



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110268007 A

(43)申请公布日 2019.09.20

(21)申请号 201880010635.6

(22)申请日 2018.02.23

(30)优先权数据

2017-051543 2017.03.16 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/006618 2018.02.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/168393 JA 2018.09.20

(71)申请人 大王制纸株式会社

地址 日本爱媛县

(72)发明人 酒井谦维 佐佐木宽人

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 于洁 褚瑶杨

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08K 5/053(2006.01)

C08L 1/02(2006.01)

C08L 5/04(2006.01)

C08L 39/00(2006.01)

C08L 77/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

纤维素纳米纤维膜的制造方法

(57)摘要

[课题]本发明提供一种纤维素纳米纤维膜的制造方法,该纤维素纳米纤维膜能够容易地从基材剥离,外观优异,而制造工序不会变得复杂。
[解决手段]关于纤维素纳米纤维膜的制造方法,在纤维素纳米纤维的分散液中添加选自甘油、山梨糖醇以及聚乙烯基乙酰胺系化合物中的1种以上的添加剂而得到涂布液,将该涂布液脱泡,涂布至树脂基材上,使其干燥而制成膜状。

1. 一种纤维素纳米纤维膜的制造方法,其特征在于,
在纤维素纳米纤维的分散液中添加选自甘油、山梨糖醇以及聚乙烯基乙酰胺系化合物中的1种以上的添加剂而得到涂布液,
将该涂布液脱泡,涂布至树脂基材上,使其干燥而制成膜状。
2. 如权利要求1所述的纤维素纳米纤维膜的制造方法,其中,
所述纤维素纳米纤维的分散液中包含的、
甘油的添加比例为1.0质量%~10.0质量%,
山梨糖醇的添加比例为1.0质量%~10.0质量%,
聚乙烯基乙酰胺系化合物的添加比例为1.0质量%~10.0质量%。
3. 如权利要求2所述的纤维素纳米纤维膜的制造方法,其中,
所述纤维素纳米纤维的分散液中包含的、
甘油、山梨糖醇以及聚乙烯基乙酰胺系化合物的合计添加比例为8.0质量%~12.0质量%。
4. 如权利要求1所述的纤维素纳米纤维膜的制造方法,其中,
所述涂布液的脱泡通过将该涂布液投入容器中,在使该容器公转的同时使该容器内的涂布液自转来进行。
5. 如权利要求1所述的纤维素纳米纤维膜的制造方法,其中,
在所述纤维素纳米纤维的分散液中进一步添加藻酸盐和聚酰胺环氧氯丙烷系化合物而得到所述涂布液,并且,
所述藻酸盐的添加比例为1.0质量%~6.0质量%,
所述聚酰胺环氧氯丙烷系化合物的添加比例为0.5质量%~2.0质量%。
6. 一种纤维素纳米纤维膜的制造方法,其特征在于,
利用所述权利要求1~5中任一项所述的纤维素纳米纤维膜的制造方法得到的纤维素纳米纤维膜的依据JIS P8113 (2006) 的强度为2.0N/m以上。
7. 一种纤维素纳米纤维膜的制造方法,其特征在于,
利用所述权利要求1~5中任一项所述的纤维素纳米纤维膜的制造方法得到的纤维素纳米纤维膜在10cm见方之间混入的1mm大的气泡小于5个。

纤维素纳米纤维膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维素纳米纤维膜的制造方法。

背景技术

[0002] 目前,关于将木材纸浆的纤维径微细化至纳米级的纤维素纳米纤维(下文中也称为CNF),除了造纸用途以外,还研究了在化妆品、日用品、树脂增强材料、蓄电元件间隔件、功能性过滤器、低CTE基材膜、生物·医疗用基材材料等用途中的应用。

[0003] 另一方面,CNF可以通过涂布到纸基材等上而制成膜状。但是,CNF即使在低固体成分浓度下也会成为凝胶状的结构,显示出非常高的粘性。因此,难以由CNF得到所期望的膜。

[0004] 例如,专利文献1提出了一种CNF膜(膜)的制造方法,“其特征在於,将纳米纤丝化纤维素的悬浮液直接贴附和扩散到塑料支撑体材料的表面,由此,纳米纤丝化纤维素在上述支撑体材料上形成膜”。但是,该提案未对将所得到的膜从支撑体上剥离的方面(剥离容易性)进行研究。另外,该提案也未对使所得到的膜的外观优异的方面、例如使其不存在褶皱或裂纹等方面进行研究。

