

(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
2022年2月10日(10.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/030393 A1

(51) 国際特許分類:
A47K 10/16 (2006.01) D21H 27/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/028383

(22) 国際出願日: 2021年7月30日(30.07.2021)

(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 2020-135371 2020年8月7日(07.08.2020) JP

(71) 出願人: 大王製紙株式会社 (DAIO PAPER CORPORATION) [JP/JP]; 〒7990492 愛媛県四国中央市三島紙屋町2番60号 Ehime (JP).

(72) 発明者: 谷川 賢弥 (TANIKAWA, Kenya); 〒4190202 静岡県富士市久沢237番地 大王製紙株式会社内 Shizuoka (JP). 保井 秀太(YASUI,

Shuta); 〒4190202 静岡県富士市久沢237番地 大王製紙株式会社内 Shizuoka (JP).

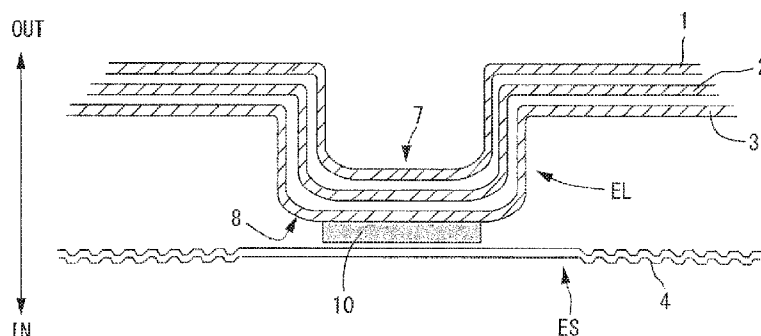
(74) 代理人: 特許業務法人永井国際特許事務所 (NAGAI INTERNATIONAL PATENT BUREAU); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目2番6号 日本橋通り二丁目ビル5階 Tokyo (JP).

(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, IT, JO, 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,

(54) Title: WATER-DISINTEGRABLE TOILET PAPER HAVING ANTIBACTERIAL PROPERTIES, AND TOILET PAPER ROLL

(54) 発明の名称: 抗菌性を有する水解性トイレットペーパー及びトイレットロール

[図2]



(57) Abstract: [Problem] To provide water-disintegrable toilet paper having antibacterial properties. [Solution] This water-disintegrable toilet paper comprises three or four sheet layers, in which the weight of each of the sheets is 12.0 to 16.0 g/m², the thickness of each of the sheets is 80 to 140 μm, at least one set of adjacent sheets are bonded to each other with an adhesive agent 10 at a plurality of bonding points, the adhesive agent 10 comprises polyvinyl alcohol, and benzalkonium chloride is contained in the adhesive agent 10.

(57) 要約: 【課題】抗菌性を有する水解性トイレットペーパーを提供する。【解決手段】3枚又は4枚のシート層からなり、各シートの坪量が12.0~16.0 g/m²であり、各シートの紙厚が80~140 μmであり、少なくとも一つの隣接するシート間が多数の接合点において接着剤10により接合され、前記接着剤10はポリビニルアルコールであり、かつ、前記接着剤10中に塩化ベンザルコニウムが含まれている。

[続葉有]

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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：

抗菌性を有する水解性トイレットペーパー及びトイレットロール

技術分野

[0001] 本発明は、抗菌性を有する水解性トイレットペーパー及びトイレットロールに関する。

背景技術

[0002] 昨今、日常生活において、抗菌に対する意識が高まっており、一部の敏感な使用者は、トイレットペーパー自体に抗菌性を求めている。また、温水便座の普及に伴い、使用時に水で破れないように、積層枚数が多いトイレットペーパーが求められる傾向にある。

[0003] トイレットロールに抗菌性を持たせるために、紙管やロール端部に抗菌剤をスプレー噴霧する方法等があるが、抗菌効果が持続しなかったり、抗菌剤の付着量が限られており、効果が望めないことがある。

逆に、付着量が多いと、ロールの端部が弛んだり、紙同士が付着し、不具合が生じることがある。トイレットペーパー表面に抗菌剤を塗布する方法は、トイレットペーパーの品質を大きく損なうことがある。

[0004] また、キッチンペーパーやトイレットペーパー等のシート製品は、エンボス加工等で接着されることがあるが、エンボス加工凸部に接着剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）又はポリビニルアルコール（PVA）を使い、糊付けされるものが、特許文献1で提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許4420872号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 抗菌に対する意識の高まりから、トイレットペーパーに抗菌剤を入れるこ

とが使用者から望まれているが、抗菌性と水解性の両方を有するトイレットペーパーの開発はあまり進んでいなかった。

[0007] そこで本発明の主たる課題は、使用時に抗菌効果が発揮され、柔らかく、水解性が十分得られる、トイレットペーパー及びトイレットロールを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決した吸収性物品は以下のとおりである。

3枚又は4枚のシート層からなり、
各シートの坪量が10.0～18.0 g/m²であり、
各シートの紙厚が60～170 μmであり、
少なくとも一つの隣接するシート間が多数の接合点において接着剤により接合され、
前記接着剤はポリビニルアルコールであり、かつ、前記接着剤中に塩化ベンザルコニウムが含まれている、
ことを特徴とするトイレットペーパー。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、使用時に抗菌性が発揮され、複数枚のシート層からなる、水解性を有するトイレットペーパーを提供するものとなる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係るトイレットペーパーの平面図である。

