

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/189776

発行日 令和3年4月1日(2021.4.1)

(43) 国際公開日 令和1年10月3日(2019.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
D21H 13/04 (2006.01)	D21H 13/04	4L055
D21H 11/18 (2006.01)	D21H 11/18	
D21H 15/02 (2006.01)	D21H 15/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

出願番号 特願2020-511100 (P2020-511100)	(71) 出願人 000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2019/014033	
(22) 国際出願日 平成31年3月29日(2019.3.29)	
(31) 優先権主張番号 特願2018-70176 (P2018-70176)	(74) 代理人 100118902 弁理士 山本 修
(32) 優先日 平成30年3月30日(2018.3.30)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100126985 弁理士 中村 充利
(31) 優先権主張番号 特願2018-102744 (P2018-102744)	(74) 代理人 100141265 弁理士 小笠原 有紀
(32) 優先日 平成30年5月29日(2018.5.29)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100129311 弁理士 新井 規之
	(72) 発明者 青木 義弘 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製 紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する紙

(57) 【要約】

パルプおよびカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む紙であって、前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのグルコース単位のカルボキシメチル置換度が0.01~0.60である紙を提供する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

パルプおよびカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む紙であって、前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのグルコース単位のカルボキシメチル置換度が 0.01 ~ 0.60 である紙。

【請求項 2】

前記カルボキシメチル置換度が 0.1 ~ 0.40 である請求項 1 記載の紙。

【請求項 3】

原紙および塗工層を備える紙であって、前記原紙層がカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する請求項 1 に記載の紙。

10

【請求項 4】

前記パルプに対し、前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを 5 重量% 以下含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の紙。

【請求項 5】

原紙および塗工層を備える紙であって、前記塗工層がカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の紙。

【請求項 6】

前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの平均繊維径が 2 nm 以上 500 nm 未満である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の紙。

【請求項 7】

前記紙の原紙層がナトリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、およびこれらの組合せからなる群から選択される金属の塩を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の紙。

20

【請求項 8】

前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを固形分 1% (W/V) の水分散体としたときの波長 660 nm、光路長 10 mm の光の透過率が 70% 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の紙。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する紙に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

セルロースナノファイバーは多様な用途への使用が検討されているが、紙への添加も検討されている（特許文献 1 および 2）。また、紙の用途の一つとして食品用途が挙げられる。食品用途の紙は日常生活で多く使用されており、例えばファストフードの容器や持ち帰り用紙袋、紙コップ、青果物の梱包用段ボール等が挙げられ、脱石油原料の流れの中、食品業界ではプラスチック系のフィルムによる包装から紙による包装にシフトしてきている。当該用紙は、直接食品に接することが多く、強度だけでなく食品安全性が求められる場合もある。食品添加用に使用されるセルロースナノファイバーとして、アニオン変性セルロースナノファイバーが知られている（特許文献 3）。

40

【0003】

アニオン変性セルロースナノファイバーの一種であるセルロースナノファイバーの製法としては、カルボキシメチル化セルロースを微細化することが知られている（特許文献 4）。カルボキシメチル化セルロースは、セルロースの骨格を構成するグルコース残基中の一部の水酸基の水素原子がカルボキシメチル基で置換されている構造を有する。カルボキシメチル基の量が増えると（すなわち、カルボキシメチル置換度が増加すると）、カルボキシメチル化セルロースは水に溶解するようになる。一方、カルボキシメチル置換度を適度な範囲に調整すると、水中でも繊維形状を維持させることができる。繊維状の形状を有するカルボキシメチル化セルロースは、機械的に解繊することにより、ナノスケールの繊

50

維径を有するナノファイバーへと変換することができる（特許文献5）。

【0004】

カルボキシメチル化セルロースの製造方法として、セルロースをアルカリで処理（マーセル化）した後、エーテル化剤（カルボキシメチル化剤ともいう。）で処理（カルボキシメチル化、エーテル化ともいう。）する方法が知られている。マーセル化とカルボキシメチル化の両方を水中で方法と、マーセル化とカルボキシメチル化の両方を有機溶媒または有機溶媒と水との混合溶媒中で行う方法（特許文献6）が知られており、前者は「水媒法」、後者は「溶媒法」と呼ばれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開2009-263849号

【特許文献2】特開2010-242286号公報

【特許文献3】国際公開第2017/199924号

【特許文献4】特開2008-1728号公報

【特許文献5】国際公開第2014/088072号

【特許文献6】特開2017-149901号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

本発明は、優れた強度を備え、食品用途に使用することができる紙を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、特定のカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する紙が前記課題を解決できることを見出した。すなわち、前記課題は以下の本発明によって解決される。

(1) パルプおよびカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含む紙であって、前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのグルコース単位のカルボキシメチル置換度が0.01~0.60である紙。

30

(2) 前記カルボキシメチル置換度が0.1~0.40である(1)記載の紙。

(3) 原紙および塗工層を備える紙であって、前記原紙層がカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する(1)に記載の紙。

(4) 前記パルプに対し、前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを5重量%以下含有する(1)~(3)のいずれかに記載の紙。

(5) 原紙および塗工層を備える紙であって、前記塗工層がカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを含有する(1)~(4)のいずれかに記載の紙。

(6) 前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの平均繊維径が2nm以上500nm未満である(1)~(5)のいずれかに記載の紙。

(7) 前記紙の原紙層がナトリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、およびこれらの組合せからなる群から選択される金属の塩を含有する(1)~(6)のいずれかに記載の紙。

40

(8) 前記カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを固形分1%(W/V)の水分散体としたときの波長660nm、光路長10mmの光の透過率が70%以上である(1)~(7)のいずれかに記載の紙。

【発明の効果】

【0008】

本発明によって、優れた強度を備え、食品用途に使用できる紙を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

50

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において「X～Y」はその端値であるXおよびYを含む。セルロースナノファイバーを「CNF」ともいい、カルボキシメチル化セルロースナノファイバーを「CM化CNF」ともいう。

【0010】

本発明は、CM化CNFを含有する紙に関する。カルボキシメチル化セルロースは、セルロースを構成するグルコース残基中の一部の水酸基の水素がカルボキシメチル基で置換された構造を有する。

【0011】

CNFはセルロース系原料を解繊することにより得られる平均繊維径500nm未満のセルロースのシングルマイクロフィブリルであり、CM化CNFはCM化したセルロース系原料を解繊することにより得られるセルロースのシングルマイクロフィブリルである。カルボキシメチル化したセルロース原料は、カルボキシメチルセルロース(CMC)と呼ばれ、食品や、化粧品、水性塗料の増粘剤や保形剤等として使用されている。そのため、CMCを原料とするCM化CNFは、食品に添加したり、食品に接したりする紙への添加剤として用いることができる。カルボキシメチル化セルロースは、例えばカルボキシメチル化セルロースのナトリウム塩などの金属塩といった塩の形態をとる場合もあり、カルボキシメチル化セルロースのナノファイバーも塩の形態をとっていてもよい。

【0012】

本発明のCM化CNFは、水に分散した際にも繊維状の形状の少なくとも一部が維持される。すなわち、CM化CNFの水分散体を電子顕微鏡で観察すると、繊維状の物質を観察することができる。また、CM化CNFをX線回折で測定した際にセルロースI型結晶のピークを観測することができる。

【0013】

本発明の紙は、用いるCM化CNF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(以下単に「DS」ともいう)によってその特性が異なる。よって、以下、場合分けして本発明を説明する。