[0005] 另外,例如,如专利文献2第0042段之后所示,提出了“一种纤维素片的制造方法,其包括下述3个工序:(1)水系分散液制备工序,制备水系分散液,该水系分散液包含纤维素微纤丝0.05重量%以上0.5重量%以下、大气压下的沸点范围为50°C以上200°C以下的油性化合物0.5重量%以上10重量%以下、以及水85重量%以上99.5重量%以下,该水系分散液是该油性化合物分散于水相中而成的乳液;(2)抄纸工序,将纤维素微纤丝的浓度(固体成分浓度)和油性化合物的浓度浓缩控制为特定范围,得到浓缩组合物;(3)干燥工序,将浓缩组合物加热,由此使油性化合物和水从该浓缩组合物中蒸发而除去”。但是,该提案的制造工序复杂,制造成本高。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2015-502835号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2012-036529号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明所要解决的主要课题在于提供一种纤维素纳米纤维膜的制造方法,该纤维素纳米纤维膜能够容易地从基材剥离,外观优异,而制造工序不会变得复杂。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 用于解决上述课题的手段为一种纤维素纳米纤维膜的制造方法,其特征在於,

[0014] 在纤维素纳米纤维的分散液中添加选自甘油、山梨糖醇以及聚乙烯基乙酰胺系化合物中的1种以上的添加剂而得到涂布液,

[0015] 将该涂布液脱泡,涂布至树脂基材上,使其干燥而制成膜状。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本发明,得到一种纤维素纳米纤维膜的制造方法,该纤维素纳米纤维膜能够容易地从基材剥离,外观优异,而制造工序不会变得复杂。

具体实施方式

[0018] 下面对本发明的具体实施方式进行说明。需要说明的是,以下的实施方式为本发明的一例。只要不脱离本发明的主旨,可以对以下的实施方式进行各种变更。

[0019] 本方式的纤维素纳米纤维(CNF)膜的制造方法中,在CNF的水溶液中添加选自甘油、山梨糖醇以及聚乙烯基乙酰胺系化合物中的1种以上的添加剂而得到涂布液,将该涂布液脱泡,涂布至树脂基材上,使其干燥而制成膜状。优选的是,在CNF的水溶液中进行进一步添加藻酸盐和聚酰胺环氧氯丙烷系化合物。以下,依次进行说明。

[0020] (CNF)

[0021] CNF(纤维素微细纤维)通过将纤维素纤维(原料纤维)开纤(微细化)而得到。

[0022] 作为原料纤维,可以使用例如植物来源的纤维、动物来源的纤维、微生物来源的纤维等。这些纤维可以根据需要单独使用或将多种组合使用。其中,作为原料纤维,优选使用植物来源的纤维(植物纤维),更优选使用作为植物纤维的一种的纸浆纤维。原料纤维为纸浆纤维时,容易调节CNF的物性。

[0023] 作为植物纤维,可以使用例如以阔叶木、针叶木等作为原料的木材纸浆、以稻草、甘蔗渣等作为原料的非木材纸浆、以回收废纸、废纸等作为原料的废纸纸浆(DIP)等。这些植物纤维可以单独使用或将多种组合使用。

[0024] 作为木材纸浆,可以使用例如硫酸盐阔叶木浆(LKP)、硫酸盐针叶木浆(NKP)等化学纸浆、机械纸浆(TMP)、废纸纸浆(DIP)等。这些木材纸浆可以单独使用或将多种组合使用。

[0025] 硫酸盐阔叶木浆(LKP)可以为漂白硫酸盐阔叶木浆、可以为未漂白硫酸盐阔叶木浆、也可以为半漂白硫酸盐阔叶木浆。硫酸盐针叶木浆(NKP)可以为漂白硫酸盐针叶木浆、可以为未漂白硫酸盐针叶木浆、也可以为半漂白硫酸盐针叶木浆。废纸纸浆(DIP)可以为杂志废纸纸浆(MDIP)、可以为报纸废纸纸浆(NDIP)、可以为纸板废纸纸浆(WP)、也可以为其他废纸纸浆。

[0026] 原料纤维可以在开纤之前根据需要实施打浆等预处理。该预处理可以利用物理方法或化学方法、优选物理方法和化学方法进行。通过在开纤之前利用物理方法或化学方法进行预处理,能够大幅减少开纤的次数,能够大幅削减开纤所需要的能量。

[0027] 作为利用物理方法进行的预处理,优选采用打浆。若预先对原料纤维进行打浆,则原料纤维被剪切整齐,因此可解决纤维彼此缠绕而聚集的问题。从这方面出发,打浆优选进行至原料纤维的打浆度为120ml以下、更优选进行至110ml以下、特别优选进行至100ml以下。需要说明的是,打浆度为依据JIS P8121-2(2012)测定得到的值。

