

(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
2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/097929 A1

- (51) 国際特許分類:
D21H 11/20 (2006.01) *C08B 15/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083074
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 10 日(10.12.2013)
- (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 2012-276339 2012 年 12 月 19 日(19.12.2012) 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: 多田 裕亮(TADA, Yusuke); 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 金野 晴男(KONNO, Haruo); 〒1140002 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PAPER SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 紙基材

(57) Abstract: Provided is a paper substrate having excellent strength and stiffness even at a low basis weight. A paper substrate containing oxidized pulp, the amount of a carboxyl group in the oxidized pulp being 1.0-2.0 mmol/g in relation to the absolute dry mass of the oxidized pulp.

(57) 要約: 低坪量であっても、優れた強度およびこわさを有する紙基材を提供する。酸化パルプを含有する紙基材であって、該酸化パルプのカルボキシル基の量が酸化パルプの絶乾質量に対して、1.0 mmol/g ~ 2.0 mmol/g である紙基材。



WO 2014/097929 A1

明 細 書

発明の名称：紙基材

技術分野

[0001] 本発明は酸化パルプを含有する紙基材に関する。

背景技術

[0002] 通気性を有するシート基材に機能性付与剤を付与した機能性シートは、脱臭材、芳香材、吸油材、吸水材、マスク、寝具（枕カバーなど）、包装材、建材（障子紙など）など様々な分野に利用されている（特許文献1、特許文献2）。

[0003] これらの機能性シートの基材としては、一般的に合成樹脂基材または紙基材が使用されている。しかし、多くの合成樹脂基材は微生物に分解されず、空気中および水中で安定であり、半永久的に原形を留めるため、埋め立て処分などに適さない。また、燃焼した際に高温となるため焼却炉を傷める、有毒ガスを発生するなどの問題がある。

[0004] このため、環境問題への関心が高まるに連れて、微生物に分解され、空気中または水中で溶解または分解し、燃焼時に有毒ガスが発生しない紙基材が注目されるようになってきている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-172896号公報

特許文献2：特開2002-266297号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 紙基材はパルプ繊維の集合体であり通気性を有しているが、更に通気性を向上させることが求められている。紙基材の通気性を向上させることにより、例えば、紙基材を障子紙に使用した場合には、障子窓を開けなくても十分な換気をすることができるなどのメリットがある。また、外層－内層－口元

層からなる３層構造のマスクにおいて、外部からの大きなごみの侵入を防止するための外層として通気性の高い紙基材を使用した場合には、息苦しさが軽減できるなどのメリットがある。なお、穴を開けずに紙基材の通気性を向上させるためには、紙基材の坪量を低くする方法、言い換えれば紙基材を薄くする方法が一般的である。

[0007] しかしながら、紙基材の通気性を向上させるために紙基材を低坪量化した場合、通常、紙基材の強度およびこわさ（剛性）の低下が起こる。このため、通気度を向上させた低坪量の紙基材を用いた障子紙は、通常、破れやすい上に、こわさがないため貼り付け作業がしにくいといった問題を生じる。また、強度およびこわさが低下した紙基材をマスクの外層に使用した場合、外層が簡単に破けて大きなごみの侵入を防止することができなくなるとともに、外層のこわさが足りないためにマスク自体の形状を維持し難くなるといった問題が発生する。

[0008] そこで、本発明は、たとえ薄くても（すなわち、低坪量であっても）、優れた強度およびこわさを有する紙基材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、紙基材を構成するパルプに、カルボキシル基を特定範囲の量で有するように酸化されたパルプを含有させることにより、酸化パルプを含有させない場合に比べて、紙基材の強度およびこわさが向上することを見出した。また、こうして得られた紙基材は、高い強度およびこわさを有するので、たとえ薄くした場合であっても（すなわち、坪量を低くした場合であっても）、破れにくい、形状を維持しやすい等の利点があることを見出した。すなわち、本発明は、これらに限定されないが、以下の〔１〕～〔６〕を含む。