[図2]本発明に係るトイレットペーパーの接合用エンボス加工部分の断面図である。

[図3]本発明に係るトイレットペーパーの製造工程を示す概略図である。

[図4]本発明に係るトイレットペーパーの製造工程のうち、ラミネートエンボス加工を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る抗菌剤を含む水溶性接着剤で接着されたトイレットペ

ーパーについて、添付図面を参照しつつ詳説する。図2及び4は、4プライのトイレットペーパーについて示すが、これに限定されることはなく、本発明は、3プライ、2プライのトイレットペーパーにも適用可能である。

特に、体液中の水分又は温水便座による洗浄水との接触により、破断を防止して抗菌性を確実に発揮するためには、3プライ又は4プライのトイレットペーパー（トイレットロール）であるのが望ましい。

[0012] 本トイレットペーパーでは、2枚以上のシート（プライ）を積層して作成されており、一つの隣接するシート間が多数の接合点において接着剤により接合されている。

[0013] 製品の坪量をプライ数で割った各シートの坪量は $10.0 \sim 18.0 \text{ g/m}^2$ 、特に $12.0 \sim 16.0 \text{ g/m}^2$ 、製品の紙厚をプライ数で割った各シートの紙厚は $60 \sim 170 \mu\text{m}$ 、特に $80 \sim 140 \mu\text{m}$ であるのが望ましい。

坪量及び紙厚が過度に低いものであると、特に水分の接触により破断しやすく、坪量及び紙厚が過度に高いものであると、コスト高となるほか柔軟性を損なう。

[0014] ここでの坪量とは、JIS P 8124（1998）の米坪測定方法によるものであり、紙厚とは、JIS P 8111（1998）の条件下で十分に調湿した後、同条件下でダイヤルシックネスゲージ（厚み測定器）「PEACOCK H型」（尾崎製作所製）を用いて5回測定した平均値をいう。また、米坪、紙厚は多プライのまま測定する。

[0015] 少なくとも一つの隣接するシート間、後述するように、好適には一つの隣接するシート間のみで、多数の接合点において接着剤により接合され、前記接着剤はポリビニルアルコールであり、かつ、前記接着剤中に塩化ベンザルコニウムが含まれている。

[0016] ポリビニルアルコールは水溶性接着剤である。この接着剤には抗菌剤としての塩化ベンザルコニウムが含まれている。

使用時に水や排泄物から出た体液中の水分（あるいは温水便座用の温水分）がシート内部に浸透し、抗菌剤を含む水溶性接着剤と接し、水溶性接着剤

の一部が溶け出し、接着剤中の抗菌剤と接することで、抗菌効果を発揮し、菌が手に移ることを防ぐことができる。

[0017] 一般的にトイレットペーパーの接着剤として、材料的に柔軟である観点からカルボキシメチルセルロース（CMC）が使用される。

しかるに、抗菌剤として安全で抗菌効果が高い塩化ベンザルコニウムを混ぜると、CMCが凝集し、接着性を失う傾向にあり、また、この接着剤を転写塗布方式によりシートに転写しようとする場合、粘度低下により転写量が減る、あるいはピックアップできない事態を招き、積層の操業に支障が生じることが知見された。

[0018] これに対し、カルボキシメチルセルロースの代わりに、ポリビニルアルコール（PVA）を使うと、塩化ベンザルコニウムによる接着剤の凝集は生じないことを知見した。

その反面、ポリビニルアルコール（PVA）は、カルボキシメチルセルロースと比較して接着剤の材料として固いものであり、その結果、積層シートの柔軟性を損なうと考えられた。

しかし、隣接するシート間を全面接合するのではなく、多数の接合点において、好適には一つの隣接するシート間のみにおける多数の接合点において、接着剤により接合する構成によれば、積層シートの柔軟性が損なわれることはないことが知見された。

[0019] この観点からも、糊付けに関わるエンボス加工ELが占める面積としては、1 m²当たり、2.5～30%、特に5～15%が望ましい。面積割合が小さいと図案として現出しかね、また過度に大きいと過剰な図案となり、商品デザインとして望ましくないものとなる。しかも、エンボスが占める面積が大きいと、接着剤の使用量が多くなりポリビニルアルコール（PVA）による固さが顕在化してしまう。

[0020] 他方、接着剤の濃度を調整し、CMCなどの場合、例えば0.065～0.08%程度（固形分比率換算）が考えられるところ、ポリビニルアルコール（PVA）の場合、例えば0.04～0.06%程度（固形分比率換算）

と濃度を低くして、一つの接合点について、ポリビニルアルコール（PVA）の適用量を低くすることで、積層シートの柔軟性が損なわれることはないことが知見された。

ポリビニルアルコール（PVA）の適用量を低くしても、接着強度が十分であり、プライ離れが生じることがないことが知見された。

[0021] 実施の形態のトイレットペーパーは、十分な水解性を示す。例えば、105℃の絶乾状態の乾燥機中に10分間熱風乾燥した後の、JIS P 4501に基づく水解性が80秒以内であるのが望ましい。

