

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年5月31日(31.05.2018)



(10) 国際公開番号

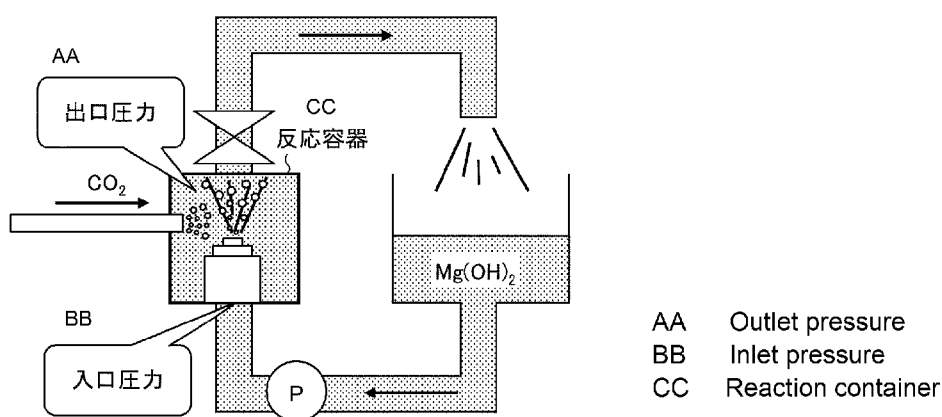
WO 2018/097324 A1

- (51) 国際特許分類:  
*D06M 11/76* (2006.01) *D21H 19/36* (2006.01)  
*B32B 5/16* (2006.01) *D21H 27/30* (2006.01)  
*D21H 17/69* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/042681
- (22) 国際出願日: 2017年11月28日(28.11.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-230129 2016年11月28日(28.11.2016) JP
- (71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大石 正 淳 (OISHI, Masatoshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 福岡 萌 (FUKUOKA, Moe); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中谷 徹 (NAKATANI, Toru); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 至誠 (GOTO, Shisei); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE BODY OF FIBERS AND INORGANIC PARTICLES, AND LAMINATE CONTAINING COMPOSITE BODY OF FIBERS AND INORGANIC PARTICLES

(54) 発明の名称: 繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides: a method for producing a composite body of fibers and inorganic particles, which comprises a step for producing a composite body of fibers and inorganic particles by synthesizing inorganic particles in a solution that contains fibers, and a step for processing the composite body of fibers and inorganic particles; and a laminate which contains a composite body of fibers and inorganic particles, said composite body being obtained by this production method.

(57) 要約: 本発明によって、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程、を有する繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、その製造方法により得られた繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体が提供される。



WO 2018/097324 A1

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体

### 技術分野

[0001] 本発明は、繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体に関する。特に本発明は、加工工程を有する繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、繊維と無機粒子を結合させることによって、繊維と無機粒子の双方の特徴を持ち合わせたユニークな複合体を得ることができることがわかってきた。

[0003] 例えば、繊維と無機粒子を結合させる技術について、特許文献1には、無機化合物と微細繊維状セルロースを混合することによって、透明性や光透過性、光拡散性を維持したままに無機化合物の特性（耐熱性、熱伝導性、抗菌性等）を付与することができることが記載されている。また、繊維上に無機粒子を析出させる技術について、特許文献2には、結晶質の炭酸カルシウムが繊維上に機械的に結合した複合体が記載されている。特許文献3には、パルプ懸濁液中で炭酸ガス法により炭酸カルシウムを析出させることによって、パルプと炭酸カルシウムの複合体を製造する技術が記載されている。特許文献4には、歩留まり向上剤によってパルプ繊維に付着した粒子材料を使用することによって、吸収性製品中の硫化水素を除去または低減する方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2012-007247号」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平06－158585号」

特許文献3：米国特許第5679220号

特許文献4：日本国公開特許公報「特開2005－48351号」

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の課題は、加工工程を有する繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程、を有する繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、その製造方法により得られた繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体によって、繊維と無機粒子の複合体に、強度、印刷適性、耐水性、美麗性および耐久性のうち少なくとも一つを向上させることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

- [0007] すなわち、本発明は、これに制限されるものでないが、以下の発明を包含する。

- ・繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程、を含む、無機粒子と繊維との複合体の製造方法。

- ・無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、顔料と接着剤を含有する塗工層、または、接着剤を含有する塗工層と、を含む積層体。

- ・無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、ラミネート層と、を含む積層体。

- ・無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、印刷層と、を含む積層体。

- ・無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、セルロース系繊維と合成繊維とを含む不織布を含有する層と、を含む積層体。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程、を有する繊維と無機粒子の複合体の製造方法、および、その製造方法により得られた繊維と無機粒子の複合体を含有する積層体によって、繊維と無機粒子の複合体に、強度、印刷適性、耐水性、美麗性および耐久性のうち少なくとも一つを向上させることができる。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例1の複合体の合成に用いた反応装置の模式図である（P：ポンプ）。

[図2]図2は、実施例9の複合体の合成に用いた反応装置の模式図である。

## 発明を実施するための形態

### [0010] 無機粒子と繊維との複合体を加工する工程

本発明の一態様において、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程の後に、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程を設ける。

[0011] 無機粒子と繊維との複合体を加工する工程とは、無機粒子と繊維との複合体を使用、または、製品化する過程で、特定の形態に加工する工程のすべてをいう。例えば、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程としては、繊維と無機粒子の複合体をシート化する工程、塗工工程、ラミネート工程、印刷工程、貼り合わせ工程、等が挙げられる。また、本発明の一態様において、加工する工程は複数の種類の加工を適宜組み合わせてもよい。また、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程は複数設けても良く、特定の無機粒子と繊維との複合体を加工する工程の前に（例えばシート化以外の加工をする工程の前に）、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程として、複合体をシート化する工程をさらに含むことが好ましい。シート化の方法としては、複合繊維スラリーを連続抄紙機に供して、スラリー由来のシートを連続的に抄紙する方法が挙げられる。また、複数の種類の複合繊維含有スラリーを連続抄

紙機に供して、各スラリー由来のシートが積層するように連続的に抄紙して積層シートを製造してもよい。

[0012] 塗工工程

本発明の一態様において、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程の後に、無機粒子と繊維との複合体を塗工する工程を設けることができる。

[0013] 塗工液としては、顔料と接着剤を含む顔料塗工液、または、接着剤を含有する表面処理液、等が挙げられる。この塗工液を無機粒子と繊維との複合体に塗工することにより、無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、顔料と接着剤を含む塗工層、または、接着剤を含む塗工層と、を含む積層体が得られる。なお、塗工層は1層であってもよく、2層以上であってもよい。

[0014] (1) 顔料と接着剤を含む顔料塗工液

本発明の一態様においては公知の顔料を用いることができる。その例としては、カオリン、クレー、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料および密実型、中空型、またはコアシェル型などの有機顔料が挙げられる。これらの顔料は複数種を組合せて使用してもよい。

[0015] 本発明の一態様においては、カオリンまたはクレーを用いることが好ましい。カオリンまたはクレーの合計量は、顔料100重量部あたり、20重量部以上50重量部未満であることが好ましく、20～48重量部がより好ましく、30～47重量部がさらに好ましい。その他の顔料としては重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウムが好ましい。

[0016] 本発明の一態様においては、沈降法により粒度分布を測定した際に、粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が粒子全体の80%以上である顔料を使用することが好ましい。当該割合は85%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。沈降法による顔料の粒度分布は、島津製

作所社製、セディグラフ 5100 等により測定可能である。

[0017] 顔料塗工液はマトリックスとして接着剤（バインダー）を含む。本発明で使用する接着剤は限定されず、公知の接着剤を使用できる。接着剤としては、スチレン・ブタジエン系、スチレン・アクリル系、エチレン・酢酸ビニル系、ブタジエン・メチルメタクリレート系、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系等の各種共重合、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等のラテックス；完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類；酸化澱粉、陽性澱粉、尿素燐酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などのエーテル化澱粉、デキストリン等の澱粉類；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられる。これらの複数種を組合せて使用できる。

[0018] 接着剤の量は、印刷適性、塗工適性の点から、顔料 100 重量部に対して 5～20 重量部であることが好ましく、8～16 重量部であることがより好ましい。接着剤の総量が 20 重量部を越える場合、顔料塗工液の粘度が高くなり塗工時に操業トラブルが生じ易い。さらに、インキの乾燥性が低下する傾向が見られる。一方、接着剤の総量が 5 重量部未満であると十分な表面強度を得にくくなる。

[0019] 本発明の一態様においては、全接着剤中 20～50 重量%のラテックスを含むことが好ましく、25～45 重量%のラテックスを含むことが好ましい。他の接着剤としては澱粉類を用いることが特に好ましい。澱粉類が好ましい理由として、ラテックスと比較すると澱粉類は顔料塗工液の保水性が高くなるため、原紙への塗工液の沈み込みが生じにくく、顔料塗工層で原紙を効果的に被覆することができる。言い換えれば、澱粉類を使用すると、顔料塗工層による原紙の被覆性が良好となる。その結果、印刷品質、特に印刷光沢度の向上と、インキ乾燥性の向上が期待できる。

[0020] 顔料塗工液は、必要に応じて、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、通常の塗工紙用顔料に配合される各種助剤を含んでいてもよい。

[0021] (2) 接着剤を含有する表面処理液

また、本発明の一態様においては、表面強度向上、耐水性付与および印刷適性筆記適性のうち少なくとも一つを付与するために、澱粉を含有する表面処理液を無機粒子と繊維との複合体に塗工することができる。

[0022] 表面処理液に使用する接着剤の種類は特に限定しないが、澱粉を含有することが好ましい。澱粉以外の種類としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、セルロースナノファイバーなどのセルロース誘導体、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコールなどの変性アルコール、ラテックス、スチレンーブタジエン系共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル系共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エステルなどを、単独もしくは2種以上使用する。本発明の一態様において、澱粉は、表面処理液中の接着剤に占める割合が50重量%以上であることが好ましい。より好ましくは80重量%以上である。50重量%未満では表面処理液の粘度が低下し、強度やこわさが悪化するなどの弊害が生じる可能性があり、またコストも高くなる。

[0023] 前記表面処理液に使用する澱粉については、その由来は特に限定されず、例えば、トウモロコシ澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉、小麦澱粉、米澱粉等の澱粉を適宜使用することができる。

[0024] また、本発明の一態様においては、公知の方法により各種変性を施した澱粉を使用してもよい。変性方法としては、例えば、 $\alpha$ -アミラーゼ等を用いた酵素変性、エステル化、カチオン化、アセチル化、アルデヒド化、ヒドロキシエチル化等の処理を行ってもよい。エステル化としては、酢酸エステル化、リン酸エステル化などの処理があり、エーテル化としてはカルボキシエーテル化、ヒドロキシエーテル化などの処理を行ってもよい。本発明の老化安定性向上効果を高く発現するためには、アセチル化したタピオカ澱粉など

