

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-51836
(P2024-51836A)

(43)公開日 令和6年4月11日(2024.4.11)

(51)国際特許分類

C 0 8 B 11/15 (2006.01)
D 2 1 H 11/20 (2006.01)

F I

C 0 8 B 11/15
D 2 1 H 11/20

テーマコード(参考)

4 C 0 9 0
4 L 0 5 5

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全22頁)

| | | | |
|----------|-----------------------------|-----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2022-158189(P2022-158189) | (71)出願人 | 390029148 大王製紙株式会社 愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号 |
| (22)出願日 | 令和4年9月30日(2022.9.30) | (74)代理人 | 110002321 弁理士法人永井国際特許事務所 |
| | | (72)発明者 | 松末一紘 愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 今井貴章 愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 青木隆之介 愛媛県四国中央市三島紙屋町5番1号 大王製紙株式会社内 |
| | | F ターム(参考) | 4C090 AA05 BA34 BB53 BB91 最終頁に続く |

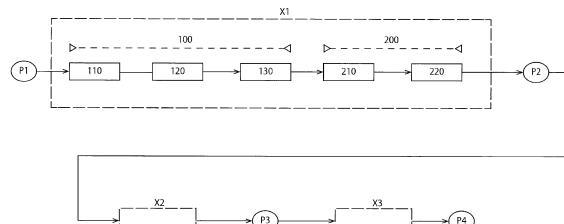
(54)【発明の名称】カルバメート化セルロース繊維の製造方法

(57)【要約】

【課題】大量生産可能なカルバメート化セルロース繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】カルバメート化セルロース繊維を製造するにあたり、尿素を含むパルプシートを、一対のロール間に速度300～3000m/分で通して加熱し、この加熱で変性を行い、一対のロールは複数組が連続するものとし、先行する一組又は複数組を乾燥パートとし、後行する一組又は複数組を反応パートとし、乾燥パートに属するロールの温度を80～130、反応パートに属するロールの温度を220以上とし、一対のロールの組数を、乾燥パートの通過時間が8秒以上、反応パートの通過時間が8秒以上となる組数としておくことを特徴とするカルバメート化セルロース繊維の製造方法である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロース纖維のヒドロキシ基の一部又は全部がカルバメート基で変性されたカルバメート化セルロース纖維を製造するにあたり、

原料パルプを抄紙することで帯状とした尿素及び尿素の誘導体の少なくともいずれか一方を含むパルプシートを、一対のロール間に速度 300 ~ 3000 m / 分で通して加熱し、この加熱で前記変性を行うものとし、

前記一対のロールは複数組が連続するものとし、

先行する一組又は複数組を乾燥パートとし、後行する一組又は複数組を反応パートとし、

前記乾燥パートに属するロールの温度を 80 ~ 130 とし、前記反応パートに属するロールの温度を 220 以上とし、

前記一対のロールの組数を、前記乾燥パートの通過時間が 8 秒以上で、かつ前記反応パートの通過時間が 8 秒以上となる組数としておく、

ことを特徴とするカルバメート化セルロース纖維の製造方法。

【請求項 2】

前記乾燥パートに入るパルプシートの水分率を 15 質量 % 以下としておく、

請求項 1 に記載のカルバメート化セルロース纖維の製造方法。

【請求項 3】

前記乾燥パートに入るパルプシートの表面温度を 15 ~ 130 としておく、

請求項 1 又は請求項 2 に記載のカルバメート化セルロース纖維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルバメート化セルロース纖維の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来からセルロースナノファイバー、マイクロ纖維セルロース（ミクロフィブリル化セルロース）等の微細纖維が脚光を浴びておらず、近年では、セルロース纖維にアニオン性基を導入する（アニオン性基で変性する）等の提案もなされている（特許文献 1 参照。）。

【0003】

また、微細纖維は樹脂の補強材としての使用が脚光を浴びているところ、微細纖維が親水性であるのに対し樹脂は疎水性であるため、微細纖維のヒドロキシ基をカルバメート基で置換する提案もなされている（特許文献 2 参照。）。この提案によると、微細纖維の分散性が向上し、もって樹脂の補強効果が向上する。

【0004】

しかしながら、以上の提案においては、セルロース纖維を変性するにあたり、セルロース纖維を水分散液の状態にしておく必要があり、大量生産に不向きである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2021 - 75665 号公報

【特許文献 2】特開 2019 - 1876 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、大量生産可能なカルバメート化セルロース纖維の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

20

30

40

50

まず、本発明者等は、カルバメート化セルロース纖維を大量生産するには抄紙の技術分野におけるパルプシートを造り出す技術が利用可能ではないかとの発想に至った。もっとも、抄紙の技術分野においてはパルプシート自体が目的物であるのに対し、本発明においてパルプシートは、その形態、ないしは形状を一時的に利用するに過ぎない。したがって、カルバメート化を迅速に行うという点では、抄紙の技術をそのまま採用することはできない。そこで、数々の試験を重ね、特にカルバメート化という点に焦点を当てて想到するに至ったのが下記に示す手段である。

【0008】

すなわち、セルロース纖維のヒドロキシ基の一部又は全部がカルバメート基で変性されたカルバメート化セルロース纖維を製造するにあたり、

10

原料パルプを抄紙することで帯状とした尿素及び尿素の誘導体の少なくともいずれか一方を含むパルプシートを、一対のロール間に速度300～3000m/分で通して加熱し、この加熱で前記変性を行うものとし、

前記一対のロールは複数組が連続するものとし、

先行する一組又は複数組を乾燥パートとし、後行する一組又は複数組を反応パートとし、

前記乾燥パートに属するロールの温度を80～130とし、前記反応パートに属するロールの温度を220以上とし、

前記一対のロールの組数を、前記乾燥パートの通過時間が8秒以上で、かつ前記反応パートの通過時間が8秒以上となる組数としておく、

20

ことを特徴とするカルバメート化セルロース纖維の製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、大量生産可能なカルバメート化セルロース纖維の製造方法になる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】原料パルプからカルバメート化微細纖維を得るまでの工程の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

次に、発明を実施するための形態を説明する。なお、本実施の形態は本発明の一例である。本発明の範囲は、本実施の形態の範囲に限定されない。

30

【0012】

図1に示すように、本形態の製造方法は、原料パルプP1から「尿素及び尿素の誘導体の少なくともいずれか一方（単に「尿素等」とも言う。）を含むパルプシート」として使用可能なセルロース纖維含有物P2を得るまでの工程X1と、この工程X1の後に尿素等をセルロース纖維に反応させてカルバメート化セルロース纖維P3を得るまでの工程X2と、この工程X2の後にカルバメート化セルロース纖維P3を解纖してカルバメート化微細纖維P4を得るまでの工程X3とに主に区分することができる。

【0013】

また、セルロース纖維含有物P2を得るまでの工程X1は、原料パルプP1を抄紙して帯状のパルプシートにする抄紙工程100と、パルプシートに尿素等を塗工する塗工工程200とに主に区分することができる。以下、順に説明する。

40

【0014】

（原料パルプ）

原料パルプP1としては、例えば、広葉樹、針葉樹等を原料とする木材パルプ、ワラ・バガス・綿・麻・じん皮纖維等を原料とする非木材パルプ、回収古紙、損紙等を原料とする古紙パルプ（DIP）等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0015】

ただし、不純物の混入を可及的に避けるために、原料パルプP1としては、木材パルプを使用するのが好ましい。木材パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ（LKP）

50

)、針葉樹クラフトパルプ(NKP)等の化学パルプ、機械パルプ(TMP)等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0016】

広葉樹クラフトパルプは、広葉樹晒クラフトパルプであっても、広葉樹未晒クラフトパルプであっても、広葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。同様に、針葉樹クラフトパルプは、針葉樹晒クラフトパルプであっても、針葉樹未晒クラフトパルプであっても、針葉樹半晒クラフトパルプであってもよい。

【0017】

ただし、NKP(好適には、NBKP。)及びLKP(好適には、LBKP。)を併用するのが好ましい。この点、NKPはセルロース纖維が太く長いため、セルロース纖維含有物の強度が向上するが、地合いが悪化する。他方、LKPはセルロース纖維が細く短いため、抄紙した際にパルプシートの強度は低下するが、地合いが改善される。このような特性から、NKP及びLKPを併用する場合、NKPの配合割合は、好ましくは1~99質量%、より好ましくは5~95質量%、特に好ましくは10~90質量%である。NKPの配合割合が10質量%を下回ると、引張強さや引裂強度の不足が原因と考えられる断紙が抄紙工程や塗工工程において発生する可能性がある。他方、NKPの配合割合が90質量%を上回ると、つまり、LKPの配合割合が10質量%を下回ると、例えば、樹脂の補強効果等の特性が十分に得られない可能性がある。

