



(10) 申请公布号 CN 116390983 A

(43) 申请公布日 2023.07.04

(21) 申请号 202180074888.1

(22) 申请日 2021.11.11

(30) 优先权数据

2020-189128 2020.11.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/041521 2021.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/102703 JA 2022.05.19

(71) 申请人 东亚合成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 松木诗路士 筑城利彦 神谷大介

冈崎荣一 茅野英成

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08L 1/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

含纳米纤维素的组合物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供:含纳米纤维素的组合物的有效的制造方法。前述目的为含有纳米纤维素的组合物的制造方法,可以通过包括如下工序的制造方法等而实现,通过将包含氧化纤维素和构成前述组合物的前述纳米纤维素以外的成分的混合物搅拌,从而将前述氧化纤维素解纤为前述纳米纤维素,前述氧化纤维素包含利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。

1. 一种制造方法,其为含有纳米纤维素的组合物的制造方法,所述制造方法包括如下工序:

通过将包含氧化纤维素和构成所述组合物的所述纳米纤维素以外的成分的混合物搅拌,从而将所述氧化纤维素解纤为所述纳米纤维素,

所述氧化纤维素包含利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述混合物还包含分散介质。

3. 一种制造方法,其为含有纳米纤维素的组合物的制造方法,所述制造方法包括如下工序:

通过将氧化纤维素搅拌,从而将所述氧化纤维素解纤为所述纳米纤维素,连续地添加构成所述组合物的所述纳米纤维素以外的成分,

所述氧化纤维素包含利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。

4. 根据权利要求3所述的制造方法,其中,所述氧化纤维素的搅拌和所述成分的添加以一锅进行。

5. 根据权利要求3或4所述的制造方法,其中,所述氧化纤维素分散于分散介质中。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,所述氧化纤维素实质上不包含N-氧基化合物。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,所述氧化纤维素的聚合度为600以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其中,对所述氧化纤维素的浓度0.1质量%水分散液在自转公转搅拌机中、在公转速度2000rpm、且自转速度800rpm、10分钟的条件下进行解纤处理而得到的纳米纤维素水分散液的透光率为60%以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述搅拌由液中分散机进行。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述成分包含无机颗粒。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的制造方法,其中,所述成分包含树脂或橡胶、或它们的原料单体。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,将构成所述组合物的成分的总质量作为基准,所述组合物中所含的所述氧化纤维素和所述纳米纤维素的总量为0.1~90质量%,其中,构成所述组合物的成分不包括溶剂和分散介质。

含纳米纤维素的组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含纳米纤维素的组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 提出了如下各种技术：将各种纤维素系原料用氧化剂氧化、并将得到的氧化纤维素微细化，从而制造纤维素纳米纤维（以下，也称为CNF）等纳米纤维素材料（例如参照专利文献1和2）。

[0003] 专利文献1中公开了如下方案：使用次氯酸或其盐作为氧化剂，在反应体系内的有效氯浓度为14~43质量%的高浓度条件下将纤维素系原料氧化而得到氧化纤维素后，对氧化纤维素进行微细化处理而得到CNF。另外，专利文献2中公开了如下方案：使用次氯酸或其盐作为氧化剂，使反应体系内的有效氯浓度为6~14质量%，边将pH调节为5.0~14.0边将纤维素系原料氧化而得到氧化纤维素后，对氧化纤维素进行微细化处理而得到CNF。这些技术中，不使用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶-N-氧自由基（TEMPO）等N-氧基化合物作为催化剂而进行氧化处理，因此，N-氧基化合物不残留在纤维素纤维中，由此，可以实现对环境等造成的影响的减少、且制造纳米纤维素材料。

[0004] 专利文献3中记载了包括如下工序的制造方法：将纤维素聚合度为100~500的纸浆在解纤树脂中解纤，得到含有纤维素纳米纤维和前述解纤树脂的树脂组合物。另外，专利文献4中记载了如下方法：将乙酰化纤维素纤维和母料用树脂混合，在双螺杆混炼机中、在加热温度下混炼，制造包含源自乙酰化纤维素纤维的乙酰化纤维素纳米纤维和母料用树脂的母料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：国际公开第2018/230354号

[0008] 专利文献2：国际公开第2020/027307号

[0009] 专利文献3：国际公开第2015/068818号

[0010] 专利文献4：日本特开2020-128513号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 专利文献1和2中，作为对氧化纤维素进行微细化处理制造纳米纤维素材料的具体例，公开了经过基于使用了超声波均化器的机械处理的机械解纤处理而得到纳米纤维素材料（也简称为纳米纤维素）的例子。如此得到的纳米纤维素根据各种用途而配混于其他材料并复合化。然而，如上述得到的纳米纤维素由于包含机械解纤处理而导致生产成本的上升、和生产效率的降低。因此，在制造配混于其他材料中的配混物时，也具有成本上升、生产率等效率性的课题。

[0013] 专利文献3和4中记载了如下方法：将纸浆或者乙酰化纤维素纤维在树脂中解纤形

成纤维素纳米纤维。然而,该方法中使用的纤维素纤维是纸浆本身、经修饰的纤维素纤维,解纤需要能量负荷,无法有效地得到包含纳米纤维素的树脂组合物。

[0014] 本发明是鉴于上述情况而作出的,其主要目的在于,提供:有效地得到含纳米纤维素的组合物的方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:通过使用规定的氧化纤维素,从而以省略使该氧化纤维素微细化的机械解纤处理的工序的方式有效地得到含纳米纤维素的组合物,至此完成了本发明。

[0017] 根据本发明,提供以下的方案。

[0018] [1]

[0019] 一种制造方法,其为含有纳米纤维素的组合物的制造方法,所述制造方法包括如下工序:

[0020] 通过将包含氧化纤维素和构成前述组合物的前述纳米纤维素以外的成分的混合物搅拌,从而将前述氧化纤维素解纤为前述纳米纤维素,

[0021] 前述氧化纤维素包含利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。

[0022] [2]

[0023] 根据[1]所述的制造方法,其中,前述混合物还包含分散介质。

[0024] [3]

[0025] 一种制造方法,其为含有纳米纤维素的组合物的制造方法,所述制造方法包括如下工序:

[0026] 通过将氧化纤维素搅拌,从而将前述氧化纤维素解纤为前述纳米纤维素,连续地添加构成前述组合物的前述纳米纤维素以外的成分,

[0027] 前述氧化纤维素包含利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。

[0028] [4]

[0029] 根据[3]所述的制造方法,其中,前述氧化纤维素的搅拌和前述成分的添加以一锅进行。

[0030] [5]

[0031] 根据[3]或[4]所述的制造方法,其中,前述氧化纤维素分散于分散介质中。

[0032] [6]

[0033] 根据[1]~[5]中任一项所述的制造方法,其中,前述氧化纤维素实质上不包含N-氧基化合物。

[0034] [7]

[0035] 根据[1]~[6]中任一项所述的制造方法,其中,前述氧化纤维素的聚合度为600以下。

[0036] [8]

[0037] 根据[1]~[7]中任一项所述的制造方法,其中,对前述氧化纤维素的浓度0.1质量%水分散液在自转公转搅拌机中、在公转速度2000rpm、且自转速度800rpm、10分钟的条件下进行解纤处理而得到的纳米纤维素水分散液的透光率为60%以上。

[0038] [9]

- [0039] 根据[1]～[8]中任一项所述的制造方法,其中,前述搅拌由液中分散机进行。
- [0040] [10]
- [0041] 根据[1]～[9]中任一项所述的制造方法,其中,前述成分包含无机颗粒。
- [0042] [11]
- [0043] 根据[1]～[10]中任一项所述的制造方法,其中,前述成分包含树脂或橡胶、或它们的原料单体。
- [0044] [12]
- [0045] 根据[1]～[11]中任一项所述的制造方法,其中,将构成前述组合物的成分(其中,排除溶剂和分散介质)的总质量作为基准,前述组合物中所含的前述氧化纤维素和前述纳米纤维素的总量为0.1～90质量%。
- [0046] 发明的效果
- [0047] 根据本发明的制造方法,可以有效地得到包含纳米纤维素和配混物的含纳米纤维素的组合物。
- [0048] 本发明的制造方法为包含纳米纤维素和至少1种配混物的含纳米纤维素的组合物的制造方法。

