



(21) 申请号 202410912895.X

(22) 申请日 2021.07.09

(30) 优先权数据

2020-118641 2020.07.09 JP

(62) 分案原申请数据

202180048753.8 2021.07.09

(71) 申请人 东亚合成株式会社

地址 日本

(72) 发明人 松木诗路士 筑城利彦 高田纯

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.

C08B 15/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

氧化纤维素、纳米纤维素和它们的分散液

(57) 摘要

本发明涉及氧化纤维素、纳米纤维素和它们的分散液。本发明提供一种解纤性优异的氧化纤维素,其为由次氯酸或其盐得到的纤维素系原料的氧化物,所述氧化纤维素实质上不含N-氧基化合物,聚合度为600以下。

1. 一种氧化纤维素,其中,
用自转公转搅拌机在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm下、在10分钟的条件对所述氧化纤维素的浓度为0.1质量%水分散液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。
2. 根据权利要求1所述的氧化纤维素,其中,所述氧化纤维素为由次氯酸或其盐得到的纤维素系原料的氧化物。
3. 一种氧化纤维素,其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羧基的结构,
用自转公转搅拌机在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm下、在10分钟的条件对所述氧化纤维素的浓度为0.1质量%水分散液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。
4. 一种氧化纤维素,其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羧基的结构,聚合度为60以上且600以下。
5. 根据权利要求4所述的氧化纤维素,其羧基量为0.40~1.5mmol/g。
6. 根据权利要求4或5所述的氧化纤维素,其中,用自转公转搅拌机在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm下、在10分钟的条件对所述氧化纤维素的浓度为0.1质量%水分散液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。
7. 一种氧化纤维素分散液,其在分散介质中分散有权利要求1~6中任一项所述的氧化纤维素。
8. 一种纳米纤维素,其是使权利要求1~6中任一项所述的氧化纤维素解纤而成的,平均纤维宽度为1~200nm。
9. 一种纳米纤维素分散液,其在分散介质中分散有权利要求8所述的纳米纤维素。
10. 一种化妆品,其使用权利要求8所述的纳米纤维素或权利要求9所述的纳米纤维素分散液。

氧化纤维素、纳米纤维素和它们的分散液

[0001] 本申请是申请日为2021年7月9日,申请号为202180048753.8、发明名称为“氧化纤维素、纳米纤维素和它们的分散液”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及氧化纤维素、纳米纤维素和它们的分散液。详细而言,涉及纤维素系原料被氧化剂氧化而得到的氧化纤维素和包含该氧化纤维素的氧化纤维素分散液、以及该氧化纤维素经解纤而得到的纳米纤维素和包含该纳米纤维素的纳米纤维素分散液。

背景技术

[0003] 提出了各种利用氧化剂氧化各种纤维素系原料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”)等纳米纤维材料的技术(例如参照专利文献1、专利文献2)。

[0004] 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。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,将反应体系内的有效氯浓度设为6~14质量%,边将pH调整为5.0~14.0边氧化纤维素系原料而得到氧化纤维素。在这些技术中,由于不使用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧化物(TEMPO)等N-氧基化合物作为催化剂而进行氧化处理,因此,N-氧基化合物不残留于纤维素纤维中,由此,可以在降低对环境等造成的影响的同时制造纳米纤维材料。

[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

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 专利文献1和专利文献2中,作为对氧化纤维素进行微细化处理而制造纳米纤维材料的具体例,公开了经通过使用了超声波均化器的机械处理的解纤工序而得到纳米纤维材料的例子。然而,上述处理在解纤所需的能量方面还存在有进一步改善的余地。在纳米纤维材料的制造中,从生产成本的观点出发,要求具有即使在温和的处理条件下也能够解纤的易解纤性的氧化纤维素。另外,为了稳定地制造微细化了的纤维素纤维,或者为了得到分散介质中的光散射等少、透明性高的纳米纤维材料,要求作为将纳米纤维材料解纤前的状态的氧化纤维素的解纤性良好。

[0011] 本发明是鉴于上述情况而作出的,主要目的在于,提供一种解纤性优异的氧化纤维素。

[0012] 用于解决问题的方案

- [0013] 为了解决上述课题,根据本发明,提供以下方案。
- [0014] [1]一种氧化纤维素,其为由次氯酸或其盐得到的纤维素系原料的氧化物,
- [0015] 所述氧化纤维素实质上不含N-氧基化合物,
- [0016] 聚合度为600以下。
- [0017] [2]根据[1]的氧化纤维素,其羧基量为0.30~2.0mmol/g。
- [0018] [3]根据[1]或[2]的氧化纤维素,其中,用自转公转搅拌机在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm下、在10分钟的对前述氧化纤维素的浓度为0.1质量%水分散液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。
- [0019] [4]一种氧化纤维素,其为纤维素系原料的氧化物,
- [0020] 用自转公转搅拌机在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm下、在10分钟的对前述氧化纤维素的浓度为0.1质量%水分散液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。
- [0021] [5]根据[4]的氧化纤维素,其中,前述氧化纤维素为由次氯酸或其盐得到的纤维素系原料的氧化物。
- [0022] [6]一种氧化纤维素分散液,其在分散介质中分散有[1]~[5]中任一项的氧化纤维素。
- [0023] [7]一种纳米纤维素,其是使[1]~[6]中任一项的氧化纤维素解纤而成的,平均纤维宽度为1~200nm。
- [0024] [8]一种纳米纤维素,其是通过用自转公转搅拌机在公转速度为1200~2500rpm、自转速度为600~1000rpm下对[1]~[6]中任一项的氧化纤维素进行3~15分钟解纤处理而得到的。
- [0025] [9]一种纳米纤维素分散液,其在分散介质中分散有[7]或[8]的纳米纤维素。
- [0026] 发明的效果
- [0027] 根据本发明,可以得到解纤性优异的氧化纤维素。特别是,本发明的氧化纤维素即使在温和的条件下进行解纤处理时也可以均匀地微细化、易解纤性优异。

具体实施方式

[0028] 《氧化纤维素》

[0029] 本公开的氧化纤维素(以下,也称为“本氧化纤维素”)是纤维素系原料被次氯酸或其盐氧化而得到的纤维状纤维素,是解纤处理前的纤维素。本氧化纤维素也可以称为由次氯酸或其盐得到的纤维素系原料的氧化物。需要说明的是,植物的主要成分为纤维素,纤维素分子成束的物质被称为纤维素微原纤维。纤维素系原料中的纤维素也以纤维素微原纤维的形态包含。