これは、単位面積当たりの接着剤の使用量が多くなく、かつ、接着剤による接合点（面積率）が小さいためでもある。

[0022] 実施の形態として、抗菌剤としての、50%塩化ベンザルコニウム溶液（有姿）は7倍希釈した25%ポリビニルアルコール（7倍希釈、実質3.6%）に対して、1.2～17.8質量%、特に3.6～14.4質量%含むのが望ましい。

[0023] 塩化ベンザルコニウムの量が少ないと、水分との接触によるポリビニルアルコールの溶出量に限度がある結果、塩化ベンザルコニウムの抗菌効果が発現しにくい。塩化ベンザルコニウムの量が多いと、塩化ベンザルコニウムを含む接着剤の粘性が低下し、接着性が低下する。

[0024] 塩化ベンザルコニウムを含有したポリビニルアルコール接着剤のpHは6.0～7.0で管理するのが望ましい。そして、接着剤を適宜の希釈率（例えば希釈率として、接着剤：水＝1：5～1：9、比率で例えば10～17%）で希釈し、pHを例えば5.0～6.0（弱酸性）に調整すると、ポリビニルアルコール接着剤は十分な接着性を発揮し、ラミネートの操業に適した例えば、粘度8.0～14.8（mPa・s）、望ましくは粘度8.8～11.8（mPa・s）とすることができる。

[0025] この観点とともに、そもそもポリビニルアルコール（PVA）接着剤は、塩化ベンザルコニウムを配合しても接着性を失わず、粘性も大きく変化しない。したがって、安定した操業が可能となる。これはポリビニルアルコール

の負に帯電する－OH（水酸基）が、カルボキシメチルセルロースの－OH基よりも少なく、塩化ベンザルコニウムよりも凝集しづらく、接着性や粘度を低下させることがないためと考えられる。

[0026] トイレットペーパーの単位質量に対して、塩化ベンザルコニウムの付与量は0.01～0.1質量%とするのが望ましい。人体への安全性を保ちながら、抗菌効果を発揮でき、かつ、粘度が維持され、接着性を発揮するうえで望ましい付与量である。

[0027] 積層プライのトイレットペーパーに対するラミネート接着剤（ポリビニルアルコール）の付与量は、0.02～0.10%（固形分換算）、特に0.04～0.06質量%（固形分換算）が望ましい。付与量が少ないと、プライ離れが生じやすいばかりでなく、抗菌効果が十分でなくなるおそれがある。付与量が多いと、得られるシートの柔軟性を損なう。

[0028] 抗菌剤として塩化ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの第4級アンモニウム塩、その他に、例えばピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、イソキノリニウム塩などの抗菌性のあるカチオン界面活性剤を使用することができる。

[0029] 前述のように、トイレットペーパーの冷水抽出pH値は6.0～8.0となるよう管理するのが望ましい。

トイレットペーパーの冷水抽出pH値の測定方法は、JIS P 8133-1998 7.2冷水抽出法により測定できる。

冷水抽出法によるpHが6.0以上、8.0以下が適正なpHの範囲であり、好適である。接着剤のpHが6.0～7.0であるとき、塩化ベンザルコニウムを含む接着剤の粘着性や接着機能が適正に保たれる。

このとき多層のトイレットペーパーに塩化ベンザルコニウムを含む接着剤を適用したときの冷水抽出pHは6.0～8.0となり、抗菌効果と接着剤の接着機能がバランスよく保持された、多層ラミネートトイレットペーパーが可能となる。

[0030] 最も内側のシートはマイクロエンボスがついており、隣接するシートのエ

ンボスと接着されるのが望ましい。

前記接着剤の塗布量は、製品重量に対し、0.02～0.10%（固形分換算）、特に0.04～0.06質量%（固形分換算）であるのが望ましい。

[0031] 全エンボスの凸部の面積率が15.0～25.0%が望ましい。

エンボス凸部のうち、接着剤（ポリビニルアルコール）が塗布されている大きい（深い）エンボス部分の面積率が10.0～15.0%であるのが望ましい。マイクロエンボスの面積率が5.0～10.0%であるのが望ましい。

エンボスはデザイン性を高めるほか、製品トイレットペーパーに柔軟性を与える。また、エンボスによるプライ間の空間が形成される結果、水解性にも影響を与える。

[0032] エンボスは意匠性、嵩高性、柔らかさ、表面の滑らかさの向上のために紙面の広範に付与されるものであり、コンタクトエンボス加工等のプライ圧着におけるエンボス加工とは異なる技術である。

[0033] エンボス加工によって付与された凹凸のパターンによる柄等の意匠、凹部の深さ（エンボス深さ）、凹部の密度（エンボス密度）、個々の凹部の平面形状、凹部の総面積（エンボス付与面積）は、意匠性、嵩高性、柔らかさの向上性、表面の滑らかさを考慮して、適宜定められるものであり、必ずしも限定されるものではないが、本実施形態では、プライ圧着された2～3プライの積層連続シートにエンボス加工を行うとともに、後段で1～2プライの積層連続シートと積層接着するため、接着性と意匠性と嵩高性との観点から、凹部の深さは、0.05～2.0mm、一つの凹部の底面面積は0.3～5.0mm²、エンボス面積率5.0～15%、エンボス密度3～25個/cm²とするのが望ましい。もちろん、異なる複数種の凹部の形状があってもよい。