〔１〕酸化パルプを含有する紙基材であって、該酸化パルプのカルボキシル基の量が、酸化パルプの絶乾質量に対して $1.0 \text{ mmol/g} \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ である、紙基材。

〔２〕前記酸化パルプの含有量が、紙基材を構成する全パルプの絶乾質量に

対して10質量%以上である、[1]に記載の紙基材。

[3] 前記酸化パルプが、セルロース系原料を、(a1) N-オキシル化合物および(a2) 臭化物、ヨウ化物も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、(a3) 酸化剤を用いて酸化することにより得られたものである、[1]または[2]に記載の紙基材。

[4] 前記紙基材の坪量が30g/m²以下である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の紙基材。

[5] [1]～[4]のいずれか1つに記載の紙基材を含む、脱臭材。

[6] [1]～[4]のいずれか1つに記載の紙基材を含む、マスク。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、低坪量であっても、優れた強度およびこわさを有する、紙基材を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、カルボキシル基の量が酸化パルプの絶乾質量に対して1.0mmol/g～2.0mmol/gである酸化パルプを含有した紙基材に関するものである。

[0012] 本発明の紙基材が従来の紙基材と比較して優れた効果を発現する理由は次のように推測される：

酸化反応によってパルプのセルロースの6位の1級水酸基がカルボキシル基に変換され、酸素原子が一つ多く導入される。このことで分子間および分子内の正の電荷をもつ水素が水素結合するためのアクセス点が増え、セルロース間のネットワーク構造がより密になり、紙基材としてのより優れた強度が発現するものと考えられる。

[0013] <酸化パルプの製造>

本発明において、酸化パルプのカルボキシル基の量は、酸化パルプの絶乾質量に対して1.0mmol/g～2.0mmol/gである。酸化パルプの製造方法は特に限定されるものではないが、一例として、セルロース系原料を、(a1) N-オキシル化合物および(a2) 臭化物、ヨウ化物もしくは

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、(a 3) 酸化剤を用いて酸化する方法を挙げることができる。

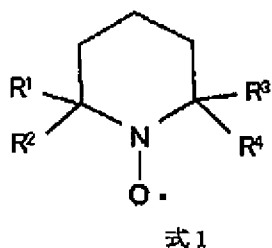
[0014] (1) セルロース系原料

本発明で用いるセルロース系原料は特に限定されず、各種木材由来のクラフトパルプまたはサルファイトパルプ等を使用できる。この他、ケナフ、麻、イネ、バカス、竹等の植物由来の非木材パルプも使用できる。白色度 (ISO 2470) が80%以上の漂白済みクラフトパルプまたは漂白済みサルファイトパルプを用いることが好ましい。

[0015] (2) N-オキシラジカル化合物 (a 1)

N-オキシラジカル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物である。N-オキシラジカル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。例えば、下記一般式 (式1) で示される化合物が挙げられる。

[0016] [化1]

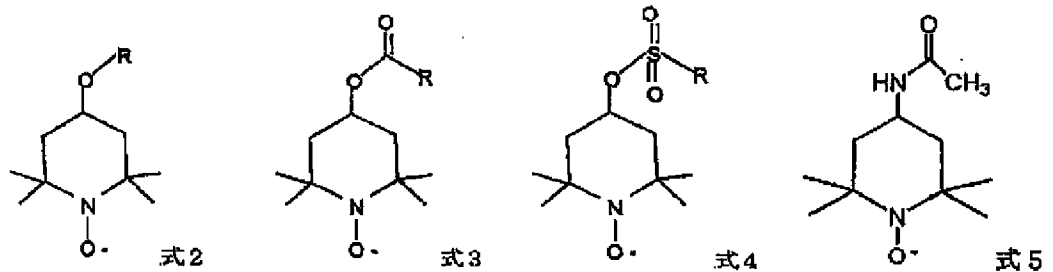


(式1中、R¹～R⁴は同一又は異なる炭素数1～4程度のアルキル基を示す。)

