

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7080404号
(P7080404)

(45)発行日 令和4年6月3日(2022.6.3)

(24)登録日 令和4年5月26日(2022.5.26)

(51)国際特許分類

F I

D 2 1 H 19/36 (2006.01)

D 2 1 H 19/36

Z

D 2 1 H 15/02 (2006.01)

D 2 1 H 15/02

D 2 1 H 11/18 (2006.01)

D 2 1 H 11/18

D 2 1 H 19/34 (2006.01)

D 2 1 H 19/34

請求項の数 14 (全24頁)

(21)出願番号 特願2021-530038(P2021-530038)
 (86)(22)出願日 令和2年6月30日(2020.6.30)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/025681
 (87)国際公開番号 WO2021/002361
 (87)国際公開日 令和3年1月7日(2021.1.7)
 審査請求日 令和3年7月30日(2021.7.30)
 (31)優先権主張番号 特願2019-123037(P2019-123037)
 (32)優先日 令和1年7月1日(2019.7.1)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願
 前置審査

(73)特許権者 000183484
 日本製紙株式会社
 東京都北区王子1丁目4番1号
 (74)代理人 100118902
 弁理士 山本 修
 (74)代理人 100126985
 弁理士 中村 充利
 (74)代理人 100141265
 弁理士 小笠原 有紀
 (74)代理人 100129311
 弁理士 新井 規之
 (72)発明者 松本 眞
 東京都北区王子5丁目2番1号 日本
 製紙株式会社内
 (72)発明者 外岡 遼

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースナノファイバーを含有する紙

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロースナノファイバーと、パルプとを含有する紙であって、

原紙層と顔料塗工層との間にクリア塗工層を備え、前記クリア塗工層にセルロースナノファイバーを含み、

当該クリア塗工層に含まれるセルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して1.35～3.0mmol/gのカルボキシル基を有し、濃度1%(w/v)の水分散液としたときに2500mPa・sを超え7000mPa・s以下のB型粘度(60rpm、20℃)を与えるセルロースナノファイバーである、紙。

【請求項2】

前記紙が単層または多層の原紙層を備え、その少なくとも一層が前記セルロースナノファイバーを含む、請求項1に記載の紙。

【請求項3】

原紙層の片面または両面に前記セルロースナノファイバーを含む層を有する、請求項1または2に記載の紙。

【請求項4】

前記紙が原紙層、およびバインダー成分を含有する層を備え、当該バインダー成分を含有する層が前記セルロースナノファイバーを含む、請求項1に記載の紙。

【請求項5】

前記バインダー成分を含有する層が白色顔料をさらに含む、請求項4に記載の紙。

【請求項 6】

前記セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して 2.5 mmol/g 以下のカルボキシル基を有する請求項 1～5 のいずれかに記載の紙。

【請求項 7】

前記セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して 1.6 mmol/g 以下のカルボキシル基を有する請求項 1～5 のいずれかに記載の紙。

【請求項 8】

前記濃度 1% 水分散液の B 型粘度 (60 rpm 、 20°C) が $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である請求項 1～7 のいずれかに記載の紙。

【請求項 9】

前記濃度 1% 水分散液の B 型粘度 (60 rpm 、 20°C) が $6000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項 1～8 のいずれかに記載の紙。

【請求項 10】

前記セルロースナノファイバーが $2\sim30 \text{ nm}$ の平均繊維径を有する、請求項 1～9 のいずれかに記載の紙。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の紙の製造方法であって、

(1) N-オキシ化合物、および (2) 臭化物、ヨウ化物および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、セルロース系原料を、酸化剤を用いて酸化して酸化されたセルロースを調製する工程、

