(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
2023年3月23日(23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/042758 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01)　*D04H 1/425* (2012.01)
C08L 1/00 (2006.01)　*D21H 13/24* (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)　*D21H 15/12* (2006.01)
D04H 1/413 (2012.01)　*D21H 17/67* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/033821

(22) 国際出願日：　2022年9月9日(09.09.2022)

(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 2021-151128　2021年9月16日(16.09.2021)　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: 松本　寛人 (**MATSUMOTO, Hiroto**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 松永　夏奈 (**MATSUNAGA, Kana**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 大川　拓哉 (**OKAWA, Takuya**); 〒1140002 東京都北区王子５丁目２１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２１番１号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山本　修，外 (**YAMAMOTO, Osamu** et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目２番１号 新大手町ビル２０６区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

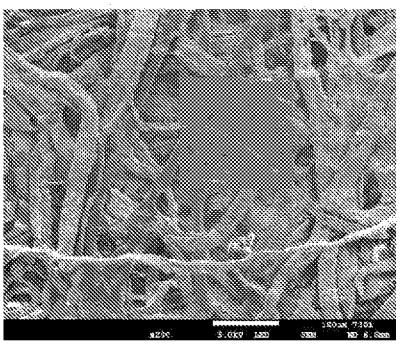
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** COMPOSITION CONTAINING COMPOSITE FIBERS AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 複合繊維を含有する組成物およびその製造方法

[図6]



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a composition which contains composite fibers, has excellent dimensional stability, and is less apt to suffer powder falling. This composition comprises: composite fibers comprising cellulose fibers and inorganic particles fixed thereto; and a thermoplastic resin.

(57) 要約：本発明の課題は、複合繊維を含有し、寸法安定性に優れ、粉おちがしにくい組成物を提供することである。本発明によって、無機粒子がセルロース繊維に定着している複合繊維と、熱可塑性樹脂と、を含有する組成物が提供される。

WO 2023/042758 A1

[続葉有]

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)）

明　細　書

発明の名称 ： 複合繊維を含有する組成物およびその製造方法

背景技術

[0001]　特許文献１には、繊維を表面改質する技術として、セルロース繊維と無機粒子との複合繊維が記載されている。また、特許文献２には、複合繊維を加工紙に用いることによって寸法安定性を改善することが提案されている。さらに、特許文献３には、複合繊維と熱可塑性樹脂から湿式不織布を製造することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0002] 特許文献1：特開２０１８－０９０６７８号公報

特許文献2：特開２０１８－１１９２２０号公報

特許文献3：特開２０１９－１３７９３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003]　従来の技術には、配合した複合繊維から無機粒子が脱落する粉おちの問題があった。また、複合繊維を配合することによって、さらに寸法安定性を改善することが求められていた。

課題を解決するための手段

[0004]　上記課題について鋭意検討したところ、複合繊維に熱可塑性樹脂を配合することによって、その課題を解決することができた。

[0005]　これに限定されるものではないが、本発明は、下記の態様を包含するものである。

［１］　無機粒子がセルロース繊維に定着している複合繊維と、熱可塑性樹脂と、を含有する組成物であって、複合繊維の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おり、複合繊維と熱可塑性樹脂を９７：３～５０：５０の重量比で含有する、上記組成物。

［２］　前記セルロース繊維が広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）と針葉樹晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）を含み、ＬＢＫＰ／ＮＢＫＰとの重量比が５０／５０～５／９５である、［１］に記載の組成物。

［３］　前記熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂および／またはポリ乳酸樹脂を含む、［１］または［２］に記載の組成物。

［４］　前記無機粒子が、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウムおよびハイドロタルサイトからなる群より選択される、［１］～［３］のいずれかに記載の組成物。

［５］　前記複合繊維の固形分濃度０．１％の水性懸濁液を６０メッシュ（目開き２５０μｍ）の篩で濾過処理したとき、処理前の複合繊維の無機物量（Ａ）に対する濾過後に篩上に残る残渣の無機物量（Ｂ）の重量割合であるＢ／Ａが５０％以上である、［１］～［４］のいずれかに記載の組成物。

［６］　［１］～［５］のいずれかに記載の組成物を含む製品。

［７］　［１］～［５］のいずれかに記載の組成物を含むシート。

［８］　前記シートの坪量が１００ｇ／ｍ^{2}以上であり、厚さが１００μｍ以上である、［７］に記載のシート。

［９］　［１］～［５］のいずれかに記載の組成物を製造する方法であって、無機粒子がセルロース繊維に定着している複合繊維を、熱可塑性樹脂と混合することと、前記複合繊維と前記熱可塑性樹脂との混合物を加熱処理することと、を含む、上記方法。

発明の効果

[0006]　本発明によれば、寸法安定性に優れ、粉おちがしにくい、また、難燃性等の無機粒子の効果が高い組成物を得ることができる。また、強度が高く、生分解性、保水性に優れた組成物を得ることができる。これは、複合繊維と前記熱可塑性樹脂との混合物を加熱処理することによって得られた組成物は、加熱によって複合繊維と熱可塑性樹脂とが一部溶融して強く結着したためと考えられる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実験１の複合繊維１を合成する装置の模式図である。

[図2]実験１の複合繊維２を合成する装置の模式図である。

[図3]実験２の難燃性試験の様子を示す図である。

[図4]実施例で製造したシート３の電子顕微鏡写真である（倍率：２００倍）。

[図5]実施例で製造したシート５の電子顕微鏡写真である（倍率：２００倍）。

[図6]実施例で製造したシート６の電子顕微鏡写真である（倍率：２００倍）。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の組成物は、複合繊維を熱可塑性樹脂と混合することにより、得ることができる。組成物中の熱可塑性樹脂の配合率は、得られる製品の品質に応じて適宜調整することができる。例えば、５０質量％以下、あるいは１０質量％以下や、３質量％以下とすることができる。

[0009] 本発明に用いる熱可塑性樹脂は、繊維状、粒状、顆粒状など、どのような形態でもよく、成形性や加工性、ハンドリング性など、製造面および物性面を考慮して選択できる。繊維状に成形されたものが扱い易さの点で好ましいが、どのような形態でもよい。また、２種類以上の熱可塑性樹脂を同時に利用することもできる。熱可塑性を有する生分解性樹脂も含まれる。

[0010] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ＡＢＳ）、アクリロニトリル・スチレン（ＡＳ）、ポリアミド（ナイロン）、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、超高分子量ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステルなどが挙げられるが、これらに限定されず、熱により可塑化し成形が可能である樹脂であればいずれも用いることができる。中でも、ポリエステルは成形性の観点から好ましい。

[0011] 本発明においては、熱可塑性樹脂として生分解性樹脂を用いてもよい。熱可塑性を有する生分解性樹脂としては、これらに限定されないが、例えば、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリグリコール、ポリカプロラクトン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。中でも、ポリ乳酸（ＰＬＡ）は得られる製品の品質の観点から好ましい。

[0012] 本発明において、複合繊維と熱可塑性樹脂の重量比は９７：３～５０：５０の重量比である。複合繊維と熱可塑性樹脂の重量比は９７：３～６０：４０や、９７：３～７０：３０、９０：１０～８０：２０の重量比である。

[0013] 本発明の組成物は、複合繊維を熱可塑性樹脂との混合物を加熱処理することによって得ることができる。本発明の組成物を加熱処理する際の温度は、通常８０～３００℃程度、好ましくは９０～２５０℃、特に好ましくは１００～２００℃、とりわけ好ましくは１２０～１８０℃である。

[0014] 本発明の組成物は、複合繊維と熱可塑性樹脂が一部溶融して結着しているため、シート表面の凹凸が少なく、例えば、（Ａ）走査型電子顕微鏡を用いて繊維構造体表面の２次元画像を倍率５００倍で取得する工程、（Ｂ）取得した画像について、メディアンフィルターを用いて各ピクセルのコントラスト値をその近傍の３×３ピクセルの中央値（５番目の値）とすることによってノイズを除去する工程、（Ｃ）ノイズを除去した後のコントラスト値の標準偏差を算出する工程、を含む方法等によって得られた標準偏差の値が低い。