[0017] 式1で表される物質のうち、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-1-オキシラジカル (以下、TEMPOと称する) が好ましい。また、下記式2～5のいずれかで表されるN-オキシラジカル化合物、すなわち、4-ヒドロキシTEMPOの水酸基をアルコールでエーテル化、またはカルボン酸若しくはスルホン酸でエステル化し、適度な疎水性を付与した4-ヒドロキシTEMPO誘導体、あるいは4-アミノTEMPOのアミノ基をアセチル化

し、適度な疎水性を付与した4-アセトアミドTEMPOは安価であり、かつ均一な酸化パルプを得ることができるため、好ましい。

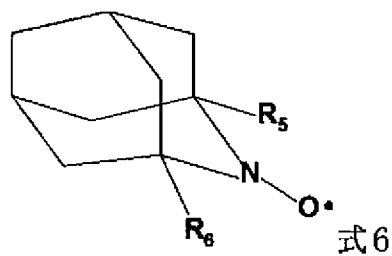
[0018] [化2]



(式2～5中、Rは炭素数4以下の直鎖又は分岐状炭素鎖である。)

[0019] さらに、下記式6で表されるN-オキシル化合物、すなわち、アザアダマンタン型ニトロキシラジカルは、短時間で効率よくセルロース系原料を酸化でき、また、セルロース鎖の切断も起こりにくいため、好ましい。

[0020] [化3]



(式6中、R₅及びR₆は、同一又は異なる水素又はC₁～C₆の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基を示す。)

[0021] N-オキシル化合物の使用量は、所望の酸化反応を促進できる量であれば特に制限されない。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して、0.01～10mmolが好ましく、0.01～1mmolがより好ましく、0.05～0.5mmolがさらに好ましい。

[0022] (3) 臭化物またはヨウ化物(a2)

臭化物とは臭素を含む化合物であり、その例には、水中で解離してイオン

化可能な臭化アルカリ金属が含まれる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、その例には、ヨウ化アルカリ金属が含まれる。臭化物またはヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。臭化物およびヨウ化物の合計量は、例えば、絶乾 1 g のセルロース系原料に対して、0.1 ~ 100 mmol が好ましく、0.1 ~ 10 mmol がより好ましく、0.5 ~ 5 mmol がさらに好ましい。

[0023] (4) 酸化剤 (a3)

セルロース系原料の酸化の際に用いる酸化剤としては、公知のものが使用でき、例えばハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などを使用できる。中でも、安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが、好適である。酸化剤の適切な使用量は、用いるセルロース系原料の種類によっても異なるが、例えば、絶乾 1 g のセルロース系原料に対して、0.5 ~ 500 mmol が好ましく、0.5 ~ 50 mmol がより好ましく、2.5 ~ 25 mmol がさらに好ましく、5 ~ 20 mmol が最も好ましい。

[0024] (5) 酸化反応条件

この酸化反応は、比較的温和な条件であっても効率よく進行する。よって、酸化反応時の温度は 15 ~ 30℃ 程度の室温であってもよい。反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液の pH の低下が認められる。酸化反応を効率よく進行させるためには、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して、反応液の pH を 9 ~ 12、好ましくは 10 ~ 11 程度に維持することが好ましい。反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいこと等から、水が好ましい。

[0025] 酸化反応における反応時間は、酸化の進行の程度に従って適宜設定することができ、特に限定されない。例えば、0.5 ~ 6 時間、好ましくは 2 ~ 6 時間、さらに好ましくは 4 ~ 6 時間程度である。また、酸化反応は、2 段階に分けて実施してもよい。例えば、1 段目の反応終了後に濾別して得られた酸化パルプを、再度、同一または異なる反応条件で酸化させることにより、