[0030] 需要说明的是,由于“氧化纤维素”如上所述是经氧化的纤维状纤维素,因此,也被称为“氧化纤维素纤维”。

[0031] 由于纤维素系原料被次氯酸或其盐氧化,因此,氧化纤维素实质上不含N-氧基化合物。此处本说明书中,“实质上不含N-氧基化合物”是指,在氧化纤维素中完全不含N-氧基化合物,或者N-氧基化合物的含量相对于氧化纤维素的总量为2.0质量ppm以下,优选为1.0质量ppm以下。另外,N-氧基化合物的含量以来自纤维素系原料的增加量计优选为2.0质量

ppm以下、更优选为1.0质量ppm以下时,也意味着“实质上不含N-氧基化合物”。

[0032] 通过实质上不含N-氧基化合物,可以抑制担心对环境、人体影响的N-氧基化合物残留在氧化纤维素中。N-氧基化合物的含量可以以公知的手段测定。作为公知的手段,可以举出使用微量总氮分析装置的方法。具体而言,氧化纤维素中的来自N-氧基化合物的氮成分可以使用微量总氮分析装置(例如Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制、装置名:TN-2100H等)作为氮量进行测定。

[0033] 以下,对本氧化纤维素详细进行说明。

[0034] [聚合度]

[0035] 本公开的适合的实施的一方式中,本氧化纤维素的聚合度为600以下。本氧化纤维素的聚合度如果超过600,则有解纤需要很大能量的倾向,有无法体现充分的易解纤性的倾向。另外,本氧化纤维素的聚合度如果超过600,则解纤不充分的氧化纤维素变多,因此,在使其微细化了的纳米纤维素分散于分散介质中的情况下,光散射等变多,透明度有时降低。此外,进而有得到的纳米纤维素的大小产生偏差、品质变得不均匀的倾向。因此,与固体颗粒一起包含纳米纤维素的浆料(以下,也称为“含纳米纤维素的浆料”)的粘度变得不稳定,而且有时浆料的操作性和涂覆性降低。从易解纤性的观点出发,本氧化纤维素的聚合度的下限没有特别设定。但是,本氧化纤维素的聚合度如果低于50,则与其说是纤维状不如说是颗粒状的纤维素的比列变多,浆料的品质变得不均匀,粘度变得不稳定,而且变得难以得到作为纳米纤维素的特征之一的触改性。从上述观点出发,本氧化纤维素的聚合度优选50~600。

[0036] 本氧化纤维素的聚合度更优选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、还进而优选400以下。对于聚合度的下限,从使浆料的粘度稳定性和涂覆性良好的观点出发,更优选60以上、进一步优选70以上、更进一步优选80以上、进而优选90以上、更进而优选100以上、还进而优选110以上、特别优选120以上。聚合度优选的范围可以通过适宜组合上述的上限和下限而确定。本氧化纤维素的聚合度更优选60~600、进一步优选70~600、更进一步优选80~600、进一步更优选80~550、进而优选80~500、更进而优选80~450、特别优选80~400。

[0037] 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通过氧化反应时的反应体系的搅拌条件而调整。例如,在使用搅拌叶片等使反应体系充分均匀化的条件下,氧化反应顺利进行,有聚合度降低的倾向。另一方面,在利用搅拌器的搅拌等使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,难以充分降低本纤维素纤维的聚合度。另外,氧化纤维素的聚合度也有根据原料纤维素的选择而变动的倾向。因此,也可以通过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,在本说明书中,氧化纤维素的聚合度是通过粘度法而测得的平均聚合度(粘均聚合度)。详细情况依据后述的实施例中记载的方法。

[0038] [羧基量]

[0039] 本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,则可以对氧化纤维素赋予充分的易解纤性。由此,即使在利用温和的条件进行解纤处理的

情况下,也可以得到品质均匀化的含纳米纤维素的浆料,可以提高浆料的粘度稳定性、操作性和涂覆性。另一方面,羧基量如果为 2.0mmol/g 以下,则可以抑制解纤处理时纤维素过度分解,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。从这种观点出发,本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。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 。羧基量优选的范围可以通过适宜组合上述的上限和下限而确定。本氧化纤维素的羧基量更优选 $0.35\sim 2.0\text{mmol/g}$ 、进一步优选 $0.35\sim 1.5\text{mmol/g}$ 、更进一步优选 $0.40\sim 1.5\text{mmol/g}$ 、进一步更优选 $0.50\sim 1.2\text{mmol/g}$ 、进而优选超过 0.50 且为 1.2mmol/g 以下、更进而优选 $0.55\sim 1.0\text{mmol/g}$ 。

[0040] 需要说明的是,氧化纤维素中的羧基量(mmol/g)是在将氧化纤维素与水混合而成的水溶液中加入 0.1M 盐酸水溶液,使其成为 $\text{pH}2.5$ 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 ,使用下述式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)算出羧基量(mmol/g)的值。详细情况依据后述的实施例中记载的方法。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。

[0041] 羧基量 $=a(\text{ml})\times 0.05/\text{氧化纤维素质量}(\text{g})$

[0042] 本氧化纤维素例如可以通过在使反应体系内的次氯酸或其盐的有效氯浓度为较高浓度(例如 $14\text{质量}\%\sim 43\text{质量}\%$)的条件下氧化纤维素系原料而得到。

[0043] 本氧化纤维素优选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羧基的结构。另外,优选本氧化纤维素中的吡喃葡萄糖环的第6位的羟基未被氧化、保持为羟基。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通过固体 ^{13}C -NMR光谱而进行解析。

[0044] 上述固体 ^{13}C -NMR光谱中,通过观测到与吡喃葡萄糖环的第2位和第3位的羧基对应的峰,可以判断为具有被氧化的结构。此时,对应于第2位和第3位的羧基的峰可以观察到在 $165\text{ppm}\sim 185\text{ppm}$ 的范围内的宽峰。此处所谓的宽峰可以根据峰的面积比率而确定。

[0045] 即,在NMR光谱中 $165\text{ppm}\sim 185\text{ppm}$ 的范围的峰上画基线,求出整体的面积值后,求出在峰顶垂直分割面积值而得到的2个峰面积值的比率(大的面积值/小的面积值),如果该峰面积值的比率为 1.2 以上,则可以认为是宽峰。

[0046] 另外,上述宽峰的有无可以通过从上述峰顶至基线的垂线的长度 L' 与 $165\text{ppm}\sim 185\text{ppm}$ 的范围的基线的长度 L 之比而判断。即,比 L'/L 如果为 0.1 以上,则可以判断为存在宽峰。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。

[0047] 另外,本纳米纤维素的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。

[0048] 如此本公开的氧化纤维素的解纤性优异。特别是,本氧化纤维素在温和的条件下进行解纤处理时也可以均匀地微细化,易解纤性优异。另外,在将微细化了的氧化纤维素与颜料等无机颗粒混合而成为浆料状态的情况下,浆料粘度经时稳定,且操作性和涂覆性优异。另外,由于不含N-氧基化合物,因此,可以减少对环境等的影响。

[0049] [氧化纤维素的制造方法]

[0050] 接着,对本氧化纤维素的制造方法进行说明。本氧化纤维素可以通过包括用次氯酸或其盐对纤维素系原料进行氧化的工序的方法而制造。

[0051] 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,可以举出纸浆、天然纤维素、再生纤维素、和通过对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,也可以将豆渣、大豆皮等包含大量纤维素成分的未利用生物质作为原料。另外,为了使使用的氧化剂容易渗透到原料纸浆中,也可以预先用适当浓度的碱对纤维素系原料进行处理。

