

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6121223号  
(P6121223)

(45) 発行日 平成29年4月26日(2017.4.26)

(24) 登録日 平成29年4月7日(2017.4.7)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>DO4H</b>	<b>1/425</b>	<b>(2012.01)</b>	DO4H 1/425
<b>DO4H</b>	<b>1/4374</b>	<b>(2012.01)</b>	DO4H 1/4374
<b>B32B</b>	<b>5/26</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 5/26
<b>A45D</b>	<b>44/22</b>	<b>(2006.01)</b>	A45D 44/22

C

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-82347 (P2013-82347)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成25年4月10日(2013.4.10)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2014-205924 (P2014-205924A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成26年10月30日(2014.10.30)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成28年4月5日(2016.4.5)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薬液含浸シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロース系繊維を含む不織布層の一方の表面又は両方の表面に、微細セルロース繊維不織布層が少なくとも一層または多層に積層され、セルロース系繊維を含む不織布層と一体化された不織布構造体に薬液が含浸された薬液含浸シートであって、該微細セルロース繊維不織布層を形成する微細セルロース繊維の平均繊維径が0.01μm以上1.5μm以下であり、微細セルロース系繊維不織布層を皮膚との接触面とすることを特徴とする薬液含浸シート。

【請求項2】

微細セルロース繊維不織布層の総目付が0.5g/m<sup>2</sup>以上6g/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項1に記載の薬液含浸シート。

10

【請求項3】

セルロース系繊維を含む不織布層が、再生セルロース繊維および/又は天然セルロース繊維からなる不織布層であることを特徴とする請求項1または2に記載の薬液含浸シート。

【請求項4】

セルロース系繊維を含む不織布層が再生セルロース連続長繊維からなる不織布層であることを特徴とする請求項3に記載の薬液含浸シート。

【請求項5】

微細セルロース繊維不織布層の表面に電荷を有する置換基が固定化されており、かつ皮

20

膚との接触面の表面ゼータ電位が - 250 mV 以上 + 250 mV 以下の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の薬液含浸シート。

【請求項 6】

不織布構造体 100 重量部に対して 100 ~ 2000 重量部の薬液が含浸されている請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の薬液含浸シート。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の薬液含浸シートからなるフェイスマスク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロース系繊維を含む不織布層と微細セルロース繊維層との積層不織布構造体および該不織布構造体からなる薬液含浸シートに関する。詳しくは、装着時の密着性が格別が高く、且つ薬液の保液性に優れた美容目的および医用目的の薬液含浸シートに関する。

【背景技術】

【0002】

不織布構造体に化粧液を含浸したフェイスマスクが、健康や美容意識の高まりとともに近年、特に多忙な現代女性のアンチエイジング商品として拡大している。従来フェイスマスクに使用されている不織布としては、キュブラ長繊維やコットン、レーヨンに代表されるセルロース系短繊維不織布がその代表例として使用されている。

これらセルロース系繊維不織布が美容用シートとして好適に用いられる理由としては、合成繊維系不織布に比べ親水性が大きい為、化粧液の保液性能が高く装着時の液持ちが良く、装着時の湿潤状態を維持できる時間が長く、化粧液を肌に浸透させやすいことが挙げられる。

セルロース系繊維不織布の中でもキュブラ長繊維不織布（旭化成せんい(株)製 ベンリーゼ™）は、セルロース系繊維の中では結晶化度が小さく、化粧液の保液性が高く、湿潤時の柔軟性が高く装着時の密着感（肌への張り付き性）に優れている。又、連続長繊維からなる不織布であり、断面形状が丸断面であるため、装着時に肌あたりの優しい素材として特に好適な素材として用いられている。

【0003】

しかし、美容用シートとして近年、上記のキュブラ長繊維不織布に代表されるセルロース系繊維不織布について、装着時の顔の曲面や凹凸に追従する高密着性の美容シートが求められている。特に着用初期から取り外すまでの間の移動や会話や表情の変化に対しても剥がれることがない高密着性の美容シートが求められている。そこで高密着性を得るために美容シートからの改良としては、単繊維直径は 1 ~ 500 nm の熱可塑性樹脂からなるナノファイバーより構成された不織布層を貼付面として使用するフェイスパックが提案されている（下記特許文献 1 参照）。この特許文献 1 に記載のナノファイバーは、熱可塑性樹脂から構成されている為、湿潤時の柔軟性に劣り密着性の観点からは、十分満足できるレベルには至っていない。

【0004】

又、下記特許文献 2 には、親水性繊維を 50 質量%以上含む親水性繊維層の一方又は両方の表面に、繊維度 0.5 d t e x 以下である極細繊維を 10 質量%以上含む極細繊維層が位置し、極細繊維層を皮膚との接触面とする化粧料含浸用皮膚被覆シート及び液体化粧料が含浸されたフェイスマスクが提案されている。この特許文献 2 に記載の親水性繊維としては、レーヨンやパルプ等のセルロース系繊維が用いられているが、明細書及び実施例では繊維度 0.5 d t e x 以下の極細繊維としては熱可塑性樹脂からなる分割型複合繊維を用いている為、特許文献 1 と同様に湿潤時の柔軟性に劣り、密着性の観点からは、充分満足できるレベルには至っていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特許第 4 8 1 6 3 1 2 号公報

【特許文献 2】特許第 3 9 4 4 5 2 6 号公報

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、薬液の保液性能や湿潤時の柔軟性に優れ、装着したときの皮膚への密着性が従来の不織布では達成できなかった高密着性の美容目的および医用目的の薬液含浸シートおよびそれに用いるための不織布構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

## 【 0 0 0 7 】

本発明者等は、鋭意検討した結果、セルロース系繊維を含む不織布層の一方の表面又は両方の表面に、特定の微細セルロース繊維層が少なくとも一層または多層に積層され、セルロース系繊維を含む不織布層と一体化された不織布構造体に薬液が含浸された薬液含浸シートによって上記課題が解決されることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は下記の発明を提供する。

## 【 0 0 0 8 】

( 1 )セルロース系繊維を含む不織布層の一方の表面又は両方の表面に、微細セルロース繊維不織布層が少なくとも一層または多層に積層され、セルロース系繊維を含む不織布層と一体化された不織布構造体に薬液が含浸された薬液含浸シートであって、該微細セルロース繊維不織布層を形成する微細セルロース繊維の平均繊維径が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $1.5 \mu\text{m}$  以下であり、微細セルロース系繊維不織布層を皮膚との接触面とすることを特徴とする薬液含浸シート。

20

( 2 )微細セルロース繊維不織布層の総目付が  $0.5 \text{ g/m}^2$  以上  $6 \text{ g/m}^2$  以下であることを特徴とする上記 1 項に記載の薬液含浸シート。

( 3 )セルロース系繊維を含む不織布層が、再生セルロース繊維および/又は天然セルロース繊維からなる不織布層であることを特徴とする上記 1 または 2 項に記載の薬液含浸シート。

( 4 )セルロース系繊維を含む不織布層が再生セルロース連続長繊維からなる不織布層であることを特徴とする上記 3 項に記載の薬液含浸シート。

30

( 5 )微細セルロース繊維不織布層の表面に電荷を有する置換基が固定化されており、かつ皮膚との接触面の表面ゼータ電位が  $-250 \text{ mV}$  以上  $+250 \text{ mV}$  以下の範囲にあることを特徴とする上記 1 ~ 4 項のいずれか一項に記載の薬液含浸シート。

( 6 )不織布構造体 100 重量部に対して 100 ~ 2000 重量部の薬液が含浸されている上記 1 ~ 5 項のいずれか一項に記載の薬液含浸シート。

( 7 )上記 1 ~ 6 項のいずれか一項に記載の薬液含浸シートからなるフェイスマスク。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、微細セルロース繊維不織布層とセルロース系繊維不織布層との積層不織布構造体および該不織布構造体からなるフェイスマスク等の薬液含浸シートであり、従来品に比べ装着時の密着性が格別に高く、且つ化粧品や医用薬液の保液性と皮膚への薬液浸透が優れた製品設計を可能にする。

40

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 0 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、以下に述べる不織布構造体そのものおよび該不織布構造体に化粧品としての薬液、あるいは医用薬液を含浸してなる薬液含有シートに関する。ここで薬液含浸シートとは、フェイスマスクのような美容目的の薬液含浸シート、創傷被覆材や薬剤徐放性の貼布材のような医用目的の薬液含浸シートの総称を意味する。