[0015] 本発明によって得られた組成物は、種々の用途に用いることができ、所定の用途のために本発明に係る組成物を配合して製品とすることができる。本発明に係る組成物は、例えば、紙、不織布、繊維、セルロース系複合材料、フィルター材料、塗料、プラスチックやその他の樹脂、ゴム、エラストマー、セラミック、ガラス、タイヤ、建築材料（アスファルト、アスベスト、セメント、ボード、コンクリート、れんが、タイル、合板、繊維板、天井材、など）、各種担体（触媒担体、医薬担体、農薬担体、微生物担体など）、吸

着剤（不純物除去、消臭、除湿など）、しわ防止剤、粘土、研磨材、改質剤、補修材、断熱材、防湿材、撥水材、耐水材、遮光材、シーラント、シールド材、防虫剤、接着剤、インキ、化粧料、医用材料、ペースト材料、食品添加剤、錠剤賦形剤、分散剤、保形剤、保水剤、濾過助材、精油材、油処理剤、油改質剤、電波吸収材、絶縁材、遮音材、防振材、半導体封止材、放射線遮断材、化粧品、肥料、飼料、香料、塗料・接着剤・樹脂用添加剤、変色防止剤、導電材、伝熱材、衛生用品（使い捨ておむつ、生理用ナプキン、失禁者用パッド、母乳パッド）等のあらゆる用途に広く使用することができる。また、前記用途における各種充填剤、コーティング剤などに用いることができる。このうち、吸着剤（不純物除去、消臭、除湿など）や、衛生用品（マスク、ワイパー用シート、介護用シーツ、使い捨ておむつ、生理用ナプキン、失禁者用パッド、母乳パッド、ペットトイレ）、フィルター、紙、段ボール、不織布、包装材が好ましい。

[0016] 本発明に係る組成物の製造には、抄紙機を用いることができる。抄紙機（抄造機）としては、例えば長網抄紙機、円網抄紙機、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紙機などが挙げられる。シートなどの製品を製造する場合、単層抄きによることができるのはもちろん、２層以上の多層抄きで抄造することもできる。３層抄き以上の場合は、少なくとも１つの層に複合繊維を含有させることが好ましく、例えば、中層のみに配合させることもできる。なお、シートの層間強度は、例えば、５０～１５０Ｎ／ｍであり、好ましくは７０～１３０Ｎ／ｍである。層間強度の測定はＪＩＳ　Ｋ６８５４－３：１９９４に基づく。なお、層の合計が３層以上である場合は、最外層が複合繊維（複合体）を含んでいると、消臭及び抗菌などの効果をより発現しやすいため好ましい。

[0017] 繊維同士を結合させる方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例としては、エマルジョン系の接着樹脂を含浸、又はスプレーなどの方法でシートに付着させ、加熱・乾燥させて繊維の交点を接着す

るケミカルボンド法；低融点の熱融着繊維（バインダー繊維）を混合したシートを、熱ロールの間を通して熱圧着するか、又は熱風を当てることにより、繊維同士を接着させるサーマルボンド法などが挙げられる。

[0018] 一般に、セルロース系繊維はその分子に水酸基を多く持つことから、水素結合を基礎とした接着が行われ、シートの物理的強度を発現することが知られている。その一方、合成繊維はその分子に水素結合可能な官能基を持たないことから、セルロース系繊維と合成繊維が接着しないだけでなく、セルロース系繊維間の接着に対し、合成繊維がセルロース系繊維間に介入してその接着を阻害してしまい、その結果としてシートの強度低下が引き起こされるという現象が起こる。

[0019] サーマルボンド法では、バインダー繊維（熱融着繊維）として、熱可塑性を持った合成樹脂繊維を用い、これをセルロース系繊維と混抄し、抄紙機上の高温ドライヤーにおいてセルロース系繊維と合成繊維とを熱溶融させて繊維を接着する。この場合、熱可塑性樹脂繊維としては、一般に、ポリエチレンテレフタレート系繊維（以下、ポリエステル系繊維という）、ポリプロピレン系繊維、ポリエチレン繊維、ポリオレフィン合成パルプ（例えば、三井化学製のＳＷＰなど）、ビニロン繊維（ＰＶＡ繊維）等がある。バインダー繊維には、熱接着処理により繊維全体が溶融してしまうタイプのものと、繊維の表面のみが溶融するタイプのものがあるが、目的に応じて使い分ければよい。

[0020] ケミカルボンド法では、高温での処理が不要なバインダーを用いてシートを形成させる。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール系、ポリ塩化ビニリデン系、アクリロニトリル系、エチレン酢酸ビニル系、アクリル系、ポリ酢酸ビニル系のうちの１種もしくは複数種の組み合わせを好適に使用することができる。バインダー樹脂の含有量は、全質量に対して、例えば、３．０～２０．０質量％とすることができ、好ましくは４．０～１５．０質量％、さらに好ましくは５．０～１０．０質量％である。

[0021] また、バインダー樹脂などを適用させるには、ロールコーター、ブレード

コーター、ロッドコーター、エアナイフコーター、ゲートロールコーター、カーテンコーター等の通常使用される塗工機やサイズプレスコーター、シムサイザー等を用いることができ、それらの塗工設備により、外添薬品を含む塗液を塗工あるいは含浸することができる。塗工は、オンマシン（基紙の抄造・乾燥およびバインダー樹脂の塗工・乾燥を連続して行う）とオフマシン（基紙を抄造・乾燥して巻き取った後、その巻取に２次的に塗工・乾燥を行う）のいずれであってもよい。

[0022] また、本発明の一態様において、上述した方法で成形されたシートの片面又は両面に、表面凹凸を設けたものであってもよく、例えばエンボス加工等の処理を行うことができる。これにより液体を含浸させやすくなる。さらに凹凸により比表面積が大きくなるため、対象となる箇所への接触面積が大きくなる事から、消臭や抗菌などの各種機能がより発現しやすくなり得る。

[0023] 本発明においては、ポリマー等の各種有機物や顔料等の各種無機物、パルプ繊維等の各種繊維を付与しても良い。また、後からポリマー等の各種有機物や顔料等の各種無機物、パルプ繊維等の各種繊維を付与しても良い。

[0024] 各種繊維としては、例えば、セルロース系繊維を好適に使用することができ、針葉樹の晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）、未晒クラフトパルプ（ＮＵＫＰ）、広葉樹の晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）、広葉樹の未晒クラフトパルプ（ＬＵＫＰ）、針葉樹の晒サルファイトパルプ（ＮＢＳＰ）又は未晒サルファイトパルプ（ＮＵＳＰ）、広葉樹の晒サルファイトパルプ（ＬＢＳＰ）、広葉樹の未晒サルファイトパルプ（ＬＵＳＰ）等の化学パルプ、あるいは、グランドパルプ（ＧＰ）、サーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ）、ケミサーモメカニカルパルプ（ＣＴＭＰ等）等の機械パルプ 、脱墨パルプ（ＤＩＰ）、コットンやケナフ等の非木材繊維パルプ、レーヨン等の再生繊維を挙げることができる。これらの繊維を１種類だけ配合することもできるし、２種類以上を組み合わせて配合することもできる。前記セルロース繊維のＬＢＫＰとＮＢＫＰとの重質量比は、５０／５０～５／９５が好ましく、５０／５０～２０／８０さらに好ましい。ＮＢＫＰの比率が高い方が、これにより、本

発明の組成物の曲げ抵抗などの強度が向上するため、これを配合した製品の強度も向上させることができる。

[0025] 本発明においては、不透明性、不燃性・難燃性を付与するために、例えば、３０質量％以下の範囲で填料を配合してもよい。その場合の填料としては、不透明性、不燃性・難燃性の観点から、焼成クレーを使用することが好ましい。また、他の填料としては、カオリン、焼成カオリン、デラミネーティッドカオリン、クレー、デラミネーティッドクレー、イライト、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム－シリカ複合物、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛等の無機填料を挙げることができる。なお、壁紙などの用途によっては、これらの填料を含めないこととする。