[0052] 作为用于纤维素系原料的氧化的次氯酸或其盐,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。

[0053] 作为通过纤维素系原料的氧化而制造本氧化纤维素的方法,可以举出将纤维素系原料与包含次氯酸或其盐的反应液混合的方法。反应液在操作容易性的方面、不易产生副反应的方面上,优选包含水作为溶剂。反应液中的次氯酸或其盐的有效氯浓度优选6~43质量%、更优选7~43质量%、进一步优选10~43质量%、更进一步优选14~43质量%。反应液的有效氯浓度如果为上述范围,则可以充分增加氧化纤维素中的羧基量,在得到纳米纤维素时可以进行容易地进行氧化纤维素的解纤。

[0054] 从有效地充分增加氧化纤维素的羧基量的观点出发,反应液的有效氯浓度更优选15质量%以上、进一步优选18质量%以上、更进一步优选20质量%以上。另外,从抑制解纤时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上述的下限和上限。该有效氯浓度的范围更优选16~43质量%、进一步优选18~40质量%。

[0055] 需要说明的是,次氯酸或其盐的有效氯浓度如下定义。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,不是作为次氯酸钠的浓度,而是作为溶液中的有效氯量而测定浓度。此处关于次氯酸钠的有效氯,由于通过次氯酸钠的分解而生成的2价氧原子的氧化能力相当于1价氯的2原子当量,因此,次氯酸钠(NaClO)的键合氯原子具有与非键合氯(Cl_2)的2原子相同的氧化能力,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。

[0056] 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调整为5.0~14.0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,可以使氧化纤维素中的羧基量充分增加。由此,可以进行容易地进行氧化纤维素的解纤。反应体系的pH更优选6.0以上、进一步优选7.0以上、更进一步优选8.0以上。对于反应体系的pH的上限,更优选13.5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。

[0057] 以下,将使用次氯酸钠作为次氯酸或其盐的情况作为例子,进一步对制造本氧化纤维素的方法进行说明。

[0058] 使用次氯酸钠进行纤维素系原料的氧化时,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:浓缩有效氯浓度比目标浓度低的次氯酸钠水溶液的方法、稀释有效氯浓度比目标浓度高的次氯酸钠水溶液的方法、以及将次氯酸钠的晶体(例如次氯酸钠5水合物)溶解于溶剂的方法等。这些之中,优选通过稀释次氯酸钠水溶液的方法或将次氯酸钠的晶体溶解于溶剂的方法而调整为作为氧化剂的有效氯浓度,因为自分解少(即,有效氯浓度的降低少),有效氯浓度的调整简便。

[0059] 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。

[0060] 为了效率良好地进行纤维素系原料的氧化反应,在氧化反应中,优选边将纤维素系原料与次氯酸钠水溶液的混合液搅拌边进行。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(Three-one motor)、均质混合器、分散型混合器、均化器、外部循环搅拌等。这些之中,在纤维素系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型混合器中的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。在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叶片、桨叶片、涡轮叶片等公知的搅拌叶片的装置。另外,在使用带搅拌叶片的搅拌机的情况下,优选以转速50~300rpm进行搅拌。

[0061] 氧化反应中的反应温度优选15°C~100°C、更优选20°C~90°C。反应中,随着通过氧化反应在纤维素系原料中生成羧基的反应体系的pH降低。因此,从使氧化反应效率良好地进行的观点出发,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),边调整反应体系的pH边进行氧化反应。氧化反应的反应时间可以根据氧化的进行程度而设定,但优选设为15分钟~50小时左右。将反应体系的pH设为10以上的情况下,优选将反应温度设为30°C以上和/或将反应时间设为30分钟以上。

[0062] 使用包含通过上述反应得到的氧化纤维素的溶液,进行过滤等公知的离析处理,再根据需要进行纯化,可以得到氧化纤维素作为由次氯酸或其盐得到的纤维素系原料的氧化物。另外,在过滤等离析处理之前,从提高离析处理的过滤性、收率的观点出发,在包含氧化纤维素的溶液中添加酸,例如将pH设为4.0以下,由通过氧化生成的羧基的至少一部分的盐型(-COO⁻X⁺;X⁺是指钠、锂等的阳离子)可以形成质子型(-COOH⁺)。

[0063] 需要说明的是,红外吸收光谱中,质子型在1720cm⁻¹附近可见峰,盐型在1600cm⁻¹附近可见峰,因此,可以区分它们。

[0064] 需要说明的是,也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解纤处理。

[0065] 在包含氧化纤维素的溶液中,在为了离析处理而将pH设为4.0以下的情况下,为了提高供于之后的解纤处理用时的操作性,例如添加碱,将pH设为6.0以上,将羧基的至少一部分可以形成盐型(-COO⁻X⁺;X⁺是指钠、锂等的阳离子)。另外,包含氧化纤维素的溶液也可以通过置换其溶剂等,从而形成包含氧化纤维素的组合物。在包含氧化纤维素的组合物中,例如也可以将pH设为10以上的碱条件,将羧基的至少一部分形成盐型(-COO⁻X⁺;X⁺是指钠、锂等的阳离子)。

[0066] 本氧化纤维素的制造方法可以还包括将得到的氧化纤维素与具有修饰基团的化合物混合的工序以控制氧化纤维素的物性。作为具有修饰基团的化合物,只要为与氧化纤

纤维素所具有的羧基、羟基能形成离子键或共价键的具有修饰基团的化合物就没有特别限定。作为能形成离子键的具有修饰基团的化合物,例如可以举出伯胺、仲胺、叔胺、季铵化合物和磷化合物。作为能形成共价键的具有修饰基团的化合物,例如可以举出醇、异氰酸酯化合物和环氧化合物。

[0067] 如上所述,本氧化纤维素包含盐型、质子型和利用修饰基团的改性型的方案。另外,由本氧化纤维素得到的纳米纤维素也包含由盐型、质子型和利用修饰基团的改性型的方案。

[0068] 本氧化纤维素也可以形成与分散介质的混合物的方案。即,本发明之一为一种氧化纤维素分散液,其是在分散介质中分散有本氧化纤维素而成的。作为分散介质,例如可以举出与后述的分散介质相同的物质。

[0069] 《纳米纤维素》

[0070] 本公开的纳米纤维素(以下,也称为“本纳米纤维素”)可以通过将纤维素系原料被氧化剂氧化后的氧化纤维素解纤并纳米化而得到。即,本纳米纤维素可以通过包括用次氯酸或其盐对纤维素系原料进行氧化的工序和将通过该工序得到的氧化纤维素进行解纤的工序的方法而制造。氧化工序如上所述。

[0071] 需要说明的是,“纳米纤维素”是将经氧化的纤维状纤维素微细化而得到的纤维状纤维素,因此,也称为“微细纤维素纤维”。

[0072] 作为将氧化纤维素解纤的方法,例如可以举出利用机械解纤的方法等。此处纳米纤维素(以下,也称为纳米纤维素)表示将纤维素纳米化而成者的总称,包含纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体等。