本発明の薬液含浸シートは、目的とする機能を有する薬液を、本発明で以下に規定する

50

不織布構造体中に含浸させた状態か、あるいは乾燥等により適宜、含浸する薬液の組成を調製して得られる薬液含浸シートに関する。特に化粧品薬液を含浸させ顔面へ装着する場合には、フェイスマスクとして提供することができる。本発明では、微細セルロース繊維層から成る層を含む不織布構造体に薬液を含浸させて得られるものであるが、その詳細について以下に述べる。

#### 【0011】

本発明は、不織布構造体に含まれている非常に微細な繊維径を有しているセルロース系繊維を用いることにより従来のセルロース系繊維不織布では達成できなかった柔軟で高密着性の薬液含浸シートを完成するに至ったものである。すなわち、セルロース系繊維を含む不織布層の一方の表面又は両方の表面に、微細セルロース繊維不織布層が少なくとも一層または多層に積層され、セルロース系繊維を含む不織布層と一体化された不織布構造体であって、該微細セルロース繊維不織布層を形成する微細セルロース繊維の平均繊維径が  $0.01\mu\text{m}$  以上  $1.5\mu\text{m}$  以下であり、微細セルロース系繊維不織布層を皮膚との接触面とする薬液含浸シートである。

本発明の薬液含浸シートを構成する不織布構造体は、微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布層を少なくとも一層または多層含むことが必要である。微細セルロース繊維からなる層を含んでいないと本発明の課題である薬液含浸シートとして必要な高密着感が達成できない。

#### 【0012】

本発明における微細セルロース繊維の素材は、セルロースからなる針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、コットン由来パルプ、麻由来パルプ、ケナフ由来パルプ、竹由来パルプ、バガス由来パルプ、バクテリアセルロース、レーヨン、キュブラ、リヨセル等の純粋なセルロース繊維の他に、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロースのようなセルロース誘導体繊維からなるセルロース繊維を60重量%以上100重量%以下含有していることが好ましい。60重量%未満であると、セルロース系不織布から微細セルロース繊維が、剥離してしまったりする。

セルロース繊維60重量%以上含有の範囲であれば、他の繊維を混合しても良く、例えば強度を向上させるために、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ナイロン繊維、ポリケトン繊維、ポリエステル繊維などの繊維を含んだものでも良い。なお、本発明の美容用シートにおける密着性の観点から微細セルロース繊維不織布層を構成する微細セルロース繊維の組成は80重量%以上であることがさらに好ましく、0重量%以上であることが特に好ましい。

#### 【0013】

本発明の薬液含浸シートに含まれる微細セルロース繊維不織布層を構成する微細セルロース繊維はセルロースマイクロフィブリルであることが好ましい。ここで、セルロースマイクロフィブリルとは、天然セルロースあるいは再生セルロースからなるマイクロフィブリルと呼ばれる数  $\text{nm} \sim 200\text{nm}$  の繊維径のセルロース繊維ないしはその収束体を意味する。より具体的には、バクテリアセルロースと呼ばれる、酢酸菌やバクテリア類の産生するセルロースか、あるいはマイクロフィブリル化セルロースと呼ばれる、パルプ等の植物由来あるいはホヤセルロースのような動物由来のセルロースを高圧ホモジナイザーや超高压ホモジナイザー、グラインダー等の高度にせん断力の加わる装置で微細化処理することにより得られる、繊維表面から引き剥がされた独立したマイクロフィブリルあるいはそれらが収束した微細繊維を意味する。本発明では、コストや品質管理の面からマイクロフィブリル化セルロースを原料として使用することが好ましい。なお、マイクロフィブリル化セルロースには、セルロース誘導体のカット系から上述した手法で微細化処理して得られる微細繊維も含まれる。この他に、微細な繊維径の再生セルロース繊維のカット系や微細な繊維径のセルロース誘導体繊維のカット系、またエレクトロスピンニング法により得られた再生セルロースまたはセルロース誘導体の極細系のカット系も微細セルロース繊維として使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0014】

本発明において、微細セルロース繊維不織布を構成する繊維の繊維径は重量平均繊維径を意味し、該繊維径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下であることが重要である。繊維径が細くなればなるほど高密着性の薬液含浸シートとなるが、 $0.01\mu\text{m}$ 未満の微細セルロース繊維を、作成することは困難である。好ましくは、微細セルロース繊維の繊維径は、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $1.2\mu\text{m}$ 以下で、工業的規模での安定した微細セルロース繊維の生産及び密着感を考慮した場合、更に好ましくは、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。

【0015】

本発明の薬液含浸シートに含まれる微細セルロース繊維不織布層を構成する微細セルロース繊維は、化学修飾されていてもよい。例えば、微細セルロース繊維（セルロースマイクロフィブリル）の表面に存在する一部あるいは大部分の水酸基が酢酸エステル、硝酸エステル、硫酸エステル、リン酸エステルを含むエステル化されたもの、メチルエーテルを代表とするアルキルエーテル、カルボキシメチルエーテルを代表とするカルボキシエーテル、シアノエチルエーテルを含むエーテル化されたもの、またTEMPO酸化触媒によって6位の水酸基が酸化され、カルボキシル基（酸型、塩型を含む）となったものを含むことができる。

【0016】

本発明の薬液含浸シートに含まれる微細セルロース繊維不織布層を構成する微細セルロース繊維層の総目付は、 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $6\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、特に好ましくは $0.7\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。これは、微細セルロース繊維層がセルロース系繊維を含む不織布層に対して高密度でより剛性を有するため、微細セルロース繊維層の総目付が $6\text{g}/\text{m}^2$ を超えると積層化された不織布構造体の剛性が大きくなり、薬液を含浸したシートが柔軟性に乏しくなるので皮膚上へ貼布する際に皮膚の曲面に追従し難くなるためである。設計上はいくらでも目付を低くすることは可能であるが、性能の発現という点と製造技術の品質管理上、目付は $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。これよりも小さな目付では本発明の薬液含浸シートで発現する皮膚への高い密着性が明確でなくなると同時に、かつセルロース系繊維を含む不織布上へ均一に積層することも困難となる。

【0017】

さらに本発明においては、微細セルロース層の表面に電荷を有する置換基が固定化されており、かつ皮膚との接触面の表面ゼータ電位が $-250\text{mV}$ 以上 $+250\text{mV}$ 以下の範囲、より好ましくは $-150\text{mV}$ 以上 $+150\text{mV}$ 以下の範囲に制御されていると、皮膚との接触状態や、皮膚への薬液の浸透性をコントロールすることが適宜可能となるため、本発明の好ましい態様の一つと言える。

例えば、健康な皮膚の状態は $-40\text{mV}$ 程度のゼータ電位を示すとされ、これに対し、カチオン性の置換基をもった化合物、例えば4級アンモニウム基等を保有する化合物を、物理吸着や表面反応により本発明の微細セルロース繊維層における微細セルロース繊維の表面に導入すると、健康な皮膚と本発明の薬液含浸シート表面との静電的な相互作用によって引力的な相互作用が増大することにより薬液含浸シートの皮膚への接着性が増大するため好ましい。

【0018】

また、例えば表面反応により、強いアニオン性の置換基をもった化合物、例えばスルホン基を有するp-ベンゼンスルホン酸基やアルキルスルホン酸基を保有する化合物を適量導入するとマイナスの大きな表面ゼータ電位に制御することができるが、皮膚に接触する表面と皮膚の間に大きな表面電位差を設けると皮膚の表面に電場を印荷したのと同様の効果が発現する。特許文献（特開2002-291909号公報）によると、皮膚の表面に $500\text{mV}$ 程度の弱電場を与えると皮膚のバリアー機能回復に顕著な効果が期待できるとされ、本発明の薬液含浸シートの皮膚接触面である微細セルロース繊維層に例えば $-10$

10

20

30

40

50

0 mV を超える絶対値として大きなマイナスの表面電位を付与すると皮膚表面との電位差により同様の効果を発現させることができる。

【0019】

さらに、薬液含浸シートに含浸されている薬液中に電荷を保有するイオン性の化合物が含まれている場合には、薬液含浸シートと皮膚との間に電位差（電場）を設けることにより、該化合物そのもの、あるいは該化合物と相互作用する化合物を併せて皮膚へ送り込む、すなわち電場勾配によるポンプ作用を付与することができ、皮膚への薬液浸透性を高めることができ、有効である場合もある。すなわち、ゼータ電位を所定の範囲に制御することにより、本発明で規定される皮膚への密着性の高い薬液含浸シートの機能に加え、さらに皮膚への薬液の従来の薬液含浸シートに見られなかった複数の効果を付与することが可能となる。該効果は薬液含浸シートに求められるニーズに合わせて適宜選定し、求められる効果に適したゼータ電位を設定すればよい。