[0026] 本発明においては、通常の紙と同様にサイズ剤を使用することができる。その場合、サイズ剤は内添であってもよいし、外添であってもよい。使用するサイズ剤としては、ロジン系サイズ剤、ロジン系バインダー樹脂サイズ剤、アルファカルボキシルメチル飽和脂肪酸等、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、カチオンポリマー系サイズ剤等を挙げることができる。その他にも、酸化デンプンおよび酵素変成デンプン等の各種変性デンプン、カルボキシルメチルセルロース、カゼイン等の水溶性バインダーや表面紙力剤、染料、顔料（クレー、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン等）等を適宜使用することができる。

[0027] 本発明の一態様において、シートの坪量は、用途等に応じて適宜選択すればよいが、例えば、坪量は１００ｇ／ｍ^{2}以上、さらに望ましくは２００ｇ／ｍ^{2}以上、さらに望ましくは４００ｇ／ｍ^{2}以上とすることができる。上限は、通常３０００ｇ／ｍ^{2}程度である。多層構造のシートの場合、各層の坪量が１０ｇ／ｍ^{2}以上であることが、均一かつ製造時の取り扱いにおいて最低限の強度を持つシートを製造する点から好ましい。なお、本発明における坪量（目付）は、０．０５ｍ^{2}以上の面積のサンプルを１０５℃で一定質量になるま

で乾燥後、２３℃、５０％ＲＨの恒温室に１６時間以上放置してその質量を測定すればよい。また、シートの厚さは、１００～５０００μｍとすることができ、望ましくは３００～５０００μｍ、さらに望ましくは４００～２５００μｍ、さらに望ましくは５００～１５００μｍとしてもよい。シートが多層構造である場合、各層の厚さが２０μｍ以上であることが、均一なシートを製造する点から好ましい。シートの密度については、特に限定されないが、０．３１ｇ／ｃｍ^{3}以上、０．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、０．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上とすることができる。上限は特に定めないが、１．５ｇ／ｃｍ^{3}以下、さらに望ましくは１．０ｇ／ｃｍ^{3}以下、さらに望ましくは０．８ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

[0028] 多層構造のシートの場合、層の数としては、２層以上や、３層以上とすることができる。層を２層以上とすると、強度を高くすることができるので好ましい。

[0029] さらに、各種性能を効果的に発現させるため、比表面積は３ｍ^2／ｇ～２００ｍ^2／ｇであることが好ましく、さらには１０ｍ^2／ｇ～１８０ｍ^2／ｇがより好ましい。同様の観点から、シート中の灰分は３重量％～８０重量％が好ましく、さらには１０重量％以上であることがより好ましい。

[0030] 本発明における灰分は、複合体に含まれる無機粒子の量、及び複合体と複合化している無機粒子とは別に適宜追加する填料（以下、内添填料とも称する）の量により調節することができるが、好ましくは２０～５０重量％である。なお、前記の灰分は、ＪＩＳ　Ｐ－８２５１：２００３に準じて測定した値である。

[0031] 複合体の含有量は、組成物の全重量に対して、１０～９０重量％であることが好ましく、２０～８０重量％であることがより好ましく、６０重量％以下や４０重量％以下としてもよい。複合体の含有量が前記の範囲内であることにより、本発明の効果を十分に発揮することができる。

[0032] 無機粒子と繊維との複合繊維

本発明において、繊維と複合化する無機粒子は特に制限されないが、水に

不溶性または難溶性の無機粒子であることが好ましい。無機粒子の合成を水系で行う場合があり、また、複合体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または難溶性であると好ましい。

[0033] ここで言う無機粒子とは、金属もしくは金属化合物のことを言う。また金属化合物とは、金属の陽イオン（例えば、Na^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Ba^{2+}など）と陰イオン（例えば、O^{2-}、OH^{-}、CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}、NO_3^{-}、$Si_2O_3^{2-}$、SiO_3^{2-}、Cl^{-}、F^{-}、S^{2-}など）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言う。これら無機粒子の合成法は気液法と液液法のいずれでも良い。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、硫酸など）と塩基（水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなど）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。

[0034] 本発明の複合体は、一つの好ましい態様において、繊維の存在下で無機粒子を合成することによって得ることができる。繊維表面が、無機粒子の析出における好適な場となるため、無機粒子と繊維との複合体を合成しやすいためである。

[0035] 一つの好ましい態様として、本発明の複合体における無機粒子の平均一次

粒子径を、例えば、１μｍ未満とすることができるが、平均一次粒子径が５００ｎｍ未満の無機粒子や平均一次粒子径が２００ｎｍ未満の無機粒子、さらには１００ｎｍ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１０ｎｍ以上とすることも可能である。

[0036] また、本発明の複合体における無機粒子は、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ることができるし、粉砕によって凝集塊を細かくすることもできる。粉砕の方法としては、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。

[0037] 複合体における繊維と無機粒子の結着の強さは、例えば、灰分歩留（％）、すなわち、（シートの灰分／離解前の複合体の灰分）×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、複合体を水に分散させて固形分濃度０．２％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る。好ましい態様において、本発明で用いる複合体の灰分歩留は２０質量％以上であり、５０質量％以上がより好ましい。

[0038] （ハイドロタルサイトと繊維の複合体）

本発明で使用する複合体の一例として、ハイドロタルサイト（ＨＴ）と繊維との複合体について以下に説明する。本複合体は高い消臭特性を有する。

[0039] 一般に、ハイドロタルサイトは、$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_{2}][A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O]$（式中、$M^{2+}$は２価の金属イオンを、$M^{3+}$は３価の金属イオンを表し、$A^{n-}_{x/n}$は層間陰イオンを表す。また$0<x<1$であり、ｎはＡの価数、$0\leqq m<1$である）という一般式で示される。ここで、２価の金属イオンであるM^{2+}は、例えば、Mg^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Ｃ

a^{2+}、Ba^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}など、３価の金属イオンであるM^{3+}は、例えば、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Ga^{3+}など、層間陰イオンであるA^{n-}は、例えば、OH^-、Cl^-、CO_3^-、SO_4^-などのｎ価の陰イオンを挙げることができ、ｘは一般に０．２～０．３３の範囲である。このうち、２価の金属イオンとしては、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}が好ましい。結晶構造は、正の電荷をもつ正八面体のｂｒｕｃｉｔｅ単位が並んだ二次元基本層と負の電荷を持つ中間層からなる積層構造をとっている。

[0040] ハイドロタルサイトは、その陰イオン交換機能を生かした様々な用途への展開、例えば、イオン交換材、吸着剤、脱臭剤等の用途に使用されてきた。また、その他、構成する金属イオンの組み合わせを生かし、各構成金属イオンが良好な混合状態にあるハイドロタルサイトを加熱脱水し、または、さらに加熱焼成することにより、均一な組成の複合酸化物を容易に得られ、触媒用途等に使用する例なども見られる。

[0041] 本発明の複合体中に占めるハイドロタルサイトの比率は、１０％以上とすることが可能であり、２０％以上とすることもでき、好ましくは４０％以上とすることもできる。ハイドロタルサイトと繊維との複合体の灰分は、ＪＩＳＰ　８２５１：２００３に従って測定することができる。本発明において、ハイドロタルサイトと繊維との複合体の分灰分は１０％以上とすることが可能であり、２０％以上とすることもでき、好ましくは４０％以上とすることができる。また、本発明のハイドロタルサイトと繊維との複合体は、灰分中、マグネシウム、鉄、マンガンまたは亜鉛を１０％以上含むことが好ましく、４０％以上含むことがより好ましい。灰分中のマグネシウムまたは亜鉛の含有量は、蛍光Ｘ線分析により定量することができる。

[0042] 本発明の好ましい態様において、繊維表面の１５％以上がハイドロタルサイトによって被覆されている。好ましい態様において本発明の複合体は、ハイドロタルサイトによる繊維の被覆率（面積率）が２５％以上であり、より好ましくは４０％以上であるが、本発明によれば被覆率が６０％以上や８０％以上の複合体を製造することも可能である。また、本発明に係るハイドロ

タルサイトと繊維の複合体は、好ましい態様において、ハイドロタルサイトが繊維の外表面やルーメンの内側に定着するだけでなく、ミクロフィブリルの内側にも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。