具体实施方式

- [0049] 本发明的制造方法的一方式包括如下工序:
- [0050] 通过将包含氧化纤维素和构成组合物的纳米纤维素以外的成分(也称为“配混物”)的混合物搅拌,从而将氧化纤维素解纤为纳米纤维素。需要说明的是,与氧化纤维素一起搅拌的成分可以为构成组合物的成分(排除纳米纤维素)的一部分,也可以为全部。将一部分成分与氧化纤维素一起搅拌的情况下,可以在搅拌后加入剩余的成分。
- [0051] 另外,本发明的制造方法的一方式包括如下工序:
- [0052] 准备氧化纤维素的工序;
- [0053] 得到前述氧化纤维素与至少1种配混物的混合物的工序;和,
- [0054] 将前述混合物搅拌得到含纳米纤维素的组合物的工序。
- [0055] 本说明书中,将氧化纤维素在其他成分的存在下解纤的上述方式也称为制造方法I。制造方法I中的组合物优选并非仅由纳米纤维素和分散介质构成。
- [0056] 本发明的制造方法的一方式包括如下工序:
- [0057] 通过将氧化纤维素搅拌,从将氧化纤维素解纤为纳米纤维素,连续地混合构成组合物的纳米纤维素以外的成分。
- [0058] 另外,本发明的制造方法的一方式包括如下工序:
- [0059] 准备氧化纤维素的工序;
- [0060] 将前述氧化纤维素搅拌,连续地添加至少1种配混物,得到含纳米纤维素的组合物的工序。
- [0061] 本说明书中,将氧化纤维素解纤连续地与其他成分混合的上述方式也称为制造方法II。
- [0062] 本发明中的氧化纤维素包含利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。
- [0063] 以往的方法中,为了得到纳米纤维素,即使进行化学处理、生物处理等作为机械解

纤处理的预处理,最后也进行机械解纤处理。

[0064] 本发明人等发现:使用次氯酸或其盐将纤维素系原料氧化从而得到的氧化纤维素的解纤性优异。另外,本发明人等发现:即使不使用为了得到现有的纳米纤维素而使用的机械解纤处理装置,上述氧化纤维素也可通过轻微的搅拌诱导为纳米纤维素。迄今为止,将纳米纤维素与其他材料混合、复合化的情况下使用的是纳米纤维素,但根据本发明的制造方法,使其他材料分散、乳化时加入氧化纤维素,进行轻微的搅拌,从而上述氧化纤维素也成为纳米纤维素,作为结果,可以将其他材料与纳米纤维素混合、复合化。如以上所述,本发明的制造方法中,可以省略进行机械解纤的工序地得到含纳米纤维素的组合物,效率性优异。

[0065] 本发明的制造方法中,可以通过搅拌将氧化纤维素的至少一部分解纤并微细化。其结果,得到包含纳米纤维素和至少1种配混物的含纳米纤维素的组合物。本发明中的搅拌只要可以使氧化纤维素的至少一部分微细化就没有特别限制,只要为通常的搅拌即可。另外,本发明中的搅拌只要为使构成含纳米纤维素的组合物的成分分散的操作就没有特别限制。另外,氧化纤维素只要可以微细化至得到纳米纤维素的功能的程度即可,一部分的氧化纤维素可以残留而不经微细化。因此,通过本发明的制造方法得到的含纳米纤维素的组合物中可以包含一部分的氧化纤维素。

[0066] 本发明的制造方法I中,得到氧化纤维素与配混物的混合物时,添加它们的顺序、方法没有特别限制。

[0067] 本发明的制造方法II中,将氧化纤维素搅拌,连续地添加至少1种配混物。更详细地,本发明的制造方法II的一方式为如下制造方法:将氧化纤维素搅拌使至少一部分微细化,之后,连续地添加至少1种配混物。此处,“连续地”是指:以一连串地进行基于搅拌的至少一部分氧化纤维素的微细化与配混物的添加。作为以一连串地进行搅拌与配混物的添加的具体方式,例如可以举出:以一锅操作将氧化纤维素搅拌使其微细化的步骤和添加至少1种配混物的步骤的方式;边进行氧化纤维素的搅拌边同时添加至少1种配混物的方式;等,但不限于这些。如此,氧化纤维素的使用者可以使氧化纤维素本身微细化而得到纳米纤维素后使用其。

[0068] 本发明中的搅拌如上述只要为使构成含纳米纤维素的组合物的成分分散的操作就没有特别限制,例如可以利用任意强度的速度场和速度变动;对夹杂物、障碍物的碰撞;超声波;压力负荷;等。进行这种分散的操作中可以适合使用液中分散机。因此,本发明的制造方法的一方式为搅拌由液中分散机进行的制造方法。

[0069] 作为液中分散机,没有特别限定,例如可以举出使用均质混合器、磁力搅拌器、搅拌棒、带搅拌叶片的搅拌机、分散器型混合机、均化器、外部循环搅拌、自转公转搅拌机、振动型搅拌机、超声波分散机等的方法。另外,作为液中分散机,除上述装置之外,还可以举出旋转剪切型搅拌机、胶体磨、辊磨机、压力式均化器、容器驱动型磨、介质搅拌磨等。进而,作为液中分散机,可以使用捏合机。

[0070] 旋转剪切型搅拌机是指:使搅拌对象物通过旋转叶片与外筒的间隙从而进行分散的装置,根据间隙中的剪切流和前后的强度的速度变动而分散。上述旋转叶片的叶片前端的圆周速度没有特别限制,通常只要为100m/s以下即可。从成本、生产效率的观点出发,上述圆周速度优选50m/s以下、更优选30m/s以下、进一步优选15m/s以下。圆周速度的下限值没有特别限制,通常只要超过0m/s即可。

[0071] 胶体磨是由旋转盘与固定盘之间的间隙中的剪切流进行分散的装置。辊磨机是由利用多个旋转的辊间的间隙的剪切力和压缩力进行分散的装置。

[0072] 压力式均化器作为高压下从孔排出浆料等的分散机使用,也被称为压力喷射式分散器。作为上述压力式均化器,优选高压均化器。高压均化器是指:具有在例如10MPa以上、优选100MPa以上的压力下可以排出浆料的能力的均化器。高压均化器的压力的上限值没有特别限制,可以为400MPa以下。另外,从成本、生产效率的观点出发,高压均化器的压力的上限值优选200MPa以下、更优选100MPa以下、进一步优选50MPa以下、更进一步优选30MPa以下。作为高压均化器,例如可以举出微射流机、湿式喷射磨等对置碰撞型高压均化器。

[0073] 容器驱动型磨是由容器内中的球等介质的碰撞、摩擦进行分散的装置,具体有:旋转磨、振动磨、和行星磨等。

[0074] 介质搅拌磨是用球、珠等介质、由介质的冲击力和剪切力进行分散的装置,具体有:磨耗机和珠磨机(砂磨机)等。

[0075] 捏合机是进行使粉体等用液体弄湿的操作(也称为捏合或者混炼)的装置,具体而言,双臂型捏合机(为在2个半圆柱形的容器内由双轴的混合叶片进行分散的装置);班伯里密炼机(为在密闭体系、加压下进行分散的装置);螺杆挤出机、共捏合机、挤出机等挤出型捏合机;等。

[0076] 这些装置可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0077] 通过使用了这种装置的搅拌从而可以推进氧化纤维素的微细化,但也可以进行搅拌直至含纳米纤维素的组合物的构成成分被均匀化、乳化。由此,纳米纤维素均匀地分散于含纳米纤维素的组合物中,另外,也可以将含纳米纤维素的组合物作为乳化物得到。

[0078] 搅拌优选以将氧化纤维素与分散介质混合的状态进行。因此,包含制造方法I中的氧化纤维素与至少1种配混物的混合物优选还包含分散介质。另外,制造方法II中的氧化纤维素优选分散于分散介质中。

[0079] 作为该分散介质,没有特别限制,可以根据目的而适宜选择。作为分散介质的具体例,可以举出水、醇类、醚类、酮类、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、和二甲基亚砷等。作为溶剂,可以单独使用它们中的1种,也可以并用2种以上。

[0080] 上述分散介质中,作为醇类,可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、甲基溶纤剂、乙二醇和丙三醇等。作为醚类,可以举出乙二醇二甲醚、1,4-二氧杂环己烷和四氢呋喃等。作为酮类,可以举出丙酮和甲乙酮等。

[0081] 包含分散介质的情况下,搅拌时的氧化纤维素的浓度可以根据搅拌的装置、配混物的种类而适宜调整,相对于要搅拌的对象物(制法方法I中,是指包含氧化纤维素与至少1种配混物与分散介质的混合物,制造方法II中,是指包含氧化纤维素与分散介质的分散液)总量,通常为0.01质量%以上且30质量%以下的范围、优选超过1.0质量%且为30质量%以下、更优选1.5质量%以上且20质量%以下、进一步优选1.5质量%以上且15质量%以下。

[0082] 搅拌中使用均质混合器的情况下,其转速通常只要为100rpm~ 1000×10^3 rpm的范围即可。从更有效地进行微细化的观点出发,转速优选1000rpm~100000rpm的范围。搅拌的时间没有特别限制,从生产率的观点出发,优选1分钟~1小时的范围。搅拌中使用均质混合器的情况下,氧化纤维素的浓度相对于要搅拌的对象物总量优选0.1~30质量%的范围。通过使氧化纤维素的浓度为0.1~30质量%的范围,从而有微细化更容易进行,更有效地得到

含纳米纤维素的组合物的倾向。从同样的观点出发,氧化纤维素的浓度更优选超过1.0质量%且为30质量%以下、进一步优选1.5质量%以上且20质量%以下、更进一步优选1.5质量%以上且15质量%以下。

