

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/180699 A1

- (51) 国際特許分類:
D21F 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/010792
- (22) 国際出願日: 2018年3月19日(19.03.2018)
- (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 2017-073022 2017年3月31日(31.03.2017) 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: 長谷川 絢香 (HASEGAWA, Ayaka); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 福岡 萌

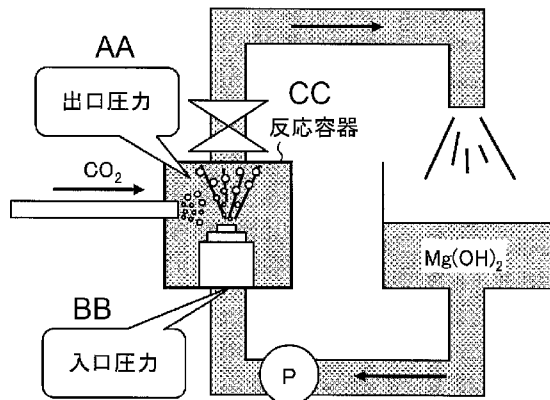
(FUKUOKA, Moe); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 大石 正淳 (OISHI, Masatoshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 蜷川 幸司 (NINAGAWA, Koji); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 中谷 徹 (NAKATANI, Toru); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 至誠 (GOTO, Shisei); 〒1140002 東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING INORGANIC PARTICLE COMPOSITE FIBER SHEET

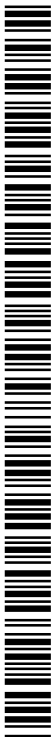
(54) 発明の名称: 無機粒子複合繊維シートの製造方法

[図2]



AA Output pressure
BB Input pressure
CC Reaction vessel

(57) **Abstract:** A method is achieved for suppressing paper breakage when continuously producing a fiber sheet in which a functional inorganic substance is highly blended. This method for manufacturing a composite fiber sheet includes: a composite fiber generation step in which inorganic particles are synthesized in a slurry containing cellulose fibers, and composite fibers are generated from the cellulose fibers and the inorganic particles; and a sheet generation step for supplying the composite-fiber-containing slurry, which includes the composite fibers, to a continuous paper-making machine, and continuously generating sheets, the composite fiber generation step using a slurry in which the length-weighted 1.2-2.0 mm fiber length distribution (%) of the included cellulose fibers is 16% or greater, and/or the length-weighted 1.2-3.2 mm fiber length distribution (%) is 30% or greater.



WO 2018/180699 A1

大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 機能性無機物が高配合した繊維シートを連続抄紙するときの断紙を抑える方法を実現する。複合繊維シートの製造方法は、セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成する、前記セルロース繊維と前記無機粒子との複合繊維を生成する複合繊維生成工程と、前記複合繊維を含む複合繊維含有スラリーを連続抄紙機に供して、連続的にシートを生成するシート生成工程と、を含み、前記複合繊維生成工程では、含まれる前記セルロース繊維の長さ加重1.2 mm~2.0 mmの繊維長分布(%)が16%以上、および、長さ加重1.2 mm~3.2 mmの繊維長分布(%)が30%以上のうち少なくとも一方のスラリーを用いる。

明 細 書

発明の名称：無機粒子複合繊維シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機粒子複合繊維シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水に分散されたセルロース繊維等の繊維が含まれるシートを大量生産するために連続抄紙機が使用される。特許文献1には、連続抄紙機を用いて平均繊維径1～1000nmの微細繊維を含有するシートを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2013-96026号」（2013年5月20日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、製造するシートに機能性を付与する等、シートの用途によっては機能をもった無機物を繊維に混合して連続抄紙によって抄紙することがある。より高い機能を発揮させるためには、無機物を多く含ませることが必要となる。

[0005] しかし、無機物を多く含むシートは、無機物によってセルロース繊維間の水素結合が分断され、紙力が低い。よって、連続抄紙中に断紙しやすくなる。また、小さな無機粒子は抄紙機の網の目から流れ落ちやすく、多く配合することに限度がある。

[0006] セルロース繊維間の水素結合を増加することや無機物の歩留りを高める策として、パルプの叩解強化が挙げられるが、パルプを叩解すると濾水度が低下するため、抄紙中のシートの脱水性が低下する。そのため、脱水に時間を要するため、特に高坪量のシートを抄紙する際は低速抄紙とせざるを得ず、

プレスおよびドライヤーパートでの汚れや水分ムラの発生により断紙しやすくなる。その結果、操業性が低下する。

[0007] 本発明の一態様はこのような事情に鑑みて成されたものであり、機能性無機物が高配合した繊維シートを連続抄紙するときの断紙を抑える方法を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、これに制限されるものでないが、以下の発明を包含する。

[0009] (1) セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成する、前記セルロース繊維と前記無機粒子との複合繊維を生成する複合繊維生成工程と、前記複合繊維を含む複合繊維含有スラリーを連続抄紙機に供して、連続的にシートを生成するシート生成工程と、を含み、前記複合繊維生成工程では、含まれる前記セルロース繊維の長さ加重1.2mm~2.0mmの繊維長分布(%)が16%以上、および、長さ加重1.2mm~3.2mmの繊維長分布(%)が30%以上のうち少なくとも一方のスラリーを用いる、無機粒子複合繊維シートの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の一態様によれば、機能性無機物が高配合した繊維シートを連続抄紙するときの断紙を抑えることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例における硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維の合成およびハイドロタルサイトとセルロース繊維との複合繊維の合成に用いた反応装置の概略の構成を示す模式図である。

[図2]実施例における炭酸マグネシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成に用いた反応装置の概略の構成を示す模式図である。

[図3]実施例における炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成に用いた反応装置の概略の構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。但し、本発明はこれに限定されるものではなく、記述した範囲内で種々の変形を加えた態様で実施できるものである。尚、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。

[0013] <無機粒子複合繊維シートの製造方法>

本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法は、セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成する、前記セルロース繊維と前記無機粒子との複合繊維を生成する複合繊維生成工程と、前記複合繊維を含む複合繊維含有スラリーを連続抄紙機に供して、連続的にシートを生成するシート生成工程と、を含み、前記複合繊維生成工程では、含まれる前記セルロース繊維の長さ加重1.2mm～2.0mmの繊維長分布(%)が16%以上、および、長さ加重1.2mm～3.2mmの繊維長分布(%)が30%以上のうち少なくとも一方のスラリーを用いる。これにより、機能性無機物が高配合した繊維シートを連続抄紙するときの断紙を抑制できる。さらには、本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法によれば、セルロース繊維と無機粒子との複合繊維をシート化するので、高灰分化シートを歩留り高く製造することができる。尚、本明細書中では、「無機粒子複合繊維シート」を単に「複合繊維シート」と称する場合がある。

[0014] 本発明の方法は、様々な比表面積のシートを製造する場合に適用することができるが、本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法は、比表面積の大きいシートを製造する場合にも好適に適用でき、例えば、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものを製造する場合に適用でき、 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上という大きい比表面積のシートを製造する場合にも好適に適用できる。

[0015] また、本発明の方法は、様々な灰分量のシートを製造する場合に適用することができるが、本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法は、高灰分化したシートを製造する場合にも好適に適用でき、例えば、JIS P 8251:2003に規定される灰分が15%以上、80%以下の

ものを連続抄紙機によって製造する場合にも、断紙を抑制できる。

[0016] また、本発明の方法は、様々な坪量のシートを製造する場合に適用することができるが、本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法は、高い坪量のシートを製造する場合にも好適に適用でき、例えば、坪量が 30 g/m^2 以上、 600 g/m^2 以下、好ましくは、坪量が 50 g/m^2 以上、 600 g/m^2 以下のものを連続抄紙機によって製造する場合にも、断紙を抑制できる。

[0017] また、本発明の方法によれば、様々な抄紙速度でシートを製造する場合に適用することができるが、連続抄紙機によって断紙することなくシートを製造することができるので、高速抄紙でシートを製造する場合にも好適に適用でき、抄紙するシートの坪量にもよるが、例えば、坪量 $180\text{ g/m}^2\sim 600\text{ g/m}^2$ の複合繊維シートを、長網抄紙機を使用して抄紙する場合は、抄紙速度が 10 m/min 以上、 400 m/min 以下で断紙することなくシートを製造することができる。また、坪量 $30\text{ g/m}^2\sim 180\text{ g/m}^2$ の複合繊維シートを、長網抄紙機を使用して抄紙する場合は、抄紙速度が 10 m/min 以上、 1000 m/min 以下で断紙することなくシートを製造することができる。

[0018] [1. 複合繊維生成工程]

複合繊維生成工程は、セルロース繊維と無機粒子との複合繊維を生成する工程である。複合繊維生成工程では、セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成することによって、複合繊維を生成する。

[0019] (複合繊維の生成方法)

セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成することによって、所望の無機粒子がセルロース繊維に複合化している複合繊維を生成することができる。セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成する方法としては、気液法と液液法のいずれでもよい。気液法の一例としては炭酸ガス法があり、例えば水酸化マグネシウムと炭酸ガスを反応させることで、炭酸マグネシウムを合成することができる。液液法の例としては、酸（塩酸、硫酸等

）と塩基（水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等）を中和によって反応させたり、無機塩と酸もしくは塩基を反応させたり、無機塩同士を反応させたりする方法が挙げられる。例えば、水酸化バリウムと硫酸とを反応させることで硫酸バリウムを得たり、硫酸アルミニウムと水酸化ナトリウムとを反応させることで水酸化アルミニウムを得たり、炭酸カルシウムと硫酸アルミニウムとを反応させることでカルシウムとアルミニウムが複合化した無機粒子を得ることができる。また、このようにして無機粒子を合成する際、反応液中に任意の金属や金属化合物を共存させることもでき、この場合はそれらの金属もしくは金属化合物が無機粒子中に効率よく取り込まれ、複合化できる。例えば、炭酸カルシウムにリン酸を添加してリン酸カルシウムを合成する際に、二酸化チタンを反応液中に共存させることで、リン酸カルシウムとチタンの複合粒子を得ることができる。

[0020] 2種類以上の無機粒子をセルロース繊維に複合化させる場合には、セルロース繊維の存在下で1種類の無機粒子の合成反応を行なった後、当該合成反応を止めて別の種類の無機粒子の合成反応を行なってもよく、互いに反応を邪魔しなかったり、一つの反応で目的の無機粒子が複数種類合成されたりする場合には2種類以上の無機粒子を同時に合成してもよい。

[0021] 無機粒子を合成する際の条件を調整することによって、種々の大きさや形状を有する無機粒子を繊維と複合繊維化することができる。例えば、鱗片状の無機粒子が繊維に複合化している複合繊維とすることもできる。複合繊維を構成する無機粒子の形状は、電子顕微鏡による観察により確認することができる。

[0022] 一つの好ましい態様として、複合繊維における無機粒子の平均一次粒子径を、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以下とすることができるが、平均一次粒子径が $500\ \text{nm}$ 以下の無機粒子、平均一次粒子径が $200\ \text{nm}$ 以下の無機粒子、平均一次粒子径が $100\ \text{nm}$ 以下の無機粒子、平均一次粒子径が $50\ \text{nm}$ 以下の無機粒子を用いることができる。また、無機粒子の平均一次粒子径は $10\ \text{nm}$ 以上とすることも可能である。尚、平均一次粒子径は電子顕微鏡写真から算出

することができる。

[0023] また、無機粒子は、微細な一次粒子が凝集した二次粒子の形態を取ることもあり、熟成工程によって用途に応じた二次粒子を生成させてもよく、また、粉碎によって凝集塊を細かくしてもよい。粉碎の方法としては、ボールミル、サンドグラインダーミル、インパクトミル、高圧ホモジナイザー、低圧ホモジナイザー、ダイノームル、超音波ミル、カンダグラインダ、アトライタ、石臼型ミル、振動ミル、カッターミル、ジェットミル、離解機、叩解機、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。

[0024] (セルロース繊維)

セルロース繊維の原料としては、パルプ繊維（木材パルプ、非木材パルプ）、セルロースナノファイバー、バクテリアセルロース、ホヤ等の動物由来セルロース、藻類が例示され、木材パルプは、木材原料をパルプ化して製造すればよい。木材原料としては、アカマツ、クロマツ、トドマツ、エゾマツ、ベニマツ、カラマツ、モミ、ツガ、スギ、ヒノキ、カラマツ、シラベ、トウヒ、ヒバ、ダグラスファー、ヘムロック、ホワイトファー、スプルース、バルサムファー、シーダ、パイン、メルクシマツ、ラジアータパイン等の針葉樹、及びこれらの混合材、ブナ、カバ、ハンノキ、ナラ、タブ、シイ、シラカバ、ハコヤナギ、ポプラ、タモ、ドロヤナギ、ユーカリ、マングローブ、ラワン、アカシア等の広葉樹及びこれらの混合材が例示される。

