



(10) 授权公告号 CN 115916845 B

(45) 授权公告日 2024.09.06

(21) 申请号 202180046746.4

(22) 申请日 2021.07.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115916845 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(30) 优先权数据
2020-118642 2020.07.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/025937 2021.07.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/009980 JA 2022.01.13

(73) 专利权人 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 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
专利代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08B 15/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 110520448 A, 2019.11.29
JP 2017193814 A, 2017.10.26
WO 2020027307 A1, 2020.02.06

审查员 陈佳佳

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

纳米纤维素和其分散液

(57) 摘要

本发明提供一种纳米纤维素,其为在纤维素纤维中不含N-氧基化合物、且分散介质中的分散稳定性优异的、利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物,所述纳米纤维素的平均纤维宽度为1nm以上且200nm以下,且实质上不含N-氧基化合物,Zeta电位为-30mV以下。

1. 一种纳米纤维素,其为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物、且平均纤维宽度为1nm以上且5nm以下,
所述纳米纤维素实质上不含N-氧基化合物,
Zeta电位为-77mV以上且-30mV以下,
长宽比为20以上且150以下。
2. 根据权利要求1所述的纳米纤维素,其中,与水混合形成固体成分浓度0.1质量%的混合液的透光率为95%以上。
3. 一种纳米纤维素分散液,其在分散介质中分散有权利要求1或2所述的纳米纤维素。

纳米纤维素和其分散液

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米纤维素和其分散液。详细地,涉及:通过对纤维素系原料被氧化剂氧化而得到的氧化纤维素进行解纤处理而得到的纳米纤维素和包含其的纳米纤维素分散液。

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、专利文献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从而得到氧化纤维素,将得到的氧化纤维素解纤并纳米化。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调整为5.0~14.0边将纤维素系原料氧化从而得到氧化纤维素,将得到的氧化纤维素解纤并纳米化。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] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2018/230354号

[0007] 专利文献2:国际公开第2020/027307号

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 为了使其与其他材料(例如树脂等)的混合容易,纳米纤维素材料有时以分散于水、有机溶剂等分散介质中的状态使用。另外,纳米纤维素材料也有时与颜料等无机颗粒和分散介质混合、以浆料状态使用。该情况下,对于纳米纤维素材料,要求在分散介质中示出良好的分散稳定性。

[0010] 本发明是鉴于上述情况而作出的,其主要目的在于,提供:纤维素纤维中不含N-氧基化合物、且分散介质中的分散稳定性优异的纳米纤维素。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 为了解决上述课题,根据本发明,提供以下的方案。

[0013] [1]一种纳米纤维素,其为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物、且平均纤维宽度为1nm以上且200nm以下,

[0014] 所述纳米纤维素实质上不含N-氧基化合物,

[0015] Zeta电位为-30mV以下。

- [0016] [2]根据[1]的纳米纤维素,其平均纤维宽度为1nm以上且5nm以下。
- [0017] [3]根据[1]或[2]的纳米纤维素,其长宽比为20以上且150以下。
- [0018] [4]根据[1]~[3]中任一项的纳米纤维素,其中,与水混合形成固体成分浓度0.1质量%的混合液的透光率为95%以上。
- [0019] [5]一种纳米纤维素,其为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物,
- [0020] 所述纳米纤维素不含N-氧基化合物,
- [0021] 平均纤维宽度为1nm以上且5nm以下。
- [0022] [6]一种纳米纤维素,其为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物、且平均纤维宽度为1nm以上且200nm以下,
- [0023] 所述纳米纤维素不含N-氧基化合物,
- [0024] 长宽比为20以上且150以下。
- [0025] [7]一种纳米纤维素,其为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物、且平均纤维宽度为1nm以上且200nm以下,
- [0026] 所述纳米纤维素不含N-氧基化合物,
- [0027] 与水混合形成固体成分浓度0.1质量%的混合液的透光率为95%以上。
- [0028] [8]一种纳米纤维素分散液,其在分散介质中分散有[1]~[7]中任一项的纳米纤维素。
- [0029] 发明的效果
- [0030] 根据本发明,可以得到分散介质中的分散稳定性优异的纳米纤维素。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。

具体实施方式

[0031] 《纳米纤维素》

[0032] 本公开的纳米纤维素(以下,也称为“本纳米纤维素”)是使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解纤而成的纤维状纳米纤维素。另外,上述氧化纤维素也可以称为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物。以下,对本纳米纤维素详细地进行说明。

[0033] “纳米纤维素”是指,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”。

[0034] 纳米纤维素是将纤维素系原料用次氯酸或其盐氧化而得到的,因此,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,纳米纤维素中完全不含N-氧基化合物,或N-氧基化合物的含量相对于纳米纤维素的总量为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”。

[0035] 通过实质上不含N-氧基化合物,从而可以抑制使担心对环境、人体的影响的N-氧基化合物残留在纳米纤维素中。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,纳米纤维素中的N-氧基化合物来源的氮成分可以使用微量总氮分析装置(例如Mitsubishi Chemical Analytech公司制、装置名:TN-2100H等)以氮量计进行测定。

[0036] • 第1实施方式

[0037] [纤维宽度]

[0038] 本纳米纤维素的平均纤维宽度为1~200nm。平均纤维宽度超过200nm的情况下,粗大的纳米纤维素的比列多,因此,使纳米纤维素分散于分散介质形成纳米纤维素分散液时,有纳米纤维素的沉淀多、品质降低的倾向。另外,纳米纤维素分散液的品质不均匀,因此,例如形成进一步包含颜料等固体颗粒的浆料(以下,也称为“含纳米纤维素的浆料”)的情况下,有浆料的粘度不稳定、而且操作性和涂覆性容易降低的倾向。从这样的观点出发,本纳米纤维素的平均粒径优选50nm以下、更优选10nm以下、特别优选5nm以下。另外,平均纤维宽度如果低于1nm,则变得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,形成浆料的情况下,有粘度稳定性、操作性、涂覆性容易降低的倾向。因此,平均纤维宽度优选1.2nm以上、更优选1.5nm以上。

