



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105247136 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201480031869.0

(22)申请日 2014.05.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105247136 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据

2013-116947 2013.06.03 JP

2013-175181 2013.08.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/063436 2014.05.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/196357 JA 2014.12.11

(73)专利权人 王子控股株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 三上英一 角田充 伏见速雄

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 童春媛 刘力

(51)Int.Cl.

D21H 11/18(2006.01)

D21F 5/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011/010609 A1, 2011.01.27,

WO 2011/010609 A1, 2011.01.27,

JP 特开2012-149355 A, 2012.08.09,

JP 特开2012-117183 A, 2012.06.21,

JP 特开2007-23218 A, 2007.02.01,

WO 2010/033960 A1, 2010.03.25,

程建国等. “一种新型的纸机干燥技术—气热式陶瓷红外干燥系统”.《黑龙江造纸》.2000,(第4期),39-40页.

审查员 李基

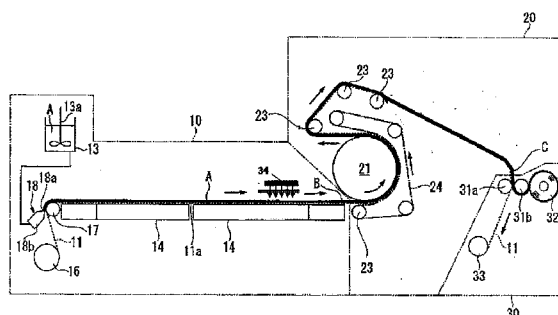
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

含微细纤维的片材的制造方法

(57)摘要

本发明的课题为,提供可不产生皱褶地制造含微细纤维的片材的含微细纤维的片材的制造方法。本发明提供含微细纤维的片材的制造方法,其包含:涂布工序,将含有纤维直径为1000nm以下的微细纤维的分散液涂布在基材上;和干燥工序,将所述涂布在基材上的含有微细纤维的分散液进行干燥,由此形成含微细纤维的片材。



1. 含微细纤维的片材的制造方法,该制造方法包含:涂布工序,将含有亲水性高分子和通过解纤处理得到的平均纤维宽度2-100nm的微细纤维的悬浮液涂布在基材上,其中所述亲水性高分子包含聚乙二醇和聚氧化乙烯中的至少一方;和干燥工序,将涂布的悬浮液进行干燥。

2. 权利要求1所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,所述干燥工序包含至少2步工序。

3. 权利要求2所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,所述干燥工序包含:非接触的第1干燥工序,和之后的一边约束片材一边进行干燥的第2干燥工序。

4. 权利要求3所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,使用红外线装置、远红外线装置或近红外线装置中的任意1种以上进行非接触的第1干燥工序。

5. 权利要求3或4所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,非接触的第1干燥工序后的片材的固体成分浓度 ρ_2 为3-21质量%。

6. 权利要求3或4所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,由非接触的第1干燥工序前的片材的固体成分浓度 ρ_1 、非接触的第1干燥工序后的片材的固体成分浓度 ρ_2 、以及固体成分浓度从 ρ_1 至 ρ_2 所需要的时间 t_{21} (分钟)计算的下式(1)所示的 α_{21} 为0.01-1.0(%/分钟):

$$\text{式(1)} \quad \alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}。$$

7. 权利要求1-4中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,干燥工序后的片材的固体成分浓度 ρ_4 为88-99质量%。

8. 权利要求3或4所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,由一边约束片材一边进行干燥的第2干燥工序前的片材的固体成分浓度 ρ_3 、所述第2干燥工序后的片材的固体成分浓度 ρ_4 、以及固体成分浓度从 ρ_4 至 ρ_3 所需要的时间 t_{43} (分钟)计算的下式(2)所示的 α_{43} 为0.01-30.0(%/分钟):

$$\text{式(2)} \quad \alpha_{43} = (\rho_4 - \rho_3) / t_{43}。$$

9. 权利要求1-4中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,该制造方法包含:在将涂布的悬浮液进行干燥的干燥工序之前或所述干燥工序中,将含有微细纤维的悬浮液用抄纸用网进行过滤的工序。

10. 权利要求1-4中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,含微细纤维的片材是连续片材。

11. 权利要求1-4中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,相对于所述微细纤维的固体成分100质量份,添加5-200质量份亲水性高分子。

12. 权利要求1-4中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,亲水性高分子的分子量为 1.0×10^3 - 1.0×10^7 。

13. 一种片材,其包含层,所述层含有亲水性高分子和平均纤维宽度为2-1000nm的微细纤维,其中,所述亲水性高分子包含聚乙二醇和聚氧化乙烯中的至少一方。

14. 权利要求13所述的片材,其中,所述亲水性高分子的分子量为 1.0×10^3 - 1.0×10^7 。

15. 权利要求13或14所述的片材,其中,相对于100重量份的所述微细纤维,所述亲水性高分子的含量为3-100重量份。

16. 权利要求13或14所述的片材,其中,所述微细纤维含有微细纤维状纤维素。

17. 权利要求16所述的片材,其中,所述微细纤维状纤维素含有季铵基、羧基和磷酸基

中的一种或二种以上。

18. 权利要求13或14所述的片材,其中,所述层层合在基材上。

19. 权利要求13或14所述的片材,其仅由所述层构成。

含微细纤维的片材的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含微细纤维的片材的制造方法。更详细地说,本发明涉及含有规定的干燥工序的微细纤维片材的制造方法,以及使用亲水性高分子的含微细纤维的片材的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,由于石油资源的替代以及环境意识的提高,使得可再生产的天然纤维的应用受到关注。天然纤维中,纤维素纤维、尤其是来自木材的纤维素纤维(纸浆)主要作为纸制品广泛应用。纸所使用的纤维素纤维的宽度几乎都为10-50 μm 。由这样的纤维素纤维得到的纸(片材)为不透明,作为印刷用纸广泛使用。而将纤维素纤维通过精磨机或捏合机、砂磨机等处理(打浆、粉碎),使纤维素纤维微细化(微原纤维化),则可得到透明纸(玻璃纸等)。

[0003] 作为含纤维的片材的制造装置,专利文献1中记载了一种非织造网的制作装置,该制作装置含有:a)第1供给源,以喷出含有纤维的第1流体流动流的方式构成;b)第2供给源,以喷出含有纤维的第2流体流动流的方式构成;c)混合隔壁,其处于所述第1和第2供给源的下游,在所述混合隔壁上划定有定位于所述第1流动流和所述第2流动流之间、使所述第1流动流和所述第2流动流之间可流体连通和混合的2个以上的开口;d)接收区域,其位于所述第1和第2供给源的下游,且设计成至少接收组合的流动流,并通过捕集所述组合的流动流来形成非织造网;还记载:可在所述接收区域附近和下游含有干燥部,所述干燥部可以是干燥罐部、1个或多个红外线加热器、1个或多个紫外线加热器、通风干燥机、搬运网(wire)、传送带或它们的组合。

[0004] 专利文献2中记载了微细纤维素纤维复合多孔性片材的制造方法,该制造方法是使用微细纤维素纤维和具有成膜性的高分子的复合多孔性片材的制造方法,其特征在于,具有以下工序:制备工序,在含有微细纤维素纤维的水系悬浮液中混合具有成膜性的高分子乳液,制造混合液;抄纸工序,将所述混合液在多孔性基材上通过过滤来脱水,形成含有水分的片材;将所述含有水分的片材用有机溶剂置换的工序;干燥工序,将用有机溶剂置换了的片材进行加热干燥;作为干燥方法,记载有转筒干燥机、杨克式烘缸干燥机(yankee dryer)、热风干燥、红外线加热器等。

[0005] 专利文献3和4中记载了一种微细纤维片材,该微细纤维片材是通过将含有微细纤维的浆料涂布在基材上并使浆料中液体成分蒸发,由此在基材上形成干燥的微细纤维层,将其从基材上剥离而获得,并记载对于干燥而言热风干燥或红外线干燥、真空干燥等有效。

