

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6986348号
(P6986348)

(45) 発行日 令和3年12月22日 (2021. 12. 22)

(24) 登録日 令和3年12月1日 (2021. 12. 1)

(51) Int. Cl. F 1
D 2 1 H 27/06 (2006. 01) D 2 1 H 27/06
D 2 1 H 17/29 (2006. 01) D 2 1 H 17/29

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-250904 (P2016-250904)	(73) 特許権者	000183484
(22) 出願日	平成28年12月26日 (2016. 12. 26)		日本製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2018-104835 (P2018-104835A)		東京都北区王子1丁目4番1号
(43) 公開日	平成30年7月5日 (2018. 7. 5)	(74) 代理人	100087631
審査請求日	令和1年8月2日 (2019. 8. 2)		弁理士 滝田 清暉
		(74) 代理人	100136342
			弁理士 中村 成美
		(74) 代理人	100144543
			弁理士 岩▲崎▼ 有穂
		(72) 発明者	川▲崎▼ 賢太郎
			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	久津輪 幸二
			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】 グラシン紙及び該グラシン紙の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フリーネスが50ml～400mlに叩解されたパルプ、及び、25における固形分10.0%水溶液の粘度が30mPa・s～20,000mPa・sのカチオン化澱粉を含有する基紙を用いた、坪量が20.0g/m²～50.0g/m²のグラシン紙であって、前記基紙における〔カチオン化澱粉〕：〔パルプ〕の質量比が、0.5：99.5～3.3：96.7であると共に、グラシン紙の不透明度が20.0%以下であることを特徴とするグラシン紙。

【請求項 2】

フリーネスが50ml～400mlに叩解されたパルプ、及び、25における固形分10.0%水溶液の粘度が30mPa・s～20,000mPa・sのカチオン化澱粉を含有する、坪量が20.0g/m²～50.0g/m²であり、不透明度が20.0%以下であるグラシン紙の製造方法であって、下記の工程(1)～工程(4)を含むことを特徴とするグラシン紙の製造方法；

(1) 前記パルプと前記カチオン化澱粉を含有するスラリーを、〔カチオン化澱粉〕：〔パルプ〕の質量比が0.5：99.5～3.3：96.7であり、坪量が20.0g/m²～50.0g/m²であるシート状の基紙に調製する工程、

(2) 前記基紙を、水分が10.0%未満になるまで乾燥させて巻取紙とする工程、

(3) 前記巻取紙に水分を付与して、水分を14.0%～30.0%含有する湿紙とする工程、及び、

10

20

(4) 前記湿紙に、 $50 \sim 140$ 、トータル線圧 $200 \text{ kg/cm} \sim 6,000 \text{ kg/cm}$ で熱圧処理を行なうことによって坪量が $20.0 \text{ g/m}^2 \sim 50.0 \text{ g/m}^2$ となるように平滑化する工程。

【請求項3】

前記熱圧処理が、多段スーパーカレンダーを用いて行われる、請求項2に記載されたグラシン紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はグラシン紙に関する発明であり、特に、透明性及び生産性に優れたグラシン紙及び該グラシン紙の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

グラシン紙は、一般の紙より薄く透明性を有していることが大きな特徴である薄葉紙であり、食品包装、薬包用、窓付き封筒、ラミネート加工紙などに広く利用されている。

グラシン紙の製造においては、パルプ繊維の隙間を少なくして、紙内部での光の乱反射を抑えて透明度を高くする必要があるため、一般の紙に用いるパルプより叩解度が高いパルプを使用する。

【0003】

グラシン紙は、化学パルプを粘状になるまで高度に叩解した原料を、水分を持たせた紙とした後、スーパーカレンダー等の熱圧処理装置を用いて押圧して仕上げる方法によって製造され、セロファン等のフィルム類と比べて、安価で製造できるという利点がある。

しかしながら、グラシン紙はセロファン等のフィルム類に比べて、透明性が劣っているという問題点があるため、特に近年は、グラシン紙の透明性を向上させることが求められている。

【0004】

グラシン紙の透明性を向上させる方法としては、例えば、両性化デンプンを基紙のパルプ繊維間に含有させる方法（特許文献1）や、カチオン基を有する澱粉とアニオン基を有する多糖類を予め混合して製紙用添加剤として使用することが提案されている（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-196571号公報

【特許文献2】特開2005-68587号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前記特許文献1に開示された発明の場合には、ワイヤーパートにおける脱水能が低下して、抄造が困難になる等、生産性における問題があった。また、得られるグラシン紙についても、地合不良、引裂強さの低下等の問題が生じるだけでなく、所望の透明度を得ることができないという欠点があった。