10

【0018】

一方、機械パルプとしては、例えば、ストーングランドパルプ(SGP)、加圧ストーングランドパルプ(PGW)、リファイナーグランドパルプ(RGP)、ケミグランドパルプ(CGP)、サーモグランドパルプ(TGP)、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、リファイナーメカニカルパルプ(RMP)、漂白サーモメカニカルパルプ(BTMP)等の中から1種又は2種以上を選択して使用することができる。

20

【0019】

原料パルプP1のJIS P 8121-2に準拠して測定したフリーネスは、好ましくは200~700cc、より好ましくは250~650cc、特に好ましくは300~600ccである。フリーネスが200cc未満であると、後述するワイヤーパートでの脱水性が悪く、抄紙速度を上げられない可能性がある。他方、フリーネスが700ccを超えると、地合いが悪く、後段の塗工工程で断紙する可能性がある。

30

【0020】

原料パルプP1には、必要によりサイズ剤を内添及び/又は外添し、ステキヒトサイズ度(JIS P 8122)やコップサイズ度(JIS P 8140)を調整するのが好ましい。この点、ステキヒトサイズ度は、薬液がパルプシートに浸透し呈色するまでに要する時間を測定する試験で、数値が低いほど浸透性が高い。一方、コップサイズ度は、パルプシートの片面が一定時間、水に接触する場合の吸水量(質量)を計測する試験で、数値が高いほど吸水性が高い。したがって、サイズ剤を含んでいる場合とサイズ剤を含んでいない場合とでは、浸透性の指標となるステキヒトサイズ度や、吸水性の指標となるコップサイズ度が大きく異なる。しかるに、サイズ剤の量が多いと、後述する塗工工程における尿素等の添加量(浸透量)が不足し、反応が不十分になる可能性がある。他方、サイズ剤の量が少ないと、湿潤紙力強さ低下による断紙の可能性がある。そこで、サイズ剤の添加量を調整する必要があるが、この量は、尿素等を塗工する前のパルプシートのステキヒトサイズ度やコップサイズ度を基準にするとよい。

40

【0021】

具体的には、JIS P 8122に準拠して測定したステキヒトサイズ度が、好ましくは0.1~100秒、より好ましくは0.2~80秒、特に好ましくは0.5~50秒である。また、JIS P 8140に準拠して測定したコップサイズ度(10秒)が、好ましくは10~600g/m²、より好ましくは20~580g/m²、特に好ましくは30~550g/m²である。

50

【 0 0 2 2 】

原料パルプ P 1 の J I S P 8 2 5 1 に準拠して測定した灰分は、好ましくは 0 ~ 20 質量 %、より好ましくは 0 ~ 15 質量 %、特に好ましくは 0 ~ 10 質量 % である。灰分が 20 質量 % を超えると、濡れた状態にあるパルプシートの強度が下がり、特に塗工工程において断紙が発生する可能性がある。

【 0 0 2 3 】

なお、本形態の製造方法は、紙の製造方法ではなく、尿素等を効率的に反応させるうえでパルプシートという状態、ないしは形態を利用しているだけである。したがって、紙の製造技術における灰分の添加に関する知見は直接的には利用することができず、例えば、後工程で解纖する場合においては、この灰分の量が解纖の進行に影響するという側面もある。

【 0 0 2 4 】**(抄紙工程)**

本形態の製造方法においては、抄紙工程 1 0 0 において原料パルプ P 1 を抄紙して帯状のパルプシートにする。ここで、帯状とは、所定の幅（例えば、3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 mm。）を有して連続する細長状のシートであり、紙の製造プロセスにおける湿紙や紙匹と同様、ないしは類似の形状を意味する。

【 0 0 2 5 】

抄紙工程 1 0 0 において使用する抄紙設備としては、例えば、ワイヤーパート 1 1 0 やプレスパート 1 2 0 等を有する長網フォーマや、長網フォーマにオントップフォーマを組み合わせたフォーマ、ギャップフォーマ等を例示することができる。

【 0 0 2 6 】

ただし、ヘッドボックスから噴出された紙料ジェットを 2 枚のワイヤーで直ちに挟み込むギャップフォーマを使用すると、表裏差が少なく、パルプシートの厚さ方向（Z 軸方向）に関して尿素等をパルプシートに対して均等に浸み込ませることができるとの利点がある。

【 0 0 2 7 】

もっとも、このギャップフォーマは表裏差が少ないという利点を有するが、両面がワイヤ一面なので平坦性に劣り、また、紙料をワイヤーに吹き出した瞬間に地合が決まるため地合いが劣るという特性を有する。本形態は紙の製造自体が目的ではないため平坦性や地合いが問題にならない場合もあり得るが、後段の塗工方式との関係や薬液の浸透性との関係からは、オントップのリニアフォードとする方が平坦性や地合いに優れ好ましい。特に、ワイヤーにシェーキング装置（ワイヤーを横に揺する装置）を付ければ、地合がより向上して好ましい。

【 0 0 2 8 】

ワイヤーパート 1 1 0 のパルプシート（紙層）は、プレスパート 1 2 0 に流れて（移行されて）、脱水が行われる。

【 0 0 2 9 】

プレスパート 1 2 0 で使用するプレス機は、例えば、ストレートスルー型、インバー型、リバース型のいずれであっても、これらの組み合わせであってもよい。ただし、オープンドローを無くしたストレートスルー型は、パルプシートを保持し易く、断紙などの操業トラブルが少ないため、好ましい。

【 0 0 3 0 】

プレスパート 1 2 0 を通ったパルプシート（湿紙）は、例えば、シングルデッキ方式、あるいはダブルデッキ方式のプレドライヤーパート 1 3 0 に移行し、乾燥を図ることができる。ただし、プレドライヤーパート 1 3 0 は、断紙が少なく、嵩を落とすことなく高効率に乾燥を行えることから、ノーオープンドロー形式のシングルデッキドライヤーが好ましい。

【 0 0 3 1 】

プレドライヤーパート 1 3 0 における乾燥温度は、好ましくは 8 0 ~ 1 4 0 、より好

10

20

30

40

50

ましくは 85 ~ 135 、特に好ましくは 90 ~ 130 である。乾燥温度が 140 を超えると部分的な過乾燥が生じ、この過乾燥部分において塗工工程 200 における尿素等の浸透が悪くなる可能性がある。他方、乾燥温度が 80 未満であると部分的な乾燥不良が生じ、この乾燥不良部分において断紙が生じる可能性がある。

【0032】

プレドライヤーパート 130 を経たパルプシートの水分率は、好ましくは 0.1 ~ 1.0 %、より好ましくは 1 ~ 9 %、特に好ましくは 2 ~ 8 % である。水分率が 0.1 % 未満であると過乾燥となり、塗工工程 200 における尿素等の浸透が悪くなる可能性がある。他方、水分率が 10 % を超えると乾燥不良となり、塗工工程 200 において断紙が生じる可能性がある。

10

【0033】

本形態において上記水分率は、BM 計 (Basis weight / Moisture) の赤外線で測定した値である。

【0034】

抄紙工程 100 において得られる帯状のパルプシートは、JIS P 8124 に準拠して測定した坪量が、好ましくは 60 ~ 800 g / m²、より好ましくは 80 ~ 750 g / m²、特に好ましくは 100 ~ 700 g / m² である。坪量が 50 g / m² 未満であると、特に塗工工程 200 において強度不足を原因とする断紙が発生する可能性がある。他方、坪量が 800 g / m² を超えると、塗工工程 200 において尿素等が十分に浸透しない可能性がある。なお、以上の坪量は、1 層抄きの場合である。2 層以上の多層抄きになると、薬剤が層の界面で留まる可能性がある。

