



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114364751 B

(45) 授权公告日 2023.09.05

(21) 申请号 202080062543.X

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2020.09.04

C08L 101/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08L 1/02 (2006.01)

申请公布号 CN 114364751 A

C08J 3/215 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.04.15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 105916929 A, 2016.08.31

2019-163118 2019.09.06 JP

JP 2016166258 A, 2016.09.15

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

JP 2000503704 A, 2000.03.28

2022.03.04

CN 103275336 A, 2013.09.04

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 110087459 A, 2019.08.02

PCT/JP2020/033674 2020.09.04

CN 108779256 A, 2018.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2019073661 A, 2019.05.16

W02021/045216 JA 2021.03.11

CN 101874043 A, 2010.10.27

(73) 专利权人 花王株式会社

JP 2015178099 A, 2015.10.08

地址 日本东京都

EP 3505038 A1, 2019.07.03

(72) 发明人 高田裕贵 幸田拓也

河崎雅行等.纤维素纳米纤维的应用研

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

究——功能型添加剂的开发.《中华纸业》.2017,
(第04期), 第67-71页.

专利代理人 龙淳 狄茜

审查员 孔繁如

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

吸水性组合物及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种含有纤维素纳米纤维和水溶性高分子并且比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上的吸水性组合物及其制造方法。上述水溶性高分子优选为纤维素衍生物或其盐，该纤维素衍生物的醚化度更优选为1.0以下。本发明的吸水性组合物优选通过在液体中混合纤维素纳米纤维和水溶性高分子并将所得到的混合溶液冷冻干燥而制造。

1.一种吸水性组合物,其特征在于:

含有纤维素纳米纤维和纤维素衍生物或其盐,比表面积为 $14.81\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下,

所述吸水性组合物是多孔状的干燥固体物,

所述吸水性组合物是利用干式粉碎进行粉碎而得到的,

所述纤维素衍生物或其盐的1质量%水溶液在 25°C 时的粘度为 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,

所述纤维素衍生物的醚化度为0.6以上0.8以下,

将所述吸水性组合物中的所述纤维素纳米纤维的含量设为C1,并将该吸水性组合物中的所述纤维素衍生物或其盐的含量设为C2时,C1与C2的比率C1:C2为1:1~1:10。

2.如权利要求1所述的吸水性组合物,其特征在于:

所述比表面积为 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

3.如权利要求1或2所述的吸水性组合物,其特征在于:

所述纤维素衍生物或其盐的1质量%水溶液在 25°C 时的粘度为 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $30000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

4.如权利要求1或2所述的吸水性组合物,其特征在于:

所述纤维素衍生物或其盐的1质量%水溶液在 25°C 时的粘度为 $6000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

5.如权利要求1或2所述的吸水性组合物,其特征在于:

所述纤维素衍生物或其盐的1质量%水溶液在 25°C 时的粘度为 $7500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $15000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

6.如权利要求1或2所述的吸水性组合物,其特征在于:

所述纤维素衍生物或其盐为选自羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素和它们的盐中的1种以上。

7.如权利要求6所述的吸水性组合物,其特征在于:

所述纤维素衍生物为羧甲基纤维素,

所述纤维素衍生物的盐为羧甲基纤维素的盐。

8.一种吸水性组合物的制造方法,其用于制造权利要求1~7中任一项所述的吸水性组合物,该制造方法的特征在于:

在液体中混合所述纤维素纳米纤维和所述纤维素衍生物或其盐,并将所得到的混合溶液冷冻干燥,将通过该冷冻干燥得到的多孔状的干燥固体物进一步利用干式粉碎进行粉碎。

吸水性组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种吸水性组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 作为尿布等吸收性物品所使用的吸收性材料，纤维素纳米纤维是由纸浆等得到的微细的纤维，作为生产时或废弃时对环境的负荷少的原材料而广为人知。纤维素纳米纤维的亲水性高，具有优异的增粘性，期待在食品、医疗品、涂料等广泛领域中被利用。然而，干燥状态的纤维素纳米纤维由于凝聚力高，所以对水的分散性低。作为解决这样的问题的技术，在专利文献1中记载了一种纤维素多孔体，其特征在于：由具有规定的平均纤维直径的微小纤维素纤维构成，具有规定的表观密度。另外，在专利文献2中记载了一种纤维素多孔体的制造方法，其包括将含有规定固体成分浓度的纤维素纳米纤维以及规定浓度的水和水溶性有机溶剂的混合分散介质的混合液冷冻干燥的工序。另外，在专利文献3中记载了一种干燥固体物，其相对于阴离子改性纤维素纳米纤维含有规定量的水溶性高分子。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特开2010-215872号公报

