우레탄 에멀전(상품명 「수퍼 플렉스 650」, 다이이치 공업 제약 제조, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)을 1.9 g(셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량%) 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R2를 얻었다. 건습 강도비는 우수하지만, 미세 셀룰로오스 섬유와의 화학 결합이 없는 결과, 내용제성이 낮아 폴리우레탄 에멀전이 용출되었기 때문에, 용제 침지 후 건습 강도비는 악화되었다.

[0345] [비교예 3]

[0346] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하지 않는 것 이외에는 실시예 8과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R3을 얻었다. 블록 폴리이소시아네이트에 의한 가교가 없기 때문에, 큐프라 장섬유 부직포와 미세 셀룰로오스 섬유 시트는 박리되었다. 또한, 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하지 않았기 때문에, 초지성도 변화가 없었다. 또, 적층체이기 때문에 미세 셀룰로오스 섬유 단독의 건습 강도비 및 용제 침지 후 건습 강도비를 산출할 수 없으므로, 이 2가지 항목은 평가하지 않았다.

[0347] [비교예 4]

[0348] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가하지 않는 실시예 2의 초지 슬러리를 초지, 건조하여, 미세 셀룰로오스 섬유만으로 이루어지는 25 cm×25 cm의 시트 0.63 g을 얻었다. 이 시트를 양이온성 블록 폴리이소시아네이트 수분산체(상품명 「메이카네이트 WEB」, 고형분 농도 2.1 중량%까지 희석)가 들어 있는 침지욕에 3분간 침지했다가 들어올린 후에 여분의 처리액을 여과지로 흡액했다. 가로세로 25 cm의 SUS제 금 프레임 사이에 시트를 끼운 후, 40℃에서 건조시켰다. 그리고 160℃, 2분간의 가열 처리를 행하여 R4를 얻었다. 또, 여과지로 여분의 액을 흡액한 후의 시트의 흡액량은 3.5 g이며, 이곳으로부터 산출되는 시트에 부착된 양이온성 블록 폴리이소시아네이트량은 0.06 g이었다. 즉, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 10 중량%의 양이온성 블록 폴리이소시아네이트를 포함한 시트였다. TOF-SIMS에 의한 분석의 결과, 후가공법에서는, 평면 방향의 C1/C2의 변동은 작았다. 한편, 두께 방향에서는 시트 상부·하부의 블록 폴리이소시아네이트량은 매우 많았지만, 시트 중부에서는 상당히 적어, 상부·중부·하부에서의 변동은 현저했다. 블록 폴리이소시아네이트량이 적은 부분이 존재함으로써, 건습 강도비는 낮았다. TOF-SIMS로 분석한 R4의 샘플 4점 중의 1점에 관해, 깊이 방향에서의 C1/C2의 변동의 관계를 나타낸 그래프를 도 1에 나타낸다. 시트 표면은 블록 폴리이소시아네이트로 완전히 덮인 C1>>C2(C1/C2>10)였다. 측정이 중부까지 도달하면, 블록 폴리이소시아네이트가 거의 존재하지 않기 때문에, C1/C2≈0.04가 되었다. 시트 이면에 가까워지면 실시예 2와 마찬가지로 C1/C2가 상승했다. 또, 상승의 기울기가 실시예 2보다 큰 이유는, 최외측 표면의 블록 폴리이소시아네이트량이 실시예 2의 S2보다 현저히 많기 때문에, 보다 많은 프래그먼트 이온이 빨리 관측된 결과라고 생각한다. 시트 이면으로부터 동일하게 TOF-SIMS로 분석을 행한 결과, 도 1과 마찬가지로의 그래프가 얻어졌다. 따라서, 후가공법에서는 블록 폴리이소시아네이트는 시트 최외측 표면에 대량으로 존재하는 한편, 시트 내부에는 거의 침투하지 않았다. 즉, 후가공법으로는, 내침법과 같이 시트 내의 블

록 폴리이소시아네이트를 두께 방향에서 균일하게 분포시키는 것은 곤란하다.