20

【0035】

塗工工程 200 において塗工される尿素等は、任意の抄紙薬品を含有したものであってもよい。抄紙薬品の種類に制限はなく、抄紙薬品の濃度は必要に応じて適宜調節することができる。ただし、尿素等を塗工する趣旨を害しない必要があるのは当然であり、調整が必要な場合もある。例えば、塗工工程 200 において尿素等を使用する本形態においては、抄紙工程 100 において各種澱粉、CMC (カルボキシメチルセルロース) 等の水酸基を持つ抄紙薬品、コロイダルシリカ、硫酸バンド等のシラノール基等のある元素に -OH が結合した基を持つ抄紙薬品、ロジンサイズ剤、ASA (アルケニル無水コハク酸)、AKD (アルキルケンタンドイマー)、各種澱粉、CMC 等の抄紙薬品が、それぞれ好ましくは 0 ~ 10 %、より好ましくは 0.1 ~ 9 %、特に好ましくは 0.2 ~ 8 % となるように抄紙する。以上の抄紙薬品は尿素等による変性反応を受けるため、以上の抄紙薬品を多く含んでいると、その分、反応工程 X2 における尿素等の利用が妨げられる。以上の薬品は、内添、外添に依存しない。

30

【0036】

一方、染料は、その後の用途に依存し、例えば、樹脂の補強材料等が用途であり、微細纖維による着色が好ましくない場合等であれば、好ましくは 0 ~ 10 %、より好ましくは 0.1 ~ 5 %、特に好ましくは 0.2 ~ 3 % となるように抄紙する。

【0037】

また、同様の観点から、パルプシートの JIS P 8148 に準拠して測定した白色度は、好ましくは 80 % 以上、より好ましくは 82 % 以上、特に好ましくは 85 % 以上である。なお、前述した例のように、原料パルプ P1 として L B K P 及び N B K P を使用した場合は、通常、白色度が 80 % 以上になり、白色度を調整する必要がない。

40

【0038】

パルプシートの JIS P 8113 に準拠して測定した引張強さは、好ましくは 10 MPa 以上、より好ましくは 15 MPa 以上、特に好ましくは 20 MPa 以上である。引張強さが 10 MPa (1 kN / m、厚み 100 μm) 未満では塗工工程 200 で断紙する可能性がある。もっとも、坪量を上げれば引張強さも上がるが、前述したように坪量を多くすると塗工工程 200 において尿素等が浸透しにくくなる。したがって、引張強さは坪量とのバランスも重要であり、比引張強さ (引張強さ / 坪量) を、好ましくは 1 ~ 100

50

0 0 N m / g 、より好ましくは 5 ~ 5 0 0 0 N m / g 、特に好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 N m / g とすると好適である。

【 0 0 3 9 】

一方、パルプシートの J I S P 8 1 3 5 に準拠して測定した湿潤紙力強さは、好ましくは 0 . 1 k N / m 以上、より好ましくは 0 . 2 k N / m 以上、特に好ましくは 0 . 5 k N / m 以上である。湿潤紙力強さが 0 . 1 k N / m 未満では塗工工程 2 0 0 で断紙する可能性がある。もっとも、坪量を上げれば湿潤紙力強さも上がるが、前述したように坪量を多くすると塗工工程 2 0 0 において尿素等が浸透しにくくなる。したがって、湿潤紙力強さと坪量とのバランスも重要であり、比湿潤紙力強さ（湿潤紙力強さ / 坪量）を、好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 0 0 N m / g 、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 0 0 N m / g 、特に好ましくは 1 ~ 5 0 0 N m / g とすると好適である。10

【 0 0 4 0 】

(塗工工程)

プレドライヤーパート 1 3 0 にて乾燥されたパルプシートは、アフタードライヤーパート 2 2 0 との間のコーダーパート 2 1 0 において尿素等が塗工される。ここで、本明細書において、「塗工」とは単に「塗る」行為を意味し、塗られた後の尿素等がどのような状態になるかまでを限定する趣旨ではない。したがって、例えば、尿素等がパルプシートの表面にも残り塗工層が形成される形態の他、尿素等が全てパルプシートに浸み込みパルプシートの表面に塗工層が形成されない形態、つまり単なる含浸状態となる形態をも含む。20

【 0 0 4 1 】

コーダーパート 2 1 0 においては、例えば、ベベルブレード塗工、サイズプレス塗工、ベントブレード塗工、ロッド塗工、含浸塗工、スプレー塗工、コンマ塗工等の塗工方法によって尿素等を塗工することができる。ただし、コーダーパート 2 1 0 における塗工は、ベントブレード塗工によるのが好ましい。この点、ベントブレード塗工はブレード塗工の一種であるが、同じくブレード塗工の一種であるベベルブレード塗工ではファウンテンで吹き付けた尿素等を搔き落とすのに対し、ベントブレード塗工では尿素等をパルプシートに押し込みながら塗工する。したがって、尿素等をパルプシートに浸透させる必要が大きい本形態に適している。20

【 0 0 4 2 】

一方、含浸塗工及びコンマ塗工には、それぞれ次のような特徴が存在する。30

すなわち、まず、本形態においては、含浸方式とは、尿素等が入った容器内をパルプシートが走行することで塗工を行う方式を意味する。また、コンマ塗工とは、2本のロールとブレードの間に液だまりを作り、塗工量を調整するクリアランスの間をパルプシートが走行することで塗工を行う方式を意味する。

【 0 0 4 3 】

尿素等の濃度は必要に応じて適宜調節することができるが、カルバメート化する本形態においては、好ましくは 2 0 ~ 5 0 質量 % 、より好ましくは 2 5 ~ 4 5 質量 % 、特に好ましくは 3 0 ~ 4 0 質量 % である。尿素等の濃度が 2 0 質量 % 未満であるとカルバメート化率が不十分となり、また、乾燥困難となる可能性がある。他方、尿素等の濃度が 5 0 質量 % を超えると、尿素水の作製時に尿素等の融解による吸熱反応で溶液の温度が低下し尿素等が析出する可能性がある。40

【 0 0 4 4 】

尿素水（濃度 4 0 % ）の J I S - Z 8 8 0 3 (2 0 1 1) に準拠して測定した粘度は、好ましくは 2 0 0 0 c p s 以下、より好ましくは 1 7 0 0 c p s 以下、特に好ましくは 1 5 0 0 c p s 以下である。粘度が 2 0 0 0 c p s を超えると、尿素水がパルプシートに浸透し難くなる。

【 0 0 4 5 】

本形態の製造方法においては、塗工工程 2 0 0 をオフラインで行うこと、オンラインで行うことも可能である。しかしながら、製造速度が 3 0 0 m / 分以上である場合には、抄紙工程 1 0 0 及び塗工工程 2 0 0 がオンライン内の連続的な工程として順に組み

込まれている（オンライン）と好適である。オンラインであれば、製造効率が向上するうえに、パルプシートの保存状態等による影響を受けず、塗工の均質化が図られる。

【0046】

本形態の製造方法において尿素等は、パルプシートの片面にのみ塗工することも、両面に塗工することもできる。ただし、後工程で行う反応の均一化という観点からは、両面に塗工する方が好ましい。

【0047】

なお、尿素等の塗工を、オフラインで、かつパルプシートの両面に行う場合は、パルプシートの特性に応じて、表裏面でそれぞれ塗工量を異なるものとすることができるとの利点がある。

10

【0048】

セルロース繊維に対する尿素等の塗工質量比（尿素等 / セルロース繊維）は、好ましくは 10 ~ 400 kg / pt（パルプトン）、より好ましくは 20 ~ 300 kg / pt、特に好ましくは 45 ~ 200 kg / pt である。塗工質量比が 45 kg / pt 未満であると、十分にカルバメート化が進まない可能性がある。他方、塗工質量比が 200 kg / pt を上回ると、過剰塗工となり、余剰の尿素等が装置に付着する可能性がある。なお、通常、塗工量は 1 m²当たりの質量で規定するが、本形態において尿素等は、セルロース繊維に反応させるための薬剤（反応薬）であるため、セルロース繊維単位質量当たりの尿素量で規定するのが好ましい。

【0049】

コーダーパート 210 を通り抜けたパルプシートは、アフタードライヤーパート 220 に進み乾燥が図られる。

20

【0050】

アフタードライヤーパート 220 における乾燥においては、例えば、熱風乾燥装置、ガスヒーター乾燥装置、赤外線乾燥装置等の乾燥装置を使用することができる。ただし、赤外線乾燥装置を使用すると尿素等がパルプシートの表層において固化し、尿素等の浸透が妨げられる可能性がある。したがって、熱風乾燥装置を使用する方が好ましい。特に、熱風乾燥装置は温度制御が容易なため、熱風乾燥装置を複数段設け、徐々に温度が向上するように設計すると、尿素等の浸透を妨げることなく乾燥を進めることができる。