[0006] 专利文献2：美国专利申请公开第2015/0093560号说明书

[0007] 专利文献3：美国专利申请公开第2016/0333116号说明书

发明内容

[0008] 本发明涉及一种吸水性组合物。

[0009] 上述吸水性组合物含有纤维素纳米纤维和水溶性高分子，比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0010] 本发明还涉及上述吸水性组合物的制造方法。

[0011] 上述制造方法包括在液体中混合上述纤维素纳米纤维和上述水溶性高分子并将所得到的混合溶液冷冻干燥的工序。

具体实施方式

[0012] 纤维素纳米纤维期待具有作为尿布等吸收性物品所使用的吸收性材料的功能。然而，如上所述，干燥状态的纤维素纳米纤维容易凝聚，对水的分散性低，因此吸液性、吸液后保持液体的液体保持性低，吸收性能不充分。专利文献1～3并没有公开作为上述吸收性材料具有充分的液体保持性的含有纤维素纳米纤维的组合物。

[0013] 本发明涉及一种能够克服上述的现有技术所具有的缺点的吸水性组合物及其制造方法。

[0014] 以下，基于其优选实施方式对本发明进行说明。本发明的吸水性组合物含有纤维素纳米纤维和水溶性高分子。以下，本发明的吸水性组合物也简称为“吸水性组合物”，纤维

素纳米纤维也称为“CNF”。CNF是其纤维直径为3nm以上500nm以下并且纤维长度为500nm以上1000nm以下的微细的纤维素纤维。

[0015] CNF可以利用对原料纤维素纤维实施微细化处理的方法、利用乙酸菌等细菌合成的方法等公知的方法进行制造。作为上述微细化处理,可以列举:使用高压均质机等解纤装置的物理处理;和利用使用纤维素酶等酶或催化剂的氧化反应解离纤维素纤维的化学处理,这些处理可以组合使用。

[0016] 作为上述原料纤维素纤维,可以列举:针叶树系纸浆、阔叶树系纸浆等木材纸浆;棉短绒、皮棉这样的棉系纸浆;麦秆纸浆、甘蔗渣纸浆等非木材系纸浆等天然纤维素纤维,可以单独使用它们中的1种,或者将2种以上组合使用。

[0017] CNF可以是纤维素分子链中的纤维素的羟基被改性而得到的。作为这样的CNF,可以列举纤维素的羟基被氧化成羧基等、或被酯化、或被醚化等在纤维素纤维中导入了其他官能团而得到的CNF。从提高CNF的分散性的观点考虑,CNF优选为导入了阴离子性基团的阴离子改性CNF。作为阴离子改性CNF所含的阴离子性基,可以列举醛基、羧基、硫酸基和磷酸基等,从能够得到更微细的CNF的观点考虑,优选为羧基、磷酸基。

[0018] 阴离子改性CNF可以利用将纤维素的羟基氧化并转变成阴离子性基团的方法、或使选自具有阴离子性基团的化合物、其酸酐或它们的衍生物中的至少1种与纤维素的羟基反应的方法等公知的方法而得到。例如可以列举如下的方法等:将2,2,6,6-四甲基-1-哌啶-N-氧基(TEMPO)作为催化剂,使次氯酸钠等氧化剂和溴化钠等溴化物反应,对纤维素的羟基进行氧化处理的方法(日本特开2011-140632号公报)。

[0019] 水溶性高分子是能够溶解于水的高分子,25℃时在100g水中的溶解度为0.5g以上。上述溶解度的测定方法如下所述。在100mL的玻璃烧杯(Φ5mm)中,将规定量的对象物添加混合于25℃的50mL离子交换水中,放入长度20mm、宽度7mm的搅拌片,利用As-1株式会社制造的磁力搅拌器HPS-100以600rpm进行搅拌。接着,确认所添加的对象物是否在24小时以内全部溶解在水中。对于对象物的总重量(向上述烧杯的投入量)不同的多个样品进行这样的一系列作业,在该对象物全部溶解的多个样品中,将其溶解量最大的样品中的对象物的总重量的2倍的值作为上述溶解度。上述溶解度优选为1g以上,进一步优选为5g以上,更进一步优选为10g以上。

