



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110741020 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 06

(21) 申请号 201880039526.7

生熊崇人 大川淳也 松末一弘

(22) 申请日 2018.06.13

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

(65) 同一申请的已公布的文献号

有限责任公司 11290

申请公布号 CN 110741020 A

专利代理师 王玉玲 李雪春

(43) 申请公布日 2020.01.31

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C08B 15/06 (2006.01)

2017-116549 2017.06.14 JP

C08L 1/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 101/00 (2006.01)

2019.12.13

D06M 13/432 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2018/022557 2018.06.13

CN 1625568 A, 2005.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2000505135 A, 2000.04.25

W02018/230600 JA 2018.12.20

US 4404369 A, 1983.09.13

(73) 专利权人 国立大学法人京都大学

CN 1225099 A, 1999.08.04

地址 日本京都府

JP 2017066272 A, 2017.04.06

专利权人 大王制纸株式会社

WO 9802464 A1, 1998.01.22

(72) 发明人 辻井敬亘 榊原圭太 田中幸治

CN 106661131 A, 2017.05.10

审查员 李椰

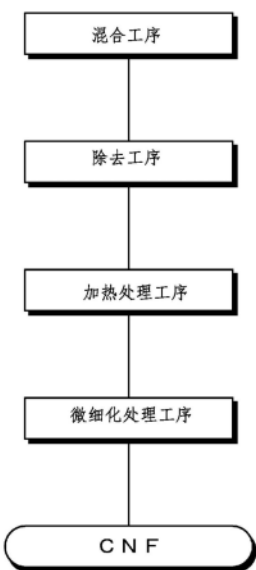
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

微细纤维素纤维、其制造方法、浆料及复合体

(57) 摘要

本发明提供操作性优异、能够适合作为树脂的增强材料等使用的微细纤维素纤维、其制造方法以及包含该微细纤维素纤维的浆料及复合体。本发明是具有氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维。该微细纤维素纤维中的所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度优选为0.05以上且0.5以下。本发明是包含该微细纤维素纤维的浆料。本发明是包含该微细纤维素纤维及树脂的复合体。本发明为一种微细纤维素纤维的制造方法，其具备：将植物原料与尿素等的混合物进行加热处理的工序、以及将所述植物原料进行微细化处理的工序。



1. 一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,游离度为100cc以下,浓度设为2质量%时的水分散液的B型粘度为1000mPa·s以上5000mPa·s以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

2. 一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,游离度为100cc以下,Zeta电位为-100mV以上-30mV以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

3. 一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,游离度为100cc以下,纸浆粘度为2cP以上15cP以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

4. 一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,游离度为100cc以下,浓度设为2质量%时的水分散液的B型粘度为1000mPa·s以上5000mPa·s以下,Zeta电位为-100mV以上-30mV以下,纸浆粘度为2cP以上15cP以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

5. 一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,平均纤维直径为1nm以上15μm以下,浓度设为2质量%时的水分散液的B型粘度为1000mPa·s以上5000mPa·s以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

6. 一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物

原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,平均纤维直径为1nm以上15μm以下,Zeta电位为-100mV以上-30mV以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

7.一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,平均纤维直径为1nm以上15μm以下,纸浆粘度为2cP以上15cP以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

8.一种微细纤维素纤维,其为通过将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质,将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物在120℃以上且200℃以下进行加热处理,之后将所述植物原料进行微细化处理而得到的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,平均纤维直径为1nm以上15μm以下,浓度设为2质量%时的水分散液的B型粘度为1000mPa·s以上5000mPa·s以下,Zeta电位为-100mV以上-30mV以下,纸浆粘度为2cP以上15cP以下,成为以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布的峰的粒径为5μm以上50μm以下,所述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度为0.05以上且0.5以下。

9.根据权利要求1~8中任意一项所述的微细纤维素纤维,其中,所述微细纤维素纤维用于树脂的增强材料。

10.一种浆料,其中,包含权利要求1~8中任意一项所述的微细纤维素纤维。

11.一种复合体,其中,包含权利要求1~8中任意一项所述的微细纤维素纤维及树脂。

12.一种微细纤维素纤维的制造方法,其中,具备:

将植物原料和尿素或尿素的衍生物在分散介质中混合所得的分散液进行加热除去上述分散介质的工序;

将由上述分散介质的除去所得到的上述植物原料与尿素或尿素的衍生物的混合物进行加热处理的工序;以及

将所述植物原料进行微细化处理的工序,

其中,在120℃以上且200℃以下进行所述加热处理工序。

13.根据权利要求12所述的微细纤维素纤维的制造方法,其中,在酸性下进行所述加热处理工序。

14.根据权利要求12所述的微细纤维素纤维的制造方法,其中,所述微细纤维素纤维作为树脂的增强材料来使用。

微细纤维素纤维、其制造方法、浆料及复合体

技术领域

[0001] 本发明涉及微细纤维素纤维、其制造方法、浆料及复合体。

背景技术

[0002] 近年来,以将物质微细化至纳米水平而得到与物质所具有的以往性状不同的新物性为目的的纳米技术受到注目。通过化学处理、粉碎处理等而由作为纤维素系原料的纸浆制造的纤维素纳米纤维(以下也称作“CNF”。)等微细纤维素纤维,由于强度、弹性、热稳定性等优异,因此被期待用于作为过滤材料、过滤助剂、离子交换体的基材、色谱分析设备的填充材料、树脂及橡胶的配合用填充剂等的工业上的用途和口红、粉末化妆料、乳化化妆料等化妆品的配合剂的用途。另外,CNF等被期待在食品、化妆品、涂料等的粘度的保持剂、食品原料坯料的强化剂、水分保持剂、食品稳定化剂、低卡路里添加物、乳化稳定化助剂等多种用途中被利用。

[0003] 作为这样的CNF等的利用方法之一,作出用于热塑性树脂的增强材料的提案。为了发挥作为CNF等的树脂增强效果,需要抑制凝聚并且使其分散于树脂。为了抑制作为该增强材料的CNF等的凝聚,而开发出使用经过表面修饰的CNF的技术(参照专利文献1~5)。在专利文献1~3中,通过对微细纤维素纤维进行表面修饰,从而体现对树脂的增强效果,但表面修饰剂存在在水中失活或反应非常慢等问题,因此必须在有机溶剂下实施而存在溶剂处理等问题。在专利文献4~5中,使用尿素将氨基甲酸酯引入纤维素,作为水处理吸附剂或海绵来使用,但是迄今为止并未得知对树脂的增强效果。

[0004] 另外,CNF等由于具有多个羟基而难以与树脂等均等地混合。另外,CNF等因具有多个羟基而在使其分散于水中制成浆料状时粘度非常高。这样一来,从操作性的方面等出发,需要对CNF等进行进一步的改良。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-229350号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2012-214563号公报

[0009] 专利文献3:日本特表平11-513425号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2001-172302号公报

[0011] 专利文献5:日本特开平9-99238号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明是鉴于如以上那样的情况而完成的发明,其目的在于提供操作性优异、能够适合作为树脂的增强材料等使用的微细纤维素纤维、其制造方法、以及包含该微细纤维素纤维的浆料及复合体。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 为了解决上述课题而完成的发明是具有氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维。