を原料として、製紙工場内で変性処理することにより低粘度化させた自家変性澱粉、特に、酸化剤として過硫酸アンモニウム（APS）を加え熱化学変性させたAPS変性澱粉、または $\alpha$ アミラーゼを用いて加水分解した酵素変性澱粉を使用することが好ましい。製紙工場内で変性処理を行う自家変性澱粉は、製造現場での粘度の調整が容易であり、かつコスト的にも有利である。

[0025] 本発明の一態様において無機粒子と繊維との複合体に関しては、澱粉を含有する表面処理液の老化安定性が高いことが好ましい。特に、老化安定性向上剤として界面活性剤を含有させることが好ましい。このメカニズムは明らかではないが、界面活性剤を添加することにより、澱粉中のアミロースの $\alpha$ -ヘリックス構造に界面活性剤の疎水部分が入り込み、再会合を阻害すると考えられる。界面活性剤の添加は、澱粉を蒸煮する前と後のどちらでもよいが、蒸煮前に添加する方が好ましい。蒸煮の際にシアがかかり、界面活性剤が澱粉に対してより均一に分散すると考えられるためである。また、界面活性剤は2種以上併用することも可能である。

[0026] 本発明で用いる界面活性剤は特に限定しないが、ポリオキシアルキレン鎖を含む高級脂肪酸化合物、または、グリセリン脂肪酸エステルおよびその誘導体が好ましい。ポリオキシアルキレン鎖を含む高級脂肪酸化合物としては、炭素数 $n$ が8以上18以下、エチレンオキサイド（EO）付加モル数 $m$ が2以上60以下であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（ $C_nH_{2n+1}O-(EO)_m-H$ ）、炭素数 $n$ が8以上18以下、ポリプロピレンオキサイド（PO）付加モル数 $x$ が2以上60以下、EO付加モル数 $y$ が2以上60以下であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（ $C_nH_{2n+1}-(PO)_x-(EO)_y-H$ ）などが好ましく、特に好ましくは、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンミリスチルエーテルであるが、これらに限定しない。また、グリセリン脂肪酸エステル（ $C_nH_{2n+1}-C_4H_7O_4$ ）としては、炭素数 $n$ が8以上18以下であることが好ましく、さらに好ましくは、モノグリセリン脂肪酸エステル

やジグリセリン脂肪酸エステル、あるいはその有機酸誘導体またはリン酸化合物誘導体であり、特に好ましくはステアリン酸モノグリセリドであるが、これらに限定しない。また、ある態様において、ポリオキシエチレンアルキルエーテル ( $C_n H_{2n+1} O - (E O)_m - H$ )、については、 $n$ が10～14、 $m$ が2～10としてもよい。グリセリン脂肪酸エステル ( $C_n H_{2n+1} - C_4 H_7 O_4$ ) は、例えば、14～18としてもよい。

[0027] また、サイズ性を高める目的で、表面処理液にサイズ剤を配合してもよい。サイズ剤を使用する場合、種々のサイズ剤を使用することができるが、例えば、スチレン系サイズ剤、オレフィン系サイズ剤、アクリレート系サイズ剤、スチレンーアクリル系サイズ剤、カチオン性サイズ剤などの表面サイズ剤を使用してもよい。表面サイズ剤を使用する場合、表面処理液中の固形分濃度で0.05～5重量%が好ましく、1～3重量%がさらに好ましい。

[0028] さらに、本発明の一態様における表面処理液には、必要に応じて分散剤、増粘剤、保水材、消泡剤、耐水化剤、着色剤、導電剤等、通常表面処理液に配合される各種助剤を適宜使用される。

[0029] 表面処理液の塗布量は、紙に要求される表面強度などにより適宜決定されるので特に限定はないが、通常は両面で0.1～10 g/m<sup>2</sup>の範囲である。0.1～5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.1～2.0 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。塗工量が多くなると塗工層中の水分の絶対量が多くなることにより、乾燥負荷が増大し、乾燥不良が発生しやすくなる。

[0030] (3) 無機粒子と繊維との複合体の平滑化処理

得られた無機粒子と繊維との複合体に顔料と接着剤を含む顔料塗工液、または、接着剤を含有する表面処理液を塗工する前に、各種カレンダー装置により原紙に平滑化処理を施すことが好ましい。かかるカレンダー装置としては、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等の一般に使用されているカレンダー装置が適宜使用できる。カレンダー仕上げ条件としては、剛性ロールの温度、カレンダー圧力、ニップ数、ロール速度、カレンダー前の紙水分等が、要求される品質に応じて適宜選択される。

[0031] (4) 塗工液の調製

本発明の一態様における顔料と接着剤を含む顔料塗工液は、顔料、接着剤、および必要に応じて添加剤を水に分散または溶解することで調製できる。また、接着剤を含有する表面処理液は、接着剤、および必要に応じて添加剤を水に分散または溶解することで調製できる。前述顔料塗工層を形成できるように各成分の配合は調整される。ブレード塗工を行う場合は、顔料塗工液の固形分濃度は40～70重量%が好ましく、より好ましくは60～70重量%である。顔料塗工液の粘度は室温にて60rpmで測定したB型粘度が500～3000mPa・sの範囲であることが好ましい。

[0032] (5) 塗工方法

本発明の一態様における塗工する工程は公知の方法で行うことができ、2ロールサイズプレス、ゲートロールコーター、ロットメタリングサイズプレスや、ブレードコーター、スプレーコーター、カーテンコーター等の公知の塗工機を用いることができる。塗工速度も特に限定されないが、ブレードコーターの場合は400～1800m/分、ロールコーターの場合は400～2000m/分が好ましい。

[0033] 塗工層は1層または複数層設けることができる。また、無機粒子と繊維との複合体の上にクリア塗工層を設け、その上に顔料塗工層を設けてもよい。

[0034] (6) その他の工程

湿潤状態の塗工層を乾燥させる方法は限定されず、例えば蒸気加熱シリンダ、加熱熱風エアドライヤ、ガスヒータードライヤ、電気ヒータードライヤ、赤外線ヒータードライヤ等を用いることができる。

[0035] 湿潤状態の塗工層を乾燥させた後に各種カレンダー装置により平滑化処理を施してもよいし、未処理もしくはバイパスしてもよい。カレンダー装置としては一般に使用されているカレンダー装置が適宜使用でき、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、ソフトカレンダー、高温ソフトニップカレンダー等が挙げられる。カレンダー仕上り条件としては、剛性ロールの温度、カレンダー圧力、ニップ数、ロール速度、カレンダー前の紙水分等が、要求さ

れる品質に応じて適宜選択される。

[0036] ラミネート工程

本発明の一態様において、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程の後に、無機粒子と繊維との複合体にラミネートする工程を設けることができる。

[0037] 本発明の一態様におけるラミネート層は、熱可塑性樹脂から成る。この熱可塑性樹脂を無機粒子と繊維との複合体上に設けることにより、無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、熱可塑性樹脂を含有するラミネート層と、を含む積層体を得られる。

[0038] この熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンやポリメチルペンテン樹脂などのポリオレフィン系、またポリスチレンやポリエステル樹脂、ナイロン樹脂など押出ラミネートが可能な樹脂を使用することができる。また、グラフト変性ポリエチレンやエチレンとアクリル酸又はアクリル酸エステルの共重合体などを使用してもよい。また、この熱可塑性樹脂には無機顔料などの充填材を添加してもよい。この充填材としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、カオリン、カーボンブラック、金属粉体などが挙げられる。

[0039] 本発明の一態様における積層シートの製造法としては、押出しラミネート法を用いる。即ち、熱可塑性樹脂を押出成形することによりシート層を形成し、押出成形された熱可塑性樹脂が固化する前に、このシート層とジェル前駆体層とを貼合して積層シートを得る。

[0040] 押出しラミネート法における、樹脂の溶融温度、積層速度などの操業条件は、用いる樹脂の種類や装置によって適宜設定すればよく特に制限されないが、一般には、例えば、溶融温度は200～350℃程度、積層速度は10～200m/分程度である。また、ニップロールとしては硬度70度以上（JIS K-6253）のものを使い、線圧は15kgf/cm以上で押圧・圧着を行うことが好ましい。

[0041] また、シート層を複数の熱可塑性樹脂層で形成する場合など、2以上の熱

可塑性樹脂層を積層するときは、熱可塑性樹脂層間の密着性および生産効率の点から、複数台の押出機を用いて各熱可塑性樹脂を溶融状態でそれぞれのＴダイに導き、各Ｔダイから同時に押出して積層接着する方法が適している。このような多層の熱可塑性樹脂層を同時に形成可能な方法は、押出しラミネート法の中で特に共押出しラミネート法と呼ばれる。さらに、熱可塑性樹脂層同士の間には接着性樹脂層を挟んで、樹脂層間の接着性を高めてもよい。なお、いずれの場合でも、必要に応じてジェル前駆体層や熱可塑性樹脂の接着性を向上させるために、コロナ処理、オゾン処理等を行ってもよい。

[0042] 印刷工程

本発明の一態様において、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程の後に、無機粒子と繊維との複合体に印刷する工程を設けることができる。無機粒子と繊維との複合体に印刷することにより、無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、印刷層と、を含む積層体を得られる。

[0043] 本発明の一態様において、印刷する工程は、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷、凹版印刷、UV印刷、電子写真方式など各種の印刷方式を用いることができる。また印刷面には、平版インキ、フレキソインキ、グラビアインキ、水性インキ、溶剤インキ、大豆油インキ、新聞インキ、枚葉インキ、オフ輪インキ、金属インキ、UVインキ、EBインキなどの各種インキや銀ペーストなどの導電材料が使用できる。

[0044] 貼り合わせ工程

本発明の一態様において、繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程の後に、無機粒子と繊維との複合体と同じ材料で作製された複合体との、または別の材料との貼り合わせ工程を設けることができる。

[0045] 同じ材料とは、当該複合体と同じ種類の繊維及び無機粒子から得られる複合体を指す。

[0046] また、別の材料としては、無機粒子及び繊維のうち少なくとも一方を異な

る種類のものとした複合体でもよく、無機粒子及び繊維の複合体以外の材料であってもよい。複合体以外の材料としては、例えば、不織布、フィルム等が挙げられる。このうち、不織布としては、セルロース系繊維と、合成繊維と、を含むものがより好ましい。以下、詳細に説明する。

[0047] (1) セルロース系繊維

本発明の一態様において、不織布は、セルロース系繊維を含有する。セルロース系繊維は、例えば、木材パルプ；竹、綿、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、動物（例えばホヤ類）、藻類、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））生産物などの非木材パルプ；を例示できる。セルロース系繊維としては木材パルプが好ましく、1種又は2種類以上の一般セルロース系繊維を混合して使用することができる。

[0048] セルロース系繊維の、数平均繊維径及び数平均繊維長は、いずれも特に制限されず、要求される引張強さ、引裂き強さ等の力学特性、通気性、風合い等に応じて、任意の値のものをを用いることができる。また、数平均繊維径及び数平均繊維長の異なる2種類以上の繊維を、任意の比率で混合して用いてもよい。

[0049] 例として、天然セルロース繊維の一つである針葉樹クラフトパルプ（NBKP）の場合は、数平均繊維径30～60 $\mu$ m程度、数平均繊維長3～5mm程度、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）の場合、数平均繊維径は10～30 $\mu$ m程度、数平均繊維長は1～2mm程度である。