【0014】

I. 0.01 DS 0.2であるCM化CNFを含有する紙

(1) 第1のCM化CNF

当該DSを有するCM化CNFを「第1のCM化CNF」ともいう。

[DS]

第1のCM化CNFのDSは、0.01～0.2である。このようなCM化CNFは製造が容易であり強度に優れる紙を安価に提供できる。DSの下限値は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上である。DSの上限は好ましくは0.18以下である。

【0015】

DSの測定は例えば、次の方法による。すなわち、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)硝酸メタノール1000mLに特級濃硝酸100mLを加えた液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、300mL容共栓付き三角フラスコに入れる。4)80%メタノール15mLで水素型カルボキシメチル化セルロースを湿潤し、0.1NのNaOHを100mL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、0.1NのH₂SO₄で過剰のNaOHを逆滴定する。6)カルボキシメチル置換度(DS)を、次式によって算出する：

$$A = [(100 \times F' - (0.1 \text{ N の } H_2SO_4) (mL) \times F) \times 0.1] / (\text{水素型カルボキシメチル化セルロースの絶乾重量 (g) })$$

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

A：水素型カルボキシメチル化セルロースの1gの中和に要する1NのNaOH量(m

L)

F : 0 . 1 N の H_2SO_4 のファクターF' : 0 . 1 N の $NaOH$ のファクター

【0016】

[粘度]

第1のCM化CNFは、濃度1% (w/v) の水分散液 (すなわち、100mLの水中に1gのCNF (乾燥重量) を含む水分散液) としたときに100 ~ 10000 mPa・sのB型粘度 (60rpm、20) を与えることが好ましい。当該粘度はより好ましくは200 ~ 8000 mPa・sであり、さらに好ましくは、2000 ~ 6000 mPa・s、特に好ましくは300 ~ 1000 mPa・sである。当該B型粘度はCNFの官能基量、平均繊維長、平均繊維径等の特性を特定する指標であり、用途に合わせて適宜調整される。第1のCM化CNFは製紙工程において、パルプスラリーや塗工液などの製紙原料分散液に添加されるため、求められるパルプスラリーや塗工液の粘度や保水性に合わせて前記粘度は適宜調整されるが、上記範囲であると少量で製紙原料分散液の粘度や保水性を向上させることができる。

10

【0017】

前記B型粘度は、公知の手法により測定することができる。例えば、東機産業社のVISCOMETER TV-10粘度計を用いて測定することができる。測定時の温度は20 であり、ロータの回転数は60rpmである。CNFの水分散液は、チキソトロピー性を有し、撹拌しせん断応力を与えることで粘度が低下し、静置状態では粘度が上昇しゲル化するという特性を持つため、十分に撹拌した状態でB型粘度を測定することが好ましい。

20

【0018】

[セルロースI型の結晶化度]

第1のCM化CNFにおけるセルロースの結晶化度は、セルロースI型の結晶化度が60%以上であることが好ましい。前記結晶化度は、マーセル化剤の濃度と処理時の温度、ならびにカルボキシメチル化の割合によって制御できる。マーセル化およびカルボキシメチル化においては高濃度のアルカリが使用されるために、セルロースのI型結晶がII型に変換されやすいが、アルカリ (マーセル化剤) の使用量を調整するなどして変性の割合を調整することによって、所望の結晶性を維持させることができる。セルロースI型の結晶化度の上限は特に限定されないが、現実的には90%程度が上限となると考えられる。

30

【0019】

カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのセルロースI型の結晶化度の測定方法は、以下の通りである：

試料をガラスセルに載置し、X線回折測定装置 (Lab X XRD-6000、島津製作所製) を用いて測定する。結晶化度の算出はSegal等の手法を用いて行い、X線回折図の $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ の002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出する。

40

【0020】

$$X_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

X_c = セルロースI型の結晶化度 (%)

I_{002c} : $2\theta = 22.6^\circ$ 、002面の回折強度

I_a : $2\theta = 18.5^\circ$ 、アモルファス部分の回折強度。

【0021】

セルロースI型の結晶化度が60%以上と高いと、水等の溶媒中で溶解せずに結晶構造を維持するセルロースの割合が高くなりチキソトロピー性が高くなる。その結果、当該CM化CNFは増粘剤等の粘度調整用途に適する。また、当該CM化CNFをゲル状の物質 (例えば、限定されないが食品や化粧品など) に添加した際に、優れた保形性を付与でき

50

るという利点を得られる。

【0022】

第1のCM化CNFにおけるI型結晶の割合は、ナノファイバーとする前のカルボキシメチル化セルロースにおける割合と、通常は同じである。

【0023】

[水分散体における透明度]

第1のCM化CNFは、水を分散媒として水分散体としたときに、低い透明度を呈する。本発明において透明度はCM化CNFを固形分1%(w/v)の水分散体とした際の、波長660nm、光路長10mmの光の透過率として定義され、当該透明度を「CM化CNFの透明度」ともいう。第1のCM化CNFの透明度の上限は好ましくは10%以下であり、その下限は特に限定されないが1%以上である。第1のCM化CNFの透明度がこの範囲であると、紙に添加した際に紙の不透明度を低下させないという利点がある。

10

【0024】

[調製]

第1のCM化CNFは、カルボキシメチル化セルロースを調製し、これを解繊することで製造できる。

カルボキシメチル化セルロースは公知の方法で調製できる。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。当該反応には、通常、溶媒が使用される。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)およ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。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、または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し通常は3重量倍である。当該量の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重量倍が好ましい。

20

【0025】

<マーセル化>

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倍モル以上が好ましく、1.0倍モル以上がより好ましく、1.5倍モル以上がさらに好ましい。当該量の上限は、通常20倍モル以下であり、10倍モル以下が好ましく、5倍モル以下がより好ましい、従って、マーセル化剤の使用量0.5~20倍モルが好ましく、1.0~10倍モルがより好ましく、1.5~5倍モルがさらに好ましい。

30

【0026】

マーセル化の反応温度は、通常0℃以上であり、100℃以上が好ましく、上限は通常70℃以下であり、60℃以下が好ましい。従って、反応温度は通常0~70℃であり、100~60℃であることが好ましい。反応時間は、通常15分以上であり、30分以上が好ましい。当該時間の上限は、通常8時間以下であり、7時間以下が好ましい。従って、反応時間は、通常は15分~8時間、30分~7時間が好ましい。

40

【0027】

<カルボキシメチル化(エーテル化)>

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、モノクロロ酢酸メチル、モノクロロ酢酸エチル、モノクロロ酢酸イソプロピル、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0.05倍モル以上が好ましく、0.5倍モル以上がより好ましく、0.8倍モル以上がさらに好ましい。当該量の上限は、通常10.0倍モル以下であり、5倍モル以下が好ましく、3倍モル以下がより好ましい、従って、当該量は0.05~10.0倍モルが好ましく、0.