[0016] 该微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基,由此,与以往的微细纤维素纤维相比,亲水性变低,另一方面,与极性低的树脂等的亲和性提高。因此,该微细纤维素纤维与树脂的均匀分散性优异。另外,该微细纤维素纤维的浆料与以往的微细纤维素纤维的浆料相比粘性也较低。因此,该微细纤维素纤维的操作性优异,能够适合作为树脂的增强材料等来使用。

[0017] 该微细纤维素纤维中的上述氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度优选为0.05以上且0.5以下。通过使置换度为上述范围,从而能够充分地提高操作性,并且抑制生产成本的上升等。

[0018] 为了解决上述课题而完成的其他的发明,是包含该微细纤维素纤维的浆料。该浆料因粘性较低等而使操作性优异。另外,该浆料通过使用羟基被置换为氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维,从而干燥效率也较高。

[0019] 为了解决上述课题而完成的又一发明,是包含该微细纤维素纤维及树脂的复合体。该复合体包含具有氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维,该微细纤维素纤维能够对树脂高均匀性地分散,因此能够具有高强度等。

[0020] 为了解决上述课题而完成的又一发明,是一种微细纤维素纤维的制造方法,其具备:将植物原料与尿素或其衍生物的混合物进行加热处理的工序;以及将上述植物原料进行微细化处理的工序。

[0021] 根据该制造方法,在该加热处理工序中,作为植物原料的主成分的纤维素的羟基的一部分与尿素或其衍生物发生反应,将羟基的至少一部分置换为氨基甲酸酯基。经过该加热处理工序得到的具有氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维,与以往的微细纤维素纤维相比亲水性变低,另一方面,与极性低的树脂等的亲和性提高。因此,所得的微细纤维素纤维与树脂的均匀分散性优异。另外,所得的微细纤维素纤维的浆料与以往的微细纤维素纤维的浆料相比粘性也较低。因此,根据该制造方法,可以得到操作性优异、能够适合作为树脂的增强材料等来使用的微细纤维素纤维。

[0022] 该制造方法优选在上述加热处理工序后具备将上述植物原料进行微细化处理的工序。通过对尺寸比较大的植物原料进行加热处理、之后进行微细化处理,从而可以有效地得到改性后的微细纤维素纤维。这是由于:如上述那样纸浆等进行微细化处理之前的植物原料因脱水效率高或经过加热处理而成为植物原料容易被解纤的状态,有效地进行微细化处理等。

[0023] 优选在120℃以上且200℃以下进行上述加热处理工序。通过在上述温度范围进行加热处理,从而可以有效地发生纤维素与尿素或其衍生物的反应。

[0024] 优选在酸性下进行上述加热处理工序。由此,可以有效地发生纤维素与尿素或其衍生物的反应。

[0025] 上述微细纤维素纤维优选作为树脂的增强材料来使用。如上述那样,利用该制造方法得到的微细纤维素纤维的操作性优异,可以适合用作与树脂混合使用的增强材料。

[0026] 在此,“微细纤维素纤维”是将纸浆等植物原料进行解纤而得到的微细的纤维素纤维,其是指纤维直径为1nm以上且15μm以下和/或游离度为100cc以下的纤维素纤维。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,可以提供操作性优异、能够适合作为树脂的增强材料等使用的微细

纤维素纤维、其制造方法、以及包含该微细纤维素纤维的浆料及复合体。

附图说明

[0029] 图1是本发明的一个实施方式涉及的微细纤维素纤维的制造方法的流程图。

[0030] 图2是表示本发明的一个实施方式涉及的复合体中的作为任意成分的高分子分散剂的一例的说明图。

[0031] 图3是实施例1中所得的微细纤维素纤维的SEM图像。

[0032] 图4是比较例1中所得的微细纤维素纤维的SEM图像。

[0033] 图5是实施例4中所得的微细纤维素纤维的SEM图像。

具体实施方式

[0034] 以下,适当参照附图对本发明的一个实施方式涉及的微细纤维素纤维、其制造方法、浆料及复合体进行详细说明。

[0035] <微细纤维素纤维>

[0036] 本发明的一个实施方式涉及的微细纤维素纤维具有氨基甲酸酯基。氨基甲酸酯基为-O-CO-NH-所示的基团,可以为-O-CO-NH₂、-O-CO-NHR、-O-CO-NR₂等所示的基团。R分别独立地为饱和直链状烃基、饱和支链状烃基、饱和环状烃基、不饱和直链状烃基、不饱和支链状烃基、芳香族基及它们的衍生基团中的任一种。该微细纤维素纤维是极性高的羟基的一部分被置换为极性相对低的氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维。因此,该微细纤维素纤维与以往的微细纤维素纤维相比亲水性变低,另一方面,与极性低的树脂等的亲和性变高。因此,该微细纤维素纤维与树脂的均匀分散性优异。另外,该微细纤维素纤维的浆料与以往的微细纤维素纤维的浆料相比粘性也较低。

[0037] 作为上述饱和直链状烃基,可列举甲基、乙基、丙基等碳原子数1~10的直链状的烷基。

[0038] 作为上述饱和支链状烃基,可列举异丙基、仲丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数3~10的支链状烷基。

[0039] 作为上述饱和环状烃基,可列举环戊基、环己基、降冰片基等环烷基。

[0040] 作为上述不饱和直链状烃基,可列举乙烯基、丙烯-1-基、丙烯-3-基等碳原子数2~10的直链状的烯基,乙炔基、丙炔-1-基、丙炔-3-基等碳原子数2~10的直链状的炔基等。

[0041] 作为上述不饱和支链状烃基,可列举:丙烯-2-基、丁烯-2-基、丁烯-3-基等碳原子数3~10的支链状烯基;丁炔-3-基等碳原子数4~10的支链状炔基等。

[0042] 作为上述芳香族基团,可列举苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。

[0043] 作为上述衍生基团,可列举上述饱和直链状烃基、饱和支链状烃基、饱和环状烃基、不饱和直链状烃基、不饱和支链状烃基及芳香族基所具有的1个或多个氢原子被取代基(例如羟基、羧基、卤素原子等)取代的基团。

[0044] (物性等)

[0045] 作为将该微细纤维素纤维利用电子显微镜观察得到的平均纤维直径的下限,优选为2nm,更优选为20nm,更优选为100nm。另外,该下限可以为500nm,也可以为1μm。另一方面,作为该上限,可以为10μm或1μm,但是优选500nm,更优选450nm,进一步优选400nm。另外,该

微细纤维素纤维的平均纤维长为例如 $1\mu\text{m}$ 以上且 $5000\mu\text{m}$ 以下。

[0046] 该微细纤维素纤维的游离度优选为 100cc 以下。予以说明,游离度是指依据JIS-P8121-2(2012)测定的加拿大标准滤水度。

[0047] 作为该微细纤维素纤维中的氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度的下限,优选为 0.05 ,更优选为 0.1 ,更优选为 0.2 。通过使置换度为上述下限以上,从而特别充分地发挥引入了氨基甲酸酯基的上述效果。另一方面,作为该置换度的上限,例如为 1 ,优选 0.5 ,也可以为 0.4 。置换度高的微细纤维素纤维由于生产成本上升,因此通过使置换度为上述上限以下,从而可以抑制生产成本的上升。