また、前記特許文献2に開示された発明は、紙へのサイズ剤の定着向上を目的とした発明であり、グラシン紙への使用は示唆すらされていない。

【0007】

そこで本発明者らは、前記した従来の欠点を解決するために鋭意検討したところ、フリーネスが $50 \text{ ml} \sim 400 \text{ ml}$ に叩解されたパルプに、25における固形分 10.0% 水溶液の粘度が $3000 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ という、比較的低い粘度のカチオン化澱粉を内添させた場合、生産性及び透明性に優れたグラシン紙を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明の第一の目的は、透明性の高いグラシン紙を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、透明性の高いグラシン紙を高い生産効率で得ることができる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

即ち本発明は、フリーネスが $50\text{ ml} \sim 400\text{ ml}$ に叩解されたパルプ、及び、 25 における固形分 10.0% 水溶液の粘度が $30\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のカチオン化澱粉を含有する基紙を用いた、坪量が $20.0\text{ g/m}^2 \sim 50.0\text{ g/m}^2$ のグラシン紙であって、前記基紙における [カチオン化澱粉] : [パルプ] の質量比が、 $0.5 : 99.5 \sim 3.3 : 96.7$ であると共に、グラシン紙の不透明度が 20.0% 以下であることを特徴とするグラシン紙、並びに、下記の工程 (1) ~ 工程 (4) を含むことを特徴とする前記グラシン紙の製造方法である。

(1) 前記パルプと前記カチオン化澱粉を含有するスラリーを、[カチオン化澱粉] : [パルプ] の質量比が $0.5 : 99.5 \sim 3.3 : 96.7$ であり、坪量が $20.0 \sim 50.0\text{ g/m}^2$ であるシート状の基紙に調製する工程、

(2) 前記基紙を、水分が 10.0% 未満になるまで乾燥させて巻取紙とする工程、

(3) 前記巻取紙に水分を付与して、水分を $14.0\% \sim 30.0\%$ 含有する湿紙とする工程、及び、

(4) 前記湿紙に、 $50 \sim 140$ 、トータル線圧 $200\text{ kg/cm} \sim 6,000\text{ kg/cm}$ で熱圧処理を行なうことによって坪量が $20.0\text{ g/m}^2 \sim 50.0\text{ g/m}^2$ となるように平滑化する工程。

本発明のグラシン紙の製造方法において、前記熱圧処理は、多段のスーパーカレンダーを用いて行われることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、透明性の高いグラシン紙を、高い生産効率で得られるという効果が得られる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明に係るグラシン紙は、フリーネスが $50\text{ ml} \sim 400\text{ ml}$ に叩解されたパルプに、カチオン化澱粉が、[カチオン化澱粉] : [パルプ] の質量比が $0.5 : 99.5 \sim 3.3 : 96.7$ となるように内添された基紙を用いてなり、坪量が $20.0\text{ g/m}^2 \sim 50.0\text{ g/m}^2$ であり、不透明度が 20.0% 以下であるグラシン紙である。

尚、不透明度とは、JIS P 8149 : 2000 に基づいて測定した数値であり、数値が小さいほど透明性が高い。

【 0 0 1 2 】

前記パルプのフリーネスが 50 ml 未満の場合は、叩解パルプのろ水性が低下するために、抄紙された基紙の脱水性が低下して、乾燥工程に長時間を要することになるので、生産性が悪化する。フリーネスが 400 ml を超えると、パルプ繊維間の隙間が多くなるため、得られるグラシン紙の透明性が悪化する。

尚、本発明におけるフリーネスとは、JIS P 8121 - 2 : 2012 に規定されるカナダ標準ろ水度法において、パルプ採取量を前記 JIS で規定した 3 g から 0.3 g に、ワイヤーを前記 JIS で規定したスクリーンプレートから 80 メッシュに、それぞれ変更して測定したフリーネスのことをいう。

【 0 0 1 3 】

前記フリーネスによる生産性及び経済性の関係から、本発明のグラシン紙の坪量は、 $20.0\text{ g/m}^2 \sim 50.0\text{ g/m}^2$ であることが必要である。坪量が 20.0 g/m^2 未満では、グラシン紙としての強度が足りず、坪量が 50.0 g/m^2 を超えると、抄紙工程におけるろ水性が低下して生産性が悪化する。

