

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7177228号
(P7177228)

(45)発行日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(24)登録日 令和4年11月14日(2022.11.14)

(51)国際特許分類	F I	
D 2 1 H 19/72 (2006.01)	D 2 1 H 19/72	
D 2 1 H 21/36 (2006.01)	D 2 1 H 21/36	
D 2 1 H 15/12 (2006.01)	D 2 1 H 15/12	
A 0 1 N 59/20 (2006.01)	A 0 1 N 59/20	Z
A 0 1 P 3/00 (2006.01)	A 0 1 P 3/00	
請求項の数 9 (全24頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2021-120400(P2021-120400)	(73)特許権者 000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22)出願日 令和3年7月21日(2021.7.21)	
(65)公開番号 特開2022-27547(P2022-27547A)	(74)代理人 100118902 弁理士 山本 修
(43)公開日 令和4年2月10日(2022.2.10)	(74)代理人 100126985 弁理士 中村 充利
審査請求日 令和4年1月28日(2022.1.28)	(74)代理人 100141265 弁理士 小笠原 有紀
(31)優先権主張番号 特願2020-129310(P2020-129310)	(74)代理人 100129311 弁理士 新井 規之
(32)優先日 令和2年7月30日(2020.7.30)	(72)発明者 外岡 遼 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 三浦 克也
早期審査対象出願 前置審査	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルローズ繊維を含有する抗ウイルス性シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

J I S L 1 9 2 2 : 2 0 1 6 (繊維製品の抗ウイルス性試験方法) に基づいて測定したインフルエンザウイルスまたはネコカリシウイルスに対する抗ウイルス活性値 (M v) が 2 . 0 以上である抗ウイルス性印刷用紙を製造する方法であって、

(a) C u イオンおよび / または C u 粒子を含有する木材由来のセルローズ繊維、

(b) L B K P および / または古紙パルプを含む木材由来のパルプ、

(c) 填料、

を含むスラリーから、長網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機または円網式抄紙機を用いて抄紙する工程と、

サイズプレス、ゲートロールコータ、プレメタリングサイズプレス、カーテンコータまたはスプレーコータを用いて、片面あたり 3 . 0 g / m² 以下のクリア塗工層を片面または両面に設ける工程と、

を有しており、抗ウイルス性印刷用紙中の C u イオンおよび / または C u 粒子の含有量が 0 . 2 0 ~ 2 . 5 5 m g / g であり、抗ウイルス性印刷用紙に含まれる (a) のセルローズ繊維が 1 ~ 1 5 重量 % である、上記方法。

【請求項2】

前記セルローズ繊維が、アニオン基を有するセルローズ繊維として、カルボキシル基またはカルボキシレート基を有する酸化セルローズ繊維；および / または、カルボキシアルキル基を有するカルボキシアルキル化セルローズ繊維；を含んでなる、請求項1に記載の

方法。

【請求項 3】

前記アニオン基を有するセルロース繊維中のアニオン基量が $0.01 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

インフルエンザウイルスまたはネコカリシウイルスに対する抗ウイルス活性値 (Mv) が 3.0 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

抗ウイルス性印刷用紙の坪量が $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 6】

前記スラリーが、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムまたはカチオン化澱粉を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

クリア塗工層が澱粉を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

カレンダー処理を行う工程をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記スラリーが炭酸カルシウムを含有し、抗ウイルス性印刷用紙の坪量が $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$ である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抗ウイルス性シートに関する。より具体的には、セルロース繊維を含有する抗ウイルス性シートに関する。

【背景技術】

【0002】

シート状の基材に機能性付与剤を付与した機能性シートは、さまざまな産業分野において使用されている。機能の例としては、一般に、消臭、抗菌、耐熱、耐湿、耐候、耐溶剤、耐磨耗、電磁波遮断等を挙げることができ、用途の例としては、包装材料（紙器、段ボール、樹脂フィルム等）、建材（壁紙、化粧紙、敷紙等）、生活用品（脱臭材、芳香材）、工業用品（フィルター、ワイパー等）、医療品（マスク等）、衣類、その他紙製品（カレンダー等）等がある。中でも消臭、抗菌機能は、多くの産業分野で必要とされることが多い。

30

【0003】

機能性シートに求められる性能としては、上記機能のほか、シートの力学特性として、引張強さ、引裂強さ、破裂強さ、および必要に応じ通気性や印刷適性等が求められる。

【0004】

シート状の基材に消臭・抗菌機能を付与するために、種々の技術が提案されている。例えば、特許文献 1 及び 2 では、ゼオライトの構成成分であるケイ素化合物又はアルミニウム化合物のどちらか一方の水溶液を、セルロース繊維等の親水性高分子基材に含浸させ、塩基性物質と他方の水溶液を混合し、これを更に含浸させて、セルロース繊維の内部にゼオライトを担持させた無機多孔結晶 - 親水性高分子複合体が提案されており、さらに該ゼオライトに金属を担持することにより、抗菌効果や脱臭効果を付与することができることが開示されている。

40

また、特許文献 3 には、ケイ素化合物及び塩基性物質含有水溶液と、アルミニウム化合物及び塩基性物質含有水溶液とを繊維構造物に含浸させた後、湿熱加熱してセルロース系繊維内部でケイ素化合物とアルミニウム化合物とを反応させてシリカ・アルミナ多孔体であるゼオライトを生成させるセルロース系繊維構造物が開示されている。さらに、このシリカ・アルミナ多孔体中に金属イオンを導入することにより、抗菌性、防かび性を付与す

50

ることができることが開示されている。

【0005】

また、特許文献4では、銀ゼオライトと銀燐酸ジルコニウムと銀燐酸カルシウムと銀溶解性ガラスより選ばれた一種または二種以上の銀系抗菌剤を含有する抗菌性セルロース繊維が開示されている。

【0006】

また、特許文献5では、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重量に対して、 $1.0\text{ mmol/g} \sim 2.0\text{ mmol/g}$ であることを特徴する、脱臭性等を有する機能性シート用の紙基材が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開平10-120923号公報

特開平11-315492号公報

特開2008-031591号公報

特開平11-107033号公報

国際公開2014/097929号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1～4などに記載されているものは、セルロース繊維と金属成分を含む無機化合物の単なる混合体であり、セルロース繊維と金属成分を含む無機化合物とが化学的に強固に結合しているわけではない。すなわち、金属成分を含む無機化合物は繊維のように物理的、化学的なネットワークを形成しないため、これを用いて機能性シートを製造した場合、引張強さや引裂強さなど、基材としての力学特性が低下するほか、金属成分を含む無機化合物が基材から脱落する問題がある。

また、従来の機能性シートは、高湿度環境下に置かれたり、湿潤したりした場合に、抗ウイルス機能などが低下する問題がある。ここで湿潤時とは、例えば、不織布の乾燥後の一定質量に対して質量比で100%以上の水分を含んだ状態をいう。

このような状況に鑑み、本発明は、優れた抗ウイルス活性を備えた、セルロース繊維を含有する抗ウイルス性シート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】

これに限定されるものではないが、本発明は、以下の態様を包含する。

[1] セルロース繊維を含有する抗ウイルス性シートであって、

JIS L 1922:2016(繊維製品の抗ウイルス性試験方法)に基づいて測定したインフルエンザウイルスまたはネコカリシウイルスに対する抗ウイルス活性値(Mv)が2.0以上である、上記シート。

[2] 前記セルロース繊維が、アニオン基を有するセルロース繊維として、カルボキシル基またはカルボキシレート基を有する酸化セルロース繊維;および/または、カルボキシアシル基を有するカルボキシアシル化セルロース繊維;を含んでなる、[1]に記載のシート。

[3] 前記アニオン基を有するセルロース繊維中のアニオン基量が $0.01 \sim 3.0\text{ mmol/g}$ である、[2]に記載のシート。

[4] セルロース繊維が、Cuおよび/またはAgを金属イオンおよび/または金属粒子として含有し、シート中の金属イオンおよび/または金属粒子の含有量が 6.3 mg/g 以下である、[1]～[3]のいずれかに記載のシート。

[5] 前記セルロース繊維が、Cuを金属イオンおよび/または金属粒子として含有する、[1]～[4]のいずれかに記載のシート。

[6] LBPおよび/または古紙パルプを含有する、[1]～[5]のいずれかに記

10

20

30

40

50

載のシート。

[7] シート中の金属イオンおよび/または金属粒子の含有量が合計で 0 . 2 0 ~ 6 . 3 m g / g である、[1] ~ [6] のいずれかに記載のシート。

[8] インフルエンザウイルスまたはネコカリシウイルスに対する抗ウイルス活性値 (M v) が 3 . 0 以上である、[1] ~ [7] のいずれかに記載のシート。

[9] 前記シートが紙である、[1] ~ [8] のいずれかに記載のシート。

[1 0] 片面もしくは両面にクリア塗工層を有する、[9] に記載のシート。

[1 1] シートの坪量が 2 0 ~ 2 5 0 g / m ² である、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載のシート。