[0006] 专利文献5中记载了一种纤维片材,该纤维片材含有用施胶剂(sizing agent)、油脂类、蜡或疏水性树脂等疏水剂处理过的微细纤维状纤维素。专利文献5记载的纤维片材是由疏水化的微细纤维状纤维素构成,因此吸湿性低,吸湿导致的纤维片材的尺寸变化降低。

[0007] 专利文献6中记载了一种多孔性片材,该多孔性片材含有由直径50-5000nm的微细纤维形成的微细纤维网层、和与所述微细纤维网层的一面或两面结合的支撑层。并且记载:将聚合物溶液与粘合材料溶液混合得到纺丝液,将该纺丝液静电纺丝,形成混合有聚合物

和粘合材料的微细纤维,向微细纤维喷射粘合材料溶液,然后使其与支撑层结合,形成微细纤维网层。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表2012-516399号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2012-116905号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2007-23218号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2007-23219号公报

[0014] 专利文献5:日本特开2008-248441号公报

[0015] 专利文献6:日本特开2013-71456号公报。

发明内容

[0016] 发明所要解决的课题

[0017] 本发明所要解决的课题在于:提供不产生皱褶即可制造含微细纤维的片材的含微细纤维的片材的制造方法。

[0018] 解决课题的方案

[0019] 本发明人为解决上述课题进行了深入的研究,结果发现,通过以下工序可以不产生皱褶地制造含微细纤维的片材:涂布工序,将含有纤维直径1000nm以下的微细纤维的分散液涂布在基材上;和干燥工序,将所述涂布在基材上的含有微细纤维的分散液干燥,由此形成含微细纤维的片材。本发明的一个方案是基于该认识完成的。

[0020] 即,根据本发明,提供以下发明。

[0021] (1) 含微细纤维的片材的制造方法,该制造方法包含:涂布工序,将含有纤维直径为1000nm以下的微细纤维的分散液涂布在基材上;和干燥工序,将所述涂布在基材上的含有微细纤维的分散液进行干燥,由此形成含微细纤维的片材。

[0022] (2) (1)所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,所述干燥工序包含至少2步工序。

[0023] (3) (1)或(2)所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,所述干燥工序包含:非接触的第1干燥工序,和之后的一边约束片材一边进行干燥的第2干燥工序。

[0024] (4) (3)所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,使用红外线装置、远红外线装置或近红外线装置中的任意1种以上进行非接触的第1干燥工序。

[0025] (5) (3)或(4)所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,非接触的第1干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_2)为3-21质量%。

[0026] (6) (3)-(5)中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,由非接触的第1干燥工序前的片材的固体成分浓度(ρ_1)、非接触的第1干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_2)、以及固体成分浓度由 ρ_1 至 ρ_2 所需要的时间 t_{21} (分钟)计算的下式(1)所示的 α_{21} 为0.01-1.0(%/分钟)。

[0027] 式(1)
$$\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$$

[0028] (7) (1)-(6)中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_4)为88-99质量%。

[0029] (8) (3) - (7) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,由一边约束片材一边进行干燥的第2干燥工序前的片材固体成分浓度(ρ_3)、所述第2干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_4)、以及固体成分浓度由 ρ_4 至 ρ_3 所需要的时间 t_{43} (分钟)计算的下式(2)所示的 α_{43} 为0.01-30.0(%/分钟)。

[0030] 式(2)
$$\alpha_{43} = (\rho_4 - \rho_3) / t_{43}$$

[0031] (9) (1) - (8) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,该制造方法包含:在将涂布在基材上的含有微细纤维的分散液进行干燥、由此形成含微细纤维的片材的干燥工序之前或所述干燥工序中,将含有微细纤维的分散液用抄纸用网进行过滤的工序。

[0032] (10) (1) - (9) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,含微细纤维的片材是连续片材。

[0033] (11) (1) - (10) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,微细纤维的纤维直径为100nm以下。

[0034] 本发明人还将含有微细纤维和亲水性高分子的悬浮液涂布在基材上,该微细纤维是通过将纤维原料进行化学处理和解纤处理得到的平均纤维宽度为2-100nm的微细纤维,并将该悬浮液干燥,由此成功地不产生皱褶地制造了含微细纤维的片材。本发明的另一方案是基于该认识完成的。

[0035] 即,根据本发明,提供以下发明。

[0036] (1) 含微细纤维的片材的制造方法,该制造方法包含以下工序:涂布工序,将含有微细纤维和亲水性高分子的悬浮液涂布在基材上,该微细纤维是通过将纤维原料进行化学处理和解纤处理得到的平均纤维宽度为2-100nm的微细纤维;和干燥工序,将涂布的悬浮液进行干燥。

[0037] (2) (1) 所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,相对于微细纤维的固体成分100质量份,添加5-200质量份亲水性高分子。

[0038] (3) (1) 或 (2) 所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,亲水性高分子的分子量为 $1.0 \times 10^3 - 1.0 \times 10^7$ 。

[0039] (4) (1) - (3) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,由干燥工序前的片材的固体成分浓度 ρ_1 (%)、干燥工序后的片材的固体成分浓度 ρ_2 (%)、以及固体成分浓度由 ρ_1 至 ρ_2 所需要的时间 t_{21} (分钟)计算的下式(1)所示的 α_{21} 为0.01-30.0(%/分钟)。

[0040] 式(1)
$$\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$$

[0041] (5) (1) - (4) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,纤维原料为木质纤维素原料。

[0042] (6) (1) - (5) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,微细纤维是通过以下处理得到的微细纤维:将木质纤维素原料用选自结构中含有磷原子的含氧酸、多缩含氧酸或它们的盐的至少1种化合物进行处理的工序;以及将所述处理工序后的木质纤维素原料进行解纤处理。

[0043] (7) (1) - (6) 中任意一项所述的含微细纤维的片材的制造方法,其中,微细纤维的平均纤维宽度为2nm以上且低于10nm。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明,可以不产生皱褶地制造含微细纤维的片材。

附图说明

[0046] [图1] 图1表示实施例中使用的含微细纤维的连续片材的制造装置。

[0047] [图2] 图2表示含微细纤维的连续片材的制造装置的另一个例子。

[0048] 符号说明

[0049] 10 第1干燥区域

[0050] 11 抄纸用网

[0051] 11a 水平部

[0052] 13 供给罐

[0053] 13a 搅拌机

[0054] 14 吸引装置

[0055] 16 送出卷轴

[0056] 17 导辊

[0057] 18 模头涂布机

[0058] 18a 开口部

[0059] 18b 头部

[0060] 20 第2干燥区域

[0061] 21 第1干燥机

[0062] 22 第2干燥机

[0063] 23 导辊

[0064] 24 毡布

[0065] 30卷取区域

[0066] 31a、31b 分离辊

[0067] 32 卷取卷轴

[0068] 33 回收卷轴

[0069] 34 红外线装置

[0070] A 微细纤维分散液

[0071] B 含水纤维网

[0072] C 含微细纤维的片材。

具体实施方式

[0073] 以下对本发明进一步详细说明。

[0074] <微细纤维>

[0075] 本发明的一个实施方案中使用的微细纤维只要是纤维直径为1000nm以下的微细纤维即可,其种类没有特别限定,例如可以是微细纤维素纤维,也可以是微细纤维素纤维以外的微细纤维,还可以是微细纤维素纤维与微细纤维素纤维以外的微细纤维的混合物。本发明的另一实施方案中使用的微细纤维只要是平均纤维宽度为2-100nm的微细纤维即可,其种类没有特别限定。例如可以是微细纤维素纤维,也可以是微细纤维素纤维以外的微细纤维,还可以是微细纤维素纤维与微细纤维素纤维以外的微细纤维的混合物。