[0083] 自转公转搅拌机是通过使投入材料的容器进行自转和公转从而将容器内的材料混合的装置。根据自转公转搅拌机,可以进行搅拌而不利用搅拌叶片。可以适宜设定基于自转公转搅拌机的搅拌时的公转速度和自转速度,例如可以将公转速度设为400~3000rpm、自转速度设为200~1500rpm。基于自转公转搅拌机进行的情况下,从实现温和的搅拌、且担保品质的均匀性的观点出发,优选通过在公转速度1200~2500rpm、自转速度600~1000rpm下进行3~15分钟搅拌的条件进行。公转速度更优选1500~2300rpm,自转速度更优选700~950rpm。利用自转公转搅拌机进行搅拌的情况下,氧化纤维素的浓度例如为0.01~1.0质量%、优选0.1~0.5质量%。

[0084] 作为振动型搅拌机,例如可以举出涡流混合机(触摸混合机)。涡流混合机中,通过将容器内的液体材料形成涡流从而进行搅拌。根据涡流混合机等振动型搅拌机,可以进行搅拌而不使用搅拌叶片,因此,可以实现更温和的搅拌。另外,根据涡流混合机等振动型搅拌机,可以通过简易的设备实现温和的搅拌,因此,在生产设备和生产成本的观点上是优异的。涡流混合机的转速例如为600~3000rpm,优选通过进行3~15分钟搅拌的条件而进行。利用涡流混合机进行搅拌的情况下,作为材料的氧化纤维素水分散体的浓度例如为0.01~1.0质量%、优选0.1~0.5质量%。

[0085] <氧化纤维素>

[0086] 本发明中的准备氧化纤维素的工序没有特别限制,氧化纤维素可以获得市售品等现有制品而使用,也可以用次氯酸或其盐从纤维素系原料进行氧化而制备。作为氧化纤维素的形态,例如可以为固体(干燥)形态、浆料形态等。没有特别限定,优选为浆料的形态。即,氧化纤维素优选以浆料的形式准备。此处所谓浆料是指:包含氧化纤维素的悬浮液。上述浆料可以包含在制备氧化纤维素时使用的溶剂。另外,也可以适宜添加上述分散介质形成浆料的形态。通过使氧化纤维素为浆料,从而容易操作,而且有微细化容易进行的倾向。

[0087] 本发明中的氧化纤维素为浆料的情况下,将浆料的总量设为100质量%时,氧化纤维素的量通常为0.1质量%以上且95质量%以下的范围、优选1质量%以上且50质量%以下、更优选1质量%以上且30质量%以下。

[0088] 本发明中的氧化纤维素包含用次氯酸或其盐将纤维素系原料氧化而得到的纤维状纤维素。氧化纤维素是指:纤维素系原料的氧化物,且解纤处理(微细化处理)前者。本发明中的氧化纤维素也被称为氧化纤维素纤维。即,本发明中的氧化纤维素包含利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。需要说明的是,植物的主成分为纤维素,纤维素分子成束者被称为纤维素微纤维。纤维素系原料中的纤维素另外也以纤维素微纤维的形态包含。

[0089] (聚合度)

[0090] 本公开的一实施方式中,氧化纤维素的聚合度可以为600以下。氧化纤维素的聚合度如果为600以下,则有解纤需要大的能量的倾向,有可以体现充分的易解纤性的倾向。由此,通过温和的条件进行微细化,通过通常的搅拌、混炼可以进行微细化,有有效地得到含纳米纤维素的组合物的倾向。从易解纤性的观点出发,本氧化纤维素的聚合度的下限不特别设定。另外,氧化纤维素的聚合度如果为30以上,则纤维状之类的更接近颗粒状的纤维素

的比例变小,包含氧化纤维素的浆料的品质变得均匀,粘度变得稳定,在此基础上,变得容易得到作为纳米纤维素的特征之一的触变性。从上述的观点出发,氧化纤维素的聚合度优选30~600。

[0091] 聚合度更优选580以下、进一步优选560以下、更进一步优选550以下、进而优选500以下、更进而优选450以下、进一步进而优选400以下。对于聚合度的下限,从使浆料的粘度稳定性更良好的观点出发,更优选50以上、进一步优选60以上、更进一步优选70以上、进而优选80以上、更进而优选90以上、进一步进而优选100以上、特别优选110以上、最优选120以上。聚合度的优选的范围可以通过适宜组合所述的上限和下限而确定。氧化纤维素的聚合度更优选50~600、进一步优选60~600、更进一步优选80~600、进而优选80~550、更进而优选80~500、进一步进而优选80~450、特别优选80~400。

[0092] 需要说明的是,氧化纤维素的聚合度可以通过变更氧化反应时的反应时间、反应温度、pH、和次氯酸或其盐的有效氯浓度等而调整。具体而言,如果提高氧化度,则有聚合度降低的倾向,因此,为了减小聚合度,例如可以举出增大氧化的反应时间和/或反应温度的方法。作为其他方法,氧化纤维素的聚合度可以根据氧化反应时的反应体系的搅拌条件而调整。例如,只要在用搅拌叶片等使反应体系充分均匀化的条件下即可,有氧化反应顺利进行、聚合度降低的倾向。另一方面,在如基于搅拌器的搅拌等那样,反应体系的搅拌容易变得不充分的条件下,反应容易变得不均匀,难以充分减少氧化纤维素的聚合度。另外,氧化纤维素的聚合度也有根据纤维素系原料的选择而变动的倾向。因此,也可以根据纤维素系原料的选择而调整氧化纤维素的聚合度。需要说明的是,本说明书中,氧化纤维素的聚合度是由粘度法测得的平均聚合度(粘均聚合度)。详细依据后述的实施例中记载的方法。

[0093] (羧基量)

[0094] 氧化纤维素的羧基量优选0.30~2.0mmol/g。该羧基量如果为0.30mmol/g以上,则可以对纤维素赋予充分的易解纤性。由此,可以通过温和的条件而进行微细化,有可以通过通常的搅拌、混炼而进行微细化的倾向。另一方面,羧基量如果为2.0mmol/g以下,则可以抑制纤维素与其他成分混配时过度分解的情况,可以得到颗粒状的纤维素的比率少、品质均匀的纳米纤维素。从这样的观点出发,氧化纤维素的羧基量更优选0.35mmol/g以上、进一步优选0.40mmol/g以上、更进一步优选0.42mmol/g以上、进一步更优选0.50mmol/g以上、进而优选超过0.50mmol/g、更进而优选0.55mmol/g以上、进一步进而优选0.60mmol/g。对于羧基量的上限,更优选1.5mmol/g以下、进一步优选1.2mmol/g、更进一步优选1.0mmol/g以下、进一步更优选0.9mmol/g、进而优选0.80mmol/g以下。羧基量的优选的范围可以通过适宜组合所述的上限和下限而确定。本氧化纤维素的羧基量更优选0.35~2.0mmol/g、进一步优选0.35~1.5mmol/g、更进一步优选0.40~1.5mmol/g、进一步更优选0.50~1.2mmol/g、进而优选超过0.50~1.2mmol/g、更进而优选0.55~1.0mmol/g、进一步进而优选0.60~0.80mmol/g。

[0095] 需要说明的是,氧化纤维素中的羧基量(mmol/g)是如下得到的值:在使氧化纤维素与水混合而成的水溶液中加入0.1M(以下,也记作mol/L)盐酸水溶液使pH为2.5后,滴加0.05N的氢氧化钠水溶液,测定电导率直至pH成为11.0,由在电导率的变化稳定的弱酸的中和阶段被消耗的氢氧化钠量(a)用下述式算出的值。氧化纤维素的羧基量可以通过变更氧化反应的反应时间、反应温度、反应液的pH等而调整。

[0096] 羧基量 = $a(\text{ml}) \times 0.05 / \text{氧化纤维素质量}(\text{g})$

[0097] 羧基量具体而言可以依据后述发实施例中记载的方法而测定。

[0098] 另外,本发明中使用的氧化纤维素的一方式优选的是,对该氧化纤维素的浓度0.1质量%水分散液在自转公转搅拌机中、在公转速度2000rpm、且自转速度800rpm、10分钟的条件下进行解纤处理而得到的纳米纤维素水分散液的透光率示出60%以上的值。该纳米纤维素水分散液的透光率更优选70%以上、进一步优选75%以上、更进一步优选80%以上。需要说明的是,透光率是由分光光度计测得的波长660nm下的值。上述透光率具体而言可以依据后述的实施例中记载的方法而测定。

[0099] 另外,本发明中使用的氧化纤维素优选的是,对该氧化纤维素的浓度0.1质量%水分散液在涡流混合机中、在转速3000rpm、10分钟的条件下进行解纤处理而得到的纳米纤维素水分散液的透光率示出60%以上的值。该纳米纤维素水分散液的透光率更优选70%以上、进一步优选75%以上、更进一步优选80%以上。

