[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21H 11/20 (2006.01)
D21H 27/20 (2006.01)
D06N 7/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814903.3

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1287045C

[22] 申请日 2002.7.24 [21] 申请号 02814903.3

[30] 优先权

[32] 2001.7.24 [33] JP [31] 222534/2001

[32] 2001.10.18 [33] JP [31] 320160/2001

[32] 2002.3.19 [33] JP [31] 075841/2002

[32] 2002.3.19 [33] JP [31] 075842/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007512 2002.7.24

[87] 国际公布 WO2003/010384 日 2003.2.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.29

[71] 专利权人 日本制纸株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 山崎洋一 菊池彩 成岛伦史

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

膨松纸浆、其制造方法、使用该膨松纸浆的加工纸或多层纸

[57] 摘要

本发明是在用 9～50 重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用 pH 为 3～12 并且温度为 50～100℃的温水进行温水处理而制得的膨松纸浆及其制造方法。所述膨松纸浆通过与粘合剂及热熔接性纤维或合成纤维组合使用，可以构成适于用作纸制壁纸用上层纸等的加工纸，所得的纸制壁纸在图案设计性和环境适合性上优良。另外，使用了含有所述膨松纸浆的膨松纸浆层和天然纸浆层的多层纸在抄造时的操作性上特别优良。

1．一种膨松纸浆，其特征在于，在用9～50重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用pH为3～12并且温度为50～100℃的温水进行温水处理而制得。

2．根据权利要求1所述的膨松纸浆，其中，膨松纸浆中的纤维素II含量为50～100重量%。

3．根据权利要求1或2所述的膨松纸浆，其中，原料纸浆为化学纸浆/或对化学纸浆进一步精制了的溶解纸浆。

4．一种膨松纸浆的制造方法，其中，对原料纸浆用9～50重量%的碱性水溶液进行碱化处理，根据需要对碱性成分进行清洗后，使用pH为3～12并且温度为50～100℃的温水进行温水处理。

5．一种加工纸，其至少由膨松纸浆、以聚乙烯醇为主要成分的纤维状粘合剂及聚烯烃复合纤维或聚烯烃合成纸浆构成，其中，所述膨松纸浆是通过在用9～50重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用pH为3～12并且温度为50～100℃的温水进行温水处理而制成的纸浆。

6．根据权利要求5所述的加工纸，其中，所述粘合剂为热水溶性纤维。

7．一种加工纸，其是使所含有的膨松纸浆和合成纤维的重量百分比为（10：90）～（90：10）的混抄纸页，其中，在使之在210℃、辊筒压力5kg/cm^{2}下，从沟深400μm的金属压花辊和表面平滑的底衬橡胶辊之间通过而进行压花处理时，压花深度达到150μm以上，其中，所述膨松纸浆为权利要求1所述的膨松纸浆。

8．一种多层纸，包含由至少一层含有膨松纸浆的膨松纸浆层及至少一层以天然纸浆为主成分的支撑层构成的至少两层，其中，所述膨松

纸浆是通过在用 9～50 重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用 pH 为 3～12 并且温度为 50～100℃的温水进行温水处理而制成的纸浆。

9．根据权利要求 8 所述的多层纸，其中，在所述膨松纸浆层中，还含有合成纤维及/或化学纸浆。

10.将权利要求5所述的加工纸在衬里纸上层叠后制成的纸制壁纸。

膨松纸浆、其制造方法、使用该膨松纸浆的加工纸或多层纸

技术领域

本发明涉及使用膨松纸浆及使用它的加工纸、新闻用纸、印刷用纸、信息记录用纸或涂刷用原纸、不限于一般用纸的特殊纸，特别涉及用作在压花加工性等加工适合性方面优良的壁纸及其他的建筑材料、车辆、家具、装饰品类、过滤用材料、吸收材等使用的加工纸或多层纸、膨松性的纸板（纸页）、垫子、模制品（成型品）及作为它们的原料的膨松纸浆及其制造方法。

背景技术

近年来，随着在一般用纸领域中的轻量化和特殊纸领域的从无纺布到纸基材的更替的进行，膨松纸的使用逐渐增加。对于膨松化进行了各种各样的组合，例如可以举出，①使用交联纸浆（特开平 4－185792 号公报等）、②与合成纤维混抄（特开平 3－269199 号公报等）③在纸浆纤维间充填无机物（特开平 3－128895 号公报等）④添加造成空隙的发泡性粒子（特开平 5－230798 号公报等）⑤进行压光处理（特开平 4－370298 号公报等）⑥添加膨松药品（特开平 11－350380 号公报等）⑦对纸浆进行碱化处理（特开平 7－189168 号公报）等。

所述①中的交联纸浆是对纸浆自身进行膨松化的纸浆，是将纸浆浸渍在纤维素纤维用交联剂中，通过在干态下使之交联而将交联基导入纤维的方法。当采用此方法时，由于纸浆纤维的纤维素中的羟基与交联剂反应而形成交联结构，因而纤维在蜷缩、弯曲的状态下被牢固地固定，所以与通常的纸浆相比，形成膨松结构。

虽然有多种物质可以作为所述的纤维素纤维用交联剂，但是，作为它们当中最有效的而被使用的交联剂是在分子内具有环状部分的 N－

羟甲基化合物。具体来说，作为代表例可以举出在纤维处理剂中所广泛使用的二羟甲基二羟基乙烯脲。但是，由于在合成这些N－羟甲基化合物时使用甲醛，因此在交联剂水溶液中有一定量的甲醛残留。另外，由于在与纸浆的热交联反应中也会产生甲醛的脱除，因此在交联纸浆中含有微量的甲醛。所以，当使用交联纸浆制造纸板（纸页；sheet）、垫子或模制品等时，在这些产品中会含有可以说是微量的甲醛。