[0076] 对微细纤维素纤维的详细描述如后所述。作为微细纤维素纤维以外的纤维,例如

可举出：无机纤维、有机纤维、合成纤维等、半合成纤维、再生纤维，但没有特别限定。无机纤维例如可举出：玻璃纤维、岩石纤维、金属纤维等，但并不限于这些。有机纤维例如可举出：碳纤维、甲壳素、壳聚糖等来源于天然物的纤维等，但并不限于这些。合成纤维例如可举出：尼龙、维尼纶、聚偏氯乙烯纤维(vinylidene)、聚酯、聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯等)、聚氨酯、丙烯酸树脂(acrylic)、聚氯乙烯、芳族聚酰胺等，但并不限于这些。半合成纤维可举出：乙酸酯、三乙酸酯、普罗米克斯(Promix)等，但并不限于这些。再生纤维例如可举出：人造丝、铜胺纤维(cupra)、虎木棉(polynosic)人造丝、莱赛尔纤维(Lyocell)、天丝(Tencel)等，但并不限于这些。将微细纤维素纤维和微细纤维素纤维以外的微细纤维混合使用时，微细纤维素纤维以外的微细纤维可根据需要实施化学处理、解纤处理等处理。对微细纤维素纤维以外的微细纤维实施化学处理、解纤处理等处理时，微细纤维素纤维以外的微细纤维可以在与微细纤维素纤维混合之后实施化学处理、解纤处理等处理，也可以在对微细纤维素纤维以外的微细纤维实施化学处理、解纤处理等处理之后与微细纤维素纤维混合。混合微细纤维素纤维以外的微细纤维时，微细纤维素纤维和微细纤维素纤维以外的微细纤维的合计量中，微细纤维素纤维以外的微细纤维的添加量没有特别限定。添加量优选为50质量%以下，更优选为40质量%以下，进一步优选为30质量%以下。特别优选为20质量%以下。

[0077] <微细纤维素纤维>

[0078] 本发明中，可以使用将包含木质纤维素原料的纤维素原料进行化学处理和解纤处理从而得到的微细纤维素纤维。

[0079] 纤维素原料可举出：造纸用纸浆、棉籽绒或皮棉等棉类浆粕，麻、麦秸、蔗渣等非木材类浆粕，从海鞘或海草等中分离的纤维素等，但没有特别限定。其中，从容易获得的角度考虑，优选造纸用纸浆，但没有特别限定。造纸用纸浆可举出：阔叶树牛皮纸浆(漂白牛皮纸浆(LBKP)、未漂白牛皮纸浆(LUKP)、氧漂白牛皮纸浆(LOKP)等)，针叶树牛皮纸浆(漂白牛皮纸浆(NBKP)、未漂白牛皮纸浆(NUKP)、氧漂白牛皮纸浆(NOKP)等)，亚硫酸盐纸浆(SP)、碱法纸浆(AP)等化学纸浆，半化学纸浆(SCP)，化学磨木浆(CGP)等半化学纸浆，磨木浆(GP)、热机械纸浆(TMP、BCTMP)等机械纸浆，以构树、结香、麻、槿麻等为原料的非木材纸浆，以旧纸为原料的脱墨纸浆，但并没有特别限定。其中，从更容易获得的角度考虑，优选牛皮纸浆、脱墨纸浆、亚硫酸盐纸浆，但并没有特别限定。纤维素原料可以单独使用1种，也可以将2种以上混合使用。

[0080] 微细纤维素纤维的平均纤维宽度没有特别限定，优选平均纤维宽度为2-1000nm、更优选平均纤维宽度2-100nm、进一步优选平均纤维宽度2-50nm的微细纤维素纤维。微细纤维素纤维可以是比通常造纸用途中使用的纸浆纤维细很多的纤维素纤维或棒状颗粒。微细纤维素纤维是含有晶体部分的纤维素分子的集合体，其晶体结构为I型(平行链)。通过电子显微镜观察，微细纤维素纤维的平均纤维宽度优选2-1000nm，更优选2-100nm，还更优选2-50nm，进一步优选2nm以上但低于10nm，但没有特别限定。微细纤维素纤维的平均纤维宽度低于2nm，则会以纤维素分子的形式溶解于水，因此作为微细纤维素纤维的物性(强度或刚性、尺寸稳定性)无法表现。这里，微细纤维素纤维采取I型晶体结构，这可在衍射分布图中鉴定，该衍射分布图由使用经石墨单色化的CuK α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) 的广角X射线衍射照片得到。具体来说，在 $2\theta=14-17^\circ$ 附近和 $2\theta=22-23^\circ$ 附近的2处位置具有典型的峰，因此可以鉴定。另外，微细纤维素纤维的基于电子显微镜观察的纤维宽度测定如下进行。制备浓度0.05-0.1

质量%的微细纤维素纤维的水系悬浮液,将该悬浮液浇铸在经亲水化处理的碳膜被覆格网上,作为TEM观察用试样。含有宽度宽的纤维时,可以观察浇铸在玻璃上的表面的SEM图像。根据所构成的纤维的宽度,可以以1000倍、5000倍、10000倍或50000倍的任意倍率进行基于电子显微镜图像的观察。不过,试样、观察条件、倍率以满足下述条件的方式进行调整:

[0081] (1) 在观察图像内的任意位置引一条直线X,20根以上的纤维与该直线X相交;

[0082] (2) 在相同图像内引与该直线垂直相交的直线Y,20根以上的纤维与该直线Y相交。

[0083] 对于满足上述条件的观察图像,目视读取与直线X、直线Y相交的纤维的宽度。观察3组以上这样至少不重叠的表面部分的图像,对各图像读取与直线X、直线Y相交的纤维的宽度。这样至少读取20根 $\times 2 \times 3 = 120$ 根纤维的宽度。微细纤维素纤维的平均纤维宽度是这样读取的纤维宽度的平均值。

[0084] 微细纤维素纤维的纤维长度没有特别限定,优选1-1000 μm ,进一步优选5-800 μm ,特别优选10-600 μm 。纤维长度低于1 μm ,则难以形成微细纤维片材。超过1000 μm ,则微细纤维的浆料粘度非常高,难以应用。纤维长度可通过基于TEM、SEM、AFM的图像分析求出。

[0085] 微细纤维素纤维的轴比(纤维长度/纤维宽度)优选为100-10000的范围。轴比低于100,则可能难以形成含微细纤维素纤维的片材。轴比超过10000,则浆料粘度增高,不优选。

[0086] <化学处理>

[0087] 纤维素原料或其它纤维原料(无机纤维、有机纤维、合成纤维等、半合成纤维、再生纤维等)的化学处理方法只要是可获得微细纤维的方法即可,没有特别限定,例如可举出:臭氧处理、TEMPO氧化处理、酶处理、或者基于可与纤维素或纤维素原料中的官能团形成共价键的化合物的处理等,但并不限于这些。

[0088] 臭氧处理的一个例子可举出日本特开2010-254726号公报记载的方法,但没有特别限定。具体来说,是在将纤维进行臭氧处理后分散于水中,将所得的纤维的水系分散液进行粉碎处理。

[0089] 酶处理的一个例子可举出日本特愿2012-115411号(日本特愿2012-115411号所记载的内容全部引用到本说明书中)中所记载的方法,但没有特别限定。具体来说,是在至少酶的EG活性与CBHI活性之比为0.06以上的条件下,用酶对纤维原料进行处理的方法。

[0090] EG活性如下测定、定义。

[0091] 制备浓度1%(W/V)的羧甲基纤维素(CMC Na高粘度;Cat No150561,MP Biomedicals Inc.)的底物溶液(含有浓度100mM、pH5.0的乙酸-乙酸钠缓冲液)。将测定用酶预先用缓冲液(与上述同样)稀释(关于稀释倍率,只要下述酶溶液的吸光度在下述由葡萄糖标准液得到的校准曲线中即可)。在90 μl 上述底物溶液中添加10 μl 上述稀释得到的酶溶液,在37 $^{\circ}\text{C}$ 下反应30分钟。

[0092] 为制作校准曲线,选择离子交换水(空白)、葡萄糖标准液(浓度0.5-5.6mM内的至少4种浓度不同的标准液),分别准备100 μl ,在37 $^{\circ}\text{C}$ 下保温30分钟。

[0093] 在上述反应后的含酶溶液、校准曲线用空白和葡萄糖标准液中分别加入300 μl DNS显色液(1.6质量%NaOH、1质量%3,5-二硝基水杨酸、30质量%的酒石酸钾钠),煮沸5分钟使其显色。显色后立即冰冷却,加入2ml离子交换水充分混合。静置30分钟后在1小时内测定吸光度。

