

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4875488号
(P4875488)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.

F 1

D 2 1 H	27/00	(2006.01)	D 2 1 H	27/00	F
D 2 1 H	17/03	(2006.01)	D 2 1 H	17/03	
D 2 1 H	17/07	(2006.01)	D 2 1 H	17/07	
D 2 1 H	19/10	(2006.01)	D 2 1 H	19/10	A
D 2 1 H	19/28	(2006.01)	D 2 1 H	19/28	

請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-514144 (P2006-514144)
 (86) (22) 出願日 平成17年6月3日 (2005.6.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/010257
 (87) 国際公開番号 WO2005/118954
 (87) 国際公開日 平成17年12月15日 (2005.12.15)
 審査請求日 平成20年5月14日 (2008.5.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-165961 (P2004-165961)
 (32) 優先日 平成16年6月3日 (2004.6.3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-347116 (P2004-347116)
 (32) 優先日 平成16年11月30日 (2004.11.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100082647
 弁理士 永井 義久
 (72) 発明者 上原 徹也
 静岡県富士宮市野中町329番地 大宮製
 紙株
 式会社内
 (72) 発明者 清水 芳紀
 静岡県富士宮市野中町329番地 大宮製
 紙株
 式会社内
 最終頁に続く

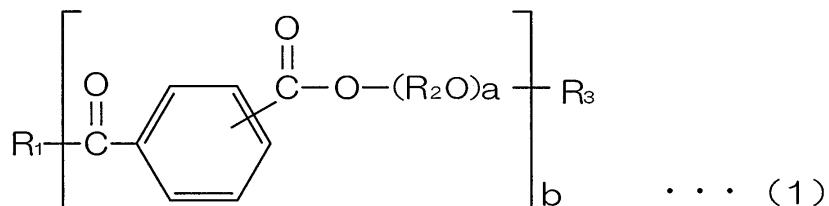
(54) 【発明の名称】衛生薄葉紙及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

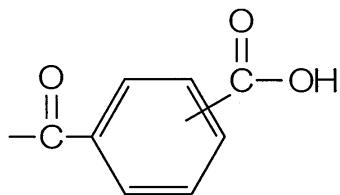
パルプを原料とし、脂肪酸エステル系化合物を含む柔軟剤成分及び脂肪酸アミド系化合物を含む柔軟剤成分を内添し、

下記一般式(1)で示されるポリエステル系化合物が外添されている、
 ことを特徴とする衛生薄葉紙。



(ただし、式中、R₁はHO-又はH_nO(R₂O)_a-であり、R₂は炭素数2~3のアルキレン基であって、R₂Oは1種のみであっても、2種のR₂Oがランダム状又はブロック状に付加していくてもよく、aは1~200であって、同一分子内において、aはすべて同一であっても、異なっていてもよく、bは2~100であり、R₃は水素原子又は一般式(

2) で表される基である。)



... (2)

10

【請求項 2】

前記脂肪酸エステル系化合物及び前記脂肪酸アミド系化合物を含めた柔軟剤成分の含有量が、乾燥質量基準で前記パルプ原料 100 質量部に対し 0.002 ~ 10 質量部である、請求項 1 記載の衛生薄葉紙。

【請求項 3】

前記ポリエステル系化合物が、乾燥質量基準で前記パルプ原料に対し 0.05 ~ 30.0 質量% の割合で添加されている、請求項 1 又は 2 記載の衛生薄葉紙。

【請求項 4】

1 プライ当たりの米坪が 10 ~ 35 g / m² である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の衛生薄葉紙。

20

【請求項 5】

抄紙段階でクレープが付与され、そのクレープ形状が、クレープの流れ方向の頂点距離が 0.1 mm 以下、クレープの幅方向の長さが 0.5 mm 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の衛生薄葉紙。

【請求項 6】

紙の幅方向断面における隣接するパルプ纖維間距離が 1 μm 以上であるパルプ纖維数の、全パルプ纖維数中に占める割合が 50 % 以上である、請求項 5 記載の衛生薄葉紙。

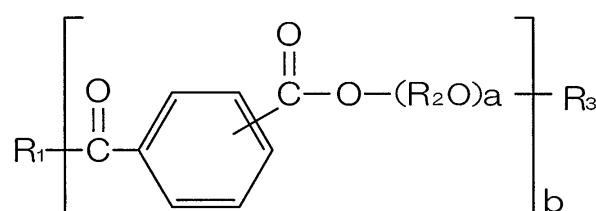
【請求項 7】

紙の幅方向断面におけるパルプ纖維が占める面積を除く空隙の面積率が 50 % 以上である、請求項 5 又は 6 記載の衛生薄葉紙。

30

【請求項 8】

パルプ原料の湿紙に対し、脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド系化合物を内添で含有させた後、その湿紙に下記一般式(2)で示されるポリエステル系化合物をオンラインで外添する、ことを特徴とする衛生薄葉紙の製造方法。

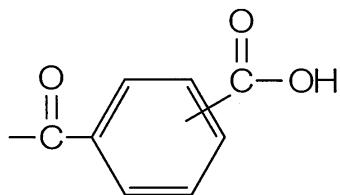


... (1)

40

(ただし、式中、R₁はHO-又はHO(R₂O)_a-であり、R₂は炭素数2~3のアルキレン基であって、R₂Oは1種のみであっても、2種のR₂Oがランダム状又はブロック状に付加してもよく、aは1~200であって、同一分子内において、aはすべて同一であっても、異なっていてもよく、bは2~100であり、R₃は水素原子又は一般式(2)で表される基である。)

50



. . . (2)

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、家庭用などの衛生薄葉紙及びその製造方法に係り、特に柔らかくかつ滑らかな衛生薄葉紙を提供するもので、その衛生薄葉紙としては、ティッシュペーパやトイレットペーパーなどを挙げることができる。

【背景技術】

【0002】

近年、生活環境の変化に伴って、使用者にとって、柔らかくかつ滑らかな衛生薄葉紙は好まれる傾向にある。特にティッシュペーパの分野においてその傾向は顕著である。

20

柔軟性を確保するためには、特許文献1に示されているように、たとえば第4級アンモニウム塩を添加することが知られている。また、特許文献2に示されているように、ポリシロキサン物質を添加することも知られている。

しかしながら、柔軟性のみを付与したとしても、滑らかさを兼ね備えていないと肌触りが悪い。肌触りに影響する「滑らかさ」を得るために、潤滑剤を添加することが考えられるが、実際にこれに適した潤滑剤を見出し難い。