10

【0020】

電荷をもった置換基の導入方法として、物理吸着と表面反応の2種類の方法を挙げることができる。物理吸着法の場合には、本発明における微細セルロース繊維層を形成する微細セルロース繊維表面が通常、-30 mV 程度のマイナスのゼータ電位を保有することを利用し、該表面にカチオン性の置換基を有する化合物を物理吸着させ、固定化させる。吸着の原動力には電荷間の相互作用以外に、水素結合による引力的相互作用も働くため、強力カチオン性の化合物をうまく吸着させれば本手法により+100 mV 程度までのプラスの電荷を導入することが可能である。さらにこうしてプラスに荷電している表面上に今度はマイナスの電荷をもつ化合物を同じように物理吸着させることによりマイナスの表面電位を付与させることが可能である。このような交互吸着の技術を駆使する（交互吸着法）ことにより、微細セルロース繊維の表面を-150 mV 以上+150 mV 以下のゼータ電位の範囲に制御することが可能である。本発明の薬液含浸シートの製造においては、まず抄紙用の水系分散体中の微細セルロース繊維の表面に電荷をもつ化合物を交互吸着法等により固定化しゼータ電位を制御したうえで抄紙法により積層シート化しても、先に積層シートを製造したうえで、該シートに対し交互吸着法等でゼータ電位を制御してもよい。

20

【0021】

このような物理吸着法では微細セルロース繊維の表面にカチオン性またはアニオン性の化合物を吸着固定化させるが、具体的には、アミン塩基や4級アンモニウム塩基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、リン酸塩基、硝酸塩基などを分子中に有するイオン性の化合物、更に具体的には、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩などのアニオン界面活性剤、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウムなどのカチオン界面活性剤やカチオン化ポリビニルアルコールやアニオン化ポリビニルアルコールに代表されるようなイオン性の水溶性高分子を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

30

【0022】

次に、電荷をもった置換基の第二の導入方法としての表面反応法について説明する。本発明の薬液含浸シートに含まれる微細セルロース繊維には表面に多数の水酸基が含まれるため、該水酸基の反応性を利用して化学反応により電荷をもった化合物を導入する。この際の化学反応としては、水酸基への反応、すなわちエステル化、エーテル化、シリケート化、ウレタン化、TEMPO酸化によるカルボキシル化等に代表されるすべての化学反応を利用することが可能である。本法では、化合物の構造を自由に設計できるため、例えば強イオン性の置換基を反応部位とやや離れた位置に設計した化合物（例として、パラ-ベンゼンスルホン酸塩イソシアネート）と表面反応させることにより、絶対値として大きな表面電位を導入することが可能であり、本発明の薬液含浸シートの皮膚との接触面の表面ゼータ電位が-250 mV 以上+250 mV 以下の範囲に制御することが可能となる。本法においても、物理吸着法の場合と同様に、本発明の薬液含浸シートの製造において、予め抄紙用の水系分散体中の微細セルロース繊維の表面に電荷をもつ化合物を表面反応によ

40

50

り導入しゼータ電位を制御したうえで抄紙法により積層シート化しても、先に積層シートを製造したうえで、該シートに対し表面反応によりゼータ電位を制御してもよい。

こうした表面反応法により、カチオン基として、アミン塩基や4級アンモニウム塩基、アニオン基として、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、リン酸塩基、硝酸塩基を導入することができる。

#### 【0023】

本発明の薬液含浸シートに使用するセルロース系繊維を含む不織布を構成するセルロース系繊維としては、コットンやパルプ、麻に代表される天然繊維や、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨン、キュプラに代表される再生セルロース繊維や、溶剤紡糸による精製セルロース等であり、これらの繊維を2種以上用いてもよい。これら天然セルロース繊維や再生セルロース繊維、精製セルロース繊維の繊維径は、特に限定されるものではなく、又繊維長も何ら限定されるものではなく短繊維（繊維長2mm～100mm）や長繊維を用いることができる。

10

セルロース系繊維を含む不織布を構成するこれらセルロース系繊維の混率としては、60wt%以上が好ましく、さらに好ましくは80wt%以上である。セルロース繊維以外に用いる繊維種及び繊維径、繊維長も、何ら限定されるものではなくポリエステル、ナイロン、アクリル等の繊維が代表例として挙げられる。

セルロース系繊維を含む不織布としては、短繊維が一方方向に配列しているカードウェブ、短繊維がランダムに集積しているエアレイド不織布や湿式抄紙ウェブ、及びこれらの繊維をニードルパンチや水流交絡等によって三次元交絡させた不織布などを挙げることができる。

20

セルロース系繊維を含む不織布の目付としては、特に限定されないが10g/m<sup>2</sup>～180g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、さらに好ましくは10g/m<sup>2</sup>～150g/m<sup>2</sup>の範囲である。

#### 【0024】

本発明の薬液含浸シートに使用する、より好ましいセルロース系繊維を含む不織布としては、化粧液や医用薬液の保液性の向上、湿潤時の柔軟性向上、最終的には装着時の密着性の向上の点からセルロース繊維100%からなる不織布を挙げることができる。又、微細セルロース繊維不織布層とセルロース系繊維を含む不織布層とを複合した場合、積層複合シート間の剥離性や肌面と接触する微細セルロース繊維の脱落防止等の物性面からもセルロース繊維100wt%からなる不織布がより好ましい。

30

#### 【0025】

更に好ましいセルロース系繊維を含む不織布層としては、再生セルロース繊維および/または天然セルロース繊維からなる不織布層であり、再生セルロース連続長繊維不織布であることが特に好ましい。再生セルロース連続長繊維の具体例としては、キュプラアンモニウム法レーヨン原液を流下緊張紡糸法によりネット上に連続で紡糸し、繊維自体の自己接着や必要に応じて水流交絡により繊維を交絡させて不織布化した再生セルロース連続長繊維が挙げられる（旭化成せんい(株)製 登録商標：ベンリーゼ™）。再生セルロース連続長繊維（ベンリーゼ）は、他のセルロース系繊維であるコットンやレーヨン等に比べて、結晶化度が小さい為、湿潤時の保液性が大きく、且つ湿潤時の柔軟性に優れる為、微細セルロース繊維層と積層した時、その他のセルロース系繊維からなる不織布を用いた時に比べて、著しく高い密着感や強い引き上げ感が得られる。

40

#### 【0026】

また、ベンリーゼは、多数の連続長繊維が紡糸浴中で凝固しながら自己接着する為、不織布の目付が小さくても湿潤時のシート強度が大きく、微細セルロース繊維層と一体化した場合、不織布構造体の目付や厚みを小さくすることが容易になるという特徴を有している。市販されているベンリーゼの代表的な目付は、5g/m<sup>2</sup>～150g/m<sup>2</sup>であり、薬液含浸シートの要求特性に応じて、高目付のものも適用可能である。さらに、ベンリーゼは、その製造方法からくる特徴の一つとして、湿潤時、緯方向に伸び易い特性を有している。この特性に加えて、微細セルロース繊維と積層することにより密着感が格段に上がる

50

ため、例えば、フェイスマスク着用時に両頬の部分を強制的に引っ張り、頬を持ち上げた時、リフトアップ性能（頬の持ち上げ性能）を維持する性能に優れた特徴を有することが可能である。

この場合、用いるベンリーゼの湿潤時の引っ張り特性としては、カトーテック(株)社製 K E S - F B 1 機を用いて  $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$  のサンプルにて  $100\text{ g/cm}$  の応力下での伸度が、 $25 - 50\%$  程度の緯伸びを有するベンリーゼで、且つ目付が  $60 - 150\text{ g/m}^2$  の基材を選択すれば、リフトアップ性能に優れた積層複合シートを得ることができる。

【0027】

また、ベンリーゼは上述したように湿潤時に柔軟性に優れた特性を有しているがため、  
10 フェイスマスク用基材としての適性を具備しているが、ベンリーゼの目付が  $30 - 60\text{ g/m}^2$  の比較的低目付の領域では、薬液（特に高粘度薬液）を含浸時、顔に貼り付ける時の取り扱い性が劣るものになってしまう。微細セルロース繊維と積層複合することによって、低目付領域でも薬液含浸時の取り扱い性が大きく改善されたものとなる。

再生セルロース連続長繊維の繊度は、 $0.1\text{ dtex} \sim 3\text{ dtex}$  の範囲のものが適用可能であるが、微細セルロース繊維との複合体として用いることを考慮すると、微細セルロース繊維との交絡強度を保持できることおよび装着時密着性の観点から  $0.1 \sim 2.0\text{ dtex}$  の範囲が好ましい。