[비교예 5]

양이온성 폴리머; 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드 중합체를 첨가하지 않는 것 이외에는, 실시예 11과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R5를 얻었다. 음이온성 블록 폴리이소시아네이트는 미세 셀룰로오스 섬유에 부착되지 않았기 때문에, 초지성, 건조 강도비, 용제 침지 후 건조 강도비는 모두 뒤떨어졌다. 또한, 블록 폴리이소시아네이트 분포는 측정할 수 없었다.

표 1

원료명	미세 셀룰로오스 섬유			블록 폴리이소시아네이트			기타 첨가제			기재	평균 섬유 직경		단면적	초지성	건습 강도비	용제 침지 후 건조 강도 변화	블록 폴리이소시아네이트 분포		전층재 함량
	종류	농도 (중량%)	종류	농도 (중량%)	첨가 방법	종류	농도 (중량%)	첨가 방법			nm	μm ²					면 내	두께	
실시예 1	S1	린터 펄프	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	-	-	-	-	110	10.3	○	○	○	○	○	○	-
실시예 2	S2	린터 펄프	0.2	메이커네이트 WEB	10.0	내첨	-	-	-	-	102	11.0	○	○	○	○	○	○	-
실시예 3	S3	린터 펄프	0.2	메이커네이트 WEB	30.0	내첨	-	-	-	-	100	12.9	○	○	○	○	○	○	-
실시예 4	S4	린터 펄프	0.2	메이커네이트 C X	10.0	내첨	-	-	-	-	108	11.1	○	○	○	○	○	○	-
실시예 5	S5	텐셀	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	-	-	-	-	389	10.3	○	○	○	○	○	○	-
실시예 6	S6	아바카	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	-	-	-	-	34	10.4	○	○	○	○	○	○	-
실시예 7	S7	린터 펄프/텐셀	0.14/0.06	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	-	-	-	-	210	10.3	○	○	○	○	○	○	-
실시예 8	S8	린터 펄프	0.1	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	-	-	-	큐프리	115	19.3	○	-	-	-	○	○	○
실시예 9	S9	린터 펄프	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	유성 화합물 ^{※1}	※1	내첨	-	121	10.5	○	○	○	○	○	○	-
실시예 10	S10	린터 펄프	0.2	WF-2BK	3.0	내첨	-	-	-	-	98	10.3	△	△	△	△	○	○	-
실시예 11	S11	린터 펄프	0.2	E-37	3.0	내첨	폴리카티온 ^{※3}	0.3	내첨	-	117	10.4	○	○	○	○	○	○	-
비교예 1	R1	린터 펄프	0.2	-	-	-	-	-	-	-	106	10.0	×	×	×	×	-	-	-
비교예 2	R2	린터 펄프	0.2	-	-	-	-	-	-	-	108	11.0	○	○	○	×	-	-	-
비교예 3	R3	린터 펄프	0.1	-	-	-	-	-	-	큐프리	120	19.0	×	-	-	-	-	-	×
비교예 4	R4	린터 펄프	0.2	메이커네이트 WEB	10×2	천지	-	-	-	-	87	11.0	-	×	×	×	×	×	-
비교예 5	R5	린터 펄프	0.2	E-37	3.0	내첨	-	-	-	-	104	10.3	×	×	×	×	관측되지 않음	관측되지 않음	-

※1: 1-헥산올 1.2 중량%, 하드록사프로필메틸셀룰로오스 0.012 중량%의 혼합물

※2: 가열 처리 후 섬유의 셀룰로오스당의 메이커네이트 WEB 고체 중량%, 침지 후 중의 농도는 2.1 중량w%

※3: PAS-H-10L 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드

실시예 1~4 및 비교예 1의 시트에 관해 이하의 측정을 행했다. 결과를 이하의 표 2에 나타낸다.