[0028] 打浆可以使用例如精研机或打浆机等来进行。

[0029] 作为利用化学方法进行的预处理,可以采用例如利用酸进行的多糖的水解(酸处理)、利用酶进行的多糖的水解(酶处理)、利用碱进行的多糖的溶胀(碱处理)、利用氧化剂进行的多糖的氧化(氧化处理)、利用还原剂进行的多糖的还原(还原处理)等。

[0030] 作为预处理的物理方法和化学方法可以同时进行,也可以分别进行。

[0031] 作为预处理,除了上述以外,还可以进行例如磷酸酯化处理、乙酰化处理、氰基乙基化处理等化学药品处理。

[0032] 原料纤维在实施打浆等预处理后进行开纤(微细化)。通过该开纤,原料纤维发生微纤丝化,成为CNF(纤维素纳米纤维)。

[0033] 原料纤维的开纤例如可以从高压均质机、高压均质化装置等均化器、研磨机、磨碎机等石臼式研磨机、锥形精研机、圆盘式精研机等精研机、各种装置等中选择1种或2种以上的手段来使用。其中,原料纤维的开纤优选使用利用水流、特别是高压水流进行开纤的装置、方法来进行。利用该装置、方法,所得到的CNF的尺寸均匀性、分散均匀性非常高。与之相对,例如若使用在旋转的磨石间进行磨碎的研磨机,则难以将纤维均匀地开纤,可能会残留一部分未开纤的纤维块而无法得到目标效果。关于这一点,本发明人进行了下述试验:通过利用高压水流进行开纤的方法和在旋转的磨石间进行磨碎的方法分别将纸浆纤维开纤,并对所得到的各纤维进行显微镜观察。结果发现,通过利用高压水流进行开纤的方法所得到的纤维的纤维宽度更均匀。

[0034] 作为利用高压水流进行开纤的装置,例如有Sugino Machine株式会社的Star Burst(注册商标)、吉田机械兴业株式会社的Nanovater(注册商标)等。另外,作为研磨机,例如有增幸产业株式会社的Mass Colloider(注册商标)等。

[0035] 接着,对利用高压水流进行开纤的方法进行详细说明。

[0036] 利用高压水流进行的开纤适合利用下述方式进行:利用增压机将原料纤维的分散液加压至例如30MPa以上、优选100MPa以上、更优选150MPa以上、特别优选220MPa以上(高压条件),从细孔直径为50 μ m以上的喷嘴中喷出,按照压力差为例如30MPa以上、优选80MPa以上、更优选90MPa以上的方式进行减压(减压条件)。利用由该压力差产生的劈裂现象使原料纤维开纤。在高压条件的压力低的情况下、或者从高压条件到减压条件的压力差小的情况下,开纤效率降低,为了成为所期望的纤维径,有可能需要反复喷出。

[0037] 作为利用高压水流进行开纤的装置,优选使用高压均质机。高压均质机是指能够以例如10MPa以上、优选100MPa以上的压力喷出原料纤维的分散液的均化器。在利用高压均质机对原料纤维进行处理时,原料纤维彼此的碰撞、压力差、微气穴等发挥作用,有效地发生开纤。因此,能够减少开纤的次数,能够提高CNF的制造效率。需要说明的是,若通过预处理使原料纤维充分柔软化,则能够利用高压均质机有效地开纤。因此,能够减少开纤的次数,能够提高生产率。

[0038] 作为高压均质机,优选使用使原料纤维的分散液在一条直线上相向碰撞的装置。作为这样的装置,例如为相向碰撞型高压均质机(MICROFLUIDIZER(注册商标)、湿式射流粉碎机)。该装置中,按照加压后的原料纤维的分散液在汇合部相向碰撞的方式形成2条上游侧流道。并且,原料纤维的分散液在汇合部发生碰撞,碰撞后的原料纤维的分散液从下游侧流道流出。下游侧流道相对于上游侧流道垂直地设置,由上游侧流道和下游侧流道形成T字型的流道。使用该装置时,该装置的能量被最大限度地转换为碰撞能量,因而能够更有效地将原料纤维开纤。

[0039] 原料纤维的开纤优选按照所得到的CNF的平均纤维径、平均纤维长、保水度、结晶度、模拟粒度分布的峰值、纸浆粘度达到以下所示的期望值或评价的方式来进行。其中,更

优选开纤至原料纤维达到规定的纤维径(平均纤维径)为止。通过开纤至原料纤维达到规定的纤维径,能够将CNF的保水度抑制得较低。结果,能够提高涂布液的涂布性。

[0040] (平均纤维径)