[0034] ここで、エンボス密度は、10cm×10cmの範囲のエンボスの個数を数えて1cm×1cmあたりに換算した値である。なお、10cm×10cm

mの範囲5個所の平均値とする。エンボス面積率は、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の範囲で測定する。

そして、その範囲内における凹部の個数に凹部の底面面積を乗じたエンボス総面積の割合をエンボス面積率とする。エンボス密度と同様に、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の範囲5個所の平均値とする。

凹部の底面面積は、株式会社キーエンス社製ワンショット3D測定マクロスコープ VR-3200又はその相当機と、画像解析ソフトウェア「VR-H2A」により測定する。なお、凹部の底面面積は、設計上の同一形状の凹部5つの平均値とする。凹部の深さは、株式会社キーエンス社製ワンショット3D測定マクロスコープ VR-3200又はその相当機と、画像解析ソフトウェア「VR-H2A」又はその相当ソフトウェアにより測定する。測定は、倍率12倍、視野面積 $24\text{ mm} \times 18\text{ mm}$ の条件で測定する。但し、倍率と視野面積は、凹部の大きさによって、適宜変更することができる。具体的な測定手順は、上記ソフトウェア等を用いて、平面視点で示される画像部中の一つのエンボスの周縁の最長部を横切る線分におけるエンボス深さ（測定断面曲線）プロファイルを得る。このエンボス深さプロファイルの断面曲線から $\lambda_c : 800\text{ }\mu\text{m}$ （但し、 λ_c はJIS-B0601「3.1.1.2」に記載の「粗さ成分とうねり成分との境界を定義するフィルタ」）より短波長の表面粗さの成分を低域フィルタによって除去して得られる断面視点で示される画像部の輪郭曲線のうち、上に凸で最も曲がりが強くなる2つの凹部エッジ点と、凹部エッジ点で挟まれる最小値を求め、深さの最小値 $M_{\min}$ とする。さらに、凹部エッジ点の深さの値の平均値を深さの最大値 $M_{\max}$ とする。このようにして、エンボス深さ＝最大値 $M_{\max}$ －最小値 $M_{\min}$ とする。又、凹部エッジ点の平面上の距離（長さ）を最長部の長さで規定する。上記の上に凸で最も曲がりが強くなる2つの凹部エッジ点は目視にて選択する。なお、その選択にあたっては、当該測定中の凹部の平面視点の画像中の輪郭を参考としてもよい。同様にして、最長部に垂直な方向での最短部についてもエンボス（凹部）の深さを測定し、大きい方の値をエンボス（凹部）

の深さとして採用する。以上の測定を、表面の任意の10個のエンボスについて行い、その平均値を凹部の深さとする。

[0035] (トイレットペーパー又はトイレットロールの構造例)

トイレットペーパーの各プライは積層されてトイレットロールとされる。

そして、少なくとも一つの隣接するシート間が多数の接合点において接着剤により接合される。

図2は、4プライのトイレットペーパーの構造を示す。トイレットロールの外側をOUT、トイレットロールの内側をINとして図示してある。実施の形態では、外側OUTから3プライ1、2、3は、これらには一体で大きな(深い)エンボス加工が施されており、外側OUTに凹部7、内側INに凸部8が形成されている。

外側OUTから3番目のプライ3の内側と、内側INのプライ4とは、接着剤10により接合されている。

この接着剤10がポリビニルアルコールとされ、かつ、接着剤10中に塩化ベンザルコニウムが含まれている。

[0036] 実施の形態では、2つのエンボス加工EL及びESが形成されている。すなわちプライ1、2、3に対して大きい(深い)エンボス加工ELがなされ、積層されることにより、各プライ間の剥離が抑制され、プライ4には小さい(マイクロ)エンボス加工ESがなされ、プライ3とプライ4とが接着剤10により接合され、一体化される。

[0037] 必要により、プライ1、2、3の少なくともプライ間を接合点をもって接着剤により接合することができるが、一つのプライ間での接着剤による接合が望ましい。通常は、プライ1、2、3はエンボス加工ESでプライ離れが防止できる。必要により、プライ1、2、3に対して、あるいはプライ4も含めて、望ましくはトイレットロールとしたときの両サイド部分にコンタクトエンボス加工に適用してプライ離れを防止できる。

[0038] ここで、接着剤10中には、インキ等を配合して着色されたものでもよい。接着剤10を着色されたものとする、エンボス加工による接着部(接合

部) が着色され、例えば図 1 の柄が表れ、これを視認可能となりデザイン性が向上する。

[0039] (抗菌物質入り接着剤について)