[1 2] [1] ~ [1 1] のいずれかに記載のシートを製造する方法であって、セルロース繊維を含むスラリーからシートを形成させる工程を含む、上記方法。

10

[1 3] 前記スラリーが、L B K P および/または古紙パルプをさらに含む、[1 2] に記載の方法。

[1 4] 前記シートが、1 ~ 1 5 重量%の前記セルロース繊維を含んでなる、[1 2] または [1 3] に記載の方法。

[1 5] 前記スラリーが炭酸カルシウムを含有し、シートの坪量が 2 0 ~ 2 5 0 g / m ² であり、シートが抄紙機を用いて抄造される、[1 2] ~ [1 4] に記載の方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、セルロース繊維を含有し、優れた抗ウイルス性を有する抗ウイルス性シートを提供することができる。本発明によれば、抗ウイルス活性などに寄与する機能性成分がしっかりとシートに残存するため、抗ウイルス活性などの機能が十分に発揮される。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明に係るセルロース繊維を含有するシートは、抗ウイルス性を有する単層構造あるいは多層構造のシートである。具体的には、本発明に係る抗ウイルス性シートは、J I S L 1 9 2 2 : 2 0 1 6 (繊維製品の抗ウイルス性試験方法) に基づいて測定したインフルエンザウイルスまたはネコカリシウイルスに対する抗ウイルス活性値 (M v) が 2 . 0 以上であり、抗ウイルス活性値が 2 . 5 以上や 3 . 0 以上であることがより好ましい。

【 0 0 1 2 】

30

本発明に係る抗ウイルス性シートは、抗ウイルス性に加えて、他に 1 つ以上の機能を有していてもよい。本発明に係る抗ウイルス性シートが有する機能の例としては、例えば、消臭、抗菌、耐熱、耐湿、耐候、耐溶剤、耐磨耗、電磁波遮断などを挙げることができるが、本発明の好ましい態様において、抗ウイルス性シートは、消臭および/または抗菌機能を有する。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る抗ウイルス性シートの用途は特に限定されず、抗ウイルス機能が必要とされる任意の用途に用いることができる。抗ウイルス性シートの用途としては、例えば、包装材料 (紙器、段ボール、樹脂フィルム、包装紙等)、建材 (壁紙、化粧紙、敷紙等)、衛生用品 (おむつ、生理用品、ワイパー、マスク、おしぼり、ガーゼ、綿棒等)、生活用品 (脱臭材、芳香材、食品用フィルター、クリーンフィルター、ランチョマット、トレーマスク、テーブルクロス、水切りネット、クッキングペーパー、クッキングシート、灰汁取りシート、キッチンタオル、布巾、エプロン、鍋つかみ、便座カバー、トイレ床用飛び跳ね防止シート、足拭きマット、ウェットティッシュ、使い捨てスリッパ、カーペット基材、靴の中敷き、スーツカバー、手提げバッグ、結露シート、ブックカバー、掃除機紙パック、付箋、しおり、ノート、手帳カバー、ペットシート、使い捨てシート、枕カバー、布団カバー、拭き取りシート等)、工業用品 (工業用フィルター、工業用ワイパー、自動車内装材等)、医療品 (マスク、防護服、手術着 (キャップ・前掛け・上下着)、抗菌マット、清拭クロス、医療用テープ等)、衣類 (使い捨て下着等)、園芸・農業用資材 (園芸用シート、農業用シート、苗床用シート、果実袋等)、ヘッドレスト用カバー (新幹線

40

50

や自動車)、その他紙製品(カレンダー等)等を挙げることができる。

【0014】

本発明に係る抗ウイルス性シートは単層構造であっても多層構造であってもよいが、多層構造である場合、少なくとも1層以上がセルロース繊維を含む必要がある。また、後述する金属イオンおよび/または金属粒子を担持するセルロース繊維は、いずれの層に含まれていても優れた抗ウイルス機能を示すが、ウイルスは一般的にシートの最表層に付着するため、効率的に抗ウイルス機能を発現するという観点から、金属イオンおよび/または金属粒子を担持するセルロース繊維はシートの最外層に含まれていることが好ましい。

【0015】

本発明に係る抗ウイルス性シートは、セルロース繊維を含有するが、セルロース繊維が、表面にアニオン基を有し、Ag、Au、Pt、Pd、Ni、Mn、Fe、Ti、Al、Zn及びCuの元素群から選ばれる1種以上の金属イオンおよび/または金属粒子を含有することが好ましい。アニオン基はカルボキシル基あるいはカルボキシレート基であることが好ましく、金属イオンがイオン結合していることが好ましい。本発明においては、金属イオンおよび/または金属粒子を担持するセルロース繊維(以下、「金属含有セルロース繊維」ともいう。)を含んだ層を少なくとも1層有することが好ましい。金属イオンとしては活性の高さと安全性の観点からCuおよび/またはAgを含有することが好ましく、Cuを含有することがより好ましい。AgやCuは、Hgなどと比較して安全性が高く、直接手で触れることの多い紙の用途に好適に使用することができる。また、CuはAgと比較して、ハロゲンや温度等からの影響を受けにくく、安定的に効果を発現することが知られており、本発明の金属特にCuイオン/またはCu粒子を担持したパルプを含有する本発明の紙は、あらゆる環境や用途で使用することができる。

【0016】

金属含有セルロース繊維以外の原料は、特に限定されず、公知の原料を用いることができる。例としては、金属イオンあるいは金属粒子を担持しないセルロース繊維(以下、「一般セルロース繊維」ともいう。)、合成繊維や、樹脂、無機物等の他の材料を一種以上含んでもよい。

本発明のシートは填料を含んでいてよい。シート中の填料の含有量は特に制限されないが、シート重量の20重量%を超えない範囲であることが好ましく、10重量%以下や5重量%以下とすることもできる。填料としては、例えば、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、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、クレー、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、硫化モリブデンなどが挙げられる。

他の材料としては、特に限定されないが、例えば、嵩高剤、乾燥紙力向上剤、湿潤紙力向上剤、濾水性向上剤、歩留まり向上剤、染料、サイズ剤、硫酸バンド等を必要に応じて使用してもよい。填料以外の他の材料の含有量は合計でシート重量の10重量%を超えないことが好ましい。

【0017】

また、シートの製造方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、原料が分散された水を吐出し、圧力や熱により脱水する方法(いわゆる湿式)、原料を乾いた状態で吐出し、同様に圧力や熱によりシート化する方法(いわゆる乾式)のいずれの方法でもよい。セルロース繊維は親水性であるため、湿式によりシートを形成することが好ましい。

本発明では、通常の紙シートと同様にパルプスラリー(紙料)に上記セルロース繊維を混合し、当該試料を用いて抄紙することでシートを製造することもできる。抄紙には長網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機、円網式抄紙機等の公知の抄紙機を用いることができ、その抄紙条件も限定されない。

また、本発明に係る抗ウイルス性シートは、必要に応じてカレンダー処理等の公知の表

10

20

30

40

50

面処理を行ってもよい。表面処理には公知の処理装置を用いることができ、その条件も限定されない。

本発明に係る抗ウイルス性シートは、必要に応じて顔料を含有しない塗工層（クリア塗工層）をシートの表面に設けてもよい。本発明のシートは、シートの片面または両面にクリア塗工層を備えることが好ましく、さらに好ましくは少なくとも澱粉類を含有するクリア塗工層を有することが好ましい。クリア塗工層を有することで、本発明のシートが紙であるときに、特に平滑性や表面強度、印刷適正に優れた紙を得ることができる。また、理由は明らかではないが、本発明のシートは、シート表面がクリア塗工層で覆われていても優れた抗ウイルス活性および抗菌・消臭機能を有する。

クリア塗工層の塗工量は、片面あたり固形分で $0.01 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。クリア塗工は、例えば、サイズプレス、ゲートロールコータ、プレメタリングサイズプレス、カーテンコータ、スプレーコータなどのコータ（塗工機）を使用して、塗布液をシート上に塗布することで形成できる。クリア塗工液の固形分濃度は、ボイリングや塗工量調整の観点から、 $2 \sim 14$ 重量%であることが好ましく、固形分濃度 5 重量%の時のB型粘度（ 30 、 60 rpm ）が $5 \sim 450 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $10 \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。

本発明において澱粉とは、アミロース、アミロペクチンからなる混合物のことをいい、一般に、その混合比は澱粉の原材料である植物によって異なる。本発明において澱粉類とは澱粉由来の高分子化合物も含む。当該高分子としては、澱粉を変性、修飾、加工などしたものが挙げられる。澱粉類としては、例えば生澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉、カチオン化澱粉、アセチル化したタピオカ澱粉を原料として製紙工場内で熱化学変性あるいは酵素変性によって生成される自家変性澱粉などの澱粉、アルデヒド化澱粉、ヒドロキシエチル化澱粉などの変性澱粉を含むことが好ましい。本発明のクリア塗工層は、例えば、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、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-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使用することも可能であり、 2 種または 3 種以上を併用してもよい。また、サイズ性を高める目的で、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-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併用することも可能である。また、本発明においては、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、通常のクリア塗工に配合される各種助剤を適宜使用される。

本発明に係る抗ウイルス性シートの坪量は、特に限定されず、必要に応じ一般的な範囲を設定することができるが、 $10 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $10 \sim 300 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましく、 $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$ の範囲であってもよい。坪量が 1000 g/m^2 より大きいと、シート特有の、曲げやすさや断裁しやすさが劣り問題となる場合がある。シートが多層構造である場合、最表層の原紙層が本発明の金属イオンおよび/または金属粒子を含有することが好ましい。また、各層の坪量が 10 g/m^2 以上であると、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。

【0018】

抗ウイルス性シートの厚さは、 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましい。シート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。シートの密度については特に限定されない。

【0019】

本発明に係る抗ウイルス性シートが多層構造を有する場合、各層を一層ずつ製造した後で、公知の方法によりそれらを積層してもよく、各層を順次積層しながら形成してもよい。また各層の原料を同時に吐出させながら一括で多層を形成する、いわゆる同時多層式に

