



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111373000 A

(43)申请公布日 2020.07.03

(21)申请号 201880073918.5

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

(22)申请日 2018.11.16

代理人 纪秀凤

(30)优先权数据

2017-221433 2017.11.17 JP

(51)Int.Cl.

C08L 101/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08B 5/00(2006.01)

2020.05.14

C08L 1/16(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/042508 2018.11.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/098331 JA 2019.05.23

(71)申请人 王子控股株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 赵孟晨 野口裕一 轰雄右

杉山郁绘 渡部友贵

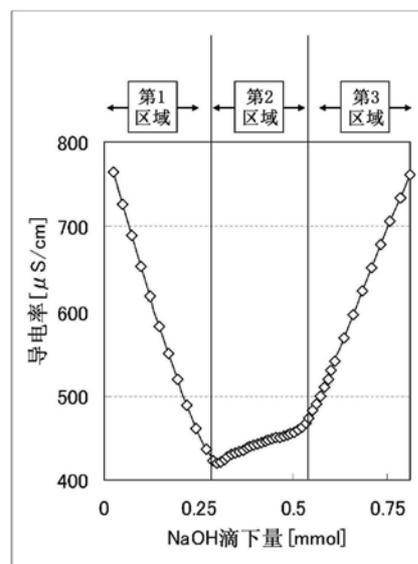
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

## (54)发明名称

含有纤维状纤维素的树脂组合物、片材及成形体

## (57)摘要

本发明的课题在于提供树脂成分的变质被抑制了的树脂复合体,该树脂复合体含有微细纤维状纤维素。本发明相关的含有纤维状纤维素的树脂组合物含有:纤维宽1000nm以下并具有磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的纤维状纤维素和树脂;其中,磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子是有机鎇离子;有机鎇离子的共轭碱的pKb为1.0以上。



1. 一种含有纤维状纤维素的树脂组合物, 含有: 纤维宽1000nm以下并具有磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的纤维状纤维素和树脂; 其中,

所述磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子是有机鎇离子;

所述有机鎇离子的共轭碱的pKb为1.0以上。

2. 根据权利要求1所述的含有纤维状纤维素的树脂组合物, 其中, 所述有机鎇离子满足从下述(a)及(b)中选择的至少一条件:

(a) 含有碳原子数达5以上的烃基;

(b) 总碳原子数达17以上。

3. 根据权利要求1或2所述的含有纤维状纤维素的树脂组合物, 其中, 所述有机鎇离子是有机铵离子。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的含有纤维状纤维素的树脂组合物, 其中, 所述树脂是从丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚硅氧系树脂、氟系树脂、氯系树脂、环氧系树脂、三聚氰胺系树脂、酚系树脂、聚氨酯系树脂、酞酸二烯丙酯系树脂、醇系树脂、纤维素衍生物及这些树脂的前驱体中选择的至少1种。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的含有纤维状纤维素的树脂组合物, 其中, 更进一步含有有机溶剂。

6. 一种片材, 由权利要求1至5中任一项所述的含有纤维状纤维素的树脂组合物形成。

7. 一种成型体, 由权利要求1至5中任一项所述的含有纤维状纤维素的树脂组合物或权利要求6的片材形成。

## 含有纤维状纤维素的树脂组合物、片材及成形体

### 技术领域

[0001] 本发明关于含有纤维状纤维素的树脂组合物、片材及成形体。

### 背景技术

[0002] 在现有技术中纤维素纤维广泛被利用于例如：衣料、吸收性物品、纸制品等。已知纤维素纤维除纤维直径 $10\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下的纤维状纤维素之外，尚有纤维直径 $1\mu\text{m}$ 以下的微细纤维状纤维素。微细纤维状纤维素是备受瞩目的新素材，其用途已横跨多方面。例如朝含有微细纤维状纤维素的片材、树脂复合体的开发演进。

[0003] 一般微细纤维状纤维素稳定地分散于水系溶剂中。另一方面，当制造含有微细纤维状纤维素与树脂成分的复合体等之时，亦要求使微细纤维状纤维素与树脂成分均匀分散。因而，为提高微细纤维状纤维素与树脂成分的亲和性，有针对在含有微细纤维状纤维素与树脂成分的组合物中，添加有机碱等表面活性剂的手法进行检讨。例如专利文献1~4公开了含有键结着有机碱的微细纤维状纤维素与特定树脂成分的复合体，其中，微细纤维状纤维素含有羧基。

[0004] 再者，专利文献5所公开的微细纤维状纤维素再分散浆料的制造方法，包括有：在微细纤维状纤维素浆料中，添加含有从碱可溶金属及多价金属离子中选择至少一种的化合物，而获得微细纤维状纤维素浓缩物的第1步骤；以及在微细纤维状纤维素浓缩物中添加从氢氧化四烷基鏻及烷基胺中选择至少一种的第2步骤。专利文献5并没有将所获得的微细纤维状纤维素与树脂成分进行混合的具体例示，且氢氧化四烷基鏻的共轭碱的 $\text{pKb}$ 小于1.0。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2016-188375号公报

[0008] 专利文献2：日本特开2010-77248号公报

[0009] 专利文献3：日本特开2017-82202号公报

[0010] 专利文献4：日本特开2016-156111号公报

[0011] 专利文献5：日本特开2017-52943号公报。

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 本发明人等在进行针对含有微细纤维状纤维素的树脂复合体的研究中，判明含有微细纤维状纤维素与树脂成分的树脂组合物，若添加有机碱等表面活性剂时，会有导致树脂成分发生变质的情况。

[0014] 因此，本发明的目的在于提供树脂成分的变质被抑制了的树脂复合体，其中树脂复合体含有微细纤维状纤维素。

[0015] 解决课题的技术手段

[0016] 为解决上述课题经深入钻研，结果本发明人等发现针对含微细纤维状纤维素与树

脂的树脂组合物,借由选择满足既定条件的有机镧离子作为微细纤维状纤维素所具有磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子,便可抑制树脂组合物中的树脂成分变质。

[0017] 具体而言,本发明具有以下构成。

[0018] [1]一种含有纤维状纤维素的树脂组合物,含有:纤维宽1000nm以下并具有磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的纤维状纤维素与树脂;其中,

[0019] 磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子是有机镧离子;

[0020] 有机镧离子的共轭碱的pKb为1.0以上。

[0021] [2]如[1]所记载的含有纤维状纤维素的树脂组合物,其中,有机镧离子满足从下述(a)及(b)中选择的至少一条件:

[0022] (a)含有碳原子数达5以上的烃基。

[0023] (b)总碳原子数达17以上。

[0024] [3]如[1]或[2]所记载的含有纤维状纤维素的树脂组合物,其中,有机镧离子是有机铵离子。

[0025] [4]如[1]~[3]中任一项所记载的含有纤维状纤维素的树脂组合物,其中,树脂是从丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚硅氧系树脂、氟系树脂、氯系树脂、环氧系树脂、三聚氰胺系树脂、酚系树脂、聚氨酯系树脂、酞酸二烯丙酯系树脂、醇系树脂、纤维素衍生物及这些树脂的前驱体中选择至少1种。

[0026] [5]如[1]~[4]中任一项所记载的含有纤维状纤维素的树脂组合物,其中,更进一步含有有机溶剂。

[0027] [6]一种片材,由[1]~[5]中任一项所记载的含有纤维状纤维素的树脂组合物形成。

[0028] [7]一种成形体,由[1]~[5]中任一项所记载的含有纤维状纤维素的树脂组合物或[6]所记载的片材形成。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,针对含有微细纤维状纤维素与树脂的树脂组合物,能抑制树脂成分变质。

## 附图说明

[0031] 图1是对具磷酸基的纤维原料的NaOH滴下量与导电率的关系图。

## 具体实施方式

[0032] 以下,针对本发明进行详细说明。以下所记载的构成要件的说明有时根据具有代表性的实施形态、具体例进行,但本发明并不仅局限于此种实施形态。

[0033] (含有纤维状纤维素的树脂组合物)

[0034] 本发明相关的含有纤维状纤维素的树脂组合物含有:纤维宽1000nm以下并具磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的纤维状纤维素和树脂。此处,在含有纤维状纤维素的树脂组合物中,含有有机镧离子作为磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子,且该有机镧离子的共轭碱的pKb达1.0以上。

[0035] 因为本发明含有纤维状纤维素的树脂组合物具有上述构成,因而可抑制树脂成分

变质。具体而言,当针对由本发明含有纤维状纤维素的树脂组合物所形成的片材(A)、及仅由含有纤维状纤维素的树脂组合物中所含树脂形成且具有与片材(A)相同基重的片材(B),施行红外线吸收光谱测定时,由下式所计算出的值(J值)会变大。具体而言,J值较优选是0.80以上、更优选是0.85以上、特优选是0.90以上、最优选是0.95以上、最优选是0.99以上。另外,J值上限值并无特别的限制,例如可设为1.50。

[0036]  $J\text{值} = I_1/I_0$

[0037] 其中,

[0038]  $I_1\text{值} = (\text{片材(A)的}1650\text{cm}^{-1}\text{吸收尖峰强度}) / (\text{片材(A)的}1570\text{cm}^{-1}\text{吸收尖峰强度})$

[0039]  $I_0\text{值} = (\text{片材(B)的}1650\text{cm}^{-1}\text{吸收尖峰强度}) / (\text{片材(B)的}1570\text{cm}^{-1}\text{吸收尖峰强度})$

[0040] 另外,红外线吸收光谱的测定使用FT-IR实施。

[0041] 本发明人等发现该J值是随树脂成分的脱酯化进行程度而变动的值。即,本发明人等判明若J值较小则进行树脂成分的脱酯化,若J值较大则抑制树脂成分的脱酯化。本发明中,由含有纤维状纤维素的树脂组合物所形成的片材具有相对大的J值,可评估为不会进行树脂的脱酯化(树脂水解)。即,可谓树脂变质受抑制。

[0042] 另外,使用不会发生脱酯化的树脂时,针对由含有纤维状纤维素的树脂组合物所形成的片材的变质,可依照透明性、有无着色进行评价。例如当树脂使用氟系树脂、氯系树脂时,由含有纤维状纤维素的树脂组合物所形成的片材的全光线穿透率,较优选是70%以上、更优选是80%以上、特优选是85%以上。另外,片材的全光线穿透率是根据JIS K 7361,使用例如测霾计(村上色彩技术研究所公司制、HM-150)进行测定的值。此外,当使用了氟系树脂、氯系树脂作为树脂时,由含有纤维状纤维素的树脂组合物所形成片材的黄色色度(YI),较优选是40以下、更优选是20以下、特优选是10以下。另外,黄色色度(YI)的下限值并无特别的限制,例如较优选设为0.1。另外,片材的黄色色度(YI)是根据JIS K 7373,使用例如Colour Cute i(SUGA试验机股份有限公司制)进行测定的值。