[0020] 从提高吸水性组合物的液体保持性的观点考虑,水溶性高分子的1质量%水溶液在25℃时的粘度优选为5000mPa·s以上,更优选为6000mPa·s以上,进一步优选为7500mPa·s以上,并且优选为30000mPa·s以下,更优选为20000mPa·s以下,进一步优选为15000mPa·s以下,还优选为5000mPa·s以上30000mPa·s以下,更优选为6000mPa·s以上20000mPa·s以下,进一步优选为7500mPa·s以上15000mPa·s以下。水溶性高分子的1质量%水溶液在25℃时的粘度使用B型粘度计(东机产业株式会社制造,TVB-10),在转子No.4、转速30rpm、60秒的测定条件下进行测定。

[0021] 作为水溶性高分子,例如可以列举纤维素衍生物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、糊精、聚环氧乙烷、水溶性尼龙、天然多糖类等。作为天然多糖类,可以列举藻酸钠、黄蓍胶、瓜尔胶、黄原胶、阿拉伯胶、角叉菜胶、半乳甘露聚糖、明胶、酪蛋白、白蛋白、普鲁兰多糖等。吸水性组合物可以单独使用选自这些成分中的1种,或者将2种以上组合使用。

[0022] 从提高后述的CNF对水的分散性的观点考虑,水溶性高分子优选为纤维素衍生物或其盐。作为纤维素衍生物及其盐,是将纤维素部分改性而得到的,可以列举羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素和它们的盐等。作为上述盐,优选使用水溶性盐,例如可以列举选自钠盐、钾盐等碱金属盐、钙盐或镁盐等碱土金属盐等中的一种以上的金属盐。吸水性组合物可以单独使用选自这些成分中的1种,或者将2种以上组合使用。从有效地抑制CNF的凝聚的观点考虑,纤维素衍生物优选为选自羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、羧甲基纤维素盐和羧乙基纤维素盐中的至少1种以上。

[0023] 从提高吸水性组合物的液体保持性的观点考虑,纤维素衍生物的醚化度优选为1.0以下,更优选为0.9以下,进一步优选为0.8以下,并且优选为0.4以上,更优选为0.5以上,进一步优选为0.6以上,还优选为0.4以上1.0以下,更优选为0.4以上0.9以下,进一步优选为0.6以上0.8以下。从与上述相同的观点考虑,纤维素衍生物盐的醚化度也优选为上述的范围内。上述醚化度利用以下的测定方法进行测定。

[0024] (醚化度的测定方法)

[0025] 醚化度利用灰化测定法进行测定。准确称量试样(纤维素衍生物或其盐)约0.7g,用滤纸包裹后放入磁性坩埚中,以600℃使其充分灰化。将其冷却后,移至500mL烧杯中,添加水约250mL以及0.05摩尔/L硫酸35mL,煮沸30分钟后,冷却。向其中添加酚酞指示剂,利用0.1摩尔/L氢氧化钾返滴定过量的酸,利用下式算出醚化度。

[0026] 醚化度= $162 \times A / (10000 - 80 \times A)$

[0027] 式中的A是试样1g中的结合碱所消耗的0.05摩尔/L硫酸的mL数。

[0028] 通过过滤处理,能够从吸水性组合物中分离CNF和水溶性高分子。上述过滤处理如下所述。稀释包含CNF和水溶性高分子的吸水性组合物,使得相对于离子交换水,该吸水性组合物的浓度成为0.1质量%,制作稀释水溶液。对于稀释水溶液,使用孔径0.5μm的聚四氟乙烯制的过滤器,以离心加速度 $12000 \times g$ 进行10分钟离心过滤。进行离心过滤时,CNF留在过滤器中,水溶性高分子通过过滤器。由此,能够将CNF和水溶性高分子分离。

[0029] 用于吸水性组合物的水溶性高分子的粘度、纤维素衍生物的醚化度等各种特性可以利用从该吸水性组合物中分离得到的水溶性高分子和纤维素衍生物进行测定。

[0030] 本发明的吸水性组合物的比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上。另外,从制造上的观点考虑,比表面积优选为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面积能够通过使用氮气吸附装置(例如日本BEL株式会社制造的BelsorpII)得到吸附等温线而导出。

[0031] 本发明的发明人对CNF的液体保持性进行了精心研究,结果发现,与CNF一起含有水溶性高分子、优选纤维素衍生物并且具有上述的比表面积的吸水性组合物,其液体保持性优异。这样的吸水性组合物优选用作尿布等吸收性物品的吸收性材料。