1 段目の反応で副生する食塩による反応阻害を受けることなく、セルロース系原料に効率よくカルボキシル基を導入でき、セルロース系原料の酸化を促進することができる。

[0026] 酸化されたセルロース系原料のカルボキシル基量は、セルロース系原料の絶乾質量に対して、 $1.0\text{ mmol/g} \sim 2.0\text{ mmol/g}$ であることが好ましい。カルボキシル基量は、酸化反応時間の調整、酸化反応温度の調整、酸化反応時の pH の調整、N-オキシ化合物や臭化物、ヨウ化物、酸化剤の添加量の調整などを行なうことにより調製できる。

[0027] (6) その他

本発明において酸化パルプに機能性薬品を担持させることも可能である。機能性薬品の種類や担持方法は特に限定されない。一例として、WO 2010/095574 に開示されているように、酸化パルプを金属イオン水溶液に浸した後、還元剤を加えることにより金属ナノ粒子を酸化パルプに担持させる方法を例示することができる。

[0028] なお、酸化パルプは解繊することによりナノファイバーへと変換することができるが、本発明では解繊していない（すなわち、ナノファイバーに変換していない）酸化パルプを用いることが、紙基材の強度の観点から好ましい。

[0029] <紙基材>

得られた酸化パルプを用いて、紙基材を作成する。紙基材とは、木材パルプ等の植物パルプ由来の材料を主成分とし、シート状に成形（抄紙）したものである。本発明の紙基材は、好ましくは、パルプ由来の成分を、紙基材の絶乾質量に対して 50 質量%以上含み、より好ましくは 70 質量%以上含み、さらに好ましくは 90 質量%以上含む。パルプ由来の成分のみからシートを形成してもよい（すなわち、100 質量%）。紙基材に含有されることが考えられるパルプ以外の材料としては、炭酸カルシウムなどの填料、バインダー、歩留り向上剤、紙力向上剤、金属ナノ粒子などが挙げられる。また、環境に対する問題に影響がない範囲で合成樹脂から製造された繊維を含有

させてもよい。

[0030] 本発明の紙基材は、紙基材を構成する全パルプの絶乾質量に対して10質量%以上の酸化パルプを含有することが好ましく、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは90%以上である。酸化パルプの含有量が10質量%以下であると紙基材の強度およびこわさの向上効果がほとんどない。

[0031] 紙基材は公知の製紙技術によって製造することができる。抄紙機としては、円網式抄紙機、傾斜短網式抄紙機、長網式抄紙機、ツインワイヤー式抄紙機等を使用することができる。また、要求される品質に応じて、酸化パルプを含むパルプの濾水度は適宜調整することが好ましいとともに、各種薬品を添加することも可能である。

[0032] 通常、坪量の低い紙（すなわち、薄い紙）は、通気性は高いが、破れやすく、またこわさ（剛性または「こし」）がない。しかし、本発明の酸化パルプを含有する紙基材は、低坪量であっても、優れた強度およびこわさを発揮するという特徴を有している。したがって、本発明の紙基材は、低坪量でありながら強度が必要であるような用途に特に適しているといえる。そのような低い坪量は好ましくは50 g/m²以下であり、より好ましくは5～30 g/m²であり、さらに好ましくは5～15 g/m²である。紙基材が低坪量であると、通気性が向上する、軽量であるといった利点がある。紙基材の坪量が50 g/m²を超えると通気性に劣る可能性がある。

[0033] 本発明の紙基材は、低坪量にしても優れた強度およびこわさを発揮するので、通気性が良好でありながら（低坪量でありながら）、かつ破れにくく、形状を維持しやすいという、これまでの紙基材にはない特徴を有している。したがって、通気性を要求されるような用途、例えば、脱臭材、マスク、寝具（枕カバーなど）、包装材、建材（障子紙など）などに好適である。また、軽量でありながら（低坪量でありながら）、破れにくく、形状が維持しやすいため、他の用途、例えば、芳香材、吸油材、吸水材などの基材としても好適である。