【特許文献1】特許第3180916号公報

【特許文献2】特許第2806974号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0003】

本発明の主たる課題は、柔軟性に優れ、しかも滑らかさの両者において著しく優れた衛生薄葉紙及びそ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】

【0004】

上記課題を解決して本発明は次記のとおりである。

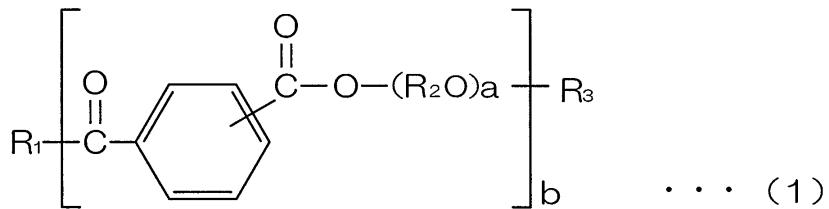
〔請求項1記載の発明〕

パルプを原料とし、脂肪酸エステル系化合物を含む柔軟剤成分及び脂肪酸アミド系化合物を含む柔軟剤成分を内添し、

下記一般式(1)で示されるポリエステル系化合物が外添されている、

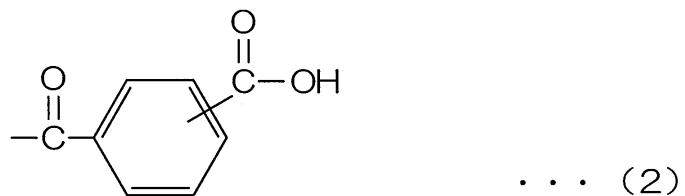
ことを特徴とする衛生薄葉紙。

40



10

(ただし、式中、 R_1 は HO -又は $\text{HO}(\text{R}_2\text{O})^{\text{a}}$ -であり、 R_2 は炭素数2~3のアルキレン基であって、 R_2O は1種のみであっても、2種の R_2O がランダム状又はブロック状に付加していてもよく、 a は1~200であって、同一分子内において、 a はすべて同一であっても、異なっていてもよく、 b は2~100であり、 R_3 は水素原子又は一般式(2)で表される基である。)



20

【0005】

〔請求項2記載の発明〕

前記脂肪酸エステル系化合物及び前記脂肪酸アミド系化合物を含めた柔軟剤成分の含有量が、乾燥質量基準で前記パルプ原料100質量部に対し0.002~10質量部である、請求項1記載の衛生薄葉紙。

30

【0006】

【0007】

【0008】

〔請求項3記載の発明〕

前記ポリエステル系化合物が、乾燥質量基準で前記パルプ原料に対し0.05~30.0質量%の割合で添加されている、請求項1又は2記載の衛生薄葉紙。

【0009】

〔請求項4記載の発明〕

1プライ当たりの米坪が10~35g/m²である、請求項1~3のいずれか1項に記載の衛生薄葉紙。

40

【0010】

〔請求項5記載の発明〕

抄紙段階でクレープが付与され、そのクレープ形状が、クレープの流れ方向の頂点距離が0.1mm以下、クレープの幅方向の長さが0.5mm以下である、請求項1~4のいずれか1項に記載の衛生薄葉紙。

【0011】

〔請求項6記載の発明〕

紙の幅方向断面における隣接するパルプ纖維間距離が1μm以上であるパルプ纖維数の、全パルプ纖維数中に占める割合が50%以上である、請求項5記載の衛生薄葉紙。

50

【0012】

〔請求項7記載の発明〕

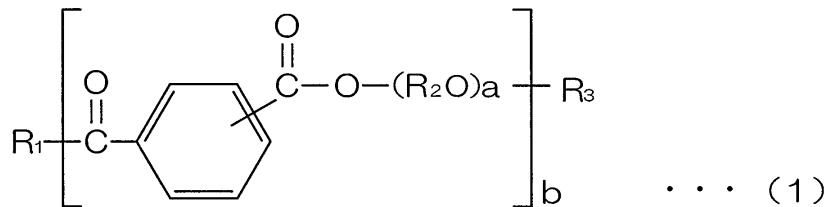
紙の幅方向断面におけるパルプ纖維が占める面積を除く空隙の面積率が50%以上である、請求項5又は6記載の衛生薄葉紙。

【0013】

〔請求項8記載の発明〕

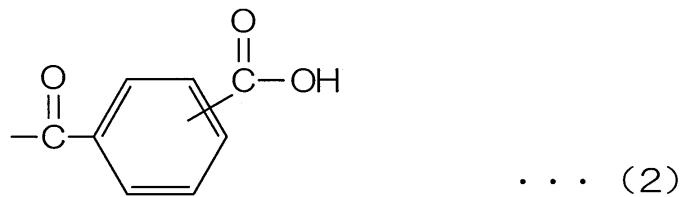
パルプ原料の湿紙に対し、脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド系化合物を内添で含有させた後、その湿紙に下記一般式(2)で示されるポリエステル系化合物をオンラインで外添する、ことを特徴とする衛生薄葉紙の製造方法。

10



20

(ただし、式中、R₁はHO-又はHO(R₂O)_a-であり、R₂は炭素数2~3のアルキレン基であって、R₂Oは1種のみであっても、2種のR₂Oがランダム状又はブロック状に付加していてもよく、aは1~200であって、同一分子内において、aはすべて同一であっても、異なっていてもよく、bは2~100であり、R₃は水素原子又は一般式(2)で表される基である。)



30

【0014】

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、柔らかさのみでなく、滑らかさにおいても著しく優れたものとなる。この理由は、次のように考えられる。すなわち、脂肪酸エステル系化合物は、纖維間に浸透して纖維間結合を緩めるため、嵩高効果も發揮し、使用者にとって、柔らかさを与えるものとなる。脂肪酸アミド系化合物は、嵩高効果を助長するばかりでなく、保湿的なしつとり感・滑らか感を与える。これら脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド系化合物の両者は、カチオン性であることが特に望ましいことも知見している。

40

【0016】

かかるパルプ紙に対してポリエステル系化合物を外添すると、パルプ纖維表面にポリエステルの薄膜を形成でき、肌が触れたとき、表層部分において纖維間の摩擦を低減する機能を有するものとなる。したがって、得られる衛生薄葉紙は、ポーラスでしつとりした柔らかなものとなり、かつ表面が滑らかなものとなる。