尚、坪量は、J I S P 8 1 2 4 : 2 0 1 1に基づいて測定したものである。

【 0 0 1 4 】

本発明において、カチオン化澱粉を内添する理由は、パルプの繊維が通常マイナスに帯電しているからである。

即ち、澱粉がプラスの電荷を有することによって、マイナスの電荷を有するパルプ繊維に定着されやすくなり、パルプ繊維の空隙が、効率的に澱粉粒子によって充填される。更に、カレンダー処理等の熱圧処理により平滑化されることによって、パルプ繊維間の空隙がほぼ完全に埋まり、その結果、グラシン紙内部において光の散乱が効率的に抑えられ、グラシン紙の透明度が向上する。

【 0 0 1 5 】

本発明のグラシン紙に使用する基紙において、前記パルプに対する前記カチオン化澱粉の質量比率が0.5未満であると、グラシン紙の透明度が低下する一方、6.5を超えた場合には、基紙の製造工程において汚れが生じやすくなって生産性が低下するため、前記カチオン化澱粉の質量比率の上限は3.3であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、前記カチオン化澱粉の粘度の範囲は、25、固形分10.0%水溶液において、30 m P a · s ~ 20,000 m P a · sであることが必要である。

前記粘度が、30 m P a · s未満の場合、グラシン紙の透明度が低下し、20,000 m P a · sを超えた場合には、基紙の製造工程において汚れが生じやすくなり、生産性が低下する。

【 0 0 1 7 】

また、比較的低い粘度のカチオン化澱粉を使用することによって、所望する透明度に応じて、カチオン化澱粉の含有率を広範囲に調整することが可能となる。

尚、カチオン化澱粉の粘度の測定は、B型粘度計（東京計器製）を用いて、25、60 r p mの条件下で測定した値である。

【 0 0 1 8 】

澱粉をカチオン化する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、澱粉にカチオン化剤と触媒を、水又はアルコールの存在下で反応させる方法が挙げられる。カチオン化剤としては、例えば、エポキシ基を含有する4級アンモニウム塩、これに対応するハロヒドリン化合物等が挙げられる。

更に、カチオン化には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物を使用してもよい。

【 0 0 1 9 】

エポキシ基を含有する4級アンモニウム塩としては、例えば、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド等の、グリシジルトリアルキルアンモニウムハライドが挙げられ、これに対応するハロヒドリン化合物としては、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等の3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキルアンモニウムハライドが挙げられる。これらの何れかを用いることにより、四級アンモニウム基を有するカチオン化澱粉を得ることができる。

【 0 0 2 0 】

前記触媒としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物が挙げられる。

触媒の量は、澱粉100質量部に対して0.5質量部~7質量部であることが好ましく、1質量部~3質量部であることがより好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記アルコールとしては、例えば、炭素数が1~4のアルコールが挙げられる。アルコールの量は澱粉100質量部に対して50質量部~50,000質量部であることが好ましく、100質量部~500質量部であることがより好ましい。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

カチオン化の際の反応温度は通常 10 ～ 90 であり、好ましくは 30 ～ 80 である。反応時間は、通常 10 分～ 10 時間であり、好ましくは 30 分～ 5 時間である。カチオン化反応の間、必要に応じて反応液を攪拌してもよい。

【 0 0 2 3 】

カチオン化澱粉のカチオン基置換度は、カチオン化剤の添加量、水又はアルコールの組成比率によって調整することができる。カチオン基置換度とは、澱粉を構成する単位構造（グルコピラノース環）1 個あたりに導入されたカチオン基の個数である。

【 0 0 2 4 】

即ち、カチオン基置換度とは、グルコピラノース環 1 モル当たりのカチオン基のモル数の平均値であり、「導入された置換基のモル数をグルコピラノース環の水酸基の総モル数で割った値」として定義される。澱粉は、単位構造（グルコピラノース環）あたり 3 個の置換可能な水酸基を有しているため、カチオン基置換度の理論最大値は 3（最小値は 0）である。

【 0 0 2 5 】

本発明に使用するカチオン化澱粉におけるカチオン基置換度は、0.01～0.40 であることが必要であり、0.02～0.30 であることが好ましく、0.03～0.20 であることが更に好ましい。