[0048] 予以说明,纤维素是以无水葡萄糖作为结构单元的聚合物,每一个结构单元具有3个羟基。“氨基甲酸酯基相对于羟基的置换度”是指:在纤维素的一个结构单元中的3个羟基中被置换为氨基甲酸酯基的基团的平均的数量。即,上述置换度为一个结构单元中的氨基甲酸酯基的平均数。因此,若全部的羟基被置换为氨基甲酸酯基,则置换度变为 3 。置换度可以由基于凯氏定氮法的氮定量求得。另外,也可以如后述的实施例记载那样根据IR光谱中的 1715cm^{-1} 附近的氨基甲酸酯基的峰值相对于 3300cm^{-1} 附近的羟基的峰值之比来推测。

[0049] 该微细纤维素纤维的保水度为例如 200% 以上且 400% 以下,可以为 300% 以下。该微细纤维素纤维通过将羟基置换为氨基甲酸酯基,从而可以使保水度较低。由此,可以提供干燥效率等。微细纤维素纤维的保水度(%)依据JAPAN TAPPI No.26来测定。

[0050] 该微细纤维素纤维优选在以水分散状态利用激光衍射法测定的模拟粒度分布曲线中具有单一的峰。这样一来,具有一个峰的微细纤维素纤维能够进行充分的微细化,并且能够发挥作为微细纤维素纤维的良好物性,可以进一步提高所得的成型体、干燥体、复合体等的强度等。予以说明,作为成为上述单一的峰的微细纤维素纤维的粒径(最频值),优选为例如 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。通过使微细纤维素纤维为上述尺寸,从而可以更良好地发挥微细纤维素纤维特有的诸多特性。“模拟粒度分布曲线”是指表示使用粒度分布测定装置(例如堀场制作所的粒度分布测定装置“LA-960S”)测定的体积基准粒度分布的曲线。

[0051] 该微细纤维素纤维的纸浆粘度的下限优选 2cP ,更优选 4cP 。通过使该微细纤维素纤维的纸浆粘度为上述下限以上,从而具有充分的聚合度,能够进一步提高对树脂的作为增强材料的功能等。另一方面,该纸浆粘度的上限为例如 15cP ,优选 6cP 。

[0052] 将该微细纤维素纤维的浓度设为 $2\text{质量}\%$ 时的水分散液的B型粘度的上限可以为 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$,优选为 $4000\text{mPa}\cdot\text{s}$,更优选为 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $2500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。该微细纤维素纤维通过将羟基置换为氨基甲酸酯基,可以如此地使粘性较低,具有制成水分散液(浆料)时的良好的操作性。另一方面,该B型粘度的下限为例如 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$,可以为 $1500\text{mPa}\cdot\text{s}$,也可以为 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0053] 该微细纤维素纤维的Zeta电位例如为 -100mV 以上 -30mV 以下,优选为 -40mV 以下,更优选为 -50mV 以下。该微细纤维素纤维具有较大的负Zeta电位,因此可以提高分散稳定性等。

[0054] 该微细纤维素纤维除树脂的增强材料外还可以适合作为过滤材料、过滤助剂、离子交换体的基材、色谱分析设备的填充材料、化妆品配合剂、食品等的粘度保持剂、食品原料坯料的强化剂、水分保持剂、食品稳定化剂、低卡路里添加物、乳化稳定化助剂等来使用。

[0055] <微细纤维素纤维的制造方法>

[0056] 如图1所示,本发明的一个实施方式涉及的微细纤维素纤维的制造方法,依次具备混合工序、除去工序、加热处理工序及微细化处理工序。予以说明,除加热处理工序及微细化处理以外的工序并非必须的工序。另外,上述混合工序及上述除去工序是制备供于上述加热处理工序的混合物的工序。以下,依次说明各工序。

[0057] (混合工序)

[0058] 混合工序是将植物原料和尿素或其衍生物(以下有时将尿素或尿素的衍生物称作尿素等)在分散介质中混合的工序。通过经过该混合工序,从而可以得到均匀性地混合有植物原料和尿素等得到的混合物。

[0059] 作为上述植物原料,可列举木材、麻、蔗渣、洋麻、细茎针草、竹、稻壳、稻草等。这些植物原料可以直接使用,但优选使它们为制成纤维状的纸浆。通过使用纸浆,从而可以提高加热处理工序中的与尿素等的反应效率。予以说明,纸浆的纤维直径超过 $1\mu\text{m}$,通常为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0060] 作为上述纸浆,可列举例如:

[0061] 阔叶树漂白牛皮纸浆(LBKP)、阔叶树未漂白牛皮纸浆(LUKP)等阔叶树牛皮纸浆(LKP)、针叶树漂白牛皮纸浆(NBKP)、针叶树未漂白牛皮纸浆(NUKP)等针叶树牛皮纸浆(NKP)等化学纸浆;

[0062] 石磨木浆(SGP)、加压石磨浆(PGW)、精炼磨浆(RGP)、化学磨浆(CGP)、热磨浆(TGP)、磨制浆(GP)、热磨机械浆(TMP)、化学热磨机械浆(CTMP)、漂白热磨机械浆(BTMP)等机械浆;

[0063] 由茶废纸、牛皮纸信封废纸、杂志废纸、报纸废纸、传单废纸、办公废纸、瓦楞纸废纸、纯白废纸、制图废纸、仿造废纸、契据废纸、更新废纸等制造的废纸纸浆;

[0064] 将废纸纸浆进行脱墨处理后的脱墨纸浆(DIP)等。只要不损害本发明效果,它们可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0065] 作为成为微细纤维素纤维的原料的纸浆,其中,从能够得到高强度复合体等方面出发,优选化学纸浆,更优选LKP及NKP。

[0066] 作为尿素的衍生物,可列举将硫脲或尿素的氢原子用烷基取代后的化合物、缩二脲等。

[0067] 作为尿素等相对于纸浆等植物原料的混合比(尿素等/植物原料)的下限,以质量比计优选10/100,更优选20/100。另一方面,作为其上限,以质量比计优选300/100,更优选200/100。通过使尿素等的混合比为上述下限以上,从而可以有效地进行充分的反应。另一方面,即使使用大量的尿素等,反应效率也达到顶点,通过使尿素等的混合比为上述上限以下,从而能够抑制生产成本的增加。

[0068] 作为上述分散介质,通常为水,可以使用醇、醚等其他分散介质、水与其他分散介质的混合物。

[0069] 在该混合工序中,例如可以向水中添加植物原料和尿素等,也可以向尿素等的水溶液中添加植物原料,还可以向包含植物原料的浆料(纸浆浆料等)中添加尿素等。另外,在添加后,为了使其均匀混合,可以将它们进行搅拌。予以说明,在包含该植物原料和尿素等的分散液中可以进一步包含其他成分。

[0070] (除去工序)

[0071] 除去工序是从上述混合工序所得的包含植物原料及尿素等的分散液中除去分散介质的工序。通过充分除去分散介质,从而能够在以下的加热处理工序中使尿素等有效地反应。