50

【0017】

このようにポリエステル系化合物はパルプ纖維表面にポリエステルの薄膜を形成するためのものであるために、外添するのが好ましい。脂肪酸エステル系化合物は、纖維間に浸透させて纖維間結合を緩めるためのものであるから、内添するのが好ましい。これに対し、脂肪酸アミド系化合物は内添である方が、効果が大きいものの、外添であってもよいことを知見している。

【0018】

一方、滑らかさは、クレープ形状に大いに関係することを知見した。すなわち、図1に示すように、クレープの(用紙)流れ方向の頂点距離 L が0.1mm以下、クレープの幅方向長さ W が0.5mm以下であるものが望ましいことを知見した。クレープの流れ方向の頂点距離 L が短く0.1mm以下であると、滑らかさを与える。他方、クレープの幅方向長さ W が0.5mmを超えると、衛生薄葉紙を肌に当てて流れ方向に移動させて清拭するときの滑らかさを阻害する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

次に、本発明の実施の形態を説明する。なお、前述のように、衛生薄葉紙としては、ティッシュペーパやトイレットペーパーなどを挙げることができる。また、化粧用紙としても使用可能である。

【0020】

本衛生薄葉紙としては、1プライ当たりの米坪(JIS P 8124)が7~40g/m²(好ましくは10~35g/m²、より好ましくは11.0~17.0g/m²)であるものを対象とするとき、本発明の特性が良好に発現する。7g/m²未満であると抄造が困難となる、10g/m²未満だと抄紙段階で紙が薄いため穴が生じる恐れがある、との問題がある。一方、40g/m²を超えると紙厚が増し硬くなり、また、35g/m²を超えると、クレープを設ける場合において、紙表面のクレープが粗くなり表面性が悪くなる。そのため、柔軟剤の効果が発現しにくくなる。本衛生薄葉紙は、2プライ(2枚重ねで一組)のほか3プライ以上ものでもよい。さらに、本発明は、必要な紙力が要求されるティッシュペーパであるときに特に顕著な効果を示すが、トイレットペーパーでもよい。

20

【0021】

30

本衛生薄葉紙は、既知の設備および製造工程に従って製造することができる。すなわち、パルプ原料を抄紙機で抄紙するとともに、好ましくはクレープ処理及びカレンダー処理を施す製造方法により製造することができる。

【0022】

本形態の衛生薄葉紙は、衛生薄葉紙の柔軟性付与剤として、前記一般式(1)で示されたポリエステル系化合物をパルプ原料に添加したものである。

【0023】

ポリエステル系化合物は、水溶性であるので、水に溶解または分散することができるものの、高分子量であるために、イソプロピルアルコール、ジプロピレングリコールなどの溶剤に溶解して使用するのが望ましい。

40

【0024】

一般式(1)で表されるポリエステル系化合物は、芳香族ジカルボン酸又はその誘導体と一般式HO-(R₂O)_a-Hで表されるグリコールより、公知の方法により製造することができる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸及びフタル酸を挙げることができ、その誘導体としては、たとえば、これらのジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ジブチルエステルなどの低級アルキルエステル、これらのジカルボン酸のクロライドなど、及び、無水フタル酸などを挙げることができる。これらの芳香族ジカルボン酸又はその誘導体は、1種を単独で使用することができ、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

【0025】

50

一般式 $\text{HO} - (\text{R}_2\text{O})_a - \text{H}$ で表されるグリコールとしては、たとえば、エチレングリコール、プロピレン glycol、ジエチレングリコール、ジプロピレン glycol、ポリエチレングリコール、ポリプロピレン glycol、両末端が水酸基であるエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム状又はブロック状共重合体などを挙げることができる。

【0026】

これらのグリコールは、1種を単独で使用することができ、2種以上を組み合わせて使用することもできる。一般式(1)において、 a は1~200であって、より好ましくは1~150である。 a が200を超えると、一般式(1)で表されるポリエステル系化合物の粘度が高くなり過ぎて、取り扱いが容易でなくなるおそれがある。一般式(1)において、 a は、同一分子内において、すべて同一であっても、異なっていてもよい。 a がすべて同一である一般式(1)で表されるポリエステル系化合物は、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などのジメチルエステルなどと、一定の分子量を有するポリエチレングリコールなどを反応し、脱メタノールなどを伴うエステル交換反応を行って重合することにより製造することができる。同一分子内に、 a が1である繰り返し単位と、 a が数十ないし百数十である繰り返し単位が存在する一般式(1)で表されるポリエステル系化合物は、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などのジヒドロキシエチルエステルなどと、一定の分子量を有するポリエチレングリコールなどを反応し、脱エチルングリコールなどを伴うエステル交換反応を行って重合することにより製造することができる。一般式(1)において、 b は2~100であり、より好ましくは2~30である。 b が100を超えると、一般式(1)で表されるポリエステル系化合物の粘度が高くなり過ぎて、取り扱いが容易でなくなるおそれがある。

10

20

30

【0027】

一般式(1)で表されるポリエステル系化合物の質量平均分子量は、1,000~200,000であることが好ましく、10,000~50,000であることがより好ましい。ポリエステル系化合物の質量平均分子量が1,000未満であると、柔軟性付与効果が十分に発揮されないおそれがある。ポリエステル系化合物の質量平均分子量が200,000を超えると、ポリエステル系化合物の粘度が高くなり過ぎて、取り扱いが容易でなくなるおそれがある。ポリエステル系化合物の質量平均分子量は、分子量既知の単分散のポリエチレングリコールを測定標準物質として、ゲル浸透クロマトグラフィーにより求めることができる。

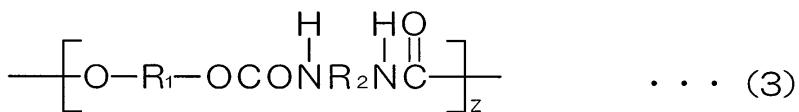
【0028】

本衛生薄葉紙において、一般式(1)で表されるポリエステル系化合物の含有量(添加量)には特に制限はないが、通常は乾燥質量基準でパルプ原料に対し0.05~30.0質量%で外添することが好ましく、0.5~5.0質量%であることがより好ましい。一般式(1)で表されるポリエステル系化合物の含有量が0.05質量%未満であると、十分な滑らかさ付与効果が発揮されないおそれがある。一般式(1)で表されるポリエステル系化合物の含有量が30.0質量%を越えると、滑らかさ付与効果は大きくなるが、ベトツキ感を与えるなどの問題が生じる。