(1) 소수화도 평가(흡액 시간)

[0354] 4 μ L의 증류수(20℃)를 미세 셀룰로오스 섬유 시트에 적하하고, 액적이 흡수될 때까지 걸리는 시간을 측정한다. 흡수되는 시간이 길수록 소수적이라고 판단했다.

[0355] (2) 투기 저항도

[0356] 실온 20℃, 습도 50% RH의 분위기하에서 조습했다. 조습한 샘플은 오켄식 투기 저항 시험기(아사히 세이코(주) 제조, 형식 EG01)로 투기 저항도를 10점 측정하고, 그 평균치를 상기 샘플의 투기 저항도로 했다.

표 2

	샘플명	흡액 시간	투기 저항도
		sec	sec/100ml
실시예 1	S1	16	30,000
실시예 2	S2	37	150,000
실시예 3	S3	67	1,000,000
실시예 4	S4	180	2000
비교예 1	R1	10	20,000

[0357]

[0358] 블록 폴리이소시아네이트를 포함하지 않는 R1이 가장 친수적인 시트였다. 이에 대하여, 메이카네이트 WEB를 첨가하면 첨가량에 따라, 흡액 시간이 길어져 소수화가 진행되어 있는 것을 알 수 있다(S1-S3). 그러나, 메이카네이트 CX를 이용한 S4는 메이카네이트 WEB의 어느 농도보다도 흡액에 시간이 오래 걸려, 보다 소수적인 것을 알 수 있다.

[0359] 또한, 블록 폴리이소시아네이트를 포함하지 않는 R1을 기준으로 하여, 메이카네이트 WEB를 첨가한 계에서는 첨가량에 따라 투기 저항도가 상승했다(S1-S3). 한편, 메이카네이트 CX를 이용한 S4는 투기 저항도가 하강했다.

[0360] 실시예 1 및 비교예 6, 7의 실험 조건·결과를 이하의 표 3에 나타낸다.

[0361] [비교예 6]

[0362] 침엽수 크래프트 펄프(NBKP)를 농도 2.5 중량%가 되도록 수중에 분산시켜 수분산체(400 L)로 하고, 디스크 리파이너 장치로서 실시예 1과 동일한 SDR14형 라보 리파이너(가압형 DISK식)를 이용하여, 디스크 사이의 클리어런스를 0.8 mm로 하여 400 L의 상기 수분산체에 대하여 약 40분간 고해 처리를 진행시켜, CSF 값으로 90 ml ↓의 고해 슬러리를 얻었다. 이 슬러리 125.0 g에 양이온성 블록 폴리이소시아네이트(「메이카네이트 WEB」, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 1.6 g(셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 0.5 중량%), 물 185.9 g에 첨가하여 펄프 농도 1%의 초지 슬러리를 제조한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R6을 얻었다.

[0363] [비교예 7]

[0364] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트의 첨가량을 9.6 g(셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량%)으로 한 것 이외에는, 비교예 6과 동일하게 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R7을 얻었다.

표 3

	샘플명	미세 셀룰로오스 섬유			블록 폴리아소시아네이트 수분산체			평균 섬유직경 nm	단위 중량 g/m ²	초지성	단위 중량 10g당 습윤 강력	
		종류	농도 (중량%)	농도 (중량%)	종류	농도 (중량%)	첨가 방법				N/15mm	0.24
실시예 1	S1	린더 펄프	0.2	메이카네이트 WEB	3.0	내첨	110	10.3	○		1.32	
비교예 6	R6	NBKP	1.0	메이카네이트 WEB	0.5	내첨	14,000	50.3	×		0.21	
비교예 7	R7	NBKP	1.0	메이카네이트 WEB	3.0	내첨	14,000	51.5	×			0.24

[0365]