当該酸化されたセルロースを湿式微粒化处理してセルロースナノファイバーを調製する工程、

当該セルロースナノファイバーを含む液を調製する工程、ならびに

当該液を原紙に塗工または含浸または噴霧する工程、を備える、紙の製造方法。

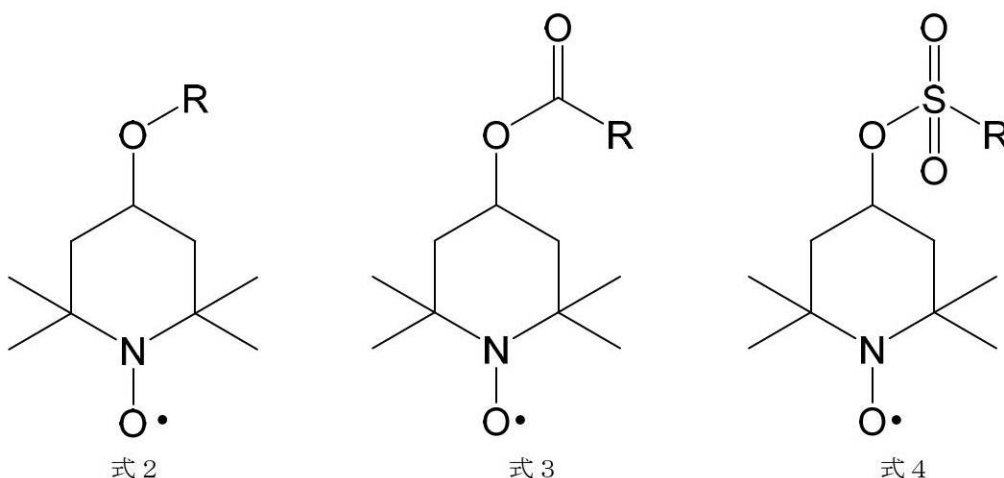
【請求項 12】

前記セルロース系原料が、漂白済みクラフトパルプ、漂白済みサルファイトパルプ、およびセルロース粉末からなる群より選択される、請求項 11 に記載の製造方法。

【請求項 13】

前記 N-オキシ化合物が、下記式 2～式 4：

【化 1】



(式 2～4 中、R は炭素数 4 以下の直鎖または分岐状炭素鎖である)

で表わされる 4-ヒドキシ TEMPO 誘導体から選択される、請求項 11 または 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

前記湿式微粒化处理が、超高压ホモジナイザーを用いて 100 MPa 以上の圧力で前記酸化されたセルロースを解繊することを含む、請求項 11～13 のいずれかに記載の製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロースナノファイバーと、パルプとを含有する紙であって、当該セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して0.9～3.0mmol/gのカルボキシル基を有し、濃度1% (w/v) の水分散液としたときに2500mPa・sを超え7000mPa・s以下のB型粘度 (60rpm、20℃) を与えるセルロースナノファイバーである、紙に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、紙は印刷や各種加工等を経てユーザーの手元に届けられるが、その過程で紙には強度が求められることが多い。強度を向上させるためにセルロースナノファイバーを添加したパルプスラリーから紙を製造することが提案されている (特許文献1および2)。また、特許文献3にはセルロースナノファイバー分散液を塗工液として原紙に塗工することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2012-214943号公報

特開2016-166444号公報

特開2016-056460号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

発明者らは、予備的に検討を行い、特許文献に開示されている紙の強度が十分なレベルでないとの知見を得た。この理由は、特許文献1および2においてはセルロースナノファイバーが官能基を持たないこと、特許文献3においては水分散液としたときに低い粘度を与えるセルロースナノファイバーを用いることにありと推察された。かかる事情を鑑み、本発明は、より強度が向上した紙を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、CNFの有するカルボキシル基の量 (以下、「カルボキシル基量」ともいう) が特定量であり、かつ濃度1% (w/v) の分散液としたときに比較的高いB型粘度を与えるセルロースナノファイバーが前記課題を解決できることを見出した。すなわち、前記課題は以下の本発明によって解決される。

〔1〕セルロースナノファイバーと、パルプとを含有する紙であって、当該セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して0.9～3.0mmol/gのカルボキシル基を有し、濃度1% (w/v) の水分散液としたときに2500mPa・sを超え7000mPa・s以下のB型粘度 (60rpm、20℃) を与えるセルロースナノファイバーである、紙。

〔2〕前記紙が単層または多層の原紙層を備え、その少なくとも一層が前記セルロースナノファイバーを含む、〔1〕に記載の紙。

〔3〕原紙層の片面または両面に前記セルロースナノファイバーを含む層を有する、〔1〕または〔2〕に記載の紙。

〔4〕前記紙が原紙層、およびバインダー成分を含有する層を備え、当該バインダー成分を含有する層が前記セルロースナノファイバーを含む、〔1〕に記載の紙。

〔5〕前記バインダー成分を含有する層が白色顔料をさらに含む、〔4〕に記載の紙。

〔6〕前記セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して1.2mmol/g以上のカルボキシル基を有する〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の紙。