上記カチオン基置換度が 0.01 未満の場合、パルプスラリー中にカチオン化澱粉を十分に分散させることができなくなるため、歩留まりが悪化する。

また、カチオン基置換度が 0.40 を超えた場合、カチオン化澱粉が膨潤又は溶解し、生産性が悪化する。

【 0 0 2 6 】

ここで、本発明に使用するカチオン化澱粉におけるカチオン基置換度の測定方法の一例を以下に説明する。

試料のカチオン化澱粉を乾燥させた後に、全窒素分析計 TN-10（三菱化学株式会社製）で窒素含有量を測定する。例えば、カチオン化剤として 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた場合、カチオン基置換度は、澱粉分子中の無水グルコースピラノース単位（分子量 162）1 モル当たりの、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドに由来するカチオン基（分子量 116）のモル数の平均値であり、次式によりカチオン基置換度が算出される。

$$\text{カチオン基置換度} = (162 \times N) / (1 - 116 \times N)$$

N：カチオン化澱粉 1 g あたりの窒素含有量（mol）

【 0 0 2 7 】

本発明のグラシン紙に使用されるカチオン化澱粉の原料としては、各種の植物、例えば馬鈴薯、さつまいも、タピオカ、小麦、米、とうもろこし等から得られる澱粉等を挙げることができる。また、これらの澱粉をアセチル化、リン酸エステル化等で変性して得られる澱粉の誘導体を使用することもできる。

また、グラシン紙の品質を阻害しない範囲で、カチオン化澱粉以外の澱粉、例えば両性化澱粉、グラフト化澱粉等を更に添加することも可能である。

【 0 0 2 8 】

本発明のグラシン紙の製造方法は、下記の工程（1）～工程（4）を含む。

（1）前記パルプと前記カチオン化澱粉を含有するスラリーを、[カチオン化澱粉]：[パルプ]の質量比が 0.5：99.5～3.3：96.7 であり、坪量が 20.0～50.0 g/m² であるシート状の基紙に調製する工程、

（2）前記基紙を、水分が 10.0% 未満になるまで乾燥させて巻取紙とする工程、

（3）前記巻取紙に水分を付与して、水分を 14.0%～30.0% 含有する湿紙とする工程、及び、

（4）前記湿紙に、50～140、トータル線圧 200 kg/cm～6,000 kg/cm で熱圧処理を行なうことによって、坪量が 20.0 g/m²～50.0 g/m² と

10

20

30

40

50

なるように平滑化する工程。

【 0 0 2 9 】

前記(1)の工程においては、長網、ツインワイヤー、円網、傾斜短網、円短混合抄紙機、ヤンキー抄紙機、乾式等の公知の抄紙機を用いることが可能であり、通常は1層抄きで抄造するが、2層以上の多層抄きで抄造することもできる。

10

【 0 0 3 0 】

また、通常の紙の製造の場合と同様に、ロジン系サイズ剤、ロジン系エマルジョンサイズ剤等のサイズ剤やポリアミドエピクロロヒドリン等の湿潤紙力剤、ポリアクリルアミド等の乾燥紙力剤等、公知の添加剤を使用することができる。その場合、添加方法はパルプスラリーへの内添であってもよいし、塗工による外添であってもよい。

【 0 0 3 1 】

また、本発明においては、更に透明性を向上させるために、耐水性PVA、一般PVA又はスチレンアクリル樹脂等の主要剤に、湿潤紙力剤、耐水化剤、滑剤、樹脂ビーズ、表面サイズ剤等の助剤を含有させた塗工液を塗工してもよい。

【 0 0 3 2 】

20

前記湿潤紙力剤としては、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロロヒドリン樹脂等、前記耐水化剤としては印刷適性向上剤等、前記滑剤としてはポリエチレンワックス、脂肪酸エステル、アクリル系樹脂、樹脂ビーズ等、前記表面サイズ剤としてはアルキルケテンダイマー(AKD)やスチレンアクリル系サイズ剤等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

塗工液の粘度は、オンマシン型サイズプレス装置等の塗工設備における操作性や生産性を向上させるという観点から、 $2\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 70\text{ mPa}\cdot\text{s}$ になるように希釈して塗工液とすることが好ましい。前記した塗工液の粘度は、B型粘度計(東京計器製)を用いて、 $35 \sim 60\text{ rpm}$ の条件下で測定した値である。

【 0 0 3 4 】

30

塗工液を塗布する装置としては、ゲートルールコーター、2ロールサイズプレス、ロットメタリングサイズプレス、バーブレードコーター、ブレードコーター、カーテンコーターなどを例示することができる。これらの中でも、オンマシン塗工をすることができる上、塗工量を高くすることができるという観点から、本発明においては、2ロールサイズプレスやシムサイザーを使用することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