[0032] 从进一步提高液体保持性的观点考虑,将吸水性组合物中的纤维素纳米纤维的含量设为C1,并将该吸水性组合物中的上述水溶性高分子的含量设为C2时,C1与C2的比率C1:C2优选为1:0.5~1:20,更优选为1:0.8~1:15,进一步优选为1:1~1:10。只要没有特别限定,在本说明书中,含量为质量基准。吸水性组合物所含的水溶性高分子有多种时,C2为多种水溶性高分子的合计含量。

[0033] 通过调整后述的混合溶液中的CNF和水溶性高分子的含量,能够使上述C1:C2的比率处于上述的范围。

[0034] 从进一步提高CNF对水的分散性的观点考虑,纤维素衍生物的质均分子量(M_w)优选为5000以上100万以下,更优选为1万以上80万以下,进一步优选为10万以上60万以下。质量平均分子量可以使用通常的凝胶渗透色谱(例如东曹株式会社制造的HLC-8020)进行测定。另外,考虑到所预测的质量平均分子量或离子性,适当选择使用测定时所使用的柱。

[0035] 从提高吸水速度并且提高液体保持性的观点考虑,CNF优选具有以下的特性。

[0036] CNF的平均纤维长度优选为500nm以上,更优选为5000nm以上,并且优选为1000nm以下,更优选为3000nm以下,还优选为500nm以上5000nm以下,更优选为1000nm以上3000nm以下。

[0037] CNF的平均纤维直径优选为3nm以上,更优选为5nm以上,并且优选为300nm以下,更优选为100nm以下,还优选为3nm以上300nm以下,更优选为5nm以上100nm以下。

[0038] 上述的平均纤维长度和平均纤维直径例如利用以下的方法进行测定。向吸水性组合物中添加水或乙醇,调制固体成分浓度0.0001质量%的分散液,将该分散液滴在云母(mica)上,干燥后作为观察试样。使用原子力显微镜(AFM,Nanoscope III Tapping mode AFM,Digital instrument公司制造,探针使用NANOSENSORS公司制造的Point Probe(NCH),观察该观察试样,选择该观察试样中所含的5根以上的任意的CNF,测定平均纤维长度和平均纤维直径。

[0039] 从提高液体保持性的观点考虑,CNF的平均长径比、即纤维长度/纤维直径的值优选为50以上2500以下,更优选为75以上2000以下,进一步优选为100以上1500以下。

[0040] 吸水性组合物也可以含有除上述的CNF和水溶性高分子以外的其他成分,例如可以含有填料、颜料、染料、香料、防腐剂、抗氧化剂、消臭剂、抗菌剂等。含有其他成分时,吸水性组合物中的其他成分的含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。含有多种其他成分时,它们的合计含量优选为上述的范围内。

[0041] 吸水性组合物是通过干燥而形成的固体物。例如,吸水性组合物以颗粒状、粉末状、薄片状、纤维状或多孔状的干燥固体物的形式使用。吸水性组合物利用造粒、粉碎等加工方法来控制比表面积。从增大比表面积的观点考虑,吸水性组合物优选为颗粒状、薄片状或多孔状的干燥固体物。作为吸收性材料,从容易操作的观点考虑,吸水性组合物所含的水分量优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0042] 吸水性组合物为薄片状的干燥固体物时,该吸水性组合物的厚度优选为0.1μm以上100μm以下,更优选为1μm以上50μm以下,进一步优选为3μm以上10μm以下。这样的厚度是任意选择的10个以上的干燥固体物的平均厚度。

[0043] 吸水性组合物为粉末状的干燥固体物时,从提高水的吸收量的观点考虑,吸水性组合物的颗粒的平均粒径优选为100μm以上500μm以下,更优选为200μm以上400μm以下。上述粒径是指粉体形态的最大长度,例如通过利用筛的分级、动态光散射法、激光衍射法等进行测定。

[0044] 吸水性组合物优选能够吸收并保持优选自重的10倍以上、更优选自重的15倍以上、更优选自重的20倍以上、进一步优选自重的30倍以上的人工尿。能够吸收并保持该人工尿的量的上限值没有特别限制,可以将自重的150倍作为上限的目标。能够吸收并保持人工