[0041] CNF的平均纤维径(单纤维的平均直径)例如为4~500nm、优选为6~300nm、更优选为10~100nm。CNF的平均纤维径可以通过例如原料纤维的选择、预处理、破碎等来调整。

[0042] CNF的平均纤维径的测定方法如下所述。

[0043] 首先,将固体成分浓度为0.01~0.1质量%的CNF的水分散液100ml用特氟龙(注册商标)制膜过滤器过滤,用乙醇100ml进行1次溶剂置换、用叔丁醇20ml进行3次溶剂置换。接着进行冷冻干燥,进行钹涂布而制成试样。对于该试样,根据构成纤维的宽度以5,000倍、10,000倍或30,000倍中的任一倍率进行基于电子显微镜SEM图像的观察。具体而言,在观察图像上绘出2条对角线,并任意绘出3条通过对角线交点的直线。进而,通过目视测量与这3条直线交叉的合计100条纤维的宽度。并且,将测量值的中值径作为平均纤维径。

[0044] (平均纤维长)

[0045] CNF的平均纤维长(单纤维的长度)例如为1~5000 μm 、优选为10~3000 μm 、更优选为100~1000 μm 。CNF的平均纤维长可以通过例如原料纤维的选择、预处理、开纤等来调整。平均纤维长的测定方法与平均纤维径的情况同样地,通过目视测量各纤维的长度。将测量值的中值长作为平均纤维长。

[0046] (保水度)

[0047] CNF的保水度例如为300~500%、优选为350~480%、更优选为380~450%。CNF的保水度可以通过例如原料纤维的选择、预处理、开纤等来调整。保水度为依据JAPAN TAPPI No.26(2000)测定得到的值。

[0048] (结晶度)

[0049] CNF的结晶度例如为50~90%、优选为55~88%、更优选为60~85%。CNF的结晶度可以通过例如原料纤维的选择、预处理、开纤等来调整。结晶度是依据JIS-K0131(1996)的“X射线衍射分析通则”利用X射线衍射法测定得到的值。关于这点,CNF具有非晶质部分和晶质部分,结晶度是指晶质部分在CNF整体中的比例。

[0050] (峰值)

[0051] CNF的模拟粒度分布曲线中的峰值优选为1个峰。在为1个峰的情况下,CNF的纤维长和纤维径的均匀性高,干燥性优异。

[0052] CNF的峰值例如为5~25 μm 、优选为7~23 μm 、更优选为10~20 μm 。CNF的峰值可以通过例如原料纤维的选择、预处理、开纤等来调整。峰值是依据ISO-13320(2009)测定得到的值。更详细而言,首先,使用粒度分布测定装置(SEISHIN ENTERPRISE Co.,Ltd.的激光衍射/散射式粒度分布测定器)调查CNF的水分散液的体积基准粒度分布。接着,由该分布测定CNF的中值径。将该中值径作为峰值。

[0053] (纸浆粘度)

[0054] CNF的纸浆粘度例如为1.5~7.0cps、优选为1.8~6.8cps、更优选为2.0~6.5cps。CNF的纸浆粘度可以通过例如原料纤维的选择、预处理、开纤等来调整。纸浆粘度是依据JIS-P8215(1998)测定得到的值。纸浆粘度越高,意味着纤维素的聚合度越高。

[0055] (CNF的分散液)

[0056] 开纤得到的CNF分散于水系介质中而制成分散液。水系介质特别优选全部量为水(水溶液)。但是,水系介质也可以一部分为与水具有相容性的其他液体。作为该其他液体,可以使用例如碳原子数为3以下的低级醇类等。

[0057] 分散液优选调整成主要成分、优选1.0质量%以上为CNF。另外,出于容易处理的原因,分散液的固体成分浓度优选设定为1.0质量%以上。

[0058] 从涂布性的方面出发,使CNF的浓度为2质量%(w/w)的情况下的分散液的B型粘度优选为3500cps以下。B型粘度是依据JIS-Z8803(2011)的“液体的粘度测定方法”对固体成分浓度为2.0质量%的CNF的分散液进行测定而得到的值。B型粘度为对分散液进行搅拌时的阻力矩,该粘度越高,意味着搅拌所需要的能量越多。

[0059] 在如上得到的CNF的水溶液中添加以下所示的添加剂。本方式中,仅通过添加添加剂就可得到能够从基材上容易地剥离、外观优异的CNF膜,因此不存在制造工序变得复杂的担忧。以下,依次对添加剂进行说明。

[0060] (甘油)