[0025] 木材原料（木質原料）等の天然材料をパルプ化する方法は、特に限定されず、製紙業界で一般に用いられるパルプ化法が例示される。木材パルプはパルプ化法により分類でき、例えば、クラフト法、サルファイト法、ソーダ法、ポリサルファイド法等の方法により蒸解した化学パルプ；リファイナー、グラインダー等の機械力によってパルプ化して得られる機械パルプ；薬品による前処理の後、機械力によるパルプ化を行って得られるセミケミカルパルプ；古紙パルプ；脱墨パルプ等が挙げられる。木材パルプは、未晒（漂白前）の状態であってもよいし、晒（漂白後）の状態であってもよい。

- [0026] 非木材由来のパルプとしては、綿、ヘンプ、サイザル麻、マニラ麻、亜麻、藁、竹、バガス、ケナフ、サトウキビ、トウモロコシ、稲わら、楮（こうぞ）、みつまた等が例示される。
- [0027] パルプ繊維は、未叩解及び叩解のいずれでもよく、複合繊維の物性に依じて選択すればよいが、叩解を行う方が好ましい。これにより、パルプ繊維の強度の向上及び無機粒子の定着促進が期待できる。また、パルプ繊維を叩解することにより、シート状の複合繊維とする態様において、複合繊維シートのBET比表面積の向上効果が期待できる。尚、パルプ繊維の叩解の程度はJIS P 8121-2:2012に規定されるカナダ標準濾水度（Canadian Standard freeness: CSF）によって表わすことができる。叩解が進むにつれてパルプ繊維の水切れ状態が低下し、濾水度は低くなる。
- [0028] 本発明の一態様において、複合繊維の合成に使用するセルロース繊維は、どのような濾水度のものでも使用できるが、600 mL以下ものでも好適に使用できる。本発明の一態様に係る複合繊維シートの製造方法によれば、濾水度が600 mL以下であるセルロース繊維を連続抄紙するときの断紙を抑制することができる。つまり、複合繊維シートの強度及び比表面積を向上させるために叩解等の繊維表面積を増やす処理をすると濾水度が低くなるが、そのような処理を行なったセルロース繊維も好適に利用できる。また、セルロース繊維の濾水度の下限値は、より好ましくは、50 mL以上であり、さらに好ましくは100 mL以上である。セルロース繊維の濾水度が200 mL以上であれば、連続抄紙の操作性が良好である。
- [0029] また、これらセルロース原料はさらに処理を施すことで、微粉碎セルロース、酸化セルロース等の化学変性セルロース、及びセルロースナノファイバー：CNF（ミクロフィブリル化セルロース：MFC、TEMPO酸化CNF、リン酸エステル化CNF、カルボキシメチル化CNF、機械粉碎CNF等）として使用することもできる。微粉碎セルロースとしては、一般に粉末セルロースと呼ばれるものと、前記機械粉碎CNFのいずれも含む。粉末セルロースとしては、例えば、精選パルプを未処理のまま機械粉碎したもの、

もしくは、酸加水分解した後に得られる未分解残渣を精製・乾燥し、粉碎・篩い分けするといった方法により製造される棒軸状である一定の粒径分布を有する結晶性セルロース粉末を用いてもよいし、KCフロック（日本製紙製）、セオラス（旭化成ケミカルズ製）、アビセル（FMC社製）等の市販品を用いてもよい。粉末セルロースにおけるセルロースの重合度は好ましくは100～1500程度であり、X線回折法による粉末セルロースの結晶化度は好ましくは70%～90%であり、レーザー回折式粒度分布測定装置による体積平均粒子径は好ましくは1 μ m～100 μ mである。酸化セルロースは、例えば、N-オキシル化合物、及び、臭化物、ヨウ化物若しくはこれらの混合物からなる群から選択される化合物の存在下で酸化剤を用いて水中で酸化することで得ることができる。セルロースナノファイバーとしては、前記セルロース原料を解繊する方法が用いられる。解繊方法としては、例えば、セルロースや酸化セルロース等の化学変性セルロースの水懸濁液等を、リファイナー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、一軸又は多軸混練機、ビーズミル等による機械的な磨砕、ないし叩解することにより解繊する方法を使用することができる。前記方法を一種又は複数種類を組み合わせるセルロースナノファイバーを製造してもよい。製造したセルロースナノファイバーの繊維径は電子顕微鏡観察等で確認することができ、例えば5nm～1000nm、好ましくは5nm～500nm、より好ましくは5nm～300nmの範囲にある。このセルロースナノファイバーを製造する際、セルロースを解繊及び／又は微細化する前及び／又は後に、任意の化合物をさらに添加してセルロースナノファイバーと反応させ、水酸基が修飾されたものにすることもできる。修飾する官能基としては、アセチル基、エステル基、エーテル基、ケトン基、ホルミル基、ベンゾイル基、アセタール、ヘミアセタール、オキシム、イソニトリル、アレン、チオール基、ウレア基、シアノ基、ニトロ基、アゾ基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、イミド基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロピオニル基、プロピオロイル基、ブチリル基、2-ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプ

タノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基、ウンデカノイル基、ドデカノイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、フロイル基、シンナモイル基等のアシル基、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアノイル基等のイソシアネート基、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基等のアルキル基、オキシラン基、オキセタン基、オキシル基、チイラン基、チエタン基等が挙げられる。これらの置換基の中の水素が水酸基、カルボキシ基等の官能基で置換されても構わない。また、アルキル基の一部が不飽和結合になっていても構わない。これらの官能基を導入するために使用する化合物としては特に限定されず、例えば、リン酸由来の基を有する化合物、カルボン酸由来の基を有する化合物、硫酸由来の基を有する化合物、スルホン酸由来の基を有する化合物、アルキル基を有する化合物、アミン由来の基を有する化合物等が挙げられる。リン酸基を有する化合物としては特に限定されないが、リン酸、リン酸のリチウム塩であるリン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸リチウム、ポリリン酸リチウムが挙げられる。更にリン酸のナトリウム塩であるリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウムが挙げられる。更にリン酸のカリウム塩であるリン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウムが挙げられる。更にリン酸のアンモニウム塩であるリン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等が挙げられる。これらのうち、リン酸基導入の効率がよく、工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二

ナトリウムがより好ましいが、特に限定されない。カルボキシル基を有する化合物としては特に限定されないが、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等トリカルボン酸化合物が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては特に限定されないが、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の誘導体としては特に限定されないが、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては特に限定されないが、マレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては特に限定されない。例えば、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等の、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が置換基（例えば、アルキル基、フェニル基等）で置換されたものが挙げられる。前記カルボン酸由来の基を有する化合物のうち、工業的に適用しやすく、ガス化しやすいことから、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸が好ましいが、特に限定されない。また、化学的に結合させなくても、修飾する化合物がセルロースナノファイバーに物理的に吸着する形でセルロースナノファイバーを修飾してもよい。物理的に吸着する化合物としては界面活性剤等が挙げられ、アニオン性、カチオン性、ノニオン性いずれを用いてもよい。セルロースを解繊及び／又は粉碎する前に前記の修飾を行った場合、解繊及び／又は粉碎後にこれらの官能基を脱離させ、元の水酸基に戻すこともできる。以上のような修飾を施すことで、セルロースナノファイバーの解繊を促進したり、セルロースナノファイバーを使用する際に種々の物質と混合しやすくしたりすることができる。

[0030] 本発明の好ましい態様において、複合繊維を構成する繊維はパルプ繊維で

ある。また、例えば、製紙工場の排水から回収された繊維状物質を、複合繊維生成工程における無機粒子の合成反応用のスラリーに供給してもよい。このような物質を反応槽に供給することにより、種々の複合粒子を合成することができ、また、形状的にも繊維状粒子等を合成することができる。

[0031] また、繊維の他にも、目的の無機粒子の合成反応には直接的に関与しないが、生成物である目的の無機粒子に取り込まれて複合粒子を生成するような物質を用いることができる。例えば、パルプ繊維等の繊維を使用する態様において、それ以外にも無機粒子、有機粒子、ポリマー等を含む溶液中で目的の無機粒子を合成することによって、さらにこれらの物質が取り込まれた複合粒子を製造することが可能である。

[0032] 以上に例示した繊維については単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

[0033] 複合繊維生成工程では、含まれるセルロース繊維の長さ加重1.2mm～2.0mmの繊維長分布(%)が16%以上(好ましくは19%以上)、および、長さ加重1.2mm～3.2mmの繊維長分布(%)が30%以上(好ましくは35%以上)のうち少なくとも一方のスラリーを用いる。複合繊維を構成するセルロース繊維が前記の繊維長分布であれば、機能性無機物が高配合した繊維シートを連続抄紙するときの断紙を抑えることができる。スラリーに含まれているセルロース繊維の長さ加重繊維長分布は、例えば、光学的計測方法によって測定することができる(JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 52 (パルプ及び紙—繊維長試験方法—光学的自動計測法)またはJIS P 8226 (パルプ—光学的自動分析法による繊維長測定方法—第1部:偏光法)、JIS P 8226-2 (パルプ—光学的自動分析法による繊維長測定方法—第2部:非偏光法)を参照。)

複合繊維生成工程で用いるスラリーに含まれているセルロース繊維の長さ加重平均繊維長(length-weighted mean length)が、1.2mm以上、1.5mm以下であることがより好ましい。複合繊維を構成するセルロース繊維が前記の長さ加重平均繊維長であれば、機能性無機物が高配合した繊維シー

トを連続抄紙するときの断紙を抑えることができる。

- [0034] スラリーに含まれているセルロース繊維の長さ加重繊維長分布が前記範囲となるスラリーの調製方法またはスラリーに含まれているセルロース繊維の長さ加重平均繊維長が前記範囲となるスラリーの調製方法は特に限定されないが、例えば、長さ加重平均繊維長が1.0 mm以上、2.0 mm以下であるセルロース繊維（便宜上、「セルロース繊維群A」と称する。）を、複合繊維の合成に供されるセルロース繊維の総量に対して60重量%以上混合することによって調製することができる。尚、前記「長さ加重平均繊維長」は、例えば、公知のMetso Fractionater（Metso社製）を用いて測定することができる。セルロース繊維群Aとしては、繊維長が長く強度の向上に有利なことから、針葉樹クラフトパルプを用いることが好ましい。
- [0035] セルロース繊維群Aの長さ加重平均繊維長は、1.0 mm以上、2.0 mm以下であればよいが、好ましくは1.2 mm以上、1.6 mm以下であり、より好ましくは1.4 mm以上、1.6 mm以下である。長さ加重平均繊維長が1.2 mm以上であることにより得られるシートの強度が向上する。1.6 mm以下であることによりシートの間ムラを抑制できる。
- [0036] 前記セルロースの長さ加重平均繊維長とするためには、例えば、広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP、長さ加重平均繊維長1.0 mm未満）と、針葉樹晒クラフトパルプ（NBKP）、針葉樹未晒クラフトパルプ（NUKP）、又はサーモメカニカルパルプ（TMP）（長さ加重平均繊維長1.0 mm以上）との比率を調整することによって行うことができる。
- [0037] 具体的には、複合繊維生成工程において用いるスラリーに、長さ加重平均繊維長が1.0 mm以上、2.0 mm以下であるセルロース繊維を、前記スラリーに含まれる前記セルロース繊維の総量に対して、60重量%以上混合することが好ましく、80重量%以上混合することがより好ましく、100重量%混合することがさらに好ましい。例えば、長さ加重平均繊維長が1.0 mm未満のLBKPと、長さ加重平均繊維長1.0 mm以上のNBKPとを、LBKP/NBKP=40:60~0:100とすることができ、また

、LBKP/NBKP=20:80~0:100とすることができる。

[0038] 長さ加重平均繊維長が上記範囲を満たすセルロース繊維としては、例えば、公知の針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)、針葉樹未晒クラフトパルプ(NUKP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)等を挙げることができる。