10

20

30

40

50

シートを製造してもよい。各層を接着する方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、接着剤を使う方法、熱ロールの間を通したり、熱風をあてることにより層同士を融着させたりする方法等を挙げることができる。

本発明に係る抗ウイルス性シートが多層構造である場合、最外層が一層以上ラミネート処理されていてもよく、またいわゆる粘着ラベルシートのように、他の基材と接着するための接着層を最外層に有していてもよい。また、単層のシートを単純に積層したものでよく、段ボールのように、1つ以上の層が立体構造を有していてもよい。

【0020】

本発明に係る抗ウイルス性シートは、必要に応じて最外層に印刷を行ってもよい。

【0021】

本発明に係る抗ウイルス性シートは、金属イオンおよび/または金属粒子を担持するセルロース繊維を含む場合、シート1gあたり金属イオンおよび金属粒子を合計で0.20mg/g以上含有することが好ましく、0.25mg/g以上がより好ましく、0.30mg/g以上がさらに好ましく、0.60mg/g以上が最も好ましい。また、シート1gあたり金属イオンおよび金属粒子を合計で6.3mg/g以下含有することが好ましく、5.0mg/g以下や4.0mg/g以下としてもよい。

シート1gあたりのシート中の金属イオンおよび/または金属粒子の含有量を合計で0.20mg/g以上6.3mg/gとすることで、抗ウイルス機能などに優れたシートが容易に得られると共に、過剰な金属イオンおよび/または金属粒子による環境負荷の増大やシートの着色等を抑制することができる。

【0022】

抗ウイルス性シート中の金属イオンおよび金属粒子の含有量は、例えば、ICP発光分光分析(ICP-OES)によって測定(定量)することができる。

【0023】

また、金属含有セルロース繊維の含有量は、抗ウイルス性シートに対し0.5重量%以上であることが好ましい。金属含有セルロース繊維の含有量が少なすぎると、十分な抗ウイルス機能を付与することができない場合がある。上記含有量の上限値は特に限定されず、求める抗ウイルス、消臭、抗菌機能等の程度に応じて適宜調整できるが、100重量%であってもよい。金属含有セルロース繊維の含有量は、例えば、1~80重量%、2~60重量%、3~40重量%などにしてもよい。

また、上述したように金属含有セルロース繊維の含有量が抗ウイルス性シートに対し0.5重量%以上であることが好ましいことから、抗ウイルス性シート中の一般セルロース繊維の含有量は99.5重量%以下であることが好ましい。一般セルロース繊維の含有量の下限値は特に限定されず、一般セルロース繊維を含まなくてもよい。

【0024】

本発明に係る抗ウイルス性シートはセルロース繊維を含んでなる。本発明におけるセルロース繊維の種類には特に限定はなく、必要に応じて任意の種類のものを用いることができる。また、それらのうち2種類以上のセルロース繊維を任意の比率で混合して用いてもよい。セルロース繊維の由来は特に制限されず、例として、植物由来、動物由来、藻類由来、微生物由来等のセルロース繊維を挙げることができ、中でも植物由来または微生物由来のセルロース繊維が好ましく、植物由来のセルロース繊維が特に好ましい。

植物由来のセルロース繊維としては、例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農地残廃物、パルプ(針葉樹未漂白クラフトパルプ(NUKP)、針葉樹漂白クラフトパルプ(NBK P)、広葉樹未漂白クラフトパルプ(LUKP)、広葉樹漂白クラフトパルプ(LBK P)、針葉樹未漂白サルファイトパルプ(NUSP)、針葉樹漂白サルファイトパルプ(NBSP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、再生パルプ、古紙パルプ等)を挙げることができ、動物由来のセルロース繊維としては、例えばホヤ類由来のセルロース繊維、微生物由来のセルロース繊維としては、例えば酢酸菌(アセトバクター)由来のセルロース繊維を挙げることができる。

【0025】

10

20

30

40

50

本発明に用いられるセルロース原料の数平均繊維径および数平均繊維長は特に制限されるものではなく、必要に応じて任意の数平均繊維径および数平均繊維長のものを用いることができる。また数平均繊維径および数平均繊維長の異なる２種類以上のセルロース繊維を、任意の比率で混合して用いてもよい。例として、一般的なパルプ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30～60μm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）の場合は、数平均繊維径10～30μm程度、数平均繊維長1～2mm程度である。

また、本発明のシートが紙である場合、セルロース繊維としてLBKPおよび/または古紙パルプを含有することが好ましい。LBKPや古紙パルプは繊維長が比較的短く、これらのパルプを含むことで、平滑性に優れた紙を得ることができ、このように得られた紙は表面性や印刷適正（特に印刷面感）に優れる。

10

（１）セルロース繊維の変性

セルロース繊維は、グルコース単位あたり３つのヒドロキシル基を有しており、各種の化学変性処理を行うことが可能である。本発明では、処理後にアニオン基を有する化学変性処理を行うことが好ましい。

アニオン基を導入したセルロース繊維としては、例えば、カルボキシル基またはカルボキシレート基を有する酸化セルロース繊維、リン酸基を有するリン酸エステル化セルロース繊維、亜リン酸基を有する亜リン酸エステル化セルロース繊維、硫酸基を有するスルホン化セルロース繊維などが挙げられる。本発明では、後述する工程においてセルロース繊維の少なくとも一部に金属イオンあるいは金属粒子を導入するために、セルロース繊維の少なくとも一部に対してカルボキシル基あるいはカルボキシレート基を導入する変性（酸化）を行うことが好ましい。なお、本明細書において、セルロース繊維に導入されたアニオン基を酸基ということもある。

20

【0026】

ここで、カルボキシル基とは-COOHで表される基をいい、カルボキシレート基とは-COO-で表される基をいう。カルボキシレート基のカウンターイオンは特に限定されない。後述するように金属粒子がカルボキシレート基とのイオン結合を介して形成する場合はこの金属イオンがカウンターとなる。

【0027】

アニオン基（酸基）を有するセルロース繊維のアニオン基量は、一例として以下の方法により測定することができる。

30

アニオン基（酸基）を有するセルロース繊維試料の0.5質量%スラリー（水分散液）60mlを調製し、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）を測定する。次いで、アニオン基（酸基）を有するセルロース繊維のアニオン基量〔mmol/g〕を、下式を用いて算出する。式中、xは、酸基の価数に相当する値であり、カルボキシル基、カルボキシレート基、亜リン酸基、スルホン酸基の場合は1、リン酸基の場合は2である。

$a [ml] \times 0.05 / \text{アニオン基（酸基）を有するセルロース繊維の重量} [g] / x$

40

【0028】

また、カルボキシアルキル基を有するカルボキシアルキル化セルロース繊維においては、カルボキシアルキル化処理によるアニオン基の量を定量する場合、以下の手法を用いることができる。

（１）カルボキシメチル化セルロース（絶乾）約2.0gを精秤して、300mL容共栓付き三角フラスコに入れる。

（２）メタノール1000mLに特級濃硝酸100mLを加えて得られた硝酸メタノール溶液100mLを加え、3時間振とうして、カルボキシメチルセルロース塩（カルボキシメチル化セルロース）を水素型カルボキシメチル化セルロースにする。

（３）水素型カルボキシメチル化セルロース（絶乾）を1.5～2.0g精秤し、30

50

0 mL 容共栓付き三角フラスコに入れる。

(4) 80%メタノール15 mLで水素型カルボキシメチル化セルロースを湿潤し、0.1 NのNaOHを100 mL加え、室温で3時間振とうする。

(5) 指示薬として、フェノールフタレインを用いて、0.1 NのH₂SO₄で過剰のNaOHを逆滴定する。

(6) カルボキシアルキル置換度(DS)を、次式によって算出する：

$A = [(100 \times F' - (0.1 \text{ NのH}_2\text{SO}_4) (\text{mL}) \times F) \times 0.1] / (\text{水素型アルボキシアルキル化セルロースの絶乾質量 (g)})$

$DS = 0.162 \times A / (1 - 0.058 \times A)$

A：水素型カルボキシアルキル化セルロースの1 gの中和に要する1 NのNaOH量(mL)

F'：0.1 NのNaOHのファクター

F：0.1 NのH₂SO₄のファクター

【0029】

以下、セルロース繊維の表面におけるグルコース単位中にアニオン基を導入する方法について説明する。

【0030】

(1-1) 酸化

本発明において、セルロース繊維にカルボキシル基あるいはカルボキシレート基を導入する変性(酸化)の方法は、変性後のセルロース繊維がカルボキシル基あるいはカルボキシレート基を含有していれば特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

一例としては、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より選択される物質の存在下で酸化剤を用いて水中でセルロース原料を酸化する方法が挙げられる。この方法によれば、セルロース表面のグルコピラノース環のC6位の一級水酸基が選択的に酸化され、アルデヒド基、カルボキシル基、及びカルボキシレート基からなる群より選ばれる基が生じる。反応時のセルロース原料の濃度は特に限定されないが、5重量%以下が好ましい。

【0031】

N-オキシル化合物とは、ニトロキシラジカルを発生しうる化合物をいう。ニトロキシラジカルとしては例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(TEMPO)が挙げられる。N-オキシル化合物としては、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。

【0032】

N-オキシル化合物の使用量は、セルロース繊維を酸化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾1 gのセルロースに対して、0.01 mmol以上が好ましく、0.02 mmol以上がより好ましい。上限は、10 mmol以下が好ましく、1 mmol以下がより好ましく、0.5 mmol以下が更に好ましい。従って、N-オキシル化合物の使用量は絶乾1 gのセルロースに対して、0.01 ~ 10 mmolが好ましく、0.01 ~ 1 mmolがより好ましく、0.02 ~ 0.5 mmolがさらに好ましい。