【0029】

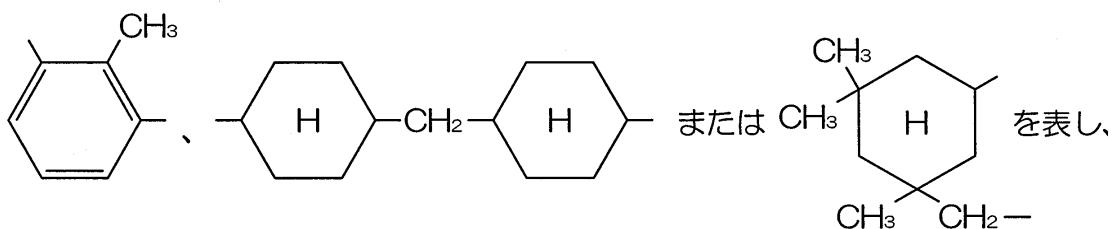
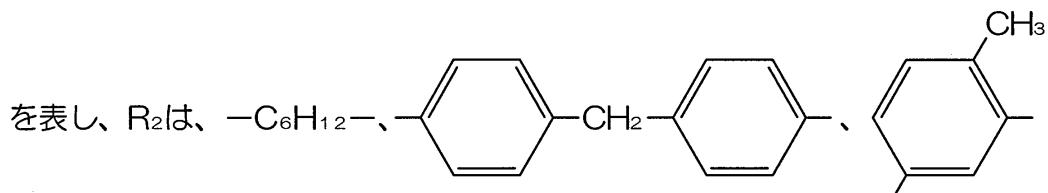
40

本発明は必要により、一般式(3)で示される水溶性ポリウレタン樹脂を含ませることができる。水溶性ポリウレタン樹脂は、乾燥質量基準でパルプ原料に対し0.05~7質量%添加できる。ポリエステル系化合物と水溶性ポリウレタン樹脂との質量比は、100/1~55/45が、特に100/1~70/30が好ましい。すなわち、本発明のポリエステル系化合物が主体とするものが望ましい。添加方法としては、スプレー塗布や転写塗布などの外添で行うことができる。



(式中、 R_1 は分子量400~5000のポリアルキレンポリエーテルグリコール鎖

10



20

Z は3~300の整数である)

【0030】

本発明において、前記ポリエステル系化合物を添加すると、パルプ原料の水素結合に影響されることなくパルプ纖維に付着し、おそらく各パルプ纖維を被覆する結果、滑らかさを与える効果が知見されている。

30

【0031】

本形態において、脂肪酸エステル系化合物としては、カチオン性の脂肪酸エステル系化合物とノニオン性の脂肪酸エステル系化合物との両者が添加されているのが望ましい。さらに、(a)これらの一方又は両方の脂肪酸エステル系化合物を内添により、(b)脂肪酸アミド系化合物を内添又は外添により添加する。添加剤の添加をスプレー塗布や転写塗布などの外添で行うことも考えられる。一方、内添、すなわち抄紙原料に混入して抄紙することもできる。

40

【0032】

薬液の添加量としては、乾燥質量基準でパルプ原料100質量部に対し0.002~10質量部が望ましい。また、(a)/(b)の比は、0.1~500が望ましい。

【0033】

(a)の脂肪酸エステル系化合物は纖維に付着すると纖維内部に浸透して、乾燥時にルーメン(内孔部)の内部同士が水素結合して潰れるのを防ぎ、よって嵩高くふんわりした紙質とすることができます。ただしカチオン性がないと、単独では纖維に定着しにくく効果が発揮しにくい。

【0034】

脂肪酸エステル系化合物としては、多炭素数が6~24のアルコールと炭素数7~25の脂肪酸との化合物であるのが望ましい。炭素数が6~24のアルコールとしては、直鎖

50

アルコール、分岐鎖を有するアルコール、飽和アルコール、及び不飽和アルコールの何れでも良い。これら各種のアルコールの中でも炭素数が10～22のアルコールが好ましく、特に、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、及びオレイルアルコールが好ましい。これらはその一種を単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

【0035】

炭素数7～25の脂肪酸としては、直鎖脂肪酸、分岐鎖を有する脂肪酸、飽和脂肪酸、及び不飽和脂肪酸の何れでも良い。これら各種の脂肪酸の中でも、炭素数が10～22の脂肪酸が好ましく、特に、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、及びオレイン酸が好ましい。これらはその一種を単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。10

【0036】

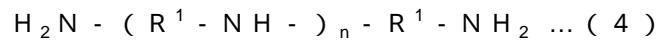
また、(b)の脂肪酸アミド系化合物は、纖維1本1本の表面をコーティングし、嵩高効果を与えるとともに、表面に滑性を出し、紙表面の滑らかさを向上させる。

【0037】

本発明の脂肪酸アミド化合物は、ポリアルキレンポリアミンおよびカルボン酸を反応させて得られる。

【0038】

本発明に用いられるポリアルキレンポリアミンは、分子中に少なくとも3個のアミノ基を有し、下記の式で示される：20



(ここで、R¹は各々独立して炭素数1～4のアルキレン基であり、nは1～3の整数である)。

【0039】

上記式(4)におけるR¹の具体的としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、およびブチレン基が挙げられる。1分子中に異なるR¹が存在していてもよく、2種以上のポリアルキレンポリアミンを用いることも可能である。好ましいR¹はエチレン基である。アルキレン基の炭素数が4を超える場合は取り扱いが困難になる。このような化合物を用いて得られるアミド化合物を用いると、嵩高く柔軟な紙を調製することが可能となる。30

【0040】

アミド化合物の調製に用いられるカルボン酸としては、炭素数10～24のカルボン酸が用いられる。このカルボン酸は飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のいずれであってもよいし、直鎖状カルボン酸、分岐鎖を有するカルボン酸のいずれであってもよい。但し、そのうちの少なくとも40質量%は、不飽和結合および分岐鎖のうちの少なくとも一方を有するカルボン酸であることが必要である。