甲醛除了有刺激性气味外，还对人体有毒，因此在操作环境下产生甲醛或在产品中残留甲醛都是很不好的。所以，为了完全消除残留甲醛，有必要进行脱除甲醛工序，但是当设置此工序时，由于直到得到产品为止的全部工序会变得更加繁杂，因此不够理想，并且不能普遍采用。

作为与甲醛无关的交联纸浆的制造方法，已知有使用水溶性的低分子环氧化合物的方法。作为在此情况下使用的环氧化合物，虽然可以使用乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚等环氧当量大的化合物，但是，这些化合物除了通用性差，制造花费高外，还有具有特别的臭味的缺点。另外，使用这些化合物制造的交联纸浆的膨松性也略差，因此难以在实际中使用所述的方法。

但是，即使能找到膨松性优良的交联剂，为了制造膨松性的纸浆，在干态下使交联剂反应的方法，由于在原先通过氢键结合而被固定化的纸浆中，通过与交联剂的反应形成新的化学键，因此具有以下的缺点，即，在通常情况下可以进行的在水中的机械性的解纤变得困难，当强制性地进行纤维分离时，纸浆纤维被切断，从而引起短纤维化或粉末化。为此，作为预防短纤维化的手段，虽然也可以添加柔软剂等解纤助剂，但是还未能达到完全的解决。所以，即使在干态下使用交联化的纸浆制造膨松性的纸板（纸页）、垫子或模制品（成型品），它们的机械强度也很低，并且作为目的的膨松性也很低。

原有的纸浆纤维在干燥时，由于利用由含有的羟基引起的氢键而牢固地结合，因此正如从纸板或模制品的例子中所看到的那样，干燥时的制品虽然具有优良的机械强度，但是通过在水中搅拌可以比较容易地进

行解纤。所以，在水中解纤并在湿态下加工的抄纸法或纸浆铸塑法等是利用了此种性质的优良的加工方法。所以，本发明人等为了有效利用此种优良的方法进行了研究，结果发现，在使用一定浓度范围的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理（mercerization；丝光化处理）后，通过在一定范围的 pH 下，使用一定温度范围的温水进行处理，就可以得到环境适合性优良的同时适用于壁纸等的膨松纸浆。

但是，以往在大部分的壁纸中使用氯乙烯壁纸。这虽然是因为在成本、图案设计性、施工性等方面，与其他材料相比，氯乙烯更加优良，但是，这里作为树脂使用的氯乙烯在作为废弃物被烧除处理时，会有产生二噁英的问题，因此从环境方面考虑，正逐渐向「脱氯乙烯壁纸」转化。所以，取代氯乙烯壁纸，涂刷或粘贴了烯烃型树脂那样的合成树脂型树脂的壁纸或纸制壁纸正逐渐增加。

一般来说，纸制壁纸是由上层纸和衬里纸 2 层构成的。另外，在所述上层纸和衬里纸的粘接方面，是使用粘接剂或热熔接性（也称为热熔融粘合性）薄膜，在粘贴所述上层纸和衬里纸后，与树脂类的纸制壁纸的情况不同，在纸自身上进行印刷或压花加工，从而被进行加工成纸制壁纸。此时，虽然由于使用了纸作为上层纸的纸制壁纸的主要材料为纤维素，因而被认为在环境方面优良，但是，由于构造很容易变得致密，因此难以进行压花加工或加热加工，所以在材积感（volume）和图案设计性方面较差。与此相反，虽然也开发出了使用无纺布作为壁纸的上层纸并使之与衬里纸粘贴在一起的类型的具有良好材积感的壁纸，但是，在此情况下，由于不透明度低而遮蔽性差，因此有施工时底材的污垢或颜色会透出而显现、印刷适合性差等缺点。

另外，近年来，伴随着在一般用纸领域的轻量化和在多层纸领域的从无纺布等向纸基材的更替等的进行，膨松纸的使用逐渐增加。对于膨松化进行了各种各样的组合，例如公布有①使用交联纸浆（特开平 4－185792 号公报等）、②与合成纤维混抄（特开平 3－269199 号公报等）③在纸浆纤维间充填无机物（特开平 3－128895 号公报等）④添加造成

空隙的发泡性粒子（特开平 5－230798 号公报等）⑤添加膨松药品（特开平 11－350380 号公报等）⑥对纸浆进行碱化处理（特开平 7－189168 号公报）等发明。

但是，利用这些方法制得的低密度纸板由于纤维间的结合不牢固，因此纸板的强度弱，在实际用抄纸机抄造时，发生断纸等问题的可能性高。所以，在为了提高纸板的强度而混抄了化学纸浆的情况下，抄造时不会引起断纸，操作性得到提高，但是另一方面，会带来原有的高膨松性被损害的缺点。

发明内容

因此，本发明的第 1 目的在于，提供不仅由于不使用高价的试剂因而廉价，而且在操作性及环境适合性方面优良的膨松纸浆。

本发明的第 2 目的在于，提供在操作性及环境适合性方面优良的膨松纸浆的廉价的制造方法。

本发明的第 3 目的在于，提供在环境适合性方面优良的同时还具有良好手感的在压花加工适合性方面优良的加工纸。

本发明的第 4 目的在于，提供由于难以引起抄造时的断纸等因而实际生产性优良并且膨松性也优良的多层纸。

另外，本发明的第 5 目的在于，提供在压花加工适合性及图案设计性方面优良的同时在环境适合性方面也优良的具有良好材积感的纸制壁纸。

本申请的发明之一为膨松纸浆，其中，用 9～50 重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用 pH 为 3～12 并且温度为 50～100℃的温水进行温水处理而制得。此时，特别是，膨松纸浆中的纤维素 II 含量最好为 50～100 重量%。另外，原料纸浆最好为化学纸浆/或对化学纸浆进一步精制了的溶解纸浆。