【0033】

臭化物とは臭素を含む化合物であり、例えば、水中で解離してイオン化可能な臭化アルカリ金属、例えば臭化ナトリウム等が挙げられる。また、ヨウ化物とはヨウ素を含む化合物であり、例えば、ヨウ化アルカリ金属が挙げられる。臭化物又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すればよい。臭化物及びヨウ化物の合計量は絶乾1 gのセルロースに対して、0.1 mmol以上が好ましく、0.5 mmol以上がより好ましい。上限は、100 mmol以下が好ましく、10 mmol以下がより好ましく、5 mmol以下が更に好ましい。従って、臭化物及びヨウ化物の合計量は絶乾1 gのセルロースに対して、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。

【0034】

10

20

30

40

50

酸化剤は、特に限定されないが例えば、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸、それらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物などが挙げられる。中でも、安価で環境負荷が少ないことから、次亜ハロゲン酸又はその塩が好ましく、次亜塩素酸又はその塩がより好ましく、次亜塩素酸ナトリウムが更に好ましい。

【0035】

酸化剤の使用量は、絶乾1gのセルロースに対して、0.5mmol以上が好ましく、1mmol以上がより好ましく、3mmol以上が更に好ましい。上限は、500mmol以下が好ましく、50mmol以下がより好ましく、25mmol以下が更に好ましい。従って、酸化剤の使用量は絶乾1gのセルロースに対して、0.5~500mmolが好ましく、0.5~50mmolがより好ましく、1~25mmolがさらに好ましく、3~10mmolが最も好ましい。

10

【0036】

N-オキシル化合物を用いる場合、酸化剤の使用量はN-オキシル化合物1molに対して1mol以上が好ましい。上限は、40molが好ましい。従って、酸化剤の使用量はN-オキシル化合物1molに対して1~40molが好ましい。

【0037】

酸化反応時のpH、温度等の条件は特に限定されず、一般に、比較的温和な条件であっても酸化反応は効率よく進行する。反応温度は4以上が好ましく、15以上がより好ましい。上限は40以下が好ましく、30以下がより好ましい。従って、温度は4~40が好ましく、15~30程度、すなわち室温であってもよい。

20

【0038】

反応液のpHは、8以上が好ましく、10以上がより好ましい。上限は、12以下が好ましく、11以下がより好ましい。従って、反応液のpHは、好ましくは8~12、より好ましくは10~11程度である。

通常、酸化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は低下する傾向にある。そのため、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を上記の範囲に維持することが好ましい。酸化の際の反応媒体は、取扱い性の容易さや、副反応が生じにくいこと等の理由から、水が好ましい。

【0039】

酸化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、通常は0.5時間以上である。上限は通常は6時間以下、好ましくは4時間以下である。従って、酸化における反応時間は通常0.5~6時間、例えば0.5~4時間程度である。

30

【0040】

酸化は、2段階以上の反応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セルロースを、再度、同一又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、効率よく酸化させることができる。

【0041】

カルボキシル基あるいはカルボキシレート基を導入する変性(酸化)の方法の別の例として、オゾン処理により酸化する方法が挙げられる。この酸化反応により、セルロースを構成するグルコピラノース環の少なくとも2位及び6位の水酸基が酸化されると共に、セルロース鎖の分解が起こる。

40

【0042】

オゾン処理は通常、オゾンを含む気体とセルロース原料とを接触させることにより行われる。気体中のオゾン濃度は、50g/m³以上であることが好ましい。上限は、250g/m³以下であることが好ましく、220g/m³以下であることがより好ましい。従って、気体中のオゾン濃度は、50~250g/m³であることが好ましく、50~220g/m³であることがより好ましい。

【0043】

50

オゾン添加量は、セルロース原料の固形分 100 重量% に対し、0.1 量部以上であることが好ましく、5 重量% 以上であることがより好ましい。上限は、通常 30 重量% 以下である。従って、オゾン添加量は、セルロース原料の固形分 100 重量% に対し、0.1 ~ 30 重量% であることが好ましく、5 ~ 30 重量% であることがより好ましい。

【0044】

オゾン処理温度は、通常 0 以上であり、好ましくは 20 以上である。上限は通常 50 以下である。従って、オゾン処理温度は、0 ~ 50 であることが好ましく、20 ~ 50 であることがより好ましい。オゾン処理時間は、通常は 1 分以上であり、好ましくは 30 分以上である。上限は通常 360 分以下である。従って、オゾン処理時間は、通常は 1 ~ 360 分程度であり、30 ~ 360 分程度が好ましい。オゾン処理の条件が上述の範囲内であると、セルロースが過度に酸化及び分解されることを防ぐことができ、酸化セルロースの収率が良好となる。

10

【0045】

オゾン処理後に得られる結果物に対しさらに、酸化剤を用いて追酸化処理を行ってもよい。追酸化処理に用いる酸化剤は、特に限定されないが例えば、二酸化塩素、亜塩素酸ナトリウム等の塩素系化合物；酸素、過酸化水素、過硫酸、過酢酸などが挙げられる。対酸化処理の方法としては例えば、これらの酸化剤を水又はアルコール等の極性有機溶媒中に溶解して酸化剤溶液を作成し、酸化剤溶液中にセルロース原料を浸漬させる方法が挙げられる。

【0046】

カルボキシル基またはカルボキシレート基を有する酸化セルロース繊維のアニオン基量は、0.01 ~ 3.0 mmol/g が好ましく、0.20 ~ 2.2 mmol/g がより好ましい。アニオン基が 0.01 mmol/g 未満であると、後述するセルロース繊維へ金属イオンあるいは金属粒子を担持する工程において、セルロース繊維表面に存在する金属粒子の量が十分でなく、抗ウイルス、消臭、抗菌機能に劣る場合がある。一方、アニオン基が 3.0 mmol/g を超えると、金属粒子の凝集が起こり、抗ウイルス、消臭、抗菌機能に劣る場合があると共に、酸化反応時に副反応としてセルロースの切断が起こりやすくなり、収率が低下する場合がある。

20

酸化セルロース繊維中に含まれるアニオン基（カルボキシル基、カルボキシレート基）の量は、酸化剤の添加量、反応時間等の酸化条件をコントロールすることで調整することができる。

30

【0047】

(1-2) エーテル化

エーテル化としては、後工程においてセルロース繊維に金属イオンを導入する都合上、反応後の官能基にカルボキシル基あるいはカルボキシレート基を含有する方法であればいずれの方法でもよく、公知の方法を用いることができる。例としては、カルボキシメチル（エーテル）化、カルボキシエチル（エーテル）化、カルボキシプロピル（エーテル）化、カルボキシブチル（エーテル）化等のカルボキシアルキルエーテル化や、カルボキシフェニル（エーテル）化を挙げることができる。この中から一例としてカルボキシメチル化の方法を以下に説明する。

40

【0048】

カルボキシメチル化の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、発底原料としてのセルロース原料をマーセル化し、その後エーテル化する方法が挙げられる。カルボキシメチル化反応の際は通用溶媒を用いる。溶媒としては例えば、水、アルコール（例えば低級アルコール）及びこれらの混合溶媒が挙げられる。低級アルコールとしては例えば、メタノール、エタノール、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、N-ブタノール、イソブタノール、第3級ブタノールが挙げられる。

【0049】

混合溶媒における低級アルコールの混合割合は、通常は 60 重量% 以上又は 95 重量% 以下であり、60 ~ 95 重量% であることが好ましい。溶媒の量は、セルロース原料に対

50

し通常は3重量倍である。上限は特に限定されないが20重量倍である。従って、溶媒の量は3~20重量倍であることが好ましい。

【0050】

マーセル化は通常、発底原料とマーセル化剤を混合して行う。マーセル化剤としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属が挙げられる。マーセル化剤の使用量は、発底原料の無水グルコース残基当たり0.5倍mol以上が好ましく、1.0倍mol以上がより好ましく、1.5倍mol以上であることがさらに好ましい。上限は、通常20倍mol以下であり、10倍mol以下が好ましく、5倍mol以下がより好ましい、従って、0.5~20倍molが好ましく、1.0~10倍molがより好ましく、1.5~5倍molがさらに好ましい。

10

【0051】

マーセル化の反応温度は、通常0以上であり、好ましくは10以上である。上限は通常70以下、好ましくは60以下である。従って、反応温度は、通常0~70、好ましくは10~60である。反応時間は、通常15分以上、好ましくは30分以上である。上限は、通常8時間以下、好ましくは7時間以下である。従って、通常は15分~8時間、好ましくは30分~7時間である。

【0052】

エーテル化反応は通常、カルボキシメチル化剤をマーセル化後に反応系に追加して行う。カルボキシメチル化剤としては例えば、モノクロロ酢酸ナトリウムが挙げられる。カルボキシメチル化剤の添加量は、セルロース原料のグルコース残基当たり通常は0.05倍mol以上が好ましく、0.5倍mol以上がより好ましく、0.8倍mol以上であることがさらに好ましい。上限は、通常10.0倍mol以下であり、5倍mol以下が好ましく、3倍mol以下がより好ましい、従って、好ましくは0.05~10.0倍molであり、より好ましくは0.5~5倍molであり、更に好ましくは0.8~3倍molである。