[0039] 特别是本纳米纤维素的平均纤维宽度如果为1~5nm,则除分散介质中的分散稳定性之外,形成含纳米纤维素的浆料的情况下,也可以使浆料的粘度稳定性、操作性和涂覆性良好,是适合的。

[0040] [长宽比]

[0041] 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20~150。长宽比如果为150以下,则微细纤维素的网络变得容易均匀且致密地形成在分散介质中,成为稳定的结构,因此,可以改善分散稳定性。另外,形成含纳米纤维素的浆料的情况下,变得容易均匀且致密地形成固体颗粒与微细纤维素的网络,可以抑制固体颗粒的聚集,可以改善分散稳定性。进而,可以抑制固体颗粒与纳米纤维素的聚集、或者纳米纤维素彼此的聚集,可以实现浆料的操作性的改善和加工不均的抑制。从这样的观点出发,长宽比更优选145以下、进一步优选130以下、更进一步优选120以下、更进一步优选100以下。

[0042] 另一方面,长宽比过低、即纳米纤维素的形状为比细长的纤维状更粗的棒状的情况下,有变得不易形成网络、由于不均匀存在而引起聚集、浆料的粘度稳定性容易降低的倾向。另外,浆料的粘度变高,因此,操作性变得容易降低,浆料涂覆性有时差。因此,长宽比更优选30以上、进一步优选35以上、更进一步优选40以上。

[0043] 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,但根据图像处理的条件而同一图像也有时算出的值中也有时产生差异。关于基于图像处理的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。

[0044] 本纳米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,优选本纳米纤维素中的吡喃葡萄糖环的第6位的羟基未被氧化而还是羟基。需要

说明的是,纳米纤维素所具有的吡喃葡萄糖环中的羧基的位置可以根据固体 ^{13}C -NMR光谱而解析。

[0045] 上述固体 ^{13}C -NMR光谱中,观测到吡喃葡萄糖环的第2位和第3位的羧基所对应的峰,从而可以判断为具有被氧化的结构。此时,第2位和第3位的羧基所对应的峰在165ppm~185ppm的范围内可以被观测为宽峰。此处所谓宽峰可以根据峰的面积比率而确定。

[0046] 即,在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,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),该峰面积值的比率如果为1.2以上,则可以认为是宽峰。

[0047] 另外,上述宽峰的有无可以根据165ppm~185ppm的范围的基线的长度L与从上述峰顶向基线的垂线的长度L'之比而判断。即,比L'/L如果为0.1以上,则可以判断存在有宽峰。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。

[0048] 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。

[0049] [Zeta电位]

[0050] 本公开的适合的一个实施方式中,本纳米纤维素的Zeta电位为-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,机械解纤时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、操作性和涂覆性优异。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,可以发挥优异的涂覆性。

[0051] 从上述观点出发,本纳米纤维素的Zeta电位优选-35mV以下、更优选-40mV以下、进一步优选-50mV以下。另外,关于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、进一步更优选-70mV以上、更进一步优选-65mV以上。Zeta电位的范围可以适宜组合所述的下限和上限。Zeta电位优选-90mV以上且-30mV以下、更优选-85mV以上且-30mV以下、进一步优选-80mV以上且-30mV以下、进一步更优选-77mV以上且-30mV以下、更进一步优选-70mV以上且-30mV以下、进而优选-65mV以上且-30mV以下、更进而优选-65mV以上且-35mV以下。需要说明的是,本说明书中,Zeta电位是如下测得的值:对于将纳米纤维素与水混合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°C的条件下测得的值。具体而言,可以依据后述的实施例中记载的条件而测定。

[0052] [透光率]

[0053] 分散介质中分散有本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,适合的一个实施方式中,本纳米纤维素的与水混合形成固体成分浓度0.1质量%的混合液的透光率为95%以上。因此,本纳米纤维素和包含其的纳米纤维素分散液也可以广泛用于要求透明性的用途,是有用的。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,透光率是利用分光光度计测得的波长660nm下的值。

[0054] [纳米纤维素的制造方法]

[0055] 接着,对本纳米纤维素的制造方法进行说明。本纳米纤维素可以通过包括如下工序的方法而制造:将纤维素系原料用次氯酸或其盐氧化得到氧化纤维素的工序A;和,将氧化纤维素进行解纤的工序B。

[0056] 需要说明的是,“氧化纤维素”是被氧化的纤维状纤维素,因此,也称为“氧化纤维素纤维”。

[0057] (工序A:氧化纤维素的制造)

[0058] 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,例如可以举出对纸浆、天然纤维素、再生纤维素、和纤维素进行机械处理从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用适度浓度的碱进行处理。

[0059] 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。其中,从操作容易性的方面出发,优选次氯酸钠。

[0060] 作为利用纤维素系原料的氧化制造氧化纤维素的方法,可以举出如下方法:将纤维素系原料与包含次氯酸或其盐的反应液进行混合。在操作容易性的方面、不易产生副反应的方面,反应液中所含的溶剂优选水。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,则可以充分增多氧化纤维素中的羧基量,可以容易地进行得到纳米纤维素时氧化纤维素的解纤。

[0061] 从有效地充分增多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所述的下限和上限。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%。

[0062] 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测定浓度而不是次氯酸钠的浓度。此处,关于次氯酸钠的有效氯,由次氯酸钠的分解生成的2价的氧原子的氧化力相当于1价的氯的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。

[0063] 基于次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化反应可以边将pH调整至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,可以充分增多氧化纤维素中的羧基量。由此,可以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。关于反应体系的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。