本申请的发明之二为膨松纸浆的制造方法，其中，对原料纸浆用 9～50 重量%的碱性水溶液进行碱化处理，根据需要对碱性成分进行清洗

后，使用 pH 为 3～12 并且温度为 50～100℃的温水进行温水处理。

本申请的发明之三为加工纸，是至少由膨松纸、粘合剂及热熔接性纤维制成的加工纸，其中，所述膨松纸浆是通过在用 9～50 重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用 pH 为 3～12 并且温度为 50～100℃的温水进行温水处理而制成的。

本申请的发明之四为多层纸，是由至少一层含有膨松纸浆的膨松纸浆层及至少一层以天然纸浆为主成分的支撑层构成的至少由两层构成的多层纸，其中，所述膨松纸浆是通过在用 9～50 重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用 pH 为 3～12 并且温度为 50～100℃的温水进行温水处理而制成的。

本申请的发明之五为壁纸，是在衬里纸上，将至少由膨松纸、粘合剂及热熔接性纤维制成的加工纸层叠后制成的壁纸，其中，所述膨松纸浆是通过在用 9～50 重量%的碱性水溶液对原料纸浆进行碱化处理后，至少使用 pH 为 3～12 并且温度为 50～100℃的温水进行温水处理而制成的。

具体实施方式

本发明所使用的膨松纸浆的原料并没有特别的限制，可以采用针叶树、阔叶树、非木材纤维等。非木材纤维例如可以从红麻（洋麻）、黄麻、棉绒、马尼拉麻、竹、谷草杆、蔗渣、西班牙草纤维等中选择。化学纸浆是对这些种类的材料进行亚硫酸盐浆化（亚硫酸盐法，SP）或硫酸盐浆化（硫酸盐法，KP）而制得的。另外，对 SP 或 KP 进一步进行化学精制，从而提高了 α－纤维素含量的溶解纸浆（DP）作为膨松纸浆的原料尤为理想。

本发明的碱化处理除了可以通过在碱性水溶液中浸渍而进行外，还可以通过利用喷雾等，使碱性水溶液浸渍在原料纸浆中而进行。对于碱性水溶液，优选使用钠、钾、钙等苛性碱或碳酸盐等的碱性水溶液。当进行纤维素碱化时，纤维素纤维显著地膨润，纤维素的结晶结构也从纤

维素 I 变化为碱性纤维素 I，然后又变化为形成更稳定的晶形的碱性纤维素 II。此碱性纤维素 I 及 II 通过被清洗、干燥，变化为纤维素 II。另外，可以说纤维素 II 的吸附性增大，并且很容易与各种试剂发生反应。在本发明中，最好进行一连串的处理，使得膨松纸浆中的纤维素 II 的含量为 50～100 重量%，优选 80～100 重量%。

通过下式算出纤维素 II 的含量。

纤维素 II 的含量（%）＝（$I-I_I$）/（$I_{II}-I_I$）×100

这里，I_I、I_{II} 为原料纸浆（纤维素 I 含量 100 重量%）和所得的膨松纸浆（纤维素 II 含量 100 重量%）的各自的在 2θ＝19.8°下的扣除了背景强度的晶体衍射强度。I 为将要测定的试样在 2θ＝19.8°下的晶体衍射强度（北海道大学工学部研究报告 No.75，p125）。当以氢氧化钠为例时，为了使膨松纸浆中的纤维素 II 的含量为 50～100 重量%，所需的碱性水溶液的浓度为 9～50 重量%，优选 12～25 重量%。而且，在碱性水溶液的浓度为 9～25 重量%的情况下，碱化处理最好在 10～40℃下进行。

对纸浆进行处理后的碱性水溶液，根据需要可以经过过滤或离心分离，从纸浆中分离出来而再次使用。在本发明中，由于利用碱性水溶液进行碱化处理后，有大量的碱性成分残留，因此最好通过用水或酸性水溶液进行清洗以除去碱性成分。酸性水溶液是将硫酸、盐酸、磷酸、硝酸等无机酸或它们的酸性盐，例如，硫酸铵、氯化铵、硝酸铵等铵盐、氯化镁、硝酸镁等镁盐、氯化锌、硝酸锌等锌盐溶解在水中调制而成。

下面将对本发明的温水处理进行说明。温水处理有必要使用 50～100℃的温水，优选使用 70～100℃的温水。用低于 50℃的温水处理，不能得到充分膨松的纸浆。在经过除去碱性成分的工序后用温水处理的情况下，也可以通过用 50～100℃的温水连续地清洗，实质上合并为一个工序进行。另外，温水处理的 pH 值为 3～12，优选 5～10。当 pH 值在 3～12 的范围之外时，纤维素的水解变得显著，不仅对膨松化产生不良影响，而且收率也会降低。

温水处理优选进行 30 分钟以上，更优选进行 2 个小时以上，但是当超过 5 个小时后，膨松化的效果达到顶点。另外，在温水处理时可以利用搅拌等手段使纤维在一定程度上弯曲化，由于可以获得进一步膨松化的纸浆，因此是理想的。虽然仅进行碱化处理也可以将纸浆膨松化，但是如果不在碱化处理后用 50～100℃的温水进一步处理，则难以在纸板形成时的压榨或压光等的外力作用下维持膨松性。虽然还不清楚其原因，但是可以认为是由于经过温水处理后，纸浆中的反应活性高的羟基量减少（可及性降低），纤维间粘接成分减少，从而造成纤维间的结合力降低，其结果是可以维持膨松性。

采用本发明的方法制得的膨松纸浆不仅由于不使用高价的试剂而十分价廉，而且由于不会释放或含有有害物质，因此在操作性及环境适合性上也很优良。另外，由于在过滤分离后，可以极为容易地使之在水中作为浆液分散，因此不仅可以直接送入抄纸工序或纸浆塑模工序等后续工序中，在纸浆类的膨松制品的制造中使用，而且由于可以在干燥后作为膨松纸浆纸板送至各种领域，离解后可以容易地使用，因此生产性优良。