[0100] 本发明中的氧化纤维素通过使用了次氯酸或其盐的氧化而得到,但如此得到的氧化纤维素适合地具有构成纤维素的吡喃葡萄糖环的羟基中的至少2个被氧化的结构,更具体而言,具有吡喃葡萄糖环的第2位和第3位的羟基被氧化而导入了羧基的结构。另外,优选上述纳米纤维素或者氧化纤维素中的吡喃葡萄糖环的第6位的羟基未被氧化仍为羟基。需要说明的是,氧化纤维素所具有的吡喃葡萄糖环中的羧基的位置可以根据使用氧化人造丝作为模型分子的溶液NMR光谱与氧化纤维素的固体¹³C-NMR光谱的比较而解析。

[0101] 人造丝具有与纤维素相同的化学结构,其氧化物(氧化人造丝)为水溶性。使氧化人造丝溶解于氘代水,进行溶液一维¹³C-NMR测定,从而在165~185ppm观察到归属于羧基的碳的峰。本发明中使用的、将纤维素系原料用次氯酸或其盐氧化而得到的氧化纤维素或者纳米纤维素的一方式中,在该化学位移范围内出现2条信号。进而,通过溶液二次元NMR测定,可以确定羧基被导入2位和3位。

[0102] 将纤维素系原料用次氯酸或其盐氧化而得到的氧化纤维素或者纳米纤维素的固体¹³C-NMR中,羧基的导入量多的情况下,在165~185ppm出现2条信号,羧基导入量少的情况下,可能出现非常宽的信号。由氧化人造丝的结果可知,导入至2位和3位的羧基碳的信号接近,分辨率低的固体¹³C-NMR中2条信号的分离变得不充分。由此,羧基导入量少的情况下,作为宽的信号观察。亦即,固体¹³C-NMR光谱中,通过评价在165~185ppm出现的峰的宽窄,从而可以确认羧基被导入2位和3位。

[0103] 即,在固体¹³C-NMR光谱中的165ppm~185ppm的范围的峰上画出基线,求出整体的面积值后,在峰顶对面积值进行垂直分割,求出得到的2个峰面积值的比率(大的面积值/小的面积值),该峰面积值的比率如果为1.2以上,则可以认为是宽的峰。

[0104] 另外,上述宽的峰的有无可以根据165ppm~185ppm的范围的基线的长度L与从上述峰顶至基线的垂线长度L'之比来进行判断。即,比L'/L如果为0.1以上,则可以判断存在有宽的峰。上述比L'/L可以为0.2以上,可以为0.3以上,可以为0.4以上,可以为0.5以上。比L'/L的上限值没有特别限制,通常只要为3.0以下即可,可以为2.0以下,可以为1.0以下。

[0105] 另外,上述吡喃葡萄糖环的结构也可以通过依据Sustainable Chem.Eng.2020,8,48,17800-17806中记载的方法进行解析而确定。

[0106] 本发明中使用的纳米纤维素或者氧化纤维素包含羧基时,包括盐型、质子型、和基

于修饰基团的改性型的方式。作为修饰基团,只要基于能跟纳米纤维素或者氧化纤维素所具有的羧基、羟基形成离子键或共价键的化合物就没有特别限定。通过调整羧基的方式,从而可以调整纳米纤维素或者氧化纤维素的物性。作为具有能形成离子键的修饰基团的化合物,例如可以举出伯胺、仲胺、叔胺、季铵化合物、和磷化合物。作为具有能形成共价键的修饰基团的化合物,例如可以举出醇、异氰酸酯化合物、和环氧化合物。

[0107] 本发明中的氧化纤维素无需使用TEMPO等N-氧基化合物而制备。担心N-氧基化合物对环境、人体的影响。因此,本发明中的氧化纤维素和纳米纤维素优选实质上不含N-氧基化合物。此处,本说明书中,氧化纤维素或纳米纤维素“实质上不含N-氧基化合物”是指:氧化时不使用N-氧基化合物,或者源自氧化纤维素或纳米纤维素中的N-氧基化合物的氮的含量以自纤维素系原料的增加量计为2.0质量ppm以下,优选1.0质量ppm以下。另外,N-氧基化合物的含量以自纤维素系原料的增加量计、优选2.0质量ppm以下、更优选1.0质量ppm以下的情况也是指“实质上不含N-氧基化合物”。

[0108] 残留氮成分可以通过使用微量全氮分析装置而测定,更详细地可以根据实施例中记载的方法而测定。

[0109] (氧化纤维素的制造方法)

[0110] 接着,对氧化纤维素的制造方法进行说明。氧化纤维素可以通过包括将纤维素系原料用次氯酸或其盐进行氧化的工序的方法而制造。

[0111] 纤维素系原料只要为将纤维素作为主体的材料就没有特别限定,例如可以举出:通过对纸浆、天然纤维素、再生纤维素、和纤维素进行机械处理而解聚的微细纤维素等。作为纤维素系原料,可以直接使用将纸浆作为原料的结晶纤维素等市售品。此外,也可以将豆腐渣、大豆皮等大量包含纤维素成分的未利用生物质作为原料。另外,出于容易使使用的氧化剂渗透至原料纸浆中的目的,可以预先对纤维素系原料以浓度适度的碱进行处理。

[0112] 本发明的制造方法中,作为纤维素系原料,优选使用对纤维素进行机械处理、化学处理而得到的微细纤维素。作为微细纤维素,可以适合举出粉末纸浆。通过使用粉末纸浆,从而微细化进一步进行,可以有效地得到纳米纤维素的倾向。另外,粉末纸浆的粒径通常为1~1000 μm 的范围、优选1~500 μm 的范围、更优选1~100 μm 的范围。此处所谓粒径是指平均粒径,且使用激光散射法作为测定原理、将粒度分布作为体积累积分布表示的情况下,体积累积分布成为50%时的值。

[0113] 作为纤维素系原料的氧化中使用的次氯酸或其盐,可以举出次氯酸水、次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸钙、和次氯酸铵等。这些之中,从操作容易性的方面出发,优选次氯酸钠。

[0114] 作为通过纤维素系原料的氧化而制造氧化纤维素的方法,可以举出将纤维素系原料与包含次氯酸或其盐的反应液进行混合的方法。反应液中所含的溶剂在操作容易、不易产生副反应的方面优选水。

[0115] 氧化中,优选使用有效氯浓度为6质量%以上且43质量%以下的次氯酸或其盐。通过使用有效氯浓度为6质量%以上且43质量%以下的次氯酸或其盐,从而可以充分增多氧化纤维素中的羧基量,微细化充分进行,可以省略氧化反应后的机械解纤处理。

[0116] 另外,反应液(反应体系)中的次氯酸或其盐的有效氯浓度也优选为6~43质量%的范围。

[0117] 从更顺利进行氧化纤维素的微细化的观点出发,有效氯浓度更优选7质量%以上、

进一步优选10质量%以上、更进一步优选14质量%以上、进一步更优选15质量%以上、进而优选18质量%以上、更进而优选20质量%以上。另外,从抑制纤维素过度分解的观点出发,反应液的有效氯浓度更优选40质量%以下、进一步优选38质量%以下。反应液的有效氯浓度的范围可以适宜组合所述的下限和上限。有效氯浓度的范围更优选7~43质量%、进一步优选14~43质量%的范围。

[0118] 需要说明的是,次氯酸或其盐的有效氯浓度如以下定义。次氯酸是以水溶液的形式存在的弱酸,次氯酸盐是次氯酸的氢被置换为其他阳离子的化合物。例如,作为次氯酸盐的次氯酸钠存在于溶剂中(优选水溶液中),因此,作为溶液中的有效氯量而不是作为次氯酸钠的浓度测定浓度。此处,关于次氯酸钠的有效氯,由次氯酸钠的分解而生成的2价氧原子的氧化力相当于1价氯的2原子当量,因此,次氯酸钠(NaClO)的结合氯原子与非结合氯(Cl_2)的2原子具有相同的氧化力,成为有效氯 $=2 \times (\text{NaClO}$ 中的氯)。作为测定的具体步骤,首先精密称量试样,加入水、碘化钾和乙酸并放置,对于游离的碘,将淀粉水溶液作为指示剂,用硫代硫酸钠溶液进行滴定,测定有效氯浓度。

[0119] 利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化反应可以边将pH调节为5.0以上的范围边进行。如果为该范围,则可以使纤维素系原料的氧化反应充分进行,氧化纤维素中的羧基量充分变多,有基于搅拌的微细化容易进行的倾向。反应体系的pH更优选7.0以上、进一步优选8.0以上。对于反应体系的pH的上限,没有特别限制,优选14.5以下、更优选14.0以下,进一步优选13.0以下。另外,反应体系的pH的范围更优选7.0~14.0、进一步优选8.0~13.5。