[0043] 本发明的含有纤维状纤维素的树脂组合物的形态并无特别的限制,可例如:浆料等液状物、粉粒状等固态状物、颗粒或凝胶状物等。

[0044] (微细纤维状纤维素)

[0045] 本发明的含有纤维状纤维素的树脂组合物含有纤维宽1000nm以下并具磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的纤维状纤维素。本说明书中,亦可将纤维宽1000nm以下的纤维状纤维素称为“微细纤维状纤维素”。另外,纤维状纤维素的纤维宽可利用例如电子显微镜观察等进行测定。

[0046] 纤维状纤维素的平均纤维宽为例如1000nm以下。纤维状纤维素的平均纤维宽例如较优选是2nm以上且1000nm以下、更优选是2nm以上且100nm以下、特优选是2nm以上且50nm以下、最优选是2nm以上且10nm以下。借由将纤维状纤维素的平均纤维宽设为2nm以上,便可抑制形成为纤维素分子而溶解于水中,能更轻易显现利用纤维状纤维素带来的强度、刚性、尺寸稳定性的提升效果。另外,纤维状纤维素是例如单纤维状纤维素。

[0047] 纤维状纤维素的平均纤维宽例如使用电子显微镜如下测定。首先,制备浓度0.05质量%以上且0.1质量%以下的纤维状纤维素的水系悬浮液,将该悬浮液浇铸于经亲水化处理过的碳膜被覆栅上,而形成TEM观察用试料。当含有宽度较宽的纤维时,亦可观察浇铸于玻璃上的表面SEM影像。接着,配合观察对象的纤维宽度,以例如1000倍、5000倍、10000倍

或50000倍中的任一倍率施行电子显微镜影像的观察。其中,试料、观察条件及倍率调整为满足下述条件。

[0048] (1) 在观察影像内的任意地方划出一条直线X,对该直线X交叉20支以上的纤维。

[0049] (2) 在相同影像内划出垂直交叉于该直线的直线Y,对该直线Y交叉20支以上的纤维。

[0050] 针对满足上述条件的观察影像,目视读取与直线X、直线Y交叉的纤维宽度。依此获得至少3组以上未相互重迭的表面部分的观察影像,其次,针对各影像读取与直线X、直线Y交叉的纤维宽度。借此读取至少 $20\text{支} \times 2 \times 3 = 120\text{支}$ 的纤维宽度。然后,将所读取纤维宽的平均值设为“纤维状纤维素的平均纤维宽”。

[0051] 纤维状纤维素的纤维长并无特别的限制,较优选是 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下、更优选是 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $800\mu\text{m}$ 以下、特优选是 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $600\mu\text{m}$ 以下。借由将纤维长设定在上述范围内,便可抑制纤维状纤维素的结晶区域遭破坏。此外,可将纤维状纤维素的浆料粘度设为适当范围。另外,纤维状纤维素的纤维长利用TEM、SEM、AFM进行影像解析便可求得。

[0052] 纤维状纤维素较优选具有I型结晶构造。此处,纤维状纤维素是否呈I型结晶构造,可由使用经石墨单色化的 $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )广角X射线衍射照片所获得的衍射分布进行鉴定。具体而言,可由在 $2\theta=14^\circ$ 以上且 $17^\circ$ 以下附近、以及 $2\theta=22^\circ$ 以上且 $23^\circ$ 以下附近等二个位置处出现典型尖峰而进行鉴定。

[0053] 微细纤维状纤维素中所占的I型结晶构造比例较优选是30%以上、更优选是40%以上、特优选是50%以上。借此,就耐热性与低线热膨胀率显现的观点,可期待更优异的性能。相关结晶化度,是测定X射线衍射分布,再从该图案依照常法便可求得(参照Seagal等、Textile Research Journal、第29卷、第786页、1959年)。

[0054] 纤维状纤维素的轴比(纤维长/纤维宽)并无特别的限制,例如较优选是20以上且10000以下、更优选是50以上且1000以下。借由轴比设为上述下限值以上,便可轻易形成含有微细纤维状纤维素的片材。此外,在制作溶剂分散体时可轻易获得充分的增粘性。借由轴比设在上述上限值以下,例如将纤维状纤维素形成水分散液操作时,就从稀释等处理容易度的观点而言较优选。

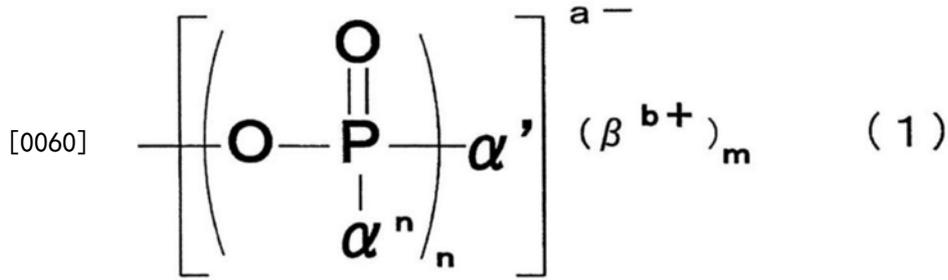
[0055] 本实施形态的纤维状纤维素例如同时具有结晶区域与非结晶区域。特别是同时具有结晶区域与非结晶区域且轴比高的微细纤维状纤维素,是利用后述微细纤维状纤维素的制造方法便可实现的。

[0056] 纤维状纤维素具有磷酸基或由磷酸基衍生的取代基(亦简称“磷酸基”)。

[0057] 磷酸基是例如从磷酸中去除羟基的2价官能基。具体如 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 所示基。由磷酸基衍生的取代基包括有:磷酸基的盐、磷酸酯基等取代基。另外,由磷酸基衍生的取代基亦可作为由磷酸基缩合的基(例如焦磷酸基)而含在纤维状纤维素中。

[0058] 磷酸基或由磷酸基衍生的取代基是例如下式(1)所示取代基:

[0059] [化1]



[0061] 式(1)中,a、b及n是自然数(其中, $a=b \times m$ ); $\alpha^1$ 、 $\alpha^2$ 、……、 $\alpha^n$ 及 $\alpha'$ 中的a个是 $O^-$ ,其余是R、OR中的任一者。另外,亦可各 $\alpha^n$ 与 $\alpha'$ 全部为 $O^-$ 。R是各自独立的氢原子、饱和-直链状烷基、饱和-分支链状烷基、饱和-环状烷基、不饱和-直链状烷基、不饱和-分支链状烷基、不饱和-环状烷基、芳香族基、或这些的衍生基。

[0062] 饱和-直链状烷基可举例如:甲基、乙基、正丙基或正丁基等,但并无特别的限制。饱和-分支链状烷基可举例如:异丙基或叔丁基等,但并无特别的限制。饱和-环状烷基可举例如:环戊基或环己基等,但并无特别的限制。不饱和-直链状烷基可举例如:乙烯基或烯丙基等,但并无特别的限制。不饱和-分支链状烷基可举例如:异丙烯基或3-丁烯基等,但并无特别的限制。不饱和-环状烷基可举例如:环戊烯基、环己烯基等,但并无特别的限制。芳香族基可举例如:苯基或萘基等,但并无特别的限制。

[0063] 再者,R的衍生基是对上述各种烷基的主链或侧链加成有或取代有例如羧基、羟基或胺基等官能基中的至少1种的状态的官能基,并无特别的限制。此外,构成R主链的碳原子数并无特别的限制,较优选是20以下、更优选是10以下。借由构成R主链的碳原子数设在上述范围内,便可将磷酸基的分子量设在适当范围内,使对纤维原料的渗透容易,亦可提高微细纤维素纤维的产率。

[0064]  $\beta^{b+}$ 是由有机物或无机物构成的1价以上的阳离子。由有机物构成的1价以上的阳离子可举例如:脂肪族铵或芳香族铵;由无机物构成的1价以上阳离子可举例如:钠、钾或锂等碱金属的离子;钙或镁等2价金属的阳离子;或氢离子等,但并无特别的限制。这些可使用1种或组合使用2种以上。由有机物或无机物构成的1价以上阳离子,较优选是将含 $\beta$ 的纤维原料施行加热时不易黄变、且工业性较容易利用的钠或钾的离子,但并无特别的限制。

[0065] 磷酸基相对于纤维状纤维素的导入量,例如纤维状纤维素每1g(质量),较优选是0.10mmol/g以上、更优选是0.20mmol/g以上、特优选是0.50mmol/g以上、最优选是1.00mmol/g以上。此外,磷酸基相对于纤维状纤维素的导入量,例如纤维状纤维素每1g(质量),较优选是5.20mmol/g以下、更优选是3.65mmol/g以下、特优选是3.00mmol/g以下。借由将磷酸基的导入量设在上述范围内,便可使纤维原料的微细化变得容易,能提高纤维状纤维素的稳定性。此外,借由将磷酸基的导入量设为上述范围内,含有纤维状纤维素的片材等便可发挥良好特性。

[0066] 此处,单位mmol/g的分母表示当磷酸基的相对离子为氢离子( $H^+$ )时的纤维状纤维素质量。

[0067] 磷酸基相对于纤维状纤维素的导入量例如利用传导率滴定法便可测定。利用传导率滴定法进行测定时,一边在所获得含有纤维状纤维素的浆料中添加例如氢氧化钠水溶液等碱,一边求取传导率变化,便可测定导入量。

[0068] 图1所示是针对具磷酸基的纤维状纤维素的NaOH滴下量与导电率关系图。磷酸基

对纤维状纤维素的导入量例如如下述进行测定。首先,将含纤维状纤维素的浆料利用强酸性离子交换树脂施行处理。另外,视需要,在利用强酸性离子交换树脂施行处理前,亦可对测定对象实施与后述解聚处理步骤同样的解聚处理。接着,一边添加氢氧化钠水溶液,一边观察导电率变化,获得如图1所示的滴定曲线。如图1所示,最初导电率呈急遽降低(以下称“第1区域”)。然后,传导率开始些微上升(以下称“第2区域”)。然后,传导率的增量增加(以下称“第3区域”)。另外,第2区域与第3区域的边界点定义为传导率的二次微分值,即传导率增量(斜率)变化量成为最大的点。依此在滴定曲线中出现3个区域。其中,在第1区域所必要的碱量等于滴定时所使用浆料中的强酸性基量,而在第2区域所需要的碱量等于滴定时所使用浆料中的弱酸性基量。当磷酸基发生缩合的情况,表观上会消失弱酸性基,相比于第1区域所需要碱量,第2区域所需要的碱量减少。另一方面,因为强酸性基量与有无缩合无关而与磷原子量一致,因此当仅称为“磷酸基导入量(或磷酸基量)”或“取代基导入量(或取代基量)”时,便表示强酸性基量。所以,上述所获得滴定曲线的第1区域所需要的碱量(mmol),除以滴定对象浆料中的固态成分(g)而获得的数值,便成为磷酸基导入量(mmol/g)。