[0050] セルロース系繊維は、いずれも不織布に含有されるまでの製造工程において、叩解処理を1回以上施されてもよい。ここで叩解処理とは、繊維に対し機械的剪断力を与える処理のことである。叩解処理により、セルロース系繊維の一部がフィブリル化又はナノファイバー化し、引張強さ等の力学特性が向上する。叩解度合いの指標としては、一般にろ水度（CSF）が用いられる。金属イオン含有セルロース系繊維のろ水度は、30～600mlの範囲であることが好ましい。ろ水度が30mlよりも低いと、不織布の製造工程において、不織布中への歩留まりが減少し、またろ水度が600mlよりも高

いと、フィブリル化が不十分であるために消臭・抗菌効果が低下することがある。

[0051] セルロース系繊維のろ水度は、特に制限されず、一般的なる水度の範囲、例えば5～950m lの範囲から、求める品質に応じて自由に選択することができる。

[0052] 叩解に用いる装置は特に限定されず、公知の装置を任意に用いることができる。叩解装置の例としては、リファイナー、ビーター、PFIミル、ニーダー、ディスパーザーなど回転軸を中心として金属または刃物とパルプ繊維を作用させるもの、パルプ繊維同士の摩擦によるもの、ならびに高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、ナノマイザー、各種ミル、石臼型磨砕機等の装置を挙げることができる。

[0053] (2) 合成繊維

本発明の一態様において、不織布は、合成繊維、すなわち石油等の有機低分子を重合した合成樹脂からなる繊維を少なくとも一種類以上含む。一般に、合成繊維は、上述のセルロース系繊維に比べ、吸湿性、吸水性、柔軟性等の点では劣るが、寸法安定性、耐光性等の点では優れている。

[0054] 合成繊維の含有量は、不織布に対し5質量%以上であることが、寸法安定性の点から好ましい。また、金属イオン含有セルロース系繊維の含有量が、不織布に対し1質量%以上であることが好ましいことから、合成繊維の含有量は不織布に対し99質量%以下であることが好ましい。

[0055] 合成繊維の種類は、特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繊維、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)繊維などのポリエステル系繊維、ポリプロピレン(PP)繊維、ポリエチレン(PE)繊維、エチレン・ビニルアルコール共重合繊維、エチレン・酢酸ビニル共重合繊維などのポリオレフィン系繊維、ポリアクリル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール(PVA)系繊維、ポリ乳酸(PLA)系繊維、ポリエステル系共重合樹脂ーポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂ー

ポリエステル樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂－ポリエステル樹脂、ポリエステル系共重合樹脂－ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂－ポリプロピレン樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂－ポリプロピレン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂－ポリプロピレン樹脂など複合繊維などが挙げられる。

[0056] (3) その他の材料

本発明の一態様において、不織布は、セルロース系繊維、及び合成繊維以外に、必要に応じて、他の材料を一種以上含んでもよい。他の材料の種類としては、特に限定されないが、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤等の安定剤、充填剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの材料の合計含有量は、不織布に対し10質量%を超えない範囲であることが好ましい。

[0057] 安定剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)等の老化防止剤；テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、 $\beta$ -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキサミドビス[エチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、フェノール系酸化防止剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1, 2-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステルなどが挙げられる。

[0058] 充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、

アスベスト、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン等が挙げられる。

[0059] 着色剤としては、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系着色剤、フタロシアニン等の有機系着色剤などが挙げられる。

[0060] 滑剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド等が挙げられる。

[0061] (4) 不織布の製造方法

本発明の一態様において、不織布は、上記セルロース系繊維、合成繊維、及び必要に応じて含有される他の材料から、フリースと呼ばれる繊維の集積層を形成し、該繊維同士を結合させ、必要に応じ染色、ラミネート、コーティング等の加工を行うことにより製造することができる。

[0062] フリースを形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例としては、乾燥した繊維をカードと呼ばれる機械やエアレイと呼ばれる空気流で一定方向またはランダムに並べて形成する乾式法；紙を製造する場合と同じように、繊維を水中に分散し網状のネット上にすき上げる湿式法；及び、溶かした原料樹脂を直接ノズルの先から溶出・紡糸させ、連続した長い繊維でフリースを形成するスパンボンド法；等を挙げることができる。

[0063] 特に、セルロース系繊維が親水性であることから湿式法を用いることが好ましい。湿式法の場合、従来の抄紙方法を用いて製造することができる。抄紙機としては、従来公知の各種のもの、例えば、円網抄紙機、傾斜短網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機等を用いることができ、適宜要求特性に応じて抄紙機を組み合わせることができる。抄紙法における乾燥工程としては、ヤンキードライヤー式、多筒式、熱風式、赤外線加熱式、などを挙げることができる。

[0064] 繊維同士を結合させる方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例としては、エマルジョン系の接着樹脂を含浸、又はスプレーなどの方法でフリースに付着させ、加熱・乾燥させて繊維の交点を接着

するケミカルボンド法；低融点の熱融着繊維を混合したフリースを、熱ロールの間を通して熱圧着するか、又は熱風を当てることにより、繊維同士を接着させるサーマルボンド法；高速で上下するニードル（針）でフリースを繰り返して突き刺し、ニードルに刻まれたバンプという突起により繊維を絡ませるニードルパンチ法；フリースに高圧の水流を柱状に噴射して繊維を絡ませる水流絡合法；等が挙げられる。特に、ケミカルボンド法が好ましい。

[0065] 本発明の一態様において、不織布は、単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。多層構造の場合、少なくとも1層以上が、前記金属イオンを担持したセルロース系繊維を含む必要がある。層の合計が3層以上である場合は、最外層が前記金属イオンを担持したセルロース系繊維を含んでいると、消臭及び抗菌効果をより発現しやすいため好ましい。

[0066] 不織布の目付（坪量）は、 $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $20 \sim 80 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。不織布が多層構造である場合、各層の坪量が $10 \text{ g/m}^2$ 以上であることが、均一かつ製造時の取り扱いにおいて最低限の強度を持つシートを製造する点から好ましい。なお、本発明の一態様における不織布の目付とは、 $0.05 \text{ m}^2$ 以上の面積の不織布を $105^\circ\text{C}$ で一定質量になるまで乾燥後、 $20^\circ\text{C}$ 、 $65\% \text{ RH}$ の恒温室に16時間以上放置してその質量を測定した不織布の $1 \text{ m}^2$ 当たりの質量（g）を言う。

[0067] 不織布の厚さは、 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましい。不織布が多層構造である場合、各層の厚さが $20 \mu\text{m}$ 以上であることが、均一なシートを製造する点から好ましい。不織布の密度については特に限定されない。

[0068] 本発明の一態様における不織布は、そのまま使用するか、又は必要に応じ他の不織布等の基材と積層し、及び／又は、エンボス加工やプリーツ加工等の各種加工を施した上で、気体又は液体の過用フィルタ等の各種用途に対し好適に使用することができる。他の用途としては、おむつ、生理用品、ワイパー、マスク等の衛生用品、気体又は液体のろ過用フィルタ、屋根材（ルー

フィング材)等の建材・土木用途、自動車内装資材、衣料などが挙げられる。  
。

[0069] 無機粒子と繊維との複合体

本発明の一態様においては、無機粒子と繊維とを複合体化する。

[0070] 繊維

複合体を構成する繊維は、繊維であれば特に制限されないが、例えば、天然の繊維はもちろん、レーヨンやリヨセルなどの再生繊維（半合成繊維）や合成繊維などを制限なく使用することができる。繊維の原料としては、パルプ繊維（木材パルプや非木材パルプ）、セルロースナノファイバー、バクテリアセルロース、ホヤなどの動物由来セルロース、藻類が例示され、木材パルプは、木材原料をパルプ化して製造すればよい。木材原料としては、アカマツ、クロマツ、トドマツ、エゾマツ、ベニマツ、カラムツ、モミ、ツガ、スギ、ヒノキ、カラムツ、シラベ、トウヒ、ヒバ、ダグラスファー、ヘムロック、ホワイトファー、スプルース、バルサムファー、シーダ、パイン、メルクシマツ、ラジアータパイン等の針葉樹、及びこれらの混合材、ブナ、カバ、ハンノキ、ナラ、タブ、シイ、シラカバ、ハコヤナギ、ポプラ、タモ、ドロヤナギ、ユーカリ、マングローブ、ラワン、アカシア等の広葉樹及びこれらの混合材が例示される。

[0071] 木材原料（木質原料）などの天然材料をパルプ化する方法は、特に限定されず、製紙業界で一般に用いられるパルプ化法が例示される。木材パルプはパルプ化法により分類でき、例えば、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイド法等の方法により蒸解した化学パルプ；リファイナー、グラインダー等の機械力によってパルプ化して得られる機械パルプ；薬品による前処理の後、機械力によるパルプ化を行って得られるセミケミカルパルプ；古紙パルプ；脱墨パルプ等が挙げられる。木材パルプは、未晒（漂白前）の状態であってもよいし、晒（漂白後）の状態であってもよい。

[0072] 非木材由来のパルプとしては、綿、ヘンプ、サイザル麻、マニラ麻、亜麻、藁、竹、バガス、ケナフ、サトウキビ、トウモロコシ、稲わら、楮（こう

ぞ)、みつまた等が例示される。

[0073] パルプ繊維は、未叩解及び叩解のいずれでもよく、複合体シートの物性に  
応じて選択すればよいが、叩解を行う方が好ましい。これにより、シート強  
度の向上並びに無機粒子の定着促進が期待できる。

[0074] また、これらセルロース原料はさらに処理を施すことで、微粉碎セルロー  
ス、酸化セルロースなどの化学変性セルロース、およびセルロースナノファイ  
バー：CNF（ミクロフィブリル化セルロース：MFC、TEMPO酸化  
CNF、リン酸エステル化CNF、カルボキシメチル化CNF、機械粉碎C  
NFなど）として使用することもできる。本発明で用いる微粉碎セルロース  
としては、一般に粉末セルロースと呼ばれるものと、上記機械粉碎CNFの  
いずれも含む。粉末セルロースとしては、例えば、精選パルプを未処理のま  
ま機械粉碎したもの、もしくは、酸加水分解した後に得られる未分解残渣を  
精製・乾燥し、粉碎・篩い分けするといった方法により製造される棒軸状  
である一定の粒径分布を有する結晶性セルロース粉末を用いてもよいし、KC  
フロック（日本製紙製）、セオラス（旭化成ケミカルズ製）、アビセル（F  
MC社製）などの市販品を用いてもよい。粉末セルロースにおけるセルロー  
スの重合度は好ましくは100～1500程度であり、X線回折法による粉  
末セルロースの結晶化度は好ましくは70～90%であり、レーザー回折式  
粒度分布測定装置による体積平均粒子径は好ましくは1μm以下100μm  
以下である。本発明で用いる酸化セルロースは、例えばN-オキシル化合物  
、及び、臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物からなる群から選択され  
る化合物の存在下で酸化剤を用いて水中で酸化することで得ることができる  
。セルロースナノファイバーとしては、上記セルロース原料を解繊する方法  
が用いられる。解繊方法としては、例えばセルロースや酸化セルロース等の  
化学変性セルロースの水懸濁液等を、リファイナー、高圧ホモジナイザー、  
グラインダー、一軸または多軸混練機、ビーズミル等による機械的な磨砕、  
ないし叩解することにより解繊する方法を使用することができる。上記方法  
を1種または複数種類組み合わせるセルロースナノファイバーを製造しても