【0028】

本発明の薬液含浸シートにおいては、不織布構造体の目付の総和が  $10\text{ g/m}^2$  以上以  
20  $200\text{ g/m}^2$  以下のものが好適に用いられる。 $10\text{ g/m}^2$  未満であると、薬液含浸シートとして使用するための機械強度が得られず肌面に装着するときの取り扱い性が悪くなる。 $200\text{ g/m}^2$  を超える目付の不織布構造体は、湿潤時の柔軟性が劣るため高い密着感が得られない。好ましくは  $10\text{ g/m}^2$  以上  $150\text{ g/m}^2$  以下で、より好ましくは  $15\text{ g/m}^2$  以上  $120\text{ g/m}^2$  以下である。

本発明の薬液含浸シートにおいて、微細セルロース繊維不織布層とセルロース系繊維を含む不織布層の2層構造の不織布構造体であることを考慮すると、経済的な理由から微細セルロース繊維不織布層の目付を  $0.5\text{ g/m}^2$  以上  $10\text{ g/m}^2$  以下かつセルロース系繊維を含む不織布層の目付を  $10\text{ g/m}^2$  以上  $180\text{ g/m}^2$  以下の設計、より好ましくは、  
30 微細セルロース繊維不織布層の目付を  $1.0\text{ g/m}^2$  以上  $6\text{ g/m}^2$  以下かつセルロース系繊維を含む不織布層の目付を  $15\text{ g/m}^2$  以上  $120\text{ g/m}^2$  以下の設計とすると薬液含浸シートとして求められる高い密着性能と良好な取り扱い性を達成できるので好ましい。

【0029】

本発明の薬液含浸シートに使用する不織布構造体の膜厚は  $20\text{ }\mu\text{m}$  以上  $800\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましい。膜厚が  $20\text{ }\mu\text{m}$  未満であると、薬液含浸シートとして使用するための機械強度が小さく取り扱い性の悪いものになってしまう。 $800\text{ }\mu\text{m}$  を超えると密着性能や肌触りが悪くなってしまい包み込み感も劣ったものになってしまう。好適に使用するために、さらに好ましくは  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上  $600\text{ }\mu\text{m}$  以下、特に好ましくは  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上  $500\text{ }\mu\text{m}$  以下である。

本発明の薬液含浸シートは、その目的によって異なるが、不織布構造体  $100$  重量部に対  
40 して  $100 \sim 2000$  重量部の薬液が含浸される。

【0030】

以下、本発明の薬液含浸シートに用いる微細セルロース繊維（好ましくはセルロースミ  
クロフィブリル）の製造方法の例について説明する。

マイクロフィブリル化セルロースを使用する際の原料としては、針葉樹パルプや広葉樹パ  
ルプ等のいわゆる木材パルプと非木材パルプを使用することができる。非木材パルプとし  
ては、コットンリントールパルプを含むコットン由来パルプ、麻由来パルプ、バガス由来パ  
ルプ、ケナフ由来パルプ、竹由来パルプ、ワラ由来パルプを挙げることができる。コット  
ン由来パルプ、麻由来パルプ、バガス由来パルプ、ケナフ由来パルプ、竹由来パルプ、ワ  
ラ由来パルプは、各々、コットンリントールやコットンリントール、麻系のアバカ（例えばエク  
50

アドル産またはフィリピン産のものが多い)、ザイサルや、バガス、ケナフ、竹、ワラ等の原料を蒸解処理による脱リグニン等の精製工程や漂白工程を経て得られる精製パルプを意味する。この他、海藻由来のセルロースやホヤセルロースの精製物もマイクロフィブリル化セルロースの原料として使用することができる。さらに、再生セルロース繊維のカット糸やセルロース誘導体繊維のカット糸もその原料として使用でき、またエレクトロスピンニング法により得られた再生セルロースまたはセルロース誘導体の極細糸のカット糸もマイクロフィブリル化セルロースの原料やあるいは微細セルロース繊維そのものとして使用することができる。

#### 【0031】

次にセルロース繊維のマイクロフィブリル化の方法について記載する。セルロース繊維のマイクロフィブリル化は、前処理工程、叩解処理工程及び微細化工程を経ることが好ましい。

10

前処理工程においては、100～150の温度での水中含浸下でのオートクレーブ処理、酵素処理等、またはこれらの組み合わせによって、原料パルプを微細化し易い状態にしておくことは有効である。これらの前処理は、微細化処理の負荷を軽減するだけでなく、セルロース繊維を構成するマイクロフィブリルの表面や間隙に存在するリグニンやヘミセルロースなどの不純物成分を水相へ排出し、その結果、微細化された繊維のセルロース純度を高める効果もある。

#### 【0032】

叩解処理工程においては、原料パルプを0.5重量%以上4重量%以下、好ましくは0.8重量%以上3重量%以下、さらに好ましくは1.0重量%以上2.5重量%以下の固形分濃度となるように水に分散させ、ビーターやディスクレファイナー（ダブルディスクレファイナー）のような叩解装置でフィブリル化を高度に促進させる。ディスクレファイナーを用いる場合には、ディスク間のクリアランスを極力狭く（例えば0.1mm以下）設定して、処理を行うと、極めて高度な叩解（フィブリル化）が進行するので、高圧ホモジナイザー等による微細化処理の条件を緩和でき、有効な場合がある。

20

好ましい叩解処理の程度は以下のように定められる。

#### 【0033】

我々の検討において、叩解処理を行うにつれCSF値（セルロースの叩解の程度を示し、JIS P 8121で定義されるパルプのカナダ標準水度試験方法で評価）が経時的に減少していき、一旦、ゼロ近くとなった後、さらに叩解処理を続けると再び増大していく傾向が確認され、水系分散液を調整するに当たって使用するマイクロフィブリル化セルロースの原料である高度にフィブリル化した繊維としては、CSF値が一旦、ゼロ近くとなった後、さらに叩解処理を続けCSF値が増加している状態まで叩解することが好ましいことが分かった。本発明では、未叩解からCSF値が減少する過程でのCSF値を\*\*\*、ゼロとなった後に増大する傾向におけるCSF値を\*\*\*と表現する。該叩解処理においては、CSF値は少なくともゼロが好ましく、より好ましくはCSF30以上（より高叩解度）である。このような叩解度に調製した水分散体（以下「スラリー」ともいう。）ではフィブリル化が高度に進行し、最終的に最大繊維径2500nmを越える粗大セルロース繊維を含まない原料を提供できると同時に、当該スラリーから得られた微細セルロース繊維層は、セルロースマイクロフィブリル同士の接着点の増加からか、引張強度が向上する傾向がある。またCSF値が少なくともゼロあるいはその後増大する\*\*\*の値をもつ高度に叩解されたスラリーは均一性が増大し、その後の高圧ホモジナイザー等による微細化処理での詰まりを軽減できるという製造効率上の利点がある。

30

40

#### 【0034】

マイクロフィブリル化セルロースの製造には、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、グラインダー等を用いることができる。この際の水分散体中の固形分濃度は、上述した叩解処理に準じ、0.5重量%以上4重量%以下、好ましくは0.8重量%以上3重量%以下、さらに好ましくは1.0重量%以上2.5重量%以下の固形分濃度とすると詰まりが発生せず、しかも効率的な微細化処理が達成できる。

50

使用する高圧ホモジナイザーとしては、例えば、ニロ・ソアビ社（伊）のNS型高圧ホモジナイザー、（株）エスエムテーのラニエタイプ（Rモデル）圧力式ホモジナイザー、三和機械（株）の高圧式ホモゲナイザーなどを挙げることができ、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であっても構わない。超高压ホモジナイザーとしては、みづほ工業（株）のマイクロフルイダイザー、吉田機械興業（株）ナノマイザー、（株）スギノマシンのアルティマイザーなどの高圧衝突型の微細化処理機を意味し、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であっても構わない。グラインダー型微細化装置としては、（株）栗田機械製作所のピュアファインミル、増幸産業（株）のスーパーマスコロイダーに代表される石臼式摩砕型を挙げることができるが、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であっても構わない。

10

マイクロフィブリル化セルロースの繊維径は、高圧ホモジナイザー等による微細化処理の条件（装置の選定や操作圧力およびパス回数）あるいは該微細化処理前の前処理の条件（例えば、オートクレーブ処理、酵素処理、叩解処理等）によって制御することができる。

#### 【0035】

次に、本発明で使用する微細セルロース繊維不織布層とセルロース系繊維を含む不織布層構造体の製造方法について記載する。製造方法としては、抄紙法により製造することが可能である。

上記の微細セルロース繊維の水系分散液を用いた抄紙法による微細セルロース繊維不織布層の形成方法は、所定の微細セルロース繊維の水系分散液から抄紙法によりセルロース系繊維を含む不織布上に積層し、積層体である不織布構造体を乾燥させるシンプルなものである。