[0069] 含有纤维状纤维素的树脂组合中所含纤维状纤维素的含有量,相对于含有纤维状纤维素的树脂组合中所含固态成分总质量,较优选是0.1质量%以上、更优选是1质量%以上、特优选是2质量%以上。此外,纤维状纤维素含有量,相对于含有纤维状纤维素的树脂组合中所含固态成分总质量,较优选是99质量%以下、更优选是90质量%以下、特优选是80质量%以下。

[0070] (微细纤维状纤维素的制造步骤)

[0071] <纤维原料>

[0072] 微细纤维状纤维素由含纤维素的纤维原料进行制造。含纤维素的纤维原料并无特别的限制,就从取得容易、廉价的观点,较优选使用纸浆。纸浆可举例如:木材纸浆、非木材纸浆及脱墨纸浆。木材纸浆并无特别的限制,可举例如:阔叶树牛皮纸浆(LBKP)、针叶树牛皮纸浆(NBKP)、亚硫酸盐纸浆(SP)、溶解纸浆(DP)、钠碱纸浆(AP)、未漂白牛皮纸浆(UKP)及氧漂白牛皮纸浆(OKP)等化学纸浆;半化学纸浆(SCP)及化学细磨木浆(CGP)等半化学纸浆;碎木浆(GP)及热磨纸浆(TMP、BCTMP)等机械纸浆等等。非木材纸浆并无特别的限制,可举例如:棉短绒及棉籽绒等绵系纸浆;麻、麦秸及蔗渣等非木材系纸浆。脱墨纸浆并无特别的限制,可举例如:以废纸为原料的脱墨纸浆。本实施方式的纸浆可单独使用上述1种、亦可混合使用2种以上。

[0073] 上述纸浆中,就从取得容易的观点,较优选是木材纸浆及脱墨纸浆。此外,木材纸浆中,就从纤维素比率较大、解聚处理时的微细纤维状纤维素产率高的观点,以及纸浆中的纤维素分解较少,可获得较大轴比的长纤维微细纤维状纤维素的观点,更优选是例如化学纸浆,特优选是牛皮纸浆、亚硫酸盐纸浆。

[0074] 含纤维素的纤维原料亦可利用例如海鞘类所含的纤维素、由醋酸菌生成的细菌纤维素(bacterial cellulose)。此外,亦可取代含纤维素的纤维原料,改为使用由例如几丁质、几丁聚糖等直链型含氮多糖高分子形成的纤维。

[0075] <磷酸基导入步骤>

[0076] 磷酸基导入步骤是借由与含纤维素的纤维原料所具有的羟基进行反应,使选自能导入磷酸基的化合物中的至少1种化合物(以下亦称“化合物A”)作用于含纤维素的纤维原

料的步骤。借由该步骤,便可获得磷酸基导入纤维。

[0077] 在本实施形态的磷酸基导入步骤中,含纤维素的纤维原料与化合物A的反应亦可在从脲及其衍生物中选择至少1种(以下亦称“化合物B”)存在下进行。另一方面,亦可在没有化合物B存在的状态下进行含纤维素的纤维原料与化合物A的反应。

[0078] 使化合物A在与化合物B共存下作用于纤维原料的方法的一例,可举例如对于干燥状态、湿润状态或浆料状的纤维原料混合入化合物A与化合物B的方法。这些之中,就从反应均匀性高的观点,较优选是使用干燥状态或湿润状态的纤维原料,特优选是使用干燥状态的纤维原料。纤维原料的形态并无特别的限制,例如较优选是绵状或薄片状。化合物A与化合物B可举例有分别在粉末状或溶解于溶剂中的溶液状、或加热至熔点以上呈熔融状态下添加于纤维原料的方法。这些之中,就从反应均匀性高的观点,较优选以溶解于溶剂中的溶液状(特别是水溶液状态)添加。此外,化合物A与化合物B可同时添加于纤维原料,亦可各别添加,亦可以混合物形式添加。化合物A与化合物B的添加方法并无特别的限制,当化合物A与化合物B是溶液状时,亦可先将纤维原料浸渍于溶液内经吸液后再取出,亦可将溶液滴下于纤维原料中。此外,亦可将必要量的化合物A与化合物B添加于纤维原料中,亦可先将过剩量的化合物A与化合物B分别添加于纤维原料中,然后利用压榨或过滤去除多余的化合物A与化合物B。

[0079] 本实施方式所使用的化合物A,可举例如:磷酸或其盐、脱水缩合磷酸或其盐、无水磷酸(五氧化二磷)等,但并无特别的限制。磷酸可使用各种纯度,例如可使用100%磷酸(正磷酸)或85%磷酸。脱水缩合磷酸是由磷酸利用脱水反应而进行2分子以上缩合,例如:焦磷酸、多磷酸等。磷酸盐、脱水缩合磷酸盐可举例如:磷酸或脱水缩合磷酸的锂盐、钠盐、钾盐、铵盐等,这些可设为各种中和度。这些之中,就从磷酸基的导入效率高、能更轻易提升后述解聚步骤的解聚效率、低成本、且容易适用工业性的观点,较优选是磷酸、磷酸的钠盐、磷酸的钾盐或磷酸的铵盐,更优选是磷酸、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠或磷酸二氢铵。

[0080] 化合物A相对于纤维原料的添加量并无特别的限制,例如将化合物A的添加量换算为磷原子量时,磷原子相对于纤维原料的添加量,较优选是0.5质量%以上且100质量%以下、更优选是1质量%以上且50质量%以下、特优选是2质量%以上且30质量%以下。借由将磷原子相对于纤维原料的添加量在上述范围内,便可更加提升微细纤维状纤维素的产率。另一方面,借由将磷原子相对于纤维原料的添加量设在上述上限值以下,便可取得产率提升效果与成本的均衡。

[0081] 本实施方式所使用的化合物B如上述是从脲及其衍生物中选择至少1种。化合物B可举例如:脲、缩二脲、1-苯基脲、1-苄基脲、1-甲基脲及1-乙基脲等。就从提升反应均匀性的观点,化合物B较优选为以水溶液形式使用。此外,就从更加提升反应均匀性的观点,较优选为使用溶解了化合物A与化合物B二者的水溶液。

[0082] 化合物B相对于纤维原料(绝干质量)的添加量并无特别的限制,例如较优选是1质量%以上且500质量%以下、更优选是10质量%以上且400质量%以下、特优选是100质量%以上且350质量%以下。

[0083] 在含纤维素的纤维原料与化合物A的反应中,除化合物B之外,在反应系统中亦可含有例如酰胺类或胺类。酰胺类可举例如:甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙酰胺、二甲基乙酰胺等。胺类可举例如:甲胺、乙胺、三甲胺、三乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、吡啶、仲乙

二胺、己二胺等。这些之中，已知特别是三乙胺能发挥良好的反应触媒作用。

[0084] 磷酸基导入步骤时，在纤维原料中添加(或混合)化合物A等之后，较优选为对该纤维原料施行加热处理。加热处理温度较优选为选择能在抑制纤维热分解、水解反应状态下，有效率导入磷酸基的温度。加热处理温度例如较优选是50℃以上且300℃以下、更优选是100℃以上且250℃以下、特优选是130℃以上且200℃以下。此外，加热处理时可利用具有各种热介质的机器，可使用例如：搅拌干燥装置、旋转干燥装置、圆盘干燥装置、辊式加热装置、板型加热装置、流动层干燥装置、气流干燥装置、减压干燥装置、红外线加热装置、远红外线加热装置、微波加热装置。

[0085] 本实施形态的加热处理时，可采用例如：利用含浸等方法将化合物A添加于薄片状纤维原料中之后，才施行加热的方法；一边利用捏和机等将纤维原料与化合物A进行混揉或搅拌，一边施行加热的方法。借此，可抑制纤维原料中的化合物A出现浓度不均的情形，能更均匀地将磷酸基导入于纤维原料所含的纤维素纤维表面。此现象可认为随干燥导致水分子朝纤维原料表面移动时，溶存的化合物A会因表面张力被拉近水分子，同样可抑制朝纤维原料表面移动(即发生化合物A浓度不均)的缘故所致。

[0086] 加热处理时所使用的加热装置较优选是能将浆料所保持水分、及因化合物A与纤维原料中的纤维素等所含有羟基等进行脱水缩合(磷酸酯化)反应而生成水分，经常排出于装置系统外的装置。此种加热装置可举例如送风方式烘箱等。借由经常将装置系统内的水分排出，便可抑制属于磷酸酯化逆反应的磷酸酯键水解反应，且能抑制纤维中的糖链出现酸水解。故，可获得高轴比的微细纤维状纤维素。

[0087] 加热处理的时间较优选是例如从纤维原料浆料中实质除去水分之后起算1秒钟以上且300分钟以下、更优选是1秒钟以上且1000秒钟以下、特优选是10秒钟以上且800秒钟以下。本实施形态借由将加热温度与加热时间设定在适当范围内，便可将磷酸基的导入量设定在较优选范围内。

[0088] 磷酸基导入步骤只要至少施行1次便可，但亦可重复施行2次以上。借由施行2次以上的磷酸基导入步骤，便可对纤维原料导入更多的磷酸基。本实施形态的较优选方式的一例可举例如施行2次磷酸基导入步骤的情况。

[0089] <洗净步骤>

[0090] 本实施形态的微细纤维状纤维素的制造方法，视需要可对磷酸基导入纤维施行洗净步骤。洗净步骤例如利用水或有机溶剂施行磷酸基导入纤维的洗净。此外，洗净步骤可在后述各步骤后才实施，且各洗净步骤所实施的洗净次数并无特别的限制。

[0091] <碱处理步骤>

[0092] 制造微细纤维状纤维素时，亦可在磷酸基导入步骤与后述解聚处理步骤之间对纤维原料施行碱处理。碱处理的方法并无特别的限制，例如在碱溶液中浸渍磷酸基导入纤维的方法。