[0064] 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。

[0065] 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,可以举出将有效氯浓度低于目标浓度的次氯酸钠水溶液进行浓缩的方法、将有效氯浓度高于目标浓度的次氯酸钠水溶液进行稀释的方法、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。其中,通过将次氯酸钠水溶液进行稀释的方法、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时,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。

[0066] 将纤维素系原料与次氯酸钠水溶液进行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。

[0067] 为了使纤维素系原料的氧化反应效率良好地进行,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机、搅拌棒、带搅拌叶片的搅拌机(三合一电动机)、均质混合器、分散型混合器、均化器、外部循环搅拌等。其中,在纤维素系原料的氧化反应顺利地、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。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,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。

[0068] 氧化反应中的反应温度优选15℃~100℃、进一步优选20℃~90℃。反应中,随着由氧化反应在纤维素系原料中生成羧基,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),将反应体系的pH调整为上述优选的范围。氧化反应的反应时间可以根据氧化进行的程度而设定,但优选设为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℃以上和/或反应时间设定为30分钟以上。

[0069] 需要说明的是,通过调整氧化反应的反应时间、反应温度、搅拌条件等,从而可以将纳米纤维素的纤维宽度和Zeta电位调整为期望的值。具体而言,根据延长反应时间和/或升高反应温度,纤维素系原料中的向纤维素微纤维表面的氧化进行,利用静电排斥、渗透压,原纤维间的排斥增强,从而有平均纤维宽度变得更小的倾向。另外,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),从而可以提高Zeta电位的倾向。

[0070] 上述通过氧化反应得到的氧化纤维素的羧基量优选0.30~2.0mmol/g。氧化纤维素的羧基量如果为0.30mmol/g以上,则可以充分提高氧化纤维素的解纤性,可以得到纤维宽度均匀的纳米纤维素。由此,可以使含纳米纤维素的浆料的品质均匀化,可以改善浆料的粘度稳定性、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、更进一步优选0.55mmol/g以上。关于羧基量的上限,可以为1.5mmol/g以下,可以为1.2mmol/g以

下,可以为1.0mmol/g以下,可以为0.9mmol/g以下。羧基量的优选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。

[0071] 需要说明的是,氧化纤维素中的羧基量(mmol/g)可以如下算出:在包含氧化纤维素的水溶液中加入0.1M盐酸水溶液形成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,由电导率的变化稳定的弱酸的中和阶段所消耗的氢氧化钠量(a)、用下述式可以算出。

[0072] 羧基量 = $a(\text{ml}) \times 0.05 / \text{氧化纤维素质量}(\text{g})$

[0073] 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,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,在过滤等离析处理前,从改善离析处理的过滤性、收率的观点出发,在包含氧化纤维素的溶液中添加酸,例如使pH为4.0以下,由通过氧化生成的羧基的至少一部分的盐型($-\text{COO}^- \text{X}^+$; X^+ 是指钠、锂等的阳离子)可以形成质子型($-\text{COO} \text{H}^+$)。

[0074] 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,可以将它们区分。

[0075] 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。

[0076] 包含氧化纤维素的溶液中,为了进行离析处理而使pH为4.0以下的情况下,为了改善供于之后的解纤处理用时的操作性,例如添加碱,使pH为6.0以上,可以将羧基的至少一部分形成盐型($-\text{COO}^- \text{X}^+$; X^+ 是指钠、锂等的阳离子)。另外,包含氧化纤维素的溶液通过置换等其溶剂,从而可以形成包含氧化纤维素的组合物。包含氧化纤维素的组合物中,例如也可以使pH为10以上的碱条件,将羧基的至少一部分形成盐型($-\text{COO}^- \text{X}^+$; X^+ 是指钠、锂等的阳离子)。

[0077] 氧化纤维素的制造方法也可以进一步包括如下工序:将得到的氧化纤维素与具有修饰基团的化合物进行混合以控制氧化纤维素的物性。作为具有修饰基团的化合物,只要为能跟氧化纤维素所具有的羧基、羟基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。

[0078] 如以上,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,通过本氧化纤维素得到的纳米纤维素也包含盐型、质子型、和利用修饰基团的改性型的方案。

[0079] (工序B:解纤处理)

[0080] 本纳米纤维素可以通过将上述中得到的氧化纤维素进行解纤并纳米化而得到。作为将氧化纤维素进行解纤的方法,可以举出使用磁力搅拌机等的基于较弱的搅拌的方法、基于机械解纤的方法等。在可以充分进行氧化纤维素的解纤、而且可以实现解纤时间的短缩的方面,氧化纤维素的解纤优选基于机械解纤。此处,纳米纤维素(也称为纳米纤维素)是指将纤维素纳米化者的总称,包含纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体等。

[0081] 作为机械解纤的方法,例如可以举出基于螺杆型混合器、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、双圆柱型均化器、超声波均化器、水流反碰撞式分散机、打浆机、盘型精炼机、锥型精炼机、双盘型精炼机、研磨机、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。可以单独使用这些装置或组合2种以上而使用,优选在分散介质中对氧化纤维素进行处理,从而可以将氧化纤维素纳米化制造纳米纤维素。

[0082] 对于氧化纤维素的解纤,在可以有效地制造解纤进一步推进的纳米纤维素的方面,可以优选使用利用超高压均化器的方法。应用利用超高压均化器的解纤处理的情况下,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。另外,上述氧化纤维素也可以通过利用自转公转搅拌机和振动型搅拌机等温和的搅拌充分进行解纤。作为振动型搅拌机,例如可以举出涡流混合器(接触混合器)。即,根据上述氧化纤维素,通过温和的解纤条件进行解纤处理的情况下,也可以得到均匀化的纳米纤维素。