如所述方法制得的膨松纸浆由于可以获得充分的膨松性，因此可以用于加工纸、新闻用纸、印刷用纸、信息记录用纸或涂刷用原纸、不限于一般用纸的特殊纸，特别是用于在压花加工性等的加工适合性方面优良的壁纸及其他的建筑材料、车辆、家具、装饰品类、过滤用材料、吸收材等使用的加工纸。但是，由于使纤维表面疏水化而难以形成纤维间的结合，因此不能得到足够的纸板强度。所以，在要获得加工性优良的加工纸的情况下，有必要混抄另一种粘合剂。该粘合剂优选纤维状粘合剂，为了获得本发明的加工纸，将所述粘合剂与膨松纸浆和后述的热熔接性纤维一起混抄。通过在湿润状态下并在一定压力下对其进行加热，纤维状粘合剂作为粘接剂发挥作用，从而可以得到强度极高的纸板。

本发明中使用的粘合剂虽然可以在焚烧时不会排出有害物质等并且环境适合性优良的公知产品中适当地选择，但是作为特别优选的一个

例子，可以举出热水溶性纤维。所谓热水溶性纤维是指，虽然在常温的水中基本不溶解并保持纤维形态，但是在抄纸后的干燥机面上被加热后就很容易地开始溶解，通过其后的脱水干燥再次凝固，形成牢固的纸层构成纤维的纤维。本发明中使用的热水溶性纤维优选聚乙烯醇类的纤维状粘合剂。其通常是将聚乙烯醇纤维切短后的物质，虽然在常温的水中只膨润而不溶解，但是溶解在60～90℃的温水中后，就可以作为粘合剂发挥作用。

另外，在本发明中，由于以对纸板赋予压花加工适合性为目的，因此有必要混抄热熔接性纤维。这些热熔接性纤维是在所谓的热塑性纤维中，软化点也在200℃以下的聚合物纤维，并且是经加热熔融而使粘接强度提高而且利用热压接可以容易地进行热封或压花加工的纤维。作为热熔接性纤维的代表例，可以举出聚烯烃复合纤维或具有亲水性的浆状多分支纤维。

作为聚烯烃复合纤维，可以举出由鞘部（低熔点成分）为聚乙烯而芯部（高熔点成分）为聚丙烯构成的复合纤维。另外，所谓具有亲水性的浆状多分支纤维，也被称为聚烯烃合成浆，例如可以举出三井化学株式会社生产的商品名为SWP的市售的商品的例子。

膨松纸浆、纤维状粘合剂及热熔接性纤维的配比虽然根据所需的加工纸而不同，但是膨松纸浆的配比优选为全部纤维量中的50～95重量%，特别优选70～90重量%。当小于50重量%时，不能获得足够的膨松性，另外当超过95重量%时，由于纸板强度过低，因此在加工为壁纸时有时会出现问题。

另外，虽然粘合剂的配比越大强度越高，但是，所得的纸板有变硬而且手感也变差的倾向，在粘合剂的配比较低的情况下，则不能获得必需的强度。所以，粘合剂在纸板中的配比优选3～25重量%的范围。另一方面，对于热熔接性纤维，配比越低，则压花加工性就越低，也很难维持压花加工后的形状。但是，当配比变高时，不仅抄纸性变差，而且由于成本上升，因而在经济性上也不够理想。所以，热熔接性纤维的配

比优选 5～30 重量%的范围。

为了对本发明的膨松纸浆赋予足够的压花深度和压花形状保持性，特别优选混抄合成纤维。作为与所述膨松纸浆混抄的合成纤维，虽然可以选择任意的合成纤维，但是优选熔点为 100～180℃的纤维，特别是，通过使用熔点为 100～150℃的热熔接性纤维，就可以在压花加工时，通过熔融提高纤维间的结合力，并且可以使凹凸花纹难以发生走样。当熔点小于 100℃时，由于在抄纸时很容易被弄干，因此抄纸时的操作性变差，当超过 180℃时，压花加工时的凹凸花纹的固定化就会变得困难。作为热熔接性纤维的代表例，可以举出聚烯烃复合纤维或具有亲水性的浆状多分支纤维。

膨松纸浆和合成纤维的混抄纸板中的混合比例优选重量比为（10：90）～（90：10），特别优选（50：50）～（80：20）。当合成纤维超过 90 重量%时，则会发生向热压花辊的附着，不仅使压花加工变得困难，而且由于价格较高，因而没有成本优势。另外，当小于 10 重量%时，就不能获得足够的压花性。

如此制得的本发明的加工纸具有以下特征，在使之在 210℃、辊筒压力 5kg/cm^2 下，从沟深 400μm 的金属压花辊和表面平滑的底衬橡胶辊（back gum roll）之间通过而进行的压花处理时，压花深度达到 150μm 以上，并且在压花加工后也不会发生走样。

本发明的加工纸为了使纸板强度提高，也可以在不损害膨松性的范围内添加木浆。作为木浆可以将通常用于制纸用途的以下材料，即，化学纸浆（针叶树的漂白硫酸盐浆（NBKP）或未漂白硫酸盐浆（NUKP）、阔叶树的漂白硫酸盐浆（LBKP）或未漂白硫酸盐浆（LUKP）、针叶树的漂白亚硫酸盐浆（NBSP）或未漂白亚硫酸盐浆（NUSP）、阔叶树的漂白亚硫酸盐浆（LBSP）或未漂白亚硫酸盐浆（LUSP）等）、机械浆（细磨浆（GP）、预热磨机械浆（TMP）、化学预热磨机械浆（CTMP）等）、脱墨浆（DIP）或人造丝单独地或以任意的比例混合后使用。抄纸时的 pH 值可以是酸性、中性、碱性中的任一种。