[0093] 碱溶液所含的碱化合物并无特别的限制，可为无机碱化合物、亦可为有机碱化合物。本实施形态就从通用性高的观点，碱化合物较优选为使用例如氢氧化钠或氢氧化钾。此外，碱溶液所含的溶剂可为水或有机溶剂中的任一者。其中，碱溶液所含的溶剂较优选是含有水、或如醇等所例示极性有机溶剂等极性溶剂，更优选是至少含有水的水系溶剂。碱溶液就从通用性高的观点，较优选是例如氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液。

[0094] 碱处理步骤中的碱溶液温度并无特别的限制,例如较优选是5℃以上且80℃以下、更优选是10℃以上且60℃以下。碱处理步骤时,磷酸基导入纤维在碱溶液中的浸渍时间并无特别的限制,例如较优选是5分钟以上且30分钟以下、更优选是10分钟以上且20分钟以下。碱处理的碱溶液使用量并无特别的限制,例如相对于磷酸基导入纤维的绝对干燥质量,较优选是100质量%以上且100000质量%以下、更优选是1000质量%以上且10000质量%以下。

[0095] 为减少碱处理步骤的碱溶液使用量,亦可在磷酸基导入步骤后且碱处理步骤前,利用水或有机溶剂洗净磷酸基导入纤维。在碱处理步骤后且解聚处理步骤前,就从提升处置性的观点,较优选为利用水或有机溶剂洗净经施行碱处理过的磷酸基导入纤维。

[0096] <酸处理步骤>

[0097] 制造微细纤维状纤维素时,亦可在导入磷酸基的步骤与后述解聚处理步骤之间,对纤维原料施行酸处理。例如亦可依照磷酸基导入步骤、酸处理、碱处理及解聚处理的顺序施行。

[0098] 酸处理的方法并无特别的限制,例如将纤维原料浸渍于含酸的酸性液中的方法。所使用酸性液的浓度并无特别的限制,例如较优选是10质量%以下、更优选是5质量%以下。此外,所使用酸性液的pH并无特别的限制,例如较优选是0以上且4以下、更优选是1以上且3以下。酸性液所含的酸可使用例如:无机酸、磺酸、羧酸等。无机酸可举例如:硫酸、硝酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、次氯酸、亚氯酸、氯酸、过氯酸、磷酸、硼酸等。磺酸可举例如:甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲磺酸等。羧酸可举例如:甲酸、醋酸、柠檬酸、葡萄糖酸、乳酸、草酸、酒石酸等。这些之中更优选是使用盐酸或硫酸。

[0099] 酸处理时的酸溶液温度并无特别的限制,例如较优选是5℃以上且100℃以下、更优选是20℃以上且90℃以下。酸处理时在酸溶液中的浸渍时间并无特别的限制,例如较优选是5分钟以上且120分钟以下、更优选是10分钟以上且60分钟以下。酸处理时的酸溶液使用量并无特别的限制,例如相对于纤维原料的绝对干燥质量,较优选是100质量%以上且100000质量%以下、更优选是1000质量%以上且10000质量%以下。

[0100] <解聚处理>

[0101] 借由利用解聚处理步骤对磷酸基导入纤维施行解聚处理,便可获得微细纤维状纤维素。解聚处理步骤可使用例如解聚处理装置。解聚处理装置并无特别的限制,可使用例如:高速解聚机、磨床(石臼型粉碎机)、高压均质机或超高压均质机、高压碰撞式粉碎机、球磨机、珠磨机、圆盘式精炼机、锥形精制机、双轴混揉机、振动研磨机、高速旋转下的均质搅拌机、超声波分散机或打浆机等。上述解聚处理装置中,更优选是使用粉碎介质影响少、污染可能性少的高速解聚机、高压均质机、超高压均质机。

[0102] 解聚处理步骤时,较优选为例如将磷酸基导入纤维利用分散介质进行稀释形成浆料状。分散介质可使用从水、及极性有机溶剂等有机溶剂中选择1种或2种以上。极性有机溶剂并无特别的限制,较优选是例如:醇类、多元醇类、酮类、醚类、酯类、非质子极性溶剂等。醇类可举例如:甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等。多元醇类可举例如:乙二醇、丙二醇、甘油等。酮类可举例如:丙酮、甲乙酮(MEK)等。醚类可举例如:二乙醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、丙二醇单甲醚等。酯类可举例如:醋酸乙酯、醋酸丁酯等。非质子性极性溶剂可举例如:二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺

(DMAc)、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)等。

[0103] 解聚处理时的微细纤维状纤维素的固态成分浓度可适当设定。此外,在使磷酸基导入纤维分散于分散介质而获得的浆料中,亦可含有例如具有氢键性的脲等磷酸基导入纤维以外的固态成分。

[0104] <凝聚步骤>

[0105] 凝聚步骤时,在解聚处理步骤所获得含微细纤维状纤维素的浆料中,添加后述有机镧离子、或因中和而形成有机镧离子的化合物。此时,有机镧离子较优选为以含有机镧离子的溶液形式添加,更优选是以含有机镧离子的水溶液形式添加。

[0106] 含有机镧离子的水溶液通常含有有机镧离子与相对离子(阴离子)。制备有机镧离子的水溶液时,当有机镧离子已经与所对应的相对离子形成盐的情况,只要直接溶于水中便可。此外,有机镧离子亦存在如十二烷基胺等那样利用酸中和后才生成的情况。即,有机镧离子亦可利用借由中和便会形成有机镧离子的化合物与酸的反应而获得。此情况,中和时所使用的酸可举例如:盐酸、硫酸、硝酸等无机酸;乳酸、醋酸、甲酸、草酸等有机酸。凝聚步骤时,亦可将利用中和会形成有机镧的化合物直接添加于含微细纤维状纤维素的浆料中,并将微细纤维状纤维素所包含的磷酸基当作相对离子,进行有机镧离子化。

[0107] 有机镧离子的添加量相对于微细纤维状纤维素总质量,较优选是2质量%以上、更优选是10质量%以上、特优选是50质量%以上、最优选是100质量%以上。另外,有机镧离子的添加量相对于微细纤维状纤维素总质量,较优选是1000质量%以下。

[0108] 再者,所添加有机镧离子的摩尔数,较优选为达微细纤维状纤维素所含磷酸基量(摩尔数)乘上价数的值的0.2倍以上、更优选是1.0倍以上、特优选是2.0倍以上。另外,所添加有机镧离子的摩尔数,较优选在微细纤维状纤维素所含磷酸基量(摩尔数)乘上价数的值的10倍以下。

[0109] 若添加有机镧离子并施行搅拌,便会在含微细纤维状纤维素浆料中生成凝聚物。该凝聚物由具有有机镧离子作为相对离子的微细纤维状纤维素凝聚而成。此处,有机镧离子的共轭碱的pK<sub>b</sub>是1.0以上。借由将凝聚物所生成的含微细纤维状纤维素浆料施行减压过滤,便可回收微细纤维状纤维素凝聚物。

[0110] 所获得的微细纤维状纤维素凝聚物亦可利用离子交换水进行洗净。借由将微细纤维状纤维素凝聚物利用离子交换水重复清洗,便可将微细纤维状纤维素凝聚物中所含的多余有机镧离子等除去。

[0111] 所获得的微细纤维状纤维素凝聚物中,N原子含有量相对于P原子含有量的比(N/P值),较优选是大于1.2、更优选是大于2.0。此外,所获得的微细纤维状纤维素凝聚物中,N原子含有量相对于P原子含有量的比(N/P值),较优选是5.0以下。另外,微细纤维状纤维素凝聚物中的P原子含有量与N原子含有量利用适当元素分析便可计算出。元素分析是例如经适当前处理后,再施行微量氮分析、钼蓝法等。另外,当微细纤维状纤维素凝聚物以外的组合物含有P原子、N原子时,亦可在利用适当方法分离该组合物与微细纤维状纤维素凝聚物之后,施行元素分析。

[0112] 所获得的微细纤维状纤维素凝聚物的固态成分浓度,较优选是50质量%以上、更优选是60质量%以上、特优选是70质量%以上。

[0113] <有机镧离子>

[0114] 若有机鎇离子的共轭碱的pKb只要达1.0以上便可,更优选是1.5以上、特优选是2.0以上。有机鎇离子的共轭碱的pKb上限值并无特别的限制,例如较优选是7.0。另外,有机鎇离子与有机鎇离子的共轭碱具有以下关系:

[0115] 有机鎇离子的共轭碱+H<sub>2</sub>O⇌有机鎇离子+OH<sup>-</sup>

[0116] 此处,有机鎇离子的共轭碱的pKb依照以下方法便可测定。首先,另外准备有机鎇离子的共轭碱,在有机鎇离子的共轭碱中添加水,而制备0.01N有机鎇离子的共轭碱水溶液。然后,测定该水溶液的25℃的pH,根据下述(1)、(2)式计算出有机鎇离子的共轭碱的pKb。共轭碱的pKb越小,表示共轭碱水溶液的碱性越强。

[0117] (1)  $[OH] = 10^{-(14-pH)}$

[0118] (2)  $pKb = -\log_{10} ([OH]^2 \div (0.01 - [OH]))$

[0119] 其中,[OH]表示有机鎇的共轭碱水溶液的氢氧化物离子浓度(mol/L)。

[0120] 另外,难溶于水中的有机鎇的共轭碱在水中几乎不会电离,几乎不会释放出氢氧化物离子。所以,可判断pKb非常大,本说明书中,针对难溶性有机鎇的共轭碱是将pKb设为大于3.0。

[0121] 再者,有机鎇离子的共轭碱的pKb亦可采用文献值。

[0122] 有机鎇离子较优选满足从下述(a)及(b)中选择的至少其中一条件:

[0123] (a) 含有碳原子数达5以上的烃基。

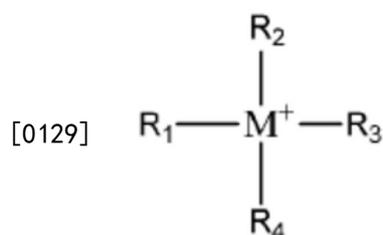
[0124] (b) 总碳原子数达17以上。

[0125] 即,微细纤维状纤维素较优选是将从含有碳原子数达5以上的烃基有机鎇离子、及总碳原子数达17以上的有机鎇离子中所选择的至少其中一者,当作磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子并含有之。

[0126] 碳原子数达5以上的烃基较优选是碳原子数达5以上的烷基、或碳原子数达5以上的伸烷基,更优选是碳原子数达7以上的烷基或碳原子数达7以上的伸烷基,特优选是碳原子数达10以上的烷基或碳原子数达10以上的伸烷基。其中,有机鎇离子较优选是具有碳原子数达5以上的烷基,更优选是含有碳原子数达5以上的烷基且总碳原子数达17以上的有机鎇离子。