[0073] 作为机械解纤的方法,例如可以举出利用螺杆型混合器、桨式混合器、分散型混合器、涡轮型混合器、高速旋转下的均质混合器、高压均化器、超高压均化器、双圆筒型均化器、超声波均化器、水流对抗碰撞型分散机、打浆机、盘型精浆机、锥型精浆机、双盘型精浆机、砂轮机、单螺杆或多螺杆混炼机、自转公转搅拌机、振动型搅拌机等各种混合/搅拌装置的方法。可以将这些装置单独使用或组合2种以上而使用,优选通过在分散介质中对氧化纤维素进行处理,使氧化纤维素纳米化而制造纳米纤维素。

[0074] 在可以有效地制造解纤更加进行的纳米纤维素的方面上,本氧化纤维素的解纤例如也可以使用利用超高压均化器的方法。利用超高压均化器进行解纤的情况下,解纤处理时的压力优选100MPa以上、更优选120MPa以上、进一步优选150MPa以上。解纤处理次数没有特别限定,从使解纤充分进行的观点出发,优选2次以上、更优选3次以上。

[0075] 本氧化纤维素由于易解纤性优异,因此,作为解纤方法,优选例如在应用利用自转公转搅拌机和振动型搅拌机等温和搅拌的情况下也可以充分解纤,可以得到均匀化了的纳米纤维素。

[0076] 自转公转搅拌机是通过使投入材料的容器自转和公转而将容器内的材料混合的装置。根据自转公转搅拌机,由于不使用搅拌叶片而进行搅拌,因此,可以实现更温和的搅拌。利用自转公转搅拌机的搅拌时的公转速度和自转速度可以适宜设定,例如可以将公转速度设为400~3000rpm、自转速度设为200~1500rpm。在利用自转公转搅拌机的情况下,从实现温和的搅拌且确保品质的均匀性的观点出发,优选通过在公转速度为1200~2500rpm、自转速度为600~1000rpm下进行3~15分钟搅拌的条件进行解纤处理。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本氧化纤维素的解纤的情况下, 作为材料的氧化纤维素水分散体的浓度可以适宜调整, 例如为0.01 ~ 1.0质量%, 优选0.1 ~ 0.5质量%。

[0077] 作为振动型搅拌机, 例如可以举出涡流混合器(触摸混合器)。涡流混合器中, 通过在容器内的液体材料中形成涡流来进行搅拌。根据涡流混合器等振动型搅拌机, 由于不使用搅拌叶片而进行搅拌, 因此, 可以实现更温和的搅拌。另外, 根据涡流混合器等振动型搅拌机, 可以利用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优异。涡流混合器的转速例如为600 ~ 3000rpm, 优选根据搅拌3 ~ 15分钟的条件进行解纤处理。利用涡流混合器进行本氧化纤维素的解纤的情况下, 作为材料的氧化纤维素水分散体的浓度可以适宜调整, 例如为0.01 ~ 1.0质量%, 优选0.1 ~ 0.5质量%。

[0078] 解纤处理优选在使本氧化纤维素与分散介质混合的状态下进行。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。

[0079] 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。

[0080] 通过在解纤处理时使用有机溶剂作为分散介质, 从而氧化纤维素和将其解纤得到的纳米纤维素的离析变得容易。另外, 由于得到分散在有机溶剂中的纳米纤维素, 因此, 容易与溶解在有机溶剂的树脂、该树脂原料单体等混合。将解纤得到的纳米纤维素分散在水和/或有机溶剂的分散介质中的纳米纤维素分散液可以用于与树脂、橡胶、固体颗粒等各种成分混合。

[0081] [平均纤维宽度]

[0082] 本纳米纤维素的平均纤维宽度优选1 ~ 200nm。特别是, 根据本氧化纤维素, 在通过解纤处理可以得到平均纤维宽度为1 ~ 20nm、优选1 ~ 10nm、更优选1 ~ 5nm这种充分纳米化的纳米纤维素的方面上是适合的。另外, 在本纳米纤维素的平均纤维宽度充分小至1 ~ 5nm的情况下, 包含该纳米纤维素的浆料的粘度稳定化, 操作性和涂覆性良好。本纳米纤维素的平均纤维宽度更优选4.8nm以下、进一步优选4.5nm以下、更进一步优选4.2nm以下。从易解纤性的观点出发, 平均纤维宽度的下限没有特别设定。但是, 平均纤维宽度如果低于1nm, 则接近于纤维素单分子的形态, 作为纳米纤维素的品质容易变得不均匀。因此, 平均纤维宽度优选1nm以上、更优选1.5nm以上。

[0083] [平均纤维长度]

[0084] 本纳米纤维素的平均纤维长度优选100 ~ 2000nm。平均纤维长度更优选100 ~ 1000nm、进一步优选100 ~ 500nm、更进一步优选100 ~ 400nm。

[0085] [长宽比]

[0086] 本纳米纤维素中, 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 ~ 200。该长宽比更优选30以上、进一步优选40以上。另外, 长宽比更优选180以下、进一步优选150以下。

[0087] 需要说明的是, 关于平均纤维宽度和平均纤维长度, 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并充分稀释得到纤维素水分散体,使得到的纤维素水分散体在云母基材上自然干燥,使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,设形状图像的截面高度=纤维宽度、设周长 \div 2=纤维长度,从而算出的值。在这种平均纤维宽度和平均纤维长度的算出中,可以使用图像处理的软件。此时图像处理的条件是任意的,但根据图像处理的条件,即使为同一图像,有时算出的值也会产生差异。关于平均纤维长度,基于图像处理的条件的值之差的范围优选为 \pm 100nm的范围内。关于平均纤维宽度,基于条件的值之差的范围优选为 \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方法。

[0088] [透光率]

[0089] 根据本氧化纤维素,即使在温和的解纤条件下也可以使解纤充分进行,可以得到纤维宽度充分小的纳米纤维素。另外,由于得到的纳米纤维素的纤维宽度充分小,因此,分散在分散介质中的情况下,纤维素纤维的光散射等少,体现高的透光率。因此,本纳米纤维素可以有效地用于要求透明性的用途中。

[0090] 具体而言,对于本氧化纤维素,通过用自转公转搅拌机在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm下、在10分钟的条件对该氧化纤维素的浓度为0.1质量%水分散液进行解纤处理而得到的纳米纤维素水分散液的透光率优选示出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,透光率是利用分光光度计测得的波长660nm下的值。

[0091] 另外,对于本氧化纤维素,用涡流混合器以转速3000rpm、在10分钟的条件对该氧化纤维素的浓度为0.1质量%水分散液进行解纤处理而得到的纳米纤维素水分散液的透光率优选示出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。