抗菌剤として各種の界面活性剤が知られており、その中で強い抗菌性を示すものが塩化ベンザルコニウムに代表される第 4 級アンモニウム塩であり、家庭や医療現場で広く殺菌に使われている。塩化ベンザルコニウムは、カチオン界面活性剤であり、抗菌作用が強い上に、無臭で水溶性が大きく、低刺激であるという長所がある。このため、塩化ベンザルコニウムのみに限定されることはなく、同じ第 4 級アンモニウム塩である塩化ベンゼトニウムや、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、イソキノリニウム塩などの抗菌性のあるカチオン界面活性剤を使用することができる。

[0040] (抗菌剤入り接着剤の塗布方法)

原紙の繊維原料は、特に限定されないが、トイレットペーパーに用いられる適宜の原料パルプを選択して使用することができる。好ましくは、NBKP (針葉樹クラフトパルプ) とLBKP (広葉樹クラフトパルプ) とを適宜に割合で配合したものが挙げられる。

その場合の配合割合 (JIS P 8120) は、NBKP : LBKP = 20 : 80 ~ 80 : 20 がよく、特に、NBKP : LBKP = 30 : 70 ~ 60 : 40 が望ましい。

[0041] 紙料に添加する薬品例としては、上記乾燥紙力増強剤、柔軟剤、一過性湿潤紙力増強剤を適宜添加できる。

[0042] 図 3 及び図 4 に、4 プライのトイレットペーパーの例を示す。4 つの原反ロール 12 から、送られてきた 4 プライの連続シートが、3 プライのシート層 3P と 1 プライのシート 1P に分かれて、ラミネートエンボス設備 13 に入る。3 プライのシート層 3P は、ラバーロール 17 とエンボスロール 18 の間でエンボス加工によるエンボス 7、8 が施される。続いて、アニロックスロール 15 から供給され、版 16 の全面に塗られた抗菌剤を含む接着剤 10 が、3 プライのシート層 3P に形成された凸部 8 先端に塗布され、マリッ

ジロール 21 へ送られる。

一方、1 プライのシート 1 P は、ラバーロール 19 とエンボスロール 20 の間でマイクロエンボス加工 4 が施され、マリッジロール 21 へ送られる。そして、マリッジロール 21 で、3 プライのシート層 3 に塗布された抗菌剤入り接着剤により 1 プライのシート 4 が、ラミネート接着され、4 プライになる。4 プライのトイレットペーパー 4 P は、リワインダー 14 で巻き取られる。

3 プライの場合には、2 プライと 1 プライとの組み合わせになるだけで、同様の製造方法によって製造できる。

[0043] (トイレットペーパーの実施例)

第 1 の例は、複数枚のシート層からなるトイレットペーパーについてであり、一つのシート間の多数点で、抗菌剤を含む水溶性接着剤で接着されているものである。実施例で説明すると、4 プライの坪量 14.6 g/m²、紙厚 395 μm である。

[0044] 接着剤としてポリビニルアルコールを使用し、塩化ベンザルコニウムを添加し、かつ着色剤も添加した。

塩化ベンザルコニウム含むポリビニルアルコールを pH 5.0～8.0 で管理し、接着剤の塗布時に希釈率 1 : 6 で希釈し、pH を 5.0～6.0 の弱酸性に調整をして、使用した。

その結果、ポリビニルアルコールは接着性を維持し、ラミネート操業に適した粘度 10.3 mPa・s となった。一度調整した pH は、時間が経っても大きな変化は見られず、pH 7.0 以下の接着剤は粘度があり、図 3 及び図 4 の形態で、トイレットペーパーシートに安定して塗布することができた。

[0045] (抗菌剤配合率による pH 変化)

表 1 は、有効成分 25% のポリビニルアルコール (130 M、pH 5.97) を 7 倍希釈したものに対して、50% 塩化ベンザルコニウム (カチオン G-50、三洋化成工業社製、pH=9.0) の配合割合を変化させた場合

の、経時的なpH変化を示す。

[表1]

カチオン G-50 (g)	130M 7倍希釈溶液 (g)	pH値	pH値 (10分後)
0	100	6.037	
0.05	100	6.045	
0.10	100	6.469	6.43
0.15	100	6.869	
0.20	100	7.013	7.03
0.30	100	7.665	7.34
0.60	100	7.991	7.98

理論上、pH7.0以下であれば粘度があるとされるため、pHが9.0の塩化ベンザルコニウムの抗菌剤が0.20%以上では、粘度が下がり塗布するのに適していないことが分かった。

[0046] (抗菌剤配合率によるpH変化)

表2は、有効成分25%のポリビニルアルコール(130M、pH5.97)を7倍希釈したものに対して、50%塩化ベンザルコニウム(カチオンF2-50R、pH=7)の配合割合を変化させた場合の、pH値、粘度の測定結果を示す。

[表2]

カチオン F2-50R 溶液 (g)	130M 7倍希釈溶液 (g)	pH値	粘度 (mPa・s)
0	500	5.74	11.4
7.5	500	5.36	9.2
15.0	500	5.25	9.8
24.0	500	5.37	10.2
50.0	500	5.54	10.7

pHが7.0の塩化ベンザルコニウムの添加割合を10%まで増やしても、粘度が下がらなかったことから、pHが7.0の塩化ベンザルコニウム溶

液であれば、粘度が下がらず、問題ないことが分かった。

[0047] (CMCとPVAの柔らかさ等比較)