【0041】

炭素数10～24のカルボン酸の例としては、次の化合物が挙げられる：カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、リグノセリン酸などの単独の脂肪酸；およびヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カカオ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸などの天然油脂由来の混合脂肪酸、およびこれらの水素添加物など。これらは2種以上混合して用いられ得る。これらの中で炭素数12～22のカルボン酸が好ましく、特に炭素数14～18のカルボン酸が好ましい。炭素数が10未満のカルボン酸では、得られるアミド化合物による嵩高性および柔軟性向上効果が低く、炭素数が24を超えるカルボン酸では得られるアミド化合物の取り扱いが困難となる。40

【0042】

上記のうち、不飽和結合を有するカルボン酸（単独の脂肪酸）の例としては、オレイン50

酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸、およびパルミトレン酸があり、分岐鎖を有するカルボン酸としては、イソパルミチン酸、およびイソステアリン酸がある。これらの脂肪酸が不純物として他の脂肪酸を含有する場合もあり、そのような脂肪酸も利用され得る。不飽和カルボン酸を40～100質量%含む天然の混合脂肪酸としては、大豆油脂肪酸、バーム油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、カコア油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸などが挙げられる。不飽和結合および分岐鎖のうちの少なくとも一方を有するカルボン酸または該カルボン酸の混合物のうち特に好ましいのは、大豆油脂肪酸、オレイン酸、およびエルカ酸である。

【0043】

本形態の脂肪酸アミド系化合物は、上記式(4)で示されるポリアルキレンポリアミンに上記カルボン酸を反応させて得られる。このカルボン酸は、ポリアルキレンポリアミン1モルに対して、1.5～2.5モル、好ましくは1.8～2.2モルの割合で使用される。この量が1.5モル未満の場合は、充分に嵩高く柔軟な紙が得られず、2.5モルを超える場合は得られるアミド化合物の取り扱いが困難になる。

10

【0044】

上記アミド化合物は、そのまま添加剤として使用することができるが、無機酸あるいは有機酸で中和して塩として使用すると、取り扱いがさらに容易になる。上記無機酸としては、塩酸、硫酸、炭酸、硝酸、リン酸などが挙げられる。有機酸としては、次の化合物が挙げられる：蟻酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、イタコン酸、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、クエン酸、ヒドロキシ安息香酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、乳酸、サリチル酸、ヒドロキシ吉草酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、タウリン、スルファミン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸など。これらの中では有機酸が好ましく、その中でも蟻酸、酢酸および乳酸が特に好ましい。

20

【0045】

塩を形成させるために使用する酸の量は、上記反応により得られた生成物の全アミン価を測り、目的に応じて必要な量を決定する。全アミン価と当量の無機酸または有機酸を添加してアミド化合物の塩とすることが好ましい。

【0046】

このようにして得られるアミド化合物またはその塩は取り扱いが容易であり、嵩高く柔軟な紙が製造可能である。さらに、この化合物をパルプ纖維が任意の割合で水中に分散してなるパルプスラリー中に添加しても、起泡が生じにくいという利点がある。

30

【0047】

また、薬液の使用により、紙力の低下が生じる場合があるので、デンプン、ポリアクリルアミド系表面紙力剤、ポリビニルアルコールなどの紙力剤、特にデンプンを内添するのが望ましい。

【0048】

本形態では、脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド系化合物を内添でパルプ湿紙に含有させた後、その湿紙にポリエステル系化合物をオンラインで外添するか、又は脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド系化合物を内添及び外添の少なくともいずれか一方で含有させた後、パルプ湿紙又は乾紙にポリエステル系化合物をオンラインで外添するが、他の適宜の保湿剤や平滑剤などの添加剤を別工程で添加することができる。

40

【0049】

この保湿剤としては、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、乳酸、乳酸ナトリウム等などの保湿剤を挙げることができる。

【0050】

平滑剤としては、シリコーンオイル、シリコーンパウダー等のポリシロキサンなどを挙げることができる。必要ならば、前記ポリエステル系化合物を乳化などの手段により微粒

50

子化してパウダー粒子として使用することができる。特に、平均粒子径 $0.1 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ のパウダー粒子からなるシリコーンパウダーが好ましい。あるいは、前記パウダー粒子の凝集粒子であり、その凝集粒子の平均粒子径が $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であるものも使用可能である。

【0051】

本衛生薄抄紙のパルプ原料としては、N B K P 配合率が $30 \sim 80\text{ 質量\%}$ 、L B K P $20 \sim 70\text{ 質量\%}$ のパルプ纖維を主原料とするのが望ましい。必要により、パルプ原料に対し、古紙パルプを 30 質量\% 以下、好適には 10 質量\% 以下配合することができるが、バージンパルプを 100 質量\% 配合したものが柔軟性などの点で望ましい。

【0052】

一方、本形態の衛生薄葉紙では、図2に模式的に示すように、紙の幅方向断面における、パルプ纖維Fが占める面積を除く空隙の面積率（すなわち図2における単位面積S中のパルプ纖維Fを除く非ハッチング領域の面積率）は 50 \% 以上が望ましい。この面積率が高いと、柔らかさ感を与える。過度に当該面積率が高いと、強度の低下を与え、またコシがないものとなる。

【0053】

特に、さらに、紙の幅方向断面における、隣接するパルプ纖維間距離Dが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるパルプ纖維数の、全パルプ纖維数中に占める本数割合が 50 \% 以上であり、最適には $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が 50 \% 以上であるものが望ましい。これについても、同様で、本数割合が高いと、柔らかさ感を与える。過度に当該本数割合が高いと、強度の低下を与える。

【0054】

後の実施例で示すように、従来例において、本発明に係る形態の製品は存在しない。

【0055】

表面特性の指標としてのM M Dとしては、ティシュペーパーでは 9.0 以下、特に 8.5 以下、トイレットペーパーでは 13 以下、特に 11 以下であるものが望ましい。

【0056】

この表面特性の試験には、カトーテック株式会社製「摩擦感テスター K E S S E」を用いることができる。測定に際しては、図3に示すように、横断面直径 0.5 mm のピアノ線からなり、その接触面の長さは 5 mm である摩擦子を、紙試料に 10 g の接触圧で接触させながら、移動方向に 20 g/cm の張力を紙（紙）試料に与えつつ、 0.1 cm/s の速度で 2 cm 移動させたときの、摩擦係数を測定する。そして、摩擦係数の平均偏差（摩擦子を移動させたときの表面厚さの変動、すなわち摩擦係数を摩擦距離（移動距離 = 2 cm ）で割った値）がM M Dである。