50

5 ~ 5 がより好ましく、0.8 ~ 3 倍モルがさらに好ましい。反応温度は通常30 以上であり、40 以上が好ましく、上限は通常90 以下であり、80 以下が好ましい。従って反応温度は通常30 ~ 90 であり、40 ~ 80 が好ましい。反応時間は、通常30分以上であり、1時間以上が好ましい。その上限は、通常は10時間以下であり、4時間以下が好ましい。従って反応時間は、通常は30分 ~ 10時間であり、1時間 ~ 4時間が好ましい。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。

【0028】

< 解繊 >

カルボキシメチル化セルロースを解繊して第1のCM化CNFを得る。解繊処理は1回行ってもよいし、複数回行ってもよい。カルボキシメチル化セルロースと分散媒を含む混合物を解繊処理に供することが好ましい。分散媒としては水が好ましい。解繊に用いる装置は特に限定されないが、例えば、高速回転式、コロイドミル式、高圧式、ロールミル式、超音波式などのタイプの装置が挙げられ、高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましく、湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーがより好ましい。装置は、カルボキシメチル化セルロースに強力なせん断力を印加できることが好ましい。装置が印加できる圧力は、50MPa以上が好ましく、より好ましくは100MPa以上であり、さらに好ましくは140MPa以上である。装置は湿式の高圧または超高圧ホモジナイザーが好ましい。これにより、解繊を効率的に行うことができる。また、高圧ホモジナイザーでの解繊および分散処理に先立って、必要に応じて、高速せん断ミキサーなどの公知の混合、攪拌、乳化、分散装置を用いて、前記分散体に予備処理をほどこしてもよい。

10

20

【0029】

高圧ホモジナイザーとは、ポンプにより流体に加圧（高圧）し、流路に設けた非常に繊細な間隙より噴出させることにより、粒子間の衝突、圧力差による剪断力等の総合エネルギーによって乳化、分散、解細、粉碎、および超微細化を行う装置である。

【0030】

上記の方法により、セルロースナノファイバーを経済的な方法で得ることができる。その理由は明らかではないが、上記の方法によれば比較的高いセルロースI型の結晶化度を維持することができ、したがって、カルボキシメチル置換度を比較的高くしてもカルボキシメチル化セルロースの繊維状の形状を維持させることができることを本発明者らは確認している。繊維状の形状を維持しながらカルボキシメチル置換度を高くできる（すなわち、カルボキシメチル基を多く導入する）ことは、カルボキシメチル化セルロースの解繊性の向上や、置換基の導入によって付与された機能を高いレベルで発揮できるCM化CNFの製造につながると考えられる。

30

【0031】

[形態]

第1のCM化CNFは、乾燥固形物（例えば、ペレット状、粒子状、粉末状）の形態、液体媒体と組合せて液状やゲル状の形態、あるいはその中間的な状態である湿潤固形物としてもよいが、粉末状の形態が好ましい。本発明においてセルロースナノファイバーの乾燥固形物とは、セルロースナノファイバーを含む分散液を水分量12%以下に脱水または乾燥したものを意味する。セルロースナノファイバーの乾燥固形物としては、セルロースナノファイバーの分散液を乾燥させたもの、あるいはセルロースナノファイバーと水溶性高分子の混合液を乾燥させたものを例示できるが、再分散性の点からは後者が好ましい。水溶性高分子としては、例えば、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース）、キサンタンガム、キシログルカン、デキストリン、デキストラン、カラギーナン、ローカストビーンガム、アルギン酸、アルギン酸塩、プルラン、澱粉、かたくり粉、クズ粉、陽性澱粉、燐酸化澱粉、コーンスターチ、アラビアガム、ローカストビーンガム、ジェランガム、ゲランガム、ポリデキストロース、ペクチン、キチン、水溶性キチン、キトサン、カゼイン、アルブミン、大豆蛋白溶解物、ペプトン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリアミノ酸、ポリ乳酸、ポ

40

50

リリンゴ酸、ポリグリセリン、ラテックス、ロジン系サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド・ポリアミン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアミン、植物ガム、ポリエチレンオキサイド、親水性架橋ポリマー、ポリアクリル酸塩、でんぷんポリアクリル酸共重合体、タマリンドガム、ジェランガム、ペクチン、グァーガム、コロイダルシリカ、およびこれらの組合せが挙げられる。この中でも、相溶性の観点から、カルボキシメチルセルロースおよびその塩が好ましい。CM化CNFをパルプスラリーに添加する際は、前記粉末状、液状、またはゲル状の形態であってよいが、液状であることが好ましい。この場合、CM化CNFの乾燥固形物を再度水等の液体媒体に分散させた液状の組成物を用いてもよいし、前記解繊工程で調製された液状の組成物を用いてもよい。

10

【0032】

第1のCM化CNFの平均繊維径は、長さ加重平均繊維径にして通常2nm以上500nm未満程度であるが、下限は3nm以上が好ましく、上限は50nm以下が好ましい。平均繊維長は長さ加重平均繊維長にして50~2000nmが好ましい。長さ加重平均繊維径および長さ加重平均繊維長（以下、単に「平均繊維径」、「平均繊維長」ともいう）は、原子間力顕微鏡（AFM）または透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、各繊維を観察して求められる。ナノファイバーの平均アスペクト比は、通常10以上である。上限は特に限定されないが、通常は1000以下である。平均アスペクト比は、下記の式により算出できる。

平均アスペクト比 = 平均繊維長 / 平均繊維径

20

【0033】

第1のCM化CNFにおけるグルコース単位当たりの置換度は、カルボキシメチルセルロースの置換度と同じであることが好ましい。

【0034】

(2) 第1のCM化CNFを含有する紙

第1のCM化CNFは紙に内添してもよく、外添してもよい。外添する場合は、接着剤成分とナノファイバーを混合したクリア塗工液を塗布してもよく、さらに顔料成分を加えた顔料塗工液を塗布してもよい。クリア塗工層に第1のCM化CNFを含有する場合、クリア塗工層の上に第1のCM化CNF含有しない顔料塗工層を設けてもよい。本発明の紙は、第1のCM化CNFをいずれの層に含有させてもよく、その含有量はパルプの重量に対して、好ましくは1ppm重量~20重量%、より好ましくは3ppm重量~10重量%であり、さらに好ましくは0.1重量%~5重量%である。第1のCM化CNFを紙のいずれの層に含有させた場合でも、微量で効果的に紙の強度を向上させることができる。

30

1) 原紙層

原紙層とは紙のベースとなる層でありパルプを主成分として含む。本発明においては、原層紙が第1のCM化CNFを含む。第1のCM化CNFの含有量はパルプに対して10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、1重量%以下がさらに好ましい。本発明の効果が得られれば第1のCM化CNFの量の下限は限定されないが、パルプに対して1ppm重量以上程度が好ましく、3ppm重量以上がより好ましく、10ppm重量以上がさらに好ましく、20ppm重量以上が特に好ましい。

40

【0035】

本発明で用いる原紙の原料パルプは特に限定されず、グランドパルプ（GP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）等の機械パルプ、脱墨古紙パルプ（DIP）、未脱墨古紙パルプ等の古紙パルプ、針葉樹クラフトパルプ（NKP）、針葉樹クラフトパルプ（LKP）等の化学パルプ等を使用できる。古紙パルプとしては、上質紙、中質紙、下級紙、新聞紙、チラシ、雑誌、段ボール、印刷古紙などの選別古紙やこれらが混合している無選別古紙由来のものを使用できる。

【0036】

原紙には公知の填料を添加できる。填料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、クレー、シリカ、軽質炭酸カルシウム-シリカ複合物、カオリン、焼成カオリン、