30

【0051】

アフタードライヤーパート 220 においては、乾燥温度が、好ましくは 80 ~ 140 、より好ましくは 85 ~ 135 、特に好ましくは 90 ~ 130 である。乾燥温度が 80 未満であると、乾燥時間が短い場合に乾燥不十分となる可能性があり、したがって高速での製造に不向きである。他方、乾燥温度が 140 を超えると、尿素等から副生成物が生成される可能性がある。

【0052】

アフタードライヤーパート 220 を経たパルプシートの水分率は、好ましくは 0 ~ 10 %、より好ましくは 0 ~ 8 %、特に好ましくは 0 ~ 7 % である。水分率が 10 % を超えると、後述する加熱工程の反応パートにおいて、反応効率が低下する可能性がある。

40

【0053】

アフタードライヤーパート 220 において、上記水分率は BM 計 (Basis weight / Moisture) の赤外線で測定した値である。

【0054】

アフタードライヤーパート 220 を経たパルプシートの表面温度は、好ましくは 30 ~ 95 、より好ましくは 35 ~ 90 、特に好ましくは 40 ~ 85 である。表面温度が 40 未満であると、乾燥不十分となる可能性がある。他方、表面温度が 95 を超えると、反応薬から副生成物が生成する可能性がある。

【0055】

なお、本形態は、紙の製造自体が目的ではなく、紙（パルプシート）という形状を一時的に利用しているに過ぎないため、この後、カレンダー工程に進んでも、このカレンダー

50

工程を省略して反応工程に進んでもよい。

【0056】

(加熱工程(カルバメート化工程))

アフタードライヤーパート220を通り抜けたパルプシート(パルプ纖維含有物)は、例えば、ワインダーパート(図示せず)においていったん巻取り、巻取り原反として保存することができる。その後は、この巻取り原反を、巻き取った状態のままで加熱、冷却等の処理をし、セルロース纖維に尿素等を反応させることも考えられるが、本形態においては、巻取り原反からパルプシートを引き出し、このパルプシートを処理してカルバメート化を進める。

【0057】

いったん巻取り原反とする場合は、引き出したパルプシートを水分率10質量%以下となるように乾燥するの好ましく、9質量%以下となるように乾燥するのがより好ましく、8質量%以下となるように乾燥するのが特に好ましい。この乾燥は、反応効率を高めるために行うものである。

【0058】

ただし、以上のように、いったん巻取り原反とする形態によると、製造効率が低下する。そこで、アフタードライヤーパート220を通り抜けたパルプシートは、そのまま連続してカルバメート化工程X2に進める(移行させる)のも好ましい。この場合は、カルバメート化に先立つパルプシートの上記乾燥を省略することができる。

【0059】

カルバメート化工程X2においては、パルプシート、すなわちセルロース纖維含有物に含まれている尿素等をセルロース纖維に反応させる。ここで、この反応について詳細に説明する。

【0060】

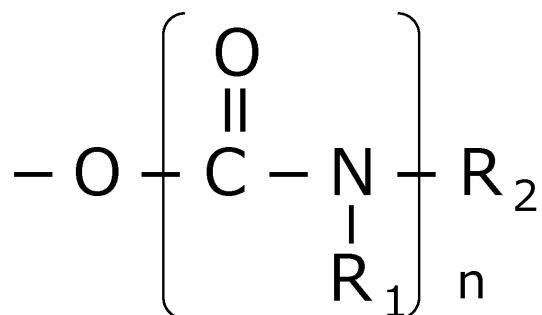
まず、カルバメート化とは、セルロース纖維をカルバメート基を有するものに変性することを意味する。つまり、セルロース纖維をカルバメート(カルバミン酸のエステル)が導入された状態にすることを意味する。

【0061】

カルバメート基は、-O-CO-NH-で表される基であり、例えば、-O-CO-NH₂、-O-CO-NH-R、-O-CO-NR₂等で表わされる基である。つまり、カルバメート基は、下記の構造式(1)で示すことができる。

【0062】

【化1】



【0063】

ここでnは、1以上の整数を表す。Rは、それぞれ独立して、水素、飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基、芳香族基、及びこれらの誘導基の少なくともいずれかである。加えて、カルバメート基を介する架橋構造をセルロース分子又は纖維間で形成した、架橋カルバメート化セルロースを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0064】

飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～10の直鎖状のアルキル基を挙げることができる。

【0065】

飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基を挙げることができる。

【0066】

飽和環状炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等のシクロアルキル基を挙げることができる。

10

【0067】

不飽和直鎖状炭化水素基としては、例えば、エテニル基、プロペン-1-イル基、プロペン-3-イル基等の炭素数2～10の直鎖状のアルケニル基、エチニル基、プロピン-1-イル基、プロピン-3-イル基等の炭素数2～10の直鎖状のアルキニル基等を挙げることができる。

【0068】

不飽和分岐鎖状炭化水素基としては、例えば、プロパン-2-イル基、ブテン-2-イル基、ブテン-3-イル基等の炭素数3～10の分岐鎖状アルケニル基、ブチン-3-イル基等の炭素数4～10の分岐鎖状アルキニル基等を挙げることができる。

20

【0069】

芳香族基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0070】

誘導基としては、上記飽和直鎖状炭化水素基、飽和分岐鎖状炭化水素基、飽和環状炭化水素基、不飽和直鎖状炭化水素基、不飽和分岐鎖状炭化水素基及び芳香族基が有する1又は複数の水素原子が、置換基（例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等。）で置換された基を挙げることができる。

30

【0071】

カルバメート基を有する（カルバメートが導入された）セルロース纖維においては、極性の高いヒドロキシ基の一部又は全部が、相対的に極性の低いカルバメート基に置換されている。したがって、当該セルロース纖維は、親水性が低く、極性の低い樹脂等との親和性が高い。結果、当該セルロース纖維を解纖して得た微細纖維は、樹脂との均一分散性に優れる等の特性がある。また、当該微細纖維のスラリーは、粘性が低く、ハンドリング性が良い。

【0072】

セルロース纖維のヒドロキシ基に対するカルバメート基の置換度の下限は、好ましくは0.05、より好ましくは0.1、特に好ましくは0.2である。置換度を0.05以上にすると、カルバメートを導入した効果が確実に奏せられる。他方、置換度の上限は、好ましくは1、より好ましくは0.5、特に好ましくは0.4である。この点、置換度の高いセルロース纖維は、高価であるとの問題がある。

40

【0073】

なお、セルロースは、無水グルコースを構造単位とする重合体であり、一構造単位当たり3つのヒドロキシ基を有する。したがって、全てのヒドロキシ基がカルバメート基に置換されると、置換度は3になる。

【0074】

セルロース纖維に対するカルバメート基の導入量は、好ましくは0.5～4.5mmol/g、より好ましくは0.6～4.0mmol/g、特に好ましくは0.7～3.5mmol/gである。置換率が0.5mmol/g未満であると、樹脂に複合化した際に十分な補強効果が得られない可能性がある。他方、置換率が4.5mmol/gを超えると、過分な尿素が必要となる可能性がある。

50

【0075】

セルロース繊維にカルバメートを導入する（カルバメート化）点については、セルロース繊維をカルバメート化してから微細化する方法と、セルロース繊維を微細化して微細繊維としてからカルバメート化する方法がある。しかしながら、本形態のように、先にカルバメート化を行い、その後に、解纖をする方が好ましい。解纖する前のセルロース繊維は脱水効率が高く、また、カルバメート化に伴う加熱によってセルロース繊維が解纖され易い状態になるためである。

【0076】

従来、セルロース繊維をカルバメート化する工程には、例えば、混合工程、除去工程、加熱工程等が存在した。混合工程においては、セルロース繊維と尿素等とを分散媒中で混合する。しかしながら、この工程が加わると、製造効率が著しく低下する。そこで、本形態においては、帯状のパルプシートの状態にあるセルロース繊維に対して尿素等を反応させる。この際、パルプシートは、巻取り原反の状態であることと、巻取り原反から引き出された状態であることが考えられるが、反応効率や反応の均一性に優れるという観点から、引き出された状態にする。

【0077】

尿素や尿素の誘導体としては、例えば、尿素、チオ尿素、ビウレット、フェニル尿素、ベンジル尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、テトラメチル尿素、尿素の水素原子をアルキル基で置換した化合物等を使用することができる。これらの尿素又は尿素の誘導体は、それを単独で又は複数を組み合わせて使用することができる。ただし、尿素を使用するのが好ましい。