本发明的加工纸不仅膨松，而且由于具有足够的强度和不透明性，因此作为纸制壁纸的上层纸尤为适用。本发明的纸制壁纸是使作为上层纸支撑层的衬里纸粘接在本发明的加工纸的里侧，并根据需要还在该衬里纸的表面设置与壁面的粘接层而构成的，是通过在成为表面侧的上层纸（本发明的加工纸）上进行利用照相凹版（gravure）印刷辊筒等的印刷加工或利用压花辊的压花加工而制成的。另外，壁纸由于在使用中表面很容易弄脏，也容易受到磨损，因此，为了使表面侧具有防污性和耐磨性，可以涂布合成树脂乳剂或粘贴 EVOH 薄膜。

另外，本发明的纸制壁纸不仅由于在利用照相凹版印刷辊筒等的印刷加工和利用压花辊的压花加工的适合性方面优良，因此可以作为图案设计性优良的壁纸，而且由于主要材料为纤维素纤维，因此具有优良的环境适合性，所以在实用上极为有用。

下面将对本发明的多层纸进行说明。

如前所述制得的本发明的膨松纸浆具有充分的膨松性，另外，混合了此纸浆的纸板由于不会因其纸浆特性而形成致密的构造，因此可以通过调整配比控制纸板的体积。但是，由于纤维素的羟基难以通过膨松化处理而形成氢键，进而难以形成纤维间的结合，所以仅靠膨松纸浆不能获得足够的纸板强度。

一般来说，为了使纸板强度提高，虽然可以采用通过打浆使纸浆纤维原纤化，从而使纤维间结合面积增大的方法，但是这样就会降低膨松性。另一方面，在本发明的膨松纸浆的情况下，即使进行打浆，只会使膨松性受损，而强度不会大幅度提高。另外，虽然也可以向膨松纸浆层中混合天然纸浆而使纸板强度提高，但是在此情况下，难以维持高膨松性。

所以，本发明通过采用由至少一层为由膨松纸浆构成的第 1 层和至少一层为以天然纸浆作主要成分的纸层的第 2 层构成的两层以上的多层纸，就不会产生抄造时操作性的恶化，从而可以实现稳定化的生产。即，本发明的多层纸形成一层以上的以天然纸浆为主要成分的支撑层，所形

成的此支撑层最好为 10g/m^2 以上，更优选 15g/m^2 以上。顺便说明，支撑层小于 10g/m^2 则难以形成纸板，而且不能得到足够的纸板强度。

本发明所使用的天然纸浆并没有特别的限定，如前所述，可以使用通常所用的以针叶树或阔叶树为原料的硫酸盐浆、亚硫酸盐浆、烧碱法纸浆等化学纸浆、GP、BCTMP 等机械浆、由洋麻、黄麻、马尼拉麻等非木材纤维制得的纸浆、DIP 等纸浆。通常，虽然可以用一种纸浆打浆至特定的滤水度后使用，但是也可以将多种纸浆混合后调制至特定的滤水度。对于打浆机也没有特别的限定，可以使用单动盘磨浆机、双盘磨浆机、锥形磨浆机、打制机等公知的打浆机。

膨松纸浆的含有率优选相对于构成膨松纸浆层的全部纸浆的 20 重量%以上，85 重量%以下。当含有率小于 20 重量%时，则无法期待多层纸的膨松性的提高，另外当超过 85 重量%时，则不能获得足够的层间强度。

也可以在不损害膨松性的范围内，向本发明的膨松层中混合合成纤维及/或天然纸浆。作为合成纤维，可以举出聚乙烯、聚丙烯、聚酯等聚烯烃类纤维、丙烯腈纤维、维尼纶纤维、聚酰胺纤维、将纤维素再生的人造丝纤维等。另外，还可以举出由将聚乙烯或聚丙烯之类的聚烯烃树脂加工成多分支状的纤维的合成纸浆或由熔点不同的两个成分的组合构成的以芯鞘型为代表的聚烯烃的复合纤维等。

作为天然纸浆，可以例举出化学浆（针叶树的漂白硫酸盐浆（NBKP）或未漂白硫酸盐浆（NUKP）、阔叶树的漂白硫酸盐浆（LBKP）或未漂白硫酸盐浆（LUKP）、针叶树的漂白亚硫酸盐浆（NBSP）或未漂白亚硫酸盐浆（NUSP）、阔叶树的漂白亚硫酸盐浆（LBSP）或未漂白亚硫酸盐浆（LUSP）等）、机械纸浆（细磨浆 (GP)、预热磨机械浆 (TMP)、化学预热磨机械浆 (CTMP) 等）、脱墨浆（DIP）、棉或洋麻等非木材纤维纸浆的未经过打浆或经过打浆的浆。

可以将这些合成纤维或天然纸浆单独或以任意的比例混合后使用。

制造本发明的多层纸的抄纸机并不特别限定，只要是具有可以进行

多层抄纸的构造的抄纸机就行，可以适当地应用例如长网合抄抄纸机、长网圆网合抄抄纸机、圆网短网合抄抄纸机、圆网合抄抄纸机等以往的合抄技术，此外还可以使用具有多层纸抄纸用的网前箱的抄纸机进行抄纸。

本发明的多层纸只要是由膨松纸浆层和支撑层的至少各一层构成即可，对于膨松纸浆层/支撑层的二层构造、支撑层/膨松纸浆层/支撑层、支撑层/膨松纸浆层/膨松纸浆层、膨松纸浆层/支撑层/膨松纸浆层等的三层构造、以及四层以上的多层之类的情况，则可以根据其目的进行适当的选择。

另外，只要不妨碍本发明的效果，可以根据需要，在纸中将有机及/或无机的填料和施胶剂、助留剂、纸力增强剂等化学药品（助剂）等作为内添加剂使用。抄纸时的 pH 值只要是在从酸性抄纸的 4.5 附近到中性抄纸的 6～8 左右的范围内即可。另外，还可以对所得的多层纸利用双辊或门辊等施胶压榨装置、喷雾装置或涂布机等，在纸的表面涂布淀粉、胶乳、PVA、苯乙烯－丙稀酸酯类等各种表面施胶剂、表面增强剂、颜料、染料等。