[0072] 该除去优选通过利用加热使分散介质挥发来进行。由此,能够在残留尿素等其他成分的状态下仅有效地除去分散介质。

[0073] 作为该除去工序中的加热温度的下限,例如在分散介质为水的情况下,优选为50℃,更优选为70℃,进一步优选为90℃。通过使加热温度为上述下限以上,从而能够使分散介质有效地挥发、即除去。另一方面,作为该加热温度的上限,为例如120℃,也可以为100℃。

[0074] 另外,该除去工序中的加热时间,只要是充分除去(干燥)分散介质的程度,则并无特别限定,只要在分散液中的固体成分浓度等中进行适当调整即可。该加热时间可以为例如6小时以上且24小时以下。

[0075] (加热处理工序)

[0076] 加热处理工序是将植物原料与尿素等的混合物进行加热处理的工序。在该加热处理工序中,作为植物原料的主成分的纤维素的羟基的至少一部分与尿素等发生反应,羟基被置换为氨基甲酸酯基。

[0077] 作为该加热处理工序中的加热温度的下限,可以为例如120℃,也可以为130℃,但优选为尿素的熔点(约134℃)以上,优选140℃,更优150℃。通过使加热温度为上述下限以上,从而能够更有效地进行纤维素的氨基甲酸酯化反应。另一方面,作为该加热温度的上限,为例如200℃,也可以为180℃。

[0078] 另外,作为该加热处理工序中的加热时间的下限,可以为例如15分钟,也可以为30分钟,优选1小时,更优选2小时,进一步优选3小时,更进一步优选5小时。通过使加热时间为上述下限以上,从而可以进行充分的氨基甲酸酯化的反应。另一方面,作为该加热时间的上限,为例如15小时,也可以为10小时。

[0079] 优选在酸性下进行该加热处理工序。由此,能够更有效地发生氨基甲酸酯化反应。作为加热处理工序中的混合物的pH的上限,优选6,更优选5,进一步优选4。另一方面,作为该pH的下限,优选1,更优选2,进一步优选3。但是,加热处理工序也可以在中性下进行。混合物的pH(酸度及碱性度)的调整可以通过在混合物中添加酸性化合物(例如乙酸、柠檬酸等)、碱性化合物(氢氧化钠、氢氧化钙等)等来进行。另外,可以在碱性下进行该加热处理工序。由此,与在中性下进行相比更能有效地进行氨基甲酸酯化反应。作为此时的pH,可以为例如9以上且12以下。

[0080] 予以说明,对加热处理工序后的混合物也可以实施清洗。该清洗只要在水等中进行即可。通过该清洗,可以除去未反应而残留的尿素等。

[0081] (微细化工序)

[0082] 微细化工序是将在加热处理工序中与尿素等发生反应的植物原料(纸浆等)进行微细化处理的工序。由此,将植物原料解纤,可以得到CNF等的微细纤维素纤维。

[0083] 作为植物原料的微细化处理方法,只要不损害本发明的效果,则并无特别限定,可以使用公知的方法。例如可以将植物原料供于基于机械处理的解纤,也可以供于基于酶处理、酸处理等化学性处理的解纤。

[0084] 作为基于机械处理的解纤方法,可列举例如:将纸浆在旋转的磨石间磨碎的砂轮机法、使用高压均质机的对向碰撞法、使用球磨机、辊磨机、切碎机等粉碎法等。

[0085] 予以说明,可以在基于机械处理的解纤之间将植物原料供于预打浆。预打浆(机械前处理)并无特别限定,可以使用公知的方法。作为具体方法的例子,可列举例如使用精制机的方法。另外,对于植物原料可以在不损害本发明效果的范围内在解纤之前实施化学性的前处理。

[0086] (其他制造方法)

[0087] 该微细纤维素纤维也可以利用除上述方法以外的方法来制造。例如可以将纸浆等植物原料进行微细化处理而得到微细纤维素纤维后,将该微细纤维素纤维和尿素等混合而供于加热处理。另外,例如可以将分散液中的植物原料和尿素等直接加热至高温、连续或一体地进行分散介质的除去工序和伴有氨基甲酸酯化反应的加热处理工序。另外,也可以不使用水等分散介质而将粉末状的尿素等和植物原料混合、并对该混合物实施加热处理。

[0088] <浆料>

[0089] 本发明的一个实施方式涉及的浆料包含上述微细纤维素纤维。该浆料因粘性较低等而使操作性优异。另外,通过使用羟基被置换为氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维,从而使该浆料的干燥效率也较高。

[0090] 该浆料是将上述微细纤维素纤维分散于水而成的微细纤维素纤维的水分散液。该浆料可以包含除上述微细纤维素纤维及水以外的其他成分。作为该浆料中的微细纤维素纤维的含量,并无特别限定,可以为例如0.1质量%以上且10质量%以下。

[0091] 该浆料的B型粘度的上限可以为例如5000mPa·s,优选为4000mPa·s,更优选为3000mPa·s,进一步优选为2500mPa·s。该浆料中所含的微细纤维素纤维如上述那样将羟基置换为氨基甲酸酯基。因此,该浆料可以如此地使粘性较低,具有良好的操作性。另一方面,该B型粘度的下限为例如1000mPa·s,可以为1500mPa·s,也可以为2000mPa·s。

[0092] <复合体>

[0093] 本发明的一个实施方式涉及的复合体是包含上述微细纤维素纤维和树脂的复合体。该复合体包含具有氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维,该微细纤维素纤维能够对树脂高均匀性地分散,因此能够具有高强度等。

[0094] 作为上述树脂,可列举:聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃;脂肪族聚酯、芳香族聚酯等聚酯;聚苯乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯等丙烯酸类树脂;聚酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛等各种热塑性树脂;苯乙烯丁二烯橡胶等橡胶等。这些树脂可以使用1种或混合使用2种以上。

[0095] 作为该复合体中的微细纤维素纤维与树脂的混合比率(微细纤维素纤维/树脂),并无特别限定,以质量比计可以为例如1/99以上且40/60以下。由此可以得到具有良好的强度等的复合体。

[0096] 另外,在该复合体中,除微细纤维素纤维和树脂以外,还可以含有其他成分。作为该其他成分,可列举填充剂、抗静电剂、阻燃剂、抗菌剂、着色剂、自由基捕捉剂、发泡剂、分散剂等。作为上述分散剂,可列举马来酸改性聚丙烯等酸改性聚烯烃等。

[0097] 该复合体优选还包含分散剂。该分散剂具有树脂亲和性链段A和纤维素亲和性链段B,优选为具有嵌段共聚物结构或梯度共聚物结构的成分。

[0098] 嵌段共聚物结构为性质(例如极性等)不同的高分子链(链段)A、B、C···等2种

以上键合为直线状的结构(例如A-B、A-B-A、A-B-C等)。可列举高分子链A和高分子链B直线状键合之类的、A-B型嵌段共聚物结构。通过利用公知的活性聚合,可以得到嵌段共聚物结构。

[0099] 分散剂具有树脂亲和性链段A(分散化链段)和纤维素亲和性链段B(固定化链段),优选为A-B型二嵌段共聚物。在图2中示出高分子分散剂的概况。构成树脂亲和性链段A的单体单元优选具有烃基等疏水性基。作为上述烃基,优选环状烃基。另外,作为烃基的碳原子数,优选为例如3以上且20以下,更优选为5以上且15以下。构成上述纤维素亲和性链段B的单体单元优选具有羟基、羧基、氨基等极性基团。在这些极性基团中,更优选羟基。