50

デラミカオリン、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、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、酸化亜鉛、酸化チタン、ケイ酸ナトリウムの鉱酸による中和で製造される非晶質シリカ等の無機填料や、尿素 - ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂などの有機填料が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし併用してもよい。この中でも、中性抄紙やアルカリ抄紙における代表的な填料であり、高い不透明度や白色度が得られる炭酸カルシウムや軽質炭酸カルシウムが好ましい。原紙中の填料の含有率は、原紙重量に対して、0 ~ 20重量%が好ましく、白色度や不透明性が求められない板紙用途においては、填料を添加しなくてもよい。本発明においては紙中灰分が高くても紙力の低下が抑制されるため、原紙中の填料の含有率は10重量%以上であることがより好ましい。

10

【0037】

内添薬品として、歩留剤、嵩高剤、乾燥紙力向上剤、湿潤紙力向上剤、濾水性向上剤、保水剤、染料、サイズ剤、各種塩等を必要に応じて使用してもよい。

【0038】

本発明の紙は、第1のCM化CNFを原紙のパルプ繊維に定着させ、第1のCM化CNFの歩留まりを向上させるために各種金属塩を使用することができる。2種以上の金属塩を併用してもよい。塩を形成する金属としては、例えばナトリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムが挙げられ、金属塩としては例えば、硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、アルミン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄等が挙げられる。本発明においては、硫酸アルミニウムまたは塩化カルシウムを単独で用いるか併用することが好ましい。

20

【0039】

原紙は、公知の抄紙方法で製造される。例えば、長網抄紙機、ギャップフォーマー型抄紙機、ハイブリッドフォーマー型抄紙機、オントップフォーマー型抄紙機、丸網抄紙機等を用いて行うことができるが、これらに限定されず、原紙層は単層でも多層でもよい、

【0040】

第1のCM化CNFを原紙に添加する場合、パルプスラリーを調製する工程における任意の工程で添加してよいが、第1のCM化CNFの混合効率を向上させるために、パルプリファイナー工程またはミキシング工程で添加することが好ましい。ミキシング工程で第1のCM化CNFを添加する場合、填料や歩留剤等その他助剤と第1のCM化CNFを予め混合したものをパルプスラリーに添加してもよい。また、原紙が多層の場合、紙層のいずれの層に添加してもよく、各層のパルプに対して前記含有量とすることができる。

30

【0041】

第1のCM化CNFは、原紙の強度を効果的に向上させることができるため原紙層に添加されることが好ましい。

【0042】**2) 顔料塗工層**

顔料塗工層とは白色顔料を主成分として含む層である。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、焼成カオリン、無定形シリカ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、プラスチックピグメント等の通常使用されている顔料が挙げられるが、白色度や不透明度を効果的に向上させることができるため、炭酸カルシウムが好ましい。

40

【0043】

顔料塗工層は接着剤を含む。当該接着剤としては、酸化澱粉、陽性澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉等のエーテル化澱粉、デキストリン等の各種澱粉類、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体、スチレン - ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート - ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラ

50

テックス等が挙げられる。これらは単独、あるいは2種以上併用して用いることができ、澱粉系接着剤とスチレン-ブタジエン共重合体を併用することが好ましい。

【0044】

顔料塗工層は、一般の紙製造分野で使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、着色剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤を含んでいてもよく、第1のCM化CNFを顔料塗工層中に含有してもよい。第1のCM化CNFを顔料塗工層中に含有する場合、その量は顔料100重量部に対して $1 \times 10^{-4} \sim 4$ 重量部が好ましく、 $3 \times 10^{-4} \sim 1$ 重量部であることがより好ましい。前記範囲の場合、塗工液の粘度を大幅に増大することなく、適度な保水性を有する顔料塗工液を得ることができる。

【0045】

顔料塗工層は、塗工液を公知の方法で原紙の片面あるいは両面に塗工して設けることができる。塗工液中の固形分濃度は、塗工適性の観点から、30～70重量%程度が好ましい。顔料塗工層は1層でもよく、2層でもよく、3層以上でもよい。複数の顔料塗工層が存在する場合、CM化CNFはいずれの顔料塗工層に存在してもよい。顔料塗工層の塗工量は、用途によって適宜調整してよいが、印刷用塗工紙とする場合は片面あたりトータルで 5 g/m^2 以上であり、 10 g/m^2 以上であることが好ましい。上限は、 30 g/m^2 以下であることが好ましく、 25 g/m^2 以下であることが好ましい。

【0046】

3) クリア塗工層

本発明の紙は、原紙の片面または両面にクリア(透明)塗工層を有していてもよい。原紙上にクリア塗工を施すことにより、原紙の表面強度や平滑性を向上させることができ、また、顔料塗工をする際の塗工性を向上させることができる。クリア塗工の量は、片面あたり固形分で $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。本発明においてクリア塗工とは、例えば、サイズプレス、ゲートロールコート、プレメタリングサイズプレス、カーテンコート、スプレーコートなどのコート(塗工機)を使用して、澱粉、酸化澱粉などの各種澱粉、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を主成分とする塗布液(表面処理液)を原紙上に塗布(サイズプレス)することをいう。

【0047】

特に、高結晶化度(70%以上)で比較的低い置換度($0.10 \sim 0.20$)の第1のCM化CNFを使用した場合、これよりも高置換度のものと比較して、紙に塗布した際のべたつきが比較的少なくさらとした質感の紙を得ることができる。これは、第1のCM化CNFは置換度が低く、水との親和性が比較的低いことに起因していると考えられる。そのため、本発明の紙を紙コップなどの紙器用途に使用した際に、水分量の多い食品や飲み物を入れても比較的表面がべたつきにくい紙を得ることができる。顔料塗工層が第1のCM化CNFを含有する場合や、原紙層が第1のCM化CNFを比較的多く含む場合も同様の効果が得られる。

【0048】

4) 特性

本発明の紙はアスペクト比が高い第1のCM化CNFを含むので優れた強度を備える。さらにCM化CNFは安全性の高いカルボキシメチル化セルロースを原料とするため、本発明の紙は食品用途に使用できる。

【0049】

2. 紙の製造方法

本発明の紙は、第1のCM化CNFを含む紙料を調製する工程を経て製造されることが好ましい。第1のCM化CNFは前述のとおり調製できる。紙料は公知の方法に準じて調製できる。例えばパルプを離解して得たスラリーに、第1のCM化CNF填料、必要に応じて添加剤を添加して調製してもよく、パルプの離解工程においてCM化CNFを添加することもできる。

【0050】

10

20

30

40

50

このようにして得た紙料用いて公知の方法で抄紙することで紙を製造することができる。前述のとおり、紙の表面にクリア塗工または顔料塗工層を設ける塗工工程を実施してもよい。

【0051】

II. 0.2 < DS 0.60 であるCM化CNFを含有する紙

(1) 第2のCM化CNF

前記DSを有するCM化CNFを「第2のCM化CNF」ともいう。

[DS]

第2のCM化CNFのDSの上限は、好ましくは0.50未満である。DSが0.60を超えると水へ溶解し、繊維形状を維持できなくなる。操作性を考慮するとDSの上限は0.40以下であることがより好ましい。セルロースにカルボキシメチル基を導入することで、セルロース同士が電氣的に反発するため、ナノファイバーへと解繊することができるようになる。DSが0.20より高いと、ナノファイバーへと解繊しやすくなり、分散性が向上し、透明性の高いCM化CNFの分散体を得られるようになる。また、DSが0.20より高いと、CM化CNFの極性が高くなり、これらの用途に限定されないが食品や化粧品などに添加して用いる場合に他の極性の化合物との相溶性が高くなる。さらに、一般的にDSが0.20より高いと、CM化CNFを粉末にした際にべたつきが高くなるが、本発明の第2のCM化CNFは後述の理由によりべたつきが少なくなる。このような特性は、DS、反応させるカルボキシメチル化剤の添加量、マーセル化剤の量、水と有機溶媒の組成比率をコントロールすること等によって調整できる。