[0039] 複合繊維生成工程において用いるスラリーにおいて、セルロース繊維群Aと混合されるセルロース繊維(便宜上、「セルロース繊維群B」と称する。)の長さ加重平均繊維長は、特に限定されない。例えば、セルロース繊維群Bは、長さ加重平均繊維長が、例えば、1.0mm未満(好ましくは、0.6mm以上、1.0mm未満)のものであってもよく、2.0mmを上回る(好ましくは、2.0mmより大きく、3.2mm以下)のものであってもよく、1.0mm以上、2.0mm以下であってもよい。このような長さ加重平均繊維長を有しているセルロース繊維としては、例えば、公知の広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)、機械パルプ(GP)、脱墨パルプ(DIP)、未叩解パルプ等を挙げることができる。

[0040] 複合繊維生成工程において用いるスラリーに含まれているセルロース繊維の量(つまり、複合繊維の合成に供されるセルロース繊維の量)は、セルロース繊維の表面の15%以上が無機粒子で被覆されるような量とすることが好ましい。例えば、セルロース繊維と無機粒子との重量比を、5/95~95/5とすることが好ましく、10/90~90/10、20/80~80/20、30/70~70/30、40/60~60/40としてもよい。

[0041] (無機粒子)

複合繊維生成工程において合成される無機粒子(つまり、セルロース繊維に複合化される無機粒子)は、目的に応じて適宜選択することができる。複合繊維生成工程において無機粒子の合成を水系で行う場合があり、また、複合繊維を水系で使用することもあるため、無機粒子が水に不溶性又は難溶性であることが好ましい。

[0042] 無機粒子とは、無機化合物の粒子をいい、例えば金属化合物が挙げられる

。金属化合物とは、金属の陽イオン（例えば、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 等）と陰イオン（例えば、 O^{2-} 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 $\text{Si}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 等）がイオン結合によって結合してできた、一般に無機塩と呼ばれるものをいう。無機粒子の具体例としては、例えば、金、銀、チタン、銅、白金、鉄、亜鉛、及び、アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1つの金属を含む化合物が挙げられる。また、炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム）、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、リン酸カルシウム、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、二酸化チタン、ケイ酸ナトリウムと鉍酸から製造されるシリカ（ホワイトカーボン、シリカ／炭酸カルシウム複合物、シリカ／二酸化チタン複合物）、硫酸カルシウム、ゼオライト、ハイドロタルサイトが挙げられる。炭酸カルシウム－シリカ複合物としては、炭酸カルシウム及び／又は軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物以外に、ホワイトカーボンのような非晶質シリカを併用してもよい。以上に例示した無機粒子については、繊維を含む溶液中で、互いに合成する反応を阻害しない限り、単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

[0043] また、複合繊維中の無機粒子がハイドロタルサイトである場合、ハイドロタルサイトとセルロース繊維との複合繊維の灰分中、マグネシウム及び亜鉛のうち少なくとも一つを10重量%以上含むことがより好ましい。

[0044] 本発明の一実施形態において、無機粒子は、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含み得る。

[0045] （複合繊維）

セルロース繊維と無機粒子との複合繊維では、単にセルロース繊維と無機粒子とが混在しているのではなく、水素結合等によってセルロース繊維と無機粒子とが結着しているので、離解処理によっても無機粒子が脱落することが少ない。複合繊維におけるセルロース繊維と無機粒子との結着の強さは、

例えば、灰分歩留（質量％）によって評価できる。例えば、複合繊維がシート状である場合、 $(\text{シートの灰分} \div \text{離解前の複合繊維の灰分}) \times 100$ といった数値によって評価することができる。具体的には、複合繊維を水に分散させて固形分濃度0.2重量％に調整してJIS P 8220-1:2012に規定される標準離解機で5分間離解後、JIS P 8222:1998に従って150メッシュのワイヤーを用いてシート化した際の灰分歩留を評価に用いることができ、好ましい態様において灰分歩留は20質量％以上であり、より好ましい態様において灰分歩留は50質量％以上である。つまり、単に無機粒子をセルロース繊維に単に配合した場合と異なり、無機粒子をセルロース繊維と複合繊維化しておくこと、例えば、シート状の複合繊維とする態様において、無機粒子が複合繊維に歩留易だけでなく、凝集せず均一に分散した複合繊維を得ることができる。

[0046] 本発明の一態様において、複合繊維におけるセルロース繊維表面の15％以上が無機粒子によって被覆されていることが好ましい。このような面積率でセルロース繊維表面が無機粒子に被覆されていると無機粒子に起因する特徴が大きく生じるようになる一方、セルロース繊維表面に起因する特徴が小さくなる。また、複合繊維において、無機粒子によるセルロース繊維の被覆率（面積率）は、25％以上がより好ましく、40％以上がさらに好ましい。また、前記方法によれば、被覆率を60％以上、80％以上の複合繊維を好適に製造できる。被覆率の上限値は用途に応じて適宜設定すればよいが、例えば、100％、90％、80％である。また、前記複合繊維生成工程によって得られる複合繊維は、好ましい態様において、無機粒子がセルロース繊維の外表面に生成することが電子顕微鏡観察の結果から明らかとなっている。

[0047] 本発明の一態様において、複合繊維の灰分（％）は、30％以上、90％以下であることが好ましく、40％以上、80％以下であることがより好ましい。複合繊維の灰分（％）は、ろ紙を用いて複合繊維のスラリー（固形分換算で3g）を吸引濾過した後、残渣をオープンで乾燥し（105℃、2時

間)、さらに525℃で有機分を燃焼させ、燃焼前後の重量から算出することができる。このような複合繊維をシート化することによって、高灰分の複合繊維シートを製造することができる。

[0048] (複合繊維の合成例1：炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成)

次に複合繊維の合成方法の一例を、炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維を合成する例に基づいて説明する。

[0049] セルロース繊維を含む溶液中で炭酸カルシウムの粒子を合成することによって炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維を合成することができる。炭酸カルシウムの合成方法は、公知の方法によることができる。例えば、炭酸ガス法、可溶性塩反応法、石灰・ソーダ法、ソーダ法等によって炭酸カルシウムを合成することができ、好ましい態様において、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する。

[0050] 一般に、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを製造する場合、カルシウム源として石灰(ライム)が使用され、生石灰CaOに水を加えて消石灰Ca(OH)₂を得る消和工程と、消石灰に炭酸ガスCO₂を吹き込んで炭酸カルシウムCaCO₃を得る炭酸化工程とによって炭酸カルシウムが合成される。この際、生石灰に水を加えて調製した消石灰の懸濁液をスクリーンに通して、懸濁液中に含まれる低溶解性の石灰粒を除去してもよい。また、消石灰を直接カルシウム源としてもよい。本発明の一実施形態において炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを合成する場合、キャビテーション気泡の存在下で炭酸化反応を行えばよい。

[0051] 一般に、炭酸ガス法によって炭酸カルシウムを製造する際の反応容器(炭酸化反応機：カーボネーター)として、ガス吹き込み型カーボネーター及び機械攪拌型カーボネーターが知られている。これらの中では、機械攪拌型カーボネーターがより好ましい。機械攪拌型カーボネーターは、カーボネーター内部に攪拌機を設け、その攪拌機の近くに炭酸ガスを導入することによって、炭酸ガスを細かな気泡とする。この仕組みにより、気泡の大きさを均一

かつ微細に制御することが容易である。これにより、消石灰と炭酸ガスとの反応効率を向上させている（『セメント・セッコウ・石灰ハンドブック』技報堂出版、1995年、495頁）。ガス吹き込み型カーボネーターでは、消石灰懸濁液（石灰乳）を入れた炭酸化反応槽に炭酸ガスを吹き込み、消石灰と炭酸ガスとを反応させる。

[0052] また、キャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成することがより好ましい。反応液の濃度が高かったり炭酸化反応が進んだりして反応液の抵抗が大きくなっても、十分に攪拌して、炭酸ガスを微細化できるからである。そのため、炭酸化反応を的確に制御でき、エネルギーロスを防ぐことができる。また、溶解性が低いライムスクリーン残渣は沈降が速いために、常に底部に滞留しやすいが、キャビテーション気泡の存在下で合成すれば、ガス吹込口が塞がれることを防ぐことができる。

[0053] 従って、効率的に炭酸化反応を進行させ、均一な炭酸カルシウム微粒子を製造することが可能になる。特に噴流キャビテーションを用いることで、羽根等の機械的な攪拌機なしに、十分な攪拌を行うことができる。また、従来公知の反応容器を用いることができ、もちろん、上述したようなガス吹き込み型カーボネーターや機械攪拌型カーボネーターを問題なく使用することができ、これらの容器にノズル等を用いた噴流キャビテーションを組合せてもよい。

[0054] 炭酸ガスの製造方法によって炭酸カルシウムを合成する場合、消石灰の水懸濁液の固形分濃度は、より良好な反応効率を達成でき、かつ、製造コストを抑制する観点から、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上である。また、当該固形分濃度は、流動性が良好な状態で反応させて、より良好な反応効率を達成する観点から、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下程度である。キャビテーション気泡の存在下で炭酸カルシウムを合成する態様においては、固形分濃度の高い懸濁液（スラリー）を用いても、反応液と炭酸ガスをより好適に混合することができる。

[0055] 消石灰を含む水性懸濁液としては、炭酸カルシウム合成に一般に用いられるものを使用でき、例えば、消石灰を水に混合して調製したり、生石灰（酸化カルシウム）を水で消和（消化）したりして、調製することができる。消和する際の条件は特に制限されないが、例えば、CaOの濃度は0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、温度は20℃～100℃、好ましくは30℃～100℃とすることができる。また、消和反応槽（スレーカー）での平均滞留時間も特に制限されないが、例えば、5分～5時間とすることができ、2時間以内とすることが好ましい。当然であるが、スレーカーはバッチ式であっても連続式であってもよい。尚、炭酸化反応槽（カーボネーター）と消和反応槽（スレーカー）とを別々にしてもよく、また、1つの反応槽を炭酸化反応槽及び消和反応槽として用いてもよい。

[0056] （複合繊維の合成例2：硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維の合成）

次に複合繊維の合成方法の一例を、硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維を合成する例に基づいて説明する。

[0057] セルロース繊維を含む溶液中で硫酸バリウムの粒子を合成することによって、硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維を製造できる。例えば、酸（硫酸等）と塩基とを中和によって反応させたり、無機塩と酸もしくは塩基を反応させたり、無機塩同士を反応させたりする方法が挙げられる。例えば、水酸化バリウムと硫酸又は硫酸アルミニウムとを反応させることで硫酸バリウムを得たり、硫酸塩の含まれる水溶液中に塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させたりすることができる。また、本例に記載の硫酸バリウムの製造方法によれば、水酸化アルミニウムも生成する。硫酸バリウムと繊維との複合繊維を合成する場合、キャビテーション気泡の存在下で硫酸バリウムを析出させることもできる。

[0058] （複合繊維の合成例3：ハイドロタルサイトとセルロース繊維との複合繊維の合成）

次に複合繊維の合成方法の一例を、ハイドロタルサイトとセルロース繊維

との複合繊維を合成する例に基づいて説明する。セルロース繊維を含む溶液中でハイドロタルサイトを合成することによって、ハイドロタルサイトとセルロース繊維との複合繊維を製造することができる。

[0059] ハイドロタルサイトの合成方法は公知の方法によることができる。例えば、反応容器内に中間層を構成する炭酸イオンを含む炭酸塩水溶液とアルカリ溶液（水酸化ナトリウム等）に繊維を浸漬し、次いで、酸溶液（基本層を構成する二価金属イオン及び三価金属イオンを含む金属塩水溶液）を添加し、温度、pH等を制御して共沈反応により、ハイドロタルサイトを合成する。また、反応容器内において、酸溶液（基本層を構成する二価金属イオン及び三価金属イオンを含む金属塩水溶液）に繊維を浸漬し、次いで、中間層を構成する炭酸イオンを含む炭酸塩水溶液とアルカリ溶液（水酸化ナトリウム等）を滴下し、温度、pH等を制御して共沈反応により、ハイドロタルサイトを合成することもできる。常圧での反応が一般的ではあるが、それ以外にも、オートクレーブ等を使用しての水熱反応により得る方法もある（特開昭60-6619号公報）。

[0060] また、基本層を構成する二価金属イオンの供給源として、マグネシウム、亜鉛、バリウム、カルシウム、鉄、銅、銀、コバルト、ニッケル、マンガンの各種塩化物、硫化物、硝酸化物、硫酸化物を用いることができる。また、基本層を構成する三価金属イオンの供給源として、アルミニウム、鉄、クロム、ガリウムの各種塩化物、硫化物、硝酸化物、硫酸化物を用いることができる。