对于本发明的多层纸的层构成、各层的定量或混合药品等，可根据目的、用途进行适宜的决定。

如以上详述所示，本发明的多层纸不仅具有高膨松性，而且由于抄造时操作性良好，因此在实际应用上极为有用。

实施例

以下将通过实施例及比较例对本发明进行更加具体的说明，但是本发明并不限定于这些例子。

实施例 1

在针叶树漂白溶解纸浆（NBDP）的未打浆制品中，添加浓度 15 重量%的氢氧化钠水溶液，使得纸浆的浓度达到 5 重量%，在 20℃下浸

渍 30 分钟后进行碱化处理。然后，在通过充分水洗调整至 pH 值为 7 后，添加温水，使得纸浆的浓度达到 2.5 重量%，在 70℃下处理 2 小时，然后使用离心脱水机将纸浆和温水分开。将所得的纸浆在纸浆浓度为 2.5 重量%、3000rpm、10 分钟的条件下，用 Tappi 离解机离解后，使用圆形手工抄纸机进行抄纸，以达到定量为 80g/m^2，对所得的湿纸在 3.5kgf/cm^2 的压力下，压榨 5 分钟，然后在 105℃、90 秒的条件下用转筒干燥器进行干燥。干燥后，对纸板在恒湿恒温下（23℃、50%RH）进行调湿。调湿后，以 JIS P8118 为基准对纸板的密度进行测定，作为膨松性的指标。所得到的纸板的密度为 0.225g/cm^3。而且，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

实施例 2

除了在 50℃下进行碱化处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.254g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

实施例 3

除了在碱化处理中使用了浓度为 10 重量%的氢氧化钠水溶液以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.271g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 50 重量%。

实施例 4

除了在 50℃的温度下进行了温水处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.252g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

实施例 5

除了在 90℃的温度下进行了温水处理以外，其余与实施例 1 相同，

得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.223g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

实施例 6

除了在水洗后将 pH 值调整至 3 而进行了温水处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.236g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

实施例 7

除了在水洗后将 pH 值调整至 11 进行了温水处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.241g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

实施例 8

除了用 70℃的温水进行充分的清洗，其后未进行温水处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.249g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

比较例 1

在对 NBDP 未打浆制品与实施例 1 的情况相同地用 Tappi 离解机离解后，与实施例 1 相同地使用圆形手工抄纸机，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.402g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 0 重量%。

比较例 2

除了没有进行氢氧化钠水溶液处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.382g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 0 重量%。

比较例 3

除了没有进行温水处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.299g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

比较例 4

除了没有进行碱化处理后的水洗，直接添加温水，使纸浆浓度达到 2.5 重量%，并加温至 70℃并处理 2 小时以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.276g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

比较例 5

除了没有进行碱化处理后的水洗及温水处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.316g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

比较例 6

除了使用了浓度为 5 重量%的氢氧化钠水溶液进行碱化处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.367g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 0 重量%。

比较例 7

除了以 20℃的冷水处理代替温水处理以外，其余与实施例 1 相同，得到定量为 80g/m^2 的纸板。所得到的纸板的密度为 0.290g/cm^3，所得到的纸浆中纤维素 II 的含有率为 100 重量%。

已经被证实，如实施例 1～8 所示，使用浓度在 9 重量%以上的碱性水溶液对纸浆进行碱化处理后，通过用 50℃以上的温水处理，可以制

造出膨松性优良的纸浆。另一方面，对于如比较例 3、比较例 7 那样的未进行温水处理的纸浆或如比较例 5 那样的只进行碱化处理的纸浆，则无法得到实施例那样的膨松的纸浆。另外，还确认了在水洗不充分的比较例 4 中，无法像实施例那样得到膨松的纸浆，以及在纤维素 II 的含有率为 0 重量%的比较例 6 中，使纸浆膨松化的效果降低。

实施例 9

<膨松纸浆（A）的制造>

向针叶树漂白硫酸盐浆（NBKP）的未打浆制品中添加浓度 15%的氢氧化钠水溶液，使纸浆浓度达到 5%，在 20℃下浸渍 30 分钟而纤维素碱化。然后，通过充分水洗调整至 pH 值为 7 后，添加温水，使得纸浆浓度达到 5%，在 70℃下处理 2 小时，然后使用离心脱水机将纸浆和温水分开。而且，所得的纸浆中的纤维素 II 的含有率为 100%。

<纤维状粘合剂（B）>

使用了以聚乙烯醇为主要成分的纤维状粘合剂（商品名：ユニチカビニロン SML，平均纤维长度 3mm，纤度 1.1dtex，水中溶解温度 70℃，ユニチカ株式会社制）。

<热熔接性纤维（C）>

使用了聚烯烃合成纸浆（商品名：SWP E790，平均纤维长度 1.6mm，密度 0.96g/cm^3，熔点 135℃，三井化学株式会社制）作为热熔接性纤维。

<加工纸的制造>

用 Tappi 离解机将所述 3 种原料纤维 A、B、C 分别充分离解解纤后，进行调整，使得混合重量比 A/B/C＝85/5/10，使用 Tappi 标准方形手工抄纸机，按照使定量达到 80g/m^2 的方式量取后进行抄纸。对所得的湿纸在 3.5kg/cm^2 的压力下压榨 5 分钟后，利用表面温度为 100℃的转筒干燥器进行干燥。干燥后，在恒温恒压下（23℃，50%RH）对纸板进行调湿。调湿后，以 JIS P8118 为基准测定纸板密度，作为膨松性的指标。另外，以 JIS P8113 为基准测定纸板强度，以断裂长度表示。以

JIS P8138 为基准测定纸板的不透明度，作为遮盖性的指标。

<壁纸的制造>

在所得的加工纸的一面上，借助乙烯一醋酸乙烯酯共聚树脂粘接剂，粘贴定量为 65g/m^2 的衬里纸，通过穿过橡胶辊和加热压花辊之间，实施压花加工，得到壁纸。通过目视对所得的壁纸的图案设计性及将壁纸浸渍在水中继而又风干后的压花形状的维持性进行了评价。将结果与加工纸的纸板物性评价合并后表示在表 1 中。