よい。製造したセルロースナノファイバーの繊維径は電子顕微鏡観察などで確認することができ、例えば5 nm～1000 nm、好ましくは5 nm～500 nm、より好ましくは5 nm～300 nmの範囲にある。このセルロースナノファイバーを製造する際、セルロースを解繊及び／又は微細化する前及び／又は後に、任意の化合物をさらに添加してセルロースナノファイバーと反応させ、水酸基が修飾されたものにすることもできる。修飾する官能基としては、アセチル基、エステル基、エーテル基、ケトン基、ホルミル基、ベンゾイル基、アセタール、ヘミアセタール、オキシム、イソニトリル、アレン、チオール基、ウレア基、シアノ基、ニトロ基、アゾ基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、イミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロピオニル基、プロピオロイル基、ブチリル基、2-ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアロイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、フロイル基、シンナモイル基等のアシル基、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアノイル基等のイソシアネート基、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等のアルキル基、オキシラン基、オキセタン基、オキシル基、チイラン基、チエタン基等が挙げられる。これらの置換基の中の水素が水酸基、カルボキシ基等の官能基で置換されても構わない。また、アルキル基の一部が不飽和結合になっていても構わない。これらの官能基を導入するために使用する化合物としては特に限定されず、例えば、リン酸由来の基を有する化合物、カルボン酸由来の基を有する化合物、硫酸由来の基を有する化合物、スルホン酸由来の基を有する化合物、アルキル基を有する化合物、アミン由来の基を有する化合物等が挙げられる。リン酸基を有する化合物としては特に限定されないが、リン酸、リン

酸のリチウム塩であるリン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸リチウム、ポリリン酸リチウムが挙げられる。更にリン酸のナトリウム塩であるリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムが挙げられる。更にリン酸のカリウム塩であるリン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウムが挙げられる。更にリン酸のアンモニウム塩であるリン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウムなどが挙げられる。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムがより好ましいが、特に限定されない。カルボキシル基を有する化合物としては特に限定されないが、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸などトリカルボン酸化合物が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては特に限定されないが、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の誘導体としては特に限定されないが、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては特に限定されないが、マレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては特に限定されない。例えば、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等の、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が置換基（例えば、アルキル基、フェニル基等）で置換されたものが挙げられる。上記

カルボン酸由来の基を有する化合物のうち、工業的に適用しやすく、ガス化しやすいことから、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸が好ましいが、特に限定されない。また、化学的に結合させなくても、修飾する化合物がセルロースナノファイバーに物理的に吸着する形でセルロースナノファイバーを修飾してもよい。物理的に吸着する化合物としては界面活性剤等が挙げられ、アニオン性、カチオン性、ノニオン性いずれを用いてもよい。セルロースを解繊及び／又は粉碎する前に上記の修飾を行った場合、解繊及び／又は粉碎後にこれらの官能基を脱離させ、元の水酸基に戻すこともできる。以上のような修飾を施すことで、セルロースナノファイバーの解繊を促進したり、セルロースナノファイバーを使用する際に種々の物質と混合しやすくしたりすることができる。

[0075] 合成繊維と繊維との複合繊維も本発明の一態様において使用することができる。例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維などと繊維との複合繊維も使用することができる。

[0076] 以上に示した繊維は単独で用いても良いし、複数を混合しても良い。中でも、木材パルプを含むか、若しくは、木材パルプと非木材パルプ及び／又は合成繊維との組み合わせを含むことが好ましく、木材パルプのみであることがより好ましい。

[0077] 好ましい態様において、本発明の複合体を構成する繊維はセルロース繊維、またはパルプ繊維である。また、例えば、製紙工場の排水から回収された繊維状物質を本発明の炭酸化反応に供給してもよい。このような物質を反応槽に供給することにより、種々の複合粒子を合成することができ、また、形状的にも繊維状粒子などを合成することができる。

[0078] 本発明の一態様においては、繊維の他にも、炭酸化反応には直接的に関与しないが、生成物である無機粒子に取り込まれて複合粒子を生成するような物質を用いることができる。本発明の一態様においては、パルプ繊維を始めとする繊維を使用するが、それ以外にも無機粒子、有機粒子、ポリマーなど

を含む溶液中で無機粒子を合成することによって、さらにこれらの物質が取り込まれた複合粒子を製造することが可能である。

[0079] 複合化する繊維の繊維長は特に制限されないが、例えば、平均繊維長が  $0.1\ \mu\text{m} \sim 15\ \text{mm}$  程度とすることができ、 $1\ \mu\text{m} \sim 12\ \text{mm}$ 、 $100\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ 、 $500\ \mu\text{m} \sim 8\ \text{mm}$  などとしてもよい。

[0080] 無機粒子

本発明の一態様において、繊維と複合化する無機粒子は特に制限されないが、水に不溶性または難溶性の無機粒子であることが好ましい。無機粒子の合成を水系で行う場合があり、また、複合体を水系で使用することもあるため、無機粒子が水に不溶性または難溶性であると好ましい。

[0081] ここで言う無機粒子とは、金属もしくは金属化合物のことを言う。また金属化合物とは、金属の陽イオン（例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  など）と陰イオン（例えば、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  など）がイオン結合によって結合してできた、一般に無機塩と呼ばれるものを言う。これら無機粒子の合成法は公知の方法によることができ、気液法と液液法のいずれでも良い。気液法の一例としては炭酸ガス法があり、例えば水酸化マグネシウムと炭酸ガスを反応させることで、炭酸マグネシウムを合成することができる。液液法の例としては、酸（塩酸、硫酸など）と塩基（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を中和によって反応させたり、無機塩と酸もしくは塩基を反応させたり、無機塩同士を反応させたりする方法が挙げられる。例えば、水酸化バリウムと硫酸を反応させることで硫酸バリウムを得たり、硫酸アルミニウムと水酸化ナトリウムを反応させることで水酸化アルミニウムを得たり、炭酸カルシウムと硫酸アルミニウムを反応させることでカルシウムとアルミニウムが複合化した無機粒子を得ることができる。また、このようにして無機粒子を合成する際、反応液中に任意の金属もしくは金属化合物を共存させることもでき、この場合はそれらの金属もしくは金属化合物が無機粒子中に効率よく取り込まれ、複合化できる。例えば、炭酸カルシウ

ムにリン酸を添加してリン酸カルシウムを合成する際に、二酸化チタンを反応液中に共存させることで、リン酸カルシウムとチタンの複合粒子を得ることができる。

[0082] 複合体の合成

本発明の一態様において、複合体は、繊維の存在下で無機粒子を合成することによって得ることができる。繊維表面が、無機粒子の析出における好適な場となるため、無機粒子と繊維との複合体を合成しやすいためである。

[0083] 本発明に係る複合体の合成方法は、繊維を含む溶液において無機粒子を合成することを必須とするものである。例えば、繊維と無機粒子の前駆体を含む溶液を開放型の反応槽中で攪拌、混合して複合体を合成しても良いし、繊維と無機粒子の前駆体を含む水性懸濁液を反応容器内に噴射することによって合成してもよい。無機物の前駆体の水性懸濁液を反応容器内に噴射する際に、キャビテーション気泡を発生させ、その存在下で無機粒子を合成してもよい。

[0084] 無機粒子の前駆体の一方がアルカリ性の場合、あらかじめ繊維をアルカリ性前駆体の溶液に分散させておくことで繊維を膨潤させることができるため、効率よく無機粒子と繊維の複合体を得ることができる。混合後15分以上攪拌することで繊維の膨潤を促進してから反応を開始することもできるが、混合後すぐに反応を開始してもよい。また、硫酸アルミニウム（硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム等）のようにセルロースと相互作用しやすい物質を無機粒子の前駆体の一部として用いる場合には、硫酸アルミニウム側をあらかじめ繊維と混合しておくことで、無機粒子が繊維に定着する割合を向上させられることもある。

[0085] 本発明の一態様においては、反応容器内にキャビテーション気泡を生じさせるような条件で液体を噴射してもよいし、キャビテーション気泡を生じさせないような条件で噴射してもよい。また、反応容器はいずれの場合においても圧力容器であることが好ましい。なお、本発明における圧力容器とは0.005MPa以上の圧力をかけることのできる容器のことである。キャビ

テーション気泡を生じさせないような条件の場合、圧力容器内の圧力は、静圧で0.005MPa以上0.9MPa以下であることが好ましい。

[0086] 一つの好ましい態様として、本発明の複合体における無機粒子の平均一次粒子径を、例えば、1  $\mu\text{m}$ 以下とすることができるが、平均一次粒子径が500nm以下の無機粒子や平均一次粒子径が200nm以下の無機粒子、さらには平均一次粒子径が100nm以下の無機粒子、平均一次粒子径が50nm以下の無機粒子を用いることができる。また、無機粒子の平均一次粒子径は10nm以上とすることも可能である。なお、平均一次粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置、電子顕微鏡写真で測定することができる。

[0087] 本発明の一態様において、複合体を製造する際には、さらに公知の各種助剤を添加することができる。例えば、キレート剤を添加することができ、具体的には、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などのポリヒドロキシカルボン酸、シュウ酸などのジカルボン酸、グルコン酸などの糖酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸などのポリリン酸のアルカリ金属塩、グルタミン酸、アスパラギン酸などのアミノ酸およびこれらのアルカリ金属塩、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリルなどのケトン類、ショ糖などの糖類、ソルビトールなどのポリオールが挙げられる。また、表面処理剤としてパルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、脂環族カルボン酸、アビエチン酸等の樹脂酸、それらの塩やエステルおよびエーテル、アルコール系活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル類、アミド系やアミン系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム、長鎖アルキルアミノ酸、アミノオキサイド、アルキルアミン、第四級アンモニウム塩、アミノカルボン酸、ホスホン酸、多価カルボン酸、縮合リン酸などを添加することができる。また、必要に応じ分散剤を用いることもできる。この分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸

エステル、アクリル酸－マレイン酸共重合体アンモニウム塩、メタクリル酸－ナフトキシポリエチレングリコールアクリレート共重合体、メタクリル酸－ポリエチレングリコールモノメタクリレート共重合体アンモニウム塩、ポリエチレングリコールモノアクリレートなどがある。これらを単独または複数組み合わせ使用することができる。また、添加のタイミングは合成反応の前でも後でも良い。このような添加剤は、無機粒子に対して、好ましくは0.001～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%の量で添加することができる。