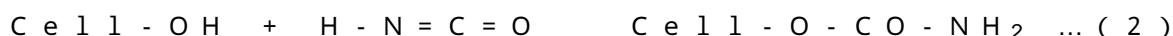
【0078】

本形態のカルバメート化工程X2においては、パルプシート、すなわち、尿素等を含むセルロース繊維含有物P2を加熱処理する。このカルバメート化工程X2においては、セルロース繊維のヒドロキシ基の一部又は全部が尿素等と反応してカルバメート基に置換される。より詳細には、尿素等が加熱されると下記の反応式(1)に示すようにイソシアニ酸及びアンモニアに分解される。そして、イソシアニ酸はとても反応性が高く、例えば、下記の反応式(2)に示すようにセルロースの水酸基にカルバメートを形成する。

【0079】



【0080】



【0081】

前述したように、パルプシートは、巻き取った状態のままで加熱することも、巻取り原反から引き出して加熱することも考えられる。そして、巻き取った状態のままで加熱する場合、この加熱の装置としては、例えば、熱風加熱方式、高周波加熱方式、ロータリーキルン方式等を使用することができる。他方、巻取り原反から引き出して加熱する場合、この加熱の装置としては、例えば、誘導式加熱ロール、オイル式加熱ロール、熱風加熱、遠赤外線加熱、マイクロ波加熱等を使用することができる。

【0082】

ここで、以上の加熱装置を使用した場合の特徴について、説明する。

まず、加熱の方法は、大きく2種類（バッチ式、連続式（ロールt oロール式））に分けられる。バッチ式では、一度に多量のサンプルを反応できる設備である高周波加熱装置及びロータリーキルンがある。この点、高周波加熱装置においては、電極内に被加熱物を置くと、被加熱物内部で分極を起こして電荷が生じ、周波数の速度変化により分子は激しい内部摩擦を起こして加熱される。一方、ロータリーキルンは、回転式の高温焼成装置で、製紙業界では、クラフトパルプ化工程の薬品回収工程で使用されている。

【0083】

一方、パルプシートを一対のロール間に通して加熱するロールt oロール式においては、尿素が塗工されたパルプシートの状態で連続して加熱できるよう、誘導式加熱ロール、

10

20

30

40

50

オイル式加熱ロール、更に連続式加熱とすることができる熱風加熱、遠赤外線加熱、マイクロ波加熱がある。この点、誘導式加熱ロールは、電気がつくる磁場の作用でロール 자체を発熱させる方法で、抄紙工程のカレンダー設備でも使用されている。また、オイル式加熱ロールは、加熱した油をロール内部に循環させ、ロール表面を加熱する方法である。さらに、熱風加熱は、コンベアの上下に配置されたノズルからパルプシートの上下面へ熱風を噴射し、その間を通るパルプシートを加熱する方法である。また、遠赤外線加熱は、波長が $3 \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ の赤外線を放射して、原子間が収縮・変角運動するのを利用して加熱する方法である。また、マイクロ波加熱は、周波数 (300 MHz ~ 30 GHz) に応じてパルプシートを構成している分子の各分子間で摩擦熱が発生するのを利用して発熱する方法で、一般的には電子レンジが挙げられる。

10

【0084】

オイル式加熱ロールに比べて、反応効率やエネルギー効率が良い誘導式加熱ロールを用いた反応設備が好ましい。一方で、巻取り原反の状態を利用したバッチ式での加熱、特に高周波を用いた加熱においては、大量のサンプルを一度に加熱することから、反応ムラが発生し均一なカルバメート反応には困難である。

【0085】

一方、誘導式加熱ロールやオイル式加熱ロール等のロール to ロール以外での連続加熱、例えば、熱風式加熱や遠赤外線加熱のような非接触の加熱方法では、反応温度を高くすることでカルバメート化反応が進めることができる。

20

【0086】

結論としては、原料パルプ P 1 を抄紙することで帯状とした尿素等を含むパルプシートを、一対のロール間に通して加熱し、この加熱で反応を行うのが特に好ましいと言える。ただし、パルプシートのシート幅が $300 \sim 1000\text{mm}$ である場合においては、一対のロールの少なくともいずれか一方が加熱ロールであるとより好ましいものとなる。

【0087】

ただし、まず、パルプシートは、一対のロール間に速度 (ライン速度) $300 \sim 3000\text{m/min}$ で通すのが好ましく、 $400 \sim 2500\text{m/min}$ で通すのがより好ましく、 $500 \sim 2000\text{m/min}$ で通すのが特に好ましい。ライン速度が 300m/min 未満であると、生産速度が遅く、大量生産に適さなくなる。他方、ライン速度が 3000m/min を超えると、パルプシートが切れる (断紙) 可能性がある。

30

【0088】

また、一対のロールは、複数組が連続するものとし、かつ先行する一組又は複数組を乾燥パートとし、後行する一組又は複数組を反応パートとするのが好ましい。このように加熱工程の一部を反応パートではなく、乾燥パートに割り当てることで、反応 (変性)、つまりカルバメート化が十分に行われ、しかも反応パートに流れ込むパルプシートの物性が均一化することになるため、カルバメート化率等も均一化することになる。

【0089】

なお、パルプシートの乾燥は、加熱工程に先行して行う形態も考えられる。しかしながら、加熱工程において一部を反応パートではなく乾燥パートに割り当てて乾燥するのとは異なり、加熱工程に先行して乾燥を行うと、工程 (装置) を移動する際に影響を受けることになる。そして、加熱工程において一部を反応パートではなく乾燥パートに割り当てた場合における反応パートの入口水分率は、5 質量 % 以下である。つまり、水分率が 5 質量 % を超える間が乾燥パートである。

40

【0090】

本形態のカルバメート化工程 X 2において乾燥パートに属するロールの温度 (乾燥温度) は、好ましくは $80 \sim 130$ 、より好ましくは $90 \sim 130$ 、特に好ましくは $100 \sim 130$ である。乾燥温度が 80 未満であると、乾燥パートに続く反応パートでのカルバメート化が十分に行われない可能性がある。他方、乾燥温度が 130 を超えると、水分と尿素が反応して分解し、カルバメート化が十分に行われない可能性がある。なお、乾燥パートに属する全てのロールにおいて乾燥温度が上記範囲内であるとより好適であ

50

る。

【0091】

本形態のカルバメート化工程X2において反応パートに属するロールの温度(反応温度)は、好ましくは220~280、より好ましくは230~270、特に好ましくは240~260である。反応温度が220未満であると、十分に反応(カルバメート化)しない可能性がある。他方、反応温度が280を超えると、尿素等が熱分解する可能性があり、また、着色が顕著になる可能性がある。なお、反応パートに属する全てのロールにおいて反応温度が上記範囲内であるとより好適である。

【0092】

乾燥パートに属する一対のロール及び反応パートに属する一対のロールの組数は、それぞれ一組であっても二組以上の複数組であってもよい。ただし、それぞれの組数を、乾燥パートの通過時間が8秒以上で、かつ反応パートの通過時間が8秒以上となる組数としておくのが好ましく、乾燥パートの通過時間が8~30秒で、かつ反応パートの通過時間が8~30秒となる組数としておくのがより好ましく、乾燥パートの通過時間が10~20秒で、かつ反応パートの通過時間が10~20秒となる組数としておくのが特に好ましい。通過時間が短くなる(一対のロールの組数が少なくなる)と、カルバメート化が不十分になる可能性がある。他方、通過時間が長くなる(一対のロールの組数が多くなる)と、乾燥パートの場合はカルバメート化が頭打ちになる可能性があり、反応パートの場合もカルバメート化が頭打ちとなり、セルロースが劣化する可能性がある。

【0093】

ところで、以上のように加熱工程を乾燥パート及び反応パートに分ける場合においては、乾燥パートに入るパルプシートの水分率を15%以下としておくのが好ましく、10%以下としておくのがより好ましく、8%以下としておくのが特に好ましい。水分率が15%を超えると、乾燥パートの乾燥エネルギーが膨大となる可能性がある。