[0127] 含有碳原子数达5以上烃基的有机鎇离子、及总碳原子数达17以上的有机鎇离子,其较优选是下述通式(A)所示有机鎇离子:

[0128] [化2]



通式(A)

[0130] 在上述通式(A)中,M是氮原子或磷原子,R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>是表示各自独立的氢原子或有机基。其中,R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>中的至少1者是碳原子数达5以上的有机基、或R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>碳原子数合计达17以上。

[0131] 其中,M较优选是氮原子。即,有机鎇离子较优选是有机铵离子。此外,R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>中的至

少1者较优选是碳原子数达5以上的烷基,且R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>的碳原子数合计达17以上。另外,碳数达5以上的烷基亦可具有取代基。

[0132] 此种有机鎇离子可举例如:月桂基三甲铵、鲸蜡基三甲铵、硬脂基三甲铵、辛基二甲基乙铵、月桂基二甲基乙铵、二癸基二甲铵、月桂基二甲基苄铵、三丁基苄铵、甲基三正辛铵、己铵、正辛铵、十二烷基铵、十四烷基铵、十六烷基铵、硬脂铵、N,N-二甲基十二烷基铵、N,N-二甲基十四烷基铵、N,N-二甲基十六烷基铵、N,N-二甲基正十八烷基铵、二己铵、二(2-乙基己基)铵、二正辛铵、二癸铵、二(十二烷基)铵、二癸基甲铵、N,N-二(十二烷基)甲铵、N,N-二癸基甲铵、聚氧乙烯十二烷基铵、烷基二甲基苄铵、二正烷基二甲铵、廿二烷基三甲铵、四苯磷、四辛磷、丙酮基三苯磷、烯丙基三苯磷、戊基三苯磷、苄基三苯磷、乙基三苯磷、二苯基丙磷、三苯磷、三环己磷、三正辛磷等。

[0133] 另外,如通式(A)所示,有机鎇离子的中心元素键结着合计4个基或氢。当在上述有机鎇离子名称中所键结基未满足4个时,其余便键结氢原子形成有机鎇离子。例如N,N-二(十二烷基)甲铵的话,由名称便可判断十二烷基键结2个、甲基键结1个。此情况,其余1个键结着氢形成有机鎇离子。

[0134] 有机鎇离子的分子量较优选是2000以下、更优选是1800以下。借由将有机鎇离子的分子量设在上述范围内,便可提高微细纤维状纤维素的处理性。此外,全体可抑制纤维素含有率降低。

[0135] 微细纤维状纤维素的有机鎇离子含有量,相对于微细纤维状纤维素中所含磷酸基量,较优选是等摩尔量至2倍摩尔量,但并无特别的限制。有机鎇离子的含有量借由追踪有机鎇离子典型含有的原子便可测定。具体而言,当有机鎇离子是铵离子的情况便测定氮原子的量,当有机鎇离子是磷离子的情况便测定磷原子的量。另外,当微细纤维状纤维素除有机鎇离子以外,尚含有氮原子、磷原子时,则只要在施行仅提取有机鎇离子的方法(例如利用酸施行提取操作等)之后,再测定目标原子的量便可。

[0136] (树脂)

[0137] 本发明含有纤维状纤维素的树脂组合物含有树脂。树脂的种类并无特别的限制,可例如热可塑性树脂、热固化性树脂。

[0138] 其中,树脂较优选从丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚硅氧系树脂、氟系树脂、氯系树脂、环氧系树脂、三聚氰胺系树脂、酚系树脂、聚氨酯系树脂、酞酸二烯丙酯系树脂、醇系树脂、纤维素衍生物及这些树脂的前驱体中选择至少1种;更优选系从丙烯酸系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚硅氧系树脂、环氧系树脂、三聚氰胺系树脂、酚系树脂、聚氨酯系树脂、酞酸二烯丙酯系树脂、醇系树脂、纤维素衍生物及这些树脂的前驱体中选择至少1种;特优选是从丙烯酸系树脂及聚乙烯醇系树脂中选择至少1种。

[0139] 另外,纤维素衍生物可举例如:羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素等。

[0140] 本发明含微细状纤维素的树脂组合物中,树脂亦可含有树脂的前驱体。树脂前驱体的种类并无特别的限制,可例如:热可塑性树脂或热固化性树脂的前驱体。所谓“热可塑性树脂的前驱体”是指为制造热可塑性树脂而使用的单体或分子量较低的寡聚物。此外,所谓“热固化性树脂的前驱体”是指利用光、热、固化剂的作用引发聚合反应或交联反应,而形成热固化性树脂的单体或分子量较低的寡聚物。

[0141] 在本发明含有纤维状纤维素的树脂组合中,树脂亦可含有上述树脂种类外的其他水溶性高分子。水溶性高分子可举例如:三仙胶、关华豆胶、大玛琳胶、鹿角菜胶、刺槐豆胶、椴椴子、海藻酸、聚三葡萄糖、果胶等增粘多糖类;阳离子化淀粉、生淀粉、氧化淀粉、醚化淀粉、酯化淀粉、直链淀粉等淀粉类;甘油、双甘油、聚甘油等甘油类等;玻尿酸、玻尿酸的金属盐等。

[0142] 含有纤维状纤维素的树脂组合中所含树脂的含有量,相对于含有纤维状纤维素的树脂组合中所含固态成分的总质量,较优选是1质量%以上、更优选是10质量%以上、特优选是20质量%以上。此外,树脂的含有量,相对于含有纤维状纤维素的树脂组合中所含的固态成分总质量,较优选是99.9质量%以下、更优选是99.0质量%以下、特优选是98.0质量%以下。

[0143] (有机溶剂)

[0144] 本发明含有纤维状纤维素的树脂组合亦可更进一步含有有机溶剂。另外,更进一步含有有机溶剂的含纤维状纤维素的树脂组合,亦可称为“含树脂的微细纤维状纤维素分散液”。

[0145] 有机溶剂并无特别的限制,可例如:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇(IPA)、1-丁醇、间甲酚、甘油、醋酸、吡啶、四氢呋喃(THF)、丙酮、甲乙酮(MEK)、醋酸乙酯、苯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、己烷、环己烷、苯、甲苯、对二甲苯、二乙醚氯仿等。其中,较优选是使用例如:N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、甲乙酮(MEK)、甲苯等。

[0146] 有机溶剂的Hansen溶解度参数(Hansen solubility parameter,HSP)的 $\delta_p$ ,较优选是 $5\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $20\text{MPa}^{1/2}$ 以下、更优选是 $10\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $19\text{MPa}^{1/2}$ 以下、特优选是 $12\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $18\text{MPa}^{1/2}$ 以下。此外, $\delta_h$ 较优选是 $5\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $40\text{MPa}^{1/2}$ 以下、更优选是 $5\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $30\text{MPa}^{1/2}$ 以下、特优选是 $5\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $20\text{MPa}^{1/2}$ 以下。此外,较优选是同时满足 $\delta_p$ 在 $0\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $4\text{MPa}^{1/2}$ 以下的范围内,且 $\delta_h$ 在 $0\text{MPa}^{1/2}$ 以上且 $6\text{MPa}^{1/2}$ 以下的范围内。

[0147] 当含有纤维状纤维素的树脂组合含有有机溶剂时,有机溶剂的含有量,相对于含有纤维状纤维素的树脂组合总质量,较优选是50质量%以上、更优选是60质量%以上、特优选是70质量%以上。另外,有机溶剂的含有量相对于含有纤维状纤维素的树脂组合总质量,较优选是99质量%以下。

[0148] 另外,含有纤维状纤维素的树脂组合物的固态成分浓度,较优选是1质量%以上、更优选是10质量%以上、特优选是30质量%以上、特优选是40质量%以上、最优选是50质量%以上,此外,含有纤维状纤维素的树脂组合物的固态成分浓度,较优选是99质量%以下。

[0149] (任意成分)

[0150] 含有纤维状纤维素的树脂组合除上述微细纤维状纤维素及树脂之外,尚亦可含有从例如表面活性剂、有机离子、偶合剂、无机层状化合物、无机化合物、均涂剂、防腐剂、消泡剂、有机系粒子、润滑剂、抗静电剂、抗紫外线剂、染料、颜料、稳定剂、磁性粉、取向促进剂、可塑剂、分散剂及交联剂中选择一种或二种以上。

[0151] 含有纤维状纤维素的树脂组合中所含任意成分的含有量,相对于含有纤维状纤维素的树脂组合中所含固态成分总质量,较优选是40质量%以下、更优选是30质量%以下、特优选是20质量%以下。

[0152] (含有纤维状纤维素的树脂组合物的含水率)

[0153] 本发明含有纤维状纤维素的树脂组合物中,水含有量越少越好。含有纤维状纤维素的树脂组合物的水含有量,相对于含有纤维状纤维素的树脂组合物总质量,较优选是5质量%以下、更优选是1质量%以下。另外,含有纤维状纤维素的树脂组合物的水含有量亦较优选为0质量%。

[0154] (含有纤维状纤维素的树脂组合物的制造步骤)

[0155] 含有纤维状纤维素的树脂组合物的制造步骤,较优选包括有:将上述<凝聚步骤>所获得的微细纤维状纤维素凝聚物(浓缩物)的再分散液与树脂溶液予以混合的步骤。即,含有纤维状纤维素的树脂组合物的制造步骤较优选包括有:将含有共轭碱 $pK_b$ 达1.0以上的有机鎓离子的水溶液,添加于具有磷酸基的微细纤维状纤维素分散液中,从而获得微细纤维状纤维素凝聚物(浓缩物)的步骤;在微细纤维状纤维素凝聚物(浓缩物)中添加溶剂,而获得微细纤维状纤维素的再分散液的步骤;以及将该再分散液与树脂溶液予以混合的步骤。此处,微细纤维状纤维素凝聚物(浓缩物)的再分散液,较优选是借由将微细纤维状纤维素凝聚物(浓缩物)与溶剂予以混合而获得。溶剂种类并无特别的限制,可例如:水、有机溶剂、以及水与有机溶剂的混合物。其中,溶剂较优选是有机溶剂,而有机溶剂可举例如上述有机溶剂。

[0156] 再分散液中的微细纤维状纤维素含有量,相对于再分散液总质量,较优选是0.1质量%以上、更优选是0.5质量%以上。此外,微细纤维状纤维素的含有量,相对于再分散液总质量,较优选是20质量%以下、更优选是15质量%以下。