[0088] 本発明の一態様において、複合体を合成する場合、反応条件は特に制限されず、用途に応じて適宜設定することができる。例えば、合成反応の温度は0～90℃とすることができ、10～80℃とすることが好ましく、50～70℃がより好ましく、60℃程度とすると特に好ましい。反応温度は、反応液の温度を温度調節装置によって制御することができ、温度が低いと反応効率が低下しコストが高くなる一方、90℃を超えると粗大な無機粒子が多くなる傾向がある。

[0089] また、本発明の一態様において、反応はバッチ反応とすることもでき、連続反応とすることもできる。一般に、反応後の残存物を排出する便利さから、バッチ反応工程を行うことが好ましい。反応のスケールは特に制限されないが、100L以下のスケールで反応させてもよいし、100L超のスケールで反応させてもよい。反応容器の大きさは、例えば、10L～100L程度とすることもできるし、100L～1000L程度としてもよい。

[0090] さらに、反応は、例えば、反応液のpHをモニターすることにより制御することができ、反応液のpHプロファイルに応じて、炭酸カルシウムの炭酸化反応であれば、例えばpH9未満、好ましくはpH8未満、より好ましくはpH7のあたりに到達するまで反応を行うことができる。

[0091] 一方、反応液の電導度をモニターすることにより反応を制御することも出来る。炭酸カルシウムの炭酸化反応であれば、例えば電導度が1mS/cm以下に低下するまで炭酸化反応を行うことが好ましい。

- [0092] さらにまた、単純に反応時間によって反応を制御することができ、具体的には、反応物が反応槽に滞留する時間を調整して制御することができる。その他、本発明の一態様においては、反応槽の反応液を攪拌したり、反応を多段反応としたりすることによって反応を制御することもできる。
- [0093] 繊維と無機粒子の重量比は、 $5/95 \sim 95/5$ とすることができ、 $10/90 \sim 90/10$ 、 $20/80 \sim 80/20$ 、 $30/70 \sim 70/30$ 、 $40/60 \sim 60/40$ としてもよい。
- [0094] 本発明の一態様においては、反応生成物である複合体が懸濁液として得られるため、必要に応じて、貯蔵タンクに貯蔵したり、濃縮、脱水、粉碎、分級、熟成、分散などの処理を行うことができる。これらは公知の工程によることができ、用途やエネルギー効率などを考慮して適宜決定すればよい。例えば濃縮・脱水処理は、遠心脱水機、沈降濃縮機などを用いて行われる。この遠心脱水機の例としては、デカンター、スクリューデカンターなどが挙げられる。濾過機や脱水機を用いる場合についてもその種類に特に制限はなく、一般的なものを使用することができるが、例えば、フィルタープレス、ドラムフィルター、ベルトプレス、チューブプレス等の加圧型脱水機、オリバーフィルター等の真空ドラム脱水機などを好適に用いて炭酸カルシウムケーキとすることができ、粉碎の方法としては、ボールミル、サンドグラインダーミル、インパクトミル、高圧ホモジナイザー、低圧ホモジナイザー、ダイノミル、超音波ミル、カンダグラインダ、アトライタ、石臼型ミル、振動ミル、カッターミル、ジェットミル、離解機、叩解機、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。分級の方法としては、メッシュ等の篩、アウトワード型もしくはインワード型のスリットもしくは丸穴スクリーン、振動スクリーン、重量異物クリーナー、軽量異物クリーナー、リバースクリーナー、篩分け試験機等が挙げられる。分散の方法としては、高速ディスペルザー、低速ニーダーなどが挙げられる。
- [0095] 本発明の一態様によって得られた複合体は、完全に脱水せずに懸濁液の状態で填料や顔料に配合することもできるが、乾燥して粉体とすることもでき

る。この場合の乾燥機についても特に制限はないが、例えば、気流乾燥機、バンド乾燥機、噴霧乾燥機などを好適に使用することができる。

[0096] 本発明の一態様においては、懸濁液の調製などに水を使用するが、この水としては、通常の水道水、工業用水、地下水、井戸水などを用いることができる他、イオン交換水や蒸留水、超純水、工業廃水、製造工程中に得られる水を好適に用いることができる。

[0097] 本発明の一態様によって得られる複合体は、公知の方法によって改質することが可能である。例えば、ある態様においては、その表面を疎水化し、樹脂などとの混和性を高めたりすることが可能である。

[0098] 本発明に係る繊維の複合体は、繊維表面の15%以上が無機粒子で被覆されており、このような面積率で繊維表面が被覆されていると無機粒子に起因する特徴が大きく生じるようになる一方、繊維表面に起因する特徴が小さくなる。

[0099] 本発明の一態様において、繊維と無機粒子の複合体は、単に繊維と無機粒子が混在しているのではなく、水素結合等によってある程度繊維と無機粒子が結着しているので、離解処理によっても無機粒子が脱落することが少ない。複合体における繊維と無機粒子の結着の強さは、例えば、灰分歩留(%)、すなわち、 $(\text{シートの灰分} \div \text{離解前の複合体の灰分}) \times 100$ といった数値によって評価することができる。具体的には、複合体を水に分散させて固形分濃度0.2%に調整してJIS P 8220-1:2012に規定される標準離解機で5分間離解後、JIS P 8222:1998に従って150メッシュのワイヤーを用いてシート化した際の灰分歩留を評価に用いることができ、好ましい態様において灰分歩留は20質量%以上であり、より好ましい態様において灰分歩留は50質量%以上である。

[0100] 複合体の形態

本発明は、繊維と無機粒子の複合体を含み、水性懸濁液、パルプ、シート、粉体、顆粒、微小球形粒、ペレット、モールド、または、発泡体の形態にして用いる。

- [0101] その際、一つの好ましい態様として、繊維と無機粒子の複合体を含む製品は、繊維の存在下で、溶液中で無機粒子を合成し、繊維と無機粒子の複合体を合成する工程と、繊維と無機粒子の複合体の水分を調整する工程と、を含む方法により製造することができる。
- [0102] 水分を調整する工程において、水分を調整する装置として、遠心脱水機、沈降濃縮機、固液分離装置などを用いて行われる。固液分離装置の例としては、デカンター、DNTウォッシャー、スクリュードカンター、FUNDABACフィルタ等の濃縮・脱水機、フィルタープレス、コンパクトウォッシャー、ドラムフィルター、ベルトプレス、チューブプレス等の加圧型脱水機、オリバーフィルター等の真空ドラム脱水機などを用いることができる。
- [0103] 繊維と無機粒子の複合体の含水率を調整する工程において、水分率を90質量%以上99質量%以下に調整することにより、繊維と無機粒子の複合体を含む水性懸濁液を得ることができる。その際、含水率を92質量%以上97質量%以下とすることや、含水率を94質量%以上95質量%以下に調整することもできる。
- [0104] また、含水率を10質量%以上90質量%に調整することにより、繊維と無機粒子の複合体を含むパルプを製造することができる。その際、含水率を20質量%以上80質量%以下とすること、または含水率を30質量%以上60質量%以下に調整することもできる。
- [0105] さらに、含水率10質量%未満に調整することにより、繊維と無機粒子の複合体を含むパルプを製造することができる。その際、含水率を1質量%以上8質量%以下とすることや、含水率を3質量%以上6質量%以下に調整することもできる。
- [0106] また、一つの好ましい態様として、繊維と無機粒子の複合体を含む製品は、繊維の存在下で、溶液中で無機粒子を合成し、繊維と無機粒子の複合体を合成する工程と、繊維と無機粒子の複合体の粒子径を調整する工程と、を含む方法により製造することができる。
- [0107] 繊維と無機粒子の複合体の粒子径を調整する工程において、粒子径は電子

顕微鏡による観察やレーザー回折式粒度分布測定により確認することができる。さらに、無機粒子を合成する際の条件を調整することによって、種々の大きさ、形状を有する無機粒子を繊維と複合体化することができる。

[0108] 繊維と無機粒子の複合体の粒子径を調整する方法としては、例えば、ボールミル、サンドグラインダーミル、インパクトミル、高圧ホモジナイザー、低圧ホモジナイザー、ダイノミル、超音波ミル、カンダグラインダ、アトライタ、石臼型ミル、振動ミル、カッターミル、ジェットミル、離解機、叩解機、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー、ローラーコンパクター等が挙げられる。

[0109] 繊維と無機粒子の複合体の粒子径を調整する工程において、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $100\text{ }\mu\text{m}$  未満に調整することによって、繊維と無機粒子の複合体を含有する粉体を製造することができる。好ましくは、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上  $90\text{ }\mu\text{m}$  未満とすることや、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上  $80\text{ }\mu\text{m}$  未満とすることもできる。

[0110] 繊維と無機粒子の複合体の粒子径を調整する工程において、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $100\text{ }\mu\text{m}$  以上  $1000\text{ }\mu\text{m}$  未満に調整することにより、繊維と無機粒子の複合体を含有する微小球形粒を製造することができる。好ましくは、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $200\text{ }\mu\text{m}$  以上  $800\text{ }\mu\text{m}$  未満とすることや、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $300\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $600\text{ }\mu\text{m}$  未満とすることもできる。

[0111] 繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を調整する工程において、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $1\text{ mm}$  以上、 $10\text{ mm}$  未満に調整することにより、繊維と無機粒子の複合体を含有する顆粒を製造することができる。好ましくは、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $2\text{ mm}$  以上、 $8\text{ mm}$  未満とすることや、繊維と無機粒子の複合体の平均粒子径を  $3\text{ mm}$  以上、 $6\text{ mm}$  未満とすることもできる。

[0112] さらに、一つの好ましい態様として、繊維と無機粒子の複合体を含むペレ

ットは、繊維の存在下で、溶液中で無機粒子を合成し、繊維と無機粒子の複合体を合成した後、繊維と無機粒子の複合体をペレット化することにより製造することができる。ペレット化装置としては、ペレタイザーなどが挙げられる。

[0113] また、繊維と無機粒子の複合体の含水率を上述の固液分離装置にて固液分離し、45質量%以上85質量%以下、好ましくは、50質量%以上70質量%以下に調整した後、ペレット化することもできる。

[0114] 一つの好ましい態様として、繊維の存在下で、溶液中で無機粒子を合成し、繊維と無機粒子の複合体を合成する工程、鋳型に繊維と無機粒子の複合体を流し込んで脱水する工程、により、繊維と無機粒子の複合体を含有するモールドを製造することができる。

[0115] 一つの好ましい態様として、繊維の存在下で、溶液中で無機粒子を合成し、繊維と無機粒子の複合体を合成する工程、繊維と無機粒子の複合体の含水率を固液分離装置にて固液分離し、攪拌機で攪拌することにより、繊維と無機粒子の複合体を含有する発泡体を製造方法することができる。

[0116] 攪拌に用いる装置としては、ホモジナイザー、ディスパーザーなどが挙げられる。また、攪拌する際の速度としては、6000rpm以上、10000rpm未満とすることや、7000rpm以上、9000rpm未満とすることができる。

[0117] 繊維と無機粒子の複合体を乾燥する場合の乾燥機についても特に制限はないが、例えば、气流乾燥機、バンド乾燥機、噴霧乾燥機などを好適に使用することができる。