[0092] 需要说明的是,本公开的氧化纤维素的解纤性(特别是易解纤性)优异,而且提供高品质的浆料的理由尚不清楚,但大致考虑以下情况。解纤通过切断纤维素微原纤维彼此的氢键而进行。在使用次氯酸或其盐的氧化处理中,随着氧化的进行,发生微原纤维的聚合度的降低(即,纤维素分子链的短链化)。该聚合度的降低在用较高浓度的次氯酸或其盐进行氧化的情况下,与例如基于TEMPO氧化法的情况相比,随着氧化度的增大,聚合度的降低容易进行。因此,可以认为,在本实施方式中,通过氧化处理,在每一根一根微原纤维中应该通过解纤而切断的氢键数少,进一步随着氧化的进行,羧基量增加,由此,微原纤维彼此的排斥力增强,氧化纤维素的解纤性提高。另外,可以认为,通过氧化纤维素的解纤性提高,由此,可以得到能够提高改善浆料的粘度稳定性、操作性和涂覆性的纳米纤维素。

[0093] (其他实施方式)

[0094] 本公开的适合的实施的另一方式中,提供一种氧化纤维素,其是将纤维素系原料被氧化剂氧化而得到的。该氧化纤维素也可以称为作为纤维素系原料的氧化物的氧化纤维素。对于本实施方式的氧化纤维素,用自转公转搅拌机在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm下、在10分钟的条件对该氧化纤维素的0.1质量%浓度水分散液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。

[0095] 另外,本公开的适合的实施的另一方式中,对于本氧化纤维素,用涡流混合器以转速3000rpm、在10分钟的条件对该氧化纤维素的0.1质量%浓度水分散液进行解纤处理而

得到的纳米纤维素水分散液的透光率为60%以上。

[0096] 即,根据这些其他方式的氧化纤维素,即使在温和的解纤条件下,解纤也可以充分进行,可以得到纤维宽度充分小至1~5nm左右的纳米纤维素。由于得到的纳米纤维素的纤维宽度充分小,因此,分散在分散介质中的情况下,纤维素纤维的光散射等少,体现高的透光率。因此,可以有效用于要求透明性的用途中。另外,通过对上述其他方式的氧化纤维素解纤而得到的纳米纤维素即使在温和的条件下进行解纤处理,在含纳米纤维素的浆料的情况下也可以实现浆料的粘度的稳定化,且可以使浆料的操作性和涂覆性良好。

[0097] 作为上述氧化剂,可以举出卤素、次氯酸或其盐、过氧化物等。这些之中,在可以得到均匀化的纳米纤维素的方面和环境负荷少、且廉价的方面上,优选次氯酸或其盐。次氯酸或其盐如上所述。

[0098] 以上说明的纳米纤维素和包含该纳米纤维素的纳米纤维素分散液可以应用于各种用途。具体而言,例如,可以作为增强材料与各种材料(例如树脂、纤维、橡胶等)混合而使用,也可以作为增稠剂或分散剂等在各种用途(例如食品、化妆品、医疗品、涂料、墨等)中使用。另外,也可以成膜出纳米纤维素分散液,作为各种片材或薄膜使用。应用本纳米纤维素和包含该纳米纤维素的纳米纤维素分散液的领域也没有特别限定,例如可以在汽车用构件、机械部件、电化制品、电子设备、化妆品、医疗品、建筑材料、日用品、文具等各种领域的制品的制造中使用。另外,例如,在使用纳米纤维素和包含该纳米纤维素的纳米纤维素分散液作为颜料等含无机颗粒的浆料中的添加剂的情况下,在可以提高浆料的粘度稳定性、操作性、涂覆性能的方面上是适合的。

[0099] 实施例

[0100] 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。需要说明的是,以下只要没有特别限定,“份”就表示“质量份”,“%”就表示“质量%”。

[0101] (1) 氧化纤维素和纳米纤维素的制造

[0102] (制造例1)

[0103] 作为纤维素系原料,用剪刀将针叶树纸浆(SIGMA-ALDRICH公司NIST RM 8495, bleached kraft pulp)切成5mm见方,在Osaka Chemical Company制“Wonder Blender WB-1”中以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0104] 在烧杯中加入有效氯浓度为42质量%的次氯酸钠5水合物晶体350g,加入纯水并搅拌,得到有效氯浓度为21质量%的次氯酸钠水溶液。向其中加入35质量%盐酸并搅拌,制成pH为11.0的水溶液。该次氯酸钠水溶液用新东科学株式会社制的搅拌机(Three-one motor、BL600),使用螺旋桨型搅拌叶片边以200rpm进行搅拌,边利用恒温水浴加热至30°C后,加入上述经机械解纤的针叶树牛皮纸浆(羧基量:0.05mmol/g)50g。

[0105] 供给纤维素系原料后,在相同的恒温水槽中保温至30°C的状态下,边添加48质量%氢氧化钠边将反应中的pH调整为11.0,在上述搅拌机中使用螺旋桨型搅拌叶片以200rpm搅拌30分钟,进行氧化反应。反应结束后,使用孔径0.1 μ m的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,得到氧化纤维素A。将得到的氧化纤维素A用纯水清洗,对清洗后的过滤物(氧化纤维素A)测定羧基量,结果为0.45mmol/g。

[0106] 接着向氧化纤维素A中加入纯水制作0.1%分散液,使用Thinky Company制的自转公转混合器“脱泡搅拌机ARE-310”,在混合模式下在公转速度为2000rpm、自转速度为

800rpm的条件下进行10分钟处理,得到CNF水分散体A作为纳米纤维素分散液。

[0107] 另外,使用微量总氮分析装置(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制、装置名:TN-2100H)测定氧化纤维素A中的来自N-氧基化合物的氮成分作为氮量,算出来自原料纸浆的增加量,结果为1ppm以下。

[0108] 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。

[0109] (次氯酸钠水溶液中的有效氯浓度的测定)

[0110] 精密量取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,用0.1mol/L硫代硫酸钠溶液滴定游离的碘,结果(指示剂为淀粉试液)、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%。

[0111] 氧化纤维素的羧基量根据以下的方法而测定。

[0112] (羧基量的测定)

[0113] 在将氧化纤维素的浓度调整为0.5质量%的氧化纤维素水分散体60ml中加入0.1M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,使用下述式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)算出羧基量(mmol/g)。

[0114] 羧基量 = a(ml) × 0.05 / 氧化纤维素的质量(g)

[0115] (制造例2)

[0116] 使氧化反应中的反应时间为120分钟,除此之外,在与制造例1相同的条件下进行处理,从而得到氧化纤维素B和CNF水分散体B。

[0117] (制造例3)

[0118] 使氧化反应中的反应时间为120分钟,将纤维素系原料改变为TDI公司制的粉末纤维素(VP-1),除此之外,在与制造例1相同的条件下进行处理,从而得到氧化纤维素C和CNF水分散体C。

[0119] (制造例4)

[0120] 使氧化反应时间为120分钟,将纤维素系原料变更为日本制纸株式会社制的粉末纤维素(KC Flock W-100GK),除此之外,在与制造例1相同的条件下进行处理,从而得到氧化纤维素D和CNF水分散体D。

[0121] (制造例5)