[0366] 섬유 직경이 매우 큰 R6 및 R7에서는 양이온성 블록 폴리아소시아네이트에 의해 초지성은 변하지 않았다. 미세 셀룰로오스 섬유로 된 시트, 예컨대 S1에서는 미세 셀룰로오스 섬유의 비표면적이 크기 때문에, 양이온성 블록 폴리아소시아네이트에 의한 응집을 보다 효과적으로 받았기 때문이라고 생각한다. 또한, 단위 중량 10 g당의 습윤 강력은 S1과 비교하여 상당히 작았다. 미세 셀룰로오스 섬유와 비교하여, 섬유 직경이 큰 NBKP에서는 섬유 사이의 교락점이 적다. 그 때문에, 단위 면적당의 교락점수가 적어지는 저단위 중량인 시트에 있어서, 습윤 강력은 현저히 약해진 것으로 생각된다. 덧붙여서, 비표면적이 작기 때문에 양이온성 블록 폴리아소시아네이트의 흡착량은 적은 첨가량으로 포화된다. 그 때문에, R6과 비교하여 양이온성 블록 폴리아소시아네이트량을 늘린 R7에서도 습윤 강력은 개선되지 않았다. 따라서, 특히 저단위 중량인 시트, 예컨대 1-30 g/m²를 제작용에 있어서, NBKP로는 습윤 강력의 관점에서 실질적인 사용에 건딜 수 없다. 한편, 미세 셀룰로오스 섬유이면 습윤 강력의 관점에서 실질적인 사용에 건딜 수 있는 저단위 중량 시트를 제조할 수 있다.

[0367] 실시예 12 및 비교예 8의 실험 조건·결과를 이하의 표 4에 나타낸다.

[0368] [실시예 12]

- [0369] 실시예 6에서의 초지 슬러리 제조에 있어서, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량%에 상당하는 양이온성 블록 폴리이소시아네이트 1.9 g을 첨가하여 3분간 교반한 후에, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 10 중량% 발수 화제(상품명 「AG-E082」, 아사히 가라스 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량%까지 희석)를 6.3 g 적하하고, 3분간 교반을 행하여 초지 슬러리로 했다. 상기 초지 슬러리를 이용하여 실시예 6과 동일한 초지·건조 및 열처리에 의해 S12를 얻었다.
- [0370] [비교예 8]
- [0371] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트량을 첨가하지 않는 것 이외에는 실시예 12와 동일한 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R8을 얻었다.
- [0372] (1) 발수화제 고정화 평가의 전처리
- [0373] 발수화제의 고정화도의 평가를 실시하기 위한 전처리로서, 실시예 12 및 비교예 8에서 얻어진 25 cm×25 cm의 시트 S12 및 R8을, 아세트산부틸 500 ml가 들어 있는 유리 바이알에 침지하여, 진탕수 200 rpm으로 1일 진탕했다. 그 후, 시트를 진공, 실온 중에서 건조시켜, 투습도, 내수압, 정적 접촉각의 변화를 평가했다.
- [0374] (2) 투습도 변화
- [0375] 전처리 전후에서의 샘플의 투습도는 JIS L1099에 기재된 B-1법에 의해, 온도 40℃, 습도 90% RH 환경하에서의 24시간당의 투습도($\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$)를 측정했다. 전처리 전후에서의 투습도의 유지율이 80% 이상을 ○, 50% 이상을 △, 50% 미만을 ×로 하여 평가했다.
- [0376] $\text{유지율}(\%) = \frac{\text{전처리 후 투습도}}{\text{전처리 전 투습도}} \times 100$
- [0377] (3) 내수압 변화
- [0378] 전처리 전후에서의 샘플의 내수압은, JIS L 1092-1998 내수도 시험 B법(고수압법)에 준한 방법으로 측정했다. 전처리 전후에서의 내수압의 유지율이 80% 이상을 ○, 50% 이상을 △, 50% 미만을 ×로 하여 평가했다.
- [0379] $\text{유지율}(\%) = \frac{\text{전처리 후 내수압}}{\text{전처리 전 내수압}} \times 100$
- [0380] (4) 정적 접촉각 변화
- [0381] 전처리 전후에서의 샘플의 정적 접촉각은, 4 μL 의 증류수(20℃)를 시트에 적하하고, 착적 1초 후의 접촉각을 자동 접촉각계(상품명: 「DM-301」, 교와 계면 화학 주식회사 제조)로 측정했다. 전처리 전후에서의 정적 접촉각의 유지율이 80% 이상을 ○, 50% 이상을 △, 50% 미만을 ×로 하여 평가했다.
- [0382] $\text{유지율}(\%) = \frac{\text{전처리 후 정적 접촉각}}{\text{전처리 전 정적 접촉각}} \times 100$