【0057】

ソフトネスとしては、ティシュペーパーでは 1.5 以下、特に 1.4 以下、トイレットペーパーでは 3.5 以下、特に 2.5 以下であるものが望ましい。

【0058】

本形態の衛生薄葉紙を得るためにには、各種の要素を選定することより得ることができる。すなわち、パルプ原料としてのL B K PとN B K Pの配合比率、パルプの種類（纖維粗度、あるいは原料となる樹木の種類や樹齢）、叩解度、抄紙水分、カレンダー隙間・圧力・材質、薬液の添加及びその量などにより調整することが可能である。パルプは、古紙パルプを配合しないものが望ましい。

【0059】

さらに、引張強度、縦横比、クレープ形状（クレープ率、クレープの高低差等）、水分率、密度、紙力剤の添加、薬液の添加及びその量等により調整することが可能である。表面特性は、パルプ配合、カレンダー条件、抄紙水分、ドクターの刃先角度、ブレード角度、接着・剥離強度のバランス、クレープ率、薬液の添加及びその量などにより調整することが可能である。

【0060】

本形態におけるクレープ形状を得るに際して、大きく影響するものに添加剤の添加であ

10

20

30

40

50

る。すなわち、カチオン性の脂肪酸エステル系化合物（薬液）とノニオン性の脂肪酸エステル系化合物（薬液）との両薬液添加されているのが望ましい。

【 0 0 6 1 】

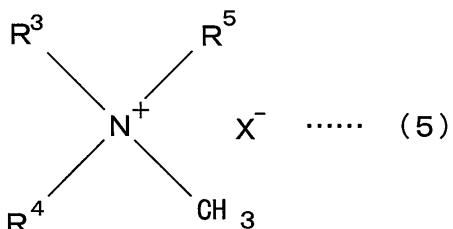
[柔軟剤成分]

脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド系化合物を含めた柔軟剤成分について説明するに次記のとおりである。

衛生薄葉紙に添加する柔軟剤としては、カチオン性界面活性剤が望ましい。そのカチオン性界面活性剤の種類は特に限定されるものではないが、分子内に少なくとも1個の炭素数6～26の飽和あるいは不飽和の炭化水素基を有するアミン化合物又はその中和物又は4級化物あるいはこれらの混合物が好適である。好適なアミン化合物又はその中和物又は4級化物をより詳細に説明すると、これらは、分子内に少なくとも1個、好ましくは1～2個、最も好ましくは2個の、炭素数6～26、好ましくは14～22の飽和あるいは不飽和の、アルキル基又はアルケニル基などの炭化水素基を有する。該炭化水素基は、鎖中にエステル基、逆エステル基、アミド基、逆アミド基、エーテル基を有していてもよい。なお、これらの炭化水素基は、例えば通常工業的に使用される牛脂由来の未水添脂肪酸や不飽和部を水添或いは部分水添して得られる脂肪酸、パーム椰子、油椰子などの植物由來の未水添脂肪酸や脂肪酸エステル或いは不飽和部を水添或いは部分水添して得られる脂肪酸や脂肪酸エステル等を使用することにより、導入することができる。

【 0 0 6 2 】

また、下記一般式(5)で表される化合物も好適に使用できる。



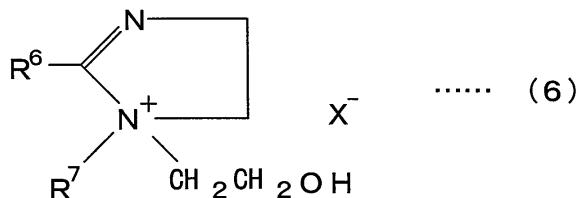
(但し、式中、R³は炭素数6～24のアルキル基又は炭素数6～24のアルケニル基を、R⁴とR⁵とは(EO)_m(PO)_nH、炭素数1～24のアルキル基、及び炭素数1～24のアルケニル基から選ばれる1種を示し、かつR⁴とR⁵とは同一又は相異していてもよく、X⁻は陰イオンであり、前記Eはエチレン基を示し、前記Pはプロピレン基を示し、前記mとnとの合計は1～60である。なお、m及びnは平均付加モル数である。)

【 0 0 6 3 】

ここに特に、炭素数6～24のアルキル基を有するトリメチルモノアルキルアンモニウムハライド及び／又は炭素数6～24のアルキル基を有するジメチルジアルキルアンモニウムハライドであることができる。

【 0 0 6 4 】

また、アルキル基及び / 又はアルケニル基を有するイミダゾリン環を有する 4 級アンモニウム塩とすることができます。ここに、イミダゾリン環を有する 4 級アンモニウム塩が下記一般式 (6) で表される化合物とすることができます。



10

(但し、式中、 R^6 は炭素数6～24のアルキル基又は炭素数6～24のアルケニル基を、 R^7 は炭素数1～24のアルキル基又は炭素数1～24のアルケニル基を示し、 X^- は陰イオンである。)

【0065】

本発明においてアルコキシル化脂肪酸エステルを使用できる。

【0066】

さらに、本発明において使用することができるカチオン性界面活性剤として、 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ で示すアルキルアンモニウム塩がある。式中、 R_1 は約12～約18の炭素原子を有するアルキル基、又は約12～約18炭素原子を有する芳香族アリール又はアルカリール基から選ばれ； R_2 、 R_3 及び R_4 は独立して水素原子、約1～約18炭素原子を有するアルキル基、又は約12～約18炭素原子を有する芳香族アリール又はアルカリール基から選ばれ； X はクロリド、プロミド、ヨージド、アセテート、ホスフェート、ニトレート、スルフェート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、トシレート、ラクテート、紙レート、グリコレート、及びそれらの混合物から選ばれるアニオンである。また、アルキル基はエーテル結合、又はヒドロキシ又はアミノ基置換体（例えばアルキル基はポリエチレンジリコール及びポリプロピレンジリコール部分を含有することができる）を含有することもできる。

20

【0067】

30

また、他の有用なカチオン性界面活性剤としては、上記構造において R_1 が $\text{R}_5\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$ （式中、 R_5 は約12～約18の炭素原子を有するアルキル基であり； n は約2～約6、好ましくは約2～約4、より好ましくは約2～約3の整数である）に変えられたアミノアミドがある。これらのカチオン性乳化剤の非限定的例としては、ステアラミドプロピルPG-ジモニウムクロリドホスフェート、ステアラミドプロピルエチルジモニウムエトスルフェート、ステアラミドプロピルジメチル（ミリスチルアセテート）アンモニウムクロリド、ステアラミドプロピルジメチルセテアリールアンモニウムトシレート、ステアラミドプロピルジメチルアンモニウムクロリド、ステアラミドプロピルジメチルアンモニウムラクテート、及びそれらの混合物がある。