[0122] 使氧化反应时间为240分钟,除此之外,在与制造例1相同的条件下进行处理,从而得到氧化纤维素E和CNF水分散体E。

[0123] (制造例6)

[0124] 使氧化反应时间为360分钟,除此之外,在与制造例1相同的条件下进行处理,从而得到氧化纤维素F和CNF水分散体F。

[0125] (制造例7)

[0126] 使氧化反应温度为50°C,除此之外,在与制造例1相同的条件下进行处理,从而得到氧化纤维素G和CNF水分散体G。

[0127] (制造例8)

[0128] 使氧化反应时间为480分钟,除此之外,在与制造例1相同的条件下进行处理,从而得到氧化纤维素H和CNF水分散体H。

[0129] 将各制造例中得到的氧化纤维素冷冻干燥后,测定在23°C、50%RH下放置24小时以上的试样的固体¹³C-NMR,结果均确认了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。

[0130] (1) 试样管:氧化锆制管(4mm直径)

[0131] (2) 磁场强度:9.4T(1H共振频率:400MHz)

[0132] (3) MAS转速:15kHz

[0133] (4) 脉冲序列:CPMAS法

[0134] (5) 接触时间:3秒

[0135] (6) 等待时间:5秒

[0136] (7) 累积次数:10000~15000次

[0137] (8) 测定装置:JNM ECA-400(日本电子株式会社制)

[0138] 另外,各制造例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还可以由将该氧化纤维素的模型分子作为试样、测定二维NMR而得到的结果来确认。

[0139] 另外,未观察到第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,因此,判断为第6位的羟基未被氧化,氧化纤维素中仍为羟基。

[0140] (比较制造例1)

[0141] 作为纤维素系原料,用剪刀将针叶树纸浆(SIGMA-ALDRICH公司NIST RM 8495, bleached kraft pulp)切成5mm见方,在Osaka Chemical Company制“Wonder Blender WB-1”中以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0142] 在100ml的烧杯中加入有效氯浓度为43质量%的次氯酸钠5水合物晶体30.0g,加入纯水和35质量%的盐酸并搅拌,制成有效氯浓度为21质量%、pH为11.0的水溶液。将该次氯酸钠水溶液用搅拌器边搅拌边在恒温水槽中加热至30°C后,加入上述经机械解纤的针叶树牛皮纸浆0.35g。

[0143] 供给纤维素系原料后,在相同的恒温水槽中边保温至30°C边添加48质量%的氢氧化钠以维持pH11.0,在搅拌器中搅拌30分钟。接着,使用孔径0.1μm的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,得到氧化纤维素P。将得到的过滤物(氧化纤维素P)用纯水清洗后,测定羧基量,结果为0.42mmol/g,过滤物量为0.31g。

[0144] 使得到的氧化纤维素P分散于纯水制作0.1%分散液,使用Thinky Company制的自转公转混合器“脱泡搅拌机ARE-310”,在混合模式下在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm的条件下进行10分钟解纤处理,得到CNF水分散体P。

[0145] (比较制造例2)

[0146] 作为纤维素系原料,用剪刀将针叶树纸浆(SIGMA-ALDRICH公司NIST RM 8495, bleached kraft pulp)切成5mm见方,在Osaka Chemical Company制“Wonder Blender WB-1”中以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0147] 在烧杯中加入有效氯浓度为42质量%的次氯酸钠5水合物晶体30.3g,加入纯水并搅拌,使有效氯浓度为14质量%。向其中加入35质量%盐酸并搅拌,制成pH为9.0的水溶液。

将该次氯酸钠水溶液用搅拌器边搅拌边在恒温水浴中加热至30°C后,加入上述经机械解纤的针叶树牛皮纸浆0.35g。

[0148] 供给纤维素系原料后,在相同的恒温水槽中保温至30°C的状态下,边添加48质量%氢氧化钠边将反应中的pH调整为9.0,在搅拌器中搅拌30分钟进行氧化反应。反应结束后,使用孔径0.1 μ m的PTFE制筛网过滤器,通过抽滤将产物固液分离,得到氧化纤维素Q。将得到的过滤物0.12g用纯水清洗。对于清洗后的过滤物(氧化纤维素Q),测定羧基量,结果为1.12mmol/g。

[0149] 接着向氧化纤维素Q中加入纯水制作0.1%分散液,在与比较制造例1同样的条件下进行解纤处理,得到CNF水分散体Q。

[0150] (比较制造例3)

[0151] 作为纤维素系原料,用剪刀将针叶树纸浆(SIGMA-ALDRICH公司NIST RM 8495, bleached kraft pulp)切成5mm见方,在Osaka Chemical Company制“Wonder Blender WB-1”中以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。使机械解纤后的纤维素纤维分散于充分的水中,使用孔径0.1 μ m的PTFE制筛网过滤器进行抽滤,从而得到湿粉。

[0152] 在容器内放入上述湿粉(水分80质量%、以干粉换算计为20g),接着,加入臭氧浓度为200g/m³的臭氧/氧混合气体60L,在25°C下震荡2分钟。静置6小时后,去除容器内的臭氧等之后取出氧化纤维素(氧化纤维素R),使用孔径0.1 μ m的PTFE制筛网过滤器,利用抽滤进行纯水的清洗。在得到的氧化纤维素R中加入纯水制作2质量%分散液,加入氢氧化钠,制成氢氧化钠0.3质量%液体。搅拌5分钟后,以25°C静置30分钟。接着,使用孔径0.1 μ m的PTFE制筛网过滤器,利用抽滤进行纯水的清洗。在该氧化纤维素R中加入纯水制作0.1%分散液,在与比较制造例1同样的条件下进行解纤处理,得到CNF水分散体R。

[0153] (比较制造例4)

[0154] 作为纤维素系原料,用剪刀将针叶树纸浆(SIGMA-ALDRICH公司NIST RM 8495, bleached kraft pulp)切成5mm见方,在Osaka Chemical Company制“Wonder Blender WB-1”中以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0155] 在烧杯中加入过碘酸钠4.92g,加入纯水制成水溶液(总量600ml)。该过碘酸钠水溶液在新东科学株式会社制的搅拌机(Three-one motor、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55°C后,加入上述经机械解纤的针叶树牛皮纸浆6g。

[0156] 供给纤维素系原料后,在相同的恒温水槽中边保温至55°C边在搅拌机中、在同一条件下进行搅拌3小时。反应结束后,使用孔径0.1 μ m的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,得到氧化纤维素S后,用纯水清洗。

[0157] 接着,在包含亚氯酸钠的1M乙酸水溶液中,加入上述得到的产物,在25°C下、在与上述相同的搅拌条件下进行搅拌48小时。反应结束后,使用孔径0.1 μ m的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,用纯水清洗。在得到的氧化纤维素S中加入纯水制作0.1%分散液,在与比较制造例1同样的条件下进行解纤处理,得到CNF水分散体S。

[0158] (比较制造例5)