[0083] 解纤处理优选在将氧化纤维素与分散介质混合了的状态下进行。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。

[0084] 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。

[0085] 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,为了得到分散于有机溶剂中的纳米纤维素,与溶解于有机溶剂的树脂、该树脂原料单体等的混合变得容易。水和/或有机溶剂的分散介质中分散有进行解纤而得到的纳米纤维素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的混合等。

[0086] 以上说明的纳米纤维素和包含其的纳米纤维素分散液可以用于各种用途。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,或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,也可以将纳米纤维素分散液成膜,作为各种片或薄膜使用。应用本纳米纤维素和包含其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、文具等之类的各种领域的制品的制造中使用。另外,例如使用纳米纤维素和包含其的纳米纤维素分散液作为对包含颜料等无机颗粒的浆料的添加剂的情况下,在可以改善浆料的粘度稳定性、操作性、涂覆性能的方面是适合的。

[0087] • 第2实施方式

[0088] 本公开的适合的一个实施方式中,本纳米纤维素是将纤维素系原料被次氯酸或其盐氧化而得到的纳米纤维素(也称为作为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物的纳米纤维素),其不含N-氧基化合物,且平均纤维宽度为1nm以上且5nm以下。本纳米纤维素的平均纤维宽度为1~5nm的情况下,在纳米纤维素的分散稳定性改善、可以改善形成浆料时的操作性的方面,本纳米纤维素的Zeta电位优选-25mV以下、更优选-30mV以下。需要说明的是,关于本纳米纤维素的制造方法等的详细情况,可以援用上述第1实施方式的说明。

[0089] • 第3实施方式

[0090] 本公开的适合的一个实施方式中,本纳米纤维素是纤维素系原料被次氯酸或其盐氧化而得到的纳米纤维素(也称为作为利用次氯酸或其盐的纤维素系原料的氧化物的纳米纤维素),其不含N-氧基化合物,且长宽比为20以上且150以下。本纳米纤维素的长宽比为20以上且150以下的情况下,在纳米纤维素的分散稳定性改善、可以改善形成浆料时的操作性的方面,本纳米纤维素的Zeta电位优选-25mV以下、更优选-30mV以下。需要说明的是,关于本纳米纤维素的制造方法等的详细情况,可以援用上述第1实施方式的说明。

[0091] 实施例

[0092] 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”就是指“质量份”,“%”就是指“质量%”。

[0093] (1) 氧化纤维素和纳米纤维素的制造

[0094] (制造例1)

[0095] 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.Ind.Co.,Ltd.制“Wonder Brender WB-1”中、以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0096] 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,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,形成pH11.0的水溶液。将该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进行搅拌边由恒温水浴加热至30℃后,加入上述机械解纤后的针叶树牛皮纸浆(羧基量:0.05mmol/g)50g。

[0097] 供给纤维素系原料后,以在相同的恒温水槽中保温为30℃的状态,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20分钟,进行氧化反应。反应结束后,使用网眼0.1 μ m的PTFE制膜过滤器,通过抽滤将产物固液分离,将得到的氧化纤维素用纯水清洗。测定清洗后的过滤上物(氧化纤维素)的羧基量,结果为0.37mmol/g。

[0098] 然后,在氧化纤维素中加入纯水,制作5%分散液,用Sugino公司制的超高压均化器“Starburst Lab HJP-25005”,以200MPa、10道次进行处理,得到作为纳米纤维素分散液的CNF水分散体A。需要说明的是,超高压均化器中,使氧化纤维素水分散液在内置于超高压均化器的超高压解纤部中循环通液,推进解纤。将向该超高压解纤部的通液1次量称为1道次。

[0099] 另外,用微量总氮分析装置(Mitsubishi Chemical Analytech公司制、装置名:TN-2100H)作为氮量测定氧化纤维素中的N-氧基化合物来源的氮成分,算出自原料纸浆的增加量,结果为1ppm以下。

[0100] 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。

[0101] (次氯酸钠水溶液中的有效氯浓度的测定)

[0102] 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。15分钟的放置后,将游离的碘用0.1mol/L硫代硫酸钠溶液滴定,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3.545mgCl,因此,次氯酸钠水溶液中的

有效氯浓度为21质量%。

[0103] 氧化纤维素的羧基量根据以下的方法而测定。

[0104] (羧基量的测定)

[0105] 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0.1M盐酸水溶液形成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,由电导率的变化稳定的弱酸的中和阶段所消耗氢氧化钠量(a),用下述式算出羧基量(mmo1/g)。

[0106] 羧基量 = $a(\text{ml}) \times 0.05 / \text{氧化纤维素的重量}(\text{g})$

[0107] (制造例2)

[0108] 使氧化反应中的反应时间为30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CNF水分散体B。

[0109] (制造例3)

[0110] 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CNF水分散体C。

[0111] (制造例4)

[0112] 使氧化反应中的反应时间为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CNF水分散体D。

[0113] (制造例5)

[0114] 使氧化反应中的反应时间为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CNF水分散体E。

[0115] (制造例6)

[0116] 将氧化反应中的反应温度从30℃变更为40℃,使反应时间为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CNF水分散体F。

[0117] (制造例7)

[0118] 将氧化反应中的反应温度从30℃变更为50℃,使反应时间为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CNF水分散体G。

[0119] (制造例8)

[0120] 将氧化反应中的反应温度从30℃变更为40℃,使反应时间为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CNF水分散体H。

[0121] (制造例9)

[0122] 将氧化反应中的反应温度从30℃变更为20℃,使反应时间为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CNF水分散体I。

[0123] (制造例10)

[0124] 使氧化反应中的反应时间为15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CNF水分散体J。

[0125] (制造例11)

[0126] 将氧化反应中的反应温度从30℃变更为15℃,使反应时间为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CNF水分散体K。