[0118] 複合体の用途

本発明の一態様によって得られた複合体は、種々の用途に用いることができ、例えば、紙、繊維、セルロース系複合材料、フィルター材料、塗料、プラスチックやその他の樹脂、ゴム、エラストマー、セラミック、ガラス、タイヤ、建築材料（アスファルト、アスベスト、セメント、ボード、コンクリート、れんが、タイル、合板、繊維板など）、各種担体（触媒担体、医薬担

体、農薬担体、微生物担体など）、吸着剤（不純物除去、消臭、除湿など）、しわ防止剤、粘土、研磨材、改質剤、補修材、断熱材、防湿材、撥水材、耐水材、遮光材、シーラント、シールド材、防虫剤、接着剤、インキ、化粧品、医用材料、ペースト材料、変色防止剤、食品添加剤、錠剤賦形剤、分散剤、保形剤、保水剤、濾過助材、精油材、油処理剤、油改質剤、電波吸収材、絶縁材、遮音材、防振材、半導体封止材、放射線遮断材、化粧品、肥料、飼料、香料、塗料・接着剤用添加剤、難燃材料、衛生用品（使い捨ておむつ、生理用ナプキン、失禁者用パッド、母乳パッドなど）等のあらゆる用途に広く使用することができる。また、前記用途における各種充填剤、コーティング剤などに用いることができる。本発明の複合体は、製紙用途に適用してもよく、例えば、印刷用紙、新聞紙、インクジェット用紙、PPC用紙、クラフト紙、上質紙、コート紙、微塗工紙、包装紙、薄葉紙、色上質紙、キャストコート紙、ノンカーボン紙、ラベル用紙、感熱紙、各種ファンシーペーパー、水溶紙、剥離紙、工程紙、壁紙用原紙、不燃紙、難燃紙、積層板原紙、プリントエレクトロニクス用紙、バッテリー用セパレータ、クッション紙、トレーシングペーパー、含浸紙、ODP用紙、建材用紙、化粧材用紙、封筒用紙、テープ用紙、熱交換用紙、化繊紙、滅菌紙、耐水紙、耐油紙、耐熱紙、光触媒紙、化粧紙（脂取り紙など）、各種衛生紙（トイレトペーパー、ティッシュペーパー、ワイパー、おむつ、生理用品等）、たばこ用紙、板紙（ライナー、中芯原紙、白板紙など）、紙皿原紙、カップ原紙、ベーキング用紙、研磨紙、合成紙などが挙げられる。すなわち、本発明によれば、一次粒子径が小さくかつ粒度分布の狭い無機粒子と繊維との複合体を得ることができるため、 $1\mu\text{m}$ 超の粒子径を有していた従来の無機填料とは異なった特性を発揮させることができる。更には、単に無機粒子を繊維に単に配合した場合と異なり、無機粒子を繊維と複合体化しておく、無機粒子がシートに歩留まりだけでなく、凝集せずに均一に分散したシートを得ることができる。本発明における無機粒子は、好ましい態様において、繊維の外表面・ルーメンの内側に定着するだけでなく、マイクロフィブリルの内側にも生成

することが電子顕微鏡観察の結果から明らかとなっている。

[0119] また、本発明の一態様によって得られる複合体を使用する際には、一般に無機填料及び有機填料と呼ばれる粒子や、各種繊維を併用することができる。例えば、無機填料として、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム）、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、クレー（カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン）、タルク、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、二酸化チタン、ケイ酸ナトリウムと珪酸から製造されるシリカ（ホワイトカーボン、シリカ／炭酸カルシウム複合体、シリカ／二酸化チタン複合体）、白土、ベントナイト、珪藻土、硫酸カルシウム、ゼオライト、脱墨工程から得られる灰分を再生して利用する無機填料および再生する過程でシリカや炭酸カルシウムと複合体を形成した無機填料などが挙げられる。炭酸カルシウム－シリカ複合物としては、炭酸カルシウムおよび／または軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物以外に、ホワイトカーボンのような非晶質シリカを併用しても良い。有機填料としては、尿素－ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子、アクリルアミド複合体、木材由来の物質（微細繊維、ミクロフィブリル繊維、粉体ケナフ）、変性不溶化デンプン、未糊化デンプンなどが挙げられる。繊維としては、セルロースなどの天然繊維はもちろん、石油などの原料から人工的に合成される合成繊維、さらには、レーヨンやリヨセルなどの再生繊維（半合成繊維）、さらには無機繊維などを制限なく使用することができる。天然繊維としては上記の他にウールや絹糸やコラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維やアルギン酸繊維等の複合糖鎖系繊維等が挙げられる。セルロース系の原料としては、パルプ繊維（木材パルプや非木材パルプ）、バクテリアセルロース、ホヤなどの動物由来セルロース、藻類が例示され、木材パルプは、木材原料をパルプ化して製造すればよい。木材原料としては、アカマツ、クロマツ、トドマツ、エゾマツ、ベニマツ、カラムツ、モミ、ツガ、スギ、ヒノキ、カラムツ、シラベ、トウヒ、ヒバ、ダグラスファー、ヘムロック、ホワイトファー、ス

プルス、バルサムファー、シーダ、パイン、メルクシマツ、ラジアータパイン等の針葉樹、及びこれらの混合材、ブナ、カバ、ハンノキ、ナラ、タブ、シイ、シラカバ、ハコヤナギ、ポプラ、タモ、ドロヤナギ、ユーカリ、マングローブ、ラワン、アカシア等の広葉樹及びこれらの混合材が例示される。木材原料をパルプ化する方法は、特に限定されず、製紙業界で一般に用いられるパルプ化法が例示される。木材パルプはパルプ化法により分類でき、例えば、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイド法等の方法により蒸解した化学パルプ；リファイナー、グラインダー等の機械力によってパルプ化して得られる機械パルプ；薬品による前処理の後、機械力によるパルプ化を行って得られるセミケミカルパルプ；古紙パルプ；脱墨パルプ等が挙げられる。木材パルプは、未晒（漂白前）の状態であってもよいし、晒（漂白後）の状態であってもよい。非木材由来のパルプとしては、綿、ヘンプ、サイザル麻、マニラ麻、亜麻、藁、竹、バガス、ケナフ、サトウキビ、トウモロコシ、稲わら、楮（こうぞ）、みつまた等が例示される。木材パルプ及び非木材パルプは、未叩解及び叩解のいずれでもよい。また、これらセルロース原料はさらに処理を施すことで粉末セルロースなどの微粉碎セルロース、酸化セルロースなどの化学変性セルロース、およびセルロースナノファイバー：CNF（ミクロフィブリル化セルロース：MFC、TEMPO酸化CNF、リン酸エステル化CNF、カルボキシメチル化CNF、機械粉碎CNF）として使用することもできる。合成繊維としてはポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維、半合繊維としてはレーヨン、アセテートなどが挙げられ、無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維などが挙げられる。以上について、これらは単独でも2種類以上の組み合わせで用いても構わない。

[0120] また、複合体の成形物に後からポリマーなどの各種有機物や顔料などの各種無機物を付与しても良い。

[0121] [付記事項]

以上のように、本発明の一態様は以下の発明を含む。

- [0122] (1) 繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程、無機粒子と繊維との複合体を加工する工程、を含む、無機粒子と繊維との複合体の製造方法。
- [0123] (2) 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程がシート化する工程である、(1)に記載の製造方法。
- [0124] (3) 無機粒子と繊維との複合体をシート化する工程を前記加工する工程の前にさらに含む、(1)に記載の方法。
- [0125] (4) 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程が塗工工程である、(1)～(3)のいずれか一つに記載の製造方法。
- [0126] (5) 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程がラミネート工程である、(1)～(3)のいずれか一つに記載の製造方法。
- [0127] (6) 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程が印刷工程である、(1)～(3)のいずれか一つに記載の製造方法。
- [0128] (7) 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程が前記複合体と同じ材料、または、当該複合体とは別の材料との貼り合わせ工程である、(1)～(3)のいずれか一つに記載の製造方法。
- [0129] (8) 前記貼り合わせ工程が、不織布と、無機粒子と繊維の複合体との貼り合わせ工程である、(7)に記載の製造方法。
- [0130] (9) 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、顔料と接着剤を含む塗工層、または、接着剤を含有する塗工層と、を含む積層体。
- [0131] (10) 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、ラミネート層と、を含む積層体。
- [0132] (11) 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、印刷層と、を含む積層体。
- [0133] (12) 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、セルロース系繊維と合成繊維とを含む不織布を含有する層と、を含む積層体。

## 実施例

- [0134] 以下、具体的な実験例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は

下記の実験例に限定されるものではない。また、本明細書において特に記載しない限り、濃度や部などは重量基準であり、数値範囲はその端点を含むものとして記載される。

[0135] 実施例 1：炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体と、表面処理液を含有する塗工層とを含有する積層体

水酸化マグネシウム 140 g（和光純薬）と広葉樹晒クラフトパルプ 140 g（LBKP、CSF：370 ml、平均繊維長：0.75 mm）を含む水性懸濁液を準備した。この水性懸濁液 14 L を、図 1 に示す 45 L 容のキャビテーション装置に入れ、反応溶液を循環させながら、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ガス法によって炭酸マグネシウム微粒子と繊維との複合体を合成した。反応温度は約 36℃、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は 4 L/min とした。反応液の pH が約 7.8 になった段階で CO<sub>2</sub> の導入を停止し（反応前の pH は約 9.5）、その後 30 分間、キャビテーションの発生と装置内でのスラリーの循環を続け、炭酸マグネシウム微粒子と繊維との複合体（スラリー中における複合体の濃度：4 重量%）を得た。また、得られた複合体の繊維：無機粒子の重量比は、45：55 であった。ここで、重量比は、複合体を 525℃ で約 2 時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から求めた灰分に基づいて算出した（JIS P 8251：2003）。

[0136] 複合体の合成においては、図 1 に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5 mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させたが、噴流速度は約 70 m/s であり、入口圧力（上流圧）は 7 MPa、出口圧力（下流圧）は 0.3 MPa だった。

[0137] 得られた複合体（スラリー中における複合体の濃度：1 重量%）に、カチオン性の歩留剤（ND300、ハイモ）とアニオン性の歩留剤（FA230、ハイモ）を対固形分で 100 ppm ずつ添加して紙料スラリーを調製した

。次いで、長網抄紙機を用いて、抄速 $10\text{ m/min}$ の条件でこの紙料スラリーからシートを製造した。また、対照として、パルプスラリー（LBKP/NBKP=8/2、CSF=380 mL、平均繊維長：1.5 mm）にカチオン性歩留剤（ND300、ハイモ）とアニオン性歩留剤（FA230、ハイモ）を対固形分で100 ppmずつ添加して、長網抄紙機を用いて複合体シートを製造した（含水率8.0質量%）。得られた複合体の繊維：無機粒子の重量比は56：44であった。

[0138] 未変性のコーン澱粉（日本食品化工製、日食コーンスターチY）に水を加え攪拌し、固形分濃度25重量%の澱粉スラリーを調製した。この澱粉スラリーに過硫酸アンモニウム（APS）を対澱粉固形分で0.05重量%添加後、ジェットクッカーにて $150^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、ホールディングコイルにて3分滞留させて蒸煮し、澱粉糊液を得た。次いで、得られた澱粉糊液に5% NaOHを添加してpHを7.0に調整し、澱粉濃度が12重量%となるように $50^{\circ}\text{C}$ の温水を添加して、表面処理液を得た。