表3は、TSA（日本ルフト社販売「emtec TSA」）によるトイレットペーパーの柔らかさ等を測定した結果を示す。

HF：手触りのパラメーター。数値が高いほど手触りが良い。

TS7：柔らかさのパラメーター。数値が低いほど柔らかい。

TS750：滑らかさのパラメーター。数値が低いほど滑らか。

D：剛性のパラメーター。数値が低いほど硬い。

[表3]

接着剤	CMC	PVA
HF	84.9	85.0
TS7	10.72	10.64
TS750	44.71	43.59
D (mm/N)	2.29	2.28

接着剤にカルボキシメチルセルロース（CMC）を使った場合と、ポリビニルアルコール（PVA）を使った場合に、紙質の差は見られなかった。ポリビニルアルコールも手触りや肌触りがカルボキシメチルセルロースを使った場合と同程度維持される。

[0048] (CMCとPVAの水解性比較)

表4は、トイレットペーパーが水に溶けるまでの時間を測定した結果を示す。

[表4]

プライ数	3	4	4
ラミネート糊種類	CMC系	CMC系	PVA系
水解性	1 1 秒 3 1 3	1 1 秒 7 8 1	1 1 秒 1 4 3

ポリビニルアルコールを4プライのトイレットペーパーに使う場合、接着剤にカルボキシメチルセルロースを使った3プライ及び4プライのトイレットペーパーよりも、水に溶けるまでの時間は早かった。水解性は若干ポリビニルアルコールの方が良いものとなった。

[0049] (抗菌試験)

表5は、シャーレ内で大腸菌、黄色ブドウ球菌及び白色カンジダ菌のそれぞれの培養液0.1 mLに20 mm×30 mmのサンプル紙片を浸し、その培養液を5 mLのPBSで懸濁後、1.0 mLを取り、シャーレで培養し、菌のコロニー数を数えた結果を示す。試験は3回繰り返し、抗菌率を計算した。対照は、サンプル紙片を浸さない培養液とした。

[表5]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
ブライ数	4	4	4	4
ラミネート種類	PVA	PVA	PVA	—
塩化ベンザルコニウム	0.05%	0.08%	0.10%	—
抗菌試験	50.82	60.66	90.82	0
大腸菌	53.70	61.11	81.48	0
黄色ブドウ球菌	35.09	64.91	71.93	0
白色カンジダ菌				

抗菌試験結果は、100のコロニー中菌の繁殖を抑制したコロニー数を示す。コロニーの繁殖を50以上抑制していれば抗菌効果があり、90以上抑制していれば強い抗菌効果があるものとされる。

ポリビニルアルコールを使ったサンプル紙片は、塩化ベンザルコニウムがサンプル紙片の質量に対して0.05%含まれている時、大腸菌及び黄色ブ

ドウ球菌のコロニーを50以上抗菌した。塩化ベンザルコニウムがサンプル紙片の質量に対して0.08、0.10%含まれている時も、大腸菌、黄色ブドウ球菌及び白色カンジダ菌のコロニーを50以上抗菌したため、抗菌効果が認められた。その中でも、塩化ベンザルコニウムがサンプル紙片の質量に対して0.10%含まれた実施例3では、大腸菌に対して強い抗菌効果が認められるものであった。

[0050] 上記実施例を総合的に判断すると、塩化ベンザルコニウム抗菌剤を接着剤に添加しても、接着剤機能を十分に発揮したトイレットペーパー又はトイレットロールを安定して製造できることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明は、3プライ又は4プライのトイレットペーパー又はトイレットロールに抗菌性を付与できるものである。