10

20

【0052】

[粘度]

第2のCM化CNFは、濃度1% (w/v) の水分散液 (すなわち、100mLの水中に1gのCNF (乾燥重量) を含む水分散液) としたときに100 ~ 10000 mPa·sのB型粘度 (60rpm、20) を与えることが好ましい。当該粘度はより好ましくは1000 ~ 8000 mPa·sであり、さらに好ましくは2000 ~ 7000 mPa·sであり、最も好ましくは3000 ~ 5000 mPa·sである。B型粘度は前述のとおり測定される。

【0053】

[セルロースI型の結晶化度]

第2のCM化CNFにおけるセルロースの結晶化度は、セルロースI型の結晶化度が60%以上であることが好ましい。一般に、DSを高くすると、繊維の溶解性が高くなり、結晶化度が下がることが知られているが、第2のCM化CNFは0.2より高く0.6以下というDSを有しながら、60%以上の前記結晶化度を維持している。このようなCM化CNFは後述する方法により製造できる。また、前記結晶化度は、マーセル化剤の濃度と処理時の温度、ならびにカルボキシメチル化の度合によって制御できる。マーセル化およびカルボキシメチル化においては高濃度のアルカリが使用されるために、セルロースのI型結晶がII型に変換されやすいが、アルカリ (マーセル化剤) の使用量を調整するなどして変性の度合いを調整することによって、所望の結晶性を維持させることができる。セルロースI型の結晶化度の上限は特に限定されないが、現実的には90%程度が上限となると考えられる。

30

40

【0054】

カルボキシメチル化セルロースナノファイバーのセルロースI型の結晶化度の測定方法は前述の通りである。セルロースI型の結晶化度が60%以上と高いと、水等の溶媒中で溶解せずに結晶構造を維持するセルロースの割合が高くなりチキソトロピー性が高くなる。その結果、当該CM化CNFは増粘剤等の粘度調整用途に適する。また、当該CM化CNFをゲル状の物質 (例えば、限定されないが食品や化粧品など) に添加した際に、優れた保形性を付与できるという利点を得られる。

【0055】

第2のCM化CNFにおけるI型結晶の割合は、ナノファイバーとする前のカルボキシ

50

メチル化セルロースにおける割合と、通常は同じである。

【0056】

[水分散体における透明度]

第2のCM化CNFは、水を分散媒として水分散体としたときに、高い透明度を呈するという特徴を有する。透明度は前述のとおり定義される。第2のCM化CNFの透明度の下限は、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、よりさらに好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上であり、その上限は100%以下である。このようなセルロースナノファイバーは、透明性が要求されるような用途に好適である。

【0057】

[繊維径、アスペクト比]

第2のCM化CNFの平均繊維径は2nm以上500nm未満、アスペクト比は10以上であることが好ましい。平均繊維径は、さらに好ましくは3nm~150nm、より好ましくは3nm~50nm、よりさらに好ましくは5nm~20nm、特に好ましくは5nm~15nmである。アスペクト比は、さらに好ましくは50以上である。アスペクト比の上限は特に限定されないが、通常は1000以下であり、500以下が好ましく、さらに好ましくは400未満である。アスペクト比が50以上であると、その繊維状の形状から、チキソ性の向上といった効果が得られる。また、アスペクト比が400未満であると、繊維が過度に長すぎず繊維同士の絡まり合いが少なくなるので、セルロースナノファイバーの塊(ダマ)の発生を低減することができる。

【0058】

[調製]

第2のCM化CNFは、水を主とする溶媒下マーセル化を行い、その後水と有機溶媒との混合溶媒下でカルボキシ化(エーテル化ともいう)を行うことにより製造できる。このようにして得たカルボキシメチル化セルロースは、従来の水媒法(水を溶媒としてマーセル化とカルボキシ化の両方を行う方法)や溶媒法(有機溶媒下または水と有機溶媒との混合溶媒下でマーセル化とカルボキシ化の両方を行う方法)で得たカルボキシメチル化セルロースに比べて、カルボキシメチル化剤の高い有効利用率を有しながら、透明度の高いセルロースナノファイバー水分散体を与えるCM化CNFに変換することができる。本製造方法に用いられる、原料等は第1のCM化CNFで述べたとおりである。以下、本製造方法に特徴的な部分を説明する。

【0059】

<マーセル化>

原料として前述のセルロースを用い、マーセル化剤(アルカリ)を添加することによりマーセル化セルロース(アルカリセルロースともいう。)を得る。マーセル化反応は水を主とする溶媒下で実施される。水を主とする溶媒とは、水を50重量%より高い割合で含む溶媒をいう。当該溶媒中の水の量は、好ましくは、55重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、90重量%以上、または95重量%以上であり、特に好ましくは100重量%(すなわち水)である。マーセル化反応における水の割合が多いほど、カルボキシメチル化セルロースを解繊して得られるセルロースナノファイバー水分散体の透明度が高まる。当該溶媒における水以外の溶媒としては、後段のカルボキシメチル化の際の溶媒として用いられる有機溶媒が挙げられる。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級ブタノール等のアルコールや、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらは単独または2種以上を併用して使用できる。当該溶媒中の有機溶媒の量は、好ましくは、45重量%以下、40重量%、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下であり、または5重量%以下であり、特に好ましくは0重量%である。

【0060】

マーセル化剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

10

20

30

40

50

などのアルカリ金属水酸化物が挙げられ、これらのうちいずれか1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。マーセル化剤は、これに限定されないが、これらのアルカリ金属水酸化物を、例えば、1～60重量%、好ましくは2～45重量%、より好ましくは3～25重量%の水溶液として反応器に添加することができる。マーセル化剤の使用量は、一実施形態において、セルロース100g（絶乾）に対して0.1～2.5モルであることが好ましく、0.3～2.0モルであることがより好ましく、0.4～1.5モル以下であることがさらに好ましい。

【0061】

前記溶媒の量は、原料の攪拌混合が可能な量であればよく特に限定されないが、セルロース原料に対し、1.5～20重量倍が好ましく、2～10重量倍であることがより好ましい。

10

【0062】

マーセル化処理は、発底原料（セルロース）と水を主とする溶媒とを混合し、反応器の温度を0～70、好ましくは10～60、より好ましくは10～40に調整して、マーセル化剤の水溶液を添加し、15分～8時間、好ましくは30分～7時間、より好ましくは30分～3時間攪拌することにより行う。これによりマーセル化セルロース（アルカリセルロース）を得る。

【0063】

マーセル化の際のpHは、9以上が好ましく、これによりマーセル化反応を進めることができる。当該pHは、より好ましくは11以上であり、さらに好ましくは12以上であり、13以上でもよい。pHの上限は特に限定されない。

20

【0064】

マーセル化は、温度制御しつつ上記各成分を混合攪拌することができる反応機を用いて行うことができ、従来からマーセル化反応に用いられている各種の反応機を用いることができる。例えば、2本の軸が攪拌し、上記各成分を混合するようなバッチ型攪拌装置は、均一混合性と生産性の両観点から好ましい。