20

【0053】

反応温度は通常30以上、好ましくは40以上であり、上限は通常90以下、好ましくは80以下である。従って反応温度は通常30~90、好ましくは40~80である。反応時間は、通常30分以上であり、好ましくは1時間以上である。上限は、通常は10時間以下、好ましくは4時間以下である。従って反応時間は、通常は30分~10時間であり、好ましくは1時間~4時間である。カルボキシメチル化反応の間必要に応じて、反応液を攪拌してもよい。

30

【0054】

カルボキシメチル化によりセルロース原料を変性する場合、得られるカルボキシメチル化セルロース繊維中の無水グルコース単位当たりのカルボキシメチル置換度は、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.10以上であることがさらに好ましい。上限は、0.50以下が好ましく、0.40以下がより好ましく、0.35以下がさらに好ましい。従って、カルボキシメチル置換度は0.01~0.50が好ましく、0.05~0.40がより好ましく、0.10~0.30がさらに好ましい。

【0055】

(1-3) エステル化

本発明において、セルロース繊維にリン酸基、亜リン酸基を導入する変性(エステル化)の方法は、いずれの方法でもよく、公知の方法を用いることができる。

【0056】

リン酸基を有するリン酸エステル化セルロース繊維、亜リン酸基を有する亜リン酸エステル化セルロース繊維は、リン酸基、亜リン酸基を有する化合物でエステル化されたセルロース繊維である。リン酸基、亜リン酸基を有する化合物としては、例えば、リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ポリホスホン酸、これらのエステルや塩が挙げられる。これらの化合物は、低コストであり、扱い易い。

40

【0057】

50

リン酸基、亜リン酸基を有する化合物の具体例としては、リン酸、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、メタリン酸ナトリウム、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、メタリン酸カリウム、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、メタリン酸アンモニウム、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素アンモニウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸リチウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸等が挙げられる。

中でも、エステル化の効率が高く、かつ工業的に適用し易いという理由で、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、亜リン酸、亜リン酸のナトリウム塩、亜リン酸のカリウム塩、亜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、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸二水素ナトリウムがより好ましい。リン酸基、亜リン酸基を有する化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上の組み合わせで用いてもよい。

【0058】

エステル化反応は、例えば、セルロース原料に対し、リン酸基、亜リン酸基を有する化合物を反応させて行う。セルロース原料とリン酸基、亜リン酸基を有する化合物を反応させる方法としては、例えば、セルロース原料にリン酸基、亜リン酸基を有する化合物の粉末又は水溶液を混合する方法、セルロース原料のスラリーにリン酸基、亜リン酸基を有する化合物の水溶液を添加する方法が挙げられる。

これらの中でも、反応の均一性が高まり、かつエステル化効率が高くなるという理由で、セルロース原料又はそのスラリーにリン酸基、亜リン酸基を有する化合物の水溶液を混合する方法が好ましい。リン酸基、亜リン酸基を有する化合物の水溶液のpHは、リン酸基、亜リン酸基の導入の効率を高める観点から、7以下が好ましく、加水分解を抑える観点から、3~7がより好ましい。

【0059】

リン酸基、亜リン酸基を有する化合物の添加量の下限は、セルロース原料100重量部に対して、リン原子換算で、0.2重量部以上が好ましく、1重量部以上がより好ましい。この範囲であることにより、リン酸エステル化セルロース繊維、亜リン酸エステル化セルロース繊維の収率が向上しやすい。一方、その上限は、500重量部以下が好ましく、400重量部以下がより好ましい。この範囲であることにより、リン酸基、亜リン酸基を有する化合物の添加量に見合った収率で効率よく得ることができる。

【0060】

セルロース原料と、リン酸基、亜リン酸基を有する化合物を反応させる際、さらに塩基性化合物を反応系に加えてもよい。塩基性化合物を反応系に加える方法としては、例えば、セルロース原料のスラリーに添加する方法、リン酸基、亜リン酸基を有する化合物の水溶液に添加する方法、又はセルロース原料とリン酸基、亜リン酸基を有する化合物のスラリーに添加する方法が挙げられる。塩基性化合物は特に限定されないが、塩基性を示す窒素含有化合物が好ましい。なお、「塩基性を示す」とは、通常、フェノールフタレイン指示薬の存在下で塩基性化合物の水溶液が桃~赤色を呈すること、または塩基性化合物の水溶液のpHが7より大きいことを意味する。

【0061】

塩基性を示す窒素含有化合物は、本発明の効果を奏する限り特に限定されない。中でも、アミノ基を有する化合物が好ましい。例えば、尿素、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンが挙げられる。これらの中でも、低コストで扱いやすいという理由で、尿素が好ましい。

【0062】

塩基性化合物の添加量は、2~1000重量部が好ましく、100~700重量部がよ

10

20

30

40

50

り好ましい。反応温度は、0～95 が好ましく、30～90 がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、通常、1～600分程度であり、30～480分が好ましい。反応条件がこれらのいずれかの範囲内であると、セルロースに過度にリン酸基、亜リン酸基が導入されて溶解し易くなることを防ぐことができ、リン酸エステル化セルロース繊維、亜リン酸エステル化セルロース繊維の収率が向上しやすい。

【0063】

セルロース原料にリン酸基、亜リン酸基を有する化合物を反応させた後、通常は懸濁液が得られる。懸濁液は必要に応じて脱水し、脱水後には加熱処理を行うことが好ましい。これにより、セルロース原料の加水分解を抑えることができる。加熱温度は、100～170 が好ましく、加熱処理の際に水が含まれている間は130 以下（更に好ましくは110 以下）で加熱し、水を除いた後、100～170 で加熱することがより好ましい。

10

【0064】

リン酸エステル化セルロース繊維、亜リン酸エステル化セルロース繊維は、煮沸後、冷水で洗浄する等の洗浄処理を施すことが好ましい。

【0065】

リン酸エステル化セルロース繊維、亜リン酸エステル化セルロース繊維において、リン酸エステル化セルロース繊維、亜リン酸エステル化セルロース繊維に含まれるアニオン基（リン酸基、亜リン酸基）は、0.1～3.5 mmol/g が好ましい。

【0066】

（1-4）スルホン化

スルホン化セルロース繊維は、硫酸基を有する化合物でスルホン化されたセルロース繊維である。硫酸基を有する化合物としては、例えば、硫酸、スルファミン酸、クロロスルホン酸、三酸化硫黄、これらのエステルや塩が挙げられる。これらの化合物は、低コストであり、扱い易い。

20

【0067】

本発明では、スルファミン酸が好ましく用いられる。スルファミン酸は、無水硫酸や硫酸水溶液等に比べてセルロースの溶解性が小さいだけでなく、酸性度が低いために重合度の保持が可能である。また、強酸性かつ高腐食性のある無水硫酸や硫酸水溶液に対して、取り扱いに制限がなく、大気汚染防止法の特定物質にも指定されていないため、環境に対する負荷が小さい。

30

【0068】

スルファミン酸の使用量は、セルロース繊維へのアニオン基（硫酸基）の導入量を考慮して適宜調整することができる。スルファミン酸は、例えば、セルロース分子中のグルコース単位1mol当たり、好ましくは0.01～50mol、より好ましくは0.1～30molで使用することができる。

【0069】

（2）セルロース繊維への金属イオンおよび/または金属粒子の担持

本発明において、アニオン基、特にカルボキシル基又はカルボキシレート基を含有するセルロース繊維に対し、更にAg、Au、Pt、Pd、Ni、Mn、Fe、Ti、Al、Zn及びCuの群から選ばれる1種以上の金属元素の金属イオンおよび/または金属粒子を含有することにより、優れた抗ウイルス、消臭、抗菌機能が発現する。中でもAg及びCuの群から選ばれる1種以上のイオンを用いることにより、抗ウイルス、消臭、抗菌機能がさらに向上するため好ましく、より好ましくはCuイオンおよび/または金属粒子である。

40

アニオン基を有するセルロース繊維は、金属イオンあるいは金属粒子とセルロース繊維が化学的に結合しているため、シートに含有した際に、シートから金属成分が脱離しにくく、また引張強さ等の力学特性も良好であり、性能、強度が低下しないという特徴を有する。

【0070】

50

上記セルロース繊維に対し上記金属イオンを担持する方法としては、特に限定されず、例えば、予め調製したセルロース繊維の分散液と金属化合物水溶液を混合してもよく、セルロース繊維を含む分散液を基材の上に塗布して膜とし、当該膜に金属化合物水溶液を滴下して含浸させてもよい。このとき、膜は基材上に固定されたままであってもよいし、基材から剥離された状態であってもよい。

詳細なメカニズムは不明であるが、これらの方法により、金属化合物に由来する金属イオンが、カルボキシレート基等のアニオン基と既にイオン結合していたナトリウムイオンと対イオン交換することでイオン結合を形成、あるいは配位することにより、セルロース繊維に対して金属イオンが付加されると推測される。この対イオン交換は、金属イオン同士のイオン化傾向の差によって起こると考えられる。

【0071】

ここで金属化合物水溶液とは、金属塩の水溶液である。金属塩の例には、錯体（錯イオン）、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、および酢酸塩が挙げられる。

【0072】

金属化合物水溶液の濃度は特に限定されないが、セルロース繊維 1 g に対して 0.2 ~ 2.2 mmol が好ましく、0.4 ~ 1.8 mmol がより好ましい。金属化合物を接触させる時間は適宜調整してよい。