20

#### 【0036】

すなわち、（1）微細セルロース繊維0.05重量%以上0.5重量%以下、水85重量%以上99.5重量%以下を含む水系分散液を調整する調製工程、（2）水系分散液を構成する水の一部を抄紙機で脱水することによって、微細セルロース繊維の濃度を該水系分散液より増加させた濃縮組成物をセルロース系繊維を含む不織布上に抄紙する工程、（3）濃縮された微細セルロース系繊維とセルロース系繊維を含む不織布が積層一体化された不織布構造体を加熱することによって、水を蒸発させて除去する乾燥工程、の3つの工程を含む不織布構造体の製造方法である。この中の（2）で、抄紙法を採用することで、好適に本発明の薬液含浸シートを製造することができる。

30

#### 【0037】

上述した3つの工程の詳細について説明する。

まず（1）の調製工程で使用する水系分散液は、微細セルロース繊維0.01重量%以上0.5重量%以下、水85重量%以上99.99重量%以下を含む水系分散液であることが好ましい。

抄紙用の水系分散液中の微細セルロース繊維の濃度は、0.01重量%以上0.5重量%以下、より好ましくは0.03重量%以上0.35重量%以下、最も好ましくは0.05重量%以上0.3重量%以下であると好適に安定な抄紙を実施することができる。該水系分散液中の微細セルロース繊維の濃度が0.01重量%よりも低いと濾水時間が非常に長くなり生産性が著しく低くなり微細セルロース繊維の歩留り性も悪くなると同時に膜質均一性も著しく悪くなるため好ましくない。また、微細セルロース繊維の濃度が0.5重量%よりも高いと、分散液の粘度が上がり過ぎてしまうため、均一に製膜することが困難になり、やはり好ましくない。

40

微細セルロース繊維の抄紙用分散液の溶媒は水のみであっても構わないが場合によっては例えば諸物性をコントロールする目的で各種化合物を添加しても有効であることがある。

#### 【0038】

不織布構造体における微細セルロース繊維不織布層の空孔率を大きく設計する場合には、溶媒である水中に水に溶解する有機溶媒あるいは溶解しない疎水性の有機溶媒を添加し

50

、それぞれ、有機溶媒の水溶液あるいは有機溶媒のエマルジョンとしてもよい。水に溶解する有機溶媒の例としてはメタノール、エタノール、i s o - プロパノール、メチルセロソルブ等のセロソルブ類、溶解しない疎水性の有機溶媒としては、n - デカン、トルエンのような炭化水素類、1 - ヘキサノールや1 - ヘプタノール等の長鎖アルコール類を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。使用する有機溶媒は後述する乾燥工程で除去することを想定すると160以下の沸点であることが好ましい。また、経済的な理由により使用する有機溶媒の溶媒全体における占める組成として、10重量%以下、より好ましくは3重量%以下であると比較的安価に本発明の薬液含浸シートが得られる。

#### 【0039】

本抄紙法においては、微細セルロース繊維不織布層の補強バインダーとして効果のある水溶性高分子を含んでいても良く、水溶性高分子がセルロース表面に効率的に残存することで、補強バインダーとして有効に作用する。本抄紙法における水系分散液中には、前述した特定の水溶性化合物が水相中に溶解していることが好ましい。該特定の水溶性高分子の濃度は、0.003重量%以上0.3重量%以下、より好ましくは、0.005重量%以上0.08重量%以下、さらに好ましくは、0.006重量%以上0.07重量%以下の量であり、この範囲であると、本発明で使用する微細セルロース繊維が得られ易いと同時に、水系分散液の状態が安定化することが多いので好ましい。該濃度が0.003重量%よりも小さいと、上記特定の水溶性化合物の添加効果が現れ難いので好ましくなく、また、該濃度が0.3重量%を超えると泡立ち等の添加量増大に伴う負の効果が現れ易くなるため好ましくない。また水分散液を安定化させる目的で、水系分散液中に上記特定の水溶性化合物以外に界面活性剤が、上記特定の水溶性高分子との合計量が上記濃度範囲で含まれていても構わない。

#### 【0040】

この場合の界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩などのアニオン界面活性剤、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウムなどのカチオン界面活性剤、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルアミドジメチルアミノ酢酸ベタインなどの両性界面活性剤、アルキルポリオキシエチレンエーテルや脂肪酸グリセロールエステル等のノニオン性界面活性剤を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0041】

水系分散液中での水以外の成分の総和は、0.01重量%以上15%以下、好ましくは0.02重量%以上10重量%以下、さらに好ましくは0.03重量%以上8%以下の組成の水中に分散または溶解していることが好ましい。水系分散液中の水の組成が85重量%より低くなると、粘度が増大するケースが多く、スラリーを分散液中に均一に分散し難くなり、均一な構造を有する微細セルロース繊維不織布層が得られ難くなるため好ましくない。また、水系分散液中の水の組成が99.99重量%を超えると、配合組成として微細セルロース繊維の含有量が低減され、抄紙時の濾水性が著しく悪くなり生産性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

#### 【0042】

水系分散液の調製は、一切の添加物を水中へ混入し、適当な分散方法により水系スラリー分散液とするか、あるいは予め添加物を含む水溶液を別途調製したセルロースマイクロフィブリルと混合して水系分散液とすればよいが、その際分散平均径が1 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下になるようにブレンダーのようなカッピング機能をもつ羽根を高速回転させるタイプの分散機や高圧ホモジナイザーで制御して調整することが好ましい。ここで、抄紙用分散液中の微細セルロース繊維の分散平均径(以降、 $R_v$ とする)は、水の透過性、抄紙の効率の点から1 $\mu$ m以上、微細セルロース繊維不織布層の均一性の点から300 $\mu$ m以下が好ましい。ここで言う分散平均径( $R_v$ )とは、抄紙用分散液をレーザ散乱式粒度分布測定装置(株)堀場製作所製、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920、

10

20

30

40

50

下限検出値は $0.02\ \mu\text{m}$ )を用い、室温で測定して求められる体積平均の算術平均径のことを意味する。また、本測定ではMieの散乱理論(M. Kerker, "The Scattering of Light", U.S.A., Academic Press, New York, N.Y., 1969, Cap. 5.)により体積分布に関する算術平均径を使用するが、その際に使用するセルロースの水の屈折率に対する相対屈折率は $1.20$ とする。

抄紙用分散液の $R_v$ は、好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあると、より均一性に優れた本発明の不織布を歩留り良く提供することができる。

#### 【0043】

次に、抄紙法の第二の工程(2)は、第一の工程で調製した複合構造体から抄紙機で脱水することにより、微細セルロース繊維を濾過し、水系分散液を濃縮化する抄紙工程である。該抄紙工程は、基本的に、水を含む分散液から水を脱水し、微細セルロース繊維がセルロース系繊維を含む不織布上に留まるようなフィルターや濾布(製紙の技術領域ではワイヤーとも呼ばれる)を使用する操作であればどのような装置を用いてもよい。

抄紙機としては、傾斜ワイヤー式抄紙機、長網式抄紙機、円網式抄紙機のような装置を用いると好適に欠陥の少ないシート状の微細セルロース繊維不織布層を得ることができる。抄紙機は連続式であってもバッチ式であっても目的に応じて使い分ければよい。

#### 【0044】

調製工程により得られる水系分散液(抄紙用)を用いて抄紙工程により脱水を行うが、抄紙はワイヤーまたは濾布上にセルロース系繊維からなる不織布を走行させ、水系分散液中に分散している微細セルロース等の軟凝集体を濾過する工程であるため、ワイヤーあるいは濾布の目のサイズが重要である。本発明においては、本質的には、上述した条件により調製した抄紙用の水系分散液を、該分散液中に含まれる微細セルロース繊維等を含む水不溶性成分の歩留まり割合が $70$ 重量%以上、好ましくは、 $95$ 重量%以上、さらに好ましくは $99$ 重量%以上で抄紙することのできるようなワイヤーあるいは濾布であればどんなものでも使用できる。

極めて微細なセルロース繊維に対しても使用できるフィルターまたは濾布の例として、SEFAR社(スイス)製のTETEXMONODLW07-8435-SK010(PET製)、敷島カンバス社製NT20(PET/ナイロン混紡)などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。濃縮工程(2)においては、文献：特開2011-042903公報に記載されている装置を使用しても好適に本発明の薬液含浸シートを提供することができる。