[0100] 构成树脂亲和性链段A及纤维素亲和性链段B的单体单元优选为乙烯基单体单元,更优选包含选自(甲基)丙烯酸酯系单体、(甲基)丙烯酰胺系单体及苯乙烯系单体中的至少一种单体单元。

[0101] 梯度共聚物结构为:若采取包含来自性质(例如极性等)不同的2种单体A及B的重复单元的共聚物为例,则随着从A单元富集的高分子链的一端向着B单元富集的另一端,A单元的比例减少,B单元的比例增加的、具有重复单元的分布梯度的结构。通过利用公知的活性聚合,从而可以得到梯度共聚物结构。

[0102] 纤维素纤维的表面具有羟基,因此被A-B型二嵌段共聚物或A-B型梯度共聚物的纤维素亲和性链段B有效地覆盖。另外,通过A-B型二嵌段共聚物或A-B型梯度共聚物的树脂亲和性链段A,从而将纤维素纤维的表面疏水化。

[0103] 作为将该微细纤维素纤维和树脂混合的方法,可列举:利用混炼机(挤出机)、台式辊、班伯里混合机、捏合机、行星式混合机等混炼机进行混炼的方法;利用搅拌叶片进行混合的方法;利用公转·自转方式的搅拌机进行混合的方法等。作为混炼机(挤出机),优选使用单轴或多轴混炼机,优选使用双轴混炼机。

[0104] 该复合体的制造方法例如可以以单一操作进行微细纤维素纤维的制作和微细纤维素纤维在树脂中的分散。本工艺可以为纳米解纤(直至纳米水平的解纤)和纳米分散(以纳米水平进行的分散)的同时工艺(Simultaneous nano-Fibrillation Compounding Process:SFC工艺)。

[0105] 即,该复合体的制造方法可以具备:

[0106] 将植物原料(纸浆等)和尿素等的混合物进行加热处理的工序;以及

[0107] 将上述加热处理后的植物原料和树脂进行混炼的工序。

[0108] 上述加热处理工序可以采用上述的方法作为“微细纤维素纤维的制造方法”。可以在该加热处理工序之前与“微细纤维素纤维的制造方法”同样地进行混合工序及除去工序。

[0109] 在上述混炼工序中,例如可以通过将上述加热处理(尿素处理)后的纸浆等植物原料与树脂的混合物加以熔融混炼来进行。该混合物可以通过将经处理的纸浆等预先与分散介质混合后、再与树脂混合、使分散介质挥发而得到。作为上述分散介质,优选有机溶剂,更优选乙醇等醇。通过上述混炼,对植物原料赋予剪切力,植物原料与树脂的混合和植物原料的微细化同时进行。即,上述混炼工序也可以说是上述的“微细纤维素纤维的制造方法”的微细化工序的一例。经过混炼工序的混合物可以利用例如注射成型等公知的成型法制成所期望形状的复合体。

[0110] 该复合体可以用于例如:汽车、火车、船舶、飞机等运输设备的内装材料、外装材

料、结构材料等；个人电脑、电视、电话、钟表等电器设备等的壳体、结构材料、内部部件等；移动电话等移动通信设备等的壳体、结构材料、内部部件等；便携音乐播放设备、影像播放设备、印刷设备、复印设备、运动用品、办公室设备、玩具、运动用品等的壳体、结构材料、内部部件等；建筑物、家具等的内装材料、外装材料、结构材料等；文具等的事务设备等；以及包装体、托盘等收容体、保护用构件、分隔构件等。

[0111] 实施例

[0112] 以下，利用实施例对本发明进行更详细的说明，但是，本发明并不受这些实施例的限定。

[0113] <评价方法>

[0114] 以下的各种物性依据以下的评价方法来测定。

[0115] (B型粘度 (mPa · s))

[0116] 关于微细纤维素纤维的水分散液的B型粘度 (mPa · s)，对固体成分浓度2质量%的微细纤维素纤维的水分散液，依据JIS-Z8803:2011的“液体的粘度测定方法”进行测定。

[0117] (Zeta电位 (mV))

[0118] 关于微细纤维素纤维的Zeta电位 (mV)，使用Zeta电位测定装置 (MUTEK公司的“model:SZP06”)，利用电泳光散射测定法测定流动电位值。

[0119] (纸浆粘度 (cP))

[0120] 微细纤维素纤维的纸浆粘度 (cP) 依据JIS-P8215:1998来测定。

[0121] (保水度 (%))

[0122] 微细纤维素纤维的保水度 (%) 依据JAPAN TAPPI No.26:2000来测定。

[0123] (拉伸弹性模量 (GPa)、拉伸强度 (MPa))

[0124] 关于拉伸弹性模量及拉伸强度，对各试验片，依据JIS-K7171:2008进行测定。

[0125] [对尿素配合量、反应时间及反应温度的评价]

[0126] <制造例1>

[0127] 将水作为分散介质，将纸浆和尿素以质量比100:40进行混合 (尿素相对于纸浆100%的配合量为40%)。将其在105℃下放置一晚，使其干燥，之后，在反应时间1小时、反应温度140℃下进行加热处理，进行清洗。

[0128] <制造例2~10>

[0129] 除了如表1记载那样设定尿素配合量 (相对于纸浆100%的配合量：质量基准)、反应时间及反应温度以外，与制造例1同样。

[0130] (IR测定)

[0131] 对制造例1~10中所得的改性纸浆，在绝干状态下测定了红外线光谱。IR光谱中的在 1715cm^{-1} 附近出现的峰的高度相对于在 3300cm^{-1} 附近出现的峰的高度之比 ($1715\text{cm}^{-1}/3300\text{cm}^{-1}$ 峰值比) 如表1所示。在IR光谱中，在 1715cm^{-1} 附近出现的峰为来自氨基甲酸酯基的峰，在 3300cm^{-1} 附近出现的峰为来自羟基的峰。在上述峰值比高的情况下，可以说羟基被置换为氨基甲酸酯基的比例高。可知：通过增多尿素配合量、增长反应时间、增高反应温度，从而使氨基甲酸酯基的置换度变高。

[0132] (置换度的测定)

[0133] 另外，对制造例4~10中所得的改性纸浆，利用基于凯氏定氮法的氮定量，测定羟

基置换为氨基甲酸酯基的置换度。测定结果如表1所示。可知：通过延长反应时间、提高反应温度，从而置换为氨基甲酸酯基直至置换度为0.4左右。

[0134] (IR光谱与置换度的关系)

[0135] 若采取在所得的改性纸浆中利用凯氏定氮法由氮定量求得的置换为氨基甲酸酯基的置换度(x)与IR光谱中的 $1715\text{cm}^{-1}/3300\text{cm}^{-1}$ 峰值比(y)的相关关系,则可以确认到具有高相关关系。

[0136] 【表1】

[0137]