尿的量例如作为后述的实施例的(凝胶化的评价)中的最大液体保持量而求出。人工尿的组成如后所述。

[0045] 如上所述,本发明的吸水性组合物优选用作尿布等吸收性物品的吸收性材料。吸收性物品主要用于吸收保持尿、经血等从身体排泄的体液。吸收性物品例如包含一次性尿布、生理用卫生巾、失禁垫、卫生护垫等,但并不限于这些,广泛包含用于吸收从人体排出的液体的物品。吸收性物品典型地具备正面片、背面片和介于两片间配置的液体保持性的吸收体。吸收体是吸收性物品的主要吸液部位,包含吸收性材料。吸收性物品还可以具备与其具体的用途相对应的各种构件。这样的构件对于本领域技术人员是公知的。

[0046] 接着,基于其优选的实施方式对本发明的吸水性组合物的制造方法进行说明。在本制造方法中,在包含水等分散介质的液体中混合上述的CNF和水溶性高分子,干燥所得到的混合溶液,制造吸水性组合物。以下,在本制造方法中,也将在液体中混合CNF和水溶性高分子而得到混合溶液的工序称为“混合工序”,将干燥该混合用液的工序称为“干燥工序”。

[0047] 在本制造方法中,作为吸水性组合物的原料的CNF和水溶性高分子可以购入市售的制品而使用。作为CNF的市售品,例如可以列举第一工业制药株式会社制造的“Rheocrysta”、Sugino Machine公司制造的“BiNFi-S”、Daicel FineChem公司制造的“CELISH”等。CNF通常以分散在水中的状态市售。

[0048] 作为水溶性高分子的纤维素衍生物的市售品,例如可以列举第一工业制药株式会社制造的“CELLOGEN”和“BSH-12”、三晶公司制造的“CEKOL”、Daicel FineChem公司制造的“CMC Daicel”等。

[0049] 在本制造方法中,使用上述的CNF和水溶性高分子。CNF使用分散在水等分散介质中的状态的物品、即CNF分散液。在混合工序中,将CNF分散液和纤维素衍生物混合,得到混合溶液。此时,也可以添加水或醇系分散介质,调制混合溶液。作为醇系分散介质,可以列举乙醇、2-丙醇、甲醇、丁醇等一元醇、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮和环己酮等酮系溶剂、乙酸乙酯和乙酸丁酯等酯系溶剂等。

[0050] 从容易进行CNF和水溶性高分子的混合的观点考虑,混合溶液中的CNF的含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,并且优选为1质量%以下,更优选为0.8质量%以下,还优选为0.1质量%以上1质量%以下,更优选为0.2质量%以上0.8质量%以下。从与上述相同的观点考虑,混合溶液中的水溶性高分子的含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,并且优选为1质量%以下,更优选为0.8质量%以下,还优选为0.1质量%以上1质量%以下,更优选为0.2质量%以上0.8质量%以下。

[0051] 关于混合溶液中的CNF的含量和水溶性高分子的含量,吸水性组合物中的这些各含量的比率(C1:C2)优选为上述的范围内。

[0052] 从使CNF和纤维素衍生物均匀分散在混合溶液中的观点考虑,混合溶液的分散介质优选以水为主体。具体而言,混合溶液中的水的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,并且优选小于100质量%,还优选为80质量%以上且小于100质量%,更优选为90质量%以上且小于100质量%。

[0053] 在混合工序中,使CNF和水溶性高分子溶解在分散介质中,得到混合溶液。在本工序中,使CNF和水溶性高分子溶解、即分散在分散介质中的方法没有特别限制,可以利用公知的分散方法。作为公知的分散方法,可以列举剪切处理、超声波处理、高压喷射处理、振荡

处理等分散处理。在混合工序中,可以将选自这些处理中的1种或2种以上组合进行。剪切处理可以使用搅拌机等剪切处理装置。超声波处理可以使用超声波均质机等超声波处理装置等。高压喷射处理可以使用压力式均质机等高压喷射处理装置。振荡处理可以使用涂料振动器(paint shaker)等振荡处理装置。关于混合工序,可以在常温(25℃)下进行CNF和纤维素衍生物的分散处理,也可以将混合槽加温(40℃左右)后进行。

[0054] 在混合工序中,使CNF和水溶性高分子分散在分散介质中的顺序没有特别限制。即,可以向分散有CNF的分散液中添加水溶性高分子并混合,也可以向分散有水溶性高分子的分散液中添加CNF并混合。还可以向加入了分散介质的混合槽中同时添加CNF和水溶性高分子。