[0034] 例えば、本発明の紙基材をマスク（例えば、インフルエンザ用マスク、風

邪用マスク、手術用マスクなど）の外層として使用した場合、息苦しくない（通気性がよい）、軽量である（低坪量）、破れにくい（高い強度）、形状を維持しやすい（高いこわさ）といった利点を得られる。また、本発明の紙基材は、こわさが高いため、薄くても折り目がつきやすいという特徴を有することを本発明者らは見出した。通常、薄くてこしのない（柔らかい）紙は、折っても元に戻りやすく、折り目がつきにくい。しかし、本発明の紙基材は、こわさがあるため、折られた状態を維持しやすい。これは、プリーツ型のマスクを製造するのに適している。

[0035] また、本発明の紙基材は、それ自体が脱臭効果を有することを本発明者らは見出した。したがって、通気性が高い、軽量である、破れにくい、形状を維持しやすいといった効果に加えて、高い脱臭効果を有する脱臭材に応用することができる。本発明の紙基材が脱臭効果を有する理由は明らかではないが、本発明者らは、紙基材に含まれる酸化パルプ中のカルボキシル基により、臭い成分が中和されるためではないかと推測している。

実施例

[0036] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0037] <酸化パルプの製造1>

漂白済み針葉樹未叩解パルプ（日本製紙製）5 g（絶乾）を、TEMPO（Sigma Aldrich社）78 mg（0.5 mmol）と臭化ナトリウム754 mg（7.4 mmol）を溶解した水溶液500 mlに加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に2 M次亜塩素酸ナトリウム水溶液16 ml添加した後、0.5 N塩酸水溶液でpHを10.3に調整し、酸化反応を開始した（酸化処理）。反応中は系内のpHは低下するが、0.5 N水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。2時間反応させた後、ガラスフィルターで濾過し、十分に水洗することでカルボキシル基量1.6 mmol/gの酸化パルプを得た。

[0038] （酸化パルプのカルボキシル基量の測定）

酸化パルプの0.5質量%スラリーを60ml調製し、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.5とした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが11になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下式を用いて算出した。

カルボキシル基量 [mmol/g パルプ] = a [ml] × 0.05 / 酸化パルプ質量 [g]。

[0039] <酸化パルプの製造2>

2M次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量を10mlに変更した以外は製造1と同様にして、カルボキシル基量1.0mmol/gの酸化パルプを得た。

[0040] <酸化パルプの製造3>

2M次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量を20mlに変更した以外は製造1と同様にして、カルボキシル基量2.0mmol/gの酸化パルプを得た。

[0041] <酸化パルプの製造4>

2M次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量を6mlに変更した以外は製造1と同様にして、カルボキシル基量0.6mmol/gの酸化パルプを得た。

[0042] 坪量およびカルボキシル基量の影響

<実施例1>

上記の製造1で得られた酸化パルプを水道水にて0.1%に希釈した原料を用いて丸型手漉き装置（東西精器製）で坪量5g/m²の酸化パルプのウェットシートを作成した。坪量は、JIS P8223 パルプー試験用手すき紙ー物理的特性の試験方法に従って測定した。このウェットパルプシートを送風乾燥機（50℃）で乾燥させて紙基材を作成した。紙基材の引張強度、透気抵抗度、およびこわさ（剛性）を測定した結果を表1に示す。

[0043] （引張強度）

紙基材を幅15mmの短冊状シートに加工し、引張強度測定器（ABB社製）を用いて引張強度を測定した。

[0044] （透気抵抗度）

デジタル型王研式透気度平滑度測定装置（旭精工社製）を用いて透気抵抗度を測定した。

[0045] （こわさ）

紙基材を幅 15 mm の短冊状シートに加工した。高さが 10 cm 以上ある台に、シート的一方の端が台から外側に 5 cm はみ出すようにシートを固定し、はみ出させたシートの先端が台の水平面に対して何 cm 下方にあるかを測定した。値が小さい方が、形状を維持する適性に優れる。