[0094] 吸光度的测定中,向96孔微孔板(269620,NUNC公司制造)分注200 μl ,使用微孔板

读板仪(infiniteM200,TECAN公司制造)测定540nm的吸光度。

[0095] 使用减去了空白的吸光度的各葡萄糖标准液的吸光度和葡萄糖浓度制作校准曲线。酶溶液中的葡萄糖相当生成量是从酶溶液的吸光度中减去空白的吸光度,然后用校准曲线计算的(酶溶液的吸光度未在校准曲线中时,改变用上述缓冲液稀释酶时的稀释倍率进行再测定)。将1分钟内生成与1 μ 摩尔葡萄糖等量的还原糖的酶量定义为1单位,由下式求出EG活性。

[0096] $EG\text{活性} = 1\text{ml用缓冲液稀释得到的酶溶液的葡萄糖相当生成量}(\mu\text{摩尔}) / 30\text{分钟} \times \text{稀释倍率}$ [参照福井作藏,“生物化学实验法(还原糖的定量法)第二版”,学会出版中心,第23-24页(1990年)]

[0097] CBHI活性如下测定、定义。

[0098] 向96孔微孔板(269620,NUNC公司制造)分注32 μ l 1.25mM的4-甲基-伞形酮-纤维素二糖苷(4-Methyl-umberiferyl-cellobioside,溶解于浓度125mM、pH5.0的乙酸-乙酸钠缓冲液中)。添加4 μ l 100mM的葡萄糖酸-1,5-内酯(Glucono-1,5-Lactone),进一步加入4 μ l用与上述同样的缓冲液稀释(关于稀释倍率,只要下述酶溶液的荧光发光度在下述由标准液得到的校准曲线中即可)的测定用酶液,在37 $^{\circ}\text{C}$ 下反应30分钟。然后添加200 μ l 500mM甘氨酸-NaOH缓冲液(pH10.5),使反应停止。

[0099] 向与上述同样的96孔微孔板分注40 μ l 4-甲基-伞形酮标准液(浓度0-50 μ M的至少4种浓度不同的标准液)作为校准曲线的标准液,在37 $^{\circ}\text{C}$ 下加温30分钟。然后添加200 μ l 500mM的甘氨酸-NaOH缓冲液(pH10.5)。

[0100] 使用微孔板读板仪(Fluoroskan Ascent FL,Thermo-Labsystems公司制造)测定350nm(激发光460nm)的荧光发光度。使用由标准液的数据制作的校准曲线,计算酶溶液中的4-甲基-伞形酮生成量(酶溶液的荧光发光度未在校准曲线内时,改变稀释率进行再测定)。以1分钟内生成1 μ 摩尔4-甲基-伞形酮的酶的量作为1单位,由下式求出CBHI活性。

[0101] $CBHI\text{活性} = 1\text{ml稀释后酶溶液的4-甲基-伞形酮生成量}(\mu\text{摩尔}) / 30\text{分钟} \times \text{稀释倍率}$

[0102] 基于可与纤维素或纤维原料中的官能团形成共价键的化合物的处理可举出以下方法,但没有特别限定:

[0103] • 日本特开2011-162608号公报中记载的基于具有季铵基的化合物的处理;

[0104] • 日本特开2013-136859号记载的使用羧酸类化合物的方法;以及

[0105] • 使用国际公开W02013/073652(PCT/JP2012/079743)中记载的“选自结构中含有磷原子的含氧酸、多缩含氧酸或其盐的至少1种化合物”的方法。

[0106] 日本特开2011-162608号公报记载的基于具有季铵基的化合物的处理是使纤维中的羟基与具有季铵基的阳离子化剂反应,使该纤维阳离子化改性的方法。

[0107] 日本特开2013-136859号记载的方法中,使用选自具有2个以上羧基的化合物、具有2个以上羧基的化合物的酸酐、及它们的衍生物的至少1种羧酸类化合物。该方法包含以下工序:羧基导入工序,用这些化合物处理纤维原料,向纤维原料中导入羧基;和碱处理工序,在上述羧基导入工序结束后,用碱溶液对导入了羧基的纤维原料进行处理。

[0108] 国际公开W02013/073652(PCT/JP2012/079743)中记载了通过选自结构中含有磷原子的含氧酸、多缩含氧酸或其盐的至少1种化合物(化合物A)对纤维原料进行处理的方

法。具体可举出：在纤维原料中混合化合物A的粉末或水溶液的方法；在纤维原料的浆料中添加化合物A的水溶液的方法等。化合物A可举出：磷酸、多聚磷酸、亚磷酸、麟酸、多聚麟酸或它们的酯，但没有特别限定。它们也可以采取盐的形式。具有磷酸基的化合物可举出：磷酸，作为磷酸的钠盐的磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠、焦磷酸钠、偏磷酸钠，以及作为磷酸的钾盐的磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸三钾、焦磷酸钾、偏磷酸钾，还有作为磷酸的铵盐的磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵、焦磷酸铵、偏磷酸铵等，但没有特别限定。

[0109] <解纤处理>

[0110] 解纤处理工序中，可使用解纤处理装置，对由上述化学处理得到的原料进行解纤处理，获得微细纤维分散液。

[0111] 解纤处理装置可适当使用磨床（石臼型粉碎机）、高压均化器、超高压均化器、高压冲击型粉碎机、球磨机、圆盘精磨机、锥形精磨机、双螺杆混炼机、振动磨、高速旋转下的均质混合器、超声波分散机、打浆机等进行湿式粉碎的装置等，但并不特别限于这些。

[0112] <含有微细纤维的分散液>

[0113] 涂布于基材的含微细纤维的分散液是含有微细纤维和分散介质的液体。分散介质可以使用水、有机溶剂，从操作性、成本的角度考虑，优选只使用水，但没有特别限定。使用有机溶剂时也优选与水结合使用，但没有特别限定。与水结合使用的有机溶剂优选醇类溶剂（甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等）、酮类溶剂（丙酮、甲基乙基酮等）、醚类溶剂（二乙醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃等）、乙酸酯类溶剂（乙酸乙酯等）等的极性溶剂，但并不特别限于这些。

[0114] 分散液中的固体成分浓度没有特别限定，优选为0.1-20质量%，更优选为0.5-10质量%。稀释后的固体成分浓度如果为上述下限值以上，则解纤处理的效率提高，如果为上述上限值以下，则可以防止解纤处理装置内的堵塞。

[0115] <亲水性高分子>

[0116] 本发明的实施方案中，制备在微细纤维中添加了亲水性高分子的悬浮液。

[0117] 本发明中使用的亲水性高分子例如可举出：聚乙二醇、纤维素衍生物（羟乙基纤维素、羧乙基纤维素、羧甲基纤维素等）、酪蛋白、糊精、淀粉、改性淀粉、聚乙烯醇、改性聚乙烯醇（乙酰乙酰基化聚乙烯醇等）、聚氧化乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基甲基醚、聚丙烯酸盐类、聚丙烯酰胺、丙烯酸烷基酯共聚物、氨基甲酸酯类共聚物等，但没有特别限定。其中特别优选使用聚乙二醇、聚氧化乙烯。也可以使用甘油代替亲水性高分子。

[0118] 亲水性高分子的分子量没有特别限定，例如为 1.0×10^3 - 1.0×10^7 ，优选为 2.0×10^3 - 1.0×10^7 ，更优选为 5.0×10^3 - 1.0×10^7 。

[0119] 亲水性高分子的添加量相对于微细纤维的固体成分100质量份优选为1至200质量份，更优选为1至150质量份，还更优选为2至120质量份，特别优选为3至100质量份，但没有特别限定。

[0120] <含有微细纤维的悬浮液>

[0121] 涂布在基材上的含有微细纤维的悬浮液、或涂布在基材上的含有微细纤维和亲水性高分子的悬浮液是含有微细纤维和亲水性高分子以及分散介质的液体。分散介质可使用水、有机溶剂，从操作性、成本的角度考虑，优选只使用水，但没有特别限定。在使用有机溶剂时也优选与水结合使用，但没有特别限定。与水结合使用的有机溶剂优选醇类溶剂（甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等）、酮类溶剂（丙酮、甲基乙基酮等）、醚类溶剂（二乙醚、乙二醇二甲