【0068】

40

4級アンモニウム塩カチオン性界面活性剤の非限定的例としては、セチルアンモニウムクロリド、セチルアンモニウムプロミド、ラウリルアンモニウムクロリド、ラウリルアンモニウムプロミド、ステアリルアンモニウムクロリド、ステアリルアンモニウムプロミド、セチルジメチルアンモニウムクロリド、セチルジメチルアンモニウムプロミド、ラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチルアンモニウムプロミド、ステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルアンモニウムプロミド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムプロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムプロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムプロミド、ラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルセチルジタロウジメチルアンモニウム

50

クロリド、ジセチルアンモニウムクロリド、ジセチルアンモニウムプロミド、ジラウリルアンモニウムクロリド、ジラウリルアンモニウムプロミド、ジステアリルアンモニウムクロリド、ジステアリルアンモニウムプロミド、ジセチルメチルアンモニウムクロリド、ジセチルメチルアンモニウムプロミド、ジラウリルメチルアンモニウムクロリド、ジラウリルメチルアンモニウムプロミド、ジステアリルメチルアンモニウムクロリド、ジステアリルメチルアンモニウムプロミド、及びそれらの混合物からなる群から選ばれるものがある。

【0069】

付加的な4級アンモニウム塩としては、C12-C22のアルキル炭素鎖がタロウ脂肪酸から又はココナッツ脂肪酸から導かれるものがある。用語「タロウ」とは、一般にC12からC18の範囲でアルキル鎖の混合を有するタロウ脂肪酸（通常は水素化タロウ脂肪酸）由来のアルキル基をいう。用語「ココナッツ」とは、一般にC12からC18の範囲でアルキル鎖の混合を有するココナッツ脂肪酸（通常は水素化タロウ脂肪酸）由来のアルキル基をいう。タロウ及びココナッツ源由来の4級アンモニウム塩の例としては、ジタロウジメチルアンモニウムクロリド、ジタロウジメチルアンモニウムメチルスルフェート、ジ(水素化タロウ)ジメチルアンモニウムクロリド、ジ(水素化タロウ)ジメチルアンモニウムアセテート、ジタロウジプロピルアンモニウムホスフェート、ジタロウジメチルアンモニウムニトレート、ジ(ココナッツアルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジ(ココナッツアルキル)ジメチルアンモニウムプロミド、タロウアンモニウムクロリド、ココナッツアンモニウムクロリド、ステアラミドプロピルPG-ジモニウムクロリドホスフェート、ステアラミドプロピルエチルジモニウムエトスルフェート、ステアラミドジメチル(ミリスチルアセテート)アンモニウムクロリド、ステアラミドジプロピルメチルセテアリールアンモニウムトシレート、ステアラミドジメチルアンモニウムクロリド、ステアラミドジメチルアンモニウムラクテート、及びそれらの混合物がある。

【0070】

ここで有用な好ましいカチオン性界面活性剤としては、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジミリスチルジメチルアンモニウムクロリド、ジパルミチルジメチルアンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、及びそれらの混合物からなる群から選ばれるものがある。

【0071】

以上のほか、柔軟剤としては、ポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミド型カチオン系界面活性剤、イミダゾリン型カチオン界面活性剤およびアルキルジメチルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤などを挙げることができるが、これらのうち柔軟性付与効果の大きいポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミド型カチオン系界面活性剤が特に好ましい。

【0072】

かかるポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミド型カチオン系界面活性剤としては、ポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミド(e1)、ポリオキシアルキレンポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミド(e2)、ポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミドの尿素縮合物(e3)、ポリオキシアルキレンポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミドの尿素縮合物(e4)、(e1)～(e4)のエピクロロヒドリン付加物(e5)、ポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミドのアルキルクロライド4級化塩(e6)、ポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミドのモノクロル酢酸付加両性化合物(e7)およびポリエチレンポリアミン高級脂肪酸アミドの部分イミダゾリニウム塩(e8)などが挙げられる。

【0073】

これら(e1)～(e8)の構成成分であるポリエチレンポリアミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものはジエチレントリアミンおよびトリエチレンテトラミンである。

【0074】

10

20

30

40

50

(e2) または (e4) を構成するポリオキシアルキレン基は、アルキレンオキシドが付加した基である。このアルキレンオキシドとしては、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドが挙げられる。これらのうち好ましいものは、エチレンオキシドおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドの併用（ブロックまたはランダム付加）である。エチレンオキシドとプロピレンオキシドを併用する場合の混合重量比としては、1 : (0.1 ~ 1.0) が好ましい。アルキレンオキシドの付加モル数としては通常 1 ~ 10 モル、好ましくは、1 ~ 5 モルである。

【0075】

(e1) ~ (e8) の構成成分である高級脂肪酸としては、パ - ム油、牛脂、ナタネ油、米ぬか油、魚油などの天然油脂由来のものが通常用いられるが、石油化学で製造される合成系の高級脂肪酸も使用できる。これらのうち好ましいものは、ヨウ素価が 50 以下で炭素数が 12 ~ 24 の高級脂肪酸である。10

【0076】

これら (e1) ~ (e8) のもう一方の構成成分であるポリエチレンポリアミンまたはポリオキシアルキレンポリエチレンポリアミンと高級脂肪酸のモル比は、通常 1 : 1.0 ~ 2.5、好ましくは 1 : 1.2 ~ 1.8 である。上記例示した (e1) ~ (e8) のうち好ましいものは、(e1) ~ (e5) である。