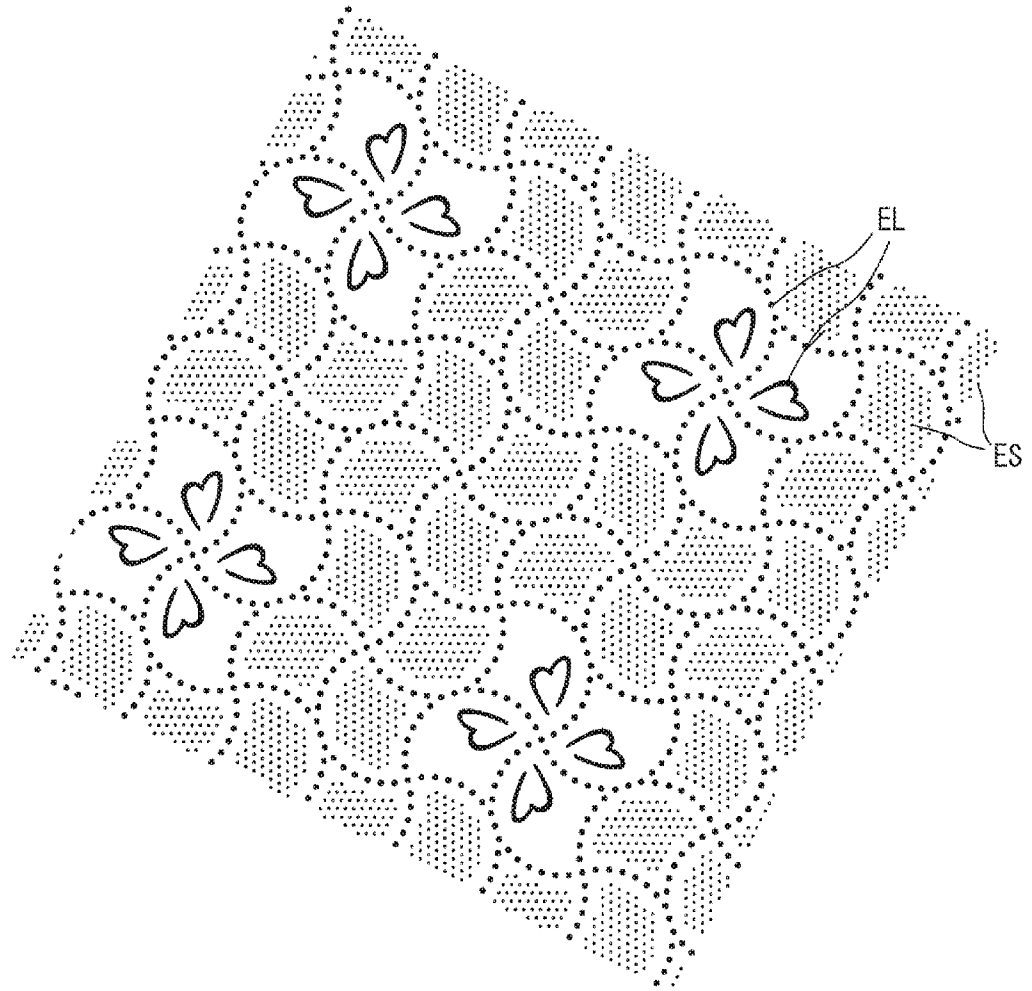
符号の説明

[0052] 1、2、3、4…プライ、7、8…エンボス、10…接着剤、13…ラミネートエンボス設備、OUT…ロール外側、IN…ロール内側、EL…大きいエンボス、ES…小さいエンボス。

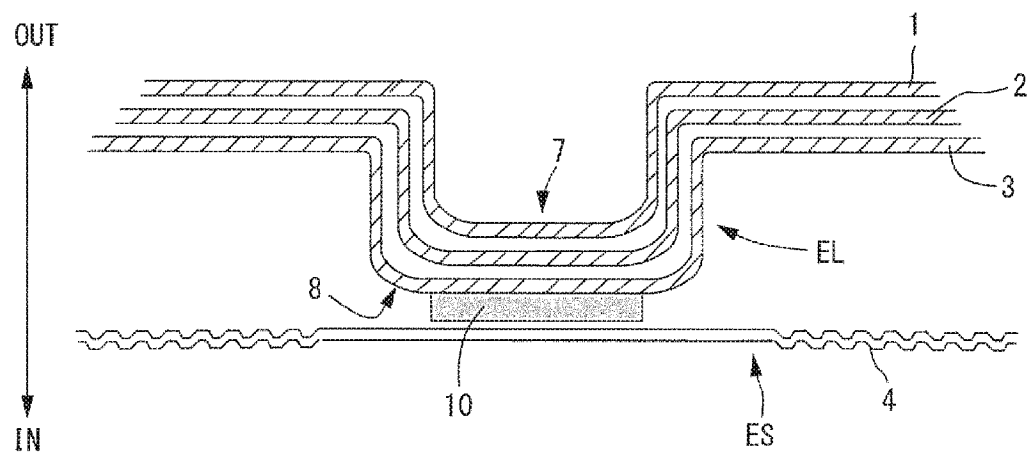
請求の範囲

- [請求項1] 3枚又は4枚のシート層が積層されており、
 各シートの坪量が $10.0 \sim 18.0 \text{ g/m}^2$ であり、
 各シートの紙厚が $60 \sim 170 \mu\text{m}$ であり、
 少なくとも一つの隣接するシート間が多数の接合点において接着剤
 により接合され、
 前記接着剤はポリビニルアルコールであり、かつ、前記接着剤中に
 塩化ベンザルコニウムが含まれている、
 ことを特徴とするトイレットペーパー。
- [請求項2] 塩化ベンザルコニウムがポリビニルアルコールに対して、 $1.2 \sim$
 17.8 質量%を含んでいる請求項1記載のトイレットペーパー。
- [請求項3] 前記接着剤は、積層シートに対して $0.02 \sim 0.08$ 質量%のポリ
 ビニルアルコールを含んでいる請求項2記載のトイレットペーパー
 。
- [請求項4] 3枚又は4枚のシート層が積層されロール状に巻回されたものであ
 り、
 各シートの坪量が $10.0 \sim 18.0 \text{ g/m}^2$ であり、
 各シートの紙厚が $60 \sim 170 \mu\text{m}$ であり、
 ロールの外側シート及び中間シートが、ロールの外側からエンボス
 された多数のシングルエンボスが形成され、
 ロールの内側シートと、これと対面する前記中間シートとが、シン
 グルエンボスの凸部において接着剤により接合され、
 前記接着剤はポリビニルアルコールであり、かつ、前記接着剤中に
 塩化ベンザルコニウムが含まれている、
 ことを特徴とするトイレットロール。