표 4

비교예 8	S12	아바카	미세 셀룰로오스		블록 폴리이소시아네이트		기타 첨가제			기재	평균상위		단위	투습도	내수압	점착각
			종류	농도 (중량%)	종류	농도 (중량%)	첨가 량	첨가 량	첨가 량		적정	nm	g/m ²	변화	변화	변화
	R8	아바카	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	-	발수화제 ^{※4}	10	내첨	-	36	11.0	×	×	×

※4: 아시히가드 AG-E082

[0383]

[0384]

양이온성 블록 폴리이소시아네이트를 첨가한 S12는, 아세트산부틸 중에 침지해도 투습도, 내수압, 정적 접촉각의 변화는 작았다. 즉, 발수화제는 아세트산부틸에 의한 팽윤·용해는 일어나지 않았다고 생각한다. 한편, 양이온성 블록 이소시아네이트를 첨가하지 않는 R8에서는 침지 전후에서의 투습도, 내수압, 정적 접촉각의 변화는 컸다. 이것은 아세트산부틸 중에서의 침지에 의해 발수화제가 팽윤·용출되었기 때문인 것으로 생각된다. 이상으로부터, 양이온성 블록 폴리이소시아네이트를 이용함으로써 발수화제를 미세 셀룰로오스 섬유 상에 고정화할 수 있었던 결과, 예컨대 내용제성의 향상에 효과적인 것이 밝혀졌다.

[0385]

실시예 5, 13, 14, 및 비교예 9의 실험 조건·결과를 이하의 표 5에 나타낸다.

[0386]

[실시예 13]

[0387]

실시예 5에서의 초지 슬러리 제조에 있어서, 셀룰로오스 고형분 중량에 대하여 3 중량%에 상당하는 양이온성 블록 폴리이소시아네이트 1.9 g을 첨가하여 3분간 교반한 후에, 음이온성 폴리머 폴리스티렌술포산(상품명 폴리스 「PS-50」, 도소 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량% 희석 용액을 6.3 g)을 첨가하여 3분간 교반했다. 그 이외에는, 상기 초지 슬러리를 이용하여 실시예 5와 동일한 방법으로 S13을 얻었다.