[0061] 甘油(glycerol)为三元醇。甘油例如可通过油脂的水解与脂肪酸一起得到。本说明书中,甘油也包括甘油的衍生物。

[0062] 添加甘油作为添加剂时,能够对CNF膜赋予柔软性,因此能够减轻干燥时的收缩褶皱或裂纹(得到良好的外观)。

[0063] 作为甘油,优选使用未经化学修饰的甘油。若使用未经化学修饰的甘油,则CNF的分散性提高。另外,若使用未经化学修饰的甘油,则可对所得到的CNF膜赋予柔软性。这是因为,未经化学修饰的甘油不易发生结晶化。

[0064] 相对于涂布液总量,甘油的添加比例优选设定为1.0~10.0质量%、更优选设定为2.0~10.0质量%、特别优选设定为3.0~10.0质量%。若添加比例小于1.0质量%,则CNF膜不具有柔软性,在干燥时有可能产生收缩褶皱或裂纹。另一方面,若添加比例超过10.0质量%,则CNF膜有可能无法从树脂基材上剥离。推测上述现象是因为CNF膜的润湿性和CNF水溶液的羟值产生了影响。另外,若添加比例超过10.0质量%,由于甘油的聚集,所得到的CNF膜有可能产生微小物。

[0065] (山梨糖醇)

[0066] 山梨糖醇为葡萄糖的糖醇的一种。本说明书中,山梨糖醇也包括山梨糖醇的衍生物。

[0067] 若添加山梨糖醇作为添加剂,则CNF水溶液的流动性得到改善,并且与其他添加剂的相容性提高(聚集物减少,得到良好的外观)。另外,若添加山梨糖醇作为添加剂,则可实现CNF膜的强度提高,在从树脂基材上剥离时能够防止CNF膜的断裂,剥离性提高。

[0068] 作为山梨糖醇,优选使用未经化学修饰的山梨糖醇。若使用未经化学修饰的山梨糖醇,则与具有羟基的其他添加剂的相容性提高。

[0069] 相对于涂布液总量,山梨糖醇的添加比例优选设定为1.0~10.0质量%、更优选设定为2.0~10.0质量%、特别优选设定为3.0~10.0质量%。若添加比例小于1.0质量%,则CNF水溶液的流动性变差,涂布性有可能产生困难(外观不良)。

[0070] 另一方面,若添加比例超过10.0质量%,则CNF水溶液的润湿性(羟值)提高,CNF膜有可能无法从树脂基材上剥离(剥离困难)。

[0071] (聚乙烯基乙酰胺系化合物)

[0072] 若添加聚乙烯基乙酰胺系化合物作为添加剂,则与其他添加剂的相容性提高(聚集物减少,得到良好的外观)。另外,若添加聚乙烯基乙酰胺系化合物作为添加剂,则能够降低CNF水溶液的剪切应力,能够使CNF膜的制膜均匀(得到良好的外观)。

[0073] 作为聚乙烯基乙酰胺系化合物,优选使用重均分子量为5000~2000000的聚-N-乙酰胺。聚-N-乙酰胺是以N-乙酰胺为主要单体的亲水性/亲醇性的聚合物。上述重均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC法)测定得到的值。

[0074] 相对于涂布液总量,聚乙烯基乙酰胺系化合物的添加比例优选设定为1.0~10.0质量%、更优选设定为2.0~10.0质量%、特别优选设定为3.0~10.0质量%。添加比例小于1.0质量%时,与其他添加剂的相容性差,有可能产生聚集物(CNF膜的外观不良)。另一方面,添加比例超过10.0质量%时,CNF水溶液的剪切应力过于降低,有可能无法均匀地制膜(CNF膜的外观不良)。

[0075] 另外,甘油、山梨糖醇以及聚乙烯基乙酰胺系化合物的合计添加比例优选设定为8.0~12.0质量%、更优选设定为8.5~11.5质量%、特别优选设定为8.8~11.3质量%。合计添加比例小于8.0质量%时,有可能损害CNF膜的外观。另一方面,添加比例超过12.0质量%时,有可能无法将CNF膜从树脂基材上剥离。

[0076] (藻酸盐)

[0077] 藻酸是指由褐藻类得到的粘性强的酸性多糖类。藻酸盐是指其盐。若添加藻酸盐作为添加剂,则能够提高CNF膜的强度。

[0078] 作为藻酸盐,优选使用藻酸钠和藻酸钾中的至少任一种。若使用这些藻酸盐,由于藻酸盐本身所具有的覆膜性,强度易于进一步提高。

[0079] 相对于涂布液总量,藻酸盐的添加比例优选设定为1.0~6.0质量%、更优选设定为2.0~6.0质量%、特别优选设定为3.0~6.0质量%。添加比例小于1.0质量%时,CNF膜有可能无法得到目标强度(剥离困难)。另一方面,添加比例超过6.0质量%时,CNF膜变得牢固,因此有可能产生干燥时的收缩褶皱(外观不良)。