【0094】

本形態において上記水分率は、BM計(Basis weight/Moisture)の赤外線で測定した値である。

【0095】

また、加熱工程を乾燥パート及び反応パートに分ける場合においては、乾燥パートに入るパルプシートの表面温度を15~130としておくのが好ましく、20~100としておくのがより好ましく、25~70としておくのが特に好ましい。表面温度が15未満であると、乾燥パートで余分な加熱エネルギーが必要となる可能性がある。他方、表面温度が130を超えると、反応前に尿素が分解する可能性がある。

【0096】

さらに、加熱工程を乾燥パート及び反応パートに分ける場合においては、乾燥パートに入るパルプシートの坪量を50~800g/m²としておくのが好ましく、80~400g/m²としておくのがより好ましい。坪量が50g/m²未満であると、生産性が悪く経済的でない。他方、坪量が800g/m²を超えると、シートが厚くなり乾燥効率や反応効率が低下してしまう可能性がある。

【0097】

パルプシートの坪量は、JIS P 8124に準拠して測定した値である。

【0098】

(解纖工程)

本形態においては、以上のようにして得たカルバメート化セルロース纖維P3を、必要により粉碎する等し、解纖工程X3において解纖(微細化)する。この解纖により、カルバメート化微細纖維P4が得られる。

【0099】

なお、本形態において微細纖維とは、平均纖維幅が0.01~19μmのセルロース纖維を意味するものとする。微細纖維には、例えば、マイクロ纖維セルロース(ミクロフィブリル化セルロース)やセルロースナノファイバーが含まれる。

10

20

30

40

50

【0100】

また、反応セルロース纖維P3は粉碎等して直ちに解纖することもできるが、解纖に先立ってシート状、あるいは粉碎された反応セルロース纖維P3を水に離解させ、更にバルブレスフィルター等の脱水設備で脱水して反応セルロース纖維P3を洗浄するのが好ましい。また、脱水にバルブレスフィルターを使用する場合は、脱水後のマット状の反応セルロース纖維P3にシャワーを掛けることでより洗浄を完全なものとすることができます。洗浄することで未反応の反応液、反応液の副生物、あるいは水溶性の不純物を除去することができる。

【0101】

本形態において、マイクロ纖維セルロースは、セルロースナノファイバーよりも平均纖維径の太い纖維を意味する。具体的には、例えば0.1~19μm、好ましくは0.2~10μmである。マイクロ纖維セルロースの平均纖維径が0.1μmを下回ると(未満になると)、セルロースナノファイバーであるのと変わらなくなり、例えば、樹脂と混練した場合において樹脂の強度(特に曲げ弾性率)向上効果が十分に得られないおそれがある。また、解纖時間が長くなり、大きなエネルギーが必要になる。さらに、セルロース纖維スラリーの脱水性が悪化する。脱水性が悪化すると、乾燥に大きなエネルギーが必要になり、乾燥に大きなエネルギーをかけるとセルロース纖維が熱劣化して、強度が低下するおそれがある。他方、マイクロ纖維セルロースの平均纖維径が19μmを上回ると(超えると)、パルプであるのと変わらなくなり、樹脂の補強効果が十分でなくなるおそれがある。

10

20

30

【0102】

微細纖維(マイクロ纖維セルロース及びセルロースナノファイバー)の平均纖維径の測定方法は、次のとおりである。

まず、固形分濃度0.01~0.1質量%の微細纖維の水分散液100mLをテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターでろ過し、エタノール100mLで1回、t-ブタノール20mLで3回溶媒置換する。次に、凍結乾燥し、オスミウムコーティングして試料とする。この試料について、構成する纖維の幅に応じて3,000倍~30,000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡SEM画像による観察を行う。具体的には、観察画像に二本の対角線を引き、対角線の交点を通過する直線を任意に三本引く。さらに、この三本の直線と交錯する合計100本の纖維の幅を目視で計測する。そして、計測値の中位径を平均纖維径とする。

30

【0103】

カルバメート化セルロース纖維P3、あるいはその粉碎物は、解纖するに先立って化学的手法によって前処理や漂白処理等することができる。

【0104】

化学的手法による前処理としては、例えば、酸による多糖の加水分解(酸処理)、酵素による多糖の加水分解(酵素処理)、アルカリによる多糖の膨潤(アルカリ処理)、酸化剤による多糖の酸化(酸化処理)、還元剤による多糖の還元(還元処理)等を例示することができる。ただし、化学的手法による前処理としては、酵素処理を施すのが好ましく、加えて酸処理、アルカリ処理、及び酸化処理の中から選択された1又は2以上の処理を施すのがより好ましい。以下、酵素処理について詳細に説明する。

40

【0105】

酵素処理に使用する酵素としては、セルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素の少なくともいずれか一方を使用するのが好ましく、両方を併用するのがより好ましい。これらの酵素を使用すると、セルロース纖維の解纖がより容易になる。なお、セルラーゼ系酵素は、水共存下でセルロースの分解を惹き起こす。また、ヘミセルラーゼ系酵素は、水共存下でヘミセルロースの分解を惹き起こす。

【0106】

セルラーゼ系酵素としては、例えば、トリコデルマ(*Trichoderma*、糸状菌)属、アクレモニウム(*Acremonium*、糸状菌)属、アスペルギルス(*Aspergillus*)

50

rgillus、糸状菌)属、ファネロケエテ(*Phanerochaete*、担子菌)属、トラメテス(*Trametes*、担子菌)属、フーミコラ(*Humicola*、糸状菌)属、バチルス(*Bacillus*、細菌)属、スエヒロタケ(*Schizophyllum*、担子菌)属、ストレプトミセス(*Streptomyces*、細菌)属、シードモナス(*Pseudomonas*、細菌)属などが产生する酵素を使用することができる。これらのセルラーゼ系酵素は、試薬や市販品として購入可能である。市販品としては、例えば、セルロイシンT2(エイチピィアイ社製)、メイセラ-ゼ(明治製菓社製)、ノボザイム188(ノボザイム社製)、マルティフェクトCX10L(ジェネンコア社製)、セルラーゼ系酵素GC220(ジェネンコア社製)等を例示することができる。

【0107】

10

また、セルラーゼ系酵素としては、EG(エンドグルカナーゼ)及びCBH(セロビオハイドロラーゼ)のいずれかもを使用することもできる。EG及びCBHは、それぞれを単体で使用しても、混合して使用してもよい。また、ヘミセルラーゼ系酵素と混合して使用してもよい。

【0108】

ヘミセルラーゼ系酵素としては、例えば、キシランを分解する酵素であるキシラナーゼ(*xylanase*)、マンナンを分解する酵素であるマンナーゼ(*mannase*)、アラバンを分解する酵素であるアラバナーゼ(*arabanase*)等を使用することができる。また、ペクチンを分解する酵素であるペクチナーゼも使用することができる。

【0109】

20

ヘミセルロースは、植物細胞壁のセルロースミクロフィブリル間にあるペクチン類を除いた多糖類である。ヘミセルロースは多種多様で木材の種類や細胞壁の壁層間でも異なる。針葉樹の2次壁では、グルコマンナンが主成分であり、広葉樹の2次壁では4-O-メチルグルクロノキシランが主成分である。そこで、針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)から微細纖維を得る場合は、マンナーゼを使用するのが好ましい。また、広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)から微細纖維を得る場合は、キシラナーゼを使用するのが好ましい。

【0110】

30

セルロース纖維に対する酵素の添加量は、例えば、酵素の種類、原料となる木材の種類(針葉樹か広葉樹か)、機械パルプの種類等によって決まる。ただし、セルロース纖維に対する酵素の添加量は、好ましくは0.1~3質量%、より好ましくは0.3~2.5質量%、特に好ましくは0.5~2質量%である。酵素の添加量が0.1質量%を下回ると、酵素の添加による効果が十分に得られないおそれがある。他方、酵素の添加量が3質量%を上回ると、セルロースが糖化され、微細纖維の収率が低下するおそれがある。また、添加量の增量に見合う効果の向上を認めることができないとの問題もある。

【0111】

酵素としてセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、酵素反応の反応性の観点から、弱酸性領域(pH=3.0~6.9)であるのが好ましい。他方、酵素としてヘミセルラーゼ系酵素を使用する場合、酵素処理時のpHは、弱アルカリ性領域(pH=7.1~10.0)であるのが好ましい。

【0112】

40

酵素処理時の温度は、酵素としてセルラーゼ系酵素及びヘミセルラーゼ系酵素のいずれを使用する場合においても、好ましくは30~70、より好ましくは35~65、特に好ましくは40~60である。酵素処理時の温度が30以上であれば、酵素活性が低下し難くなり、処理時間の長期化を防止することができる。他方、酵素処理時の温度が70以下であれば、酵素の失活を防止することができる。