【0073】

金属化合物を接触させる際の温度は特に限定されないが、2 ~ 50 の範囲であることが好ましい。また、接触させる際の液の pH は特に限定されないが、pH が低いと、カルボキシル基に金属イオンが結合しにくくなるため、7 ~ 13 の範囲であることが好ましく、pH 8 ~ 12 の範囲であることが特に好ましい。

【0074】

本発明では、上記のようにセルロース繊維に金属イオンを導入することにより効果を発揮するが、金属イオンの一部が還元され金属粒子になっている場合がある。また、必要に応じ、得られた金属イオン含有セルロース繊維に結合した金属イオンの一部を還元剤などの添加により還元することによって、セルロース繊維の表面上に金属粒子を部分的に形成させることも可能である。ただし、特別な還元処理を行わず、金属化合物の全量を金属のイオンのまま用いることが、抗ウイルス、抗菌、消臭機能の点から好ましい。

【0075】

上記で得られた金属含有セルロース繊維中の金属化合物を還元することによって金属粒子をセルロース繊維中に生成させる機構は明らかでないが、以下のように推察される。還元反応により金属化合物含有セルロース繊維中の金属化合物または金属化合物由来のイオンは還元されて金属となる。このとき、生成した金属は、セルロース繊維の表面に担持される。同様に生成した近隣の金属同士は一体化するので、粒子が形成される。一方、セルロース繊維の近傍に存在するものの、セルロース繊維と結合せずに存在していた金属化合物等も還元されて金属を生成する。この金属は、速やかにセルロース繊維表面の金属と一体化して金属粒子を形成する。

【0076】

還元反応は、公知の方法で行ってよいが、金属化合物を還元しつつ、金属化合物とセルロース繊維との結合を開裂しないように行うことが好ましい。このような還元方法の例には、水素による気相還元法、および水素化ホウ素ナトリウム水溶液などの還元剤を用いた液相還元法が含まれる。

気相還元における時間、温度等の条件は適宜調整されるが、例えば 50 ~ 60 で 1 ~ 3 時間程度反応すればよい。気相還元反応は、酸化セルロース繊維が水や溶媒を含んでいない状態で行うことが好ましい。還元反応においては、膜は基材上に固定されたままであってもよいし、基材から剥離された状態であってもよい。液相還元の場合は、上記分散液から膜を得て、これを乾燥してあるいは乾燥しないまま還元反応に供することができる。また、分散液を乾燥することなく液相還元反応に供することもできる。液相還元における反応温度は 4 ~ 40 が好ましく、室温がより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

金属粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡像またはX線回折から求められる。本発明においては、金属粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡像から求めた場合に1～50nmの範囲にあることが好ましい。具体的に透過型電子顕微鏡像から平均粒子径を求める方法としては、セルロース繊維の透過型電子顕微鏡像を準備し、その像から、複数の金属粒子の一次粒子の円相当径を求め、これらの値を平均して求める方法が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

セルロース繊維が金属イオンおよび/または金属粒子を含有していることは、走査型電子顕微鏡像、及び強酸による抽出液のICP発光分光分析で確認できる。つまり、金属イオンは走査型電子顕微鏡像では存在を確認できず、一方でICP発光分光分析では金属を含有していることを確認できる。これに対し、例えば上記金属がイオンから還元されて金属粒子として存在している場合は、走査型電子顕微鏡像で金属粒子を確認することができるので、金属イオンの有無を判定できる。また、走査型電子顕微鏡像と元素マッピングによっても金属イオンの有無を判定できる。つまり、走査型電子顕微鏡像では金属イオンを確認できないが、元素マッピングをすることで金属イオンが存在していることを確認できる。

10

【 0 0 7 9 】

前記金属イオンあるいは金属粒子を担持する工程において、セルロース繊維に対する前記金属イオンおよび/または金属粒子の含有量は、合計で10～100mg/gの範囲であることが好ましく、15～80mg/gの範囲であることがさらに好ましく、20～60mg/gの範囲であることが特に好ましい。合計で10mg/gより少ないと、抗ウイルス、消臭、抗菌機能が劣る場合がある。一方、合計で100mg/gを超えると、製造時に金属イオンが溶出し易くなり、排水処理の負荷が大きくなる場合がある。

20

【 0 0 8 0 】

(3) 叩解

本発明におけるセルロース繊維は、前記変性処理を行う前から、前記金属担持処理を行った後の間に少なくとも1回以上叩解処理を行ってもよいが、金属担持処理の前に行うことで、繊維が凝集することなく、効率的にフィブリル化することができるため好ましい。ここで叩解処理とは、繊維に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、セルロース繊維の一部がフィブリル化し、表面積が増大することにより、一般的には乾燥時における繊維間結合を強くすることができるほか、本発明においては、特に金属含有セルロース繊維では叩解処理を行うことにより、金属イオンおよび/または金属粒子を担持させた後の抗ウイルス、消臭、抗菌効果をさらに高めることができる。

30

一方、叩解処理を過剰に行い、セルロース繊維を過度に微細化しすぎると、パルプと配合して抄紙する際に歩留まりが低下したり、紙中に留まらず(残らず)、抗ウイルス、消臭、抗菌機能が低下したりするため好ましくない。叩解度合いの指標としては、カナダ標準ろ水度(CSF)を用いることができる。具体的には、ろ水度(CSF)が30ml未満であると、シートへの歩留まり減少により抗ウイルス、消臭、抗菌機能が低下し、ろ水度(CSF)が600mlを超えると、フィブリル化が不十分で抗ウイルス、消臭、抗菌機能が低下するおそれがある。このように、セルロース繊維のろ水度(CSF)を30～600mlとすることで、抗ウイルス、消臭、抗菌機能が向上する。

40

【 0 0 8 1 】

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、リファイナーやピーター、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、並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。

【 0 0 8 2 】

また、叩解、または必要に応じて叩解前に行う分散処理に先立って、必要に応じて予備処理を行ってもよい。予備処理としては、例えば、混合、攪拌、乳化、分散が挙げられ、公知の装置(例、高速せん断ミキサー)を用いて行えばよい。

50

【0083】

本発明では、セルロース繊維をナノファイバー化してもよい。ナノファイバー化した部位では表面積が増大し、抗ウイルス、消臭、抗菌機能を向上させることができる。一方、繊維を完全にナノファイバー化してしまうと、繊維が完全離解し、パルプと配合して製造する際に歩留まりが低下したり、紙中に留まらず（残らず）、セルロース繊維が有する効果が低下したりする。ここで、ナノファイバー化とは、セルロース繊維を繊維径100nm以下まで解繊した繊維にすることをいう。ナノファイバー化するためには、叩解に用いると同様の公知の装置を任意に用いることができる。

【実施例】

【0084】

以下、具体例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において、特に記載しない限り、濃度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。

【0085】

実験1. 銅イオンを担持する酸化セルロース繊維（Cuイオン担持酸化セルロース繊維）の製造

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度85%）5.00g（絶乾）をTEMPO（Sigma Aldrich社製）39mg（絶乾1gのセルロースに対し0.05mmol）と臭化ナトリウム514mg（絶乾1gのセルロースに対し1.0mmol）を溶解した水溶液500mlに加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。

次いで、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが5.5mmol/gになるように反応系に添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した（酸化反応に要した時間：約90分）。

反応後の混合物をガラスフィルターで濾過した後、十分な水の量による水洗、ろ過を2回繰り返すことにより、水を含浸させた酸化セルロース繊維を得た（固形分：10質量%、パルプ収率：90%、カルボキシル基量：1.68mmol/g）。

得られた酸化セルロース繊維に対し、水を加えて固形分濃度2%の分散液とし、pHを9.0に調整した。次いで、CuCl₂（富士フィルム和光純薬社製）を加え、酸化セルロース繊維1gに対する濃度が1.0mmol/gになるよう撹拌しながら加え、さらに30分間撹拌することにより、酸化セルロース繊維にCuイオンを含有させた。

その後、十分な量の水による水洗、ろ過を2回繰り返すことにより、未反応の金属塩を除去し、水を含浸させたCuイオン担持酸化セルロース繊維を得た（固形分：30質量%）。得られたCuイオン担持酸化セルロース繊維における金属イオンの含有量は43.8mg/gであり、Cuイオン担持酸化セルロース繊維のカナダ標準ろ水度(CSF)は500mlであった。

【0086】

実験2. 抗ウイルス性シートの製造

[シート1]

セルロース繊維として新聞古紙由来の脱墨古紙パルプ（日本製紙社製、CSF：300ml）を使用し、これに実験1で製造したCuイオン担持酸化セルロース繊維がセルロース繊維全体に対して1重量%となるように配合した。スリーワンモーターを用いて500rpmで撹拌しながら、セルロース繊維100重量%に対し、30重量%（固形分）の軽質炭酸カルシウム、0.7重量%（固形分）のポリ塩化アルミニウム、0.05重量%（固形分）の紙力向上剤を順次添加し、パルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーから、丸型手抄き機を使用して坪量が60g/m²、紙厚が120μm、灰分14%のシートを製造した。

[シート2]

酸化澱粉（日本コーンスターチ社製、SK20）を5重量%含有するサイズプレス液を

10

20

30

40

50

製造した。このサイズプレス液をシート1の両面に塗工し、常法によって乾燥した（塗工量：両面合計で 1 g/m^2 ）。

[シート3]

シート2の片面に、RI-I型印刷機（石川島産業機械社製）を用いて、印刷直後のインキ着肉濃度が1.0となるようにヴァンテアンエコー墨（東洋インキ社製）をベタ印刷した。

[シート4]

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して3重量%となるように配合した以外は、シート1と同様にしてシートを製造した。