[0061] また、本例のように、無機粒子の前駆体の一方がアルカリ性の場合、あらかじめ繊維をアルカリ性前駆体の溶液に分散させておくと繊維を膨潤させることができるため、効率よく無機粒子と繊維の複合繊維を得ることができる。例えば、混合後15分以上攪拌することで繊維の膨潤を促進してから反応を開始することもできるが、混合後すぐに反応を開始してもよい。また、硫酸アルミニウム（硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム等）のようにセルロースと相互作用しやすい物質を無機粒子の前駆体の一部として用いる場合には

、硫酸アルミニウム側をあらかじめ繊維と混合しておくことで、無機粒子が繊維に定着する割合を向上させられることもある。

[0062] (複合繊維の合成例4：炭酸マグネシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成)

次に複合繊維の合成方法の一例を、炭酸マグネシウムとセルロース繊維との複合繊維を合成する例に基づいて説明する。

[0063] セルロース繊維を含む溶液中で炭酸マグネシウムを合成することによって、炭酸マグネシウムとセルロース繊維との複合繊維を製造することができる。炭酸マグネシウムの合成方法は、公知の方法によることができる。そのような方法としては例えば、酸（硫酸等）と塩基とを中和によって反応させたり、無機塩と酸もしくは塩基を反応させたり、無機塩同士を反応させたりする方法が挙げられる。例えば、水酸化マグネシウムと炭酸ガスから重炭酸マグネシウムを合成し、重炭酸マグネシウムから正炭酸マグネシウムを経て塩基性炭酸マグネシウムを合成することができる。炭酸マグネシウムの合成方法によって重炭酸マグネシウム、正炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等を得ることができるが、塩基性炭酸マグネシウムにすることが特に好ましい。塩基性炭酸マグネシウムは他の炭酸マグネシウムに比べて安定性が比較的高く、また、柱状（針状）結晶である正炭酸マグネシウムよりも繊維に定着しやすいからである。一方、繊維の存在下で塩基性炭酸マグネシウムにまで化学反応させることで、繊維表面をうろこ状等に被覆した炭酸マグネシウムと繊維の複合繊維を得ることができる。

[0064] また、炭酸マグネシウムを合成する際に、キャビテーション気泡を存在させることが好ましい。この場合、炭酸マグネシウムの合成ルートの全てにおいてキャビテーション気泡を存在させる必要はなく、少なくとも1つの段階でキャビテーション気泡を存在させればよい。

[0065] 例えば、塩基性炭酸マグネシウムを製造する場合、マグネシウム源として酸化マグネシウム MgO を使用し、酸化マグネシウムから得られた水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ に炭酸ガス CO_2 を吹き込んで重炭酸マグネシウム

Mg (HCO₃)₂を得て、重炭酸マグネシウムから正炭酸マグネシウムMgCO₃・3H₂Oを経て塩基性炭酸マグネシウムが得られる。炭酸マグネシウムを合成する際、繊維を存在させておくことによって、繊維上に塩基性炭酸マグネシウムを合成することができる。炭酸マグネシウムのいずれかの合成段階でキャビテーション気泡を存在させておくことが好ましく、炭酸マグネシウムを合成する際にキャビテーション気泡を存在させることがより好ましい。好ましい態様においては、水酸化マグネシウムから重炭酸マグネシウムを合成する段階においてキャビテーション気泡を存在させることができる。また別の態様においては、重炭酸マグネシウム又は正炭酸マグネシウムから塩基性炭酸マグネシウムを合成する段階においてキャビテーション気泡を存在させることができる。さらに別の態様においては、塩基性炭酸マグネシウムを合成後、熟成させるときに存在させることができる。

[0066] 一般に、炭酸ガス法によって炭酸マグネシウム製造する際の反応容器（炭酸化反応機：カーボネーター）としては、前記「複合繊維の合成例1」の反応容器の説明を準用できる。機械攪拌型カーボネーターは、気泡の大きさを均一かつ微細に制御することが容易である。これにより、炭酸ガスを用いた合成における反応効率を向上させている（『セメント・セッコウ・石灰ハンドブック』技報堂出版、1995年、495頁）。

[0067] また、キャビテーション気泡の存在下で炭酸マグネシウムを合成することがより好ましい。反応液の濃度が高かったり炭酸化反応が進んだりして反応液の抵抗が大きくなっても、十分に攪拌して、炭酸ガスを微細化できるからである。そのため、炭酸化反応を的確に制御でき、エネルギーロスを防ぐことができる。また、溶解性が低い水酸化マグネシウム残渣は沈降が速いため、常に底部に滞留しやすいが、キャビテーション気泡の存在下で合成すれば、ガス吹込口が塞がれることを防ぐことができる。

[0068] 従って、効率的に炭酸化反応を進行させ、均一な炭酸マグネシウム微粒子を製造することが可能になる。特に噴流キャビテーションを用いることで、羽根等の機械的な攪拌機なしに、十分な攪拌を行うことができる。また、従

来公知の反応容器を用いることができ、もちろん、上述したようなガス吹き込み型カーボネーターや機械攪拌型カーボネーターを問題なく使用することができ、これらの容器にノズル等を用いた噴流キャビテーションを組合せてもよい。

[0069] 炭酸マグネシウムを合成するとき、水酸化マグネシウムの水性懸濁液の固形分濃度は、より良好な反応効率を達成でき、かつ、製造コストを抑制する観点から、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上である。また、当該固形分濃度は、流動性が良好な状態で反応させて、より良好な反応効率を達成する観点から、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下程度である。キャビテーション気泡の存在下で炭酸マグネシウムを合成する態様においては、固形分濃度の高い懸濁液（スラリー）を用いても、反応液と炭酸ガスをより好適に混合することができる。

[0070] 水酸化マグネシウムを含む水性懸濁液としては、一般に用いられるものを使用でき、例えば、水酸化マグネシウムを水に混合して調製したり、酸化マグネシウムを水に添加して調製したりすることができる。酸化マグネシウムから水酸化マグネシウムのスラリーを調製する際の条件は特に制限されないが、例えば、MgOの濃度は0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、温度は20℃～100℃、好ましくは30℃～100℃とすることができる。また、反応時間は、例えば、5分～5時間（好ましくは2時間以内）とすることが好ましい。装置はバッチ式であっても連続式であってもよい。尚、水酸化マグネシウムスラリーの調製と炭酸化反応は、別々の装置を用いてもよく、また、1つの反応槽で行ってもよい。

[0071] （複合繊維生成工程のその他の条件等）

本発明の一態様においては、懸濁液の調製等に水を使用するが、この水としては、通常の水道水、工業用水、地下水、井戸水等を用いることができる。他、イオン交換水や蒸留水、超純水、工業廃水、反応液を分離・脱水する際に得られる水を好適に用いることができる。

[0072] また、反応槽の反応液を循環させて使用することができる。このように反応液を循環させて、溶液の攪拌を促すことにより、反応効率を上げ、所望の複合繊維を得ることが容易になる。

[0073] 本発明の一態様において、複合繊維生成工程におけるスラリー中に、さらに公知の各種助剤を添加することができる。例えば、キレート剤を添加することができる。具体的には、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等のポリヒドロキシカルボン酸、シュウ酸等のジカルボン酸、グルコン酸等の糖酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸等のアミノポリカルボン酸及びそれらのアルカリ金属塩、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸等のポリリン酸のアルカリ金属塩、グルタミン酸、アスパラギン酸等のアミノ酸及びこれらのアルカリ金属塩、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸アリル等のケトン類、ショ糖等の糖類、ソルビトール等のポリオールが挙げられる。また、表面処理剤としてパルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、脂環族カルボン酸、アビエチン酸等の樹脂酸、それらの塩やエステル及びエーテル、アルコール系活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル類、アミド系やアミン系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム、長鎖アルキルアミノ酸、アミノオキサイド、アルキルアミン、第四級アンモニウム塩、アミノカルボン酸、ホスホン酸、多価カルボン酸、縮合リン酸等を添加することができる。また、必要に応じ分散剤を用いることもできる。この分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アクリル酸-マレイン酸共重合体アンモニウム塩、メタクリル酸-ナフトキシポリエチレングリコールアクリレート共重合体、メタクリル酸-ポリエチレングリコールモノメタクリレート共重合体アンモニウム塩、ポリエチレングリコールモノアクリレート等がある。これらを単独又は複数組み合わせ使用することができる。また、添加のタイミングは合成反応の前でも後でもよい。このような添加剤は、無機粒子に対して、好ましくは0.001%~2

0%、より好ましくは0.1%~10%の量で添加することができる。

[0074] 本発明の一態様において、複合繊維生成工程の反応条件は特に制限されず、用途に応じて適宜設定することができる。例えば、合成反応の温度は0℃~90℃とすることができ、10℃~70℃とすることが好ましい。反応温度は、反応液の温度を温度調節装置によって制御することができ、温度が低いと反応効率が低下しコストが高くなる一方、90℃を超えると粗大な無機粒子が多くなる傾向がある。

[0075] また、本発明の一態様において反応はバッチ反応とすることもでき、連続反応とすることもできる。一般に、反応後の残存物を排出する便利さから、バッチ反応工程を行うことが好ましい。反応のスケールは特に制限されないが、100L以下のスケールで反応させてもよいし、100L超のスケールで反応させてもよい。反応容器の大きさは、例えば、10L~100L程度とすることもできるし、100L~1000L程度としてもよい。

[0076] さらに、反応は、例えば、反応液のpHをモニターすることにより制御することができ、反応液のpHプロファイルに応じて、炭酸カルシウムの炭酸化反応であれば、例えばpH9未満、好ましくはpH8未満、より好ましくはpH7のあたりに到達するまで反応を行うことができる。

[0077] 一方、反応液の電導度をモニターすることにより反応を制御することも出来る。炭酸カルシウムの炭酸化反応であれば、例えば電導度が1mS/cm以下に低下するまで炭酸化反応を行うことが好ましい。

[0078] さらにまた、単純に反応時間によって反応を制御することができ、具体的には、反応物が反応槽に滞留する時間を調整して制御することができる。その他、本発明の一態様においては、反応槽の反応液を攪拌したり、反応を多段反応としたりすることによって反応を制御することもできる。

[0079] 本発明の一態様においては、複合繊維生成工程において反応生成物である複合繊維が懸濁液（スラリー）として得られるため、必要に応じて、貯蔵タンクに貯蔵したり、濃縮、脱水、粉碎、分級、熟成、分散等の処理をしたりすることができる。これらは公知の工程によることができ、用途やエネルギー

一効率等を考慮して適宜決定すればよい。例えば濃縮・脱水処理は、遠心脱水機、沈降濃縮機等を用いて行われる。この遠心脱水機の例としては、デカンター、スクリュードカンター等が挙げられる。濾過機や脱水機を用いる場合についてもその種類に特に制限はなく、一般的なものを使用することができるが、例えば、フィルタープレス、ドラムフィルター、ベルトプレス、チューブプレス等の加圧型脱水機、オリバーフィルター等の真空ドラム脱水機等を好適に用いることができる。粉碎の方法としては、ボールミル、サンドグラインダーミル、インパクトミル、高圧ホモジナイザー、低圧ホモジナイザー、ダイノミル、超音波ミル、カンダグラインダ、アトライタ、石臼型ミル、振動ミル、カッターミル、ジェットミル、離解機、叩解機、短軸押出機、2軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等が挙げられる。分級の方法としては、メッシュ等の篩、アウトワード型もしくはインワード型のスリットもしくは丸穴スクリーン、振動スクリーン、重量異物クリーナー、軽量異物クリーナー、リバースクリーナー、篩分け試験機等が挙げられる。分散の方法としては、高速ディスペンダー、低速ニーダー等が挙げられる。

[0080] 本発明の一態様においては、複合繊維生成工程において得られる複合繊維は、公知の方法によって改質することが可能である。例えば、ある態様においては、その表面を疎水化し、樹脂等との混和性を高めたりすることが可能である。すなわち、本発明の一態様において、複合繊維生成工程後、シート生成工程前に、複合繊維を遠心分離する工程、複合繊維の表面を改質する工程等を更に含んでいてもよい。

[0081] [2. シート生成工程]

シート生成工程は、前記複合繊維生成工程によって得られた複合繊維を含む複合繊維含有スラリーを連続抄紙機に供して、連続的にシートを生成する工程である。

[0082] シート生成工程において生成する複合繊維シートの坪量は、目的に応じて適宜調整できる。複合繊維シートの坪量は、例えば、 30 g/m^2 以上、 80

0 g/m²以下、好ましくは50 g/m²以上、600 g/m²以下に調整され得る。

[0083] (連続抄紙機)