#### 【0045】

抄紙工程による脱水では、高固形分率が進行し、微細セルロース繊維の濃度が、工程(1)で調製した水系分散液より増加させた濃縮組成物である湿紙(分散液に溶剤を含む溶液やエマルジョンを使用した場合には、その濃縮組成物である湿紙)を得る。湿紙の固形分率は、抄紙のサクシオン圧(ウェットサクシオンやドライサクシオン)やプレス工程によって脱水の程度を制御し、好ましくは固形分濃度が $6$ 重量%以上 $50$ 重量%以下、さらに好ましくは固形分濃度が $8$ 重量%以上 $40$ 重量%以下の範囲に調整する。湿紙の固形分率が $6$ 重量%よりも低いと湿紙としての自立性がなく、工程上問題が生じ易くなる。また、湿紙の固形分率が $50$ 重量%を超える濃度まで脱水することは本発明を構成する不織布構造体が高い保液性を有するため困難であり、該固形分率が $6$ 重量%未満の固形分率にコントロールすると乾燥コストが高くなるため、好ましくない。

また、濾布上で抄紙を行い、得られた湿紙中の水を有機溶媒への置換工程において有機溶媒に置換させ、乾燥させるという方法を用いても良い。この方法は透湿度を向上させるために高空孔率の設計とする場合には有効であるが、透気抵抗度は置換しない場合に比べ低減するので、両者のバランスによって有機溶剤の種類や組成を決定する。

#### 【0046】

尚、セルロース系繊維を含む不織布層である支持体を、ワイヤーあるいは濾布をセット

10

20

30

40

50

した抄紙機に当該支持体をのせて、水系分散液を構成する水の一部を該支持体上で脱水（抄紙）を行い、該支持体上にマイクロフィブリル化セルロースからなる微細セルロース繊維不織布の湿紙を積層化させ、一体化させることにより、少なくとも2層以上の多層構造体からなる多層化シートを製造することができる。3層以上の多層化シートを製造するためには、2層以上の多層構造を有する支持体を使用すればよい。また支持体上で2層以上の本発明の微細セルロース繊維不織布の多段抄紙を行って3層以上の多層シートとしてもよい。

ここで、水系分散液の抄紙方法として、通常は室温においてワイヤーまたは濾布上で水系分散液を抄紙する。水の粘性を低くし、濾水抵抗を低減することにより生産性を高めるために、水系分散液の温度を室温よりも高く設定することも場合によっては有効である。この場合には、工程管理の観点から、該分散液の温度は、35以上60以下の範囲にあることが好ましい。

#### 【0047】

抄紙工程で得た湿紙は、加熱による乾燥工程で水の一部を蒸発させることによって、微細セルロース繊維不織布層となる。乾燥工程は、ドラムドライヤーのような幅を定長とした状態で、水を乾燥し得るタイプの定長乾燥型の乾燥機を使用すると、透気抵抗度の高い微細セルロース繊維不織布層を安定に得ることができるため、好ましい。乾燥温度は、条件に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは、45以上180以下、さらに好ましくは、60以上150以下の範囲とすれば、好適に通気性のある微細セルロース繊維不織布層を含む不織布構造体を製造することができる。乾燥温度が45未満では、多くの場合に水の蒸発速度が遅いため、生産性が確保できないため好ましくなく、180より高い乾燥温度とすると、通常、乾燥パートを構成するフェルト等の消耗剤の耐久性を著しく損なうため好ましくない。例えば、上述したエマルジョンである水系分散液からの抄紙で多層構造の湿紙を形成させるような場合には、100以下の低温乾燥で組成調製を行い、次段で100以上の温度で乾燥する多段乾燥を実施することも、均一性の高い微細セルロース繊維不織布層を得るうえでは有効であることもある。

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。尚、物性の主な測定値は以下の方法で測定した。

#### (1) 微細セルロース繊維の平均繊維径

微細セルロース繊維からなる不織布濾材の表面に関して、無作為に3箇所、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を10000倍相当の倍率で行う。得られたSEM画像に対し、画面に対し水平方向と垂直方向にラインを引き、ラインに交差する繊維の繊維径を拡大画像から実測し、交差する繊維の個数と各繊維の繊維径を数える。こうして一つの画像につき縦横2系列の測定結果を用いて重量平均繊維径 $R_w$ を次式にて算出する。

$$R_w = \frac{(R_i)^3}{(R_i)^2}$$

ここで $R_i$ は個々に観測される繊維の直径を意味し、 $\sum R_i^3$ はその関数の抽出個数 $i$ に関する総和を意味する。さらに抽出した他の2つのSEM画像についても同じように $R_w$ を算出し、合計3画像分の結果を平均化し、対象とする試料の平均繊維径とする。特に、重量平均繊維径が $R_1$ と $R_2$ である2種類の繊維径の繊維をそれぞれ、 $f_1$ ： $(1 - f_1)$ の重量分率で混合する場合には、その重量平均繊維径 $R_w$ は次式で表すことができるものとした。

$$R_w = R_1 \times f_1 + R_2 \times (1 - f_1)$$

#### 【0049】

#### (2) 目付

不織布構造体の目付の評価は、P-8124に準じて、算出した。

#### (3) 引張強度

引張強度の評価は、JIS P 8113にて定義される方法に従い、熊谷理機工業（株）の卓上型横型引張試験機（No. 2000）を用い、幅15mmのサンプル10点に

10

20

30

40

50

ついて測定し、その平均値を引張強伸度とした。目付けの違いを考慮して、強度は10g/m<sup>2</sup>目付け相当の値で評価した。

(4) 厚み測定方法

室温20℃、湿度65%RHの雰囲気下で、調湿した不織布構造体をハイブリッジ製作所製のオートマチックマイクロメーターにて、それぞれのシートについて幅方向10点で厚みを測定し、その平均値を不織布構造体の厚みとした。

【0050】

(5) ゼータ電位評価方法

不織布構造体の表面の表面ゼータ電位はスペクトリス社製のゼータサイザーナノZS<sup>TM</sup>を用いて測定した。測定条件として、測定セルには平板セルZEN1020、測定溶媒には塩化カリウム0.01mol/L水溶液を1~1.5ml、トレーサー粒子には負電荷に帯電したラテックス粒子または正電荷に帯電した酸化チタン粒子を用いた。サンプルは事前にカットし、微細セルロース繊維層を含む場合には該繊維層面が測定面となるようにセルに両面テープで貼り付けた。測定は25℃で行った。

【0051】

(6) フェイスマスク着用感評価方法(その1)

一定の顔型に打ち抜いた不織布構造体100重量部に対して、保湿液(カネボウコスミリオン(株)製 うるり)を、1000重量部を含浸させたフェイスマスクを作成し、40歳代の女性パネラー10人に着用させ、密着感、肌触り、包み込み感、装着時の取り扱い性を官能評価した。尚、それぞれの評価は5点満点で評価し、10名の平均値(小数点以下は四捨五入)を算出した。

- 5点：密着感、肌触り、取扱い性、包み込み感が抜群に優れる。
- 4点：密着感、肌触り、取扱い性、包み込み感が良好である。
- 3点：密着感、肌触り、取扱い性、包み込み感に問題はない。
- 2点：密着感、肌触り、取扱い性、包み込み感がやや劣る。
- 1点：密着感、肌触り、取扱い性、包み込み感が悪い。

【0052】

(7) フェイスマスク着用感評価方法(その2)

フェイスマスク着用感評価方法(その1)と同様の評価方法、パネラー数としてリフトアップ感の評価を行った。但し、リフトアップ感の評価方法に関しては下記のように実施した。

保湿液を含浸させたフェイスマスクを着用後、両頬の端部を顔の垂直方向に対して30°の方向に15~25%程度左右のシート端部を両手で伸長させた後の、両頬部のリフトアップ感(持ち上げ感)を下記の基準で官能評価した。

- 5点：リフトアップ感が抜群に優れる。
- 4点：リフトアップ感が良好である。
- 3点：リフトアップ感を少し感じる。
- 2点：リフトアップ感はほとんど感じられない。
- 1点：リフトアップ感は全く感じられない。

【0053】

(実施例1)

アバカパルプ(日本紙パルプ商事社製, IRR40)を10重量%となるように水に浸液させてオートクレーブ内で130℃, 4時間の熱処理を行い、得られた膨潤パルプを何度も水洗し、水を含浸した状態の膨潤パルプを得た。

該膨潤パルプを固形分1.5重量%となるように水中に分散させて水分分散体(400L)とし、ディスクリファイナー装置として相川鉄工(株)製SDR14型ラボリファイナー(加圧型DISK式)を用い、ディスク間のクリアランスを1mmとして400Lの該水分分散体に対して、20分間叩解処理を進めた後、引き続いてクリアランスをほとんどゼロに近いレベルにまで低減させた条件下で叩解処理を続けた。経時的にサンプリングを行い、サンプリングスラリーに対して、JIS P 8121で定義されるパルプのカナダ