[0043] 本発明によってハイドロタルサイトと繊維を複合体化しておくと、単にハイドロタルサイトを繊維と混合した場合と比較して、ハイドロタルサイトが製品に歩留り易いだけでなく、凝集せずに均一に分散した製品を得ることができる。すなわち、本発明によれば、ハイドロタルサイトと繊維の複合体の製品への歩留り（投入したハイドロタルサイトが製品中に残る重量割合）を６５％以上とすることが可能であり、７０％以上や８５％以上とすることもできる。

[0044] （ハイドロタルサイトと繊維の複合体の合成）

本発明においては、繊維の存在下で溶液中において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繊維の複合体を製造する。

[0045] 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（水酸化ナトリウムなど）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とを含む金属塩水溶液）を添加し、温度、ｐＨなど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るが、それ以外にも、オートクレーブなど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）。

[0046] 本発明においては、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、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。

[0047] 本発明においては、懸濁液の調製などに水を使用するが、この水としては、通常の水道水、工業用水、地下水、井戸水など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、製造工程中に得られる水を好適に用いることできる。

[0048] 本発明においては、層間陰イオンとして陰イオンとして炭酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオン、リン酸イオンなどを用いることができる。炭酸イオンを層間陰イオンとする場合、炭酸ナトリウムが供給源として使用される。ただし炭酸ナトリウムは、二酸化炭素（炭酸ガス）を含む気体で代替可能で、実質的に純粋な二酸化炭素ガスや、他のガスとの混合物であってもよい。例えば、製紙工場の焼却炉、石炭ボイラー、重油ボイラーなどから排出される排ガスを二酸化炭素含有気体として好適に用いることができる。その他にも、石灰焼成工程から発生する二酸化炭素を用いて炭酸化反応を行うこともできる。

[0049] 本発明の複合体を製造する際には、さらに公知の各種助剤を添加することができる。例えば、キレート剤を中和反応に添加することができ、具体的には、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などのポリヒドロキシカルボン酸、シュウ酸などのジカルボン酸、グルコン酸などの糖酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのアルカリ金属塩、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸などのポリリン酸のアルカリ金属塩、グルタミン酸、アスパラギン酸などのアミノ酸およ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、アセト酢酸アリルなどのケトン類、ショ糖などの糖類、ソルビトールなど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およびエーテル、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、アミンオキサイド、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、縮合リン酸など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などがある。これらを単独または複数組み合わせて使用することができる。また、添加のタイミングは中和反応の前でも後でも良い。このような添加剤は、ハイドロタルサイトに対して、好ましくは０．００１～２０％、より好ましくは０．１～１０％の量で添加することができる。

[0050] （反応条件）

本発明において合成反応の温度は、例えば、３０～１００℃とすることができるが、４０～８０℃が好ましく、５０～７０℃がより好ましく、６０℃程度とすると特に好ましい。温度が高すぎたり低すぎたりすると、反応効率が低下しコストが高くなる傾向がある。

[0051] また、本発明において中和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、中和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。

[0052] さらに、中和反応は、反応懸濁液の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、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中和反応を行うことができる。

[0053] さらにまた、合成反応は、反応時間によって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、本発明においては、反応槽の反応液を攪拌する事や、中和反応を多段反応とすることによって反応を制御することもできる。

[0054] 本発明においては、反応生成物である複合体が懸濁液として得られるため、必要に応じて、貯蔵タンクへの貯蔵や、濃縮、脱水、粉砕、分級、熟成、分散などの処理を行うことができる。これらは公知の工程によることができ、用途やエネルギー効率など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、沈降濃縮機などを用いて行われる。この遠心脱水機の例としては、デカンター、スクリューデカンターなどが挙げられる。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などを好適に用いて炭酸カルシウムケーキとすることができる。粉砕の方法としては、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、高速ディスパーザー、低速ニーダーなどが挙げられる。

[0055] 本発明によって得られた複合体は、完全に脱水せずに懸濁液の状態で填料や顔料に配合することもできるが、乾燥して粉体とすることもできる。この場合の乾燥機についても特に制限はないが、例えば、気流乾燥機、バンド乾

燥機、噴霧乾燥機などを好適に使用することができる。

[0056] 発明によって得られる複合体は、希塩酸や希硝酸などの弱酸で処理する事で、塩化物イオンや硝酸物イオンなどを層間イオンとしてインターカレーションする事が可能である。インターカレーションする化合物としては、アニオン性物質が挙げられるが、例えば、銅または銀のチオスルファト錯体、塩化銅、塩化銀、硝酸銅、硝酸銀等が挙げられる。インターカレーションする方法としては、公知の方法によることができるが、ハイドロタルサイトと繊維の複合体に、アニオン性物質を含む溶液を添加し、混合することができる。また、塩化銅、塩化銀、硝酸銅、硝酸銀等のカチオン性物質を含む溶液をハイドロタルサイトと繊維の複合体に添加し、複合体の表面を処理する事ができる。これらの方法によって、複合体に銅あるいは銀を付着させることが可能となり、抗菌特性、抗ウイルス特性を付与することが可能となる。

[0057] また、本発明によって得られる複合体は、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、樹脂などとの混和性を高めたりすることが可能である。

[0058] （複合体を構成する繊維）

本発明においては、無機粒子と繊維とを複合体化する。複合体を構成する繊維は、セルロース繊維であれば特に制限されない。セルロース繊維の原料としては、パルプ繊維（木材パルプや非木材パルプ）、バクテリアセルロースが例示され、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。

[0059] 木材原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。

[0060] 非木材由来の原料としては、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。

[0061] パルプ繊維は、未叩解及び叩解のいずれでもよく、複合体シートの物性に応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、シート強度の向上並びに炭酸カルシウムの定着促進が期待できる。

[0062] また、これらセルロース原料はさらに処理を施すことで粉末セルロース、酸化セルロースなどの化学変性セルロース、およ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、機械粉砕ＣＮＦなど）として使用することもできる。本発明で用いる粉末セルロースとしては、例えば、精選パルプを酸加水分解した後に得られる未分解残渣を精製・乾燥し、粉砕・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）など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１μｍ以上１００μｍ以下である。本発明で用い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、上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、一軸または多軸混練機、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。上記方法を１種または複数種類組み合わせて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など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、カルボキシル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などが挙げられる。これらのうち、リン酸基導入の効率が高く、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、アコニット酸など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。上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／又は粉砕する前に上記の修飾を行った場合、解繊及び／又は粉砕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。

[0063] 以上に示した繊維は単独で用いても良いし、複数を混合しても良い。中でも、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み合わ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。

[0064] 好ましい態様において、本発明の複合体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本発明で用いてもよい。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などを合成することができる。

[0065] 熱可塑性繊維

本発明においては、上記の複合繊維に加えて熱可塑性繊維を使用する。本発明において使用する熱可塑性繊維は、複合体（複合繊維）との混合性や抄紙性（搾水性、地合）の観点からして、ポリエステル系、ポリプロピレン系、ポリエチレン系の合成繊維を用いることが好適である。特に、混合性を考慮する場合は、ポリエステル系の合成繊維を使用することが好ましい。

[0066] また、合成繊維は、単一同心構造を有する主体性繊維であってよく、また、芯部と鞘部の融点が異なる芯鞘型繊維であってもよい。好ましい態様において合成繊維は、繊維分散性の観点から、繊度が０．５～４．５ｄｔｅｘ、繊維長が３～３０ｍｍ（好ましくは５～２０ｍｍ、更に好ましくは５～１５ｍｍ）のものであることが望ましい。この合成繊維の繊度と繊維長の測定は、ＪＩＳ Ｌ １０１５：２０１０に基づく。また、合成繊維の融点は、例えば、１１０～３００℃の範囲であり、好ましくは１１０～２８０℃の範囲であり、後段における高温下でのエンボス加工等の高温処理および安定性を考慮すると、２００～２６０℃の範囲であることがより好ましい。融点が１１０℃未満と低い場合には、シートを抄造する際に、抄紙ドライヤーに合成繊維由来の汚れ(毛羽立ち)が発生しやすくなる。一方、融点が３００℃を超える合成繊維を配合することは、技術的に意味がないだけでなく、不経済なことでもある。芯鞘型合成繊維を使用する場合は、鞘部の融点が上記範囲内のものを選択する。なお、合成繊維の融点の測定は、ＪＩＳ Ｋ ７１２１：２０１２に基づく。