- [0388] [실시예 14]
- [0389] 실시예 13에서 제조한 초지 슬러리에 양이온성 항균제; 폴리디시안디아미드와 폴리알킬렌폴리아민의 공중합체 (상품명 「센실 555」, 센카 주식회사 제조, 고형분 농도 1.0 중량% 희석 용액을 12.6 g)를 더 첨가하여 3분간 교반했다. 그 이외에는, 상기 초지 슬러리를 이용하여 실시예 13과 동일한 방법으로 S14를 얻었다.
- [0390] [비교예 9]
- [0391] 양이온성 블록 폴리이소시아네이트량을 첨가하지 않는 것 이외에는 실시예 5와 동일한 미세화, 초지 슬러리 조제, 초지, 건조 및 열처리를 행하여 R9를 얻었다.
- [0392] (1) 표면 제타 전위
- [0393] 샘플을 초순수로 세정하고, 평판 시료용 셀에 미세 셀룰로오스 섬유면이 모니터 입자 용액(폴리스티렌라텍스, pH 6.8)에 접하도록 세트하여, 마루반 주식회사 제조의 전기 영동 광산란 광도계(제타사이저 나노 ZS)에 의해 측정했다.
- [0394] (2) 색소 제거 특성
- [0395] 샘플을 여과재로 하여, 음이온성 색소인 1 ppm의 오렌지 II(간토 화학사 제조)를 포함하는 수용액 3 ml를, 차압 100 kPa, 유효 여과 면적 3.5 cm^2 로 전량 여과시킨다. 여과액의 농도 C(ppm)를 측정하고, 하기 식으로부터 음이온성 색소의 제거율(%)을 산출했다.
- [0396] 음이온성 성분 제거율(%)=(1-C)×100
- [0397] 여과액의 오렌지 II의 농도 C(ppm)는, 자외 가시 분광 광도계(니혼 분광: V-650)를 이용하여, 농도가 이미 알려진 오렌지 II(파장 485 nm)의 검량선을 작성함으로써 측정할 수 있다. 또한, 양이온성 색소의 제거율은 오렌지 II 대신에 메틸렌 블루(파장 665 nm)를 이용하여, 상기와 동일한 수법으로 산출했다.
- [0398] 이 때, 제거율이 80% 이상을 ○, 50% 이상을 △, 50% 미만을 ×로 하여 색소 제거 특성을 평가했다.
- [0399] (3) 항균성 평가
- [0400] 항균성 평가는, JIS-1902-1998에서 제정된 섬유 제품의 항균성 시험법(통일법)으로 행했다. 구체적으로는, 밀폐 용기의 바닥부에 미리 샘플을 2 g 놓고, 이 샘플 상에 미리 배양한 1/50 브로스로 희석한 황색 포도상구균(시험 균종: AATCC-6538P)의 균액 0.2 ml를 뿌리고, 37℃의 인큐베이터 내에 18시간 정치한 후, 20 mL의 SCDLP 배지를 첨가하고 충분히 진탕하여 균을 씻어내었다. 이것을 보통 한천 배지에 놓고 24시간 후에 균수를 계측하고, 동시에 실시한 무가공 시료천에 의한 균수치와 비교하여 항균성을 판단했다.
- [0401] $D=(Ma-Mb)-(Mc-Md)$
- [0402] 식 중,
- [0403] Ma: 무가공 시료의 18시간 배양 후의 생균수의 대수(3검체의 평균)
- [0404] Mb: 무가공 시료의 접종 직후의 생균수의 대수(3검체의 평균)
- [0405] Mc: 가공천 배양 18시간 배양 후의 생균수의 대수
- [0406] Md: 가공천 배양의 접종 직후의 생균수의 대수
- [0407] D: 정균 활성치
- [0408] 이다.
- [0409] 정균 활성치 $D \geq 2.2$ 일 때, 항균성이 있는 것으로 판단된다. $D \geq 2.2$ 인 경우 ○, $D < 2.2$ 인 경우 ×로 하여 평가했다.

표 5

실험명	미세 셀룰로오스 전위		블록 폴리아민소시아네이트 수분산체		기타 첨가제		기제		평균입자 크기	단위	제타 전위	음이온성 색소 흡착		양이온성 색소 흡착		완전성
	종류	농도 (중량%)	종류	농도 (중량%)	첨가 방법	종류	농도 (중량%)	첨가 방법	mm	g/m ²	mV	색소 흡착	색소 흡착	완전성		
실시예 5	S5	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	-	-	-	389	10.3	43	○	×	×		
실시예 13	S13	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	폴리아민*4	10	내첨	-	408	11.3	-45	×	○	×	
실시예 14	S14	0.2	메이커네이트 WEB	3.0	내첨	폴리아민*4/ 양이온성 항균제*5	10/20	내첨	-	421	13.3	35	○	×	○	
비교예 9	R9	0.2	-	-	-	-	-	-	380	10.0	-27	○	×	×	×	

※4: PS-50, 폴리스티렌술포산

※5: 셀룰 555, 폴리아민디아마이드와 폴리아민렌폴리아민의 공중합체

*5: 셀룰 555, 폴리아민소시아네이트와 폴리아민*4의 공중합체
*4: PS-50, 폴리아민*4의 공중합체

[0410]