10

20

30

40

50

標準ろ水度試験方法（以下、CSF法）のCSF値を評価したところ、CSF値は経時的に減少していき、一旦、ゼロ近くとなった後、さらに叩解処理を続けると、増大していく傾向が確認された。クリアランスをゼロ近くとしてから60分間、上記条件で叩解処理を続け、CSF値で640mlの叩解スラリーを得た。得られた叩解スラリーを、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製NS015H）を用いて操作圧力100MPa下で5回の微細化処理を実施し、微細化セルロース繊維（マイクロフィブリル化セルロース）の水系分散液M1（固形分濃度：1.5重量%）を得た。M1をイオン交換水で希釈し、固形分濃度：0.06重量%とした後に家庭用ミキサーで、4分間分散を行い、M1の希釈分散液を得た。該希釈分散液を攪拌機付モーターで300rpm程度の攪拌下で3分間、攪拌し、得られた水系分散液M2を以下に記載する抄紙用分散液として用いた。

10

#### 【0054】

PET/ナイロン混紡製の平織物（敷島カンバス社製、NT20、大気下25℃での水透過量：0.03ml/cm<sup>2</sup>・s）を、以下で使用する角型金属製ワイヤーのサイズ（25cm×25cm）に揃えて裁断したものを濾布としてセットしたバッチ式抄紙機（熊谷理機工業社製、自動角型シートマシン 25cm×25cm、80メッシュ）における濾布上に、キュブラレーヨン不織布（旭化成せんい製、商品名：ペンリーゼ™ SE-603、目付60g/m<sup>2</sup>、膜厚400μm、密度0.15g/cm<sup>3</sup>、平均単糸繊維度2dtex）を乗せ、その上から目付3g/m<sup>2</sup>の微細セルロース繊維不織布層の形成を目安に、上記調製した抄紙用分散液を投入し、その後大気圧に対する減圧度を4KPaとして抄紙（脱水）を実施して積層体湿紙を得た。尚、上記で使用したキュブラレーヨン不織布（SE603）の湿潤状態での緯伸びは25%であった。

20

得られた積層体湿紙と濾布の積層物の上からさらに同じ濾布を乗せて、1kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間プレスした後、濾布で両面から挟まれた積層体湿紙を表面温度が130℃に設定されたドラムドライヤー装置で約120秒間乾燥させて、最後に両側の濾布を剥離することにより白色で均一な微細セルロース繊維不織布層を含む積層化された不織布構造体S01を得た。

#### 【0055】

得られた不織布構造体の表面を10000倍の倍率でSEM画像解析を行ったところ、微細セルロース繊維不織布層の表面における微細セルロース繊維で2000nmを超えるものは認められず、重量平均繊維径は0.045μmであった。S01の特性を表1に示した。

30

この不織布構造体100重量部に対し、薬液として、「カネボウコスミリオン社製 うるり」をバット内部に1000重量部相当量を投入し、不織布構造体中に含浸させた薬液含浸シートS11を調製した。S11について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表2に示した結果を得た。S11は密着性や肌触り性能や取扱い性に優れたフェイスマスクであることが判明した。

#### 【0056】

##### （実施例2）

実施例1と同じキュブラレーヨン不織布（SE-603）上に目付1g/m<sup>2</sup>の微細セルロース層の形成を目安に、実施例1で調製した抄紙用分散液を投入し、以降も実施例1と同じ方法で、白色で均一な微細セルロース繊維不織布層を含む積層化された不織布構造体S02を得た。S02の特性を表1に示した。S02について、実施例1と同じ薬液を用い、実施例1と同じ重量比で薬液含浸シートS12を調製した。S12について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表2に示した結果を得た。S12は密着性や肌触りや取扱い性に優れたフェイスマスクであることが判明した。

40

#### 【0057】

##### （実施例3）

実施例1で調製した抄紙用分散液を用い、キュブラレーヨン不織布（旭化成せんい製、商品名：ペンリーゼ™ SE-804、目付80g/m<sup>2</sup>、膜厚480μm、密度0.1

50

7 g / c m<sup>3</sup>、平均単糸織度 2 d t e x ) 上に、目付 3 g / m<sup>2</sup>の微細セルロース繊維不織布層の形成を目安に抄紙を行い、以降も実施例 1 と同じ方法で、白色で均一な微細セルロース繊維不織布を含む積層化された不織布構造体 S 0 3 を得た。尚、微細セルロース繊維と積層する前のキュプラレーヨン不織布 ( S E 8 0 4 ) の湿潤状態での緯伸びは 3 5 % であった。得られた S 0 3 の特性を表 1 に示した。S 0 3 について、実施例 1 と同じ薬液を用い、実施例 1 と同じ重量比で含浸させた薬液含浸シート S 1 3 を調製した。S 1 3 について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表 2 に示した結果を得た。S 1 3 は密着性や肌触りや取扱い性に優れることはもちろん、フェイスマスク着用時に両頬端のシートを約 4 5 ° 方向に 2 0 % 程度伸長させてリフトアップ性能を官能評価したが、リフトアップ性能にも優れたフェイスマスクであることが判明した。

10

## 【 0 0 5 8 】

## ( 実施例 4 )

実施例 1 で用いたキュプラレーヨン不織布の替りに以下の方法で作製した水流交絡不織布を用い、実施例 1 と同様の方法でこの水流交絡不織布上に目付 3 g / m<sup>2</sup>の微細セルロース繊維不織布層が積層された白色で均一な不織布構造体 S 0 4 を得た。なお、水流交絡不織布は、繊維長が 4 0 m m、織度が 1 . 7 d t e x のレーヨン繊維からなるセミランダムカードウェブを水流交絡処理して、目付が 4 0 g / m<sup>2</sup>の水流交絡不織布 ( 膜厚 2 7 0 μ m、密度 0 . 1 5 g / c m<sup>3</sup> ) とした。得られた S 0 4 の特性を表 1 に示した。S 0 4 について、実施例 1 と同じ薬液を用い、含浸飽和量まで含浸させた薬液含浸シート S 1 4 を調製した。S 1 4 について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表 2 に示した結果を得た。S 1 4 は密着性や肌触りや取扱い性が良好なフェイスマスクであることが判明した。

20

## 【 0 0 5 9 】

## ( 実施例 5 )

実施例 1 と同じ方法で作製した水分散液 M 1 にイオン交換水を加え、固形分濃度が 0 . 1 重量 % となるようにし、3 0 0 L の原液をタンク内に準備した後に、実施例と同じディスクリファイナー装置を用いてディスク間のクリアランスを 0 . 5 m m として 2 0 分間分散処理を行って抄紙用分散液とした。

該抄紙用分散液を用い、傾斜角 5 ° に設定された幅 0 . 6 5 m の傾斜ワイヤー型連続抄紙装置 ( 齊藤鉄工所 ( 株 ) 作製 ) を用いて、特開 2 0 1 1 - 4 2 9 0 3 号公報の実施例で開示されている多層化ワイヤー B 1 0 - M W 2 と同等のワイヤーを装着し、抄紙分散液投入部の手前から連続的にキュプラレーヨン不織布 ( 旭化成せんい製、商品名 : ペンリーゼ<sup>TM</sup> N E - 1 1 G、目付 1 1 0 g / m<sup>2</sup>、膜厚 4 3 0 μ m、密度 0 . 2 6 g / c m<sup>3</sup>、平均単糸織度 2 d t e x、幅 0 . 8 0 m ) を送り込み、その上に上記で得た抄紙用分散液を 1 5 . 6 L / m i n の供給速度で原液フィード用タンクより連続的に供給し、抄紙走行速度を 8 . 0 m / m i n とし、ウェットサクション ( 傾斜部 ) 及びドライサクションを作動させて、連続式抄紙を実施した。抄紙直後に金属ロールによるプレス脱水工程を設け、この工程を経た直後の湿紙のセルロース濃度は 2 0 重量 % であった。そのまま連続的に積層化不織布構造体湿紙を面温度が 1 0 5 ° に設定されたドラムドライヤーで乾燥し、目付 5 g / m<sup>2</sup>の微細セルロース繊維不織布層が積層された白色で均一な連続不織布構造体 S 0 5 をロール状で巻き取った ( 約 1 0 0 m ) 。尚、微細セルロース繊維と積層する前のキュプラレーヨン不織布 ( N E 1 1 G ) の湿潤状態での緯伸びは 4 0 % であった。得られた S 0 5 の特性を表 1 に示した。

30

40

S 0 5 について、実施例 1 と同じ薬液を用い、含浸飽和量まで含浸させた薬液含浸シート S 1 5 を調製した。S 1 5 について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表 2 に示した結果を得た。S 1 5 は密着性や取扱い性や肌触り性能に優れ、且つリフトアップ感も優れたフェイスマスクであることが判明した。