醚、四氢呋喃等)、乙酸酯类溶剂(乙酸乙酯等)等的极性溶剂,但并不特别限于这些。

[0122] 悬浮液中的固体成分浓度没有特别限定,优选为0.1-20质量%,更优选为0.1-10质量%,进一步优选为0.5-10质量%。稀释后的固体成分浓度如果为上述下限值以上,则解纤处理的效率提高,如果为上述上限值以下,则可以防止解纤处理装置内的堵塞。

[0123] <涂布工序>

[0124] 本发明中包含将含有微细纤维的分散液、或者含有微细纤维和亲水性高分子的悬浮液涂布在基材上的涂布工序。基材可使用以膜(也包含具有透气性的膜)、织造布、非织造布为代表的片状材料,板或圆柱体,但没有特别限定。基材的材质例如可使用树脂、金属或纸等,从可更容易地制造含微细纤维的片材的方面考虑,优选树脂或纸,但并不特别限于这些。另外基材的表面可以是疏水性也可以是亲水性。树脂可举出:聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯酸树脂等,但没有特别限定。金属可举出:铝、不锈钢、锌、铁、黄铜等,但没有特别限定。

[0125] 纸基材例如可举出:单面上光纸(片艶紙)、优质纸、中质纸、复印用纸、铜版纸、涂布纸、牛皮纸、卡纸、白卡纸、白报纸、磨木纸(更紙)等纸基材,但没有特别限定。纸基材的至少一个面可以用疏水剂进行疏水化。纸基材中,优选使用单面上光纸、并将其光面作为疏水化的面,但没有特别限定。这里,单面上光纸是将抄纸后的湿纸用杨克式烘缸干燥机干燥获得的,一面为高光泽化的光面。另外与光面相反一侧的面(粗糙面),密度比光面一侧降低。因此通过光面可获得高平滑性,同时又可确保充分的透气性,因此如果在经疏水化的光面对微细纤维进行抄纸,则不会降低过滤速度,可容易地获得面质更为良好的含微细纤维的片材。

[0126] 纸基材可以用抄纸机或以人工抄造对含有纸浆的纸料进行抄造而获得。纸浆可以是木质纸浆、非木质纸浆中的任意一种。木质纸浆的原料可举出针叶树、阔叶树,考虑纸基材的平滑性提高的方面,优选较多含有以阔叶树为原料的纸浆,但没有特别限定。纸浆还可以是机械纸浆、化学纸浆中的任意一种。化学纸浆有牛皮纸浆(KP,蒸煮液:NaOH和Na₂S)、多硫化物纸浆(SP,蒸煮液:NaOH和Na₂S_x)、碱法纸浆(蒸煮液:NaOH)、亚硫酸盐纸浆(蒸煮液:Na₂SO₃)、碳酸钠纸浆(蒸煮液:Na₂CO₃)、氧碱纸浆(蒸煮液:O₂和NaOH)等,但没有特别限定。其中,牛皮纸浆在平滑性和成本方面优选,但没有特别限定。纸浆可以是未漂白纸浆也可以是漂白纸浆。纸浆是未打浆纸浆或打浆纸浆均可,从纸基材的平滑性提高的角度考虑,优选打浆纸浆,但没有特别限定。

[0127] 纸基材的被疏水化的至少一个面的表面平滑度(按照王研(Oken)式平滑度(JAPAN TAPPI纸浆试验法, No. 5-2:2000)测定)没有特别限定,优选为50秒以上,更优选为150-800秒。纸基材的被疏水化的至少一个面的表面平滑度如果为上述下限值以上,则在后述的含纤维微细纤维的片材的制造中,可容易地获得面质良好的含微细纤维的片材,表面平滑度如果为上述上限值以下,则可容易地获得可防止含微细纤维的片材的生产率降低的纸基材。

[0128] 纸基材的王研式透气度(JAPAN TAPPI纸浆试验法, No. 5-2:2000)没有特别限定,优选为20-500秒,更优选40-300秒。纸基材的透气度如果为上述下限值以上,则更可以捕获微细纤维,如果为上述上限值以下,则可容易地获得可防止含微细纤维的片材的生产率降低的纸基材。

[0129] 纸基材的基重(坪量)没有特别限定,优选为 $15\text{--}300\text{g/m}^2$,更优选 $20\text{--}200\text{g/m}^2$ 。纸基材的基重如果为上述下限值以上,则可更容易地获得可充分捕获微细纤维的纸基材,纸基材的基重如果为上述上限值以下,则可更容易地获得可防止含微细纤维的片材的生产率降低的纸基材。

[0130] 纸基材中,单面上光纸的基重没有特别限定,优选为 $15\text{--}300\text{g/m}^2$,更优选为 $20\text{--}200\text{g/m}^2$ 。单面上光纸的基重如果为上述下限值以上,则可更容易地获得可充分捕获微细纤维的纸基材,单面上光纸的基重如果为上述上限值以下,则可更容易地获得可防止含微细纤维的片材的生产率降低的纸基材。

[0131] 纸基材的疏水化可利用疏水剂进行。疏水剂是与水的亲和性低、难溶解或难混合于水的物质。从可更为提高纸基材的脱模性考虑,疏水剂优选为选自有机硅化合物、氟化合物、聚烯烃蜡、高级脂肪酰胺、高级脂肪酸碱盐、丙烯酸类聚合物的至少1种,从剥离性更为优异考虑,更优选有机硅化合物,但没有特别限定。“有机硅化合物”是聚硅氧烷。

[0132] 涂布含有微细纤维的分散液的涂布机例如可使用辊涂机、凹版涂布机、模头涂布机、幕涂机、气刀涂布机等,但没有特别限定。从可以使厚度更均匀考虑,优选模头涂布机、幕涂机、喷涂机,更优选模头涂布机,但并不特别限于这些。

[0133] 涂布温度没有特别限定,优选 $20\text{--}45^\circ\text{C}$,更优选 $25\text{--}40^\circ\text{C}$,进一步优选为 $27\text{--}35^\circ\text{C}$ 。涂布温度如果为上述下限值以上,则可以容易地涂布含微细纤维的分散液,如果为上述上限值以下,则可以抑制涂布中分散介质的挥发。

[0134] 涂布了微细纤维后,可以在含有微细纤维的片材中添加有机溶剂。有机溶剂的添加方法没有特别限定,可以采用滴加法、浸渍法等方法。

[0135] <形成含微细纤维的片材的干燥工序>

[0136] 本发明中包含通过将涂布在基材上的含有微细纤维的分散液干燥来形成含微细纤维的片材的干燥工序。

[0137] 干燥方法没有特别限定,非接触的干燥方法,或一边约束片材一边进行干燥的方法均可,还可以将它们组合,优选干燥工序包含至少2步工序,更优选包含非接触的第1干燥工序、和之后的一边约束片材一边进行干燥的第2干燥工序,但并不特别限定于这些。

[0138] 非接触的干燥方法没有特别限定,可以采用基于热风、红外线、远红外线或近红外线进行加热而干燥的方法(加热干燥法),制成真空进行干燥的方法(真空干燥法),也可以将加热干燥法和真空干燥法组合,通常采用加热干燥法。基于红外线、远红外线或近红外线的干燥可以使用红外线装置、远红外线装置或近红外线装置进行,但没有特别限定。加热干燥法中的加热温度没有特别限定,优选 $40\text{--}120^\circ\text{C}$,更优选 $60\text{--}105^\circ\text{C}$ 。如果使加热温度为上述下限值以上,则可以使分散介质迅速挥发,如果为上述上限值以下,则可以抑制加热所需的成本以及抑制微细纤维因热而变色。

[0139] 一边约束片材一边干燥的方法如本说明书中以下图1和图2相关的说明,可举出以含水纤维网的涂布了微细纤维分散液的面(以下称为“涂布面A”)与干燥机的外周面接触、且含水纤维网的未涂布微细纤维分散液的面(以下称为“非涂布面B”)与毡布接触的方式进行输送的方法等,但并没有特别限定。