[0411]

S5는 양이온성 블록 폴리아민소시아네이트의 영향으로 제타 전위는 양이온성을 나타냈다. 따라서, 음이온성 색소를 흡착할 수 있었던 반면, 양이온성 색소의 제거는 할 수 없었다. 한편, 폴리아민을 이용한 S13에서는 제타 전위는 음으로 전환하여, 양이온성 색소의 제거가 가능해졌다. 또한, 음이온성 표면의 미세 셀룰로오스 함유인 S13의 슬러리에 양이온성 항균제를 첨가한 S14는 S5와 마찬가지로 양이온성의 제타 전위 및 음이온성 색소 제거능을 나타냈다. 또한, 양이온성 항균제를 이용한 것에 의해, 시트에 항균성을 부여하는 것에도 성공했다. R9에 있어서, 미세 셀룰로오스 함유 유래의 제타 전위는 마이너스를 나타냈다. 그러나, 음이온성·양이온성 색소 제거 시험 및 항균성 시험은 시트의 습윤 강력이 지나치게 약하여, 측정하는 것이 곤란했다. 이상, 본 수법을 이용하여 시트의 제타 전위 및 흡착 성능을 제어하는 것에 성공했다. 또한, 이용하는 수용성 폴리머의 선택에 의해, 예컨대 항균성을 부여할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0412]

[실시예 15]

[0413]

실시예 8에서 제작한 S8에 대하여, 염화칼슘과 폴리비닐알콜(상품명 「고세놀 EG-05」, 닛폰 고세 화학사 제조)의 혼합 수용액(염화칼슘: 20 중량%, 폴리비닐알콜 10 중량%)을 큐프라 장섬유 부직포층에 어플리케이션으로

균일하게 도공한 후, 건조 오븐으로 건조함으로써 시트 S15를 얻었다.

[0414] [비교예 10]

[0415] 비교예 3에서 제작한 R3에 대하여, 염화칼슘과 폴리비닐알콜(상품명 「고세놀 EG-05」, 닛폰 고세 화학사 제조)의 혼합 수용액(염화칼슘: 20 중량%, 폴리비닐알콜 10 중량%)을 큐프라 장섬유 부직포측에 어플리케이터로 균일하게 도공한 후, 건조 오븐으로 건조함으로써 시트 R10을 얻었다.

[0416] (1) 투습도

[0417] JIS L 1099에 기재된 A-1법에 의해, 온도 40℃, 습도 90% RH의 환경하에서의 24시간당의 투습도($\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$)를 측정했다.

[0418] (2) 막두께

[0419] 실온 20℃, 습도 50% RH의 분위기하에서 조습한 샘플을 하이브리지 제작소 제조의 오토매틱 마이크로미터로 10점 두께를 측정하고, 그 평균치를 상기 샘플의 두께로 했다.

[0420] (3) 침수 후 투기 저항도

[0421] 샘플을 5 cm×5 cm로 절단하고, 증류수가 100 ml 들어 있는 플라스틱병 중에 침지하여, 진탕수 200 rpm으로 1일 진탕했다. 진탕한 샘플은 실온에서 건조시키고, 실온 20℃, 습도 50% RH의 분위기하에서 조습했다. 조습한 샘플은 오켄식 투기 저항 시험기(아사히 세이코(주) 제조, 형식 EG01)로 투기 저항도를 10점 측정하고, 그 평균치를 상기 샘플의 투기 저항도로 했다.

[0422] 실시예 15 및 비교예 10의 실험 조건·결과를 이하의 표 6에 나타낸다.