## 【 0 0 6 0 】

## ( 実施例 6 )

実施例 1 において、固形分濃度が 0 . 0 6 重量 % の微細セルロース繊維の水分散液の家

50

庭用ミキサーでの分散処理後に、4級アンモニウム塩を含む水溶性ポリマーであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（P D A D M A C、ニットーポー・メディカル社製、P A S - H - 1 0 L、平均分子量200,000）を微細セルロース繊維に対し0.2重量%相当分、1重量%水溶液として混合し、同じく攪拌機付モーターで300rpm程度の攪拌下で3分間、攪拌し、得られた水系分散液を以下に記載する抄紙用分散液として用い、以下実施例1と同じ条件でキュプラレーヨン不織布SE603上への積層化抄紙を行い、目付が3g/m<sup>2</sup>であり、かつゼータ電位が+50mVに制御された微細セルロース繊維不織層が積層された白色で均一な不織布構造体S06を得た。得られたS06の特性を表1に示した。S06について、実施例1と同じ薬液を用い、同じ重量比で含浸させた薬液含浸シートS16を調製した。S16について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表2に示した結果を得た。S16は皮膚との接触面のゼータ電位のプラス側への制御により、より密着性や取扱い性能や肌触り性能に優れたフェイスマスクであることが判明した。

#### 【0061】

##### （実施例7）

実施例1において、アバカパルプの替りにテンセル<sup>TM</sup>ショートカットファイバー（レンチングファイバーズ社製、3mm長カット品）を原料として用い、実施例1と同様の精製工程を経た後に同様の叩解処理を行い、CSF値で80mlの叩解スラリー（固形分濃度：1.5重量%）を得た。得られた叩解スラリーを、そのまま高圧ホモジナイザーを用いて操作圧力100MPa下で2回の微細化処理を実施し、微細化セルロース繊維（ミクロフィブリル化セルロース）の水系分散液（固形分濃度：1.5重量%）を得た。該水系分散液をイオン交換水で希釈し、固形分濃度を0.06重量%とした後に家庭用ミキサーで、4分間分散を行い、さらに攪拌機付モーターで300rpm程度の攪拌下で3分間、攪拌し、抄紙用分散液を調製した。該抄紙用分散液を用い、実施例1と同じ抄紙条件で、キュプラレーヨン不織布SE603上への積層化を行い、目付3g/m<sup>2</sup>の微細セルロース繊維不織層が積層された白色で均一な不織布構造体S07を得た。得られたS07の特性を表1に示した。微細セルロース繊維層を構成する微細セルロース繊維の繊維径はSEM解析により0.81μmであった。S07について、実施例1と同じ薬液を用い、同じ重量比で含浸させた薬液含浸シートS17を調製した。S17について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表2に示した結果を得た。S17は密着性や取扱い性や肌触り性能が良好なフェイスマスクであることが判明した。

#### 【0062】

##### （実施例8）

キュプラレーヨン不織布（旭化成せんい製、商品名：ベンリーゼ<sup>TM</sup> SE384、目付38g/m<sup>2</sup>、膜厚280μm、密度0.14g/cm<sup>3</sup>、平均単糸繊維度2d tex）を用いる以外は、実施例1と同様の条件にて微細セルロース繊維不織層（目付：3g/m<sup>2</sup>）が積層された不織布S08を得た。得られたS08の特性を表1に示した。S08について、実施例1と同じ薬液を用い、同じ重量部比で含浸させた薬液含浸シートS18を調整した。S18について上述したフェイスマスク着用評価方法にて性能評価を実施し、表2に示した結果を得た。S18は、密着性や肌触り性能に優れるとともに不織布構造体の総目付が41g/m<sup>2</sup>と低いにも関わらず取扱い性能に優れたフェイスマスクであることが判明した。尚、上記で使用したキュプラレーヨン不織布（SE384）の湿潤状態での緯伸びは30%であった。

#### 【0063】

##### （比較例1～5）

実施例1～実施例7の比較例として、R01：SE603そのもの、R02：SE804そのもの、R03：実施例4のспанレース、R04：NE11G、R05：SE384そのものを用いて、薬液含浸シートを作製し、性能評価を行った。尚、R01～R05の特性を表1に示した。R01～R05について、実施例1と同じ薬液を用い、それぞれ同じ重量比で含浸させた薬液含浸シートR11～R15を調製した。R11～R15につ

10

20

30

40

50

いて上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表2に示した結果を得た。R11～R15はそれぞれに該当する微細セルロース繊維層が積層されたシートに比べ明らかに密着性に劣るフェイスマスクであることが判明した。

【0064】

(比較例6)

木材パルプ(重量平均繊維径:12 $\mu$ m)と微細セルロース繊維を含む水分散体M1(含まれる繊維の重量平均繊維径:0.045 $\mu$ m)との混合により重量平均繊維径2 $\mu$ mになるように調製(繊維の混合比は、木材パルプ繊維が16重量%、微細セルロース繊維が84重量%とした)して抄紙用分散液を得た。得られた抄紙用分散液を用いて、混抄繊維層をSE603上へ積層させ、白色でやや均一性に欠けるR06を得た。得られたR06の特性を表1に示した。R06について、実施例1と同じ薬液を用い、それぞれ含浸飽和量まで含浸させた薬液含浸シートR16を調製した。R16の表面SEM解析によりほぼ設計通り繊維径2.0 $\mu$ mの微細セルロース繊維不織布層が表面に形成されていることが確認された。R16について上述したフェイスマスク着用感評価方法にて性能評価を実施し、表2に示した結果を得た。R16は顔面への貼布後に多数の脱落した繊維カスが顔面に残り、フェイスマスクとして機能するシートではなかった。

【0065】

【表 1】

表 1

サンプル	セルローズ系繊維 を含む不織布層	微細セルローズ繊維 不織布層繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	微細セルローズ繊維 不織布層目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	総目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	ゼータ電位 ( $\text{mV}$ )
S01	SE603	0.045	3	63	262	-32
S02	SE603	0.045	1	61	260	-32
S03	SE804	0.045	3	83	321	-32
S04	水流交絡不織布	0.045	3	43	162	-32
S05	NE11G	0.045	5	115	310	-32
S06	SE603	0.045	3	63	260	+50
S07	SE603	0.81	3	63	282	-28
S08	SE384	0.045	3	41	170	-32
R01	SE603	-	-	60	400	-30
R02	SE804	-	-	80	480	-30
R03	水流交絡不織布	-	-	40	270	-29
R04	NE11G	-	-	110	430	-30
R05	SE384	-	-	38	280	-30
R06	SE603	2.0	3	63	275	-31

【0066】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

サンプル	密着感	肌触り	包み込み感	装着時の取り扱い性	リフトアップ感
S11	4.5	4.3	4.4	4.8	3.8
S12	4.1	4.0	4.1	3.8	3.5
S13	4.1	4.2	4.3	5.0	4.5
S14	3.5	3.8	4.7	4.7	2.8
S15	3.9	4.1	4.6	5.0	4.8
S16	4.9	4.8	4.6	4.8	4.0
S17	3.3	3.6	4.1	4.5	3.8
S18	5.0	4.9	4.3	4.3	2.5
R11	3.2	2.8	2.2	2.5	2.1
R12	2.8	2.5	2.5	2.7	2.3
R13	2.1	2.2	2.8	3.3	1.9
R14	2.2	2.0	3.0	3.6	2.7
R15	4.5	4.1	2.0	1.5	1.8
R16	1.3	1.5	1.9	3.3	1.5

## 【産業上の利用可能性】

## 【0067】

本発明により、装着時の密着性が格別に高く、肌触り性能、包み込み感、取扱い性能、リフトアップ性能に優れ、且つ化粧料の保液性と皮膚への薬液浸透に優れた不織布構造体および該構造体を用いたフェイスマスクに代表される薬液含浸シートを提供することが可能となる。

10

20

30

40

## フロントページの続き

- (74)代理人 100135895  
弁理士 三間 俊介
- (72)発明者 小野 博文  
宮崎県延岡市中川原町5丁目4960番地 旭化成せんい株式会社内
- (72)発明者 吉田 暁  
宮崎県延岡市中川原町5丁目4960番地 旭化成せんい株式会社内
- (72)発明者 河原 洋一郎  
東京都千代田区神田神保町1丁目105番地 旭化成せんい株式会社内

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開2008-274525(JP,A)  
特開2012-223396(JP,A)  
特表2013-540460(JP,A)  
特開2012-153666(JP,A)  
国際公開第2005/080679(WO,A1)  
米国特許出願公開第2010/0228204(US,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D04H 1/00~18/04  
B32B 1/00~43/00  
A45D 8/00~ 8/40  
24/00~31/00  
42/00~97/00  
A61K 8/00~ 8/99