[0080] (聚酰胺环氧氯丙烷系化合物)

[0081] 若添加聚酰胺环氧氯丙烷系化合物作为添加剂,则能够提高CNF膜的润湿强度。

[0082] 相对于涂布液总量,聚酰胺环氧氯丙烷系化合物的添加比例优选设定为0.1~2.0质量%、更优选设定为0.3~2.0质量%、特别优选设定为0.5~2.0质量%。添加比例小于0.1质量%时,有可能无法得到作为目标的CNF膜的润湿强度(用途缩减或剥离困难)。另一方面,添加比例超过2.0质量%时,添加剂有可能聚集(外观不良)。

[0083] (其他添加剂)

[0084] 根据需要,可以在CNF的分散液中添加例如抗氧化剂、防腐剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、耐热稳定剂、阻聚剂、无机或有机的填充剂、金属粉、颜料、染料、抗静电剂、增塑剂、阻燃剂等。

[0085] (涂布液)

[0086] 关于在CNF的分散液中添加各种添加剂而得到的涂布液,从涂布性的方面出发,优选将固体成分浓度设定为0.5~2.0质量%。另外,出于同样的理由,涂布液的B型粘度优选设定为500~3500cps。作为将涂布液的固体成分浓度或B型粘度调整为上述范围的方法,有

在添加添加剂时加入水等进行稀释的方法、加入调整粘度的其他添加剂的方法等。

[0087] (脱泡工序)

[0088] 作为涂布液的脱泡方法,例如下述方法:用带叶片的搅拌机等进行搅拌后,自然脱泡(静置)、或者进行搅拌真空脱泡。但是,CNF在高剪切力的条件下显示出触变性,因此通过自然脱泡或搅拌真空脱泡有可能无法使气泡完全消失。因此,为了使气泡完全消失,优选将涂布液制成薄膜状而赶出气泡。作为该赶出气泡的方法,优选利用下述方法:将涂布液投入容器中,在使该容器公转的同时使该容器内的涂布液自转(行星旋转)。该方法中,涂布液中的比重较重的液体由于离心力而向外侧移动,并且混入在该液体中的气泡向内侧被挤出而与液体分离,由此被脱泡。另外,投入有涂布液的容器在受到公转作用的同时受到自转作用,因此容器内的涂布液产生螺旋状的流动(涡流),通过该涡流被搅拌。需要说明的是,脱泡工序中,可以根据涂布液的性质(特别是粘度)来适当变更公转数和自转数。另外,在容器的公转中可以对该容器的自转方向进行正反变更。

[0089] (树脂基材)

[0090] 作为树脂基材,可以使用例如光学树脂片、弹性树脂片、高分子树脂片等。作为高分子树脂片,可以使用例如由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯等构成的塑料片。另外,作为高分子树脂片,也可以使用在适当的片上涂布有机硅化合物或氟化合物等防粘剂而成的片。

[0091] 树脂基材的厚度优选为 $10\sim 75\mu\text{m}$ 、更优选为 $15\sim 70\mu\text{m}$ 、特别优选为 $20\sim 60\mu\text{m}$ 。树脂基材的厚度小于 $10\mu\text{m}$ 时,柔软性变得过高,干燥时树脂基材会产生褶皱或裂纹,所得到的CNF膜有可能形成褶皱或裂纹(外观下降)。另一方面,树脂基材的厚度超过 $75\mu\text{m}$ 时,由于干燥时的树脂基材与CNF膜的收缩差,所得到的CNF膜有可能形成褶皱或裂纹(外观下降)。

[0092] (涂布)

[0093] 涂布液对树脂基材的涂布方式可以为连续方式、也可以为间歇方式。作为连续方式,可以例示例如:将涂布液连续供给至涂布装置,利用安装于该涂布装置中的模具等排出单元将涂布液薄薄地(以薄层)挤出到树脂基材上的方法;使用辊涂机、刮刀涂布机、辊式刮刀涂布机、反向涂布机、凹版涂布机等进行涂布的方法;等等。作为间歇方式,例如可以例示下述方法等:将涂布液浇注到树脂基材上,使用涂布器、迈耶棒(Mayer Bar)、刮刀涂布机等形成薄层。

[0094] (干燥)

[0095] 涂布到树脂基材上的涂布液的干燥例如可以通过吹送干燥风等来进行。涂布液的干燥可以通过单独的干燥工序来进行,也可以将多个干燥工序组合来进行。

[0096] (CNF膜)