[0157] 树脂溶液较优选是含有树脂与溶剂。此情况,溶剂较优选是与微细纤维状纤维素凝聚物(浓缩物)的再分散液中所含溶剂为同种溶剂。树脂溶液中的树脂浓度,相对于树脂溶液总质量,较优选是0.1质量%以上、更优选是0.5质量%以上。此外,树脂浓度相对于树脂溶液总质量,较优选是50质量%以下、更优选是40质量%以下。

[0158] (片材)

[0159] 本发明亦涉及由上述含有纤维状纤维素的树脂组合物所形成的片材。本实施形态中,例如使用上述含有纤维状纤维素的树脂组合物,借由实施后述片材的制造步骤便可获得片材。即,本发明的片材含有:纤维宽1000nm以下且具有磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的纤维状纤维素;以及树脂。而,纤维状纤维素所含磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子是有机鎓离子,有机鎓离子的共轭碱的 $pK_b$ 为1.0以上。

[0160] 片材中的微细纤维状纤维素含有量,例如相对于片材总质量,较优选是0.5质量%以上、更优选是1质量%以上、特优选是3质量%以上、最优选是5质量%以上。另一方面,片材中的微细纤维状纤维素含有量,相对于片材总质量,较优选是99质量%以下、更优选是90质量%以下、特优选是80质量%以上。

[0161] 再者,片材亦可含有溶剂。溶剂可使用例如上述。片材中的溶剂含有量,例如相对于片材总质量,较优选是0.5质量%以上、更优选是1质量%以上、最优选是5质量%以上。借此,可对片材赋予柔软性。另一方面,片材中的溶剂含有量,例如相对于片材总质量,较优选是25质量%以下、更优选是15质量%以下。借此,能获得可挠性良好的片材。

[0162] 片材的全光线穿透率例如较优选是70%以上、更优选是80%以上、特优选是85%以上。另一方面,片材全光线穿透率的上限值并无特别的限制,亦可例如100%。此处,片材

的全光线穿透率是根据JIS K 7361,使用例如测霾计(村上色彩技术研究所公司制、HM-150)进行测定的值。

[0163] 片材的雾度例如较优选是10%以下、更优选是5%以下、特优选是2%以下。另一方面,片材的雾度下限值并无特别的限制,例如亦可为0%。此处,片材的雾度是根据JIS K 7136,使用例如测霾计(村上色彩技术研究所公司制、HM-150)进行测定的值。

[0164] 片材的黄色色度(YI)较优选是40以下、更优选是20以下、特优选是10以下。另外,黄色色度(YI)的下限值并无特别的限制,例如较优选是设为0.1。另外,片材的黄色色度(YI)是根据JIS K 7373,使用例如Colour Cute i(SUGA试验机股份有限公司制)进行测定的值。

[0165] 当片材施行红外线吸收光谱测定时,由前式所计算出的值(J值),较优选是0.80以上、更优选是0.85以上、特优选是0.90以上、最优选是0.95以上、最优选是0.99以上。

[0166] 片材的厚度并无特别的限制,例如较优选是5 $\mu\text{m}$ 以上、更优选是10 $\mu\text{m}$ 以上、特优选是20 $\mu\text{m}$ 以上。此外,片材的厚度上限值并无特别的限制,例如可设为1000 $\mu\text{m}$ 。片材的厚度可利用例如触针式厚度仪(MAHR公司制、MILLITRON 1202D)进行测定。

[0167] 片材的基重并无特别的限制,例如较优选是10g/m<sup>2</sup>以上、更优选是20g/m<sup>2</sup>以上、特优选是30g/m<sup>2</sup>以上。此外,片材的基重并无特别的限制,例如较优选是200g/m<sup>2</sup>以下、更优选是150g/m<sup>2</sup>以下。此处,片材的基重例如根据JIS P 8124便可计算出。

[0168] <片材的制造步骤>

[0169] 片材的制造步骤包括有:将上述含有纤维状纤维素的树脂组合物(浆料)涂布于基材上的涂布步骤,或者将上述含有纤维状纤维素的树脂组合物(浆料)施行抄纸的抄纸步骤。借此,可获得含有微细纤维状纤维素的片材。

[0170] <涂布步骤>

[0171] 在涂布步骤中,例如将含有纤维状纤维素的树脂组合物(浆料)涂布于基材上,经干燥,再将所形成的片材从基材上剥离,便可获得片材。此外,借由使用涂布装置与长条基材,便可连续地生产片材。

[0172] 涂布步骤所使用的基材的材质并无特别的限制,对组合物(浆料)的润湿性较高者,因为能抑制干燥时的片材收缩等情形,因此较好,但是较优选为选择经干燥后所形成的片材能轻易剥离者。其中,较优选是树脂制薄膜/板或金属制薄膜/板,但并无特别的限制。可使用例如:压克力、聚对苯二甲酸乙二酯、氯乙烯、聚苯乙烯、聚偏二氯乙烯等树脂的薄膜/板;铝、锌、铜、铁板等金属的薄膜/板;及这些表面经氧化处理者、不锈钢膜/板、黄铜膜/板等。

[0173] 在涂布步骤中,当浆料的粘度低而会在基材上展开时,为能获得既定厚度与基重的片材,亦可在基材上固定挡止用框后才使用。挡止用框并无特别的限制,例如较优选是选择经干燥后所附着片材的端部可容易剥离者。就从此种观点,更优选是由树脂板或金属板成形者。本实施形态可使用由例如:压克力板、聚对苯二甲酸乙二酯板、氯乙烯板、聚苯乙烯板、聚偏二氯乙烯板等树脂板;铝板、锌板、铜板、铁板等金属板;及这些表面经氧化处理者;不锈钢板、黄铜板等成形者。

[0174] 将浆料涂布于基材的涂布机并无特别的限制,可使用例如:辊涂机、凹版涂布机、模具涂布机、淋幕涂布机、气动式刮刀涂布机等。就从片材厚度更均匀的观点,更优选是模

具涂布机、淋幕涂布机、喷雾涂布机。

[0175] 浆料涂布于基材时的浆料温度与环境温度并无特别的限制,例如较优选是5℃以上且80℃以下、更优选是10℃以上且60℃以下、特优选是15℃以上且50℃以下、最优选是20℃以上且40℃以下。若涂布温度达上述下限值以上,便可轻易涂布浆料。若涂布温度在上述上限值以下,则在涂布中可抑制分散介质挥发。

[0176] 涂布步骤中,较优选为以片材的完工基重成为10g/m<sup>2</sup>以上且200g/m<sup>2</sup>以下、更优选20g/m<sup>2</sup>以上且150g/m<sup>2</sup>以下的方式,将浆料涂布于基材。借由以基重成为上述范围内的方式施行涂布,便可获得强度优异的片材。

[0177] 涂布步骤,如上述,较优选为包括有使在基材上所涂布的浆料干燥的步骤。使浆料干燥的步骤并无特别的限制,可实行例如非接触性干燥方法、或者一边约束片材一边干燥的方法、或这些的组合。非接触性干燥方法并无特别的限制,可采用例如:利用热风、红外线、远红外线或近红外线施行加热而干燥的方法(加热干燥法);以及施行真空而干燥的方法(真空干燥法)。亦可组合加热干燥法与真空干燥法,通常是使用加热干燥法。利用红外线、远红外线或近红外线施行的干燥并无特别的限制,可使用例如红外设备、远红外设备或近红外设备实施,但并无特别的限制。加热干燥法时的加热温度并无特别的限制,较优选是20℃以上且150℃以下、更优选是25℃以上且105℃以下。若加热温度达上述下限值以上,便可使分散介质迅速挥发。此外,若加热温度在上述上限值以下,便可抑制因加热导致所需要成本增加、以及抑制纤维状纤维素因热而出现变色的情形。

[0178] <抄纸步骤>

[0179] 抄纸步骤利用抄纸机将浆料施行抄纸而实施。抄纸步骤中所使用的抄纸机并无特别的限制,可例如:长网式、圆网式、斜网式等连续抄纸机、组合这些的多层抄制抄纸机等。抄纸步骤亦可采用手抄等公知的抄纸方法。

[0180] 抄纸步骤是将浆料在丝网上施行过滤、脱水而获得湿纸状态片材后,再施行压挤、干燥而获得片材。浆料施行过滤、脱水时的滤布并无特别的限制,较优选是例如不会使纤维状纤维素通过、且过滤速度不会过慢。此种滤布并无特别的限制,较优选是由有机聚合物构成的片材、织物、多孔膜。有机聚合物并无特别的限制,较优选是例如:聚对苯二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)等非纤维素系有机聚合物。本实施形态可举例如:孔径0.1μm以上且20μm以下的聚四氟乙烯的多孔膜、孔径0.1μm以上且20μm以下的聚对苯二甲酸乙二酯、聚乙烯的织物等。

[0181] 在片材化步骤中,从浆料制造片材的方法可使用例如具备有压榨区段与干燥区段的制造装置实施;该压榨区段将含有纤维状纤维素的树脂组合物(浆料)吐出在无端皮带的上面,再从所吐出的浆料中压榨出分散介质而生成纤维网;该干燥区段使纤维网干燥而生成片材。从压榨区段横跨至干燥区段配设无端皮带,将由压榨区段所生成的纤维网,以载置于无端皮带上的状态搬运到干燥区段。

[0182] 抄纸步骤中可使用的脱水方法并无特别的限制,可例如纸制造时通常使用的脱水方法。这些之中,较优选为经利用长网、圆网、斜网等施行脱水后,再利用辊压机施行脱水的方法。此外,抄纸步骤时所使用的干燥方法并无特别的限制,可举例如纸制造时所采用的方法。这些之中,更优选是使用例如:滚筒干燥机、扬克干燥机、热风干燥机、近红外线加热器、红外线加热器等施行的干燥方法。

[0183] (成型体)

[0184] 本发明亦关于由上述含有纤维状纤维素的树脂组合物、或上述片材形成的成型体。本发明因为使用与树脂相溶性优异的微细纤维状纤维素，因而成型体具有优异弯曲弹性模数，且强度与尺寸稳定性亦均优异。此外，本发明成型体的透明性亦优异。

[0185] <成型体的制造步骤>

[0186] 成型体的成形方法并无特别的限制，可采用射出成形法、加热加压成形法等。此外，当成型体由片材进行成形时，亦可利用冲压成形法或真空成形法施行成形。

[0187] (用途)

[0188] 本发明含有纤维状纤维素的树脂组合物的用途并无特别的限制。可在例如化妆品、水泥、涂料、油墨等之中作为增粘剂、补强材、添加材使用。此外，借由将含有纤维状纤维素的树脂组合物施行成形，亦可使用于补强材的用途。此外，使用含有纤维状纤维素的树脂组合物的再分散浆料进行制膜，便可使用为各种片材。