[0127] 使各制造例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

化导入了羧基的结构。以下示出固体¹³C-NMR的测定条件。

[0128] (1) 试管:氧化锆制管(4mm直径)

[0129] (2) 磁场强度:9.4T(1H共振频率:400MHz)

[0130] (3) MAS转速:15kHz

[0131] (4) 脉冲序列:CPMAS法

[0132] (5) 接触时间:3ms

[0133] (6) 等待时间:5秒

[0134] (7) 累积次数:10000~15000次

[0135] (8) 测定装置:JNM ECA-400(日本电子株式会社制)

[0136] 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位的羟基被氧化导入了羧基的结构。

[0137] 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,氧化纤维素中直接为羟基。

[0138] (比较制造例1)

[0139] 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.Ind.Co.,Ltd.制“Wonder Brender WB-1”中、以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0140] 在100ml的烧杯中,放入有效氯浓度为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,形成有效氯浓度21质量%、pH11.0的水溶液。边将该次氯酸钠水溶液用搅拌棒搅拌边在恒温水槽中加热至30℃后,加入上述机械解纤后的针叶树牛皮纸浆0.35g。

[0141] 供给纤维素系原料后,边在相同的恒温水槽中保温为30℃,边添加48质量%的氢氧化钠以维持pH11.0,用搅拌棒搅拌30分钟。接着,使用网眼0.1μm的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,将得到的过滤上物用纯水清洗。测定清洗后的过滤上物(氧化纤维素)的羧基量,结果为0.42mmol/g。

[0142] 使得到的氧化纤维素分散于纯水制作5%分散液,在Hilscher公司制的超声波均化器“UP-400S”中、在CYCLE=0.5、AMPLITUDE=50的条件下进行10分钟解纤处理,得到CNF水分散体P。需要说明的是,超声波均化器中,使超声波发振部浸渍在容器中放入的氧化纤维素水分散液中,在从超声波发振部发振的超声波下推进解纤。

[0143] (比较制造例2)

[0144] 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.Ind.Co.,Ltd.制“Wonder Brender WB-1”中、以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0145] 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,形成pH9.0的水溶液。边将该次氯酸钠水溶液用搅拌棒搅拌边在恒温水浴中加热至30℃后,加入上述机械解纤后的针叶树牛皮纸浆0.35g。

[0146] 供给纤维素系原料后,以在相同的恒温水槽中保温为30℃的状态,边添加48质

量%氢氧化钠边将反应中的pH调整为9.0,用搅拌棒搅拌30分钟,进行氧化反应。反应结束后,使用网眼0.1 μm 的PTFE制筛网过滤器,通过抽滤将产物固液分离,将得到的过滤上物用纯水清洗。测定清洗后的过滤上物(氧化纤维素)的羧基量,结果为1.12mmol/g。

[0147] 然后,在氧化纤维素中加入纯水,制作5%分散液,在超声波均化器中,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。

[0148] (比较制造例3)

[0149] 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.Ind.Co.,Ltd.制“Wonder Brender 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,使用网眼0.1 μm 的PTFE制筛网过滤器,进行抽滤,从而得到湿粉。

[0150] 在容器内放入上述湿粉(水分80质量%、以干粉换算计为20g),然后,加入臭氧浓度200g/m³的臭氧/氧气混合气体60L,以25 $^{\circ}\text{C}$ 震荡2分钟。静置6小时后,将容器内的臭氧等去除后取出氧化纤维素,使用网眼0.1 μm 的PTFE制筛网过滤器,通过抽滤用纯水进行清洗。在得到的氧化纤维素中加入纯水,制作2质量%分散液,加入氢氧化钠形成氢氧化钠0.3质量%液。搅拌5分钟后,以25 $^{\circ}\text{C}$ 静置30分钟。然后,使用网眼0.1 μm 的PTFE制筛网过滤器,通过抽滤用纯水进行清洗。测定清洗后的氧化纤维素的羧基量,结果为0.43mmol/g。

[0151] 在该氧化纤维素中加入纯水,制作5%分散液,在Sugino公司制的超高压均化器“Starburst Lab HJP-25005”中、在200MPa、10道次的条件下进行处理,得到CNF水分散体R。

[0152] (比较制造例4)

[0153] 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.Ind.Co.,Ltd.制“Wonder Brender WB-1”中、以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0154] 在烧杯中放入过碘酸钠4.92g,加入纯水形成水溶液(总量600ml)。将该过碘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进行搅拌边在恒温水浴中加热至55 $^{\circ}\text{C}$ 后,加入上述机械解纤后的针叶树皮纸浆6g。

[0155] 供给纤维素系原料后,在相同的恒温水槽中边保温至55 $^{\circ}\text{C}$ 边在搅拌机中、在同一条件下进行搅拌3小时。反应结束后,使用网眼0.1 μm 的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,用纯水进行清洗。

[0156] 接着,在包含亚氯酸钠的1M乙酸水溶液中,加入上述中得到的产物,以25 $^{\circ}\text{C}$ 、在与上述相同的搅拌条件下进行搅拌48小时。反应结束后,使用网眼0.1 μm 的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,用纯水进行清洗。测定清洗后的氧化纤维素的羧基量,结果为1.72mmol/g。

[0157] 在得到的氧化纤维素中加入纯水,制作5%分散液,加入氢氧化钠水溶液,调整为pH7.5,进行水洗。对得到的分散液在Sugino公司制的超高压均化器“Starburst Lab HJP-25005”中、在200MPa、10道次的条件下进行处理,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.Ind.Co.,Ltd.制“Wonder