[0055] 干燥工序将混合溶液干燥,得到吸水性组合物。干燥工序所使用的干燥方法只要是能够维持吸水性组合物的品质的方法,就没有特别限制,例如可以列举热风、加热器、真空冷冻干燥、冷冻干燥、喷雾干燥等方法,可以将选自这些中的1种或2种以上组合使用。吸水性组合物可以根据干燥工序所使用的干燥方法以片状、粉末状等各种形态的干燥固体物的形式得到。干燥固体物为薄片状时,从提高作为吸收性材料的操作性的观点考虑,优选将该干燥固体物裁成1mm~3mm见方。

[0056] 从容易制造吸水性组合物的观点考虑,优选在干燥工序中对混合溶液进行冷冻干燥。另外,从与上述相同的观点考虑,冷冻干燥优选在以下的条件下进行。冷冻温度优选为-20℃以下,更优选为-50℃以下。冷冻温度的下限没有特别限制,从制造上的观点考虑,优选为-100℃以上。冷冻干燥的压力配合冷冻温度选择即可。

[0057] 本制造方法优选包括将干燥工序中所得到的吸水性组合物粉碎的粉碎工序。粉碎工序在使比表面积处于上述的范围内的方面是有效的,在利用冷冻干燥以外的方法制造吸水性组合物时特别有效。在粉碎工序中,利用干式粉碎将吸水性组合物粉碎。作为干式粉碎所使用的粉碎装置,例如可以列举辊磨机、转动球磨机、振动球磨机、振动棒磨机、振动管磨机、行星式球磨机或离心流动式磨机等容器驱动介质磨机、塔式粉碎机、搅拌槽式磨机、流通槽式磨机或环隙式磨机等介质搅拌式磨机、高速离心辊磨机、Angmill等压密剪切磨、研钵、石磨、Masscolloider、轮碾机、轮碾式混料机、刀式磨机、针磨机、切碎机或锤碎机等。

[0058] 根据需要,可以将经由粉碎工序得到的吸水性组合物筛分成所希望的粒度。

[0059] 另外,吸水性组合物含有上述的其他成分时,可以在混合工序的混合溶液中含有该其他成分,也可以向干燥工序中所得到的吸水性组合物中添加该其他成分。

[0060] 以上,对本发明进行了说明,但本发明并不受上述的实施方式限制,可以在不脱离本发明的要旨的范围内进行适当变更。

[0061] 关于上述的实施方式,本发明进一步公开以下的吸水性组合物及其制造方法。

[0062] <1>

[0063] 一种吸水性组合物,其含有纤维素纳米纤维和水溶性高分子,比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0064] <2>

[0065] 如上述<1>所述的吸水性组合物,其中,上述比表面积为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,优选为 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,并且为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0066] <3>

[0067] 如上述<1>或<2>所述的吸水性组合物,其中,上述比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0068] <4>

[0069] 如上述<1>所述的吸水性组合物,其中,上述比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0070] <5>

[0071] 如上述<1>~<4>中任一项所述的吸水性组合物,其中,上述水溶性高分子的1质量%水溶液在 25°C 时的粘度为 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,优选为 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $30000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $6000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选为 $7500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $15000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0072] <6>

[0073] 如上述<1>~<5>中任一项所述的吸水性组合物,其中,上述水溶性高分子为纤维素衍生物或其盐。

[0074] <7>

[0075] 如上述<6>所述的吸水性组合物,其中,上述纤维素衍生物或其盐为选自羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素和它们的盐中的1种以上。

[0076] <8>

[0077] 如上述<6>或<7>所述的吸水性组合物,其中,上述纤维素衍生物的醚化度为1.0以下,优选为0.4以上1.0以下,更优选为0.4以上0.9以下,进一步优选为0.6以上0.8以下。

[0078] <9>

[0079] 如上述<1>~<8>中任一项所述的吸水性组合物,其中,将上述吸水性组合物中的上述纤维素纳米纤维的含量设为C1,并将该吸水性组合物中的上述水溶性高分子的含量设为C2时,C1与C2的比率C1:C2为1:0.5~1:20,优选为1:0.8~1:15,更优选为1:1~1:10。

[0080] <10>

[0081] 一种吸水性组合物的制造方法,其用于制造上述<1>~<9>中任一项所述的吸水性组合物,其中,在液体中混合上述纤维素纳米纤维和上述水溶性高分子后,将所得到的混合溶液冷冻干燥。