[0067] なお、必要に応じてバインダーを使用してもよい。バインダーとしては熱融着性繊維、熱水溶解性繊維が挙げられる。熱融着性繊維としては、芯鞘型ポリエステル系複合繊維、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）繊維、芯鞘型ポリオレフィン系複合繊維または親水性を有するパルプ状多分岐繊維が挙げられる。芯鞘型ポリエステル系複合繊維としては、鞘部（低融点成分）が変性ポリエステルで芯部（高融点成分）がポリエチレンテレフタレートから構成された複合繊維（芯鞘繊維）が挙げられる。芯鞘型ポリオレフィン系複合繊維としては、鞘部（低融点成分）がポリエチレンで芯部（高融点成分

）がポリプロピレンから構成された複合繊維（芯鞘繊維）が挙げられる。また、親水性を有するパルプ状多分岐繊維とは、ポリオレフィン合成パルプとも称されるもので、例えば、三井化学株式会社からＳＷＰの商品名で市販されているものを例として挙げることができる。熱水溶解性繊維とは、常温の水ではほとんど溶解しないで繊維形態を保っているが、抄紙後のドライヤー面で加熱されると容易に溶解し始め、その後の脱水乾燥で再凝固して強力な紙層構成繊維となるものをいう。本発明で使用する熱水溶解性繊維としては、ポリビニルアルコール系の繊維状バインダーが挙げられる。これは、通常、ポリビニルアルコール繊維を短くカットしたものであり、常温の水では膨潤するだけで溶解しないが、６０～９０℃の温水には溶解し、バインダーとして機能する。

[0068] なお、必要に応じて合成繊維以外にセルロース繊維、ウールや絹糸やコラーゲン繊維等の蛋白系繊維、キチン・キトサン繊維、あるいはアルギン酸繊、等の天然繊維を配合してもよい。好ましい天然繊維としてはセルロース繊維であり、例えば、化学パルプ、機械パルプ、セミケミカルパルプ、古紙パルプ、脱墨パルプ、粉末セルロース、酸化セルロースなどの化学変性セルロース、およ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、機械粉砕ＣＮＦなど）、等が挙げられる。

[0069] その他の材料

本発明に係る組成物は、上述した成分以外のものを含んでもよい。例えば、湿潤紙力剤（紙力増強剤）を添加して湿潤強度を向上させることができる。湿潤紙力剤としては、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、マンノガラクタンポリエチレンイミン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルアミン樹脂、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。湿潤紙力剤を複合体にさらに加える場合には、複合体を製造した後に得られるスラリーに、さらに湿潤紙力剤を添加して、その後抄紙すればよい。湿潤紙力剤の含有量は、用途に応じて適宜に調整することができるが、その効果をより好適に発揮させるためには、例えば、複合体の重量に対して０．１～１．０重量％とすることが好ましく、０．３～０．７重量％とすることがさらに好ましい。

[0070] また、本発明においては、複合体、合成繊維以外に、必要に応じて、他の材料を一種類以上含んでもよい。他の材料の種類としては、特に限定されないが、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤等の安定剤、充填剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの材料の合計含有量は、１０質量％を超えない範囲であることが好ましい。

[0071] 安定剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチル－フェノール（ＢＨＴ）等の老化防止剤；テトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸アルキルエステル、２，２’－オキザミドビス［エチル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、フェノール系酸化防止剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、１，２－ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステルなどが挙げられる。

[0072] 充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン

酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン等が挙げられる。

[0073] 着色剤としては、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機系着色剤、フタロシアニン等の有機系着色剤などが挙げられる。

[0074] 滑剤としては、例えば、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ステアリン酸アミド等が挙げられる。

[0075] また、填料の繊維への定着を促したり、填料や繊維の歩留を向上させたりするために、高分子ポリマーや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および第三級および／また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やこれらの混合物など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やスルホン基など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または両イオン性ポリマーとの混合物などを用いることができる。また歩留剤として、カチオン性またはアニオン性、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や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、少なくとも一種類以上のアニオン性のベントナイトやコロイダルシリカ、ポリ珪酸、ポリ珪酸もしくはポリ珪酸塩ミクロゲルおよびこれらのアルミニウム改質物などの無機微粒子や、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１００μｍ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。特に単独また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上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。

[0076] 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、シリカなどの無機粒子（いわゆる填料）等が挙げられる。各添加材の使用量は特に限定されない。

実施例

[0077] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。また、本明細書において特に記載しない限り、濃度や部などは重量基準であり、数値範囲はその端点を含むものとして記載される。

[0078] なお、本明細書において、「広葉樹晒クラフトパルプ」を「ＬＢＫＰ」、「針葉樹晒クラフトパルプ」を「ＮＢＫＰ」と省略して記載することがある。また、パルプのカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）はシングルディスクリファイナー（ＳＤＲ）、ダブルディスクリファイナー（ＤＤＲ）もしくはナイアガラビーターを用いて調整した。さらに、パルプスラリー中のパルプの平均繊維長はファイバーテスター（Ｌｏｒｅｎｔｚｅｎ＆Ｗｅｔｔｒｅ社）で測定

した。

[0079] 以下の実験において、ＬＢＫＰ及びＮＢＫＰは、いずれも日本製紙製のものを使用した。

[0080] 実験１：複合繊維の製造と評価

１－１．複合繊維の合成

（１）複合繊維１：炭酸マグネシウムとセルロース繊維との複合繊維

水酸化マグネシウム５２５０ｇ（宇部マテリアルズ、ＵＤ６５３）とクラフトパルプ３５００ｇ（ＬＢＫＰ／ＮＢＫＰ＝５０／５０、ＣＳＦ＝３６０ｍＬ、平均繊維長＝０．７６ｍｍ）を含む水性懸濁液１７０Ｌを準備した。これを５００Ｌ容のキャビテーション装置に入れ、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７．８になった段階でCO_2の導入を停止し（反応前のｐＨは約９．５）、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継続してサンプルを得た（図１）。

[0081] 複合繊維の合成においては、反応溶液を循環させて反応容器内に噴射することよって、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１．８ＭＰａ、出口圧力（下流圧）は０．３ＭＰａだった。

[0082] （２）複合繊維２：ハイドロタルサイト粒子とセルロース繊維との複合繊維

まず、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）および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、$MgSO_4$（和光純薬）および$Al_2(SO_4)_3$（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：０．１Ｍ、ＮａＯＨ濃度：１

．６Ｍ

・酸溶液（Ｂ溶液）：$MgSO_4$濃度：０．６Ｍ、$Al_2(SO_4)_3$濃度：０．１Ｍ

次いで、アルカリ溶液（Ａ溶液）にパルプ繊維（ＬＢＫＰ／ＮＢＫＰ＝５０／５０）を添加し、パルプ繊維を含む水性懸濁液を準備した（パルプ固形分３０ｇ、パルプ繊維濃度：１．５６％、ｐＨ：約１２．４）。この水性懸濁液を１０Ｌ容の反応容器に入れ、水性懸濁液を撹拌しながら、酸溶液（Ｂ溶液）を滴下してハイドロタルサイト粒子と繊維との複合繊維を合成した（Ａ液の量：１．１Ｌ、Ｂ液の量：１．１Ｌ）。反応温度は６０℃、滴下速度は５ｍｌ／ｍｉｎであり、反応液のｐＨが約７になった段階で滴下を停止した。滴下終了後、３０分間、反応液を撹拌し、１０倍量の水を用いて水洗して塩を除去した（図２）。

[0083] （３）複合繊維３：水酸化アルミニウム粒子とセルロース繊維の複合繊維

水酸化アルミニウムを合成するための溶液を準備した。アルカリ溶液として、ＮａＯＨ（和光純薬 製）水溶液（Ａ溶液）を調製した。また、酸溶液として、市販の硫酸アルミニウム水溶液（硫酸バンド、朝日化学工業製）をそのまま使用した。