【0065】

<カルボキシメチル化（エーテル化）>

マーセル化セルロースとカルボキシメチル化剤（エーテル化剤ともいう）を反応させることにより、カルボキシメチル化セルロースが得られる。

30

【0066】

カルボキシメチル化剤としては、モノクロロ酢酸、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸メチル、モノクロロ酢酸エチル、モノクロロ酢酸イソプロピルなどが挙げられる。これらのうち、原料の入手しやすさという点でモノクロロ酢酸、またはモノクロロ酢酸ナトリウムが好ましい。カルボキシメチル化剤は、セルロースの無水グルコース単位当たり、0.5～1.5モルの範囲で添加することが好ましい。上記範囲の下限はより好ましくは0.6モル以上、さらに好ましくは0.7モル以上であり、上限はより好ましくは1.3モル以下、さらに好ましくは1.1モル以下である。カルボキシメチル化剤は、これに限定されないが、例えば、5～80重量%、より好ましくは30～60重量%の水溶液として反応器に添加することができるし、溶解せず、粉末状態で添加することもできる。

40

【0067】

マーセル化剤とカルボキシメチル化剤のモル比（マーセル化剤/カルボキシメチル化剤）は、カルボキシメチル化剤としてモノクロロ酢酸またはモノクロロ酢酸ナトリウムを使用する場合は、一般的に0.9～2.45程度である。その理由は、当該比が0.9未満であるとカルボキシメチル化反応が不十分となる可能性があり、未反応のモノクロロ酢酸またはモノクロロ酢酸ナトリウムが残って不経済となる可能性があること、ならびに当該比が2.45を超えると過剰のマーセル化剤とモノクロロ酢酸またはモノクロロ酢酸ナトリウムによる副反応が進行してグリコール酸アルカリ金属塩が生成して不経済となる可能性があることにある。

【0068】

50

カルボキシメチル化において、カルボキシメチル化剤の有効利用率は、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上、さらに好ましくは25%以上、特に好ましくは30%以上である。カルボキシメチル化剤の有効利用率とは、カルボキシメチル化剤におけるカルボキシメチル基のうち、セルロースに導入されたカルボキシメチル基の割合を指す。マーセル化の際に水を主とする溶媒を用い、カルボキシメチル化の際に水と有機溶媒との混合溶媒を用いることにより、高いカルボキシメチル化剤の有効利用率で（すなわち、カルボキシメチル化剤の使用量を大きく増やすことなく、経済的に）、解繊した際に高い透明度を有するセルロースナノファイバー分散体を得ることができるカルボキシメチル化セルロースを製造することができる。カルボキシメチル化剤の有効利用率の上限は特に限定されないが、現実的には80%程度が上限となる。カルボキシメチル化剤の有効利用率は、AMと略すことがある。

10

【0069】

カルボキシメチル化剤の有効利用率の算出方法は以下の通りである：

$AM = (DS \times \text{セルロースのモル数}) / \text{カルボキシメチル化剤のモル数}$

DS：カルボキシメチル置換度（測定方法は上述の通り）

セルロースのモル数：パルプ重量（100で60分間乾燥した際の乾燥重量）/162（162はセルロースのグルコース単位当たりの分子量）。

【0070】

カルボキシメチル化反応におけるセルロース原料の濃度は、特に限定されないが、カルボキシメチル化剤の有効利用率を高める観点から、1～40%（w/v）であることが好ましい。

20

【0071】

カルボキシメチル化剤の添加と同時、その前、または直後に、反応器に有機溶媒または有機溶媒の水溶液を適宜添加して水と有機溶媒との混合溶媒を形成し、当該混合溶媒下でカルボキシメチル化反応を進行させる。あるいは、マーセル化後の反応混合物を減圧下においてマーセル化反応に用いた有機溶媒等の量を減じて、カルボキシメチル化反応における混合溶媒を形成してもよい。有機溶媒の添加または減量のタイミングは、マーセル化反応の終了後からカルボキシメチル化剤を添加した直後までの間であればよく、特に限定されないが、例えば、カルボキシメチル化剤を添加する前後30分以内が好ましい。

【0072】

有機溶媒としては、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級ブタノール等のアルコールや、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ならびに、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタンなどなどのハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を併用して用いることができる。これらのうち、水との相溶性が優れることから、炭素数1～4の一価アルコールが好ましく、炭素数1～3の一価アルコールがさらに好ましい。

30

【0073】

カルボキシメチル化の際の混合溶媒中の有機溶媒の割合は、水と有機溶媒との総和に対して有機溶媒が20～99重量%であることが好ましく、30～99重量%であることがより好ましく、40～99重量%であることがさらに好ましく、45～99重量%であることがよりさらに好ましい。

40

【0074】

カルボキシメチル化の際の混合溶媒中の水の割合は、マーセル化の際の水を主とする溶媒中の水の割合よりも少ないことが好ましい。このような溶媒の組合せを用いることで、原料であるカルボキシメチル化セルロースの結晶化度を維持しながらカルボキシメチル置換度を高くしやすくなり、解繊した際に透明度の高いセルロースナノファイバー水分散体を与えるとCM化CNFをより効率的に製造できる。また、このような溶媒の組合せを用いると、マーセル化反応からカルボキシメチル化反応に移行する際に、マーセル化反応終了後の反応系に所望の量の有機溶媒を添加するという簡便な手段で混合溶媒を形成できる

50

。

【 0 0 7 5 】

水と有機溶媒との混合溶媒を形成し、マーセル化セルロースにカルボキシメチル化剤を投入した後、温度を好ましくは10～40の範囲で一定に保ったまま15分～4時間、好ましくは15分～1時間程度攪拌する。マーセル化セルロースを含む液とカルボキシメチル化剤との混合は、反応混合物が高温になることを防止するために、複数回に分けて、または、滴下により行うことが好ましい。カルボキシメチル化剤を投入して一定時間攪拌した後、必要であれば昇温して、反応温度を30～90、好ましくは40～90、さらに好ましくは60～80として、30分～10時間、好ましくは1時間～4時間、エーテル化（カルボキシメチル化）反応を行い、カルボキシメチル化セルロースを得る。

10

【 0 0 7 6 】

カルボキシメチル化の際には、マーセル化の際に用いた反応器をそのまま用いてもよく、あるいは、温度制御しつつ上記各成分を混合攪拌することが可能な別の反応器を用いてもよい。

【 0 0 7 7 】

反応終了後、残存するアルカリ金属塩を鉱酸または有機酸でpHが6～8になるように中和してもよい。また、必要に応じて、副生する無機塩、有機酸塩等を含水メタノールで洗浄して除去し、乾燥、粉碎、分級してカルボキシメチル化セルロース又はその塩としてもよい。副生物除去のために洗浄する際は、予め酸型にして洗浄し、洗浄後に塩型に戻しても良い。乾式粉碎で用いる装置としてはハンマーミル、ピンミル等の衝撃式ミル、ボールミル、タワーミル等の媒体ミル、ジェットミル等が例示される。湿式粉碎で用いる装置としてはホモジナイザー、マスコロイダー、パールミル等の装置が例示される。

20

【 0 0 7 8 】

< 解 織 >

解織は第1のCM化CNFについて説明したとおりである。

【 0 0 7 9 】

〔 形 態 〕

第2のCM化CNFは、製造後に得られる分散体の状態であってもよいが、必要に応じて乾燥してもよく、また水に再分散してもよい。乾燥方法は何ら限定されないが、例えば凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、ガラス板等に薄く伸展し乾燥する方法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法、起熱ファン式減圧乾燥法などの既知の方法を使用できる。乾燥後に必要に応じて、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル、ジェットミル等で粉碎してもよい。また、水への再分散の方法も特に限定されず、既知の分散装置を使用することができる。