[0140] 在本发明的包含至少2步干燥工序的实施方案中,非接触的第1干燥工序后片材的固体成分浓度(ρ_2)没有特别限定,优选3–21质量%。由非接触的第1干燥工序前的片材的固

体成分浓度(ρ_1)、非接触的第1干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_2)、以及固体成分浓度由 ρ_1 至 ρ_2 所需的时间 t_{21} (分钟)计算的下式(1)所示的 α_{21} 没有特别限定,优选为0.01-1.0(%/分钟)。

[0141] 式(1)
$$\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$$

[0142] 进而,在本发明的包含至少2步干燥工序的实施方案中,干燥工序后片材的固体成分浓度(ρ_4)没有特别限定,优选为88-99质量%。另外,由一边约束片材一边进行干燥的第2干燥工序前的片材的固体成分浓度(ρ_3)、所述第2干燥工序后片材的固体成分浓度(ρ_4)、以及固体成分浓度由 ρ_4 至 ρ_3 所需的时间 t_{43} (分钟)计算的下式(2)所示的 α_{43} 没有特别限定,优选为0.01-30.0(%/分钟)。

[0143] 式(2)
$$\alpha_{43} = (\rho_4 - \rho_3) / t_{43}$$

[0144] 通过将固体成分浓度(ρ_2)、 α_{21} 、固体成分浓度(ρ_4)和/或 α_{43} 设定为上述范围,可以不产生皱褶地、更容易地制造含微细纤维的片材。

[0145] 本发明中包含通过将涂布在基材上的含有微细纤维和亲水性高分子的悬浮液干燥而形成含微细纤维的片材的干燥工序。

[0146] 干燥方法没有特别限定,非接触的干燥方法、一边约束片材一边进行干燥的方法均可,也可以将它们组合。

[0147] 在本发明的使用亲水性高分子的方案中,由干燥工序前(在包含至少2步干燥工序的实施方案中,是最初的干燥工序前)的片材的固体成分浓度(ρ_1)、干燥工序后(在包含至少2步干燥工序的实施方案中,是最终的干燥工序后)的片材的固体成分浓度(ρ_2)、以及固体成分浓度由 ρ_1 至 ρ_2 所需的时间 t_{21} (分钟)计算的下式(1)所示的 α_{21} 为0.01-30.0(%/分钟),优选0.01-20.0(%/分钟),更优选0.01-10.0(%/分钟),特别优选0.01-1.0(%/分钟)。

[0148] 式(1)
$$\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$$

[0149] 干燥后,将所得的含微细纤维的片材从基材上剥离,基材为片材时,也可以在含微细纤维的片材与基材层合的状态下直接卷取,在使用含微细纤维的片材之前再将含微细纤维的片材从过程基材上剥离。

[0150] 采用附图对本发明的实施方案在以下进行说明。

[0151] 用于制造含微细纤维的片材的装置例如可以使用如图1或图2所示的、具备第1干燥区域10、设于第1干燥区域10下游一侧的第2干燥区域20和设于干燥区域下游一侧的卷取区域30的制造装置。

[0152] 第1干燥区域10是使用抄纸用网11对微细纤维分散液A(可含有亲水性高分子)进行脱水、干燥而获得含水纤维网B的区域。第1干燥区域10中,设置有将抄纸用网11以疏水化平滑面朝上的方式送出的送出卷轴16,进一步根据需要设置用于将分散介质强制性地从微细纤维分散液A中脱水的吸引装置14。吸引装置14配置于抄纸用网11的下方,在其上面形成多个与真空泵(未图示)连接的吸引孔(未图示)。吸引装置也可以不使用。

[0153] 第2干燥区域20是使用干燥机将含水纤维网B进行干燥而获得含微细纤维的片材C的区域。第2干燥区域20中,设置有由转筒干燥机构成的第1干燥机21(图2中还有第2干燥机22)、和沿着第1干燥机21的外周配置的毡布24。图2中,第1干燥机21配置于第2干燥机22的上游一侧。毡布24为环状(endless),通过导辊23循环行进。

[0154] 第2干燥区域20中,通过导辊23输送含水纤维网B。具体来说,首先,以含水纤维网B

中的涂布了微细纤维分散液A的面A(以下称为“涂布面A”)与第1干燥机21的外周面接触、且含水纤维网B中的未涂布微细纤维分散液A的面B(以下称为“非涂布面B”)与毡布24接触的方式进行输送。图2中,涂布面A接着与第2干燥机22的外周面接触。

[0155] 卷取区域30是将含微细纤维的片材C从抄纸用网11上分离并将其卷取的区域。卷取区域30中,设置有将含微细纤维的片材C从抄纸用网11上分离的一对分离辊31a、31b,将含微细纤维的片材C卷取的卷取卷轴32,和将使用完毕的抄纸用网11卷取回收的回收卷轴33。分离辊31a配置于抄纸用网11一侧,分离辊31b配置于含微细纤维的片材C一侧。

[0156] (第1干燥工序)

[0157] 第1干燥工序中,由送出卷轴16送出抄纸用网11,将微细纤维分散液A由头部18b向抄纸用网11的疏水化平滑面喷出。可通过吸引装置14吸引抄纸用网11上的微细纤维分散液A所含的分散介质并脱水。第1干燥工序中,通过来自红外线装置34的红外线干燥微细纤维分散液,由此获得含水纤维网B。

[0158] 第1干燥工序中,抄纸用网11的行进张力大时,抄纸用网11可能发生断裂,因此可以将通常的抄纸所使用的网配置于抄纸用网11之下,以支撑抄纸用网11。

[0159] 第2干燥工序中,首先将载置于抄纸用网11上面的含水纤维网B以使涂布面A与第1干燥机21的外周面接触的方式卷绕至已加热的第1干燥机21外周面的约半周,使残留于含水纤维网B中的分散介质蒸发。蒸发的分散介质透过抄纸用网11的微孔,由毡布24蒸发。

[0160] 采用图2所示装置时,接着将含水纤维网B以使涂布面A与第2干燥机22的外周面接触的方式卷绕至已加热的第2干燥机22的外周面的约3/4周,使残留于含水纤维网B的分散介质蒸发。

[0161] 这样使含水纤维网B干燥,获得含微细纤维的片材C。

[0162] 在卷取工序中,通过将抄纸用网11和含微细纤维的片材C夹入一对分离辊31a、31b,使含微细纤维的片材C从抄纸用网11上分离,转移到一个分离辊31b的表面。然后,将含微细纤维的片材C从分离辊31b的表面拉离,通过卷取卷轴32卷取。与此同时通过回收卷轴33卷取使用过的抄纸用网11。

[0163] 通过如上所述使用抄纸用网11,可获得含微细纤维的片材。

[0164] 通过以下的实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不受这些实施例的限定。

实施例

[0165] [实施例1]

[0166] (微细纤维素纤维分散液A)

[0167] 将265g磷酸二氢钠二水合物和197g磷酸氢二钠溶解于538g水中,得到磷酸类化合物的水溶液(以下称为“磷酸化试剂”)。

[0168] 用离子交换水稀释针叶树漂白牛皮纸浆(王子制纸公司制造,水分50质量%,按照JIS P8121测定的加拿大标准游离度(CSF)为700ml),使含水率为80质量%,获得纸浆浆料。在500g该纸浆浆料中加入210g上述磷酸化试剂,用105℃的送风干燥机(YAMATO(ヤマト)科学株式会社,DKM400)一边不时混炼一边干燥至质量为恒量。接着用150℃的送风干燥机一边不时混炼一边加热处理1小时,向纤维素导入磷酸基。

[0169] 接着,向导入了磷酸基的纤维素中加入5000ml离子交换水,搅拌洗涤后脱水。将脱

水后的纸浆用5000ml离子交换水稀释,一边搅拌一边少量多次添加1N的氢氧化钠水溶液,直至pH值为12-13,获得纸浆浆料。然后将该纸浆浆料脱水,加入5000ml离子交换水进行洗涤。再将该脱水洗涤重复1次。