・アルカリ溶液（Ａ溶液、水酸化ナトリウム濃度：２５％）

・酸溶液（Ｂ溶液、硫酸アルミニウム濃度：約２７％）

[0084] パルプ繊維を含む水性懸濁液（パルプ繊維濃度：２．８％、パルプ繊維固形分５５０ｇ、ＬＢＫＰ／ＮＢＬＰ＝１／９、ＣＳＦ５５０ｍＬ）にアルカリ溶液（Ａ溶液、２．８ｋｇ）を加えて得られた混合水性懸濁液（ｐＨ：１４．４）を３０Ｌ容の反応容器に入れた。この水性懸濁液を撹拌しながら、酸溶液（Ｂ溶液）を滴下して水酸化アルミニウム粒子とセルロース繊維との複合体を合成した。反応温度は２５～３０℃、Ｂ溶液（４．３ｋｇ）の滴下時間は３５分であり、反応液のｐＨが約６～７になった段階で滴下を停止した。滴下終了後、３０分間、反応液を撹拌した。その後、脱水・水洗を繰り返して塩を除去した。

[0085] １－２．複合繊維の評価

（１）繊維と無機粒子の重量比

複合繊維のスラリー（固形分換算で３ｇ）について、ろ紙を用いて吸引濾過した後、残渣をオーブンで乾燥し（１０５℃、２時間）、ＪＩＳ　Ｐ　８２５１：２００３に基づいて灰分を測定し、複合繊維の繊維：無機粒子の重量比を算出した。ただし、５２５℃での灰化処理によって重量減少が生じるため、灰化処理後の実測重量から重量減少分を踏まえて算出した。

[0086] （２）被覆率、粒子径

複合繊維サンプルをそれぞれエタノールで洗浄後、電子顕微鏡（ＳＥＭ）によって観察して、無機粒子による繊維表面の被覆率を評価した。電子顕微鏡観察の結果から、無機粒子の一次粒子径を計測した。

[0087] 灰化処理によって繊維と無機粒子の重量比を分析した。なお、上記の重量比は、複合体を５２５℃で約２時間加熱した後、残った灰の重量と元の固形分との比率から算出した（ＪＩＳ　Ｐ　８２５１：２００３）。

[0088] （３）繊維に定着している無機分率（％）

濾過処理前のサンプルの無機物量（Ａ）と濾過後に篩上に残る残渣の無機物量（Ｂ）を測定し、下記の式により、濾過処理を経ても繊維に定着している無機分率（Ｂ／Ａ）を算出した。

・濾過処理前の複合繊維の無機物量（Ａ）：　複合繊維スラリー（固形分換算で３ｇ）を濾紙で吸引濾過した後、残渣をオーブンで乾燥し（１０５℃、２時間）、灰分を測定することによって測定した。

・濾過後に篩上に残る残渣の無機物量（Ｂ）：　複合体サンプル（固形分換算で１ｇ）を固形分濃度が０．１％となるように水で希釈し、懸濁液０．２リットルを、６０メッシュ（目開き２５０μｍ）の篩ですべて濾過し、０．６リットルの水で洗浄した。次いで、濾過後の篩残渣について、灰分を測定して無機粒子の重量比率（Ｂ）を測定した。

[0089]

[表1]

サンプル番号		複合繊維1	複合繊維2	複合繊維3
複合繊維	繊維	LBKP/NBKP =50/50	LBKP/NBKP =50/50	LBKP/NBKP =10/90
	無機粒子	$MgCO_3$	MgHT	$Al(OH)_3$
	繊維と無機粒子の重量比	45:55	50:50	55:45
	無機粒子の平均一次粒子径(nm)	40	50	40
	被覆率(%)	98	95	96
	繊維に定着している無機分率B/A(%)	45	46	38

[0090] 実験２：手抄きシートの製造と評価

２－１．手抄きシートの製造

（１）シート１

複合繊維１の水性懸濁液（約１．５％）に、熱可塑性樹脂としてポリエステル繊維（繊維長：５ｍｍ）を加えて、複合繊維とポリエステル繊維の重量比が９０：１０となるように調整した。この水性懸濁液から、ＪＩＳ　Ｐ８２２２に基づく角形手抄き器にて湿紙を作成し、これを１３０℃に加熱したステンレス板に挟み、プレス機（熊谷理機製）で１ＭＰａ、１分間プレス処理してシートを製造した。

[0091] （２）シート２

複合繊維１の代わりに複合繊維２を用いた以外は、シート１と同様にシートを製造した。

[0092] （３）シート３

複合繊維１の代わりに複合繊維３を用いた以外は、シート１と同様にシートを製造した（図４）。

[0093] （４）シート４

複合繊維３とポリエステル繊維の重量比を５０：５０となるように調整した以外は、シート３と同様にシートを製造した。

[0094] （５）シート５

複合繊維３とポリエステル繊維の重量比を９７：３となるように調整した以外は、シート３と同様にシートを製造した（図５）。

[0095] （６）シート６

熱可塑性樹脂として、ポリエステル繊維の代わりにポリ乳酸繊維を用いた以外は、シート３と同様にシートを製造した（図６）。

[0096] （７）シート７（比較例）

熱可塑性樹脂を用いない以外は、シート３と同様にシートを製造した。

[0097] （８）シート８（比較例）

複合繊維３の代わりにパルプ繊維（ＬＢＫＰ／ＮＢＫＰ＝８／２）を用いた以外は、シート３と同様にシートを製造した。

[0098] （９）シート９（比較例）

パルプ繊維（ＬＢＫＰ／ＮＢＫＰ＝８／２）の水性懸濁液（約１．５％）に、熱可塑性樹脂としてポリエステル繊維（繊維長：５ｍｍ）を加えて、パルプ繊維とポリエステル繊維の重量比が９０：１０となるように調整した。これに水酸化アルミニウム（Ｂ－１０３、日本軽金属）を混合し、アニオン性歩留剤（ＦＡ２３０、ハイモ社製）を２００ｐｐｍ、カチオン性歩留剤（ＮＤ３００、ハイモ社製）を２００ｐｐｍ添加し、５００ｒｐｍにて撹拌して懸濁液を調成した。得られた懸濁液から、ＪＩＳ　Ｐ　８２２２に基づく角形手抄き器にて湿紙を作成し、これを１３０℃に加熱したステンレス板に挟み、プレス機（熊谷理機製）で１ＭＰａ、１分間プレス処理してシートを製造した。

[0099] ２－２．手抄きシートの評価

得られた手抄きシートの物性について、下記の手順に基づいて評価した。

（１）坪量、厚さ、密度

坪量はＪＩＳ　Ｐ　８１２４：１９９８、厚さはＪＩＳ　Ｐ　８１１８：１９９８に基づいて評価した。また、密度は、厚さと坪量の測定値より算出した。

[0100] （２）無機分（％）

ＪＩＳ　Ｐ　８２５１：２００３に基づいて測定した。ただし、５２５℃での灰化処理によって重量減少が生じるため、灰化処理後の実測重量から重量減少分を踏まえて算出した。

[0101] （３）寸法変化率

２３℃、５０％ＲＨで調湿したサンプルを、１００ｍｍ×１５ｍｍに切り出して、短辺を２分割する基準線を長軸方向に引き、長さ（Ｌ）を測定した。次いで、３０℃、９０％ＲＨに設定した部屋で２４時間サンプルを静置した後、再び基準線の長さ（Ｌ´）を測定した。その後、寸法変化率［（Ｌ´－Ｌ）／Ｌ×１００、％］を算出し、下記の基準に基づいて評価した。

◎：寸法変化率が０．４％未満

○：寸法変化率が０．４％以上０．７％未満

△：寸法変化率が０．７％以上１．０％未満

×：寸法変化率が１．０％以上

[0102] （４）粉おち

粉おちを下記の基準に基づいて目視で確認した。まず、サンプルをカッターもしくはハサミで切断し、紙粉発生の有無を目視で確認した。次に、切り出したサンプル片を親指と人差し指で挟むように持ち、机にセットされた黒画用紙の上で、サンプル片が折れ曲がらない程度の軽い力でタッピングした。このとき、サンプル片の切断面が机に対して垂直となるようにして実施した。その後、黒画用紙の上に付着した粉の状態を目視で判定した。