	尿素配合量	反应时间	反应温度	$1715\text{cm}^{-1}/3300\text{cm}^{-1}$ 峰值比	氨基甲酸酯基置换度
制造例1	40%	1小时	140℃	0.19	—
制造例2	40%	2小时	140℃	0.35	—
制造例3	40%	4小时	140℃	0.59	—
制造例4	40%	6小时	140℃	0.72	0.26
制造例5	100%	1小时	140℃	0.22	0.06
制造例6	100%	2小时	140℃	0.47	0.13
制造例7	100%	4小时	140℃	0.72	0.29
制造例8	100%	6小时	140℃	0.89	0.37
制造例9	100%	4小时	130℃	0.61	0.21
制造例10	100%	4小时	150℃	0.88	0.37

[0138] [对加热处理时的pH的评价]

[0139] <制造例11~13>

[0140] 将水作为分散介质,将纸浆和尿素以质量比100:40进行混合,向其中添加柠檬酸或氢氧化钠,调整pH(制造例11:pH11.3、制造例12:pH7.9、制造例13:pH3.6)。将其在105℃下放置一晚,由此使其干燥,之后,在反应时间4小时、反应温度140℃下进行加热处理,进行清洗。

[0141] (IR测定)

[0142] 对制造例11~13中所得的改性纸浆,在绝干状态下测定红外线光谱。IR光谱中的在 1715cm^{-1} 附近出现的峰的高度相对于在 3300cm^{-1} 附近出现的峰的高度之比($1715\text{cm}^{-1}/3300\text{cm}^{-1}$ 峰值比)如表2所示。可知:通过在碱性或酸性下、尤其是酸性下进行加热处理,从而使置换为氨基甲酸酯基的置换度变高。

[0143] 【表2】

[0144]

	尿素配合量	反应时间	反应温度	pH	$1715\text{cm}^{-1}/3300\text{cm}^{-1}$ 峰值比
制造例11	40%	4小时	140℃	11.31	0.85
制造例12	40%	4小时	140℃	7.83	0.78
制造例13	40%	4小时	140℃	3.64	0.98

[0145] [对处理次数的评价]

[0146] <制造例14>

[0147] 将水作为分散介质,将纸浆和尿素以质量比100:40进行混合。将其在100℃下放置一晚,由此使其干燥,之后,在反应时间4小时、反应温度140℃下进行加热处理,进行清洗。

[0148] <制造例15>

[0149] 将制造例14的操作反复进行2次。即,在进行制造例14后,将水作为分散介质,将纸浆和尿素以质量比100:40进行混合。将其在105℃下放置一晚,由此使其干燥,之后,在反应时间4小时、反应温度140℃下进行加热处理,进行清洗。

[0150] <制造例16>

[0151] 将制造例14的操作反复进行3次。

[0152] (IR测定)

[0153] 对制造例14~16中所得的改性纸浆,在绝干状态下测定红外线光谱。IR光谱中的在 1715cm^{-1} 附近出现的峰的高度相对于在 3300cm^{-1} 附近出现的峰的高度之比($1715\text{cm}^{-1}/3300\text{cm}^{-1}$ 峰值比)如表3所示。可知:通过增加处理次数,从而使置换为氨基甲酸酯基的置换度变高。

[0154] 【表3】

	尿素配合量	反应时间	反应温度	处理次数	$1715\text{cm}^{-1}/3300\text{cm}^{-1}$ 峰值比
[0155] 制造例14	40%	4小时	140℃	1	0.59
制造例15	40%	4小时	140℃	2	1.01
制造例16	40%	4小时	140℃	3	1.08

[0156] <实施例1>

[0157] 对制造例8中所得的改性纸浆,进行作为预打浆的精制机处理,接着,用高压均质机进行解纤(微细化)处理,得到具有氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维的浆料。予以说明,精制机处理及高压均质机处理均进行多次的循环处理。所得的浆料中所含的实施例1的微细纤维素纤维的SEM图像如图3所示。由SEM图像可以确认得到微细纤维素纤维。

[0158] <比较例1>

[0159] 除了使用非改性的纸浆代替改性纸浆以外,与实施例1同样地得到比较例1的微细纤维素纤维。所得的比较例1的微细纤维素纤维的SEM图像如图4所示。

[0160] (评价)

[0161] 对所得的微细纤维素纤维,利用上述的方法测定B型粘度、Zeta电位、纸浆粘度及保水度。结果如表4所示。

[0162] 【表4】

		实施例1	比较例1
[0163] B型粘度	mPa·s	2260	6000
Zeta电位	mV	-57	-38
纸浆粘度	cP	4.2	4.3
保水度	%	296	316

[0164] 如表4所示,可知:实施例1的微细纤维素纤维的B型粘度和保水度低,操作性优异。

[0165] <实施例2>

[0166] 使用制造例8中所得的改性纸浆作为增强材料,利用纳米解纤和纳米分散的同时工艺(SFC工艺),按照以下要领得到微细纤维素纤维强化树脂的复合体。

[0167] (1) 预混料的调整

[0168] 将改性纸浆水分散液的水用乙醇置换,得到乙醇置换改性纸浆分散液。将乙醇置换改性纸浆分散液和高密度聚乙烯(HDPE)(住友精化公司的“flow beads HE-3040”)以按照固体成分换算为3.3:4.9(w/w)的比率混合后,利用减压干燥(60℃)使其干燥,得到改性纸浆/树脂的预混料。

[0169] (2) 复合体的制作

[0170] 对所得的预混料,按照改性纸浆的纤维素部分的浓度为10质量%的方式用HDPE(旭化成化学品公司的“Suntec-HD J320”)进行稀释。将其在以下的条件下熔融混炼后,在以下的条件下进行注射成型,由此得到实施例2的复合体。予以说明,改性纸浆的纤维素部分是指不包含经尿素改性的部分的、与原料的纸浆对应的部分。即,改性纸浆的纤维素部分的浓度是指换算为原料纸浆的浓度(以下同样)。

[0171] (混炼条件)

[0172] • 混炼装置:Xplore Instruments公司制的Xplore MC15K

[0173] • 混炼条件:双轴转速200rpm,混炼时间60min,混炼温度140℃

[0174] (注射成型条件)

[0175] • 注射成型机:Xplore Instruments公司制的IM12K

[0176] • 成型温度:150℃

[0177] • 模具温度:50℃

[0178] • 注射压力:10bar/5s~13bar/32s

[0179] <比较例2>

[0180] 除了使用非改性的纸浆代替改性纸浆以外,与实施例2同样地得到比较例2的复合体。

[0181] (评价)

[0182] 对所得的实施例2及比较例2的复合体,利用上述的方法测定拉伸弹性模量及拉伸强度。结果如表5所示。

[0183] 【表5】

		实施例2	比较例2
纸浆		改性纸浆	非改性纸浆
乙醇置换		有	有
分散剂		无	无
拉伸弹性模量	Gpa	1.4	1.3
拉伸强度	Mpa	25.7	24.2

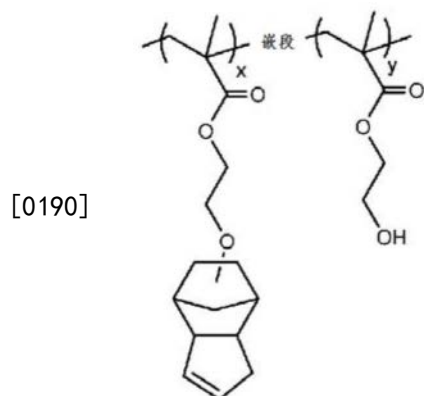
[0185] <实施例3>

[0186] 对所得的预混料,相对于改性纸浆的纤维素部分10质量份,添加6质量份的作为分散剂的马来酸改性聚丙烯(MAPP)(东洋纺公司的“Toyotec PMA H-1100P”),按照改性纸浆的纤维素部分浓度为10质量%的方式用HDPE进行稀释,除此以外,与实施例2同样地得到实施例3的复合体。