实施例 10

除了将 3 种原料纤维的比例设为 75/10/15 以外，其余与实施例 9 相同，使用方形手工抄纸机制作出定量为 80g/m^2 的加工纸，进而与实施例 9 相同地制作出壁纸并对其进行了评价。将结果与加工纸的纸板物性评价合并后表示在表 1 中。

比较例 8

除了仅使用 A 作为原料纤维以外，其余与实施例 9 相同，使用方形手工抄纸机制作出定量为 80g/m^2 的加工纸，进而与实施例 9 相同地制作出壁纸并对其进行了评价。将结果与加工纸的纸板物性评价合并后表示在表 1 中。

比较例 9

除了将原料纤维 A、B、C 的混合比例设为 45/25/30 以外，其余与实施例 9 相同，使用方形手工抄纸机制作出定量为 80g/m^2 的加工纸，进而与实施例 9 相同地制作出壁纸并对其进行了评价。将结果与加工纸的纸板物性评价合并后表示在表 1 中。

比较例 10

除了使用 NBKP 未打浆制品取代了原料纤维的 A 以外，其余与实

施例 9 相同，使用方形手工抄纸机制作出定量为 80g/m^2 的加工纸，进而与实施例 9 相同地制作出壁纸并对其进行了评价。将结果与加工纸的纸板物性评价合并后表示在表 1 中。

（表 1）

	密度 (g/cm^3)	断裂长度 (km)	不透明度 (%)	压花适合性	
				图案设计性	形状维持
实施例 9	0.28	1.20	81.5	好	好
实施例 10	0.30	1.60	82.1	好	好
比较例 8	0.26	0.18	73.4	好	不好
比较例 9	0.45	2.35	82.6	不好	好
比较例 10	0.48	3.57	85.9	不好	好

从表 1 可以清楚地看到，本发明的实施例 9 及实施例 10 的加工纸，与比较例 8～10 的加工纸相比，不仅能维持膨松性，而且具有足够的强度。另外，不透明度也与通常的纸浆（比较例 10）处于同等水平，从而也具有足够的遮盖性。另外还证实，对于压花适合性，由于在压花后的纸板上具有足够的材积感（丰满感），因此图案设计性优良，压花形状也不发生变形。

实施例 11

－纸浆原料的调制－

<膨松纸浆（原料 A）的制造和调制>

在市售的针叶树漂白硫酸盐浆（NBKP）的未打浆制品中，添加浓度 15%的氢氧化钠水溶液，使纸浆浓度达到 5%，通过在 20℃下浸渍 30 分钟而纤维素碱化。然后，在充分水洗使 pH 值调整至 7 后，添加温水，使得纸浆浓度达到 5%，在 70℃下处理 2 小时，然后使用离心脱水机将纸浆和温水分开。而且，所得的纸浆中的纤维素 II 的含有率为 100

%。此原料 A 的加拿大标准排水度（以下记作 CSF）为 750ml。

<NBKP（原料 B）的调制>

使用双盘磨浆机对市售的 NBKP 进行打浆，得到 CSF 为 650ml 的原料 B。

<LBKP（原料 C）的调制>

使用双盘磨浆机对市售的阔叶树牛皮纸浆（LBKP）进行打浆，得到 CSF 为 500ml 的原料 B。

－纸料的调制－

在原料 C 中，添加相当于纸浆 1.0％的硫酸铝，相当于纸浆 0.5％的造纸用松香施胶剂（商品名：サイズポイン E，荒川化学工业株式会社制），作为构成支撑层的纸料。另外，将原料 A80％和原料 B20％混合，添加相当于纸浆 1.0％的硫酸铝，相当于纸浆 0.5％的造纸用松香施胶剂，作为构成膨松纸浆层的纸料。

－多层纸的制造－

将按所述方法调制的纸料用圆网/短网合抄抄纸机进行二层抄纸，使得膨松纸浆层的定量达到 80g/m^2，支撑层的定量达到 20g/m^2，得到定量为 100 g/m^2 的二层的多层纸。

实施例 12

除了使用芯鞘型聚烯烃纤维（商品名：N710，クラレ株式会社，原料 D）作为构成膨松纸浆层的纸浆，并将配比设为原料 A60％、原料 D40％以外，其余与实施例 11 相同，得到定量为 100 g/m^2 的多层纸。

实施例 13

除了使用浆状多分支纤维（商品名：E790，三井化学株式会社，原料 E）作为构成膨松纸浆层的纸浆，并将配比设为原料 A70％、原料 D30％以外，其余与实施例 11 相同，得到定量为 100 g/m^2 的多层纸。

比较例 11

将原料 A80%和原料 B20%混合，对添加了相当于纸浆 1.0%的硫酸铝、相当于纸浆 0.5%的造纸用松香施胶剂的纸料以一层进行抄纸，使得定量达到 100 g/m^2。

比较例 12

除了将膨松纸浆层的构成设为原料 A10%、原料 B90%以外，其余与实施例 11 相同地得到定量为 100 g/m^2 的多层纸。

将对所得的5种实施例及比较例的纸板进行了以下的评价的结果表示在表 2 中。

－评价方法及判定－

（1）密度：以 JIS P8118 为基准测定。

（2）拉伸强度：以 JIS P8113 为基准测定。

（3）操作性评价：利用实机抄造时断纸的频度测定。判定基准设为：基本不发生断纸（O），频繁发生断纸（×）。

（表 2）

	密度 g/cm^3	拉伸强度 kN/m		操作性评价
		MD	CD	
实施例 11	0.33	1.4	0.9	O
实施例 12	0.29	1.1	0.65	O
实施例 13	0.35	1.0	0.5	O
比较例 11	0.31	0.5	0.35	×
比较例 12	0.51	3.2	1.4	O