Breder WB-1”中、以25000rpm进行1分钟处理,机械解纤成棉状。

[0160] 在烧杯中放入TEMPO 0.016g和溴化钠0.1g,加入纯水并搅拌,形成水溶液,加入上述机械解纤后的针叶树牛皮纸浆1.0g。

[0161] 边将上述水溶液用搅拌棒搅拌,边在恒温水浴中加热至25℃后,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2.58g,以在相同的恒温水槽中保温为25℃的状态,边添加0.1M氢氧化钠边将反应中的pH调整为10.0,用搅拌棒进行搅拌120分钟。

[0162] 反应结束后,使用网眼0.1μm的PTFE制膜滤器,通过抽滤将产物固液分离,将得到的过滤上物用纯水清洗。测定清洗后的过滤上物(氧化纤维素)的羧基量,结果为1.55mmol/g。在得到的过滤上物中加入纯水,制作5%分散液,加入氢氧化钠水溶液,调整为pH7.5,进行水洗。对得到的分散液在Sugino公司制的超高压均化器“Starburst Lab HJP-25005”中、在200MPa、10道次的条件下进行处理,得到CNF水分散体T。在与制造例1同样的条件下作为氮量测定氧化纤维素中的N-氧基化合物来源的氮成分,算出自原料纸浆的增加量,结果为5ppm。

[0163] [第1实施例]

[0164] (实施例1-1~1-9、比较例1-1~1-5):关于Zeta电位的研究

[0165] 使用制造例1~9和比较制造例1~5的各例中得到的CNF水分散体,进行以下的评价,对纳米纤维素的Zeta电位与分散稳定性的关系进行研究。将评价结果示于表1。

[0166] (Zeta电位测定)

[0167] 在上述中得到的各CNF水分散体A~I、P~T中加入纯水,以纳米纤维素的浓度成为0.1%的方式进行稀释。在稀释后的CNF水分散体中,加入0.05mol/L的氢氧化钠水溶液,调整为pH8.0,利用大塚电子株式会社黑色制Zeta电位计(ELSZ-1000)在20℃下测定Zeta电位。

[0168] (平均纤维宽度的测定)

[0169] 在上述中得到的各CNF水分散体A~I、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。使调整浓度后的CNF水分散体在云母基材上自然干燥,用Oxford·Asylum公司制扫描型探针显微镜“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条以上,作为形状图像的截面高度=纤维宽度,求出数均纤维宽度[nm]。

[0170] (透光率测定)

[0171] 将上述中得到的各CNF水分散体A~I、P~T放入厚10mm的石英比色皿中,利用分光光度计(JASCO V-550)测定波长660nm的透光率。

[0172] (CNF水分散体的稳定性)

[0173] 在各CNF水分散体A~I、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0.1质量%的方式进行稀释,在25℃下静置4周并保管。刚刚稀释后和4周保管后测定上清中的固体成分浓度,根据下述式算出分散率,且依据以下的判定基准对分散稳定性进行判定。固体成分浓度根据在105℃下进行干燥处理前后的质量变化而算出。

[0174] 分散率(%) = (4周后的固体成分浓度/刚刚稀释后的固体成分浓度) × 100

[0175] ◎:分散率低于95%

[0176] ○:分散率为90%以上且低于95%

[0177] △:分散率为85%以上且低于90%

[0178] ×:分散率低于85%

[0179] (浆料粘度稳定性)

[0180] 对于包含氧化钛(石原产业株式会社制、R-820)5质量%、和各CNF水分散体A~I、P~T的水系浆料(50g),以浆料刚刚制作后的粘度即初始粘度在各例成为相同(300mPa·s)的方式,改变纳米纤维素的添加量,并制作。用于制作水系浆料的混合中,使用THINKY CORPORATION的混合器“脱泡搅拌机ARE-310”(混合模式、公转:2000rpm、自转:800rpm、20分钟)。

[0181] 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,且依据以下的判定基准判定水系浆料的粘度稳定性。

[0182] 粘度变化率(%) = $(N2/N1) \times 100$

[0183] (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。)

[0184] ◎:粘度变化率低于105%

[0185] ○:粘度变化率为105%以上且低于110%

[0186] △:粘度变化率为110%以上且低于115%

[0187] ×:粘度变化率为115%以上

[0188] 需要说明的是,静置设为室内(23±2℃)。

[0189] 浆料的初始粘度和静置1周后的粘度以用刮铲不引入泡的程度的速度搅拌后,在东机产业株式会社的E型粘度计(TV-22)中、在25℃、100rpm(剪切速度200s⁻¹)的条件下进行测定。

[0190] (浆料操作性)

[0191] 在各CNF水分散体A~I、P~T中加入水使得硅酸铝粉成为5质量%、纳米纤维素成为0.5质量%,并配混/搅拌,制备加工液。将该加工液用刮铲轻轻地搅拌后,立即提起,在目视下观察使刮铲倾斜时的流挂,依据以下的基准评价浆料操作性。

[0192] ◎:倾斜立即发生流挂。

[0193] ○:倾斜5秒以及其后发生流挂。

[0194] △:倾斜10秒以及其后发生流挂。

[0195] ×:15秒以及其后也未发生流挂。

[0196] (浆料涂覆后的表面状态(涂覆性))

[0197] 在各CNF水分散体A~I、P~T中加入水使得硅酸铝粉成为5质量%、纳米纤维素成为0.5质量%,并配混/搅拌,制备加工液。以硅酸铝粉加工量成为5g/m²的方式在机织布(聚酯100%、100mm×100mm)上涂布加工液并干燥。对于涂布完成的机织布10张,根据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。

[0198] ◎:10张全部未见加工不均。

[0199] ○:8~9张中未见加工不均。

[0200] △:4~7张中未见加工不均。

[0201] ×:1~3张中未见加工不均,或10张全部可见加工不均。

[0202] [表1]