[0120] 以下,将使用次氯酸钠作为次氯酸或其盐的情况作为例子,对制造氧化纤维素的方法进一步进行说明。

[0121] 使用次氯酸钠进行纤维素系原料的氧化的情况下,反应液优选为次氯酸钠水溶液。作为将次氯酸钠水溶液的有效氯浓度调整为目标浓度(例如目标浓度:6质量%~43质量%)的方法,可以举出如下方法:浓缩有效氯浓度低于目标浓度的次氯酸钠水溶液的方法、稀释有效氯浓度高于目标浓度的次氯酸钠水溶液的方法、和使次氯酸钠的晶体(例如次氯酸钠5水合物)溶解于溶剂的方法等。这些之中,根据次稀释氯酸钠水溶液的方法、或使次氯酸钠的晶体溶解于溶剂的方法,调整为作为氧化剂的有效氯浓度的情况,自分解少(即,有效氯浓度的降低少)、有效氯浓度的调整简便,故优选。

[0122] 将纤维素系原料与次氯酸钠水溶液混合的方法没有特别限定,从操作的容易性的观点出发,优选在次氯酸钠水溶液中加入纤维素系原料并混合。

[0123] 为了效率良好地进行纤维素系原料的氧化反应,优选氧化反应中,边搅拌纤维素系原料与次氯酸钠水溶液的混合液边进行。作为搅拌的方法,例如可以举出磁力搅拌器、搅拌棒、带搅拌叶片的搅拌机(三合一电动机(Three-One-Motor))、均质混合器、分散器型混合机、均化器、外部循环搅拌等。其中,从纤维素系在原料的氧化反应顺利进行、容易将氧化纤维素的聚合度调整为规定值以下的方面,优选使用均质混合器和均化器等剪切式搅拌机、带搅拌叶片的搅拌机、以及分散器型混合机中的1种或2种以上的方法,特别优选使用带搅拌叶片的搅拌机的方法。使用带搅拌叶片的搅拌机的情况下,作为搅拌机,可以使用具备螺旋桨翼、桨叶片、涡轮叶片等公知的搅拌叶片的装置。另外,使用带搅拌叶片的搅拌机的情况下,优选在转速50~300rpm下进行搅拌。

[0124] 氧化反应中的反应温度优选 $15^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。反应中,伴有通过氧化反应而纤维素系原料中生成羧基,反应体系的pH降低。因此,从效率良好地进行氧化反应的观点出发,优选在反应体系中添加碱剂(例如氢氧化钠等)或酸(例如盐酸等),边调节反应体系的pH边进行氧化反应。氧化反应的反应时间可以根据氧化进行的程度而设定,优选设为15分钟~50小时左右。使反应体系的pH为10以上的情况下,优选将反应温度设定为 30°C 以上和/或反应时间设定为30分钟以上。

[0125] 对于氧化反应时的纤维素系原料的浓度,从容易进行氧化反应时的搅拌的作业性改善的观点和进行微细化的观点出发,相对于氧化反应时的反应混合物总量,优选30质量%以下、更优选20质量%以下、进一步优选10质量%以下。氧化反应时的纤维素系原料的浓度的下限通常只要为0.1质量%以上即可,从生产率的观点出发,优选1质量%以上、更优选2质量%以上、进一步优选3质量%以上。氧化反应时的纤维素系原料的浓度优选0.1质量%以上且30质量%以下的范围、更优选1质量%以上且20质量%以下的范围、进一步优选1质量%以上且10质量%以下的范围。

[0126] 氧化纤维素的制造中,将纤维素系原料氧化后,可以进行用于停止该氧化反应的处理。作为停止氧化反应的处理,没有特别限制,例如可以举出添加酸、金属催化剂的方法。另外,可以适合举出将次氯酸或其盐还原的方法。作为停止氧化反应的处理,具体而言,可以举出添加亚硫酸钠等还原剂的方法。还原剂的添加量只要根据次氯酸或其盐的量(有效氯浓度)而适宜调整即可。

[0127] 使用包含通过上述反应得到的氧化纤维素的溶液,进行离心分离、过滤等公知的离析处理,进一步根据需要进行纯化,从而可以得到氧化纤维素作为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。另外,可以将包含通过上述反应得到的氧化纤维素的溶液直接供于下一个工序。

[0128] <配混物>

[0129] 本发明的含纳米纤维素的组合物包含纳米纤维素以外的至少1种配混物。本发明中的配混物是指:与纳米纤维素混合或复合化的对象的任意材料。配混物为任意的材料,且可以为有机物也可以为无机物,可以为固体也可以为液体。配混物可以根据含纳米纤维素的组合物的用途而适宜选择即可。

[0130] 纳米纤维素例如在树脂、纤维、橡胶、食品、化妆品、医疗用品、涂料、墨、片薄膜、成型物、或无机材料等中使用,但用途不限于这些。因此,含纳米纤维素的组合物例如可以为树脂、纤维、橡胶、食品、化妆品、医疗用品、涂料、墨、片薄膜、成型物、或无机材料等用途的方式、或者这些用途中的制造中途的中间物的方式。即,作为含纳米纤维素的组合物的使用方式,例如可以举出包含含纳米纤维素的组合物的树脂、纤维、橡胶、食品、化妆品、医疗用品、涂料、墨、片薄膜、成型物或无机材料、或用于形成树脂、纤维、橡胶、食品、化妆品、医疗用品、涂料、墨、片薄膜、成型物或无机材料的含纳米纤维素的组合物。配混物只要为这些用途或这些用途的中间物的形态中可包含的成分即可。

[0131] 纳米纤维素例如有时可以用于通过包含于树脂、橡胶中而使它们改善强度等功能性。因此,本发明的制造方法例如可以用于树脂、橡胶的制造。含纳米纤维素的组合物例如为树脂或橡胶的用途的组合物,配混物可以为树脂或橡胶本身,也可以为这些树脂或橡胶的聚合前的原料单体。

[0132] 作为可以应用本发明的制造方法的树脂,没有特别限制,例如可以举出烯属不饱和单体的聚合物等。此时,作为配混物,可以使用烯属不饱和单体的聚合物,也可以使用烯属不饱和单体。

[0133] 作为烯属不饱和单体,具体而言,可以举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、卤代乙烯、马来酸酐亚胺、苯基马来酰亚胺、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯等。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以举出烷基部分的碳数为1~10者。烷基部分可以为直链状、支链状、环状,均可,可以为无取代,也可以具有取代基。

[0134] 烯属不饱和单体可以具有羧基、羟基、环氧基、氨基、酰胺基、氰基等官能团。通过具有这些官能团,从而提高对纳米纤维素的亲和性。另一方面,从避免乳化、分散变困难、聚合变不稳定的观点出发,具有这些官能团的烯属不饱和单体的比例优选为烯属不饱和单体整体的5摩尔%以下,更优选3摩尔%以下、进一步优选1摩尔%以下。

[0135] 烯属不饱和单体的聚合物的重均分子量没有特别限制。例如可以为5000~300万。颗粒聚合物的重均分子量如果为5000以上,则树脂的强度降低被抑制,颗粒的重均分子量如果为300万以下,则颗粒在树脂中容易熔融,有得到充分的改质效果的倾向。

[0136] 烯属不饱和单体的聚合物的重均分子量(M_w)具体可以根据以下的方法而测定。

[0137] 烯属不饱和单体的聚合物的重均分子量用GPC(凝胶渗透色谱仪、例如HLC-8220、东曹制)而测定。具体而言,在包含纳米纤维素和烯属不饱和单体的聚合物的树脂改质剂中加入适当的溶剂使聚合物溶解。之后,用 $0.45\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤,对得到的液体,根据聚乙烯换算进行测定。

[0138] 本发明中的纳米纤维素具有羧基。含纳米纤维素的组合物所包含的纳米纤维素中的羧基的至少一部分可以经改性。因此,配混物可以为将羧基进行改性的化合物。作为该化合物,例如可以举出胺或季铵等。含纳米纤维素的组合物为树脂的方式的情况下,认为,胺或季铵氯化物与纳米纤维素的表面的羧基反应,从而纳米纤维素被改性,纳米纤维素的疏水性改善,对于单体或者树脂的亲和性改善。

[0139] 将纳米纤维素进行改性的胺没有特别限制,伯胺、仲胺和叔胺,均可。键合于胺或季铵氯化物的氮原子的烃基或芳香族基团的碳数(氮原子上键合有2个以上烃基或芳香族基团的情况下,为其总计碳数)没有特别限制,可以从碳数1~100之间选择。作为胺,可以使用环氧乙烷/环氧丙烷(E0/P0)共聚部等具有聚环氧烷结构者。从对纳米纤维素赋予充分的疏水性的观点出发,碳数优选3以上、更优选5以上。

[0140] 将纳米纤维素进行改性的季铵氯化物没有特别限制。作为季铵氯化物,具体而言,考虑四丁基氢氧化铵等季铵氢氧化物、四丁基氯化铵等季铵氯化物、四丁基溴化铵等季铵溴化物、四丁基碘化铵等季铵碘化物等。

[0141] 胺或季铵可以为配混物,但本发明的制造方法中添加的时机没有特别限制。制造方法I中,可以包含于氧化纤维素与至少1种配混物的混合物(即,配混物为胺或季铵的方式),也可以在搅拌上述混合物后添加。制造方法II中,搅拌氧化纤维素,也连续地添加胺或季铵作为至少1种配混物。