前記(2)の工程により、基紙に水分を均一に含有させることが可能となり、前記(3)の工程により、後に続く熱圧処理を効果的に行うことが可能となる。

前記(4)の工程により、カチオン化澱粉がパルプ繊維間に緊密に充填され、透明度が高いグラシン紙が得られる。

40

前記熱圧処理は、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー、熱プレスロール、多段スーパーカレンダー等の装置を使用して行うことができるが、特に、多段スーパーカレンダーを使用することが好ましい。

本発明においては、前記(1)～(4)の工程を経た後のグラシン紙の坪量が、 $20.0\text{ g/m}^2 \sim 50.0\text{ g/m}^2$ であることが必要である。

【 0 0 3 6 】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【 0 0 3 7 】

[実施例及び比較例]

50

DDRを用いてフリーネスが40mlとなるように叩解したクラフトパルプを原料とし、表1に記載された澱粉をそれぞれ内添して、長網抄紙機で坪量30.0g/m²の基紙を抄造し、ドライヤー乾燥を行い、水分8.0%の基紙を得た。その後、この基紙に水分を付与して水分15.0%の湿紙とし、130、線圧250kg/cmの条件でスーパーカレンダー処理し、坪量が30.0g/m²のグラシン紙を得た。

【0038】

得られたグラシン紙について、JIS P8149:2000に基づいて不透明度を測定し、透明性を評価した。

また、生産性については、下記の4段階の評価を行った。

○：抄紙プレスロール・抄紙ドライヤーが汚れにくい（生産性良好）。

○：抄紙プレスロール・抄紙ドライヤーが汚れるが、洗浄に必要な時間は30分以内である（生産はやや困難）。

×：60分以内でサイズプレス・ドライヤーが汚れ、洗浄に30分以上の時間を必要とする（生産は困難）。

××；抄紙機で断紙が多発する（生産は極めて困難）。

上記の4段階評価における○が生産可能となる。

【0039】

各実施例、比較例の組成及び試験結果を表1に示す。

【表1】

		粘度 10%・25℃ mPa・s	澱粉 配合率 %	紙中 澱粉量 %	澱粉歩留 %	不透明度 %	生産性
実施例1	澱粉A 低粘度力チオン化澱粉	36	2.0	0.8	38.6	19.4	○
実施例2			3.0	1.1	37.8	18.7	○
実施例3			5.0	1.8	35.4	17.6	○
実施例4			10.0	3.3	33.4	15.9	○
実施例5			20.0	6.1	30.6	14.4	○
比較例1	澱粉A 低粘度力チオン化澱粉	36	1.0	0.4	39.2	21.8	○
比較例2			30.0	8.5	28.3	13.2	△
比較例3	澱粉B 内添用 力チオン化澱粉	21,000	1.0	0.4	39.3	21.6	△
比較例4			3.0	1.1	38.2	18.4	△
比較例5			5.0	1.8	36.3	17.5	×
比較例6			10.0	3.2	32.4	—	××
比較例7	澱粉C 内添用 両性化澱粉	21,200	1.0	0.4	39.6	21.8	△
比較例8			3.0	1.1	37.3	19.0	△
比較例9			5.0	1.8	35.8	17.4	×
比較例10			10.0	3.2	32.1	—	××
参考例1	添加しない	—	—	—	—	24.4	○

澱粉A：DDR4280 星光PMC社製の商品名

澱粉B：CATO-304 ナショナルスターチ社製の商品名

澱粉C：CATO-3210 ナショナルスターチ社製の商品名

【0040】

表1から明らかなように、本発明である実施例1～実施例5のグラシン紙は、何れも不透明度が20.0%以下となり、透明性が良好である上、生産性総合評価も○と、生産性に優れていることが確認された。

【0041】

しかしながら、比較例 1 及び比較例 2 のように、低粘度のカチオン化澱粉の含有量が本発明の範囲外である場合は、生産性か透明性の何れかが低下することが確認された。

また、比較例 3 ~ 比較例 10 のように、粘度が $20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えるカチオン化澱粉を使用した場合もまた、生産性か透明性の何れかが低下することが確認された。

尚、比較例 6 及び比較例 10 は、断紙が多発したため、不透明度の測定は不可能であった。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明のグラシン紙は、十分な透明性を有し、製造工程における汚れが軽減され、生産性が高くなるので、食品の包装、薬包紙、窓付き封筒、ラミネート加工紙などに広く利用
することができ、産業上極めて有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 正
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内
- (72)発明者 鈴木 貴
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特開平04-209897(JP,A)
特開平06-192992(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D21H 11/00-27/42
Japio-GPG/FX