[0082] 以下,利用实施例对本发明更详细地进行说明。但本发明的范围并不受这些实施例的限制。

[0083] (实施例1)

[0084] 作为CNF,准备导入了羧基的CNF的水分散液(CNF 2.5质量%、商品名“Rheocrysta”,第一工业制药株式会社制造),作为水溶性高分子,准备羧甲基纤维素钠(商品名“CELLOGEN MP-60”,第一工业制药株式会社制造)。以下,也将羧甲基纤维素钠称为CMC-Na。在CNF的水分散液中将CMC-Na和离子交换水混合,调制CNF与CMC-Na的混合溶液。该

混合溶液中的CNF的含量和纤维素衍生物的含量分别为0.01质量%。接着，在280mm×200mm、深度20mm的金属板上铺设Teflon(注册商标)片(TOMB09001,Nichias株式会社制造)，从其上浇注约50mL的混合溶液，将其在设定为105℃的电干燥炉中干燥约5小时，之后，在常温环境下放置约30分钟，在上述板上形成平均厚度4.9μm的膜状的干燥物。利用剪刀将所得到的膜状的干燥物细小地裁成1.0mm见方左右，得到薄片物。接着，使薄片物通过网目4μm的筛，将通过了该筛的干燥物作为实施例1的吸水性组合物。

[0085] (实施例2)

[0086] 将混合溶液中的CNF的含量和纤维素衍生物的含量分别设为0.4质量%，除此以外，利用与实施例1相同的方法调整混合溶液。接着，将该混合溶液加入金属制模具(株式会社三商，不锈钢制的筒形桶、直径×深度=72mm×53mm)中，在-80℃的冷冻库中进行1小时冷冻。之后，利用冷冻干燥机用大概48小时实施冷冻干燥，直至干燥结束。冷冻库使用Kanou Reiki Co.,Ltd.,制造的超低温冷冻库LAB-11，冷冻干燥机使用东京理化器械株式会社制造的冷冻干燥机FDU-1200。将该冷冻干燥后所得到的干燥物作为实施例2的吸水性组合物。

[0087] (实施例3和4)

[0088] 在实施例3中，作为水溶性高分子，使用羧甲基纤维素钠(商品名“BSH-12”，第一工业制药株式会社制造)，如表1所示地使纤维素衍生物的1质量%水溶液在25℃时的粘度不同，除此以外，利用与实施例1相同的方法得到吸水性组合物。在得到吸水性组合物的过程中所制作的膜状的干燥物的平均厚度为6.1μm。

[0089] 在实施例4中，使用实施例3的纤维素衍生物，以外，利用与实施例2相同的方法，得到吸水性组合物。

[0090] (比较例1和2)

[0091] 在比较例1中，将利用电炉干燥前的混合溶液中的CNF的含量和纤维素衍生物的含量分别设为0.6质量%，除此以外，利用与实施例1相同的方法得到吸水性组合物。作为其结果，在比较例1中，利用电干燥炉干燥得到的膜状的干燥物的平均厚度为15.2μm，与实施例1的样品相比，厚度变厚了。这样的干燥物如表1所示，是比表面积比实施例1小的吸水性组合物。

[0092] 在比较例2中，使用实施例3的纤维素衍生物，以外，利用与比较例1相同的方法，得到吸水性组合物。在得到吸水性组合物的过程中所制作的膜状的干燥物的平均厚度为17.8μm。

[0093] (参考例)

[0094] 作为吸水性组合物，使用聚丙烯酸钠盐聚合物。这样的聚合物已作为花王株式会社2018年制造的Merries尿不湿的吸水性聚合物使用。

[0095] 对于各实施例、各比较例和参考例的吸水性组合物，利用上述的测定方法测定其比表面积、纤维素衍生物的1质量%水溶液在25℃时的粘度和该纤维素衍生物的醚化度。将这些测定结果示于下述的表1。另外，基于混合溶液中的含量，将CNF的含量C1与纤维素衍生物的含量C2的比率(C1:C2)示于下述的表1。

[0096] (凝胶化的评价)

[0097] 向20mL用的管形瓶(商品名“螺旋管瓶”，MARUEMU株式会社制造)内加入0.03g的吸水性组合物，然后添加规定量的人工尿。人工尿的组成为尿素1.940质量%、氯化钠0.795质