【0113】

酵素処理の時間は、例えば、酵素の種類、酵素処理の温度、酵素処理時のpH等によって決まる。ただし、一般的な酵素処理の時間は、0.5~24時間である。

【0114】

50

酵素処理した後には、酵素を失活させるのが好ましい。酵素を失活させる方法としては、例えば、アルカリ水溶液（好ましくはpH 10以上、より好ましくはpH 11以上）を添加する方法、80～100の熱水を添加する方法等が存在する。

【0115】

次に、アルカリ処理の方法について説明する。

解纖に先立ってアルカリ処理すると、セルロース纖維が持つヘミセルロースやセルロースの水酸基が一部解離し、分子がアニオン化することで分子内及び分子間水素結合が弱まり、解纖におけるセルロース纖維の分散が促進される。

【0116】

アルカリ処理に使用するアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム等の有機アルカリ等を使用することができる。ただし、製造コストの観点からは、水酸化ナトリウムを使用するのが好ましい。

【0117】

解纖に先立って酵素処理や酸処理、酸化処理を施すと、微細纖維の保水度を低く、結晶化度を高くすることができ、かつ均質性を高くすることができる。この点、マイクロ纖維セルロースの保水度が低いと脱水し易くなり、セルロース纖維スラリーの脱水性が向上する。

【0118】

セルロース纖維を酵素処理や酸処理、酸化処理すると、パルプが持つヘミセルロースやセルロースの非晶領域が分解される。結果、解纖のエネルギーを低減することができ、セルロース纖維の均一性や分散性を向上することができる。ただし、前処理は、マイクロ纖維セルロースのアスペクト比を低下させるため、樹脂の補強材として使用する場合には、過度の前処理を避けるのが好ましい。

【0119】

一方、漂白処理としては、過酸化物漂白、次亜塩素酸塩漂白、二酸化塩素漂白、過硫酸塩類漂白、オキソソ漂白及びそれらを組み合わせた多段漂白処理、ハイドロサルファイト、水素化ホウ素ナトリウム等による還元漂白を施してもよい。

【0120】

セルロース纖維の解纖は、例えば、ビーター、高圧ホモジナイザー、対向衝突型のホモジナイザー、高圧均質化装置等のホモジナイザー、グラインダー、摩碎機等の石臼式摩擦機、単軸混練機、多軸混練機、ニーダーリファイナー、ジェットミル等を使用して原料パルプを叩解することによって行うことができる。ただし、リファイナーやジェットミルを使用して行うのが好ましい。

【0121】

マイクロ纖維セルロースの平均纖維長（単纖維の長さの平均）は、好ましくは0.02～2.0mm、より好ましくは0.05～1.5mm、特に好ましくは0.1～1.0mmである。平均纖維長が0.02mmを下回ると、纖維同士の三次元ネットワークを形成できず、樹脂の補強効果が低下するおそれがある。他方、平均纖維長が2.0mmを上回ると、原料パルプと変わらない長さのため補強効果が不十分となるおそれがある。

【0122】

マイクロ纖維セルロースの平均纖維長は、例えば、原料パルプP1の選定、前処理、解纖等で任意に調整可能である。

【0123】

マイクロ纖維セルロースの纖維長は、0.2mm以下の割合（Fine率）が、好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは60%以上である。当該割合が20%を下回ると、樹脂の補強効果が十分に得られない可能性がある。他方、マイクロ纖維セルロースの纖維長は、0.2mm以下の割合の上限がなく、全てが0.2mm以下であっても良い。

10

20

30

40

50

【0124】

マイクロ纖維セルロースのアスペクト比は、好ましくは2~15,000、より好ましくは10~10,000である。アスペクト比が2を下回ると、三次元ネットワークを構築できないため補強効果が不十分となるおそれがある。他方、アスペクト比が15,000を上回ると、マイクロ纖維セルロース同士の絡み合いが高くなり、樹脂中の分散が不十分となるおそれがある。

【0125】

アスペクト比とは、平均纖維長を平均纖維幅で除した値である。アスペクト比が大きいほど引っかかりが生じる箇所が多くなるため補強効果が上がるが、他方で引っかかりが多くなる分、樹脂の延性が低下するものと考えられる。

10

【0126】

マイクロ纖維セルロースのフィブリル化率は、好ましくは1.0~30.0%、より好ましくは1.5~20.0%、特に好ましくは2.0~15.0%である。フィブリル化率が30.0%を上回ると、水との接触面積が広くなり過ぎるため、たとえ平均纖維幅が0.1μm以上に留まる範囲で解纖できたとしても、脱水が困難になる可能性がある。他方、フィブリル化率が1.0%下回ると、フィブリル同士の水素結合が少なく、強硬な三次元ネットワークを形成することができなくなるおそれがある。

【0127】

纖維の纖維長やフィブリル化率は、バルメット社製の纖維分析計「FSS」によって測定する。特にフィブリル化率は、纖維全体の投射部に対する小纖維の投射部の割合であり、毛羽立ち部分/毛羽立ちを含めた纖維全体である。

20

【0128】

マイクロ纖維セルロースの結晶化度は、好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、特に好ましくは60%以上である。結晶化度が50%を下回ると、パルプやセルロースナノファイバーとの混合性は向上するものの、纖維自体の強度が低下するため、樹脂の強度を向上することができなくなるおそれがある。他方、マイクロ纖維セルロースの結晶化度は、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下、特に好ましくは85%以下である。結晶化度が95%を上回ると、分子内の強固な水素結合割合が多くなり、纖維自体が剛直となり、分散性が劣るようになる。

30

【0129】

マイクロ纖維セルロースの結晶化度は、例えば、原料パルプP1の選定、前処理、微細化処理で任意に調整可能である。

【0130】

結晶化度は、JIS K 0131(1996)に準拠して測定した値である。

【0131】

マイクロ纖維セルロースの粘度は、好ましくは2cps以上、より好ましくは4cps以上である。マイクロ纖維セルロースのパルプ粘度が2cpsを下回ると、マイクロ纖維セルロースの凝集を抑制するのが困難になるおそれがある。

【0132】

マイクロ纖維セルロースの粘度は、TAPP-T 230に準拠して測定した値である。

40

【0133】

マイクロ纖維セルロースのフリーネスは、好ましくは500mL以下、より好ましくは300mL以下、特に好ましくは100mL以下である。マイクロ纖維セルロースのフリーネスが500mLを上回ると、マイクロ纖維セルロースの平均纖維径が10μmを超え、樹脂の強度向上効果が十分に得られなくなるおそれがある。

【0134】

フリーネスは、JIS P8121-2(2012)に準拠して測定した値である。

【0135】

マイクロ纖維セルロースのゼータ電位は、好ましくは-150~20mV、より好まし

50

くは - 100 ~ 0 mV、特に好ましくは - 80 ~ - 10 mV である。ゼータ電位が - 150 mV を下回ると、樹脂との相溶性が著しく低下し補強効果が不十分となるおそれがある。他方、ゼータ電位が 20 mV を上回ると、分散安定性が低下するおそれがある。

【0136】

マイクロ纖維セルロースの保水度は、好ましくは 80 ~ 400 %、より好ましくは 90 ~ 350 %、特に好ましくは 100 ~ 300 % である。保水度が 80 % を下回ると、原料パルプと変わらないため補強効果が不十分となるおそれがある。他方、保水度が 400 % を上回ると、脱水性が劣る傾向にあり、また、凝集し易くなる。この点、マイクロ纖維セルロースの保水度は、当該纖維のヒドロキシ基がカルバメート基に置換されていることで、より低くすることができ、脱水性や乾燥性を高めることができる。

10

【0137】

マイクロ纖維セルロースの保水度は、例えば、原料パルプ P 1 の選定、前処理、解纖等で任意に調整可能である。

【0138】

マイクロ纖維セルロースの保水度は、JAPAN TAPPI No. 26 (2000) に準拠して測定した値である。

【0139】

次に、セルロースナノファイバーについて説明する。

本形態においては、セルロースナノファイバーは、マイクロ纖維セルロースと同様に微細纖維であり、樹脂の強度向上にとって特有の役割を有する。

20

【0140】

まず、セルロースナノファイバーは、カルバメート化セルロース纖維 P 3 を解纖（微細化）することで得ることができる。原料パルプ P 1 としては、マイクロ纖維セルロースと同じものを使用することができ、マイクロ纖維セルロースと同じものを使用するのが好ましい。