[シート5]

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して5重量%となるように配合した以外は、シート1と同様にしてシートを製造した。

[シート6]

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して5重量%となるように配合した以外は、シート2と同様にしてシートを製造した。

[シート7]

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して5重量%となるように配合した以外は、シート3と同様にしてシートを製造した。

[シート8]

セルロース繊維としてLBKP（日本製紙社製、CSF：480ml）を使用し、これに実験1で製造したCuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して4重量%となるように配合した。セルロース繊維100重量%に対し、0.16重量%のサイズ剤、1.50重量%の硫酸バンド、0.70重量%のカチオン化澱粉を順次添加し、パルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーから、抄紙機を用いて速度250m/minで抄紙し、カレンダー処理を行い、坪量が 71.0 g/m^2 、紙厚が $105\text{ }\mu\text{m}$ のシートを製造した。

[シート9]

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して7重量%となるように配合した以外は、シート8と同様にしてシートを製造した。

[シート10]

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して10重量%となるように配合した以外は、シート8と同様にしてシートを製造した。

[シート11]（比較例）

Cuイオン担持酸化セルロース繊維を使用しない以外は、シート1と同様にしてシートを製造した。

[シート12]（比較例）

Cuイオン担持酸化セルロース繊維を使用しない以外は、シート8と同様にしてシートを製造した。

[シート13]（比較例）

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して1重量%となるように配合した以外は、シート8と同様にしてシートを製造した。

【0087】

実験3. 抗ウイルス性シートの評価

得られた抗ウイルス性シートについて、以下に示す方法により、抗ウイルス機能などを評価した。

[銅の含有量]

シート1gあたりの金属イオンおよび金属粒子の含有量（mg/g）は、ICP発光分光分析（ICP-OES）により、下記の手順によって測定した。

(1) 測定の前に測定用試料を乾燥（50℃、1日）させておく

(2) 乾燥させた測定用試料0.1gを秤量し、50ml容のビーカーに入れる

10

20

30

40

50

(3) 濃硝酸をホールピペットで10ml取り、測定用試料の入ったビーカーに加えて測定サンプル液を作成する(10倍希釈)

(4) 30分間静置してから、シリンジフィルターに通して測定サンプル液から繊維分を除去(ろ過)する

(5) ろ過した測定サンプル液をマイクロピペットで1ml取り、蒸留水を49ml入れた試験管に加える(50倍希釈)

(6) 試験管の蓋をしっかりと閉め、振って攪拌する

(7) ICP-OES(Agilent Technology社製、ICP-OES 5110)を使用して、金属イオンおよび金属粒子の含有量を測定(定量)する

(8) ICP-OESによる定量結果(ppb)から、シート1gあたりの金属イオンおよび金属粒子の含有量(mg/g)を下式に基づいて算出する。

$(ICP-OESによる定量結果(ppb) \times 10 \times 50) / (測定用試料の重量(g)) \times 1000 / 1000000000$

[抗ウイルス機能]

抗ウイルス機能試験は、JIS L 1922:2016にて実施し、抗ウイルス活性値(Mv)を算出した。試験に供したシートの重量は0.4gであり、試験ウイルスとして、下記の2種を使用した。

・インフルエンザウイルス(H3N2、ATCC VR 1679)

・ネコカリシウイルス(Strain:F-9 ATCC VR-782)

【0088】

[消臭機能]

消臭機能試験は、SEKマーク繊維製品認証基準(JEC301、繊維評価技術協議会)の方法にて、アンモニアを対象として、試験資料サイズ100cm²で実施した。以下の基準で消臭機能を評価した。

(非常に良い) : アンモニアの減少率が80%以上

(良い) : アンモニアの減少率が70%以上80%未満

×(悪い) : アンモニアの減少率が70%未満

【0089】

[抗菌機能]

JIS L 1902「繊維製品の抗菌性試験方法及び抗菌効果」に従い、ハロー法による定性試験を実施した。具体的には、大腸菌を含んだ寒天培地を作製し、その上に抗ウイルス性シートの5cm×5cmの試験片を載せ、37℃で17時間培養後、試料の周りにできた試験菌の「生育阻止帯」の有無を確認した。以下の基準で抗菌機能を評価した。

○ : 生育阻止帯が認められ抗菌機能を有する。

× : 生育阻止帯が認められず、抗菌機能を有さない。

10

20

30

40

50

【表 1】

サンプル	Cuイオン担持 酸化セルロース繊維 (重量%)	Cu含有量 (mg/g)	抗ウイルス活性値(Mv)		消臭機能	抗菌機能
			インフルエンザ ウイルス	ネコカリシ ウイルス		
シート1	1.0	0.25	3.4	2.1	○	○
シート2	1.0	0.25	3.0	2.4	○	○
シート3	1.0	0.25	3.0	2.0	○	○
シート4	3.0	0.75	4.2	4.5	◎	○
シート5	5.0	1.35	≥4.5	≥4.6	◎	○
シート6	5.0	1.35	≥4.5	3.9	◎	○
シート7	5.0	1.35	4.4	4.5	◎	○
シート8	4.0	0.64	≥4.5	3.7	(未試験)	(未試験)
シート9	7.0	1.72	≥4.5	≥4.6	(未試験)	(未試験)
シート10	10.0	2.55	≥4.5	≥4.6	(未試験)	(未試験)
シート11	0.0	≤0.01	1.9	1.0	×	×
シート12	0.0	0	0.2	0.1	(未試験)	(未試験)
シート13	1.0	0.08	1.1	0.2	(未試験)	(未試験)

上記の結果から明らかなように、本発明によれば、優れた抗ウイルス機能、消臭機能、抗菌機能を有する抗ウイルス性シートを製造することができた。

実験 4

4 - 1 . C uイオン担持酸化セルロース繊維の製造

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ(白色度85%)275BDkg(絶乾)をTEMPO(Sigma Aldrich社製)1.07kg(絶乾1gのセルロースに対し0.25mmol)と臭化ナトリウム28.3kg(絶乾1gのセルロースに対し1.0mmol)を溶解した水溶液500mlに加え、パルプが均一に分散するまで撹拌した。

次いで、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが5.2mmol/gになるように反応系に添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内のpHが低下するが、3M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した(酸化反応に要した時間:約90分)。

反応後の混合物をスクリーブレスで脱水した後、十分な水の量による水洗、ろ過を2回繰り返すことにより、水を含浸させた酸化セルロース繊維を得た(固形分:10質量%、パルプ収率:90%、カルボキシル基量:1.68mmol/g)。

得られた酸化セルロース繊維に対し、水を加えて固形分濃度2%の分散液とし、pHを9.0に調整した。次いで、CuCl₂(富士フィルム和光純薬)を加え、酸化セルロース繊維1gに対する濃度が1.0mmol/gになるよう撹拌しながら加え、さらに30分間撹拌することにより、酸化セルロース繊維にCuイオンを含有させた。

その後、十分な量の水による水洗、ろ過を2回繰り返すことにより、未反応の金属塩を除去し、水を含浸させたCuイオン担持酸化セルロース繊維を得た(固形分:30質量%)。得られたCuイオン担持酸化セルロース繊維における金属イオンの含有量は43.8mg/gであり、Cuイオン担持酸化セルロース繊維のカナダ標準ろ水度(CSF)は500mlであった。

4 - 2 . C uイオン担持カルボキシメチル化セルロース繊維の製造

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、水130部と、水酸化ナトリウム20部を水100部に溶解したものとを加え、広葉樹パルプ(日本製紙社製、LBKP)を10060分間乾燥した際の乾燥質量で100部仕込んだ。30で90分間撹拌、混合しマーセル化セルロースを調製した。更に撹拌しつつイソプロパノール(IPA)230部と、モノクロ酢酸ナトリウム60部を添加し、30分間撹拌した後、70に昇温

して90分間CM化反応をさせた。CM化反応時の反応媒中のIPAの濃度は、50%である。反応終了後、pH7になるまで酢酸で中和、含水メタノールで洗浄、脱液、乾燥、粉碎して、CM置換度が0.34、セルロースI型の結晶化度が70%、1% (w/v) 水分散液とした際のB型粘度 (BL型粘度計 (東機産業社製)、25、30rpm) が38mPa・sのCM化セルロース繊維を得た。また、銅イオンを含む水溶液として、硫酸銅5水和物 (富士フィルム和光純薬社製) を水に溶解した10%硫酸銅水溶液を調製した。

温度を25に調整し、500~600rpmで攪拌している1000gの水中に、10gの上記CM化セルロース繊維 (固形分92.7%) を少量ずつ添加した。次に1gのCM化セルロース繊維に対して1.00mmolに相当する硫酸銅となるように、送液ポンプを使用して10%硫酸銅水溶液を添加した。添加終了後、30分間攪拌を継続した後、サンプリングした。

4-3. 抗ウイルス性シートの製造

(1) サンプル4-1

セルロース繊維としてLBKP (日本製紙、CSF: 470ml) を使用し、これにCuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して6重量%となるように配合した。そこに軽質炭酸カルシウムを紙中灰分5%となるように添加した。セルロース繊維100重量%に対し、0.80重量%のカチオン化澱粉を添加し、パルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーから、抄紙機を用いて速度540m/minで抄造した。

酸化澱粉 (日本コーンスターチ、SK20) を100重量質量部に対し、原塩を3.5重量質量部添加し、固形分濃度11質量%に調製した表面処理液を調製し、ゲートロールコーター (GRC) を用いて塗工した (両面塗布量: 約1.6g/m²)。乾燥後、カレンダー処理をし、坪量約80g/m²の紙を得た。