シート生成工程において使用する連続抄紙機は特に限定されず、公知の抄紙機（抄造機）を選択することができる。例えば、長網抄紙機、円網抄紙機、長網・傾斜コンビネーション抄紙機、ギャップフォーマ、ハイブリッドフォーマ、多層抄紙機、これらの機器の抄紙方式を組合せた公知の抄造機等が挙げられる。本発明の一実施形態において、長網抄紙機を好適に採用することができる。また、本発明の他の実施形態において、円網抄紙機を好適に採用することができる。円網抄紙機は、坪量が多い複合繊維シートの製造に適している。また、円網抄紙機は、長網抄紙機と比較して設備がコンパクトであるという利点を有する。これに対して、長網抄紙機は、円網抄紙機と比較して高速抄紙が可能であるという利点を有している。抄紙機におけるプレス線圧、後述するカレンダー処理を行う場合のカレンダー線圧は、いずれも操業性や複合繊維シートの性能に支障を来さない範囲内で定めることができる。また、形成されたシートに対して含浸や塗布により澱粉や各種ポリマー、顔料及びそれらの混合物を付与してもよい。

[0084] シート生成工程における抄紙速度は特に限定されない。抄紙速度は、使用する抄紙機の特性、抄紙するシートの坪量等に応じて適宜設定することができる。例えば、長網抄紙機を使用する場合は、抄紙速度を、1 m/min以上、1500 m/min以下とすることができる。また、例えば、円網抄紙機を使用する場合は、抄紙速度を、10 m/min以上、300 m/min以下とすることができる。

[0085] (複合繊維含有スラリー)

シート生成工程において使用する複合繊維含有スラリー（後述する実施例では「紙料スラリー」と称する。）中に含まれている複合繊維としては、1種類のみであってもよく、2種類以上を混合したものであってもよい。

[0086] 複合繊維含有スラリーには、抄紙を妨げない限りにおいて、複合繊維以外

の物質を更に添加してもよい。複合繊維以外の物質について、以下に具体的に説明する。

[0087] (i) 複合化されていない繊維

複合繊維含有スラリー中には、複合化されていない繊維が含まれていてもよい。ここでいう「複合化されていない繊維」とは、無機粒子が複合化されていない繊維が意図される。複合化されていない繊維としては特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。複合化されていない繊維としては、例えば、上記に例示したセルロース繊維の他にも様々な、天然繊維、合成繊維、半合繊維、無機繊維が挙げられる。天然繊維としては、例えば、ウール、絹糸、コラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維、アルギン酸繊維等の複合糖鎖系繊維等が挙げられる。合成繊維としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維、半合繊維としてはレーヨン、リヨセル、アセテート等が挙げられる。無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維等が挙げられる。

[0088] また、合成繊維とセルロース繊維との複合繊維は、複合化されていない繊維として使用することができ、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、アクリル繊維、ガラス繊維、炭素繊維、各種金属繊維等とセルロース繊維との複合繊維も複合化されていない繊維として使用することができる。

[0089] 以上に示した例の中でも、複合化されていない繊維は、木材パルプを含むか、若しくは、木材パルプと非木材パルプ及び／又は合成繊維との組合せを含むことが好ましく、木材パルプのみであることがより好ましい。また、繊維長が長く強度の向上に有利なことから、針葉樹クラフトパルプがさらに好ましい。

[0090] 以上に例示した繊維については単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。また、複合化されていない繊維の種類は、複合繊維を構成する繊維と異なっても同一であってもよい。

[0091] このような複合化されていない繊維としては、長さ加重平均繊維長が1.

0 mm以上、2.0 mm以下であるものが好ましい。複合繊維含有スラリーが、長さ加重平均繊維長が前記範囲である複合化されていない繊維を更に含むことによって、複合繊維シートの紙力を向上させることができる。

[0092] 複合繊維含有スラリー中の複合繊維と複合化されていない繊維との重量比は、10/90~100/0とすることが好ましく、20/80~90/10、30/70~80/20としてもよい。複合繊維含有スラリー中の複合繊維の配合量が多い程、得られるシートの機能性が向上するため好ましい。本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法によれば、複合繊維含有スラリー中に複合繊維を20重量%以上含んでも、連続抄紙機によって断紙することなく複合繊維シートを製造することができる。また、高灰分の複合繊維シートを、歩留り高く製造することができる。

[0093] (ii)歩留剤

複合繊維含有スラリーには、填料の繊維への定着を促したり、填料及び繊維の歩留を向上させたりするために、歩留剤を添加することもできる。例えば、歩留剤として、カチオン性又はアニオン性、両性ポリアクリルアミド系物質を用いることができる。また、これらに加えて少なくとも一種以上のカチオン及びアニオン性のポリマーを併用する、いわゆるデュアルポリマーと呼ばれる歩留りシステムを適用することもでき、少なくとも一種以上のアニオン性のベントナイトもしくはコロイダルシリカ、ポリ珪酸、ポリ珪酸もしくはポリ珪酸塩マイクロゲル及びこれらのアルミニウム改質物等の無機微粒子や、アクリルアミドが架橋重合したいわゆるマイクロポリマーといわれる粒径100 μ m以下の有機系の微粒子を一種以上併用する多成分歩留りシステムであってもよい。特に単独又は組合せで使用するポリアクリルアミド系物質が、極限粘度法による重量平均分子量が200万ダルトン以上である場合、良好な歩留りを得ることができ、好ましくは、500万ダルトン以上であり、更に好ましくは1000万ダルトン以上、3000万ダルトン未満の前記アクリルアミド系物質である場合に非常に高い歩留りを得ることが出来る。このポリアクリルアミド系物質の形態はエマルジョン型でも溶液型であ

っても構わない。この具体的な組成としては、該物質中にアクリルアミドモノマーユニットを構造単位として含むものであれば特に限定はないが、例えば、アクリル酸エステルの4級アンモニウム塩とアクリルアミドとの共重合物、あるいはアクリルアミドとアクリル酸エステルを共重合させた後、4級化したアンモニウム塩が挙げられる。該カチオン性ポリアクリルアミド系物質のカチオン電荷密度は特には限定されない。

[0094] 歩留剤は、複合繊維含有スラリー中の繊維の全重量に対して、好ましくは0.001重量%~0.1重量%、より好ましくは0.005重量%~0.05重量%の量で添加することができる。

[0095] (iii) 繊維と複合化していない無機粒子

複合繊維含有スラリーには、繊維と複合化していない無機粒子を更に添加することができる。このような無機粒子は、複合繊維を構成している無機粒子のように水素結合等によってセルロース繊維と結着せず、繊維と混在している点で区別される。繊維と複合化していない無機粒子（以下、「非複合化無機粒子」と称する。）の種類は、複合繊維を構成する無機粒子と異なっても同一であってもよい。また、複合繊維を構成する無機粒子と種類が異なる場合は、非複合化無機粒子は、複合繊維を構成する無機粒子と機能が同一又は類似していてもよく、機能が異なってもよい。複合繊維を構成する無機粒子とは異なる種類であり且つ異なる機能を有する非複合化無機粒子を添加することによって、双方の機能を併せ持つ複合繊維シートを製造することができる。また、複合繊維を構成する無機粒子と同一の種類の外添無機粒子又は種類は異なるが機能が同一若しくは類似している非複合化無機粒子を添加することによって、当該機能をより向上させることができる。

[0096] 非複合化無機粒子の種類は、目的に応じて適宜選択すればよい。外添無機粒子は、上述した複合繊維を構成する無機粒子についての説明を準用できる。また、一般に無機填料と呼ばれる粒子を選択することも可能である。無機填料としては上述した無機粒子の他に、金属単体、白土、ベントナイト、珪藻土、クレー（カオリン、焼成カオリン、デラミカオリン）、タルク、脱墨

工程から得られる灰分を再生して利用する無機材料及び再生する過程でシリカ又は炭酸カルシウムと複合物を形成した無機材料等が挙げられる。これらは単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

[0097] 非複合化無機粒子を添加する場合、複合繊維含有スラリー中の繊維と非複合化無機粒子との重量比は、適宜設定すればよく、例えば、99/1~70/30が好ましい。少量の添加で効果が得られるものもあれば、用途によっては多量に添加が必要なものがある。また、非複合化無機粒子の添加量を複合繊維含有スラリー中の繊維に対して30重量%以下とすることで良好に歩留りする。

[0098] (iv)有機粒子

シート化の際には、有機粒子を添加してもよい。有機粒子とは有機化合物を粒子状にしたものである。有機粒子としては、例えば、難燃性を高めるための有機系の難燃材料（リン酸系、ホウ素系等）、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、微小中空粒子、アクリルアミド複合繊維、木材由来の物質（微細繊維、マイクロフィブリル繊維、粉体ケナフ）、印刷適性を向上させるための変性不溶化デンプン、未糊化デンプン、ラテックス等が挙げられる。これらは単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

[0099] 有機粒子を添加する場合、複合繊維含有スラリー中の繊維と有機粒子との重量比は、適宜設定すればよく、例えば、99/1~70/30が好ましい。また、有機粒子の添加量を複合繊維含有スラリー中の繊維に対して30重量%以下とすることで良好に歩留りする。

[0100] (v) その他の添加剤

複合繊維含有スラリーには、湿潤及び/又は乾燥紙力剤（紙力増強剤）を添加することができる。これにより、複合繊維シートの強度を向上させることができる。紙力剤としては例えば、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン樹脂、植物性ガム、ラテックス、ポリエチレンイミン、グリオキサール、ガム、

マンノガラクトランポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルアミン、ポリビニルアルコール等の樹脂；前記樹脂から選ばれる2種以上からなる複合ポリマー又は共重合ポリマー；澱粉及び加工澱粉；カルボキシメチルセルロース、グアーガム、尿素樹脂等が挙げられる。紙力剤の添加量は特に限定されない。

[0101] また、填料の繊維への定着を促したり、填料及び繊維の歩留を向上させたりするために、高分子ポリマー又は無機物を添加することもできる。例えば凝結剤として、ポリエチレンイミン及び第三級及び／又は四級アンモニウム基を含む改質ポリエチレンイミン、ポリアルキレンイミン、ジシアンジアミドポリマー、ポリアミン、ポリアミン／エピクロヒドリン重合体、並びにジアルキルジアリル第四級アンモニウムモノマー、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド及びジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドとアクリルアミドの重合体、モノアミン類とエピハロヒドリンとからなる重合体、ポリビニルアミン及びビニルアミン部を持つ重合体、又はこれらの混合物等のカチオン性のポリマーに加え、前記ポリマーの分子内にカルボキシル基及びスルホン基等のアニオン基を共重合したカチオンリッチな両イオン性ポリマー、カチオン性ポリマーとアニオン性又は両イオン性ポリマーとの混合物等を用いることができる。

[0102] その他、目的に応じて、濾水性向上剤、内添サイズ剤、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤、嵩高剤、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ等の無機粒子（いわゆる填料）等が挙げられる。各添加剤の使用量は特に限定されない。

[0103] （多層シート）

シート生成工程では、複合繊維シート同士が2層以上積層した多層シートからなる無機粒子複合繊維シートを製造してもよい。この場合、複合繊維シートを複数枚重ね合わせて積層体とすればよい。多層シートの製造方法は特に限定されない。例えば、公知の長網・傾斜コンビネーション抄紙機を用い

て、複合繊維シートに、複合繊維を含まないシートを抄き合わせて、多層シートを製造することができる。これにより、複合繊維シートの紙力を向上させることができるので、連続抄紙機によって断紙することなく複合繊維シートを製造することができる。

[0104] シート生成工程によって形成された複合繊維シートに対して含浸や塗布により、澱粉、各種ポリマー、顔料及びそれらの混合物を付与してもよい。

[0105] [効果]

本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法によれば、MD方向の比引裂き強度が $3.0 \text{ mN} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以上、 $15.0 \text{ mN} / (\text{g} / \text{m}^2)$ 以下の無機粒子複合繊維シートを、連続抄紙機によって断紙することなく製造することができる。

[0106] また、本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法によれば、70%以上の紙料歩留にて、連続抄紙機によって断紙することなく無機粒子複合繊維シートを製造することができる。

[0107] また、本発明の一態様に係る無機粒子複合繊維シートの製造方法によれば、60%以上の灰分歩留にて、連続抄紙機によって断紙することなく無機粒子複合繊維シートを製造することができる。

[0108] [まとめ]