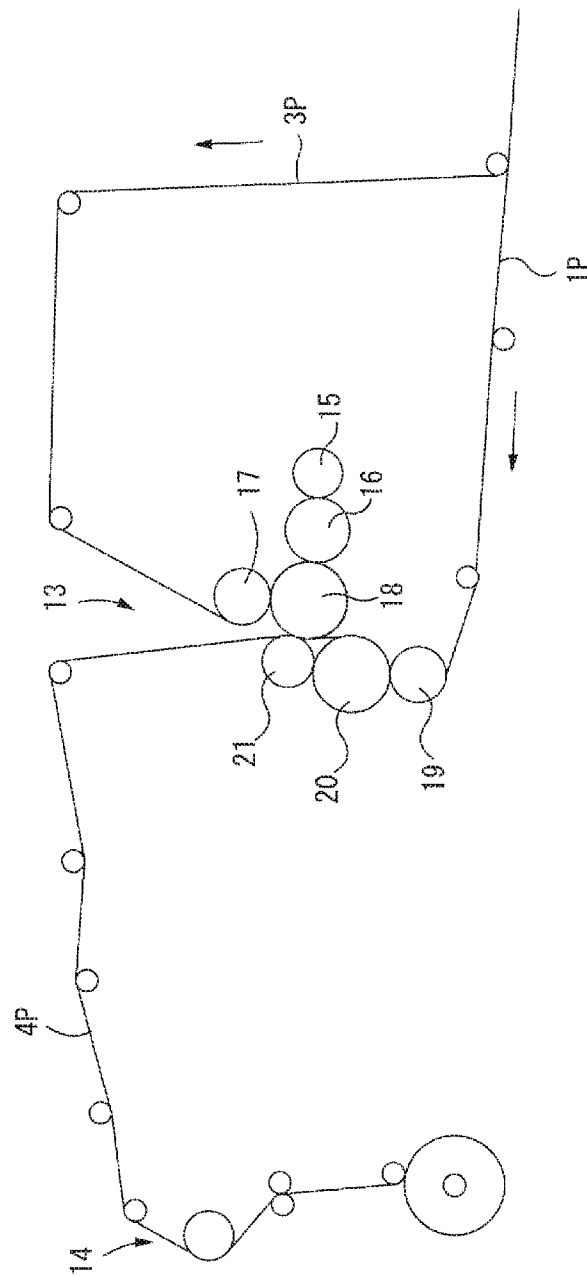
[図1]



[図2]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**A47K 10/16**(2006.01)i; **D21H 27/30**(2006.01)i

FI: A47K10/16 A; D21H27/30 B

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)

A47K10/16; 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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	JP 2012-213508 A (DAIO SEISHI KK) 08 November 2012 (2012-11-08) paragraph [0037], fig. 3	1-4
Y	JP 2013-046679 A (DAIO SEISHI KK) 07 March 2013 (2013-03-07) paragraph [0016]	1-4
Y	JP 2015-167736 A (OJI HOLDINGS CORP.) 28 September 2015 (2015-09-28) paragraph [0009]	1-4
Y	JP 6-346029 A (NITTO DENKO CORP.) 20 December 1994 (1994-12-20) paragraphs [0019]-[0020], [0029]	2-3
Y	JP 2007-061445 A (DAIO SEISHI KK) 15 March 2007 (2007-03-15) paragraphs [0072]-[0073]	3

☐ 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

13 September 2021

Date of mailing of the international search report

28 September 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/028383

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-213508	A	08 November 2012	(Family: none)	
JP	2013-046679	A	07 March 2013	(Family: none)	
JP	2015-167736	A	28 September 2015	(Family: none)	
JP	6-346029	A	20 December 1994	(Family: none)	
JP	2007-061445	A	15 March 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A47K 10/16(2006.01)i; D21H 27/30(2006.01)i FI: A47K10/16 A; D21H27/30 B		
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）） A47K10/16; 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 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 請求項の番号
Y	JP 2012-213508 A（大王製紙株式会社）08.11.2012（2012-11-08） 段落[0037], 図3	1-4
Y	JP 2013-046679 A（大王製紙株式会社）07.03.2013（2013-03-07） 段落[0016]	1-4
Y	JP 2015-167736 A（王子ホールディングス株式会社）28.09.2015（2015-09-28） 段落[0009]	1-4
Y	JP 6-346029 A（日東電工株式会社）20.12.1994（1994-12-20） 段落[0019]-[0020], [0029]	2-3
Y	JP 2007-061445 A（大王製紙株式会社）15.03.2007（2007-03-15） 段落[0072]-[0073]	3
☐ 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抵触するものではなく、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 13.09.2021		国際調査報告の発送日 28.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 津熊 哲朗 2R 4011 電話番号 03-3581-1101 内線 3285

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/028383

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-213508	A	08.11.2012	(ファミリーなし)	
JP	2013-046679	A	07.03.2013	(ファミリーなし)	
JP	2015-167736	A	28.09.2015	(ファミリーなし)	
JP	6-346029	A	20.12.1994	(ファミリーなし)	
JP	2007-061445	A	15.03.2007	(ファミリーなし)	