[0159] 作为纤维素系原料,用剪刀将针叶树纸浆(SIGMA-ALDRICH公司NIST RM 8495, bleached kraft pulp)切成5mm见方,在Osaka Chemical Company制“Wonder Blender WB-

1”中以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0160] 在烧杯中加入TEMPO 0.016g和溴化钠0.1g,加入纯水并搅拌制成水溶液,加入上述经机械解纤的针叶树牛皮纸浆1.0g。

[0161] 将上述水溶液在搅拌器中边搅拌边在恒温水浴中加热至25°C后,加入0.1M氢氧化钠并搅拌,制成pH为10.0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2.58g,在相同的恒温水槽中在保温至25°C的状态下,边添加0.1M氢氧化钠边将反应中的pH调整为10.0,在搅拌器中进行搅拌120分钟。

[0162] 反应结束后,使用孔径0.1 μ m的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,得到氧化纤维素T。将得到的过滤物(氧化纤维素T)用纯水清洗后,测定羧基量。羧基量为1.55mmol/g,过滤物量为约1.0g。在得到的氧化纤维素T中加入纯水制作0.1%分散液,在与比较制造例1同样的条件下进行解纤处理,得到CNF水分散体T。在与制造例1同样的条件下测定氧化纤维素T中的来自N-氨基化合物的氮成分作为氮量,算出来自原料纸浆的增加量,结果为5ppm。

[0163] (2)评价1

[0164] (实施例1-1~1-8、比较例1-1~1-5)

[0165] 使用制造例1~8和比较制造例1~5的各例中得到的氧化纤维素和CNF水分散体,进行以下的评价。将评价结果示于表1

[0166] (粘均聚合度的测定)

[0167] 在调整为pH10的硼氢化钠水溶液中加入氧化纤维素,在25°C下进行5小时还原处理。硼氢化钠量相对于氧化纤维素1g设为0.1g。还原处理后,通过抽滤进行固液分离、水洗,使得到的氧化纤维素冷冻干燥。向纯水10ml中加入干燥后的氧化纤维素0.04g,搅拌2分钟后,加入1M铜乙二胺溶液10ml使其溶解。之后,用毛细管型粘度计在25°C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]),如下式所示依次求出相对粘度(η_r)、比粘度(η_{sp})、特性粘度($[\eta]$),由粘度测定式计算出氧化纤维素的聚合度(DP)。

$$[0168] \quad \eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$$

$$[0169] \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$[0170] \quad [\eta] = \eta_{sp} / (100 \times c (1 + 0.28\eta_{sp}))$$

$$[0171] \quad DP = 175 \times [\eta]$$

[0172] (平均纤维宽度的测定)

[0173] 向上述得到的各CNF水分散体A~H、P~T中加入纯水,以CNF水分散体中的纳米纤维素的浓度成为5ppm的方式进行调整。使浓度调整后的CNF水分散体在云母基材上自然干燥,使用Oxfordshire Asairum公司制的扫描型探针显微镜“MFP-3D infinity”,在AC模式下进行纳米纤维素的形状观察。对于平均纤维宽度,使用“MFP-3D infinity”所附带的软件,对于纤维50根以上,作为形状图像的截面高度=纤维宽度,求出数均纤维宽度[nm]。

[0174] (易解纤性)

[0175] ○解纤方法A

[0176] 在厚10mm的石英比色皿中放入上述得到的各CNF水分散体A~H、P~T,利用分光光度计(JASCO V-550)测定波长660nm的透光率。各CNF水分散体的固体成分浓度均为0.1质

量%。需要说明的是,透光率越高,即使在温和的条件下也可以充分解纤至微细的纤维,可以判断易解纤性良好。评价判定基准如下所述(对于解纤方法B也相同)。

[0177] ◎:透光率为80%以上

[0178] ○:透光率为70%以上且低于80%

[0179] △:透光率为60%以上且低于70%

[0180] ×:透光率低于60%

[0181] ○解纤方法B

[0182] 将上述得到的各氧化纤维素A~H、P~T与水混合,制作固体成分浓度调整至0.1%的氧化纤维素水分散体。将该氧化纤维素水分散体取至容量13.5ml的玻璃制容器,使用LMS公司制的涡流混合器(VTX-3000L)处理10分钟,得到CNF水分散体。各CNF水分散体的固体成分浓度均为0.1质量%。在厚10mm的石英比色皿中放入各CNF水分散体,利用分光光度计(JASCO V-550)测定波长660nm的透光率。对于各测定值,与解纤方法A同样地,以4阶段进行评价。

[0183] (浆料粘度稳定性)

[0184] 改变纳米纤维素的添加量,制作包含氧化钛(石原产业株式会社制、R-820)30质量%和各CNF水分散体A~H、P~T的水系浆料(50g),使得浆料刚刚制作后的粘度即初始粘度在各例中相同(300mPa·s)。在用于制作水系浆料的混合中,使用Thinky Company的混合器“脱泡搅拌机ARE-310”(混合模式、公转:2000rpm、自转:800rpm、20分钟)。

[0185] 然后,测定刚刚制作后(初始粘度)和静置1周后的粘度,根据下述式算出粘度变化率,并且依据以下的评价判定基准,判定水系浆料的粘度稳定性。

[0186] 粘度变化率(%) = $(N2/N1) \times 100$

[0187] (式中,N1为浆料的初始粘度,N2为试样制作后静置1周后的浆料的粘度。)

[0188] ◎:粘度变化率低于105%

[0189] ○:粘度变化率为105%以上且低于110%

[0190] △:粘度变化率为110%以上且低于115%

[0191] ×:粘度变化率为115%以上

[0192] 需要说明的是,静置设为室内(23±2°C)。

[0193] 浆料的初始粘度和静置1周后的粘度如下测定:用刮铲以不进入泡的程度的速度搅拌后,用东机产业株式会社的E型粘度计(TV-22)在25°C、100rpm(剪切速度200s⁻¹)的条件下进行测定。

[0194] (浆料操作性)

[0195] 在各CNF水分散体A~H、P~T中加入硅酸铝粉和水进行配混、搅拌,使得硅酸铝粉成为5质量%、纳米纤维素成为0.5质量%,制备加工液。用刮铲轻轻地搅拌加工液后提起,以目视观察刮铲倾斜时的流挂,依据以下基准评价浆料操作性。

[0196] ◎:倾斜后立即产生流挂。

[0197] ○:倾斜5秒及其以后产生流挂。

[0198] △:倾斜10秒及其以后产生流挂。

[0199] ×:即使在15秒及其以后也不产生流挂。

[0200] (涂覆浆料后的表面状态(涂覆性))

[0201] 在各CNF水分散体A~H、P~T中加入硅酸铝粉和水进行配混、搅拌,使得硅酸铝粉成为5质量%、纳米纤维素成为0.5质量%,制备加工液。以硅酸铝粉加工量成为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的方式,在机织布(聚酯100%、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$)上涂布加工液并干燥。对于完成了涂布的机织布10张,通过目视观察涂布不均匀的部位(加工不均),依据以下的基准进行评价。