[0097] 涂布液干燥而得到的CNF膜优选厚度为 $10\sim 1000\mu\text{m}$,更优选为 $12\sim 500\mu\text{m}$ 、特别优选为 $15\sim 100\mu\text{m}$ 。厚度小于 $10\mu\text{m}$ 时,有可能无法得到目标强度(剥离困难)。另一方面,厚度超过 $1000\mu\text{m}$ 时,干燥工序需要大规模的装置,制造工序有可能复杂化。CNF膜的厚度是依据JIS P8118(2014)“纸和纸板-厚度、密度和比容的试验方法”测定得到的值。

[0098] 涂布液干燥而得到的CNF膜优选基重为 $5.0\sim 100.0\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $10.0\sim 80.0\text{g}/\text{m}^2$ 、特别优选为 $20.0\sim 60.0\text{g}/\text{m}^2$ 。基重小于 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 时,有可能无法得到目标强度(剥离困难)。另一方面,基重超过 $100.0\text{g}/\text{m}^2$ 时,干燥工序需要大规模的装置,制造工序有可能复杂

化。CNF膜的基重是依据JIS P8124(2011)“纸和纸板-基重测定方法”测定得到的值。

[0099] 实施例

[0100] 接着,对本发明的实施例进行说明。需要说明的是,只要不脱离本发明的主旨,下述实施例可以进行各种变更。

[0101] (实施例)

[0102] 首先,将造纸用的漂白硫酸盐阔叶木浆(LBKP)制成1.0质量%水分散液。使用精研机将该水分散液打浆至打浆度为100ml以下,进而使用高压均质机进行微细化。如此得到CNF(平均纤维长1.5 μm 、平均纤维径39nm、保水度280%、结晶度78%、峰值20 μm 、纸浆粘度3.3cps)。

[0103] 接着,在如上得到的CNF的水溶液中添加添加剂而得到涂布液。添加剂的种类和添加量如表1所示。并且,所得到的涂布液使用仓敷纺绩株式会社制造的搅拌装置(产品名:KK-400W)进行搅拌和脱泡。

[0104] 将脱泡后的涂布液涂布至PET制的树脂基材(产品名:E5000、厚度38 μm)的一个面上,使所得到的CNF膜的厚度为10 μm 。

[0105] 关于所得到的CNF膜的物性、评价等,示于表1。需要说明的是,表中的“质量%”是将CNF膜设为100质量(绝对干燥)时的绝对干燥质量比例。另外,“-”表示未混配。此外,作为各种添加剂,使用下述物质。

[0106] 藻酸盐:产品名“アルギデラックスM”(株式会社KIMICA制造)

[0107] 甘油:产品名“精制甘油”(坂本药品工业株式会社制造)

[0108] 山梨糖醇:产品名“Sorbit KK(60%)”(MC Food Specialties株式会社制造)

[0109] 聚乙烯基乙酰胺系化合物:产品名“GE191-053”(昭和电工株式会社制造)

[0110] 聚酰胺环氧氯丙烷系化合物:商品名“WS4024”(星光PMC株式会社制造)

[0111] (比较例1)

[0112] 首先,在造纸用的漂白硫酸盐阔叶木浆(LBKP)中加入相对于干燥纸浆为1.0质量%的量的多糖类水解酶,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下反应5小时。反应后,在105 $^{\circ}\text{C}$ 使酶失活5分钟,制成1.0质量%水分散液。使用精研机将该水分散液打浆至打浆度为100ml以下,使用高压均质机进行微细化。如此得到CNF(平均纤维长1.0 μm 、平均纤维径40nm、保水度450%、结晶度70%、峰值16 μm 、纸浆粘度3.0cps)。

[0113] 如上得到的CNF的水溶液在不添加添加剂的情况下使用仓敷纺绩株式会社制造的搅拌装置(产品名:KK-400W)进行搅拌和脱泡。

[0114] 将脱泡后的涂布液涂布至一个面上,使所得到的CNF膜的厚度为10 μm 。

[0115] 关于所得到的CNF膜的物性、评价等,示于表1。

[0116] (比较例2、3)

[0117] 将利用与实施例相同的方法得到的涂布液涂布至PET制的树脂基材(产品名:E5000、厚度38 μm)的一个面上。关于所得到的CNF膜的物性、评价等,示于表1。

[0118] (评价方法)

[0119] 评价方法如下所述。需要说明的是,表中的“-”表示无法测定。

[0120] (外观:裂纹/褶皱)