[0103] サンプル切断時に発生する紙粉の有無、タッピング操作の後に黒画用紙に付着した粉の量より、下記の基準に基づいて、粉おちを評価した。

◎：粉おちが極めて少なく、紙粉も発生しない

○：粉おちが少ない

△：粉おちが生じるが、紙粉は少ない

×：粉おちが多く、紙粉も多く発生する

[0104] （５）難燃性

ＪＩＳ　Ａ　１３２２（ＪＩＳ　Ｚ　２１５０）を基にして、以下の手順

により難燃性を評価した。

[0105] 一定の大きさに切り出したシート（２５ｃｍ×２５ｃｍ）を５０℃で４８時間乾燥した後，乾燥用シリカゲルを入れたデシケータ中に２４時間放置し、燃焼試験（加熱試験）のサンプルとした。

[0106] サンプルを支持枠（２５ｃｍ×１６ｃｍ）に取り付けて、たるみのないように加熱試験装置に装着し、ガスバーナーに点火後、１０秒間、サンプルを加熱し、炭化長、残炎時間、残じん時間を測定した（図３）。

[0107] なお、燃焼試験には、４５°燃焼性試験器（スガ試験機社製、ＦＬ-４５Ｍ）を用いた。加熱には、メッケルバーナー（高さ１６０ｍｍ、内径２０ｍｍ）を用い、１次空気を混入しないでガスだけを送入して燃焼させた。燃料は液化石油ガス５号（ブタンおよびブチレンを主体とするもの、ＪＩＳ　Ｋ２２４０）を用い、サンプルを取り付けない状態で、炎の長さが６５ｍｍになるように調整した。

・炭化長：試験体の加熱面の炭化部分（炭化して明らかに強度が変化）している部分について支持枠の長手方向の最大長さを測定する。

・残炎時間：加熱終了時から試験体が炎をあげて燃え続ける時間を測定する。

・残じん：加熱終了時から無炎燃焼している状態をいう。

[0108] （難燃性の評価基準）

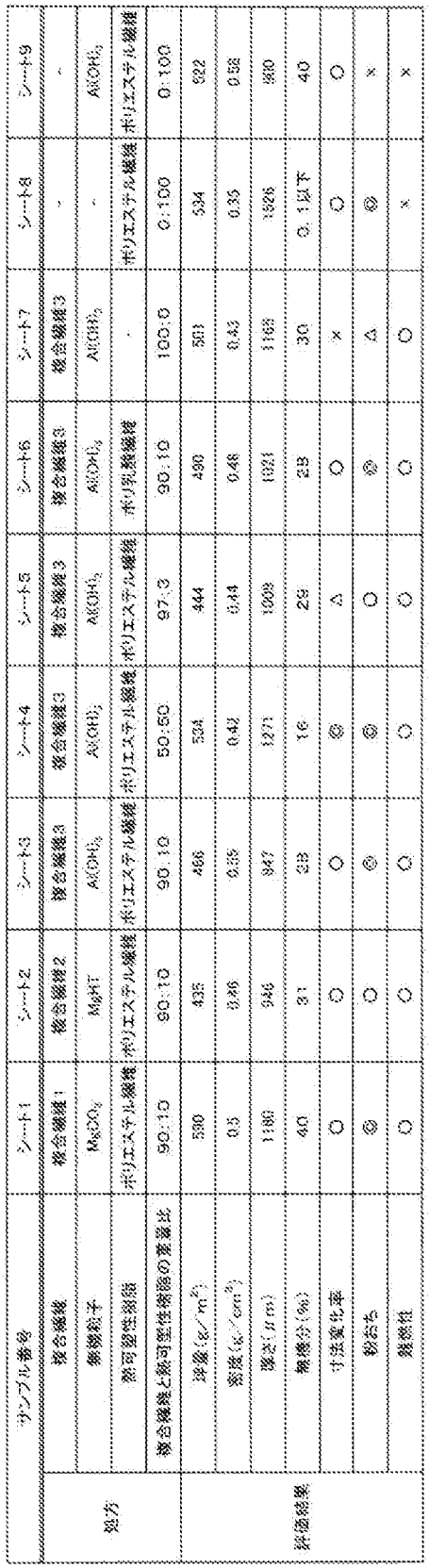
○（難燃性あり）：加熱終了から１分後に残じんがなく、炭化長１５ｃｍ以内かつ残炎時間５秒以下

△（やや難燃性）：加熱終了から１分後に残じんがあるが、炭化長１５ｃｍ以内かつ残炎時間５秒以下

×（難燃性なし）：加熱終了から１分後に残じんがあり、炭化長１５ｃｍ超または残炎時間５秒超

[0109]

[表2]



サンプル番号		シート1	シート2	シート3	シート4	シート5	シート6	シート7	シート8	シート9
処方	複合繊維	複合繊維1	複合繊維2	複合繊維3	複合繊維3	複合繊維3	複合繊維3	複合繊維3	-	-
	無機粒子	$MgCO_3$	MgHT	$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$	-	$Al(OH)_3$
	熱可塑性樹脂	非リエステル繊維	非リエステル繊維	非リエステル繊維	非リエステル繊維	非リエステル繊維	非乳酸繊維	-	非リエステル繊維	非リエステル繊維
	複合繊維と熱可塑性樹脂の重量比	90:10	90:10	90:10	50:50	97:3	90:10	100:0	0:100	0:100
評価結果	坪量(g/m^2)	590	435	466	534	444	490	503	534	922
	密度(g/cm^3)	0.5	0.36	0.39	0.42	0.44	0.46	0.43	0.35	0.58
	厚さ(μm)	1180	946	947	1271	1009	1021	1168	1526	980
	繊維分(%)	40	31	28	16	29	28	30	0.1以下	40
	寸法変化率	○	○	○	◎	△	○	×	○	○
	粉おち	◎	○	◎	◎	○	◎	△	◎	×
	難燃性	○	○	○	○	○	○	○	×	×

[0110] 寸法変化率、粉おち、難燃性を測定した結果、比較例と比べて、本発明の実施例（シート１～６）は、寸法変化率、粉おち、および難燃性のいずれも良好であった。また、無機粒子を内添したシート９と比べて、シート３は難燃性が良好であり、複合繊維を含有する組成物の方が無機粒子の効果が高いことがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 無機粒子がセルロース繊維に定着している複合繊維と、熱可塑性樹脂と、を含有する組成物であって、

複合繊維の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おり、複合繊維と熱可塑性樹脂を９７：３～５０：５０の重量比で含有する、上記組成物。

[請求項2] 前記セルロース繊維が広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）と針葉樹晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）を含み、ＬＢＫＰ／ＮＢＫＰとの重量比が、５０／５０～５／９５である、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] 前記熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂および／またはポリ乳酸樹脂を含む、請求項１または２に記載の組成物。

[請求項4] 前記無機粒子が、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウムおよびハイドロタルサイトからなる群より選択される、請求項１～３のいずれかに記載の組成物。

[請求項5] 前記複合繊維の固形分濃度０．１％の水性懸濁液を６０メッシュ（目開き２５０μｍ）の篩で濾過処理したとき、処理前の複合繊維の無機物量（Ａ）に対する濾過後に篩上に残る残渣の無機物量（Ｂ）の重量割合であるＢ／Ａが５０％以上である、請求項１～４のいずれかに記載の組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の組成物を含む製品。