[0203]

| | 水分 分散体名称 | N-氧基 化合物 | 氧化方法 | 羧基量 (mmol/g) | Zeta电位 (mV) | 平均 纤维宽度 (nm) | 透光率 (%) | CNF水分分散体的稳定性 | | 浆料粘度 稳定性 | 浆料操作性 | 浆料涂覆后 的表面状态 |
|--------|-------------|-------------|---------|-----------------|----------------|--------------------|------------|--------------|----|-------------|-------|----------------|
| | | | | | | | | 分散率(%) | 等级 | | | |
| 实施例1-1 | A | | | 0.37 | -30.2 | 4.7 | 95.5 | 94.2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 实施例1-2 | B | | | 0.45 | -32.5 | 4.5 | 97.8 | 98.9 | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| 实施例1-3 | C | | | 0.61 | -52.9 | 3.7 | 99.2 | 99.4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例1-4 | D | | | 0.92 | -65.7 | 2.7 | 99.5 | 99.5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例1-5 | E | × | 次氯酸盐 | 0.97 | -75.6 | 2.3 | 99.7 | 99.7 | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 实施例1-6 | F | | | 0.94 | -67.8 | 2.3 | 99.5 | 99.4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例1-7 | G | | | 0.95 | -70.2 | 2.1 | 99.6 | 99.5 | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 实施例1-8 | H | | | 1.15 | -80.5 | 2.0 | 99.8 | 99.8 | ◎ | △ | ◎ | △ |
| 实施例1-9 | I | | | 0.39 | -31.9 | 5.3 | 96.5 | 95.7 | ◎ | △ | ○ | △ |
| 比较例1-1 | P | | 次氯酸盐 | 0.42 | -17.9 | 5.3 | 84.7 | 83.3 | × | △ | △ | △ |
| 比较例1-2 | Q | × | | 1.12 | -21.7 | 5.2 | 90.7 | 84.7 | × | △ | △ | △ |
| 比较例1-3 | R | | 臭氧氧化 | 0.43 | -33.6 | 5.5 | 78.6 | 83.8 | × | △ | △ | △ |
| 比较例1-4 | S | | 高碘酸 | 1.72 | -16.0 | 19.3 | 78.0 | 80.5 | × | × | × | × |
| 比较例1-5 | T | ○ | TEMPO氧化 | 1.55 | -70.9 | 3.4 | 99.4 | 99.5 | ◎ | × | × | × |

[0204] 需要说明的是,表1中,将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,CNF分散体中实质上不含N-氧基化合物的情况)用“×”表示、使用N-氧基化合物的情况(即,CNF分散体中包含N-氧基化合物的情况)用“○”表示(关于以下的表2和表3也相同)。

[0205] 如表1所示,如果比较通过利用次氯酸盐的氧化处理制造纳米纤维素的实施例1-1~1-9与比较例1-1、1-2,则与Zeta电位分别为-17.9mV、-21.7mV的比较例1-1、1-2相比,Zeta电位为-30mV以下的实施例1-1~1-9中,示出更优异的浆料特性。

[0206] 具体而言,实施例1-1~1-9的CNF水分散体中,纳米纤维素的分散稳定性高。另外,实施例1-1~1-9中得到的浆料取得了粘度稳定性、操作性和涂覆性的均衡性。特别、实施例

1-1 ~ 1-7中,浆料的粘度稳定性、操作性和涂覆性全部为“◎”或“○”的评价,浆料特性优异。另外,由具有同等程度的Zeta电位的实施例1-1、1-2和1-9的结果可知,与纳米纤维素的平均纤维宽度为5.3nm的实施例1-9相比,平均纤维宽度为5nm以下的实施例1-1和1-2示出更优异的浆料特性。

[0207] 与此相对,比较例1-1 ~ 1-4中,分散稳定性为“×”的评价,关于浆料特性,也比实施例1-1 ~ 1-9差。比较例1-5中,分散稳定性良好,但是关于浆料特性,全部为“×”的评价。

[0208] [第2实施例]

[0209] (实施例2-1 ~ 2-9、比较例2-1 ~ 2-5):关于平均纤维宽度的研究

[0210] 使用制造例1 ~ 8、10和比较制造例1 ~ 5的各例中得到的CNF水分散体A ~ H、J、P ~ T,进行与上述第1实施例同样的评价,对纳米纤维素的平均纤维宽度与分散稳定性的关系进行了研究。将评价结果示于表2。

[0211] [表2]

[0212]

| 水分散体名称 | N-羟基化合物 | 氧化方法 | 羧基量 (mmol/g) | Zeta电位 (mV) | 平均纤维宽度 (nm) | 透光率 (%) | CNF水分散体的稳定性 | | 浆料粘度稳定性 | 浆料操作性 | 浆料涂覆后的表面状态 | |
|--------|---------|------|--------------|-------------|-------------|---------|-------------|------|---------|-------|------------|---|
| | | | | | | | 分散率 (%) | 等级 | | | | |
| 实施例2-1 | | 次氯酸盐 | 0.37 | -30.2 | 4.7 | 95.5 | 94.2 | ◎ | ○ | ○ | ○ | |
| 实施例2-2 | | | 0.45 | -32.5 | 4.5 | 97.8 | 98.9 | ◎ | ○ | ○ | ○ | |
| 实施例2-3 | | | 0.61 | -52.9 | 3.7 | 99.2 | 99.4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 实施例2-4 | | | 0.92 | -65.7 | 2.7 | 99.5 | 99.5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 实施例2-5 | | | 0.97 | -75.6 | 2.3 | 99.7 | 99.7 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 实施例2-6 | | | 0.94 | -67.8 | 2.3 | 99.5 | 99.4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 实施例2-7 | | | 0.95 | -70.2 | 2.1 | 99.6 | 99.5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 实施例2-8 | | | 1.15 | -80.5 | 2.0 | 99.8 | 99.8 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 实施例2-9 | | | 0.35 | -28.5 | 4.8 | 95.1 | 93.5 | ○ | △ | △ | △ | |
| 比较例2-1 | | 次氯酸盐 | 0.42 | -17.9 | 5.3 | 84.7 | 83.3 | × | △ | △ | △ | |
| 比较例2-2 | | | 1.12 | -21.7 | 5.2 | 90.7 | 84.7 | × | △ | △ | △ | |
| 比较例2-3 | | | 臭氧氧化 高碘酸 | 0.43 | -33.6 | 5.5 | 78.6 | 83.8 | × | △ | △ | △ |
| 比较例2-4 | | | | 1.72 | -16.0 | 19.3 | 78.0 | 80.5 | × | × | × | × |
| 比较例2-5 | | | | 1.55 | -70.9 | 3.4 | 99.4 | 99.5 | ◎ | × | × | × |