[0121] ◎:所得到的CNF膜上没有裂纹/褶皱。

- [0122] ○: 所得到的CNF膜上部分观察到极微细的褶皱, 但没有裂纹。
- [0123] △: 有线状的裂纹/褶皱, 实用上略有困难(最大裂纹的长度小于5mm)。
- [0124] ×: 有线状的裂纹/褶皱, 实用上无法使用(最大裂纹的长度为5mm以上)。
- [0125] (外观: 气泡)
- [0126] ◎: 在所得到的CNF膜的10cm见方之间未混入气泡。
- [0127] ○: 在所得到的CNF膜的10cm见方之间观察到1~2个1mm大的气泡的混入。
- [0128] △: 在所得到的CNF膜的10cm见方之间观察到3~5个1mm大的气泡的混入, 实用上略有困难。
- [0129] ×: 在所得到的CNF膜的10cm见方之间观察到超过5个1mm大的气泡的混入, 实用上无法使用。
- [0130] (膜强度)
- [0131] 强度为依据JIS P8113 (2006) “纸和纸板-拉伸特性的试验方法”测定得到的测定值。强度小于2.0N/m时, 在从树脂基材上剥离时CNF膜断裂。
- [0132] (剥离性)
- [0133] ◎: CNF膜能够容易地从树脂基材上剥离。
- [0134] ○: CNF膜从树脂基材上剥离时略有困难。
- [0135] △: CNF膜从树脂基材上剥离时有困难, CNF膜部分断裂。
- [0136] ×: CNF膜无法从树脂基材上剥离。

[0137]

[表 1]

	CNF 质量%	添加剂					脱泡	膜层评价结果					
		海藻盐 质量%	甘油 质量%	山梨糖醇 质量%	聚乙炔基乙酰胺系化合物 质量%	聚酰胺环氧丙烷系化合物 质量%		外观	强度	剥离性			
实施例1	83.5	5.0	5.0	5.0	1.0	0.5	-	◎	◎	N/m	13.2	◎	-
实施例2	88.5	-	3.0	3.0	5.0	0.5	有	◎	◎	◎	9.1	△	△
实施例3	91.0	3.0	-	5.0	-	1.0	有	△	△	○	9.0	◎	◎
实施例4	86.0	3.0	10.0	-	-	1.0	有	△	△	○	5.5	◎	◎
实施例5	83.5	6.0	5.0	5.0	-	0.5	有	◎	◎	◎	11.6	◎	◎
实施例6	84.0	5.0	5.0	5.0	1.0	-	有	○	○	◎	13.7	◎	◎
实施例7	94.0	-	6.0	-	-	-	有	△	△	△	2.3	◎	◎
实施例8	94.0	-	-	6.0	-	-	有	○	○	△	3.2	△	△
实施例9	95.0	-	-	-	5.0	-	有	○	○	◎	8.4	◎	◎
比较例1	100.0	-	-	-	-	-	有	○	○	△	-	-	×
比较例2	94.0	6.0	-	-	-	-	有	×	×	△	6.5	○	○
比较例3	83.5	5.0	5.0	5.0	1.0	0.5	无	○	×	×	13.0	◎	◎

[0138] (参考例)

[0139] 进行了将基材A(参考例1)与在基材A的单面层积有实施例1中得到的CNF膜的试样(参考例2)进行对比的试验。同样地,进行了将基材B(参考例3)与在基材B的单面层积有实施例1中得到的CNF膜的试样(参考例4)进行对比的试验。将结果示于表2。需要说明的是,基材A、基材B、耐油性(Kit值)、透氧度的详细情况如下。

[0140] 基材A:Multipaper Super White J(ASKUL株式会社制造)

[0141] 基材B:大王制纸公司制造的复印用纸

[0142] Kit值:在23℃、湿度50%的条件下测定的平面部的耐油度(基于TAPPI UM-557的Kit值)。

[0143] 透氧度(cc/m²·天·atm):依据JIS-K-7126-1:2006“塑料-膜和片-透气度试验方法-第1部分:差压法”,使用GTR公司的“GTR-11AET”在25℃下测定2小时时的值。

[0144] (考察)

[0145] 在包含甘油、山梨糖醇或聚乙烯基乙酰胺系化合物作为添加剂并经过了脱泡工序的实验例中,发挥出本发明的效果。另一方面,在未添加添加剂的比较例1中,无法将CNF膜从树脂基材上剥离。认为这与涂布液(膜层)对树脂基材的润湿性有关系。

[0146] [表2]

	基材	耐油性	透氧度
		(Kit值)	(cc/m ² ·天·atm)
[0147] 参考例1	基材A	0	-
参考例2	基材A/膜层	12	-
参考例3	基材B	-	10 ⁶ ~10 ⁷
参考例4	基材B/膜层	-	4.55

[0148] 工业实用性

[0149] 本发明能够用作纤维素纳米纤维膜的制造方法。