[0202] ◎:10张全部未见加工不均。

[0203] ○:8~9张中未见加工不均。

[0204] △:4~7张中未见加工不均。

[0205] ×:1~3张中未见加工不均,或10张全部可见加工不均。

[0206] [表1]

[0207]

	氧化纤维素	氧化方法	N-氧基化合物	粘均聚合度	羧基量 (mmol/g)	平均纤维宽度 (nm)	易解纤维性		浆料粘度稳定性	浆料操作性	浆料涂覆后的表面状态	
							解纤方法A	解纤方法B				
实施例 1-1	A	次氯酸盐	×	555	0.45	4.5	○	○	○	○	○	
实施例 1-2	B			455	0.61	4.2	○	○	◎	◎	◎	◎
实施例 1-3	C			330	0.75	3.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
实施例 1-4	D			350	0.73	3.4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
实施例 1-5	E			310	0.82	3.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
实施例 1-6	F			120	0.92	2.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
实施例 1-7	G			140	0.95	2.3	◎	◎	○	○	◎	○
实施例 1-8	H			90	0.97	2.4	◎	◎	△	△	◎	△
比较例 1-1	P	次氯酸盐	×	730	0.42	10.3	×	×	△	△	△	
比较例 1-2	Q			650	1.12	9.7	×	×	△	△	△	△
比较例 1-3	R			臭氧化	610	0.43	10.9	×	×	△	△	△
比较例 1-4	S				高碘酸	720	1.72	27.1	×	×	×	×
比较例 1-5	T			TEMPO氧化	620	1.55	9.0	×	×	×	×	×

[0208] 需要说明的是,表1中,将在纤维素系原料的氧化处理时不使用N-氧基化合物的情况(即,在CNF分散体中实质上不含N-氧基化合物的情况)用“×”表示,将使用N-氧基化合物的情况(即,在CNF分散体中包含N-氧基化合物的情况)用“○”表示(关于表2也相同)。

[0209] 实施例1-1~1-8的氧化纤维素即使通过利用自转公转混合器或涡流混合器的温和搅拌也容易使纤维素微原纤维彼此解开,在制成CNF水分散体的情况下示出高的透光率。

另外,通过利用自转公转混合器的解纤处理,可以得到平均纤维宽度为5nm以下的细纤维素纤维。进而,实施例1-1~1-8的浆料在粘度稳定性、操作性和涂覆性方面取得了均衡。特别是,聚合度为3位等级的实施例1-1~1-7的粘度稳定性、操作性和涂覆性的全部评价为“◎”或“○”,浆料特性优异。

[0210] 与此相对,聚合度为730、650的比较例1-1、1-2在利用自转公转混合器或涡流混合器的温和搅拌下,纤维素微原纤维彼此难以解开,易解纤性为“×”的评价。另外,关于浆料特性全部为“△”的评价,比实施例1-1~1-8差。对于氧化方法不同的比较例1-3~1-5,易解纤性和浆料特性的评价也比实施例差。

[0211] (3) 评价2

[0212] (实施例2-1~2-11、比较例2-1~2-5)

[0213] (易解纤性)

[0214] 使用在制造例1~8和比较制造例1~5的各例中得到的氧化纤维素A~H、P~T,制备氧化纤维素的浓度为0.1% (实施例2-1,2-2,2-4,2-6,2-8~2-11、比较例2-1~2-5) 或0.5% (实施例2-3,2-5,2-7) 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,在厚10mm的石英比色皿中放入得到的CNF水分散体,利用分光光度计(JASCO V-550)测定波长660nm的透光率。需要说明的是,对于通过0.5%氧化纤维素水分散体的解纤而得到的CNF水分散体,用纯水将CNF水分散体稀释至0.1%,测定透光率。在搅拌机中,使用Thinky Company制的自转公转混合器“脱泡搅拌机ARE-310”,在混合模式下在公转速度为2000rpm、自转速度为800rpm的条件下进行10分钟处理。评价判定基准如下所述。

[0215] ◎:透光率为80%以上

[0216] ○:透光率为70%以上且低于80%

[0217] △:透光率为60%以上且低于70%

[0218] ×:透光率低于60%

[0219] 使用在上述易解纤性评价中通过纤处理得到的各CNF水分散体,进行平均纤维宽度、浆料粘度稳定性、浆料操作性和浆料涂覆后的表面状态的测定和评价。与用于解纤处理的氧化纤维素的羧基量一起,将评价结果示于表2。需要说明的是,平均纤维宽度、浆料粘度稳定性、浆料操作性和浆料涂覆后的表面状态的测定和评价与上述(2)同样地进行。

[0220] [表2]

[0221]

	氧化纤维素	氧化方法	羧基量 (mmol/g)	平均纤维宽度 (nm)	易解纤性			浆料粘度 稳定性	浆料操作性	浆料涂覆后 的表面状态
					解纤时的氧化纤维素浓度(%)	透光率 (%)	评价			
实施例 2-1	A	次氯酸盐	0.45	4.5	0.1	70.4	○	○	○	
实施例 2-2	B		0.61	4.2	0.1	79.0	○	◎	◎	
实施例 2-3	B		0.61	4.2	0.5	75.3	○	○	○	
实施例 2-4	C		0.75	3.2	0.1	94.8	◎	◎	◎	
实施例 2-5	C		0.75	3.2	0.5	90.8	◎	◎	◎	
实施例 2-6	D		0.73	3.4	0.1	86.7	◎	◎	◎	
实施例 2-7	D		0.73	3.4	0.5	82.6	◎	◎	◎	
实施例 2-8	E		0.82	3.2	0.1	83.5	◎	◎	◎	
实施例 2-9	F		0.92	2.7	0.1	86.7	◎	◎	◎	
实施例 2-10	G		0.95	2.3	0.1	86.7	◎	○	○	
实施例 2-11	H		0.97	2.4	0.1	88.2	◎	△	△	
比较例 2-1	P	次氯酸盐	0.42	10.3	0.1	57.8	×	△	△	
比较例 2-2	Q		1.12	9.7	0.1	59.6	×	△	△	
比较例 2-3	R		0.43	10.9	0.1	55.7	×	△	△	
比较例 2-4	S		高碘酸	1.72	27.1	0.1	51.3	×	×	×
比较例 2-5	T		TEMPO 氧化	1.55	9.0	0.1	55.0	×	×	×

[0222] 实施例2-1~2-11的氧化纤维素即使通过利用自转公转混合器的温和搅拌也容易使纤维素微原纤维彼此解开,在制成CNF水分散体的情况下示出高的透光率。另外,即使在

将进行解纤处理时的氧化纤维素浓度从0.1%升高至0.5%的情况下,CNF水分散体的透光率也足够高,进而还取得了水系浆料的粘度稳定性、操作性和涂覆性的均衡。

[0223] 与此相对,比较例2-1~2-5均示出下述值:在通过利用自转公转混合器的温和搅拌进行解纤的情况下,CNF水分散体的透光率低至50%。另外,比较例2-1~2-5的浆料特性也比实施例2-1~2-11差。