[請求項7] 請求項１～５のいずれかに記載の組成物を含むシート。

[請求項8] 前記シートの坪量が１００ｇ／ｍ^{2}以上であり、厚さが１００μｍ以上である、請求項７に記載のシート。

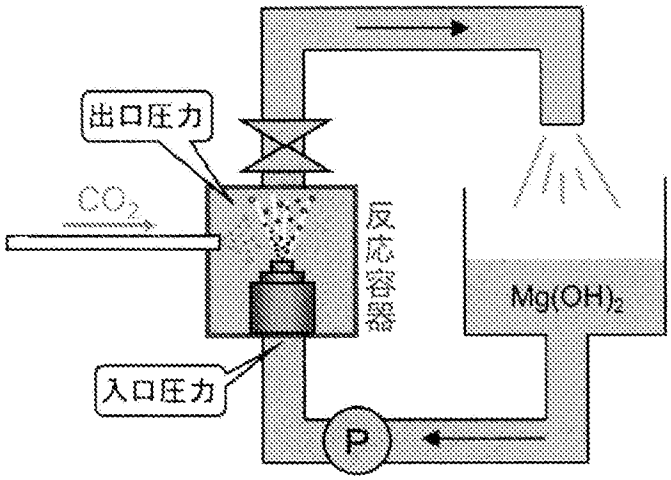
[請求項9] 請求項１～５のいずれかに記載の組成物を製造する方法であって、

無機粒子がセルロース繊維に定着している複合繊維を、熱可塑性樹脂と混合することと、

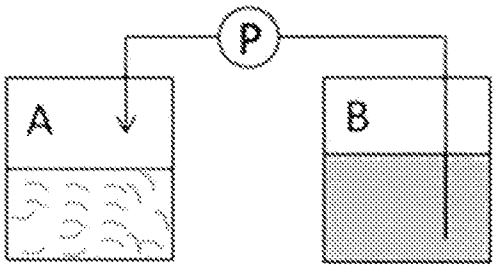
前記複合繊維と前記熱可塑性樹脂との混合物を加熱処理することと、

を含む、上記方法。

[図1]



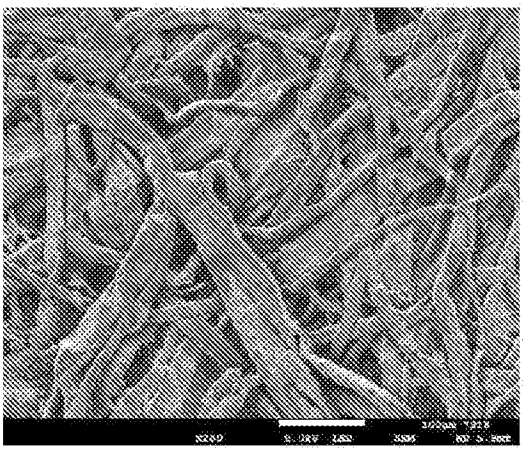
[図2]



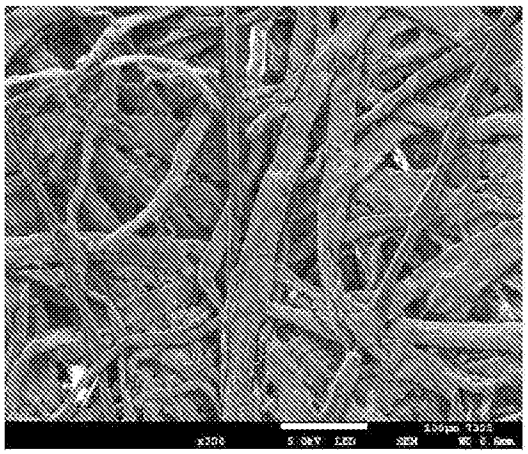
[図3]



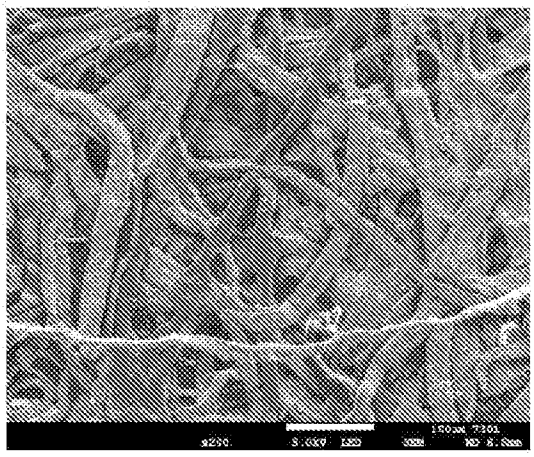
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/033821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; ***C08L 1/00***(2006.01)i; ***C08L 101/16***(2006.01)i; ***D04H 1/413***(2012.01)i; ***D04H 1/425***(2012.01)i; ***D21H 13/24***(2006.01)i; ***D21H 15/12***(2006.01)i; ***D21H 17/67***(2006.01)i
FI: C08L101/00; D21H17/67; D21H13/24; D04H1/413; D04H1/425; C08L1/00; C08L101/16; D21H15/12

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)

C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; D04H1/413; D04H1/425; D21H13/24; D21H15/12; D21H17/67

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-258865 A (CALP CORP) 17 November 1986 (1986-11-17) claim 1, p. 1, lower left column, line 20 to p. 2, upper left column, line 1, p. 2, upper left column, line 14 to lower right column, line 6, p. 3, upper right column, lines 10-15, p. 3, lower right column, lines 10-15, p. 5, upper left column, line 16 to upper right column, line 4, p. 5, lower left column, line 10 to lower right column, line 1, p. 5, lower right column, line 18 to p. 6, lower right column, line 5, p. 7, upper column, production example 1, examples 3-5, table 1	1-3, 5-9
A		4
A	JP 2019-137938 A (JUJO PAPER CO LTD) 22 August 2019 (2019-08-22) entire text	1-9
A	JP 2019-002004 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 10 January 2019 (2019-01-10) entire text	1-9
A	JP 2002-138170 A (YKK CORP) 14 May 2002 (2002-05-14) entire text	1-9

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 November 2022	**22 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/135384 A1 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 11 July 2019 (2019-07-11) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/033821

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 61-258865 A	17 November 1986	(Family: none)	
JP 2019-137938 A	22 August 2019	(Family: none)	
JP 2019-002004 A	10 January 2019	(Family: none)	
JP 2002-138170 A	14 May 2002	(Family: none)	
WO 2019/135384 A1	11 July 2019	US 2020/0332040 A1 entire text EP 3736297 A1 CN 111566130 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/033821

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 101/00(2006.01)i; C08L 1/00(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i; D04H 1/413(2012.01)i; D04H 1/425(2012.01)i; D21H 13/24(2006.01)i; D21H 15/12(2006.01)i; D21H 17/67(2006.01)i
FI: C08L101/00; D21H17/67; D21H13/24; D04H1/413; D04H1/425; C08L1/00; C08L101/16; D21H15/12

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））

C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; D04H1/413; D04H1/425; D21H13/24; D21H15/12; D21H17/67

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２２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）

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	JP 61-258865 A (カルプ工業株式会社) 17.11.1986 (1986-11-17) [請求項１]、第１頁左下欄第２０行目～第２頁左上欄第１行目、第２頁左上欄第１４行目～同頁右下欄第６行目、第３頁右上欄第１０～１５行目、第３頁右下欄第１０～１５行目、第５頁左上欄第１６行目～同頁右上欄第４行目、第５頁左下欄第１０行目～同頁右下欄第１行目、第５頁右下欄第１８行目～第６頁右下欄第５行目、第７頁上欄、製造例１、実施例３～５、[表１]	1-3,5-9
A		4
A	JP 2019-137938 A (日本製紙株式会社) 22.08.2019 (2019-08-22) 全文	1-9
A	JP 2019-002004 A (凸版印刷株式会社) 10.01.2019 (2019-01-10) 全文	1-9
A	JP 2002-138170 A (ワイケイケイ株式会社) 14.05.2002 (2002-05-14) 全文	1-9
A	WO 2019/135384 A1 (凸版印刷株式会社) 11.07.2019 (2019-07-11) 全文	1-9

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
08.11.2022	22.11.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
藤井　明子 4J 5813
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/033821

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 61-258865 A	17.11.1986	（ファミリーなし）	
JP 2019-137938 A	22.08.2019	（ファミリーなし）	
JP 2019-002004 A	10.01.2019	（ファミリーなし）	
JP 2002-138170 A	14.05.2002	（ファミリーなし）	
WO 2019/135384 A1	11.07.2019	US 2020/0332040 A1 全文 EP 3736297 A1 CN 111566130 A	