【0141】

セルロースナノファイバーの原料纖維は、マイクロ纖維セルロースの場合と同様の方法で前処理や解纖をすることができる。ただし、解纖の程度は異なり、例えば、平均纖維径が 0.1 μm を下回るようを行う必要がある。以下、マイクロ纖維セルロースの場合と異なる点を中心に説明する。

30

【0142】

セルロースナノファイバーの平均纖維径（平均纖維幅。単纖維の直径平均。）は、好ましくは 4 ~ 100 nm、より好ましくは 10 ~ 80 nm である。セルロースナノファイバーの平均纖維径が 4 nm を下回ると、脱水性が悪化するおそれがある。また、セルロースナノファイバーを分散剤と混合する形態においては、分散剤がセルロースナノファイバーを十分に覆わなくなり（に十分に纏わりつかなくなり）、分散性が十分に向上しないおそれがある。他方、セルロースナノファイバーの平均纖維径が 100 nm を上回ると、セルロースナノファイバーとは言えなくなる。

【0143】

セルロースナノファイバーの平均纖維径は、例えば、原料パルプ P 1 の選定、前処理、解纖等によって調整することができる。

40

【0144】

なお、セルロースナノファイバーの物性に関する計測方法は、特にこれに反する記載のない限り、マイクロ纖維セルロースの場合と同様である。

【0145】

セルロースナノファイバーの平均纖維長（単纖維の長さ）は、好ましくは 0.1 ~ 1,000 μm、より好ましくは 0.5 ~ 500 μm である。セルロースナノファイバーの平均纖維長が 0.1 μm を下回ると、セルロースナノファイバー同士の三次元ネットワークを構築できず、補強効果が不十分となるおそれがある。他方、セルロースナノファイバーの平均纖維長が 1,000 μm を上回ると、纖維同士が絡み易くなり、分散性が十分に向

50

上しないおそれがある。

【0146】

セルロースナノファイバーの平均纖維長は、例えば、原料パルプP1の選定、前処理、解纖等によって調整することができる。

【0147】

セルロースナノファイバー結晶化度は、好ましくは95～50%、より好ましくは90～60%である。セルロースナノファイバーの結晶化度が以上の範囲内であれば、樹脂の強度を確実に向上することができる。

【0148】

結晶化度は、例えば、原料パルプP1の選定、前処理、解纖等で任意に調整することができる。 10

【0149】

セルロースナノファイバーのパルプ粘度は、好ましくは1.0cps以上、より好ましくは2.0cps以上である。パルプ粘度は、セルロースを銅エチレンジアミン液に溶解させた後の溶解液の粘度であり、パルプ粘度が大きいほどセルロースの重合度が大きいことを示している。パルプ粘度が1.0cps以上であれば、スラリーに脱水性を付与しつつ、樹脂と混練する際にセルロースナノファイバーの分解を抑えられ、十分な補強効果を得ることができる。

【0150】

解纖して得られたセルロースナノファイバーは、必要により、他のセルロース纖維と混合するに先立って水系媒体中に分散して分散液としておくことができる。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましい（水分散液）。ただし、水系媒体は、一部が水と相溶性を有する他の液体であってもよい。他の液体としては、例えば、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。 20

【0151】

セルロースナノファイバーの分散液（濃度1%）のB型粘度は、好ましくは10～2,000cps、より好ましくは30～1,500cpsである。分散液のB型粘度を以上の範囲内にすると、他のセルロース纖維との混合が容易になり、また、セルロース纖維スラリーの脱水性が向上する。

【0152】

分散液のB型粘度（固体分濃度1%）は、JIS-Z8803(2011)の「液体の粘度測定方法」に準拠して測定した値である。B型粘度は分散液を攪拌したときの抵抗トルクであり、高いほど攪拌に必要なエネルギーが多くなることを意味する。 30

【0153】

カルバメート化微細纖維は、必要により、水系媒体中に分散して分散液（スラリー）にする。水系媒体は、全量が水であるのが特に好ましいが、一部が水と相溶性を有する他の液体である水系媒体も使用することができる。他の液体としては、炭素数3以下の低級アルコール類等を使用することができる。

【0154】

スラリーの固体分濃度は、好ましくは0.1～10.0質量%、より好ましくは0.5～5.0質量%である。固体分濃度が0.1質量%を下回ると、脱水や乾燥する際に過大なエネルギーが必要となるおそれがある。他方、固体分濃度が10.0質量%を上回ると、スラリー自体の流動性が低下してしまい分散剤を均一に混合できなくなるおそれがある。 40

【実施例】

【0155】

次に、本発明の実施例を説明する。

まず、パルプスラリーに所定のサイズ剤を添加して所定のコップサイズ度になるようにワイヤーパートにて抄紙した。次いで、プレスパート、プレドライヤーパートに供して、所定坪量となるようパルプシートを製造した。次いで、コーダーパートにて、所定濃度の

尿素水溶液をパルプシートに塗工含浸し、アフタードライヤーパートで乾燥させ、尿素塗工シートを得た。

【0156】

得られた尿素塗工シートをロール to ロール反応装置で所定の乾燥温度、反応時間、所定の滞留時間となるよう反応させて、カルバメート化したシートを得た。次いで、離解機を用いてカルバメート化したシートを固体分濃度 5 % になるように水で希釈して離解した。離解したカルバメート化パルプ水分散液は脱水洗浄を 2 回繰り返した。洗浄したカルバメート化したパルプはリファイナーで所定の Fine 率の値になるように解纖して、カルバメート化マイクロ纖維セルロース（纖維幅 15 μm ）を得た。

【0157】

得られた各カルバメート化マイクロ纖維セルロースについて、カルバメート基導入率 (mmol / g) を調べた。結果を表 1 に示した。ちなみに、乾燥パート入口におけるシートの水分率は 8 質量 %、表面温度は 20 であった。

【0158】

【表 1】

| 試験例 | ライン速度 | 乾燥時間 | 反応時間 | 乾燥温度 | 反応温度 | カルバメート基導入量 |
|-----|-------|------|------|------|------|------------|
| | (m/分) | (秒) | (秒) | °C | °C | (mmol/g) |
| 1 | 7.5 | 20 | 20 | 130 | 230 | 0.73 |
| 2 | 9.4 | 12 | 20 | 130 | 230 | 0.75 |
| 3 | 11.3 | 7 | 20 | 130 | 230 | 0.66 |
| 4 | 7.5 | 20 | 20 | 120 | 230 | 0.76 |
| 5 | 7.5 | 20 | 20 | 110 | 230 | 0.72 |
| 6 | 7.5 | 20 | 20 | 130 | 190 | 0.09 |
| 7 | 7.5 | 20 | 20 | 130 | 210 | 0.42 |
| 8 | 7.5 | 20 | 20 | 130 | 250 | 0.82 |
| 9 | 7.5 | - | 20 | - | 230 | 0.69 |

【産業上の利用可能性】

【0159】

本発明は、カルバメート化セルロース纖維の製造方法として利用可能である。

【符号の説明】

【0160】

100 抄紙工程
110 ワイヤーパート
120 プレスパート
130 プレドライヤーパート
200 塗工工程
210 コーターパート
220 アフタードライヤーパート

P1 原料パルプ
P2 セルロース纖維含有物
P3 カルバメート化セルロース纖維
P4 カルバメート化微細纖維
X1 抄紙・塗工工程
X2 カルバメート化工程
X3 解纖工程

10

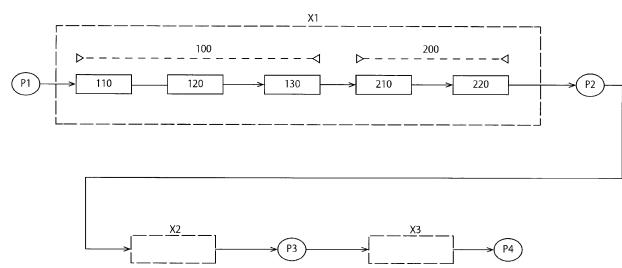
20

30

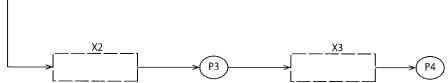
40

50

【図面】
【図1】



10



20

30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) CA04 CA35
4L055 AF10 AG35 AH11 EA03 EA20 EA26 EA40 FA22