[0187] <实施例4>

[0188] 除了对所得的预混料使用以下所示的高分子分散剂以外,与实施例3同样地得到实施例4的复合体。以下示出上述高分子分散剂的化学结构。

[0189] [化1]



[0191] 上述高分子分散剂是树脂亲和性链段A为聚(甲基丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯)、纤维素亲和性链段B为聚(甲基丙烯酸2-羟基乙酯)的二嵌段共聚物。由A链的GPC算出的数均分子量(M_n)为5000,由GPC算出的分子量分布指数 M_w/M_n 为1.4,由NMR算出的全体的 M_n 为7500,A与B的聚合度的比率为19:19。

[0192] <比较例3>

[0193] 除了使用非改性的纸浆代替改性纸浆以外,与实施例3同样地得到比较例3的复合体。

[0194] (评价)

[0195] 对所得的实施例3、4及比较例3的复合体,利用上述的方法测定拉伸弹性模量及拉伸强度。结果如表6所示。另外,将实施例4中所得的复合体用热二甲苯提取而除去HDPE部分的微细纤维素纤维的SEM图像如图5所示。

[0196] 【表6】

[0197]

		实施例3	实施例4	比较例3
纸浆		改性纸浆	改性纸浆	非改性纸浆
乙醇置换		有	有	有
分散剂		MAPP	高分子分散剂 【化1】	MAPP
拉伸弹性模量	Gpa	1.2	1.8	1.1
拉伸强度	Mpa	28.8	32.9	27.6

[0198] <实施例5>

[0199] 除了在预混料调整时不用乙醇进行置换而将改性纸浆水分散液的水和HDPE进行混合以外,与实施例3同样地得到实施例5的复合体。

[0200] <比较例4>

[0201] 除了使用非改性的纸浆代替改性纸浆以外,与实施例5同样地得到比较例4的复合体。

[0202] (评价)

[0203] 对所得的实施例5及比较例4的复合体,利用上述的方法测定拉伸弹性模量及拉伸强度。结果如表7所示。

[0204] 【表7】

		实施例5	比较例4
纸浆		改性纸浆	非改性纸浆
乙醇置换		无	无
分散剂		MAPP	MAPP
拉伸弹性模量	Gpa	1.3	1.2
拉伸强度	Mpa	28.2	27.7

[0206] 如表5~7所示,可知:使用经尿素处理的改性纸浆,使具有氨基甲酸酯基的微细纤维素纤维分散,由此与使用非改性纸浆的情况相比,具有较高的拉伸弹性模量及拉伸强度。