量%、硫酸镁0.111质量%、氯化钙0.062质量%、硫酸钾0.198质量%、红色2号(染料)0.005质量%、水(96.882质量%)和聚氧亚乙基十二烷基醚(0.007质量%),将表面张力调整为53±1dyne/cm(23℃)。接着,在使盖为铅直方向之上并使底面为铅直方向之下的状态下,用手将20mL用的管形瓶振荡5秒,使管形瓶的内容物充分混合,通过目测确认该内容物是否凝胶化后,再用手连续振荡,每隔10秒通过目测确认管形瓶的内容物是否凝胶化。在该目测确认中,以管形瓶的盖为铅直方向之下并且底面为铅直方向之上的方式,上下颠倒地静置管形瓶,将该管形瓶的内容物的一部分在30秒内没有从底面向盖侧落下的情况判断为“已凝胶化”。对于确认了凝胶化的样品,用注入液体至凝胶化的时间减去用于确认管形瓶的内容物未落下所需的30秒,计测所得到的时间作为“凝胶化时间”。振荡开始后经过60分钟也没有凝胶化的情况判断为未凝胶化。使人工尿的量相对于吸水性组合物的自重成为17倍量、33倍量、50倍量、66倍量、80倍量(2.4g),依次进行该评价和计测。另外,添加人工尿,振荡开始后经过60分钟也没有凝胶化时,测定吸水性组合物的最大液体保持量。具体而言,在上下颠倒地静置管形瓶的状态下,测定所落下的该管形瓶的内容物、即漏液的液量,用振荡前加入管形瓶内的人工尿的量减去该漏液的液量,将其作为吸水性组合物的最大液体保持量。最大液体保持量由相对于吸水性组合物的自重的比率(倍量)表示。将各样品有无凝胶化、凝胶化时间和最大液体保持量示于下述的表1。

[0098] [表1]

[0099]

	纤维素衍生物的粘度 [mPa·s]	实施例		实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	参考例
		1	2					
吸水性组合物	CNF的含量C1与纤维素衍生物的含量C2的比率[C1:C2]		8000		6500	8500	6500	-
	纤维素衍生物的醚化度			0.7		0.7		-
	吸水性组合物的比表面积 [m ² /g]	1.53	19.88	2.34	14.81	0.45	0.72	0.62
	有无凝胶化	有	有	有	有	有	有	有
	凝胶化时间[秒]	20	10	10	10	20	30	40
	有无凝胶化	有	有	有	有	无	无	有
	凝胶化时间[秒]	780	20	2200	20	-	-	160
	有无凝胶化	无	有	无	有	-	-	无
	凝胶化时间[秒]	-	20	-	470	-	-	-
	有无凝胶化	-	有	-	无	-	-	-
自重的50倍量	凝胶化时间[秒]	-	1800	-	-	-	-	-
	有无凝胶化	-	无	-	-	-	-	-
	凝胶化时间[秒]	-	-	-	-	-	-	-
自重的66倍量	最大液体保持量[倍量]	41	66	36	50	27	26	47

[0100] 由表1所示的结果可知,实施例1~4的吸水性组合物能够使自重的33倍量以上的人工尿凝胶化。即,实施例1~4的吸水性组合物能够吸收且保持自重的33倍量以上的水。考虑这是因吸水性组合物中的CNF对水的分散性和接触效率高而产生的。因此,根据表1所示的结果,显示了实施例1~4的吸水性组合物作为尿布等吸收性物品所使用的吸收性材料,能够具有充分的吸收性能。另外,根据实施例1~4的结果,显示了吸水性组合物的比表面积越高,提高吸水性组合物的液体保持性越有效。另外,吸水性组合物的比表面积为14m²/g以上时,结果显示了比参考例的吸水性聚合物高的液体保持性。

[0101] 另外,对于实施例2的吸水性组合物,添加自重的80倍的水进行有无凝胶化的试验后,管形瓶的内容物、即吸水性组合物与水的混合物成为溶胶状,上下颠倒地静置该管形瓶时,其内容物全部落下。关于实施例4的吸水性组合物,在添加自重的50倍的水的试验中看到了相同的现象。在这些样品中,没有观察到来自吸水性组合物与水的混合物的脱水,无法测定上述的漏液。关于表1中的实施例2和4的最大液体保持量,记载了利用有无凝胶化的试验确认了凝胶化的水的量(自重的66倍量、自重的50倍量)。

[0102] 产业上的可利用性

[0103] 本发明的吸水性组合物具有优异的液体保持性。

[0104] 利用本发明的吸水性组合物的制造方法,能够制造具有优异的液体保持性的吸水性组合物。