[0213] 根据表2,如果比较通过利用次氯酸盐的氧化处理制造纳米纤维素的实施例2-1 ~ 2-9与比较例2-1、2-2,则与平均纤维直径分别为5.3nm、5.2nm的比较例2-1、2-2相比,平均纤维直径为5.0nm以下的实施例2-1 ~ 2-9中,示出更优异的浆料特性。

[0214] 另外,由具有同等程度的平均纤维宽度的实施例2-1和2-9的结果可知,与纳米纤维素的Zeta电位为-28.5mV的实施例2-9相比,Zeta电位为-30mV以下的实施例2-1示出更优异的浆料特性。

[0215] [第3实施例]

[0216] (实施例3-1~3-9、比较例3-1~3-5):关于长宽比的研究

[0217] 使用制造例1~8、11和比较制造例1~5的各例中得到的CNF水分散体A~H、K、P~T,测定纳米纤维素的平均纤维长度和平均纤维宽度,算出长宽比,且进行与上述第1实施例同样的评价,对纳米纤维素的长宽比与分散稳定性的关系进行研究。平均纤维长度和平均纤维宽度以以下的步骤进行测定。

[0218] (平均纤维长度和平均纤维宽度的测定)

[0219] 在上述中得到的各CNF水分散体A~H、K、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。使调整浓度后的CNF水分散体在云母基材上自然干燥,用Oxford·Asylum公司制扫描型探针显微镜“MFP-3D infinity”,在AC模式下进行纳米纤维素的形状观察。对于平均纤维长度,将得到的图像用图像处理软件“Image J”二值化并进行解析。对于纤维100条,以纤维长度=周长 \div 2求出数均纤维长度。关于平均纤维宽度,使用“MFP-3D infinity”所附带的软件,对于纤维50条以上,作为形状图像的截面高度=纤维宽度求出数均纤维宽度[nm]。另外,由(平均纤维长度/平均纤维宽度)算出长宽比。

[0220] 将评价结果示于表3。

[0221] [表3]

[0222]

| | 水分 散体名称 | N-氨基 化合物 | 氧化方法 | 羧基量 (mmol/g) | Zeta电位 (mV) | 长宽比 (长度/直径) | 透光率 (%) | CNF水分散体的稳定性 | | 浆料粘度 稳定性 | 浆料操作性 | 浆料涂覆后 的表面状态 | |
|--------|------------|-------------|------|-----------------|----------------|----------------|------------|-------------|------|-------------|-------|----------------|---|
| | | | | | | | | 分散率 (%) | 等级 | | | | |
| 实施例3-1 | A | | 次氯酸盐 | 0.37 | -30.2 | 147 | 95.5 | 94.2 | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| 实施例3-2 | B | | | 0.45 | -32.5 | 123 | 97.8 | 98.9 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 实施例3-3 | C | | | 0.61 | -52.9 | 96 | 99.2 | 99.4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例3-4 | D | | | 0.92 | -65.7 | 48 | 99.5 | 99.5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例3-5 | E | × | | 0.97 | -75.6 | 42 | 99.7 | 99.7 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ |
| 实施例3-6 | F | | | 0.94 | -67.8 | 46 | 99.5 | 99.4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例3-7 | G | | | 0.95 | -70.2 | 32 | 99.6 | 99.5 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ |
| 实施例3-8 | H | | | 1.15 | -80.5 | 30 | 99.8 | 99.8 | ◎ | △ | ◎ | ◎ | △ |
| 实施例3-9 | K | | | 0.35 | -28.6 | 125 | 98.1 | 98.1 | ○ | △ | ○ | ○ | △ |
| 比较例3-1 | P | | 次氯酸盐 | 0.42 | -17.9 | 183 | 84.7 | 83.3 | × | △ | △ | △ | |
| 比较例3-2 | Q | | | 1.12 | -21.7 | 165 | 90.7 | 84.7 | × | △ | △ | △ | |
| 比较例3-3 | R | × | | 0.43 | -33.6 | 170 | 78.6 | 83.8 | × | △ | △ | △ | |
| 比较例3-4 | S | | | 高碘酸 | 1.72 | -16.0 | 184 | 78.0 | 80.5 | × | × | × | × |
| 比较例3-5 | T | ○ | | TEMPO氧化 | 1.55 | -70.9 | 291 | 99.4 | 99.5 | ◎ | × | × | × |

[0223] 根据表3,如果比较通过利用次氯酸盐的氧化处理制造纳米纤维素的实施例3-1~3-9与比较例3-1、3-2,则与长宽比分别为183、165的比较例3-1、3-2相比,长宽比为150以下的实施例3-1~3-9中,示出更优异的浆料特性。

[0224] 另外,由具有同等程度的长宽比的实施例3-2和3-9的结果可知,与纳米纤维素的

Zeta电位为-28.6mV的实施例3-9相比,Zeta电位为-30mV以下的实施例3-2示出更优异的浆料特性。