[0046] ＜実施例 2＞

坪量を 10 g / m² に変更した以外は実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。

[0047] ＜実施例 3＞

坪量を 15 g / m² に変更した以外は実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。

[0048] ＜実施例 4＞

坪量を 20 g / m² に変更した以外は実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。

[0049] ＜実施例 5＞

坪量を 30 g / m² に変更した以外は実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。

[0050] ＜実施例 6＞

坪量を 50 g / m² に変更した以外は実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。

[0051] ＜実施例 7＞

製造 2 の酸化パルプを用いた以外は実施例 2 と同様にして紙基材を作成した。

[0052] ＜実施例 8＞

製造 3 の酸化パルプを用いた以外は実施例 2 と同様にして紙基材を作成した。

[0053] <比較例 1>

酸化パルプの代わりに、酸化していない漂白済み針葉樹末叩解パルプ(日本製紙製)を用いた以外は実施例 1 と同様にして紙基材を作成しようとしたが、ウェットシートの強度が弱く、丸型手漉き装置から剥がすことができなかった。このため、紙基材を得ることができなかった。

[0054] <比較例 2>

酸化パルプの代わりに、酸化していない漂白済み針葉樹末叩解パルプ(日本製紙製)を用いた以外は実施例 2 と同様にして紙基材を作成した。

[0055] <比較例 3>

製造 4 の酸化パルプを用いた以外は実施例 2 と同様にして紙基材を作成した。

[0056] <比較例 4>

酸化パルプの代わりに、酸化していない漂白済み針葉樹末叩解パルプ N B K P (日本製紙製)を用いた以外は実施例 4 と同様にして紙基材を作成した。

[0057] 結果を表 1 に示す。

[0058]

[表1]

	COOH量 mmol/g	坪量 g/m ²	引張強度 kN/m	透気抵抗度 sec	こわさ cm
実施例1	1.6	5	0.12	0	2.9
実施例2	1.6	10	0.26	0	2.2
実施例3	1.6	15	0.39	0	1
実施例4	1.6	20	0.58	0	0.1
実施例5	1.6	30	0.77	0	0.1
実施例6	1.6	50	1.41	1	0
実施例7	1.0	10	0.19	0	2.8
実施例8	2.0	10	0.29	0	1.2
比較例1	0	5	—	—	—
比較例2	0	10	測定不可	0	4.5
比較例3	0.6	10	0.09	0	3.5
比較例4	0	20	測定不可	0	3

[0059] 表1の結果から明らかなように、本発明の紙基材（実施例1～8）は、坪量が低い場合であっても、高い引張り強度を有することがわかる。また、本発明の紙基材は、坪量が低い場合であっても、こわさ試験において、紙が垂れ下がりにくく、形状を維持しやすいことがわかる。例えば、10 g/m²程度のようなティシュペーパーと同じかそれよりも低い坪量の紙が、ほとんど垂れ下がらずに形状を維持することは、非常に意外な結果である。一方、比較例1～4の紙基材は、測定できないかまたは0.1 kN/m未満である低い強度であり、破けやすかった。また、比較例1～4の紙基材は、こわさ試験において紙基材のほとんどが垂れ下がるほどの低いこわさを示した。このようにこわさの低すぎる紙は、プリーツ加工や、切断加工などの加工性に劣る。

[0060] 酸化パルプ配合量の影響

<実施例9>

実施例 1 で使用した酸化パルプと比較例 1 で使用したパルプ（NBKP）を、酸化パルプ／NBKP＝10／90に変更した以外は、実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。結果を表 2 に示す。

[0061] <実施例 10>

実施例 1 で使用した酸化パルプと比較例 1 で使用したパルプを、酸化パルプ／NBKP＝50／50に変更した以外は、実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。結果を表 2 に示す。

[0062] <実施例 11>

実施例 1 で使用した酸化パルプと比較例 1 で使用したパルプを、酸化パルプ／NBKP＝90／10に変更した以外は、実施例 1 と同様にして紙基材を作成した。結果を表 2 に示す。

[0063] [表2]

	酸化パルプ 配合量%	坪量 g/m ²	引張強度 kN/m	透気抵抗度 sec	こわさ cm
比較例2	0	10	測定不可	0	4.5
実施例9	10	10	0.13	0	4.4
実施例10	50	10	0.19	0	3.7
実施例11	90	10	0.25	0	2.4
実施例2	100	10	0.26	0	2.2