[0170] 在洗涤脱水后得到的纸浆中添加离子交换水,制成1.0质量%的纸浆浆料。将该纸浆浆料在高压均化器(NiroSoavi公司,“Panda Plus 2000”)中以操作压力1200bar通过10次,获得微细纤维素纤维分散液A。微细纤维素纤维的平均纤维宽度(纤维直径)为4.2nm。

[0171] (抄纸用网A)

[0172] 将100质量份由打浆处理得到的按照JIS P8121测定的加拿大标准游离度(以下称为CSF)为350ml的阔叶树漂白牛皮纸浆、0.05质量份的施胶剂(商品名:fiveran(ファイブラン)81K,日本NSC(エヌエスシー)公司制造)、0.45质量份硫酸铝、0.5质量份阳离子化淀粉、0.4质量份聚酰胺/表氯醇树脂(纸力增强剂)、少量收率提高剂构成的纸料用长网抄纸。将由此得到的湿纸干燥,然后进行压光处理(线压:100kg/cm),得到光面的表面平滑度为575秒、粗糙面的表面平滑度为7秒、透气度130秒、纸水分5.5%、基重100g/m²的单面上光纸。将100份有机硅类疏水剂KS3600(信越化学工业公司制造)、1份固化剂PL50T(信越化学工业公司制造)添加到甲苯/乙酸乙酯为3/1的混合溶剂中并搅拌,形成3质量%浓度,将其用棒涂机涂布在上述得到的单面上光纸的光面,使涂布量为2g/m²,并在100℃下干燥,得到光面经疏水化处理的抄纸用网A。抄纸用网A的光面的表面平滑度为650秒。

[0173] (实验例1)

[0174] 使用图1所示的制造装置制造含微细纤维素纤维的连续片材。抄纸用网11使用抄纸用网A。

[0175] 即,将上述微细纤维素纤维分散液A容纳于供给罐13,边用搅拌机13a搅拌边供给模头头部18b。接着,将微细纤维素纤维分散液A由模头涂布机18的开口部18a供给到行进的抄纸用网11的上面,通过红外线装置34使微细纤维素纤维分散液A中的水蒸发,得到含水纤维网B。

[0176] 接着,将含水纤维网B送至干燥区域20,用第1干燥机21(设定温度80℃)干燥,得到含微细纤维素纤维的片材C。

[0177] 接着,通过分离辊31a、31b将抄纸用网11和含微细纤维素纤维的片材C剥离(分离),通过卷取卷轴32卷取含微细纤维素纤维的片材C,通过回收卷轴33卷取抄纸用网11。所得含微细纤维素纤维的片材C的皱褶评价、片材制作评价按以下方法进行评价。结果示于表1。

[0178] 本实施例中,非接触的第1干燥工序前的片材的固体成分浓度(ρ_1)是即将接受来自图1的红外线装置34的红外线之前的片材的固体成分浓度,非接触的第1干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_2)是刚接受来自图1的红外线装置34的红外线之后的片材的固体成分浓度。第2干燥工序前的片材的固体成分浓度(ρ_3)是紧临图1的第1干燥机21之前的片材的固体成分浓度,第2干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_4)是紧接图1的第1干燥机21之后的片材的固体成分浓度。

[0179] <皱褶的评价>

[0180] 按下述判断基准评价含微细纤维素纤维的片材的皱褶的程度。

[0181] ○:未见皱褶

[0182] △:可见若干皱褶

[0183] ×:明显可见皱褶。

[表 1]

实验编号	原料的固体成分浓度 ρ_0 (%)	非接触的 第1干燥工序的 方式	非接触干燥工序后的 固体成分浓度 ρ_2 (%)	干燥速度 Q_{21} (%/分钟)	第2干燥工序后的 固体成分浓度 ρ_4 (%)	干燥速度 Q_{43} (%/分钟)	皱褶的评价
1	0.5	远红外线方式	0.9	0.10	93.1	23.05	△
2	0.5	远红外线方式	3.0	0.25	93.3	9.03	○
3	0.5	远红外线方式	6.0	0.27	93.2	4.36	○
4	0.5	远红外线方式	10.2	0.21	93.0	1.86	○
5	0.5	远红外线方式	19.9	0.21	92.9	0.80	○
6	0.5	远红外线方式	25.3	0.19	92.7	0.54	△
7	1.0	远红外线方式	1.2	0.20	93.5	9.23	△
8	1.0	远红外线方式	3.7	0.27	93.3	8.96	○
9	1.0	远红外线方式	6.9	0.29	93.0	4.31	○
10	1.0	远红外线方式	10.1	0.20	92.7	1.86	○
11	1.0	远红外线方式	20.0	0.21	93.1	0.80	○
12	1.0	远红外线方式	25.1	0.19	93.2	0.54	△
13	2.0	远红外线方式	3.1	0.22	93.1	18.00	○
14	2.0	远红外线方式	5.9	0.19	93.2	4.37	○
15	2.0	远红外线方式	9.9	0.19	93.1	2.08	○
16	2.0	远红外线方式	20.1	0.22	93.0	0.91	○
17	2.0	远红外线方式	24.9	0.18	93.4	0.55	△
18	3.0	远红外线方式	3.1	0.02	93.1	27.00	○
19	3.0	远红外线方式	6.1	0.15	93.2	4.36	○
20	3.0	远红外线方式	10.1	0.17	93.1	2.08	○
21	3.0	远红外线方式	20.1	0.21	93.0	0.91	○
22	3.0	远红外线方式	24.9	0.17	93.4	0.55	△
23	1.0	热风干燥方式	3.2	0.22	93.3	9.01	△
24	1.0	热风干燥方式	5.5	0.22	93.2	4.39	△
25	1.0	热风干燥方式	10.4	0.46	93.0	4.13	△
26	1.0	热风干燥方式	19.5	0.41	92.7	1.65	△
27	1.0	热风干燥方式	25.1	0.19	93.2	0.54	△

[0185] [实施例2-9]

[0186] (微细纤维状纤维素悬浮液A)

[0187] 将265g磷酸二氢钠二水合物和197g磷酸氢二钠溶解于538g水中,得到磷酸类化合物的水溶液(以下称为“磷酸化试剂”)。

[0188] 用离子交换水稀释针叶树漂白牛皮纸浆(王子制纸株式会社制造,水分50质量%,按照JIS P8121测定的加拿大标准游离度(CSF)为700ml),使含水率为80质量%,获得纸浆悬浮液。在500g该纸浆悬浮液中加入210g上述磷酸化试剂,用105℃的送风干燥机(YAMATO(ヤマト)科学株式会社,DKM400)一边不时混炼一边干燥至质量为恒量。接着用150℃的送风干燥机一边不时混炼一边加热处理1小时,向纤维素导入磷酸基。

[0189] 接着,向导入了磷酸基的纤维素中加入5000ml离子交换水,搅拌洗涤后脱水。将脱水后的纸浆用5000ml离子交换水稀释,一边搅拌一边少量多次添加1N的氢氧化钠水溶液,直至pH值为12-13,获得纸浆悬浮液。然后将该纸浆悬浮液脱水,加入5000ml离子交换水进行洗涤。再将该脱水洗涤重复1次。

[0190] 在洗涤脱水后得到的纸浆中添加离子交换水,制成1.0质量%的纸浆悬浮液。将该

纸浆悬浮液在高压均化器 (NiroSoavi 公司, “Panda Plus 2000”) 中以操作压力 1200bar 通过 5 次, 获得微细纤维状纤维素悬浮液 A。进一步用湿式微粒化装置 (Sugino Machine (スギノマシン) 公司制造, “ULTIMAIZER (アルティマイザー)”)、以 245MPa 的压力通过 5 次, 得到微细纤维状纤维素悬浮液 B。微细纤维状纤维素的平均纤维宽度为 4.2nm。

[0191] (实施例 2)

[0192] 在微细纤维状纤维素悬浮液 B 中添加作为亲水性高分子的聚乙二醇 (和光纯药公司制造, 分子量 20000), 使其相对于 100 质量份微细纤维状纤维素为 50 质量份。进行浓度调节, 使固体成分浓度为 0.5%。以使使片材的基重为 35g/m² 的方式计量悬浮液, 在市售的丙烯酸树脂板上展开, 用 50℃ 的烘箱干燥, 获得含微细纤维状纤维素的片材。需说明的是, 在丙烯酸树脂板上配置拦截用板, 以形成规定的基重, 使所得片材为正方形。所得片材没有皱褶, 平坦。