本発明は、これに制限されるものでないが、以下の発明を包含する。

[0109] (1) セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成する、前記セルロース繊維と前記無機粒子との複合繊維を生成する複合繊維生成工程と、前記複合繊維を含む複合繊維含有スラリーを連続抄紙機に供して、連続的にシートを生成するシート生成工程と、を含み、前記複合繊維生成工程では、含まれる前記セルロース繊維の長さ加重 $1.2 \text{ mm} \sim 2.0 \text{ mm}$ の繊維長分布(%)が16%以上、および、長さ加重 $1.2 \text{ mm} \sim 3.2 \text{ mm}$ の繊維長分布(%)が30%以上のうち少なくとも一方のスラリーを用いる、無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0110] (2) 前記セルロース繊維のJIS P 8121-2:2012に基づ

き測定したカナダ標準濾水度が600 mL以下である、(1)に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。(3)前記シート生成工程前に、前記スラリーに歩留剤を加える、(1)又は(2)に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0111] (4)前記シートの坪量が30 g/m²以上、600 g/m²以下である、(1)～(3)のいずれか1つに記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0112] (5)前記複合繊維含有スラリーは、長さ加重平均繊維長が1.0 mm以上、2.0 mm以下であり且つ複合化されていない繊維を更に含有している、(1)～(4)のいずれか1つに記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0113] (6)前記無機粒子が炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含む、(1)～(5)のいずれか1つに記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0114] (7)前記連続抄紙機が長網式である、(1)～(6)のいずれか1つに記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0115] (8)前記連続抄紙機が円網式である、(1)～(6)のいずれか1つに記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0116] (9)前記シート生成工程では、シートが2層以上積層した多層シートを生成し、前記多層シートを構成するシートは前記無機粒子複合繊維シートからなる、(1)～(8)のいずれか1つに記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[0117] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0118] 〔実施例1〕

(1) 硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維の合成

表1に示す通り、複合化するセルロース繊維として、広葉樹晒クラフトパルプと針葉樹晒クラフトパルプとを0:100の重量比で含み、シングルディスクリファイナー(SDR)を用いてカナダ標準濾水度(CSF)を290mLに調製したパルプ繊維を用いた。実施例1で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表1に示した通りである。尚、本実施例において、以下、前記「広葉樹晒クラフトパルプ」を、「LBKP」と省略して記載する。また、前記「針葉樹晒クラフトパルプ」を、「NBKP」と省略して記載する。LBKP及びNBKPは、共に日本製紙製のものを使用した。また、前記「カナダ標準濾水度」を「CSF」と省略して記載する。

[0119] <測定方法>

- ・カナダ標準濾水度(CSF): JIS P 8121-2:2012
- ・長さ加重平均繊維長(L₁): Metso Fractionater (Metso社製)を用いて測定した。
- ・長さ加重繊維長分布(%): Metso Fractionater (Metso社製)を用いて測定した。

[0120] 図1に示すような装置を用いて、容器(マシンチェスト、容積:4m³)に、前記パルプ繊維を含むパルプスラリー(パルプ繊維濃度:1.8重量%、パルプ固形分36kg)と水酸化バリウム八水和物(日本化学工業、147kg)とをアジテーターで攪拌しながら混合後、硫酸バンド(和光純薬、198kg)を5.5kg/minで混合した。混合終了後、そのまま60分間攪拌を継続して実施例1の複合繊維のスラリーを得た。尚、実施例1では、硫酸バリウムを合成する際の原料として硫酸バンドを用いているので、硫酸バリウムだけでなく水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物も合成されている。従って、実施例1では、硫酸バリウム及び水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物とセルロース繊維との複合繊維が合成されている。

[0121] 得られた複合繊維をエタノールで洗浄後、電子顕微鏡を用いて、得られた複合繊維の表面を観察した。観察の結果、繊維表面は無機物質によって15%以上覆われており、自己定着している様子が観察された。繊維に定着している無機粒子の多くは板状であり、サイズが小さいものは不定形の粒子として観察された。また、観察の結果見積もられた無機粒子の平均一次粒子径は、1 μm 以下であった。

[0122] 得られた複合繊維について、繊維：無機粒子の重量比を測定したところ、25：75であった（灰分：75%）。尚、重量比（灰分）は、ろ紙を用いて複合繊維スラリー（固形分換算で3g）を吸引濾過した後、残渣をオーブンで乾燥し（105℃、2時間）、さらに525℃で有機分を燃焼させ、燃焼前後の重量から算出した。

[0123] （2）複合繊維シートの製造

得られた複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量%）に、カチオン性の歩留剤（ND300、ハイモ）とアニオン性の歩留剤（FA230、ハイモ）とを対固形分で100ppmずつ添加して、複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、長網抄紙機（鈴木製機所製）を用いて、抄速10m/minの条件でこの紙料スラリーから実施例1の複合繊維シート（坪量150g/m²）を製造した。

[0124] 連続抄紙の操業性を評価した結果を下表（表3）に示す。連続抄紙の操業性は、以下の通り評価した。

3：抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

2：抄紙中にシートの断紙が発生した。

1：抄紙中にシートの断紙が多発した。

[0125] 実施例1では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0126] 〔実施例2〕

表1に示す通り、複合化するセルロース繊維として実施例1と同じパルプ

繊維を使用し、実施例1と同じ方法で硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維のスラリーを得た。得られた複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量％）に、 L_1 が1.0mm以上、2.0mm以下である複合化されていないセルロース繊維（具体的には、複合化されていないNBKP）を、複合繊維と複合化されていない繊維との重量比が83：17となるように添加した。この複合繊維のスラリーに、カチオン性の歩留剤（ND300、ハイモ）とアニオン性の歩留剤（FA230、ハイモ）とを対固形分で100ppmずつ添加して、複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で実施例2の複合繊維シート（坪量180g/m²）を製造した。表3に示すように、実施例2では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0127] 〔実施例3〕

表1に示す通り、複合化するセルロース繊維として実施例1と同じパルプ繊維を使用し、実施例1と同じ方法で硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、5層の円網抄紙機（外山造船製）を用いて、抄速20m/minの条件でこの紙料スラリーから実施例3の複合繊維シート（坪量300g/m²）を製造した。表3に示すように、実施例3では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0128] 〔実施例4〕

表1に示す通り、複合化するセルロース繊維として実施例1と同じパルプ繊維を使用し、実施例1と同じ方法で硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。この紙料スラリーから、実施例3と同じ方法で、坪量の異なる実施例4の複合繊維シート（坪量520g/m²）を製造した。表3に示すように、実施例4では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0129] 〔実施例5〕

(1) ハイドロタルサイトとセルロース繊維との複合繊維の合成

(1-1) アルカリ溶液及び酸溶液の調製

ハイドロタルサイト (HT) を合成するための溶液を準備した。アルカリ溶液 (A 溶液) として、 Na_2CO_3 (和光純薬) 及び NaOH (和光純薬) の混合水溶液を調製した。また、酸溶液 (B 溶液) として、 ZnCl_2 (和光純薬) 及び AlCl_3 (和光純薬) の混合水溶液を調製した。

・アルカリ溶液 (A 溶液、 Na_2CO_3 濃度 : 0.05 M、 NaOH 濃度 : 0.8 M)

・酸溶液 (B 溶液、Zn 系、 ZnCl_2 濃度 : 0.3 M、 AlCl_3 濃度 : 0.1 M)

(1-2) 複合繊維の合成

複合化するセルロース繊維として、表 1 に示すパルプ繊維 (LBKP / NBKP = 20 : 80、CSF = 390 mL) を用いた。実施例 5 で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表 1 に示した通りである。

[0130] アルカリ溶液にパルプ繊維を添加し、パルプ繊維を含む水性懸濁液を準備した (パルプ繊維濃度 : 4.0 重量%、pH : 13)。この水性懸濁液 (パルプ固形分 80 kg) を反応容器 (マシンチェスト、容積 : 4 m³) に入れ、水性懸濁液を攪拌しながら、酸溶液 (Zn 系) を滴下してハイドロタルサイト微粒子と繊維との複合繊維 ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を合成した。図 1 に示すような装置を用いて、反応温度は 60°C、滴下速度は 1.5 kg/min であり、反応液の pH が約 6.5 になった段階で滴下を停止した。滴下終了後、60 分間、反応液を攪拌し、10 倍量の水を用いて水洗して塩を除去した。

[0131] 電子顕微鏡観察の結果、繊維表面は無機物質によって 15% 以上覆われていること、無機粒子の平均一次粒子径が 1 μm 以下であることが分かった。また、得られた複合繊維における繊維 : 無機粒子の重量比は、50 : 50 であった (灰分 : 50%)。

[0132] (2) 複合繊維シートの製造

実施例5のハイドロタルサイトとセルロース繊維との複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法で複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で実施例5の複合繊維シート（坪量150g/m²）を製造した。表3に示すように、実施例5では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0133] [実施例6]

(1) 炭酸マグネシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成

複合化するセルロース繊維として、表1に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=20:80、CSF=390mL）を用いた。実施例6で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表1に示した通りである。

[0134] 水酸化マグネシウム8.0kg（宇部マテリアルズ、UD653）と前記パルプ繊維8.0kgとを水中に添加して水性懸濁液（400L）を準備した。図2に示すように、この水性懸濁液をキャビテーション装置（500L容）に入れ、反応溶液を循環させながら、反応容器中に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ガス法によって炭酸マグネシウム微粒子と繊維との複合繊維を合成した。反応開始温度は約40℃、炭酸ガスは市販の液化ガスを供給源とし、炭酸ガスの吹き込み量は20L/minとした。反応液のpHが約7.4になった段階でCO₂の導入を停止し（反応前のpHは10.3）、その後30分間、キャビテーションの発生と装置内でのスラリーの循環を続け、実施例6の複合繊維のスラリーを得た。

[0135] 複合繊維の合成においては、図2に示すように反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することによって、反応容器内にキャビテーション気泡を発生させた。具体的には、ノズル（ノズル径：1.5mm）を介して高圧で反応溶液を噴射してキャビテーション気泡を発生させたが、噴流速度は約70m/sであり、入口圧力（上流圧）は7MPa、出口圧力（下流圧）は0.3M

Paであった。

[0136] 電子顕微鏡観察の結果、繊維表面は無機物質によって15%以上覆われていること、無機粒子の平均一次粒子径が1 μ m以下であることが分かった。また、得られた複合繊維における繊維：無機粒子の重量比は、50：50であった（灰分：50%）。

[0137] (2) 複合繊維シートの製造

実施例6の炭酸マグネシウムとセルロース繊維との複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法で複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で実施例6の複合繊維シート（坪量300g/m²）を製造した。表3に示すように、実施例6では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0138] [実施例7]

(1) 炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成

複合化するセルロース繊維として、表1に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=20：80、CSF=390mL）を用いた。実施例7で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表1に示した通りである。

[0139] 図3の(a)に示すような反応装置を用いて、炭酸カルシウムと繊維の複合繊維を炭酸ガス法によって合成した。水酸化カルシウム（奥多摩工業、タマエースU）15kgと前記パルプ繊維15kgとを水中に添加して水性懸濁液（1500L）を準備した。この水性懸濁液に対し、ウルトラファインバブル発生装置（UFB発生装置、YJ-9、エンバイロビジョン社、図3の(b))を用いてポンプ流量80L/minで反応液を循環させた（ノズルからの噴射速度：125L/min \cdot cm²）。ウルトラファインバブル発生装置の給気口から炭酸ガスを吹き込むことによって、炭酸ガスを含む大量の微細気泡（直径1 μ m以下、平均粒子径：137nm）を反応液中に発生させ、パルプ繊維上に炭酸カルシウム粒子を合成した。反応温度は20 $^{\circ}$ C、

炭酸ガスの吹き込み量は20L/minとして反応を行い、反応液のpHが約7になった段階で反応を停止し（反応前のpHは約13）、実施例7の複合繊維のスラリーを得た。

[0140] 電子顕微鏡観察の結果、繊維表面は無機物質によって15%以上覆われていること、無機粒子の平均一次粒子径が1μm以下であることが分かった。また、得られた複合繊維における繊維：無機粒子の重量比は、50：50であった（灰分：50%）。

[0141] （2）複合繊維シートの製造

実施例7の炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法で複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で実施例7の複合繊維シート（坪量150g/m²）を製造した。表3に示すように、実施例7では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0142]

[表1]