[0142] 纳米纤维素例如有时用于使上述用途中能包含的成分分散。作为这种成分,可以适合举出无机颗粒。无机颗粒可以为无机微粒。无机颗粒不限于上述用途,可以与纳米纤

维生素组合而使用。

[0143] 作为可以与纳米纤维素组合而使用的无机颗粒,没有特别限制,例如可以举出铜、银、镍、钡、碳、硅、铝、锌、铂等金属的金属单质、和包含至少1种这种金属的金属化合物。上述金属化合物也可以为氧化物、氯化物、卤代物(溴化物、氟化物等)、无机酸盐(硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐、磷酸盐、亚磷酸盐等)、和有机酸盐(甲酸盐、乙酸盐等羧酸盐、乳酸盐、苹果酸盐等羟基羧酸盐等)。作为金属化合物,例如可以举出氧化铝、氧化锆、氧化钛、钛酸钡、氮氧化铝、氮化硅、氮化硼、硅酸盐玻璃、铅玻璃、无机玻璃、氧化钪、氧化钇、氧化铈、硅酸铝、氧化锌、和硅酸铜等。包含碳的化合物中还包括炭黑和碳纳米管等。

[0144] 进一步作为无机颗粒,例如可以举出氧化铜(CuO)、氧化铁(Fe_2O_3)、氧化钴(Co_2O_3)、氧化锌(ZnO)、氧化铈(CeO_2)、氧化锂(Li_2O)、氧化钠(Na_2O)、氧化钾(K_2O)、氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)、氧化锶(SrO)、氧化钡(BaO)、氧化钇(Y_2O_3)、氧化锰(Mn_2O_3)、氧化铟(In_2O_3)、氧化锡(SnO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化镧(La_2O_3)、氧化镨(Pr_2O_3)、氧化钕(Nd_2O_3)、氧化钐(Sm_2O_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、氧化钆(Gd_2O_3)、氧化铽(Tb_2O_3)、和氧化镱(Dy_2O_3)、碳化硅(SiC)、石灰、磷酸钙、羟基磷灰石(也称为氢氧化磷酸钙)、硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)(也称为硅酸三钙石)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)(也称为斜硅钙石)、钙铝酸盐($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)(也称为铝酸盐)、铁铝酸钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)(也称为铁素体)、硫酸钙等。作为无机颗粒,可以单独使用上述者,也可以并用2种以上。

[0145] 无机颗粒的大小没有特别限制,无机颗粒优选包含粒径1nm以上且1000 μm 以下的颗粒。无机颗粒的中值粒径优选0.01 μm 以上且100 μm 以下、更优选0.05 μm 以上且50 μm 以下、进一步优选0.1 μm 以上且20 μm 以下。无机颗粒的BET比表面积优选10 m^2/g 以上且2000 m^2/g 以下、更优选10 m^2/g 以上且1000 m^2/g 以下、进一步优选50 m^2/g 以上且1000 m^2/g 以下。通过使中值粒径和BET比表面积为上述范围,从而有进一步抑制含纳米纤维素的组合物中的无机颗粒沉降的倾向。中值粒径可以由激光衍射式粒度分布测定装置测定。另外,BET比表面积可以由比表面积孔分布测定装置测定。

[0146] 本发明的制造方法中的配混物的含量没有特别限制,是任意的。

[0147] 含纳米纤维素的组合物中所含的氧化纤维素和纳米纤维素的总量没有特别限定,将含构成纳米纤维素的组合物的成分(其中,包含溶剂和分散介质的情况下,不包括这些)的总质量作为基准,例如可以设为0.1~90质量%、0.1~80质量%、0.1~70质量%、0.1~60质量%、0.1~50质量%、0.1~40质量%、0.1~30质量%、0.1~20质量%、0.1~10质量%、0.1~5质量%、0.1~1质量%、0.5~90质量%、1~90质量%、5~90质量%、10~90质量%、20~90质量%、30~90质量%、40~90质量%、50~90质量%、60~90质量%、70~90质量%、80~90质量%、40~60质量%、30~70质量%、20~80质量%等。

[0148] <纳米纤维素>

[0149] 本发明中的纳米纤维素是指:源自用次氯酸或其盐将纤维素系原料氧化而得到的氧化纤维素、该氧化纤维素被解纤、微细化而成者。纳米纤维素包含微细的纤维素纤维。

[0150] 本发明中的纳米纤维素的平均纤维长度没有特别限制,优选50nm以上且800nm以下。通过使平均纤维长度为50nm以上,从而有作为纳米纤维素的品质容易变得均匀的倾向。从使品质更均匀的观点出发,平均纤维长度的下限更优选100nm以上、进一步优选150nm以上。通过使平均纤维长度为800nm以下,从而有抑制粗大的纤维素纤维的比例、抑制纳米纤

纤维素的沉淀发生的倾向。从进一步抑制沉淀发生的观点出发,平均纤维长度的上限更优选700nm以下、进一步优选600nm以下、更进一步优选500nm以下、进一步更优选400nm以下、进而优选300nm以下。

[0151] 从进一步提高纳米纤维素的品质的观点出发,平均纤维长度更优选50nm以上且700nm以下、进一步优选100nm以上且700nm以下、更进一步优选100nm以上且600nm以下、进一步更优选100nm以上且500nm以下、更进一步优选100nm以上且400nm以下、进而优选100nm以上且300nm以下。

[0152] 本发明中的纳米纤维素的平均纤维宽度优选1nm以上且100nm以下。通过使平均纤维宽度为1nm以上,从而有作为纳米纤维素的品质容易变得均匀的倾向。从使品质更均匀的观点出发,平均纤维宽度的下限更优选2nm以上、进一步优选3nm以上。平均纤维宽度通过为100nm以下,从而有抑制粗大的纳米纤维素的比、抑制纳米纤维素的沉淀发生的倾向。从进一步抑制沉淀发生的观点出发,平均纤维宽度更优选50nm以下、进一步优选30nm以下、更进一步优选20nm以下、进一步更优选10nm以下。

[0153] 从进一步提高纳米纤维素的品质的观点出发,平均纤维宽度更优选2nm以上且50nm以下、进一步优选3nm以上且30nm以下、更进一步优选3nm以上且20nm以下、进一步更优选3nm以上且10nm以下。

[0154] 本发明中的纳米纤维素中,用平均纤维宽度与平均纤维长度之比表示的长宽比(平均纤维长度/平均纤维宽度)优选20以上且200以下。

[0155] 长宽比通过为200以下,从而有纳米纤维素均匀分散、提高品质的倾向。从这样的观点出发,长宽比更优选190以下、进一步优选180以下。

[0156] 另一方面,通过使长宽比为20以上,从而可以避免纳米纤维素的形状成为粗棒状,由于不均匀存在而引起聚集的情况,有纳米纤维素的品质改善的倾向。因此,长宽比更优选30以上、进一步优选40以上。

[0157] 需要说明的是,平均纤维宽度和平均纤维长度是如下算出的值:以纳米纤维素的浓度大致成为1~10ppm的方式将纳米纤维素与水混合,使充分稀释后的纤维素水分散体在云母基材上自然干燥,用扫描型探针显微镜进行纳米纤维素的形状观察,从得到的图像中随机选择任意条数的纤维,形成形状图像的截面高度=纤维宽度,形成周长 \div 2=纤维长度,从而算出的值。这样的平均纤维宽度和平均纤维长度的算出中可以使用图像处理软件。此时图像处理的条件是任意的,但根据条件,即使为同一图像,算出的值中也有时存在差异。关于基于条件的值的差的范围,对于平均纤维长度,优选 \pm 100nm的范围内。关于基于条件的值的差的范围,对平均纤维宽度,优选 \pm 10nm的范围内。更详细的测定方法依据后述的实施例中记载的使方法。

[0158] 测定本发明中的纳米纤维素的各物性的情况下,可以将含纳米纤维素的组合物作为测定试样,也可以将从含纳米纤维素的组合物中将纳米纤维素与除此以外的成分(配混物)分离后的纳米纤维素作为测定试样。另外,制造方法II中,可以将氧化纤维素的搅拌结束的时刻(添加至少1种配混物前)的所得者作为测定试样。

[0159] 平均纤维宽度、平均纤维长度、和长宽比可以通过进行使用了次氯酸或其盐的氧化而适合控制。

[0160] 本发明中的纳米纤维素作为一方式,如上述,可以根据平均纤维宽度、平均纤维长

度、或长宽比赋予特征,但作为其他方式,可以具有规定的Zeta电位、透光率。

[0161] (Zeta电位)

[0162] 本公开的一个实施方式中,本发明中的纳米纤维素的Zeta电位优选为-30mV以下。Zeta电位如果为-30mV以下(即,绝对值为30mV以上),则可以充分得到微纤维彼此的排斥,变得容易产生表面电荷密度高的纳米纤维素。由此,纳米纤维素的分散稳定性改善,可以使形成浆料时的粘度稳定性和操作性优异。从分散稳定性的观点出发,Zeta电位的下限没有特别限制。但是,Zeta电位为-100mV以上(即,绝对值为100mV以下)的情况下,有伴有氧化的进行的纤维方向的氧化切断被抑制的倾向,因此,可以得到尺寸均匀的纳米纤维素的倾向。