[0189] 本发明的片材可适用于例如：各种显示器装置、各种太阳能电池等透光性基板用途。此外，亦可适用于例如：电子设备的基板、电化学组件用隔板、家电构件、各种车辆与建筑物的窗材、内装材料、外装材料、包装用材料等用途。此外，除适用于例如：丝、过滤器、织物、缓冲材、海绵、研磨材等之外，尚亦可将片材使用为补强材料的用途。

[0190] [实施例]

[0191] 以下利用实施例针对本发明进行更具体说明，但本发明范围并不因以下实施例而受限制。

[0192] <制造例1>

[0193] (微细纤维状纤维素浓缩物的制造)

[0194] 原料纸浆使用王子制纸制的针叶树牛皮纸浆(固态成分93质量%、基重208g/m<sup>2</sup>片状，经解离再根据JIS P 8121所测定的加拿大标准滤水度(CSF)为700ml)。

[0195] 针对该原料纸浆依如下施行磷酸化处理。首先，在上述原料纸浆100质量份(绝干质量)中，添加磷酸二氢铵与脲的混合水溶液，以成为磷酸二氢铵45质量份、脲120质量份、水150质量份的方式进行调整，获得浸润药液的纸浆。其次，所获得浸润药液的纸浆利用165℃热风干燥机施行干燥加热200秒钟，而在纸浆的纤维素中导入磷酸基，便获得磷酸化纸浆。

[0196] 接着，对所获得磷酸化纸浆施行洗净处理。相对于磷酸化纸浆100g(绝干质量)，注入10L离子交换水，以纸浆均匀分散的方式搅拌所获得的纸浆分散液后，再施行过滤脱水，洗净处理借由重复施行上述操作而实施。将滤液导电率成为100μS/cm以下的时点设为洗净终点。

[0197] 针对洗净后的磷酸化纸浆，进一步依序各施行1次上述磷酸化处理、上述洗净处理。

[0198] 其次，针对洗净后的磷酸化纸浆如下述般施行中和处理。首先，将经洗净后的磷酸化纸浆利用10L离子交换水进行稀释后，一边搅拌，一边逐次少量添加1N氢氧化钠水溶液，而获得pH为12以上且13以下的磷酸化纸浆浆料。接着，将该磷酸化纸浆浆料施行脱水，获得经施行中和处理的磷酸化纸浆。其次，对经中和处理的磷酸化纸浆施行上述洗净处理。

[0199] 针对所获得的磷酸化纸浆，使用FT-IR施行红外线吸收光谱测定。结果在1230cm<sup>-1</sup>

附近有观察到根据磷酸基的吸收,确认到纸浆中已有磷酸基加成。

[0200] 再者,提供所获得的磷酸化纸浆进行试验,利用X射线衍射装置进行分析,结果在 $2\theta=14^\circ$ 以上且 $17^\circ$ 以下附近、与 $2\theta=22^\circ$ 以上且 $23^\circ$ 以下附近等2处确认到典型的尖峰,确认到其具有纤维素I型结晶。

[0201] 在所获得的磷酸化纸浆中添加离子交换水,制备固态成分浓度2质量%的浆料。该浆料利用湿式微粒化装置(Sugino Machine公司制、Star Burst),以200MPa压力施行6次处理,获得含有微细纤维状纤维素的微细纤维状纤维素分散液A。

[0202] 利用X射线衍射,确认该微细纤维状纤维素维持纤维素I型结晶。此外,使用穿透式电子显微镜测定微细纤维状纤维素的纤维宽,结果为3~5nm。另外,利用后述测定方法所测定的磷酸基量(强酸性基量)是2.00mmol/g。

[0203] 在1.83质量%的聚氧乙烯十二烷基胺(氧乙烯残基个数2)水溶液100g中,添加6.60mL的1N盐酸而中和,获得聚氧乙烯十二烷基胺水溶液后,将聚氧乙烯十二烷基胺水溶液添加于100g微细纤维状纤维素分散液A中,利用分散机施行5分钟搅拌处理,便在微细纤维状纤维素分散液中生成凝聚物。借由将已生成凝聚物的微细纤维状纤维素分散液施行减压过滤,获得微细纤维状纤维素凝聚物。所获得的微细纤维状纤维素凝聚物利用离子交换水重复清洗,而除去微细纤维状纤维素凝聚物中所含的多余聚氧乙烯十二烷基胺、盐酸及溶出离子等,获得微细纤维状纤维素浓缩物A。微细纤维状纤维素浓缩物A中所含磷酸基的相对离子成为聚氧乙烯十二烷基铵离子(POEDA<sup>+</sup>)。此外,由氮分析的结果,微细纤维状纤维素浓缩物A中的P原子、N原子比率是N/P>1.2。所获得的微细纤维状纤维素浓缩物A的固态成分浓度是89质量%。POEDA<sup>+</sup>的共轭碱的聚氧乙烯十二烷基胺的pK<sub>b</sub>为7.9。

[0204] <制造例2>

[0205] 除使用3.86质量%氯化二正硬脂基二甲铵水溶液100g来代替聚氧乙烯十二烷基胺水溶液之外,其余均与制造例1同样地获得微细纤维状纤维素浓缩物B。微细纤维状纤维素浓缩物B所含磷酸基的相对离子成为二正硬脂基二甲铵离子(DADMA<sup>+</sup>)。此外,由氮分析的结果,微细纤维状纤维素浓缩物B的P原子、N原子比率是N/P>1.2。所获得微细纤维状纤维素浓缩物B的固态成分浓度是90质量%。DADMA<sup>+</sup>的共轭碱的氢氧化二正硬脂基二甲铵pK<sub>b</sub>为2.9。

[0206] <制造例3>

[0207] 除使用2.43质量%N,N-二(十二烷基)甲胺水溶液100g来代替聚氧乙烯十二烷基胺水溶液之外,其余均与制造例1同样地获得微细纤维状纤维素浓缩物C。微细纤维状纤维素浓缩物C所含磷酸基的相对离子成为N,N-二(十二烷基)甲铵离子(DDMA<sup>+</sup>)。此外,由氮分析的结果,微细纤维状纤维素浓缩物C的P原子、N原子比率是N/P>1.2。所获得微细纤维状纤维素浓缩物C的固态成分浓度是89质量%。DDMA<sup>+</sup>的共轭碱的N,N-二(十二烷基)甲胺pK<sub>b</sub>为3以上。

[0208] <制造例4>

[0209] 与制造例1同样地获得微细纤维状纤维素分散液A。分取微细纤维状纤维素分散液A:100g,一边搅拌,一边添加0.39g硫酸铝。更持续搅拌5小时,结果发现到微细纤维状纤维素的凝聚物。其次,过滤微细纤维状纤维素分散液后,利用滤纸压榨,获得微细纤维状纤维素凝聚物。所获得微细纤维状纤维素凝聚物利用离子交换水,以微细纤维状纤维素含有量

成为2.0质量%的方式施行再悬浮。然后,再度重复施行过滤与压榨的操作而施行洗净,获得微细纤维状纤维素浓缩物D。洗净终点设为滤液导电率变为100 $\mu$ S/cm以下的时点。所获得微细纤维状纤维素浓缩物D的固态成分浓度是17质量%。

[0210] <实施例1>

[0211] (微细纤维状纤维素浓缩物再分散)

[0212] 在微细纤维状纤维素浓缩物A中,以微细纤维状纤维素含有量成为2.0质量%的方式添加二甲亚砜(DMSO)。然后,使用超声波处理装置(Hielscher制、UP400S)施行10分钟的超声波处理,获得微细纤维状纤维素再分散浆料。

[0213] (树脂溶解)

[0214] 以丙烯酸树脂(1)(楠本化成(股)制、NeoCryl B-817)浓度成为2.0质量%的方式,添加二甲基亚砜并搅拌,获得丙烯酸树脂溶液。

[0215] (分散液的制备)

[0216] 相对于微细纤维状纤维素10质量份,以丙烯酸树脂成为90质量份的方式,在所获得微细纤维状纤维素再分散浆料中添加丙烯酸树脂溶液,获得固态成分浓度2.0质量%的含树脂的微细纤维状纤维素分散液。

[0217] (片材化)

[0218] 以片材的完工基重成为100g/m<sup>2</sup>方式计量含树脂的微细纤维状纤维素分散液,注入玻璃培养皿上,利用100℃热风干燥机施行24小时干燥,获得片材。依后述方法计算出所获得片材的J值。

[0219] <实施例2>

[0220] 除使用其他种类的丙烯酸树脂(2)(DIC(股)制、ACRYDIC A-181)来代替丙烯酸树脂(1)(楠本化成(股)制、NeoCryl B-817),且使用微细纤维状纤维素浓缩物B来代替微细纤维状纤维素浓缩物A,并使用甲苯来代替二甲亚砜,将热风干燥机温度由100℃改为40℃之外,其余均与实施例1同样地获得片材。依后述方法计算出所获得片材的J值。

[0221] <实施例3>

[0222] 除使用聚乙烯醇(KURARAY(股)制、POVAL 117)来代替丙烯酸树脂,并使用微细纤维状纤维素浓缩物C来代替微细纤维状纤维素浓缩物A之外,其余均与实施例1同样地获得片材。依后述方法计算出所获得片材的J值。

[0223] <实施例4>

[0224] 除使用聚偏氟乙烯(SOLVAY制、SOLEF 6020)来代替聚乙烯醇,并使用N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)来代替二甲亚砜,且将热风干燥机温度由100℃改为80℃之外,其余均与实施例3同样地获得片材。依照后述方法测定所获得片材的全光线穿透率与黄色色度(YI)。

[0225] <实施例5>

[0226] 除使用聚氯乙烯(和光纯药工业制)来代替聚偏氟乙烯之外,其余均与实施例4同样地获得片材。依照后述方法测定所获得片材的全光线穿透率与黄色色度(YI)。

[0227] <比较例1>

[0228] 在微细纤维状纤维素浓缩物D:11.2g中,添加55%氢氧化四丁铵水溶液3.96g,再以微细纤维状纤维素含有量成为1.0质量%的方式添加甲乙酮。接着,利用超声波均质机(hielscher制、UP400S)施行10分钟处理,获得微细纤维状纤维素再分散浆料。借此磷酸基

便利用铝离子进行交联,相对离子转换成四丁铵离子(TBA<sup>+</sup>),并由凝聚状态变为分散。

[0229] 以丙烯酸树脂(1)(楠本化成(股)制、NeoCryl B-817)浓度成为2.0质量%的方式,添加甲乙酮(MEK)并搅拌,获得丙烯酸树脂溶液。氢氧化四丁铵的pKb为0.5。