	複合繊維								添加したセルロース繊維	濾水度 [ml]	添加した無機粒子
	セルロース繊維 [重量比]	長さ加重平均繊維長 [mm]	長さ加重 1.2mm 以上、2.0mm 以下の繊維長分布 [%]	長さ加重 1.2mm 以上、3.2mm 以下の繊維長分布 [%]	無機粒子	繊維:無機粒子 [重量比]	複合繊維の配合量 [重量%]				
実施例 1	LBKP/NBKP =0:100	1.4	22	39	硫酸バリウム	25:75	100	-	290	-	
実施例 2	LBKP/NBKP =0:100	1.4	22	39	硫酸バリウム	25:75	83	NBKP	290	-	
実施例 3	LBKP/NBKP =0:100	1.4	22	39	硫酸バリウム	25:75	100	-	290	-	
実施例 4	LBKP/NBKP =0:100	1.4	22	39	硫酸バリウム	25:75	100	-	290	-	
実施例 5	LBKP/NBKP =20:80	1.3	19	35	ハイト・ロイヤル	50:50	100	-	390	-	
実施例 6	LBKP/NBKP =20:80	1.3	19	35	炭酸マグネシウム	50:50	100	-	390	-	
実施例 7	LBKP/NBKP =20:80	1.3	19	35	炭酸カルシウム	50:50	100	-	390	-	

[比較例 1]

(1) 硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維の合成

複合化するセルロース繊維として、表2に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=80:20、CSF=390mL）を用いた。比較例1で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表2に示した通りである。前記のセルロース繊維を複合化したこと以外は、実施例1と同じ方法で比較例1の複合繊維のスラリーを得た。

[0143] 電子顕微鏡観察の結果、繊維表面は無機物質によって15%以上覆われていること、無機粒子の平均一次粒子径が1 μ m以下であることが分かった。また、得られた複合繊維における繊維：無機粒子の重量比は、25:75であった（灰分：75%）。

[0144] (2) 複合繊維シートの製造

比較例1の硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法で複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で比較例1の複合繊維シート（坪量150g/m²）を製造した。表3に示すように、比較例1では、抄紙中にシートの断紙が発生したが、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0145] [比較例2]

(1) 硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維の合成

複合化するセルロース繊維として、表2に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=50:50、CSF=290mL）を用いた。比較例2で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表2に示した通りである。前記のセルロース繊維を複合化したこと以外は、実施例1と同じ方法で比較例2の複合繊維のスラリーを得た。

[0146] 電子顕微鏡観察の結果、繊維表面は無機物質によって15%以上覆われていること、無機粒子の平均一次粒子径が1 μ m以下であることが分かった。また、得られた複合繊維における繊維：無機粒子の重量比は、25:75であった（灰分：75%）。

[0147] (2) 複合繊維シートの製造

比較例2の硫酸バリウムとセルロース繊維との複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法で複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例3と同じ方法で比較例2の複合繊維シート（坪量300g/m²）を製造した。表3に示すように、比較例2では、抄紙中にシートの断紙が多数発生し、シートを連続的に巻取り、ロール化することができなかった。

[0148] [比較例3]

比較例3では、セルロース繊維に無機粒子を外添してシートを製造した。セルロース繊維として、表2に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=20:80、CSF=390mL）を用いた。

[0149] 前記パルプ繊維のスラリー（濃度：1.2重量%）に炭酸カルシウム（平均粒子径1.5μm）を1.2重量%となるように添加し、カチオン性の歩留剤（ND300、ハイモ）とアニオン性の歩留剤（FA230、ハイモ）とを対固形分で100ppmずつ添加して、紙料スラリーを調製した。

[0150] 次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で比較例3のシート（坪量150g/m²）を製造した。表3に示すように、比較例3では、抄紙中にシートの断紙が多発し、シートを連続的に巻取り、ロール化することができなかった。

[0151] [比較例4]

(1) 炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成

セルロース繊維として、表2に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=80:20、CSF=100mL）を用いた。比較例4で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表2に示した通りである。前記のセルロース繊維を複合化したこと以外は、実施例7と同じ方法で比較例4の複合繊維のスラリーを得た。

[0152] 電子顕微鏡観察の結果、繊維表面は無機物質によって15%以上覆われていること、無機粒子の平均一次粒子径が1μm以下であることが分かった。また、得られた複合繊維における繊維：無機粒子の重量比は、50:50で

あった（灰分：50％）。

[0153] (2) 複合繊維シートの製造

比較例4の炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維のスラリー（濃度：1.2重量％）を用いた以外は、実施例1と同じ方法で複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で比較例4の複合繊維シート（坪量70g/m²）を製造した。表3に示すように、比較例4では、抄紙中にシートが断紙したが、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0154] [比較例5]

比較例5では、比較例3と同様に、セルロース繊維に無機粒子を外添してシートを製造した。セルロース繊維として、表2に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=100:0、CSF=390mL）を用いた。

[0155] 前記パルプ繊維のスラリー（濃度：1.2重量％）に炭酸カルシウム（平均粒子径1.5μm）を0.2重量％となるように添加し、カチオン性の歩留剤（ND300、ハイモ）とアニオン性の歩留剤（FA230、ハイモ）とを対固形分で100ppmずつ添加して、紙料スラリーを調製した。

[0156] 次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で比較例5のシート（坪量150g/m²）を製造した。表3に示すように、比較例5では、抄紙中にシートが断紙することなく、シートを連続的に巻取り、ロール化することができた。

[0157] [比較例6]

(1) 炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維の合成

セルロース繊維として、表2に示すパルプ繊維（LBKP/NBKP=100:0、CSF=390mL）を用いた。比較例6で複合化に使用したセルロース繊維の長さ加重繊維長分布、及び長さ加重平均繊維長については、表2に示した通りである。前記のセルロース繊維を複合化したこと以外は、実施例7と同じ方法で比較例6の複合繊維のスラリーを得た。

[0158] 電子顕微鏡観察の結果、繊維表面は無機物質によって15%以上覆われて

いること、無機粒子の平均一次粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが分かった。また、得られた複合繊維における繊維：無機粒子の重量比は、 $20 : 80$ であった（灰分： 80% ）。

[0159] (2) 複合繊維シートの製造

比較例6の炭酸カルシウムとセルロース繊維との複合繊維のスラリー（濃度： 1.2 重量%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法で複合繊維を含有している紙料スラリーを調製した。次いで、この紙料スラリーから、実施例1と同じ方法で比較例6の複合繊維シート（坪量 $70\ \text{g}/\text{m}^2$ ）を製造した。表3に示すように、比較例6では、抄紙中にシートの断紙が多数発生し、シートを連続的に巻取り、ロール化することができなかった。

[0160]

[表2]

比較例	複合繊維							添加した セルロース繊維	濾水度 [ml]	添加した 無機粒子
	セルロース繊維 [重量比]	長さ加重 平均繊維長 [mm]	長さ加重 1.2mm以上、 2.0mm以下の 繊維長分布 [%]	長さ加重 1.2mm以上、 3.2mm以下の 繊維長分布 [%]	無機粒子	繊維：無機粒子 [重量比]	複合繊維 の配合量 [重量%]			
比較例 1	LBKP/NBKP =80:20	0.9	9	15	硫酸パルプ	25:75	100	-	390	-
比較例 2	LBKP/NBKP =50:50	1.1	15	29	硫酸パルプ	25:75	100	-	290	-
比較例 3	-	-	-	-	-	-	0	LBKP/NBKP =20:80	390	炭酸カルシウム
比較例 4	LBKP/NBKP =80:20	0.8	9	15	炭酸カルシウム	50:50	100	-	100	-
比較例 5	-	-	-	-	-	-	0	LBKP/NBKP =100:0	390	炭酸カルシウム
比較例 6	LBKP/NBKP =100:0	0.7	6	11	炭酸カルシウム	20:80	100	-	390	-

《複合繊維シートの評価》

実施例及び比較例で得られたシートの特性を下記の通り測定した。

[0161] <測定方法>

・紙料歩留（質量％）：抄紙中に原料（インレット）と白水を採取し、固形分濃度から以下の式で算出した。

$$[0162] \quad \text{紙料歩留（質量％）} = (\text{原料濃度} - \text{白水濃度}) / \text{原料濃度} \times 100$$

・灰分歩留（質量％）：抄紙中に原料（インレット）と白水を採取し、灰分から以下の式で算出した。

$$[0163] \quad \text{灰分歩留（質量％）} = (\text{原料濃度} \times \text{原料灰分} - \text{白水濃度} \times \text{白水灰分}) / \text{原料濃度} \times \text{原料灰分} \times 100$$

・坪量：JIS P 8124：1998

・灰分：JIS P 8251：2003に基づき、無機物単体の灰分にて換算した。

・BET比表面積：各シートサンプル0.2g程度を105℃、窒素雰囲気下で2時間脱ガス後、自動比表面積測定装置（Micromeritics社製Gemini VII）で測定した。

・比引裂き強度（MD方向）：JIS P 8116：2000

結果を下表（表3）に示す。

[0164]

[表3]

	抄紙機	紙料歩留 [%]	灰分歩留 [%]	操作性	坪量 [g/m ²]	灰分 [%]	BET 比表面積 [m ² /g]	比引裂き強度 MD [mN/(g/m ²)]
実施例 1	長網	97	90	3	150	64	36	5.0
実施例 2	長網	98	94	3	180	60	33	6.1
実施例 3	円網(5層)	72	64	3	300	55	35	7.5
実施例 4	円網(5層)	70	62	3	520	45	33	9.8
実施例 5	長網	90	97	3	150	46	18	7.6
実施例 6	長網	91	85	3	300	47	22	7.4
実施例 7	長網	77	66	3	150	52	8	7.2
比較例 1	長網	98	90	2 (断紙あり)	150	64	36	2.0
比較例 2	円網(5層)	53	39	2 (断紙多い)	300	55	35	2.6
比較例 3	長網	82	36	1 (断紙多発)	150	26	6	0.8
比較例 4	長網	82	66	2 (断紙あり)	70	53	7	2.6
比較例 5	長網	74	55	3	150	15	4	9.4
比較例 6	長網	51	44	1 (断紙多い)	70	69	8	0.9

表3に示すように、実施例1～7では、含まれる前記セルロース繊維の長さ加重1.2mm～2.0mmの繊維長分布(%)が16%以上、または、長さ加重1.2mm～3.2mmの繊維長分布(%)が30%以上の複合繊維を原料に用いることで、BET比表面積8m²/g以上のシートを、連続抄紙機で製造することができた。また、実施例1～7では、歩留は、紙料歩留が70%以上、灰分歩留が60%以上と非常に高かった。

[0165] 特に、実施例2の複合繊維シートは、複合化されていないNBKPを後添

しているので、複合化されていないNBKPを含まない複合繊維シートと比較して、MD方向の比引裂き強度が向上した。

[0166] 一方、含まれるセルロース繊維の長さ加重1.2mm~2.0mmの繊維長分布(%)が16%未満、または、長さ加重1.2mm~3.2mmの繊維長分布(%)が30%未満のスラリーから調製した複合繊維のスラリーからは、連続抄紙機で複合繊維シートを製造することができなかった(比較例1、2、4及び6)。また、セルロース繊維に無機粒子を外添した紙料スラリーを用いた比較例3では、連続抄紙機で複合繊維シートを製造することができなかった。さらに、セルロース繊維に無機粒子を外添した紙料スラリーを用いた比較例5では、歩留(紙料歩留および灰分歩留)が悪かった。

産業上の利用可能性

[0167] 本発明の一態様は、連続抄紙を行う製紙分野に好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] セルロース繊維を含むスラリー中で無機粒子を合成する、前記セルロース繊維と前記無機粒子との複合繊維を生成する複合繊維生成工程と、
- 前記複合繊維を含む複合繊維含有スラリーを連続抄紙機に供して、連続的にシートを生成するシート生成工程と、を含み、
- 前記複合繊維生成工程では、含まれる前記セルロース繊維の長さ加重1.2mm～2.0mmの繊維長分布(%)が16%以上、および、長さ加重1.2mm～3.2mmの繊維長分布(%)が30%以上のうち少なくとも一方のスラリーを用いる、無機粒子複合繊維シートの製造方法。
- [請求項2] 前記セルロース繊維のJIS P 8121-2:2012に基づき測定したカナダ標準濾水度が600mL以下である、請求項1に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。
- [請求項3] 前記シート生成工程前に、前記スラリーに歩留剤を加える、請求項1又は2に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。
- [請求項4] 前記シートの坪量が30g/m²以上、600g/m²以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。
- [請求項5] 前記複合繊維含有スラリーは、長さ加重平均繊維長が1.0mm以上、2.0mm以下であり且つ複合化されていない繊維を更に含有している、請求項1～4のいずれか1項に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。
- [請求項6] 前記無機粒子が炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム及びハイドロタルサイトからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。
- [請求項7] 前記連続抄紙機が長網式である、請求項1～6のいずれか1項に記