[0163] Zeta电位例如有在进一步进行氧化的一侧(即,提高氧化程度的一侧)设定氧化的反应时间、反应温度和搅拌条件中的1者以上(例如延长反应时间)从而变高的倾向。另外,Zeta电位可以通过进行使用了次氯酸或其盐的氧化而适合控制。

[0164] 从上述的观点出发,本发明中的纳米纤维素的Zeta电位更优选-35mV以下,进一步优选-40mV以下,更进一步优选-50mV以下。另外,对于Zeta电位的下限,优选-90mV以上、更优选-85mV以上、进一步优选-80mV以上、更进一步优选-77mV以上。Zeta电位的范围可以适宜组合所述的下限和上限。

[0165] Zeta电位优选-90mV以上且-35mV以下、更优选-85mV以上且-40mV以下、进一步优选-80mV以上且-50mV以下。需要说明的是,本说明书中Zeta电位是对混合本发明中的纳米纤维素和水使纳米纤维素的浓度为0.1质量%的纤维素水分散体,在pH8.0、20℃的条件下测得的值。

[0166] Zeta电位详细可以依据以下的方法而测定。

[0167] 在纳米纤维素中加入纯水,以纳米纤维素的浓度成为约0.1%的方式进行稀释。在稀释后的纳米纤维素水分散体中加入0.05mol/L的氢氧化钠水溶液,将pH调节为约8.0,例如利用大塚电子株式会社制Zeta电位计(ELSZ-1000),在20℃下测定Zeta电位。

[0168] (透光率)

[0169] 分散介质中分散有本发明中的纳米纤维素的纳米纤维素分散体的纤维素纤维的光散射等少,可以示出高的透光率。具体而言,适合的一实施方式中,本发明中的纳米纤维素的与水混合形成固体成分浓度0.1质量%的混合液中的透光率为95%以上。该透光率更优选96%以上、进一步优选97%以上、更进一步优选99%以上。需要说明的是,透光率是由分光光度计测得的波长660nm下的值。

[0170] 透光率例如可以如下测定:将纳米纤维素的水分散体反购入厚10mm的石英比色皿,由分光光度计(JASCO V-550)进行测定。

[0171] 本发明中的纳米纤维素是1条单位的纤维的集合体。本发明中的纳米纤维素中导入羧基的情况下,只要包含至少1条的经羧基化的纳米纤维素(也记作羧基化CNF)即可,优选经羧基化的纳米纤维素为主成分。此处羧基化CNF为主成分是指:羧基化CNF在微细纤维素总量中所占的比例超过50质量%、优选超过70质量%、更优选超过80质量%。上述比例的上限为100质量%,但也可以为98质量%,也可以为95质量%。

[0172] 本发明中的含纳米纤维素的组合物包含纳米纤维素的情况,可以将含纳米纤维素的组合物的物性作为指标之一。即,可以由上述组合物具有根据纳米纤维素而产生的功能、例如含纳米纤维素的组合物成为浆料的状态、具有粘度的状态判断。

[0173] 具体而言,与不含纳米纤维素的组合物相比时,根据本发明的制造方法得到的组合物出于成为浆料状、引起增稠、不引起配混物的沉淀等而可以判断包含纳米纤维素。

[0174] 另外,例如与包含依据国际公开第2018/230354号等而制造的纳米纤维素的组合物对比时,根据本发明的制造方法得到的组合物具有与上述组合物等同的浆料状、粘度,因此,可以判断包含纳米纤维素。

[0175] 根据本发明的制造方法得到的含纳米纤维素的组合物包含纳米纤维素的情况,也可以根据用光学显微镜进行透射相位差观察、所使用的氧化纤维素是否为粗大不变(或保持原始氧化纤维素)而判定。

[0176] 根据本发明的制造方法得到的含纳米纤维素的组合物可以用于各种用途。具体而言,例如可以作为各种材料(例如树脂、纤维、橡胶等)使用,也可以在各种用途(例如食品、化妆品、医疗用品、涂料、墨等)中使用。另外,也可以将含纳米纤维素的组合物成膜、作为各种片或薄膜使用。应用含纳米纤维素的组合物的领域也没有特别限定,例如可以在汽车用构件、机械部品、电化制品、电子设备、化妆品、医疗用品、建筑材料、日用品、文具等之类的各种领域的制品的制造中使用。

[0177] 实施例

[0178] 以下,根据实施例对本发明具体进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0179] (纤维长度和纤维宽度的测定方法)

[0180] 使用实施例1~12、比较例1~2中得到的组合物,用纯水稀释至1000~1000000倍,使其在云母基材上自然干燥,用Oxford Instruments Asylum制扫描型探针显微镜“MFP-3D infinity”,在AC模式下进行CNF的形状观察。

[0181] 对于纤维长度,将得到的图像用图像处理软件“ImageJ”二值化并进行解析。对于纤维100条以上,作为纤维长度=“周长”÷2求出平均纤维长度。

[0182] 对于纤维宽度,用附带于“MFP-3D infinity”的软件,对于纤维50条以上,作为形状像的截面高度=纤维宽度求出平均纤维宽度。

[0183] (粘均聚合度的测定)

[0184] 在调节为pH10的硼氢化钠水溶液中加入氧化纤维素,以25℃进行5小时的还原处理。硼氢化钠量相对于氧化纤维素1g设为0.1g。还原处理后,用抽滤进行固液分离、水洗,使得到的氧化纤维素冷冻干燥。在纯水10ml中加入干燥后的氧化纤维素0.04g,搅拌2分钟后,加入1mol/L乙二醇铜溶液10ml使其溶解。之后,用毛细管型粘度计,在25℃下测定空白溶液的流下时间和纤维素溶液的流下时间。由空白溶液的流下时间(t_0)和纤维素溶液的流下时间(t)、氧化纤维素的浓度(c [g/ml])、根据下式依次求出相对粘度(η_r)、比粘度(η_{sp})、特性粘度($[\eta]$),由粘度测定的式子,计算氧化纤维素的聚合度(DP)。

$$[0185] \quad \eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$$

$$[0186] \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$[0187] \quad [\eta] = \eta_{sp} / (100 \times c (1 + 0.28\eta_{sp}))$$

$$[0188] \quad DP = 175 \times [\eta]$$

[0189] (羧基量的测定)

[0190] 在调整氧化纤维素的浓度为0.5质量%的氧化纤维素水分散体60ml中,加入0.1mol/L盐酸水溶液使其成为pH2.5后,滴加0.05N的氢氧化钠水溶液,测定电导率直至pH

成为11.0,由在电导率的变化稳定的弱酸的中和阶段被消耗的氢氧化钠量(a),用下述式算出羧基量(mmol/g)。

[0191] 羧基量 = a(ml) × 0.05 / 氧化纤维素的质量(g)

[0192] [制造例1]氧化纤维素的制备

[0193] 在烧杯中,放入有效氯浓度为42质量%的次氯酸钠5水合物晶体350g,加入纯水并搅拌,使有效氯浓度为21质量%。向其中加入35质量%盐酸并搅拌,得到pH11的次氯酸钠水溶液。

[0194] 将上述次氯酸钠水溶液在新东科学株式会社制的搅拌机(三合一电动机、BL600)中、使用螺旋桨型搅拌叶片边以200rpm搅拌边在恒温水浴中加热至30℃后,加入作为纤维素系原料的TDI公司的粉末纸浆(VP-1)50g。

[0195] 供给纤维素系原料后,边在相同的恒温水槽保温为30℃,边添加48质量%氢氧化钠,边将反应中的pH调节为11,在搅拌机中在同一条件下进行搅拌2小时。

[0196] 反应结束后,重复进行离心分离(1000G、10分钟)、倾析、追加相当于去掉的液体量的纯水,从而将氧化纤维素回收。

[0197] 另外,对氧化纤维素中的N-氧基化合物来源的氮成分,用微量总氮分析装置(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制、装置名:TN-2100H)作为氮量测定,算出自原料纸浆的增加量,结果为1.0质量ppm以下。

[0198] 另外,使用得到的氧化纤维素,制备氧化纤维素的浓度为0.1%的氧化纤维素水分散体。将该氧化纤维素水分散体在搅拌机中进行处理,将得到的纳米纤维素水分散体放入厚10mm的石英比色皿,利用分光光度计(JASCO V-550)测定波长660nm的透光率。搅拌机中使用THINKY CORPORATION制的自转公转混合机“脱泡搅拌机ARE-310”,在混合模式下,在公转速度2000rpm、且自转速度800rpm的条件下进行10分钟处理。评价判定基准如以下所述。

[0199] A:透光率为80%以上

[0200] B:透光率为70%以上且低于80%

[0201] C:透光率为60%以上且低于70%

[0202] D:透光率低于60%

[0203] 需要说明的是,次氯酸钠水溶液中的有效氯浓度根据以下的方法而测定。

[0204] (次氯酸钠水溶液中的有效氯浓度的测定)