[0139] 上記で調製した表面処理液を、ロッドメタリングサイズプレスにて、複合体シートに片面あたり約 $1\text{ g/m}^2$ となるように $800\text{ m/分}$ で両面塗工した。

[0140] 実施例2：炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体と、表面処理液を含有する塗工層とを含有する積層体（CVなし）

反応容器に3 Lのステンレス製容器を用い、パルプの仕込み量を20 g、炭酸ガスの吹き込み量を $0.57\text{ L/min}$ とし、炭酸化反応を $35^{\circ}\text{C}$ のウォーターバス中でスリーワンモーターで攪拌（800 rpm）しながら行った以外は、実施例1と同様にして積層体を作製した。なお、得られた複合体の繊維：無機粒子の重量比は、45：55であった。

[0141] 実施例3：炭酸マグネシウム微粒子と繊維との複合体と、顔料塗工液を含有する塗工層とを含有する積層体

表面処理液の代わりに、以下の方法により調製した顔料塗工液を用いた以外は、実施例1と同様にして積層体を作製した。

[0142] 未変性のコーン澱粉（日本食品化工製、日食コーンスターチ Y）に水を加え攪拌し、固形分濃度 25 重量%の澱粉スラリーを調製した。この澱粉スラリーに過硫酸アンモニウム（APS）を対澱粉固形分で 0.05 重量%添加後、ジェットクッカーにて 150℃まで加熱し、ホールディングコイルにて 3 分滞留させて蒸煮し、澱粉糊液を得た。次いで、得られた澱粉糊液に 5% NaOH を添加して pH を 7.0 に調整し、澱粉濃度が 12 重量%となるように 50℃の温水を添加して、顔料塗工液を得た。

[0143] 実施例 4：硫酸バリウム粒子と繊維との複合体と、顔料塗工液を含有する塗工層とを含有する積層体

炭酸マグネシウム微粒子と繊維との複合体の代わりに、以下のように合成した硫酸バリウム粒子と繊維との複合体を用いた以外は、実施例 3 と同様にして積層体を作製した。

[0144] 1 重量%のパルプスラリー（LBKP/NBKP=8/2、500 g）と水酸化バリウム八水和物（和光純薬、5.82 g）をスリーワンモーター（1000 rpm）で混合後、硫酸（和光純薬、2.1 g）を滴下した。滴下終了後、そのまま 30 分間攪拌を継続し、硫酸バリウム粒子と繊維との複合体（スラリー中における複合体の濃度：4 重量%）を得た。なお、得られた複合体の繊維：無機粒子の重量比は 56：44 であった。

[0145] 実施例 5：硫酸バリウム粒子とアラミド繊維との複合体と、顔料塗工液を含有する塗工層とを含有する積層体

繊維分として 0.8 重量%のアラミド繊維（トワロン RD-1094、帝人、625 g）のスラリーを用いた他は、実施例 4 と同様にして積層体を作製した。なお、得られた複合体の繊維：無機粒子の重量比は 55：45 であった。

[0146] 得られた積層体（実施例 1～5）は、塗工層を設けていない複合体シート（比較例 1）と比較して、強度が高く、印刷適性に優れていた。

[0147] 実施例 6：炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体と、ラミネート層を含有する積層体

塗工層の代わりに、以下の方法でラミネート層を設けた用いた以外は、実施例 1 と同様にした。

[0148] T ダイを備えた押出成形機を用いて、実施例 1 で得られた複合体シートと、低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン（株）製 LC602A、密度 0.919 g/cm<sup>3</sup>、融点 107℃）とが貼合されるように、溶融温度 300℃にて厚さが 30 μm となるように押出ラミネーションを行い、直ちにクーリングロールとニップロール（硬度 70 度）により線圧 15 kgf/cm で押圧・圧着した。

[0149] 得られた積層体は、ラミネート層を設けていない複合体シート（比較例 1）と比較して、耐水性に優れていた。

[0150] 実施例 7：炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体と、印刷層を含有する積層体

塗工層の代わりに、以下の方法で印刷層を設けた用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0151] オフセット輪転機（東芝オフセット輪転機：OA-4B2T-600）を用いて東洋インキ製造株式会社製のオフセット用エコインキである高粘度 AF インキを使用して印刷した。

[0152] 得られた積層体は、印刷層を設けていない複合体シート（比較例 1）と比較して、美麗性に優れていた。

[0153] 実施例 8：炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体と、不織布を含有する層とを含む積層体

塗工層の代わりに、以下の方法で製造する不織布を含有する層を複合体シートに貼り付けた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を作製した。

[0154] セルロース繊維としてパルプ（ろ水度 600 ml の NBKP；日本製紙株式会社製）、合成繊維としてポリエステル繊維（製品名：テピルス T T 0 4 N。カット長 5 mm、帝人株式会社製）、湿潤紙力剤（製品名：WS4020、星光 PMC 株式会社製）を表 1 の配合割合で混合し、さらに水を加えて固形分濃度 0.5 質量%の水分散体を調製した。なお、表 1 において、各繊

維及び湿潤紙力剤の配合割合は、全繊維の合計量に対する値である。

[0155] これを丸型手抄き機にて抄紙し、プレス装置にて脱水し、さらにシリンダードライヤーにより85℃で乾燥させることにより、直径約16cmの丸型不織布を作製した。

[0156] 実施例9：ハイドロタルサイトと繊維との複合体と、不織布を含有する層とを含む積層体

炭酸マグネシウムと繊維との複合体の代わりに、以下の方法で合成したハイドロタルサイトと繊維との複合体を用いた以外は、実施例7と同様にして積層体を作製した。

[0157] (1) アルカリ溶液と酸溶液の調製

ハイドロタルサイト(HT)を合成するための溶液を準備した。アルカリ溶液(A溶液)として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (和光純薬)および $\text{NaOH}$ (和光純薬)の混合水溶液を調製した。また、酸溶液(B溶液)として、 $\text{MgCl}_2$ (和光純薬)および $\text{AlCl}_3$ (和光純薬)の混合水溶液、 $\text{ZnCl}_2$ (和光純薬)および $\text{AlCl}_3$ (和光純薬)の混合水溶液を調製した。

・アルカリ溶液(A溶液、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 濃度:0.05M、 $\text{NaOH}$ 濃度:0.8M)

・酸溶液(B溶液、Mg系、 $\text{MgCl}_2$ 濃度:0.3M、 $\text{AlCl}_3$ 濃度:0.1M)

・酸溶液(B溶液、Zn系、 $\text{ZnCl}_2$ 濃度:0.3M、 $\text{AlCl}_3$ 濃度:0.1M)

(2) 複合体の合成

アルカリ溶液を10L容の反応容器に入れ、攪拌しながら酸溶液(Mg系)を滴下してハイドロタルサイト微粒子( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )を合成した。反応温度は60℃、滴下速度は15ml/minであり、反応液のpHが約7になった段階で滴下を停止した。滴下終了後、30分間、反応液を攪拌し、約10倍量の水を用いて水洗して塩を除去した。

[0158] 複合体化する繊維として、セルロース繊維を使用した。具体的には、広葉

樹晒クラフトパルプ（LBKP、日本製紙製）と針葉樹晒クラフトパルプ（NBKP、日本製紙製）を8：2の重量比で含み、シングルディスクリファイナー（SDR）を用いてカナダ標準濾水度を390mlに調整したパルプ繊維を用いた。

[0159] アルカリ溶液にパルプ繊維を添加し、パルプ繊維を含む水性懸濁液を準備した（パルプ繊維濃度：1.56重量%、pH：約12.4）。この水性懸濁液（パルプ固形分30g）を10L容の反応容器に入れ、水性懸濁液を撹拌しながら、酸溶液（Mg系）を滴下してハイドロタルサイト微粒子と繊維との複合体を合成した。図2に示すような装置を用いて、反応温度は60℃、滴下速度は15ml/minであり、反応液のpHが約7になった段階で滴下を停止した。滴下終了後、30分間、反応液を撹拌し、10倍量の水を用いて水洗して塩を除去した。なお、得られた複合体の繊維：無機粒子の重量比は56：44であった。

[0160] 実施例10：炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体を含む積層体

塗工層の代わりに、以下の方法で炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体同士を貼り合わせたものを用いた以外は、実施例1と同様にして積層体を作製した。

[0161] 耐水性基紙（日本製紙製、坪量500g/m<sup>2</sup>、厚さ0.76mm、灰分11%）の表裏に、酢酸ビニル系バインダーを用いて複合体シートを1枚ずつ貼り合せた後、プレス機にて1回プレス（4.8MPa）して積層体を作製した。

[0162] 複合体と不織布または複合体同士を貼り合わせた積層体（実施例8～10）は、貼り合わせ工程のない複合体シート（比較例1）と比較して、耐久性に優れていた。

[0163] 比較例1：炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体

表面処理液を含有する塗工層を設けなかった以外は、実施例1と同様にして炭酸マグネシウム粒子と繊維との複合体シートを作成した。

[0164] 表1に使用した無機粒子、繊維の種類及び加工工程をまとめた。

[0165] [表1]

|       | 無機粒子      | 繊維     | 加工工程             |
|-------|-----------|--------|------------------|
| 実施例1  | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | 塗工工程<br>(クリア塗工液) |
| 実施例2  | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | 塗工工程<br>(クリア塗工液) |
| 実施例3  | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | 塗工工程<br>(顔料塗工液)  |
| 実施例4  | 硫酸バリウム    | L/NBKP | 塗工工程<br>(顔料塗工液)  |
| 実施例5  | 硫酸バリウム    | アラミド繊維 | 塗工工程<br>(顔料塗工液)  |
| 実施例6  | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | ラミネート工程          |
| 実施例7  | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | 印刷工程             |
| 実施例8  | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | 貼り合わせ工程          |
| 実施例9  | ハイドロタルサイト | L/NBKP | 貼り合わせ工程          |
| 実施例10 | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | 貼り合わせ工程          |
| 比較例1  | 炭酸マグネシウム  | LBKP   | -                |

(評価)

各実施例・比較例で得た複合体シートの効果を以下の方法で検証した。

[0166] 複合体シートの評価

それぞれ下記の評価手順に基づいて評価した。

- ・坪量：JIS P 8124：1998
- ・灰分：JIS P 8251：2003
- ・表面強度及び印刷適性：

R I 印刷試験機（４色機、石川島産業機械株式会社製）を用い、SMXインキ（タック  
グレード20、東洋インキ製造株式会社製）を使用して、インキ盛量7cc  
で印刷した際

の、ドライピックを調べた。具体的には、印刷後の紙むけ状態を肉眼で観察し、３段階（

優：３＞２＞１：劣）で評価し、紙むけが少ないほど高評価とした。

・耐水性：ＲＩ印刷試験機（４色機、石川島産業機械株式会社製）を用い、ＳＭＸインキ（タックグレード２０、東洋インキ製造株式会社製）を使用して、インキ盛量７ｃｃで印刷した。印刷サンプルを温水（水道水、４０℃）にどぶ漬けし、２４時間後に水中から取り出して風乾した。風乾後のサンプルの印字部を肉眼で観察し、３段階（優：３＞２＞１：劣）で評価した。