(2) サンプル4-2

セルロース繊維としてLBKP (日本製紙、CSF: 470ml) を使用し、これにCuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して3重量%となるように配合した (軽質炭酸カルシウム無配合)。セルロース繊維100重量%に対し、0.80重量%のカチオン化澱粉を添加し、パルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーから、抄紙機を用いて速度540m/minで抄造した。

次いで、酸化澱粉 (日本コーンスターチ、SK20) を100重量部に対し、アニオン性サイズ剤 (ハリマ化成) を5.6部、原塩を3.5重量部添加し、固形分濃度11質量%に調製した表面処理液を調製し、ゲートロールコーター (GRC) を用いて塗工した (両面塗布量: 約1.6g/m²)。乾燥後、カレンダー処理をし、坪量約80g/m²の紙を得た。

(3) サンプル4-3

タルクを紙中灰分5%となるように添加した以外は、サンプル4-2と同様にして抄造した。

(4) サンプル4-4

セルロース繊維としてLBKP (日本製紙、CSF: 480ml) : NBKP (日本製紙、CSF: 590ml) = 72 : 24となるように混合し、これにCuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して4重量%となるように配合した。セルロース繊維100重量%に対し、0.16重量%のロジン系サイズ剤 (荒川化学工業、サイズパインN796)、1.50重量%の硫酸バンド (硫酸アルミニウム)、0.70重量%のカチオン化澱粉を順次添加し、パルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーから、抄紙機を用いて速度250m/minで抄紙し、カレンダー処理を行い、シートを製造した (坪量: 71.0g/m²、紙厚: 105μm)。

(5) サンプル4-5 (比較例)

Cuイオン担持酸化セルロース繊維を配合しなかった以外は、サンプル4-2と同様にして抄造した。

(6) サンプル4-6

セルロース繊維としてLBKP（日本製紙、CSF：470ml）を使用し、これにCuイオン担持酸化セルロース繊維をセルロース繊維全体に対して3重量%となるように配合した（軽質炭酸カルシウム無配合）。セルロース繊維100重量%に対し、0.80重量%のカチオン化澱粉、0.1重量%のAKD系サイズ剤（星光PMC、AD1614）を添加し、パルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーから、抄紙機を用いて速度540m/minで抄造した。

次いで、酸化澱粉（日本コーンスターチ、SK20）を100重量部に対し、アニオン性サイズ剤（ハリマ化成）を5.6部、原塩を3.5重量部添加し、固形分濃度11質量%に調製した表面処理液を調製し、ゲートロールコーター（GRC）を用いて塗工した（両面塗布量：約1.6g/m²）。乾燥後、カレンダー処理をし、坪量約180g/m²の紙を得た。

10

（7）サンプル4-7（比較例）

Cuイオン担持酸化セルロース繊維を配合しなかった以外はサンプル4-6と同様に抄造した。

（8）サンプル4-8（CM化、実施例）

Cuイオン担持酸化セルロース繊維をCuイオン担持カルボキシメチル化セルロース繊維とした以外は、サンプル4-2と同様にして抄造した

4-4. 抗ウイルス性の評価

得られたシートについて、実験1と同様にして抗ウイルス機能などを評価した。また、金属溶出量などについては、下記のように評価した。

20

[坪量] JIS P8124に準じて測定した。

[紙厚] JIS P8118に準じて測定した。

[ISO白色度] JIS P8148に準じて、色差計（村上色彩、CMS-35SPX）を用いて測定した。

[ISO不透明度] JIS P8149に準じて測定した。

[色相] JIS P8150に準じて測定した。

[ステキヒトサイズ度] JIS P8122に準じて測定した。

[紙面pH]

pHメーター（HORIBA製、F-24型）に表面測定用不ガラス電極（HORIBA製、フラット型pH複合電極6261-10C）を取り付け、下記の手順にて測定した。

30

（1）電極を純水で洗浄する

（2）電極の先端に純水1滴をつける

（3）測定試料の表面に電極先端を接し、1分後の値を評価する

（4）（1）～（3）を5回繰り返し、その平均値を紙面pHとして記録する

[金属溶出量]

銅について、シート0.8gあたりの金属イオンおよび金属粒子の超純水100ml中への溶出量を、ICP発光分光分析（ICP-OES）により、下記の手順によって測定した。

（1）測定の前に測定用試料を乾燥（50℃、1日）させておく

（2）300ml容のカップに超純水を入れる（30℃、100ml）

40

（3）乾燥させた測定用試料0.8gを（2）のカップに入れ蓋する

（4）30分間、30℃で静置してから、シリンジフィルターに通して測定サンプル液から繊維分を除去（ろ過）する

（5）ろ過した測定サンプル液49mlを試験管に入れ、マイクロピペットで濃硝酸を1ml加える

（6）試験管の蓋をしっかりと閉め、振って攪拌する

（7）ICP-OES（Agilent Technology社製、ICP-OES 5110）を使用して、金属イオンおよび金属粒子の含有量を測定（定量）する

（8）ICP-OESによる定量結果から、シート0.8gあたりの金属イオンおよび金属粒子の超純水100ml中への溶出量を下式に基づいて算出する。

50

ICP-OESによる定量結果(ppb) × 50 / 49

[消臭機能]

消臭機能試験は、SEKマーク繊維製品認証基準(JEC301、繊維評価技術協議会)の方法にて、硫化水素を対象として、試験資料サイズ100cm²で実施した。以下の基準で消臭機能を評価した。

(非常に良い) : 硫化水素の減少率が80%以上

(良い) : 硫化水素の減少率が70%以上80%未満

×(悪い) : 硫化水素の減少率が70%未満

[抗菌機能]

JIS L1902「繊維製品の抗菌性試験方法及び抗菌効果」に従い、ハロー法による定性試験を実施した。具体的には、大腸菌および黄色ブドウ球菌を含んだ寒天培地を製し、その上に抗ウイルス性シートの5cm×5cmの試験片を載せ、37℃で17時間培養後、試料の周りにできた試験菌の「生育阻止帯」の有無を確認した。以下の基準で抗菌機能を評価した。

: 生育阻止帯が認められ抗菌機能を有する。

×: 生育阻止帯が認められず、抗菌機能を有さない。

【表2】

サンプル	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5 比較例	4-6	4-7 比較例	4-8	
LBKP / NBKP (重量比)	94 / 0	97 / 0	97 / 0	72 / 24	100 / 0	97 / 0	100 / 0	97 / 0	
Cu含有セルロース繊維 (%)	6	3	3	4	0	3	0	3	
Cu含有量 (mg/g)	2.08	0.96	0.88	0.64	0.00	1.23	0	1.23	
坪量 (g/m ²)	80.8	81.0	80.9	70.1	80.7	179.0	181.0	81.0	
紙厚 (μm)	96	99	97	103	95	208	208	98	
白色度(UV-in, %)	82.8	81.9	81.8	82.6	85.5	83.5	85.8	81.9	
不透明度 (%)	90.1	87.5	86.9	83.1	90.4	96	93.3	87.4	
色相 (UV-in)	L*	92.8	93.1	93.1	93.2	95.0	94.6	96.8	93.1
	a*	-3.77	-2.85	-2.60	-3.45	-0.13	-4.33	-1.01	-3.28
	b*	0.14	1.32	1.35	0.91	1.75	2.8	4.66	1.23
ステキヒトサイズ度 (秒)	0	0	0	≧15	21	341	268	0	
紙面pH	7.2	6.3	6.1	4.5	7.7	7.3	7.3	6.3	
Cu溶出試験 (ppb)	253.6	65.1	73.7	132.2	0	49.0	0	80.2	
抗ウイルス 活性値[Mv]	インフルエンザ	3.9	4.3	4.3	≧4.5	0.2	4.3	0.1	4.4
	ネコカリシ	4.6	4.5	4.5	3.7	0.3	4.3	0.1	4.5
消臭機能	硫化水素	◎	○	○	未実施	×	◎	×	○
抗菌機能	大腸菌	○	○	○	未実施	×	○	×	○
	黄色ブドウ球菌	○	○	○	未実施	×	○	×	○

上記の結果から明らかなように、本発明によれば、優れた抗ウイルス機能、消臭機能、抗菌機能を有する抗ウイルス性シートを製造することができた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
A 0 1 N 25/34 (2006.01) A 0 1 N 25/34 A
C 0 8 B 15/04 (2006.01) C 0 8 B 15/04

東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

(72)発明者 吉松 丈博

東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

(72)発明者 大石 正淳

東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

審査官 長谷川 大輔

(56)参考文献 特開2017-132612(JP,A)
 特開2017-057012(JP,A)
 特開2006-063250(JP,A)
 特開2017-155363(JP,A)
 特開平10-001897(JP,A)
 特開2017-141531(JP,A)
 国際公開第2010/095574(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

A 0 1 N 1 / 0 0 - 6 5 / 4 8

A 0 1 P 1 / 0 0 - 2 3 / 0 0

C 0 8 B 1 / 0 0 - 3 7 / 1 8

D 2 1 B 1 / 0 0 - 1 / 3 8

D 2 1 C 1 / 0 0 - 1 1 / 1 4

D 2 1 D 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0

D 2 1 F 1 / 0 0 - 1 3 / 1 2

D 2 1 G 1 / 0 0 - 9 / 0 0

D 2 1 H 1 1 / 0 0 - 2 7 / 4 2

D 2 1 J 1 / 0 0 - 7 / 0 0

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)