[0193] (实施例 3)

[0194] 使聚乙二醇的添加量为 30 质量份, 除此之外与实施例 2 同样, 得到含微细纤维状纤维素的片材。所得片材端部稍微可见皱褶, 是大致平坦的片材。

[0195] (实施例 4)

[0196] 使聚乙二醇的添加量为 100 质量份, 除此之外与实施例 2 同样, 得到含微细纤维状纤维素的片材。所得片材没有皱褶, 平坦。

[0197] (实施例 5)

[0198] 使用作为亲水性高分子的聚乙二醇 (和光纯药公司制造, 分子量 500000), 除此之外与实施例 2 同样, 得到含微细纤维状纤维素的片材。所得片材没有皱褶, 平坦。

[0199] (实施例 6)

[0200] 使用作为亲水性高分子的聚乙二醇 (和光纯药公司制造, 分子量 2000000), 使添加量为 10 质量份, 除此之外与实施例 2 同样, 得到含微细纤维状纤维素的片材。所得片材没有皱褶, 平坦。

[0201] (实施例 7)

[0202] 使用作为亲水性高分子的聚乙二醇 (和光纯药公司制造, 分子量 4000000), 使添加量为 5 质量份, 除此之外与实施例 2 同样, 得到含微细纤维状纤维素的片材。所得片材没有皱褶, 平坦。

[0203] (实施例 8)

[0204] 使用作为亲水性高分子的聚乙二醇 (和光纯药公司制造, 分子量 4000000), 使添加量为 10 质量份, 除此之外与实施例 2 同样, 得到含微细纤维状纤维素的片材。所得片材没有皱褶, 平坦。

[0205] (实施例 9)

[0206] 使用作为亲水性高分子的聚乙二醇 (和光纯药公司制造, 分子量 4000000), 使添加量为 20 质量份, 除此之外与实施例 2 同样, 得到含微细纤维状纤维素的片材。所得片材没有皱褶, 平坦。

[0207] (比较例 1)

[0208] 在实施例 2 中完全不添加亲水性高分子, 进行片材的制作。所得片材皱褶多, 起伏大。

[0209] 对于上述实施例2-9和比较例1,求出由干燥工序前的片材的固体成分浓度(ρ_1)、干燥工序后的片材的固体成分浓度(ρ_2)、以及固体成分浓度由 ρ_1 至 ρ_2 所需的时间 t_{21} (分钟)计算的下式(1)所示的 α_{21} 。

[0210] 式(1) $\alpha_{21} = (\rho_2 - \rho_1) / t_{21}$

[0211] 对于实施例2-9和比较例1的结果示于以下表2:

[表 2]

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1
亲水性高分子	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	无
分子量	2 万	2 万	2 万	50 万	200 万	400 万	400 万	400 万	—
添加量	50	30	100	30	10	5	10	20	—
皱褶	○	○	○	○	○	○	○	○	×
α_{21} (%/分钟)	0.064	0.067	0.062	0.069	0.063	0.070	0.065	0.069	0.073

[0213] 添加量是相对于100质量份微细纤维状纤维素固体成分的质量份

[0214] ○:所得片材没有皱褶,平坦

[0215] ×:所得片材皱褶多,起伏大

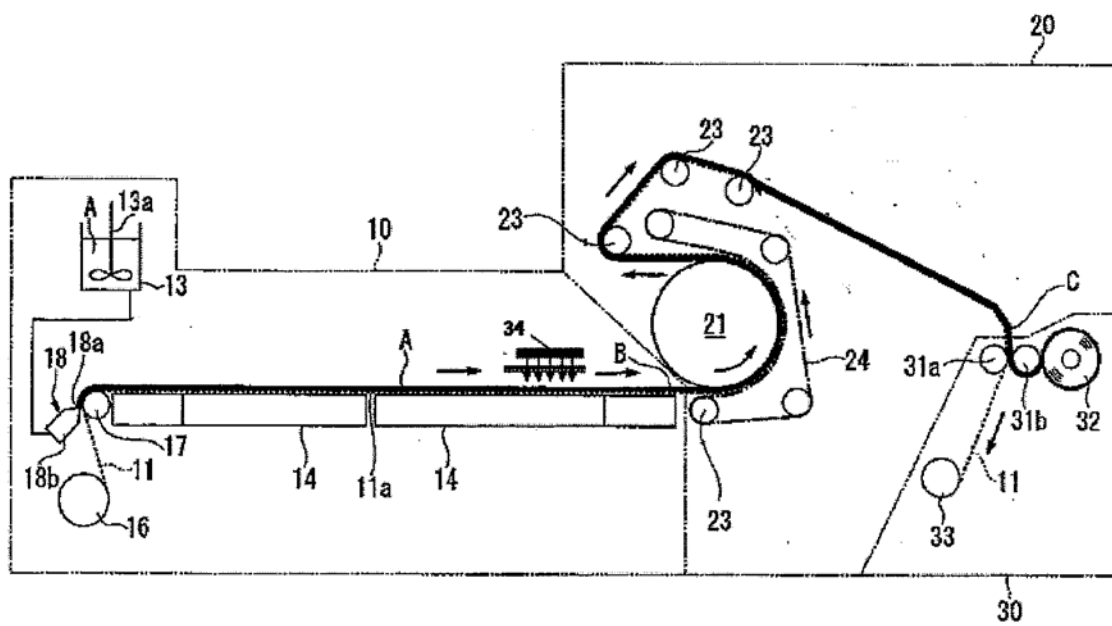


图 1

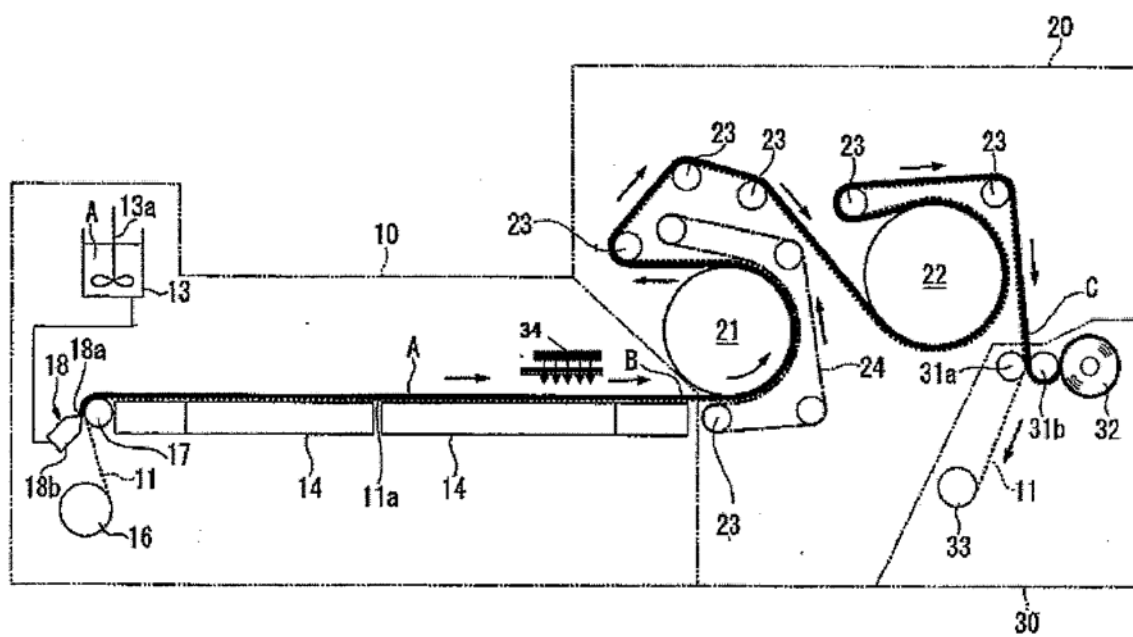


图 2