[0205] 精密量取在纯水中加入了次氯酸钠5水合物晶体的水溶液0.582g,加入纯水50mL,加入碘化钾2g和乙酸10mL,立即密封,在暗处放置15分钟。放置15分钟后,将游离的碘用0.1mol/L硫代硫酸钠溶液(溶液因子1.000)滴定,结果(指示剂淀粉试剂)滴定量为34.55mL。另行进行空白试验进行校正,0.1mol/L硫代硫酸钠溶液1mL相当于3.545mgCl₂,因此,次氯酸钠水溶液中的有效氯浓度为21质量%。

[0206] [制造例2]

[0207] 使反应时间为4小时,除此之外,与制造例1同样地得到氧化纤维素。

[0208] [制造例3]

[0209] 使反应时间为1.5小时,除此之外,与制造例1同样地得到氧化纤维素。

[0210] [制造例4]

[0211] 使用日本制纸株式会社制的KC Flock W-100GK作为原料,使反应时间为4小时,除

此之外,与制造例1同样地得到氧化纤维素。

[0212] [制造例5]

[0213] 使反应时间为3小时,除此之外,与制造例4同样地得到氧化纤维素。

[0214] [制造例6]

[0215] 使反应时间为1小时,除此之外,与制造例4同样地得到氧化纤维素。

[0216] 使制造例1~6中得到的氧化纤维素冷冻干燥后,测定在23℃、50%RH下放置了24小时以上的试样的固体¹³C-NMR,结果确认了均具有吡喃葡萄糖环的第2位和第3位的羟基被氧化而导入了羧基的结构。以下示出固体¹³C-NMR的测定条件。

[0217] (1) 试管:氧化锆制管(4mm直径)

[0218] (2) 磁场强度:9.4T(1H共振频率:400MHz)

[0219] (3) MAS转速:15kHz

[0220] (4) 脉冲序列:CPMAS法

[0221] (5) 接触时间:3ms

[0222] (6) 等待时间:5秒

[0223] (7) 累积次数:10000~15000次

[0224] (8) 测定装置:JNM ECA-400(日本电子株式会社制)

[0225] 另外,由将该氧化纤维素的模型分子作为试样、测定二维NMR而得到的结果也可以确认制造例1~6中得到的氧化纤维素具有吡喃葡萄糖环的第2位和第3位的羟基被氧化而导入了羧基的结构。

[0226] 另外,由未见位于第6位的、纤维素系原料的固体¹³C-NMR与氧化纤维素的固体¹³C-NMR的光谱数据的变化,判断第6位的羟基未被氧化,氧化纤维素中仍为羟基。

[0227] 将制造例1~6中得到的氧化纤维素的聚合度、酸值(羧基量)、和透光率示于表1。

[0228] [表1]

[0229]

制造例	聚合度	酸值(mmol/g)	透光率
1	100	0.67	A
2	90	0.75	A
3	130	0.59	B
4	95	0.75	A
5	105	0.72	A
6	130	0.59	B

[0230] [实施例1]含纳米纤维素的组合物的制造

[0231] 在氧化锌(富士胶片和光纯药株式会社制、平均粒径20nm)与制造例1的氧化纤维素的混合物中加入纯水,使得氧化锌成为10质量%、氧化纤维素成为5质量%的浓度并调整的,得到混合物。将得到的混合物在均质混合器中、在10000rpm、10分钟的条件下进行搅拌,从而进行分散处理。

[0232] 对分散处理后的混合物以(纤维长度和纤维宽度的测定方法)进行分析,结果确认了平均纤维长度196nm、平均纤维宽度3.7nm的CNF。即,确认了得到含纳米纤维素的组合物。需要说明的是,此次的分析中,还可见不是纤维状而是颗粒状(平均高度10nm~30nm)者,但它们根据形状推测为氧化锌纳米颗粒或其破碎物、聚集物,因此,从CNF的形状测量中排除。

[0233] 另外,分散处理后的混合物事先增稠,在23℃下静置2天也未见氧化锌的沉淀。这是由于,引起增稠、且未见沉淀是由于纳米纤维素的功能体现,可以确认得到含纳米纤维素的组合物。

[0234] [实施例2~6]

[0235] 使用制造例2~6的氧化纤维素,除此之外,与实施例1同样地得到含纳米纤维素的组合物。

[0236] 将实施例1~6的含纳米纤维素的组合物的评价结果示于表2。

[0237] 对于表中的“增稠”,关于混合物,A表示可见增稠的情况,B表示虽然可见增稠但一部分可见分离的情况,C表示未增稠的情况。

[0238] 对于表中的“沉淀”,关于氧化锌,A表示未沉淀的情况,B表示虽然大部分未沉淀但稍可见沉淀物的情况,C表示发生了沉淀的情况。

[0239] [表2]

[0240]

实施例	氧化纤维素	平均纤维长度 (nm)	平均纤维宽度 (nm)	增稠	沉淀
1	制造例 1	196	3.7	A	A
2	制造例 2	170	3.5	A	A
3	制造例 3	220	4.2	B	B
4	制造例 4	210	3.8	A	A
5	制造例 5	220	4.0	A	A
6	制造例 6	240	4.3	B	B

[0241] [实施例7]含纳米纤维素的组合物的制造

[0242] 对制造例1的氧化纤维素在均质混合器中,根据10000rpm、10分钟分散处理的条件进行解纤,得到纳米纤维素的水分散体(浓度:1.0质量%)。分析水分散体,结果为平均纤维长度165nm、平均纤维宽度4.2nm的纳米纤维素。然后,将得到的CNF水分散体在蒸发仪中适宜浓缩后,加入纯水使得氧化锌(平均粒径20nm)成为10质量%、纳米纤维素成为5质量%并调整,得到混合物。混合物事先增稠,未见沉淀。

[0243] [实施例8~12]

[0244] 使用制造例2~6的氧化纤维素,除此之外,与实施例7同样地得到含纳米纤维素的组合物。

[0245] 将实施例7~12的含纳米纤维素的组合物的评价结果示于表3。

[0246] 表中的“增稠”和“沉淀”的评价基准与表2同样。

[0247] [表3]

实施例	氧化纤维素	平均纤维长度 (nm)	平均纤维宽度 (nm)	增稠	沉淀
7	制造例 1	165	4.2	A	A
8	制造例 2	160	3.3	A	A
9	制造例 3	230	4.4	B	B
10	制造例 4	200	4.0	A	A
11	制造例 5	220	4.3	A	A
12	制造例 6	230	4.5	B	B

[0249] [比较例1]

[0250] 未进行基于均质混合器中的搅拌的分散处理,除此之外,与实施例1同样地得到混合物。将该混合物以23℃静置2天,结果未见增稠,可见氧化锌的沉淀。未见增稠、且可见沉淀,因此表明微细化未进行。即,无法得到含纳米纤维素的组合物。

[0251] 用光学显微镜(Nikon株式会社制、商品编号:LV100ND)进行透射相位差观察,结果氧化纤维素保持粗大而未微细化。另外,无法对上述混合物以(纤维长度和纤维宽度的测定方法)进行分析,因此,无法观察纳米纤维素,未算出平均纤维长度、和平均纤维宽度。

[0252] [比较例2]

[0253] (氧化纤维素的制备)

[0254] 通过TEMPO氧化,制备氧化纤维素。在烧杯中加入TEMPO 0.8g和溴化钠5.0g、纯水并搅拌,形成水溶液。

[0255] 将上述水溶液在新东科学株式会社制的搅拌机(三合一电动机、BL600)中、使用螺旋桨型搅拌叶片边以200rpm搅拌边在恒温水浴中加热至25℃后,加入作为纤维素系原料的TDI公司的粉末纸浆(VP-1)50g。

[0256] 加入0.1M氢氧化钠并搅拌,形成pH10.0的水溶液。向其中加入有效氯浓度13.2质量%的次氯酸钠水溶液129g,在相同的恒温水槽中保温为25℃的状态下,边添加0.1M氢氧化钠边将反应中的pH调节为10.0,进行2小时搅拌。反应结束后,重复离心分离(1000G、10分钟)和倾析,从而将氧化纤维素回收。

[0257] (CNF配混组合物的制备)

[0258] 使用通过TEMPO氧化得到的氧化纤维素,加入纯水使得氧化锌(平均粒径20nm)成为10质量%、TEMPO氧化纤维素成为5质量%并调整,将其在均质混合器中、以10000rpm搅拌10分钟。

[0259] 用光学显微镜(Nikon株式会社制、商品编号:LV100ND)进行透射相位差观察,结果氧化纤维素保持粗大而未微细化。另外,无法对上述混合物以(纤维长度和纤维宽度的测定方法)进行分析,因此,结果无法观察到纳米纤维素,未算出平均纤维长度、和平均纤维宽度。

[0260] 产业上的可利用性

[0261] 本发明在使用纳米纤维素的领域中有产业上的可利用性。具体而言,本发明在树脂、纤维、橡胶、食品、化妆品、医疗用品、涂料、墨、片或薄膜等领域中有产业上的可利用性。