[0064] 脱臭効果

<実施例 12>

実施例 2 及び比較例 2 の紙基材を 5 cm×5 cmの試験片に加工した。コック付きガスサンプリングバッグを用意し、バッグの側面に切込みを入れて、切込みから試験片 4 枚をバッグ内に加えた後、アルミテープで密封した。注射器でバッグ内にアンモニアガスを送入した。その後、コックからエアerpumpにて空気を 1.5 L 充填した（バッグ内アンモニアガス濃度 80～90

0 p p m)。アンモニア用ガス検知管をコックにつなぎ、封入してから60分後のバッグ内のアンモニアガス濃度を測定した。結果を表3に示す。

[0065] [表3]

	アンモニア 残存濃度(ppm)
実施例2	37
比較例2	61

請求の範囲

- [請求項1] 酸化パルプを含有する紙基材であって、該酸化パルプのカルボキシル基の量が、酸化パルプの絶乾質量に対して $1.0 \text{ mmol/g} \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ である、紙基材。
- [請求項2] 前記酸化パルプの含有量が、紙基材を構成する全パルプの絶乾質量に対して 10 質量%以上である、請求項 1 に記載の紙基材。
- [請求項3] 前記酸化パルプが、セルロース系原料を、(a 1) N-オキシル化合物および (a 2) 臭化物、ヨウ化物も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、(a 3) 酸化剤を用いて酸化することにより得られたものである、請求項 1 または 2 に記載の紙基材。
- [請求項4] 前記紙基材の坪量が 30 g/m^2 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の紙基材。
- [請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の紙基材を含む、脱臭材。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の紙基材を含む、マスク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H11/20(2006.01) i, C08B15/04(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)

D21H11/00-27/42, C08B15/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2012-219380 A (Kao Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims; paragraphs [0023] to [0032], [0075]; examples 5, 6; comparative example 2 (Family: none)	1-3 1-6
Y	JP 2012-207133 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; paragraph [0034] (Family: none)	1-6
Y	JP 2003-073402 A (Weyerhaeuser Co.), 12 March 2003 (12.03.2003), paragraph [0060] & US 2003/0051834 A1 & EP 1264846 A1	1-6

☒ 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
25 February, 2014 (25.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083074

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/011559 A1 (Oji Holdings Corp.), 26 January 2012 (26.01.2012), paragraphs [0043], [0056] & US 2013/0112361 A1 & EP 2597195 A1	4
Y	JP 2004-194602 A (Gurobu Kabushiki Kaisha), 15 July 2004 (15.07.2004), paragraphs [0036], [0038], [0040], [0048] (Family: none)	5
Y	JP 2011-219551 A (Asahi Kasei Fibers Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraph [0041] (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D21H11/20(2006.01)i, C08B15/04(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（I P C））

Int.Cl. D21H11/00-27/42, C08B15/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X	JP 2012-219380 A（花王株式会社）2012. 11. 12,	1-3
Y	特許請求の範囲, [0023]-[0032], [0075], 実施例 5, 6, 比較例 2 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2012-207133 A（日本製紙株式会社）2012. 10. 25, 特許請求の範囲, [0034] (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

前田 知也

4 S

4 1 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 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 2003-073402 A (ウェヤーハウザー・カンパニー) 2003. 03. 12, [0060] & US 2003/0051834 A1 & EP 1264846 A1	1-6
Y	WO 2012/011559 A1 (王子ホールディングス株式会社) 2012. 01. 26, [0043], [0056] & US 2013/0112361 A1 & EP 2597195 A1	4
Y	JP 2004-194602 A (グローブ株式会社) 2004. 07. 15, [0036], [0038], [0040], [0048] (ファミリーなし)	5
Y	JP 2011-219551 A (旭化成せんい株式会社) 2011. 11. 04, 特許請求の範囲, [0041] (ファミリーなし)	6