[0207] 产业上的可利用性

[0208] 本发明的微细纤维素纤维及其制造方法,可以适合作为树脂的增强材料等及其制造方法来使用。

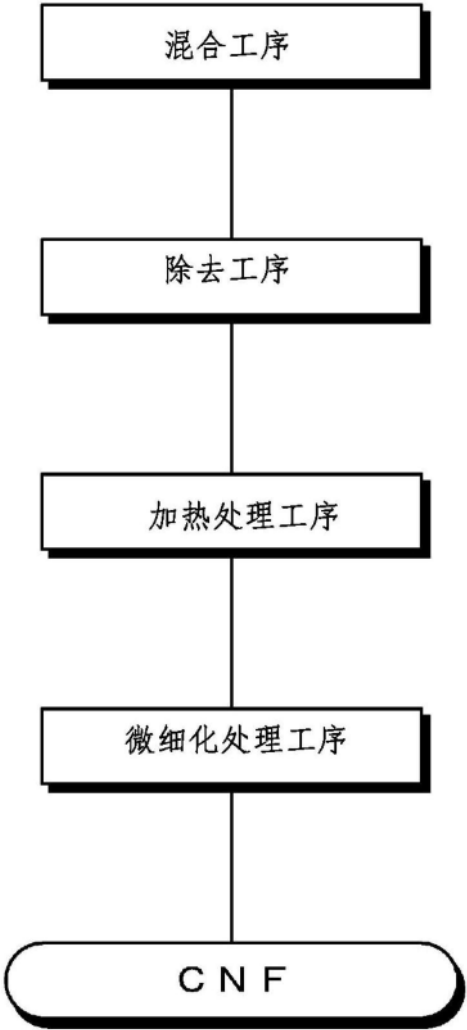


图1

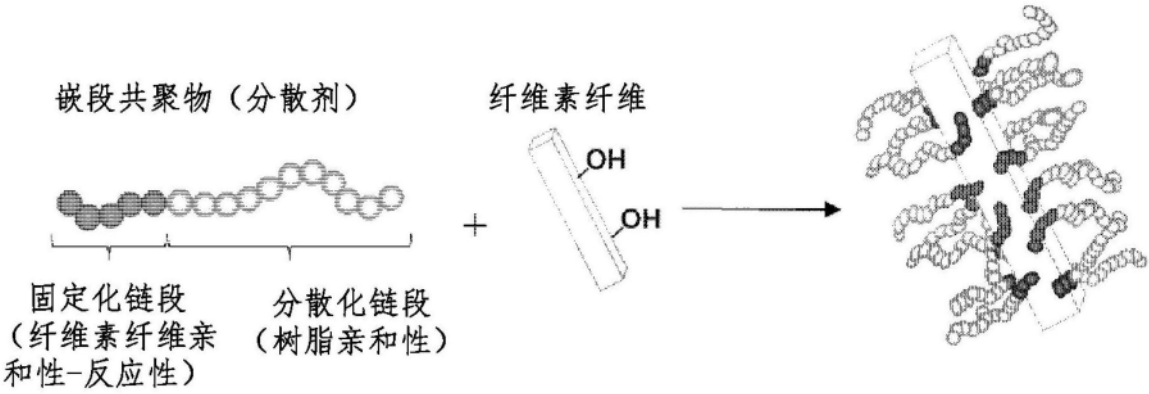


图2

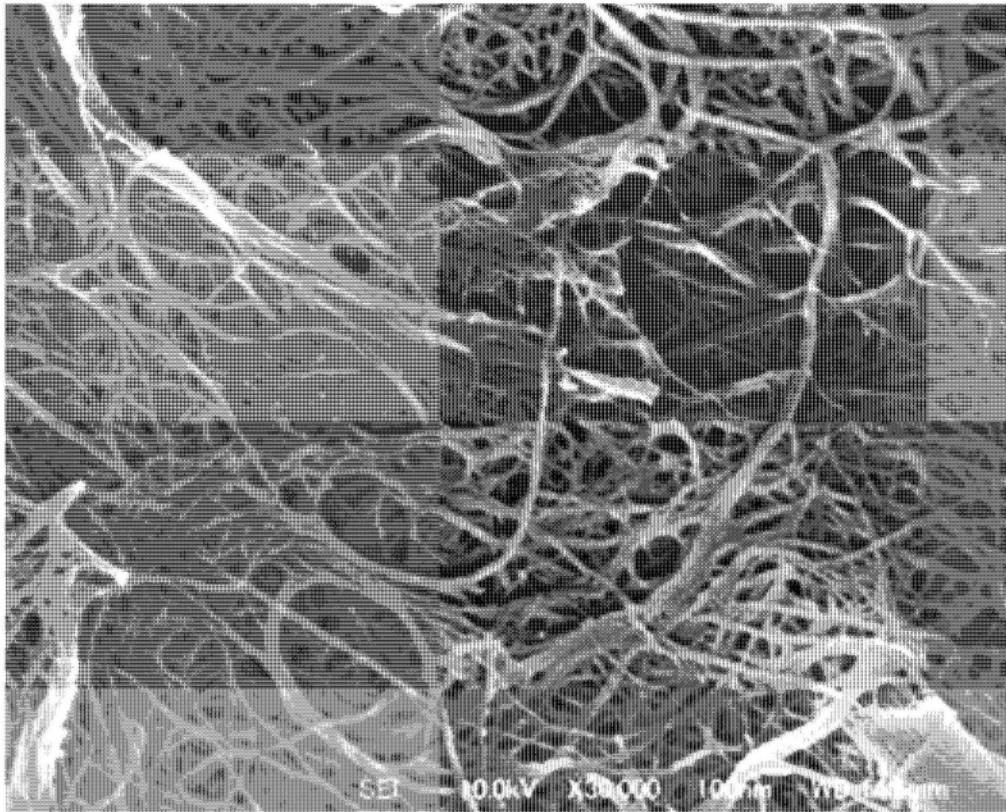


图3

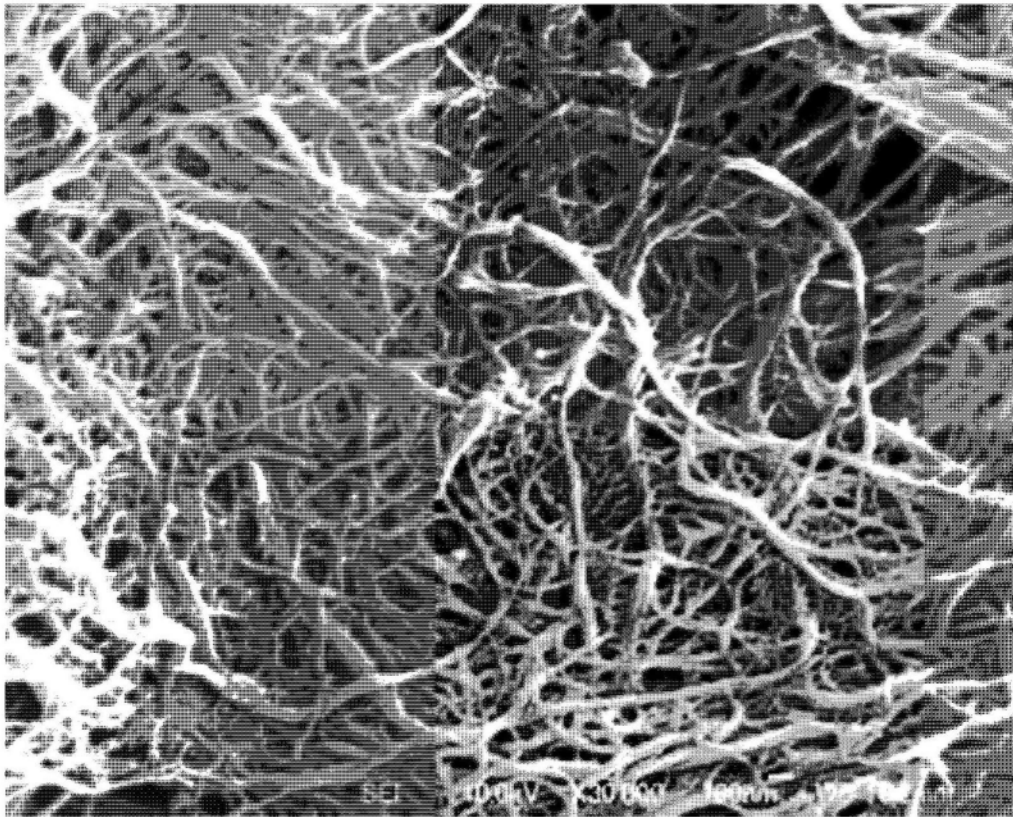


图4

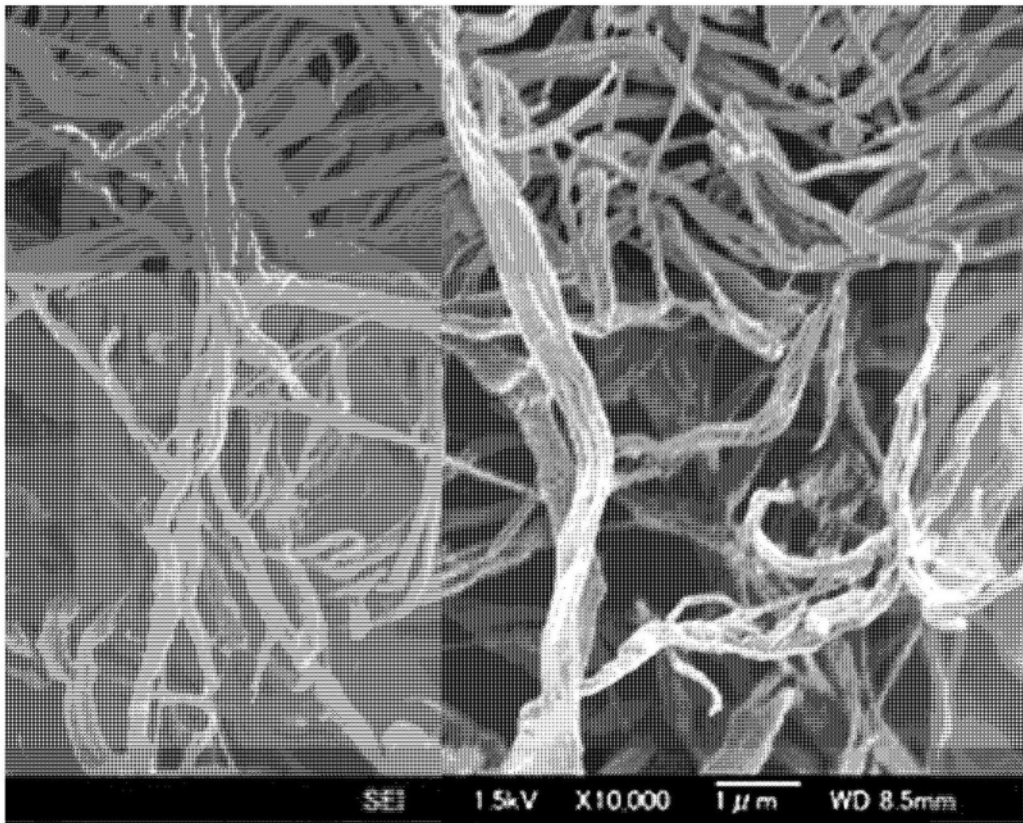


图5