・美麗性：ＲＩ印刷試験機（４色機、石川島産業機械株式会社製）を用い、ＳＭＸインキ（タックグレード２０、東洋インキ製造株式会社製）を使用して、インキ盛量７ｃｃで印刷した。印刷サンプルの印字部を肉眼で観察し、３段階（優：３＞２＞１：劣）で評価した。

・耐久性：サンプルに対し、高さ１ｍから１００ｇの球を落下させたときに、サンプル表面に破れが生じた場合は（１不合格）、破れが生じない場合は（３合格）とした。

[0167] 結果を表２に示す。

[0168]

[表2]

|                           | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 | 比較例<br>1 |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| 坪量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 100.0    | 100.0    | 100.0    | 100.0    | 100.0    | 100.0    | 100.0    | 100.0    | 100.0    | 100.0     | 100.0    |
| 灰分(%)                     | 55       | 55       | 55       | 44       | 45       | 55       | 55       | 55       | 55       | 55        | 55       |
| 印刷適性<br>(表面強度)            | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | -        | -        | -        | -        | -         | 2        |
| 耐水性                       | -        | -        | -        | -        | -        | 3        | -        | -        | -        | -         | 1        |
| 美麗性                       | -        | -        | -        | -        | -        | -        | 3        | -        | -        | -         | 2        |
| 耐久性                       | -        | -        | -        | -        | -        | -        | -        | 3        | 3        | 3         | 1        |

表2に示すように各実施例の複合体シートは、比較例の複合体シートと比較して目的の効果の向上を確認できた。

## 請求の範囲

- [請求項1] 繊維を含む溶液において無機粒子を合成し、無機粒子と繊維との複合体を製造する工程、  
無機粒子と繊維との複合体を加工する工程、  
を含む、無機粒子と繊維との複合体の製造方法。
- [請求項2] 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程がシート化する工程である、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 無機粒子と繊維との複合体をシート化する工程を前記加工する工程の前にさらに含む、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程が塗工工程である、  
請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程がラミネート工程である、  
請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程が印刷工程である、  
請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記無機粒子と繊維との複合体を加工する工程が当該複合体と同じ材料、または、当該複合体とは別の材料との貼り合わせ工程である、  
請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記別の材料が不織布である、請求項7に記載の製造方法。
- [請求項9] 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、  
顔料と接着剤を含有する塗工層、または、接着剤を含有する塗工層と、  
を含む積層体。
- [請求項10] 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、  
ラミネート層と、

を含む積層体。

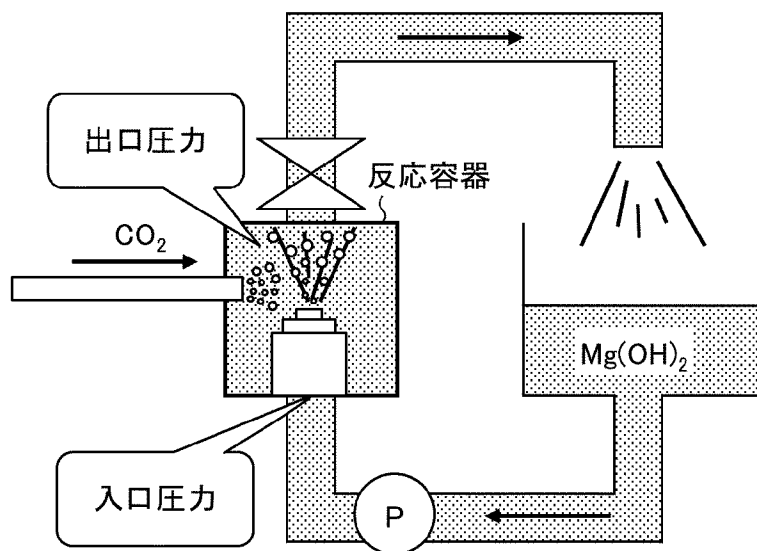
[請求項11] 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、  
印刷層と、

を含む積層体。

[請求項12] 無機粒子と繊維との複合体を含有する層と、  
セルロース系繊維と合成繊維とを含む不織布を含有する層と、  
を含む積層体。

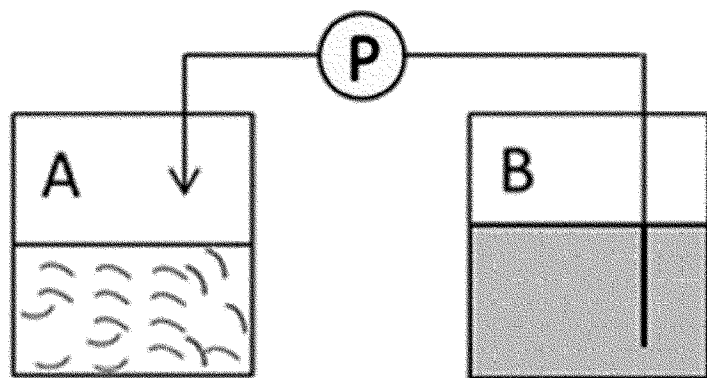
[図1]

図 1



[図2]

図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042681

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. D06M 11/76(2006.01)i, B32B5/16(2006.01)i, D21H17/69(2006.01)i, D21H19/36(2006.01)i, D21H27/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. D06M 11/76, B32B5/16, D21H17/69, D21H19/36, D21H27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                         | Relevant to claim No.            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| X<br>Y    | JP 2015-199655 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.)<br>12 November 2015, claims 1, paragraphs [0018], [0067]<br>& US 2017/0107668 A1, claims 1, paragraphs [0074], [0126] | 1-4, 6, 9, 11<br>5, 7, 8, 10, 12 |
| X<br>Y    | JP 2015-199660 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.)<br>12 November 2015, claims 1, paragraphs [0018], [0069]<br>& US 2017/0107668 A1, claims 1, paragraphs [0074], [0126] | 1-4, 6, 9, 11<br>5, 7, 8, 10, 12 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042681

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                          | Relevant to claim No.              |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| X<br>Y<br>A | JP 2006-503997 A (AMOREAL OSAKE UKYUCHA URKINEN) 02 February 2006, claim 1, paragraphs [0004], [0021]-[0023], [0031], [0033] & US 2006/0032596 A1, paragraphs [0021]-[0023], [0040], [0042] | 1-4, 6, 9, 11<br>5, 7, 10<br>8, 12 |
| X<br>A      | WO 2012/002390 A1 (KAO CORP.) 05 January 2012, claims 1, 3, 7, paragraphs [0048], [0122], [0123] & US 2013/0142852 A1, claims 18, paragraphs [0156], [0157]                                 | 10<br>1-9, 11, 12                  |
| X<br>A      | JP 2011-506789 A (OMYA DEVELOPMENT INC.) 03 March 2011, claims 1, 44, 46, paragraphs [0022], [0118] & US 2010/0331457 A1, claims 1, 46, paragraphs [0021], [0117]                           | 9-11<br>1-8, 12                    |
| Y           | JP 2003-251725 A (JAPAN VILENE COMPANY, LTD.) 09 September 2003, claims 1, 7, paragraphs [0018], [0019], [0020] (Family: none)                                                              | 5, 7, 8, 10, 12                    |
| Y           | JP 2000-220097 A (NISSHO IWAI CO., LTD.) 08 August 2000, claim 1, paragraphs [0006], [0022], [0023], [0037] (Family: none)                                                                  | 5, 7, 8, 10, 12                    |
| Y           | JP 2013-170329 A (DAIO PAPER CORP.) 02 September 2013, claim 5, paragraph [0002] (Family: none)                                                                                             | 5, 7, 10                           |
| P, X        | WO 2017/057154 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 06 April 2017, claims 1-13 & TW 201726779 A                                                                                           | 1-7, 9-11                          |
| P, X        | WO 2017/043580 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 16 March 2017, claims 1-22 (Family: none)                                                                                             | 1-7, 9-11                          |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D06M11/76(2006.01)i, B32B5/16(2006.01)i, D21H17/69(2006.01)i, D21H19/36(2006.01)i, D21H27/30(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D06M11/76, B32B5/16, D21H17/69, D21H19/36, D21H27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                     | 関連する<br>請求項の番号                      |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| X<br>Y          | JP 2015-199655 A (日本製紙株式会社) 2015.11.12, 請求項1、[0018]、[0067] & US 2017/0107668 A1, 請求項1, [0074], [0126] | 1-4, 6, 9, 11<br>5, 7, 8, 10,<br>12 |
| X<br>Y          | JP 2015-199660 A (日本製紙株式会社) 2015.11.12, 請求項1、[0018]、[0069] & US 2017/0107668 A1, 請求項1, [0074], [0126] | 1-4, 6, 9, 11<br>5, 7, 8, 10,<br>12 |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.02.2018

国際調査報告の発送日

20.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

4 S

6290

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                   |                                    |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                 | 関連する<br>請求項の番号                     |
| X<br>Y<br>A           | JP 2006-503997 A (アムーレアル オサケ ユキチュア ユルキネン) 2006.02.02, 請求項1、[0004]、[0021]ー[0023]、[0031]、[0033] & US 2006/0032596 A1, [0021]ー[0023], [0040], [0042] | 1-4, 6, 9, 11<br>5, 7, 10<br>8, 12 |
| X<br>A                | WO 2012/002390 A1 (花王株式会社) 2012.01.05, 請求項1、3、7、[0048]、[0122]、[0123] & US 2013/0142852 A1, 請求項18, [0156], [0157]                                  | 10<br>1-9, 11, 12                  |
| X<br>A                | JP 2011-506789 A (オムヤ ディベロプメント アーゲー) 2011.03.03, 請求項1、請求項44、請求項46、[0022]、[0118] & US 2010/0331457 A1, 請求項1, 請求項46, [0021], [0117]                 | 9-11<br>1-8, 12                    |
| Y                     | JP 2003-251725 A (日本バイリーン株式会社) 2003.09.09, 請求項1、請求項7、[0018]、[0019]、[0020] (ファミリーなし)                                                               | 5, 7, 8, 10,<br>12                 |
| Y                     | JP 2000-220097 A (日商岩井株式会社) 2000.08.08, 請求項1、[0006]、[0022]、[0023]、[0037] (ファミリーなし)                                                                | 5, 7, 8, 10,<br>12                 |
| Y                     | JP 2013-170329 A (大王製紙株式会社) 2013.09.02, 請求項5、[0002] (ファミリーなし)                                                                                     | 5, 7, 10                           |
| P, X                  | WO 2017/057154 A1 (日本製紙株式会社) 2017.04.06, 請求項1ー13 & TW 201726779 A                                                                                 | 1-7, 9-11                          |
| P, X                  | WO 2017/043580 A1 (日本製紙株式会社) 2017.03.16, 請求項1ー22 (ファミリーなし)                                                                                        | 1-7, 9-11                          |