[0230] 相对于微细纤维状纤维素10质量份,以丙烯酸树脂成为90质量份的方式,在所获得微细纤维状纤维素再分散浆料中添加丙烯酸树脂溶液,借由以固态成分浓度成为1.0质量%的方式更进一步添加甲乙酮,获得含树脂的微细纤维状纤维素分散液。

[0231] 以片材的完工基重成为100g/m<sup>2</sup>方式计量含树脂的微细纤维状纤维素分散液,注入玻璃培养皿上,利用60℃热风干燥机施行24小时干燥,获得片材。依后述方法计算出所获得片材的J值。

[0232] <比较例2>

[0233] 除使用其他种类的丙烯酸树脂(2)(DIC(股)制、ACRYDIC A-181)来代替丙烯酸树脂(1)(楠本化成(股)制、B-817),且使用甲苯来代替甲乙酮,并将热风干燥机温度由60℃改为40℃之外,其余均与比较例1同样地获得片材。依后述方法计算出所获得片材的J值。

[0234] <比较例3>

[0235] 除使用聚乙烯醇来代替丙烯酸树脂,并使用二甲亚砜来代替甲乙酮,且将热风干燥机温度由60℃改为100℃之外,其余均与比较例1同样地获得片材。依后述方法计算出所获得片材的J值。

[0236] <比较例4>

[0237] 除使用聚偏氟乙烯来代替聚乙烯醇,且使用N-甲基-2-吡咯啉酮来代替二甲亚砜,并将热风干燥机温度由100℃改为80℃之外,其余均与比较例3同样地获得片材。依照后述方法测定所获得片材的全光线穿透率与黄色色度(YI)。

[0238] <比较例5>

[0239] 除使用聚氯乙烯来代替聚偏氟乙烯之外,其余均与比较例4同样地获得片材。依照后述方法测定所获得片材的全光线穿透率与黄色色度(YI)。

[0240] <评价>

[0241] (磷酸基量的测定)

[0242] 微细纤维状纤维素的磷酸基是将含微细纤维状纤维素的微细纤维状纤维素分散液,利用离子交换水稀释成含有量0.2质量%之后,再对依此所制作的含纤维状纤维素浆料利用离子交换树脂施行处理后,使用碱施行滴定而进行测定。

[0243] 利用离子交换树脂施行的处理,是在上述含纤维状纤维素浆料中,以体积计添加1/10的强酸性离子交换树脂(Amberjet 1024,ORGANO股份有限公司、调节毕),并施行1小时振荡处理后,注入于开孔90μm筛网上,将树脂与浆料予以分离。

[0244] 再者,使用碱进行的滴定是在经离子交换树脂施行处理后的含纤维状纤维素浆料中,一边每隔30秒1次逐次添加50μL的0.1N氢氧化钠水溶液,一边测量浆料所呈现的导电率值变化。磷酸基量(mmol/g)是从计测结果中,将相当于图1所示第1区域的区域中的必要碱量(mmol)除以滴定对象浆料中的固态成分(g)而计算出。

[0245] (片材的全光线穿透率测定)

[0246] 根据JIS K 7361,使用测霾计(村上色彩技术研究所公司制、HM-150),测定所获得片材的全光线穿透率。

[0247] (片材的黄色色度(YI)测定)

[0248] 根据JIS K 7373,使用Colour CUTE ii (SUGA试验机股份有限公司制),测定所获得片材的黄色色度。

[0249] (片材的J值计算)

[0250] 将实施例与比较例所获得片材设为片材(A),并将与片材(A)相同基重的仅由含有纤维状纤维素的树脂组合中所含树脂形成的片材设为片材(B),分别使用FT-IR施行红外线吸收光谱测定,并由下式计算出J值。

[0251]  $J值 = I_1/I_0$

[0252] 其中,

[0253]  $I_1值 = (片材(A)的1650cm^{-1}吸收尖峰强度) / (片材(A)的1570cm^{-1}吸收尖峰强度)$

[0254]  $I_0值 = (片材(B)的1650cm^{-1}吸收尖峰强度) / (片材(B)的1570cm^{-1}吸收尖峰强度)$

[0255] (有机鎘离子的共轭碱的pKb计算)

[0256] 另外准备有机鎘离子的共轭碱,在有机鎘离子的共轭碱中添加水,而制备0.01N有机鎘离子的共轭碱水溶液。测定水溶液的25°C pH,根据下述(1)、(2)式计算出有机鎘离子的共轭碱的pKb:

[0257] (1)  $[OH] = 10^{-(14-pH)}$

[0258] (2)  $pKb = -\log_{10}([OH]^2 \div (0.01 - [OH]))$

[0259] 其中,[OH]表示有机鎘的共轭碱水溶液的氢氧化物离子浓度(mol/L)。

[0260] 另外,难溶于水中的有机鎘的共轭碱在水中几乎不会电离,而几乎不会释放出氢氧化物离子。所以,可判断其pKb非常大,针对难溶性有机鎘的共轭碱将pKb设为大于3.0。

[0261] 下述所示是有机鎘离子及其对应的有机鎘共轭碱。

[0262] [表1]

[0263]	有机鎘	共轭碱
	聚氧乙烯十二烷基铵	聚氧乙烯十二烷基胺
	二正硬脂基二甲铵	氢氧化二正硬脂基二甲铵
	N,N-二(十二烷基)甲铵	N,N-二(十二烷基)甲胺
	四丁铵	氢氧化四丁铵

[0264] [表2]

[0265]	复合对象树脂	微细纤维状纤维素			溶剂	J值
		有机鎘离子的种类	有机鎘的共轭碱的pKb	组合物中的微细纤维状纤维素含量(质量%)		
实施例 1	丙烯酸树脂 (1)	聚氧乙烯十二烷基铵	7.9	10	DMSO	0.93
比较例 1		四丁铵	0.5	10	MEK	0.76

[0266] [表3]

[0267]	复合对象树脂	微细纤维状纤维素			溶剂	J 值
		有机鎇离子的种类	有机鎇的共轭碱的 pKb	组合物中的微细纤维状纤维素含有量 (质量%)		
实施例 2	丙烯酸树脂 (2)	二硬脂基二甲铵	2.9	10	甲苯	0.98
比较例 2		四丁铵	0.5	10	甲苯	0.69

[0268] [表4]

[0269]	复合对象树脂	微细纤维状纤维素			溶剂	J 值
		有机鎇离子的种类	有机鎇的共轭碱的 pKb	组合物中的微细纤维状纤维素含有量 (质量%)		
实施例 3	PVA	N,N-二(十二烷基)甲铵	>3	10	DMSO	1.30
比较例 3		四丁铵	0.5	10	DMSO	0.52

[0270] [表5]

[0271]	复合对象树脂	微细纤维状纤维素			溶剂	全光线穿透率 (%)	YI
		有机鎇离子的种类	有机鎇的共轭碱的 pKb	组合物中的微细纤维状纤维素含有量 (质量%)			
实施例 4	PVDF	N,N-二(十二烷基)甲铵	>3	10	NMP	73.4	1.6
实施例 5	PVC	N,N-二(十二烷基)甲铵	>3	10	NMP	90.3	1.4
比较例 4	PVDF	四丁铵	0.5	10	NMP	18.1	96.6
比较例 5	PVC	四丁铵	0.5	10	NMP	0	>100

[0272] 由实施例得知树脂变质已获抑制。

[0273] 实施例1~3的J值高,借此得知树脂的脱酯化已获抑制。此外,实施例4与5的全光线穿透率高、且YI值低,因而得知树脂变质已获抑制。

[0274] 另外,在把具有聚氧乙烯十二烷基铵离子 (POEDA<sup>+</sup>)、二正烷基硬脂基二甲铵离子 (DADMA<sup>+</sup>) 或N,N-二(十二烷基)甲铵离子 (DDMA<sup>+</sup>) 作为磷酸基或由磷酸基衍生的取代基的相对离子的纤维状纤维素和聚氨酯树脂利用与实施例同样方法混合了的例子中,亦是可获得高J值,树脂变质获抑制。

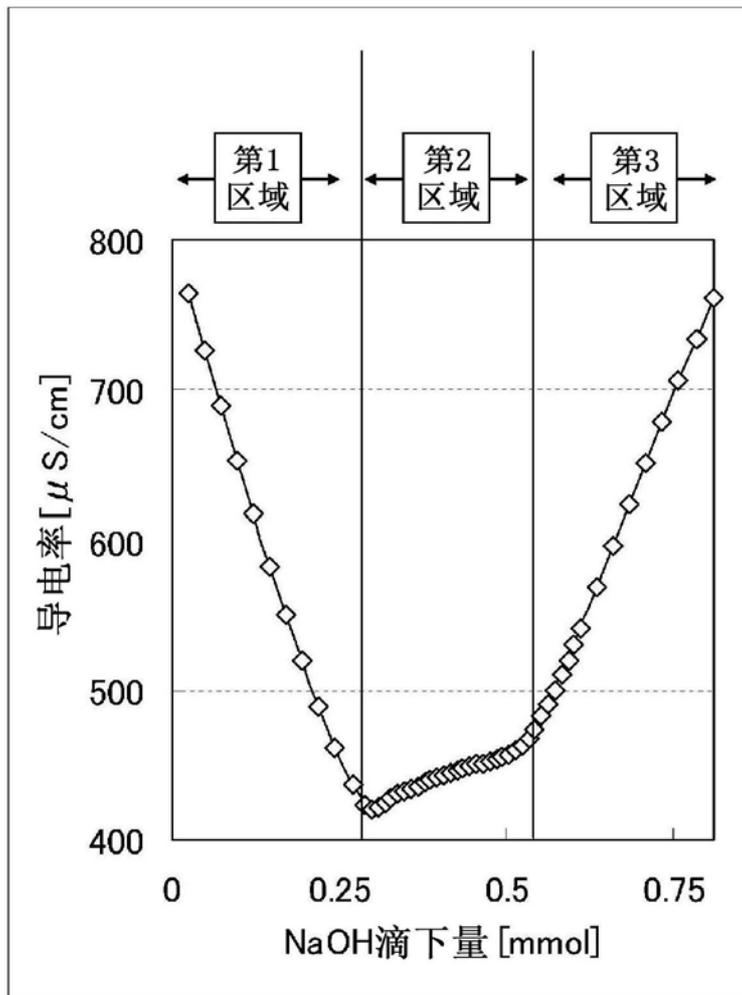


图1