표 6

샘플명	미세 셀룰로오스 함유		블록 폴리아시아네이트 수반산체		기재	CaCl ₂ /PVA 도공 전 샘플		CaCl ₂ /PVA 도공 후 샘플		적층체 밀착성					
	종류	농도 (중량%)	종류	농도 (중량%)		투습도	투기 저항도	CaCl ₂ 도공량	PVA 도공량		평균 두께	투습도	투기 저항도		
S15	리터 펄프	0.1	메이카네이트 WEB	3.0	내침	7200	20000	4.0	2.0	115	34.0	77	10000	890000	○
R10	리터 펄프	0.1	-	-	-	7300	12000	4.0	2.0	120	35.1	78	9500	880000	×

※6- 미세 셀룰로오스 함유물의 시트 구조가 불규칙하여 측정할 수 없었던

*6: 미세 셀룰로오스 함유층의 시트 구조가 붕괴되어 측정할 수 없음

[0423]

[0424]

S15는 S8에 대하여 염화칼슘과 폴리비닐알콜을 도포함으로써, 투기 저항도와 투습도의 비약적인 향상이 확인되었다. 이 값은 전열 교환기용 시트에 요구되는 높은 투기 저항도와 높은 투습도를 만족하는 것이었다. 또한, S15를 물에 침지하고, 건조한 후의 투기 저항도를 측정한 결과, 투기 저항도는 변화하지 않았다. 이것은 블록 폴리아시아네이트에 의한 가교에 의해, 미세 셀룰로오스 함유층의 시트 구조가 기재 상에 유지된 것을 의미한다. 또한, 폴리비닐알콜이 S15 중에 잔존함으로써 높은 투기 저항도의 유지가 확인되었다. 이상의 결과는 시트가 물에 젖어도 막의 가스 투과성이 낮은 것을 나타내고, 전열 교환기용 시트로서 요구되는 「물에 젖어도 가스를 격리하는 기능」은 유지되었다.

[0425]

한편, R10도 R3에 대하여 염화칼슘과 폴리비닐알콜을 도포함으로써, 투기 저항도와 투습도의 비약적인 향상이 확인되었다. 그러나, 물에의 침지에 의해 미세 셀룰로오스 함유층의 시트 구조가 붕괴되고, 기재로부터의 박리가 일어났다. 따라서, 전열 교환기용 시트로서 요구되는 「물에 젖어도 가스를 격리하는 기능」이 손상되었다.

[0426]

즉, 전열 교환기용 시트를 제공하는 데에 있어서, 블록 폴리아시아네이트와 폴리비닐알콜의 사용이 유효한 것을 알 수 있었다.

[0427] 산업상 이용 가능성

[0428] 본 발명의 미세 셀룰로오스 섬유 시트는, 내수성에 더하여, 초지성, 내용제성, 접착성, 기능화제 고정화, 표면 제타 전위, 친·소수성, 투기 저항도 등의 여러가지 물성이나 기능이 정밀하게 제어된 것을 특징으로 한다. 그 결과, 폭넓은 응용 전개가 가능해진다. 예컨대, 블록 폴리이소시아네이트에 의해 미세 셀룰로오스 섬유 시트의 내수성이 향상됨으로써, 물 환경, 고습윤 환경하에서 사용하는 수처리막이나 분리막, 세포 배양 시트, 전열 교환기용 시트 등에 응용할 수 있다. 블록 폴리이소시아네이트로 기능화제를 미세 셀룰로오스 섬유층의 내부 및/또는 표면에 고정화함으로써, 액체 필터 등의 액체와 접촉하는 용도에 있어서 기능화제의 시트 밖으로의 용출을 억제할 수 있고, 장기간 사용시의 성능 열화를 억제할 수 있다. 그리고, 미세 셀룰로오스 섬유와 유기 고분자로 이루어지는 시트의 적층 구조체에 있어서, 블록 폴리이소시아네이트에 의해 미세 셀룰로오스 섬유 시트와 유기 고분자 시트가 가교·접착됨으로써, 시트의 박리가 잘 일어나지 않게 되어 수중이나 고습윤 환경하에서의 적층 구조체의 이용도 가능해진다. 또한, 섬유 강화 수지의 필러로서 이용하는 경우에, 친·소수성을 제어함으로써, 원하는 폴리머와 복합화하기 쉽게 할 수 있다.

도면

도면1