【実施例1】

【0077】

次に、本発明の実施例を示す。

20

ティシューペーパー用及びトイレットペーパー用のものについて、添加剤の種類により評価の相違を調べた。結果を表1に示す。使用した添加剤を表1に併記した。

評価は、カトーテック社製 KES 試験機により摩擦係数に関する MIU 値を測定することにより行った。値が小さいほど滑らかであることを示している。

また、電子顕微鏡下で、MIU 値のみでは評価できないので、製品紙の表面における纖維起毛の状態を観察した。

【0078】

【表1】

	単位	試験例1	試験例2	試験例3	試験例4	試験例5	試験例6
内添	米坪 g/m ²	12.0	15.0	16.0	21.0	12.0	21.0
	脂肪酸エステルを含む柔軟剤 (星光PMC製 TFS301)	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	脂肪酸アミドを含む柔軟剤 (日本油脂製 DZ2220)	%	0.08	0.08	0.08	0	0
	湿潤紙力剤 (星光PMC製 WS547)	%	0.6	0.6	0.1	0.6	0
評価	ポリエスチル系化合物 (日華化学製 エーポールES-500)	%	0.1	0.1	0.9	0.1	0.1
	滑らかさ (MIU 縦)		0.9	0.8	0.7	1.2	1.0
	滑らかさ (MIU 横)		0.7	0.6	0.7	0.9	0.9
	0.1mm以上起毛合計長さ 0.1mm以上起毛合計本数	mm/m 本/m	250 2000	350 2800	250 2000	300 1200	150 800

【0079】

この結果によれば、本発明の製品は官能評価において、「柔らかさ」「滑らかさ」のいずれも高い評価となった。ここに、0.1mm以上起毛合計長さがより長いこと、及び0.1mm以上起毛合計本数が多いことはより滑らかであることを示す。その理由は、紙の表面に長い毛羽のものが多く存在することが、羽毛の例から推測できよう。

【実施例2】

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

市販のティッシュペーパーと本発明に係るティッシュペーパーについて、各種の比較を行つた。いずれも、2枚重ねで一組（2プライ）としたものである。結果を表2に示す。

ここで、使用した柔軟性成分は次記のとおりである。

柔軟剤A：ノニオン系脂肪酸エステル（日本PMC社製「SFS1001」）

柔軟剤B：カチオン系脂肪酸エステル（日本PMC社製「SFS1002」）

柔軟剤C：カチオン系脂肪酸エステル（日本PMC社製「SFS1004」）

柔軟剤D：カチオン系脂肪酸アミド（日本油脂社製「嵩高剤J」）

官能評価は、5点評価によるものである。また、空隙面積率及び本数割合の測定に際しては、サンプルを6枚重ね、その上下にOHP紙を重ねた状態で、鋭利な髭剃り用片刃にて90度の角度で切断し、切断サンプルの断面を1000倍のSEM写真で撮像し、その写真から判断するものである。10

【 0 0 8 1 】

【表2】

	試験例 7	試験例 8	試験例 9	試験例 10	試験例 11 出願人 市販品	試験例 12 A社 市販品	試験例 13 B社 市販品	試験例 14 C社 市販品	試験例 15	試験例 16
柔軟剤成分	A+D	A+D	A+D	A+D					C	D
米坪	g/m ²	11.0	11.0	11.0	11.3	11.2	10.7	10.9	11.0	11.0
ソフトネス	mm	1.31	1.26	1.24	1.32	1.50	1.54	1.50	1.54	1.42
MIVD	mm	8.4	8.1	7.8	8.2	9.3	9.1	9.4	9.5	9.3
クレープ	流れ方向 頂点離間 距離	mm	0.09	0.08	0.07	0.10	0.29	0.15	0.25	0.14
幅方向長さ	mm	0.47	0.45	0.46	0.48	1.31	0.48	1.03	0.81	0.52
空隙面積率	%	53	55	55	51	45	19	41	21	48
本数割合	%	52	53	54	50	30	15	8	14	47
官能評価	柔らかさ 滑らかさ	5	5	5	5	3	3	2	3	4

10

20

30

40

【0082】

この結果によれば、本発明の製品は官能評価において、「柔らかさ」「滑らかさ」のい 50

ずれも高い評価となった。

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明は、ティッシュペーパやトイレットペーパー等の家庭用などの衛生薄葉紙及びその製造方法として、特に柔らかくかつ滑らかな衛生薄葉紙として、適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】衛生薄葉紙表面におけるクレープを示す説明図であり、(a)は表面図、(b)はB-B線矢視図である。

【図2】紙の幅方向断面図である。

【図3】MMDの試験方法の説明図である。

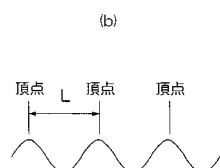
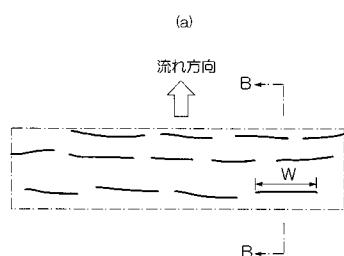
【符号の説明】

【0085】

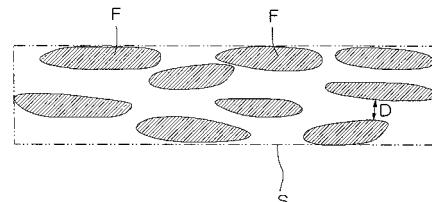
F...パルプ纖維。

10

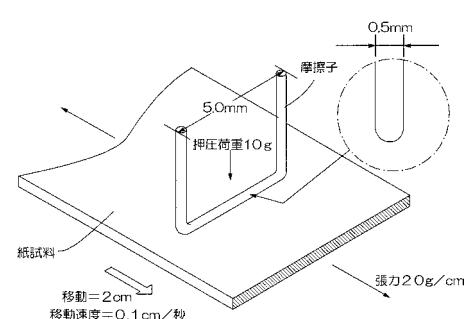
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 47K 7/00 (2006.01) A 47K 7/00 B
A 47K 10/16 (2006.01) A 47K 10/16 Z

(72)発明者 大野 浩
静岡県富士宮市野中町329番地 大宮製紙株
式会社内

(72)発明者 平沢 朗
静岡県富士宮市野中町329番地 大宮製紙株
式会社内

(72)発明者 伊藤 佐絵子
静岡県富士宮市野中町329番地 大宮製紙株
式会社内

審査官 常見 優

(56)参考文献 特開2004-188078 (JP, A)
特表平11-513083 (JP, A)
特表平09-506682 (JP, A)
米国特許第05716692 (US, A)
特開平02-224626 (JP, A)
特表平11-510567 (JP, A)
特表2001-512178 (JP, A)
特開2002-345676 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B 1/00- 1/38
D21C 1/00-11/14
D21D 1/00-99/00
D21F 1/00-13/12
D21G 1/00- 9/00
D21H 11/00-27/42
D21J 1/00- 7/00
A47K 7/00
A47K 10/16