30

【 0 0 8 0 】

さらに、第2のCM化CNFはべたつきが少ない。CM化CNFはセルロースを形成する - グルコースの2, 4, 6位の水酸基のいずれかがカルボキシメチル基に置換された構造を有する。従来の方法で製造されたCM化CNFは、1つの繊維中に置換基が多い部分と置換基が少ない部分が存在し置換基が局在化されており、前記部分は水に溶解しやすいと考えられる。一方第2のCM化CNFは置換基が均一に導入されているので、DSが同じ従来CM化CNFに比べて水に溶解しにくく、これによってべたつきが少ないと推測される。

40

【 0 0 8 1 】

(2) 第 2 の CM 化 CN F を 含 有 す る 紙

第2のCM化CNFは紙に内添してもよく、外添してもよい。外添する場合は、接着剤成分とナノファイバーを混合したクリア塗工液を塗布してもよく、さらに顔料成分を加えた顔料塗工液を塗布してもよい。クリア塗工層に第2のCM化CNFを含有する場合、クリア塗工層の上に第2のCM化CNF含有しない顔料塗工層を設けてもよい。本発明の紙は、第2のCM化CNFをいずれの層に含有させてもよく、その含有量はパルプの重量に対して、好ましくは1ppm重量～20重量%、より好ましくは3ppm重量～10重量

50

%であり、さらに好ましくは0.1重量%～5重量%である。第2のCM化CNFを紙のいずれの層に含有させた場合でも、微量で効果的に紙の強度を向上させることができる。

【0082】

原紙層については第1のCM化CNFを含有する紙で説明したとおりである。第2のCM化CNFは原紙の強度を効果的に向上させることができるため原紙層に添加されることが好ましい。

【0083】

2) 顔料塗工層

顔料塗工層については第1のCM化CNFを含有する紙で説明したとおりである。ただし、顔料塗工層の塗工量は、用途によって適宜調整してよいが、印刷用塗工紙とする場合は片面あたりトータルで 3 g/m^2 以上であることが好ましく、 10 g/m^2 以上であることがより好ましい。上限は、 30 g/m^2 以下であることが好ましく、 25 g/m^2 以下であることがより好ましい。

10

【0084】

3) クリア塗工層

本発明の紙は、原紙の片面または両面にクリア（透明）塗工層を有していてもよい。原紙上にクリア塗工を施すことにより、原紙の表面強度や平滑性を向上させることができ、また、顔料塗工をする際の塗工性を向上させることができる。クリア塗工の量は、片面あたり固形分で $0.1\sim 4.0\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2\sim 2.0\text{ g/m}^2$ がより好ましく、 1.0 g/m^2 以下がさらに好ましい。本発明においてクリア塗工とは、例えば、サイ

20

【0085】

クリア塗工層は、一般の紙製造分野で使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、着色剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤を含んでいてもよく、第2のCM化CNFをクリア塗工層中に含有してもよい。その量は、接着剤成分100重量%に対して、1ppm重量～100重量%とすることができ、好ましくは0.01重量%～10重量%である。クリア塗工液の場合、原紙に添加する場合と比較して紙の濾水性の悪化を考慮しなくてもよいため、保水性向上作用の大きい第2のCM化CNFの含有量を多くすることができる。クリア塗工層に第2のCM化CNFを含有する紙は食品用途に使用することができ、かつ強度およびバリア性に優れる。その理由は限定されないが、クリア塗工層が第2のCM化CNFを含有する場合、第2のCM化CNFとその他の接着剤成分一部は紙中に浸透し、一部は紙上で皮膜を形成する。その結果、紙中に浸透した分の第2のCM化CNFは紙力の向上に寄与し、紙上で皮膜を形成した第2のCM化CNFはバリア性や表面強度の向上に寄与すると推測される。顔料塗工層に第2のCM化CNFを含有させた場合においても、原紙に接して顔料塗工層を設けた場合は同様の効果が得られる。特に、高結晶化度（70%以上）で高置換度（0.2超0.5以下）の第2のCM化CNFを使用した場合、低置換度のも

30

40

【0086】

4) 特性

本発明の紙はアスペクト比が高く、さらに、結晶化度、置換度が高い第2のCM化CNFを含むので優れた強度を備える。また、第2のCM化CNFが紙中で緻密なネットワークを形成するため、紙力やバリア性の高い紙を得ることができる。さらに第2のCM化C

50

N Fは安全性が高いため、本発明の紙は食品用途に使用できる。

【0087】

2. 紙の製造方法

本発明の紙は、第2のCM化CNFを含む紙料、クリア塗工液または顔料塗工液を調成する工程を経て製造されることが好ましい。第2のCM化CNFは前述のとおり調製できる。紙料、クリア塗工液および顔料塗工液は公知の方法に準じて調成できる。例えばパルプを離解して得たスラリーに、第2のCM化CNF、填料、必要に応じて添加剤を添加して調成してもよく、パルプの離解工程においてカルボキシメチル化セルロースナノファイバーを添加することもできる。また、クリア塗工液に第2のCM化CNFを添加する場合は、澱粉などの接着剤成分を蒸煮する際に添加してもよく、サイズ剤などの助剤を添加する工程で添加してもよい。さらに、顔料塗工液に第2のCM化CNFを添加する場合は、あらかじめ顔料と混合した上で、その他の接着剤や助剤を添加してもよく、顔料、接着剤及び助剤を混合した後に、第2のCM化CNFを添加してもよい。

10

【0088】

このようにして得た紙料を用いて公知の方法で抄紙することで紙を製造することができる。前述のとおり、紙の表面にクリア塗工層または顔料塗工層を設ける塗工工程を実施してもよい。

【0089】

本発明で得られた紙は、強度を求められる各種用途に使用することができる。用途はこれらに限定されないが、例えば、オフセット、グラビア、インクジェット、電子写真方式などの印刷用紙や、感熱紙、感圧紙、工程紙、剥離紙、新聞用紙、包装紙、板紙、段ボール、紙器等があげられる。

20

【実施例】

【0090】

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。部および%は、特に断らない限り重量部および重量%を意味する。

(1) 評価

坪量、バルク厚さ、およびバルク密度：JIS P 8223：2006を参考に測定した。

カナダ標準濾水度(csf：ml)：JIS P 8121-2：2012に従った。

30

比破裂強さ：JIS P 8131：2009に従った。

ショートスパン比圧縮強さ：JIS P 8156：2012に従った。

透気抵抗度：JIS P 8117：2009に従い、王研式平滑度・透気度試験機により測定した。

【0091】

(2) 第1のCM化CNFの調製

回転数を100rpmに調節した二軸ニーダーに、IPA760部と水酸化ナトリウム13部を水250部に溶解したものを加え、広葉樹クラフトパルプ(日本製紙株式会社製)を絶乾重量で100部仕込んだ。30で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。さらに攪拌しながら、濃度90%のIPA水溶液16部にモノクロ酢酸14部を溶解したものを添加し、70に昇温して90分間エーテル化反応を行った。反応媒中のIPA濃度は90%であった。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(DS)0.14、結晶化度73%のカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た(CMC1)。得られたCMC1の水分散体の固形分濃度を1.5%に調整した後、高圧ホモジナイザーにより150MPaの圧力で3回処理して、透明度8%、平均繊維径5.2nm、固形分濃度1%、25、60rpmでのB型粘度が2500mPa・sの第1のCM化CNF水分散体を得た。