从表 2 的结果可以清楚地看到，将含有膨松纸浆的膨松纸浆层和天然纸浆的支撑层合抄制成的本发明的多层纸被证实在保持高膨松性的同时，在实机抄造时不会发生断纸，是实用性优良的产品。

实施例 14

<膨松纸浆（A）的制造>

在市售的针叶树漂白硫酸盐浆（NBKP）的未打浆制品中，添加浓度 15%的氢氧化钠水溶液，使纸浆浓度达到 5%，通过在 20℃下浸渍 30 分钟而纤维素碱化。然后，在充分水洗使 pH 值调整至 7 后，添加温水，使得纸浆浓度达到 5%，在 70℃下处理 2 小时，然后使用离心脱水机将纸浆和温水分开。而且，所得的纸浆中的纤维素 II 的含有率为 100%。此原料 A 的加拿大标准排水度（以下记作 CSF）为 750ml。

<合成纤维（B）>

使用了聚烯烃合成纸浆（商品名：SWP E790，平均纤维长度 1.6mm，密度 0.96g/cm^3，熔点 135℃，三井化学株式会社制）作为热熔接性纤维。

<合成纤维（C）>

使用了芯部为聚酯纤维、鞘部为聚乙烯纤维的聚烯烃复合纤维（商品名：N710S（平均纤维长度 5mm，，密度 1.37g/cm^3，鞘部熔点 130℃，クラレ株式会社制）。

<加工纸的制造>

用 Tappi 离解机将所述 3 种原料纤维 A、B、C 分别充分离解解纤后，进行调整，使得混合重量比 A/B＝90/10，使用 Tappi 标准方形手工抄纸机，按照使定量达到 100g/m^2 的方式量取后进行抄纸。对所得的湿纸在 3.5kg/cm^2 的压力下压榨 5 分钟后，利用表面温度为 100℃的转筒干燥器进行干燥。干燥后，在恒温恒压下（23℃，50%RH）对纸板进行调湿。调湿后，以 JIS P8118 为基准测定纸板密度，作为膨松性的指标。

<压花性的评价>

借助乙烯－醋酸乙烯酯共聚树脂粘接剂，使定量为 65g/m^2 的衬里纸粘贴在所得的加工纸的单面上，穿过沟深为 400μm 的金属压花辊和表面平坦的底衬橡胶辊之间，在使压花辊的表面温度为 210℃、辊筒压力 5kg/cm^2、加工速度 7.2m/分的条件下，在纸板的表面侧进行压花加工，

用激光位移计测定所得的加工纸的压花沟部的深度。利用目视对将此加工纸浸渍在水中继而又风干后的压花形状保持性进行了评价。如果压花的凹凸明显则为○，不明显则为×。将结果集中表示在表 3 中。

实施例 15

除了将原料纤维的比例设为 A/B=70/30 以外，其余与实施例 14 相同地制作了加工纸，并进行了压花性的评价。将结果表示在表 3 中。

实施例 16

除了将原料纤维的比例设为 A/B=50/50 以外，其余与实施例 14 相同地制作了加工纸，并进行了压花性的评价。将结果表示在表 3 中。

实施例 17

除了将原料纤维的比例设为 A/B=30/70 以外，其余与实施例 14 相同地制作了加工纸，并进行了压花性的评价。将结果表示在表 3 中。

实施例 18

除了将原料纤维的比例设为 A/B=50/50，将定量为 80g/m^2 的纸板和 A/（打浆至滤水度为 650ml 的 NBKP）＝50/50 并且定量为 20g/m^2 的纸板合抄以外，其余与实施例 14 相同地制作了加工纸，并进行了压花性的评价。将结果表示在表 3 中。

比较例 13

除了仅使用 A 纤维作为原料纤维以外，其余与实施例 14 相同地制作了加工纸，并进行了压花性的评价。将结果表示在表 3 中。

比较例 14

除了将原料纤维的比例设为 A/C=95/5 以外，其余与实施例 14 相同

地制作了加工纸，并进行了压花性的评价。将结果表示在表 3 中。

比较例 15

除了将原料纤维的比例设为 A/B=5/95 以外，其余与实施例 14 相同地制作了加工纸，并进行了压花性的评价。将结果表示在表 3 中。

(表 3)

	密度 g/cm^3	压花深度 μm	压花保持性
实施例 14	0.244	241	O
实施例 15	0.277	300	O
实施例 16	0.290	342	O
实施例 17	0.188	294	O
实施例 18	0.312	327	O
比较例 13	0.243	126	×
比较例 14	0.236	130	O
比较例 15	0.297	—*	—*

※）比较例 15 由于纸板被粘附在热压花辊上，因此不可能进行压花加工。

从表 3 可以清楚地看到，在膨松纸浆中混合了具有亲水性的浆状多分支纤维和聚烯烃复合纤维等合成纤维的本发明的加工纸，被证实不仅可以加热成型，而且可以使压花深度在 150μm 以上。但是，当合成纤维的配比小于 10%时，就不可能得到期望的压花深度。另外，当合成纤维超过 90%时，由于纸板被粘附在热压花辊上，因此难以进行压花加工。

本发明的膨松纸浆不仅由于不使用高价的药剂而十分廉价，而且由于不释放或含有有害物质，因此在操作性和环境适合性上也是优良的。另外，使用了所述膨松纸浆的本发明的加工纸很膨松，不仅在利用照相

凹版印刷辊筒的印刷加工或利用压花辊的压花加工性上优良，而且具有足够的强度及不透明性，因此适于用作纸制壁纸的上层纸。所以，本发明的纸制壁纸不仅在图案设计性上优良，而且由于以纤维素纤维为主要材料，因此在环境适合性上也十分优良。而且，本发明的多层纸不仅具有高膨松性，而且抄造时的操作性十分良好，因此本申请发明在产业上极为有用。