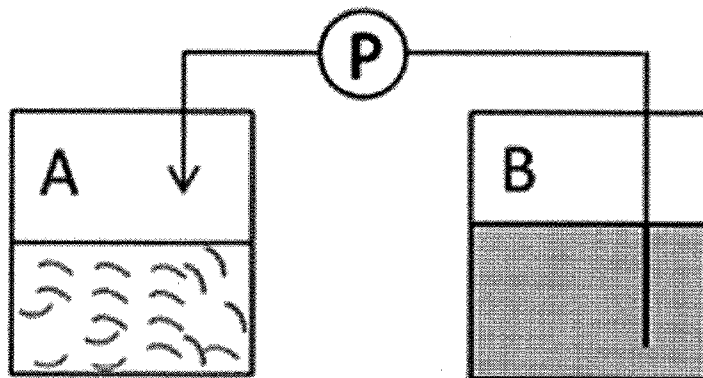
載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[請求項8] 前記連続抄紙機が円網式である、請求項1～6のいずれか1項に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

[請求項9] 前記シート生成工程では、シートが2層以上積層した多層シートを生成し、前記多層シートを構成するシートは前記無機粒子複合繊維シートからなる、請求項1～8のいずれか1項に記載の無機粒子複合繊維シートの製造方法。

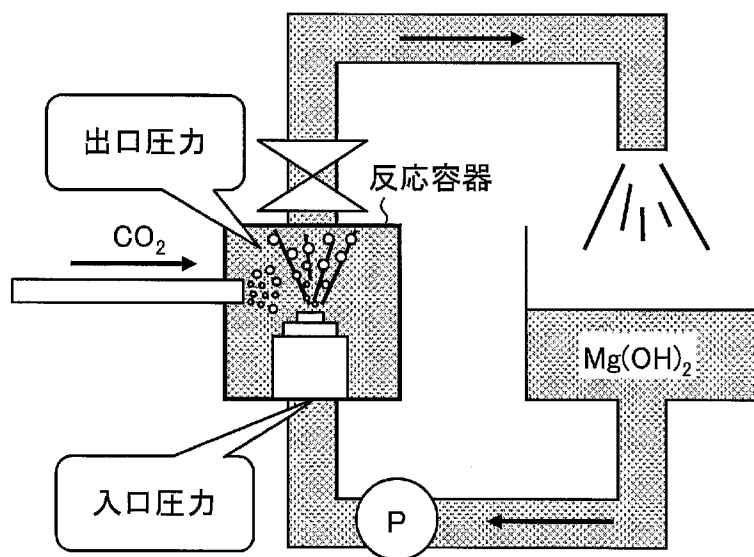
[図1]

図 1



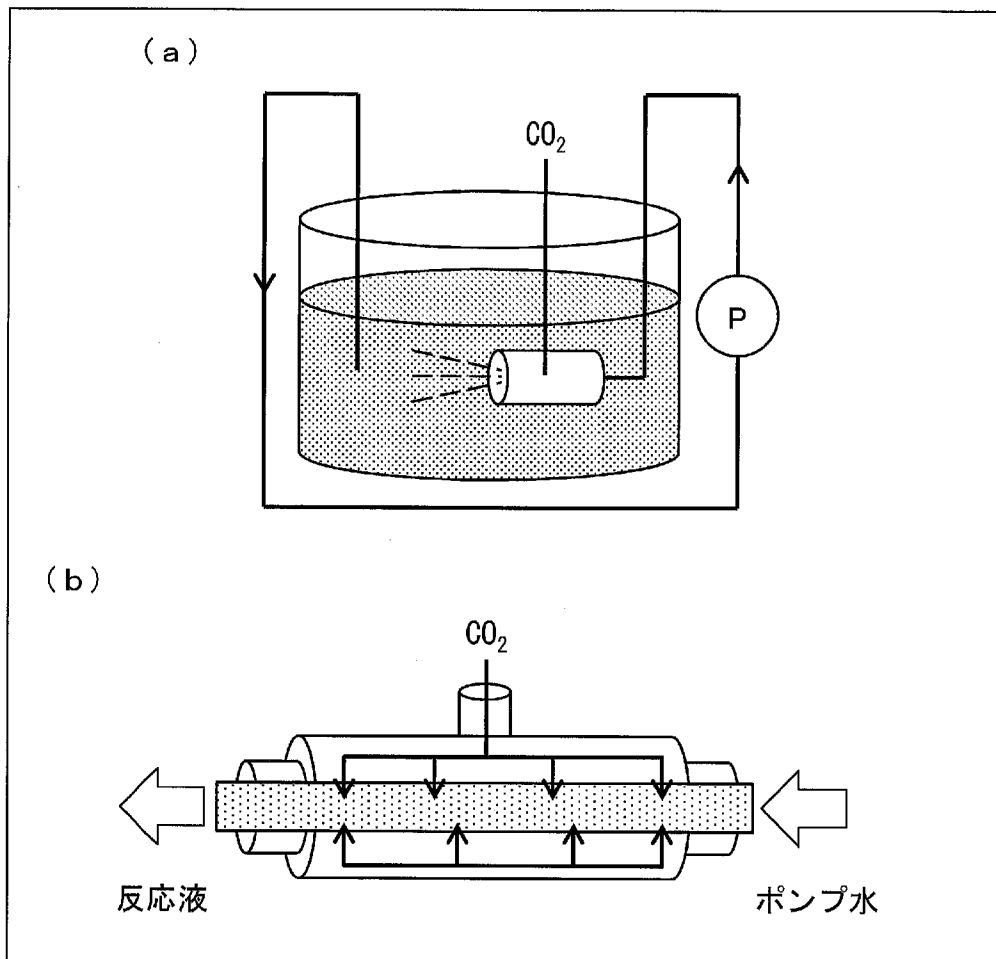
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. D21F11/00 (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. D21F11/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 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 Y	SUBRAMANIAN, Ramjee et al., "Calcium Carbonate-Cellulose Fibre Composites; The Role of Pulp Refining", Paper Technology, vol. 47, no. 8, Paper Industry Technical Association, December 2006, pp. 27-31	1, 2, 4, 6-8 3, 5, 9
Y	WO 2015/152283 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 08 October 2015, paragraphs [0019], [0067], [0069] & US 2017/0107668 A1, paragraphs [0075], [0126], [0128]	3, 5, 9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 June 2018 (11.06.2018)	Date of mailing of the international search report 19 June 2018 (19.06.2018)
--	---

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/JP2018/010792

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-184774 A (TEIJIN LTD.) 25 July 1995, paragraph [0013] (Family: none)	1-9
A	JP 2015-525628 A (GLATFELTER FALKENHAGEN GMBH) 07 September 2015, paragraph [0043] & US 2015/0164710 A1, paragraph [0076] & CN 104540488 A & KR 10-2015-0031475 A	1-9
A	WO 2016/186055 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 24 November 2016, paragraph [0068] & CN 107532386 A	1-9
A	WO 2017/043585 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 16 March 2017 (Family: none)	1-9
A	WO 2017/043580 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 16 March 2017 (Family: none)	1-9
A	JP 2013-536329 A (UPM-KYMMENE CORPORATION) 19 September 2013 & US 2015/0167244 A1 & CN 103154369 A	1-9
A	JP 2007-528947 A (UPM-KYMMENE CORPORATION) 18 October 2007 & US 2007/0131360 A1 & KR 10-2006-0080172 A & CN 101094955 A	1-9
A	JP 2005-505708 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE) 24 February 2005 & US 2003/0094252 A1	1-9
A	JP 2002-30592 A (VOITH PAPER PATENT GMBH) 31 January 2002 & US 2002/0026989 A1	1-9
A	JP 9-316794 A (METSÆ SERLA OY) 09 December 1997 & US 6436232 B1	1-9
A	JP 6-507944 A (THE UNITED STATES OF AMERICA) 08 September 1994 & US 5223090 A & KR 10-0213456 B	1-9
A	JP 62-162098 A (HOKUETSU PAPER MILLS, LTD.) 17 July 1987 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010792

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-286615 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 04 November 1997 & US 5945211 A	1-9
A	EP 2781651 A1 (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT) 24 September 2014 & FI 20135259 A	1-9
A	US 2013/0312925 A1 (NORDKALK OY AB) 28 November 2013 & CN 104508202 A	1-9
A	WO 2011/042607 A1 (UPM-KYMMENE CORPORATION) 14 April 2011 & CN 102725447 A	1-9
A	US 2010/0212853 A1 (KLUNGNESS, John) 26 August 2010 & US 2014/0360693 A1	1-9
A	US 2009/0229772 A1 (INTERNATIONAL PAPER COMPANY) 17 September 2009 & US 2005/0045288 A1 & WO 2003/038184 A1 & FR 2831565 A1	1-9
A	US 2006/0113051 A1 (VOITH PAPER PATENT GMBH) 01 June 2006 & CN 1742136 A	1-9
A	US 2005/0121157 A1 (DOELLE, Klaus) 09 June 2005 & EP 1481129 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D21F11/00(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. D21F11/00											
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 <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) 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	SUBRAMANIAN Ramjee et al., Calcium Carbonate-Cellulose Fibre Composites; The Role of Pulp Refining, Paper Technology, Vol. 47 No. 8, Paper Industry Technical Association, 2006. 12, p. 27-31	1, 2, 4, 6-8 3, 5, 9									
Y	WO 2015/152283 A1 (日本製紙株式会社) 2015.10.08, [0019]、 [0067]、[0069] & US 2017/0107668 A1, [0075], [0126], [0128]	3, 5, 9									
☑ 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 11.06.2018		国際調査報告の発送日 19.06.2018									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 河島 拓未	4 S 6 2 9 0								
		電話番号 03-3581-1101 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
A	JP 7-184774 A (帝人株式会社) 1995.07.25, [0013] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-525628 A (グラットフェルター ファルケンハーゲン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2015.09.07, [0043] & US 2015/0164710 A1, [0076] & CN 104540488 A & KR 10-2015-0031475 A	1-9
A	WO 2016/186055 A1 (日本製紙株式会社) 2016.11.24, [0068] & CN 107532386 A	1-9
A	WO 2017/043585 A1 (日本製紙株式会社) 2017.03.16, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2017/043580 A1 (日本製紙株式会社) 2017.03.16, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-536329 A (ウーペーエムーキンメネ コーポレイション) 2013.09.19, & US 2015/0167244 A1 & CN 103154369 A	1-9
A	JP 2007-528947 A (ユーピーエムーキンメネ コーポレイション) 2007.10.18, & US 2007/0131360 A1 & KR 10-2006-0080172 A & CN 101094955 A	1-9
A	JP 2005-505708 A (レール・リキードーソシエテ・アノニム・ア・ディレクターワール・エ・コンセイユ・ドウ・スールベイランス・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジヨルジュ・クロード) 2005.02.24, & US 2003/0094252 A1	1-9
A	JP 2002-30592 A (ボイス ペーパー パテント ゲーエムベーハー) 2002.01.31, & US 2002/0026989 A1	1-9
A	JP 9-316794 A (メトソーシーラ オサケユキチュア) 1997.12.09, & US 6436232 B1	1-9
A	JP 6-507944 A (アメリカ合衆国) 1994.09.08, & US 5223090 A & KR 10-0213456 B	1-9
A	JP 62-162098 A (北越製紙株式会社) 1987.07.17, (ファミリーなし)	1-9

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
A	JP 9-286615 A (三井金属鉱業株式会社) 1997. 11. 04, & US 5945211 A	1-9
A	EP 2781651 A1 (LINDE AKTIENGESELLSCHAFT) 2014. 09. 24, & FI 20135259 A	1-9
A	US 2013/0312925 A1 (NORDKALK OY AB) 2013. 11. 28, & CN 104508202 A	1-9
A	WO 2011/042607 A1 (UPM-KYMMENE CORPORATION) 2011. 04. 14, & CN 102725447 A	1-9
A	US 2010/0212853 A1 (KLUNGNESS John) 2010. 08. 26, & US 2014/0360693 A1	1-9
A	US 2009/0229772 A1 (INTERNATIONAL PAPER COMPANY) 2009. 09. 17, & US 2005/0045288 A1 & WO 2003/038184 A1 & FR 2831565 A1	1-9
A	US 2006/0113051 A1 (VOITH PAPER PATENT GMBH) 2006. 06. 01, & CN 1742136 A	1-9
A	US 2005/0121157 A1 (DOELLE Klaus) 2005. 06. 09, & EP 1481129 A1	1-9