40

【0092】

[実施例A1]

50

段ボール用古紙原料（日本製紙株式会社製）と第1のCM化CNFが合わせて100重量%となるように、0.001重量%（固形分）のCM化CNF、1.0重量%の硫酸バンド、0.15重量%の紙力剤、70ppmのアニオンポリマーを添加してパルプスラリーを調製した。得られたパルプスラリーを用いて坪量100g/m²を目標に手抄きシートを製造して評価した。手抄きシートはJIS P8222を参考にして製造した。

【0093】

[実施例A2、A3]

CM化CNFの添加量を0.1重量%および4重量%にそれぞれ変更した以外は実施例A1と同じ方法で手抄きシートを製造して評価した。

【0094】

10

[比較例A1]

CM化CNFを用いなかった以外は実施例A1と同じ方法で手抄きシートを製造して評価した。これらの結果を表1に示す。

【0095】

【表1】

		比較例A1	実施例A1	実施例A2	実施例A3
添加率	重量%	0	0.001	0.1	4
坪量	g/m ²	94.3	94.3	98.6	93.7
バルク紙厚	μm	144	147	150	140
バルク密度	g/cm ³	0.65	0.64	0.66	0.67
比破裂強さ	kPa·m ² /g	3.4	3.4	3.7	4.4
透気抵抗度	秒	39	37	43	149
ショートスパン比圧縮強さ	kN·m/kg	22.9	22.6	25.1	27.0

20

【0096】

表1から、本発明の紙は比破裂強さや圧縮強さ等の荷物や食品を中に入れて使用する包装容器や段ボールにおいて特に求められる強度に優れることが明らかである。さらに、本発明の紙は、食品添加剤としても使用することができるCM化CNFを含有するため直接食品に接する用途に使用する紙として好適である。

【0097】

30

(3) 第2のCM化CNFの調製

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部に溶解したものを加え、広葉樹クラフトパルプ（日本製紙株式会社製）を絶乾重量で100部仕込んだ。30で90分間攪拌、混合してマーセル化セルロースを調製した。さらに攪拌しながら、IPA100部とモノクロ酢酸60部を添加し、70に昇温して90分間エーテル化反応を行った。反応媒中のIPA濃度は30%であった。反応終了後、中和、脱液、乾燥、粉碎して無水グルコース単位当りのカルボキシメチル置換度(DS)0.24、結晶化度73%のカルボキシメチルセルロースナトリウムを得た(CMC2)。得られたCMC2を固形分濃度1.5%に調整し、高圧ホモジナイザーにより150MPaの圧力で3回処理して、透明度84.4%、平均繊維径3.5nm、固形分濃度1%、25、60rpmでのB型粘度5350mPa·sの第2のCM化CNF水分散体を得た。

40

【0098】

[実施例B1]

ロットの異なる段ボール用古紙原料を用い、かつ第1のCM化CNFの代わりに第2のCM化CNFを用いた以外は、実施例A3と同じ方法で手抄きシートを製造して評価した。

【0099】

[比較例B1]

CM化CNFを用いなかった以外は実施例B1と同じ方法で手抄きシートを製造して評

50

価した。

【0100】

[比較例B2]

CM化CNFの代わりにCMC2を用いた以外は実施例B1と同じ方法で手抄きシートを製造して評価した。これらの結果を表1に示す。

【0101】

【表2】

		比較例B1	比較例B2	実施例B1
添加率	%	-	4	4
坪量	g/m ²	100.9	95.9	97.0
バルク厚さ	mm	0.158	0.146	0.147
バルク密度	g/cm ³	0.64	0.66	0.66
比破裂強さ	kPa・m ² /g	2.9	3.3	3.8
透気抵抗度	秒	27	48	70
ショットスパン比圧縮強さ	kN・m/kg	23.8	25.4	25.3

10

【0102】

本発明の紙は優れた強度を備えることが明らかである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/014033
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. D21H13/04(2006.01)i, D21H11/18(2006.01)i, D21H15/02(2006.01)i, D21H19/34(2006.01)i, D21H19/52(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. C08B1/00-37/18, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00		
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		1971-2019
Registered utility model specifications of Japan		1996-2019
Published registered utility model applications of Japan		1994-2019
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/088072 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 12 June 2014, claims, paragraph [0065] & JP 2018-154837 A	1, 2, 4-7
Y		2, 3, 5, 8
Y	JP 2018-003215 A (HOKUETSU KISHU PAPER CO., LTD.) 11 January 2018, claims (Family: none)	3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 20 June 2019 (20.06.2019)		Date of mailing of the international search report 02 July 2019 (02.07.2019)
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/JP2019/014033

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-242286 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 28 October 2010, paragraph [0046] & US 2011/0008638 A1; paragraph [0064] & EP 2267222 A1 & CN 101952508 A & TW 200946743 A	3
Y	WO 2017/131084 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 03 August 2017, examples & US 2019/0024317 A1; examples & CN 108602895 A	2, 8
X Y	JP 2012-518050 A (UPM-KYMMENE OYJ) 09 August 2012, claims, paragraphs [0025], [0030], examples & US 2012/0043039 A1; claims, paragraphs [0032], [0037], examples & WO 2010/092239 A1 & KR 10-2011-0116054 A & CN 102317542 A	1, 3, 4, 6, 7 2, 5, 8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 1 4 0 3 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D21H13/04(2006.01)i, D21H11/18(2006.01)i, D21H15/02(2006.01)i, D21H19/34(2006.01)i, D21H19/52(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. C08B1/00-37/18, D21B1/00-1/38, D21C1/00-11/14, D21D1/00-99/00, D21F1/00-13/12, D21G1/00-9/00, D21H11/00-27/42, D21J1/00-7/00			
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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
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 Y	WO 2014/088072 A1 (日本製紙株式会社) 2014.06.12, 請求の範囲、[0065] & JP 2018-154837 A	1, 2, 4-7 2, 3, 5, 8	
Y	JP 2018-003215 A (北越紀州製紙株式会社) 2018.01.11, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	3	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 20.06.2019		国際調査報告の発送日 02.07.2019	
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) 長谷川 大輔	4 S 4773
		電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 1 4 0 3 3
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 2010-242286 A (日本製紙株式会社) 2010. 10. 28, [0046] & US 2011/0008638 A1; [0064] & EP 2267222 A1 & CN 101952508 A & TW 200946743 A	3
Y	WO 2017/131084 A1 (日本製紙株式会社) 2017. 08. 03, 実施例 & US 2019/0024317 A1; EXAMPLES & CN 108602895 A	2, 8
X Y	JP 2012-518050 A (ウーペーエム キュンメネ コーポレイション) 2012. 08. 09, [特許請求の範囲]、[0025]、[0030]、[実施例] & US 2012/0043039 A1; claims, [0032], [0037], EXAMPLES & WO 2010/092239 A1 & KR 10-2011-0116054 A & CN 102317542 A	1, 3, 4, 6, 7 2, 5, 8

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 乙幡 隆範
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 泉谷 丈夫
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 奥村 寛之
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 川真田 友紀
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内

Fターム(参考) 4L055 AA03 AA11 AB17 AC06 AC09 AF10 AF44 AF46 AG04 AG08
AH09 AH16 BE08 EA11 EA16 FA13 GA30

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。