〔7〕前記セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して1.35mmol/g以上のカルボキシル基を有する〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の紙。

〔8〕前記セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して2.5mmol/g以下のカルボキシル基を有する〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の紙。

〔9〕前記セルロースナノファイバーが、絶乾重量に対して1.6mmol/g以下のカルボキシル基を有する〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の紙。

〔10〕前記濃度1%水分分散液のB型粘度(60rpm、20℃)が3000mPa・s以上である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の紙。

〔11〕前記濃度1%水分分散液のB型粘度(60rpm、20℃)が6000mPa・s以下である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の紙。

10

〔12〕前記セルロースナノファイバーが2～30nmの平均繊維径を有する、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の紙。

〔13〕前記〔1〕に記載の紙の製造方法であって、

(1)N-オキシル化合物、および(2)臭化物、ヨウ化物および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、セルロース系原料を、酸化剤を用いて酸化して酸化されたセルロースを調製する工程、

当該酸化されたセルロースを湿式微粒化处理してセルロースナノファイバーを調製する工程、

当該セルロースナノファイバーを含む液を調製する工程、ならびに

当該液を原紙に塗工または含浸または噴霧する工程、を備える、紙の製造方法。

20

〔14〕前記〔1〕に記載の紙の製造方法であって、

(1)N-オキシル化合物、および(2)臭化物、ヨウ化物および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、セルロース系原料を、酸化剤を用いて酸化して酸化されたセルロースを調製する工程、

当該酸化されたセルロースを湿式微粒化处理してセルロースナノファイバーを調製する工程、

パルプと当該セルロースナノファイバーを含むパルプスラリーを調製する工程、ならびに当該パルプスラリーを抄紙する工程、を備える、紙の製造方法。

〔15〕前記セルロース系原料が、漂白済みクラフトパルプ、漂白済みサルファイトパルプ、およびセルロース粉末からなる群より選択される、〔13〕または〔14〕に記載の製造方法。

30

〔16〕前記N-オキシル化合物が、後述する下記式2～式4で表わされる4-ヒドキシTEMPO誘導体から選択される、〔13〕～〔15〕のいずれかに記載の製造方法。

〔17〕前記湿式微粒化处理が、超高压ホモジナイザーを用いて100MPa以上の圧力で前記酸化されたセルロースを解繊することを含む、〔13〕～〔16〕のいずれかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明によって、より強度が向上した紙を提供できる。

【発明を実施するための形態】

40

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明において「X～Y」はその端値であるXおよびYを含む。また、セルロースナノファイバーを単に「CNF」ともいう。

【0008】

1.セルロースナノファイバー(CNF)を含有する紙

(1)紙

本発明において紙とは、パルプを含有する原料スラリーを抄紙して得られる原紙層を備える。本発明の紙は単層の原紙層を備えていてもよく、多層の原紙層を備えていてもよいが、単層の原紙層を備えている紙であると、本発明のCNFを紙に内添した場合に(原紙層に含有させた場合に)、本発明の効果が発現しやすいため好ましい。

50

【0009】

本発明の紙に使用するパルプとしては、化学パルプ（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）、未晒クラフトパルプ（LUKP）等）、機械パルプ（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）、脱墨パルプ（DIP）、未脱墨パルプ、雑誌古紙パルプ、段ボール古紙パルプ等の再生パルプが挙げられ、これらを単独または任意の割合で混合して使用してもよい。

【0010】

本発明の紙は填料を含有してもよい。填料としては、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等の公知の填料が挙げられる。中でも、環境面や紙の保存性等の観点から、重質炭酸カルシウムまたは軽質炭酸カルシウムを使用することが好ましい。

10

【0011】

本発明の紙は、硫酸バンド、各種のアニオン性、カチオン性、ノニオン性あるいは両性の歩留まり向上剤、濾水性向上剤、各種紙力向上剤、内添サイズ剤、嵩高剤、染料、蛍光増白剤、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等の公知の抄紙用内添助剤を必要に応じて含有してもよい。

【0012】

乾燥紙力向上剤としてはポリアクリルアミド、澱粉類等が例示可能である。澱粉類としては、酸化澱粉、カチオン化澱粉、尿素燐酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉等のエーテル化澱粉、デキストリン等が挙げられる。また、湿潤紙力向上剤としてはポリアミドアミンエピクロロヒドリン等が例示可能である。

20

【0013】

抄紙に使用する抄紙機としては、長網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機、円網式抄紙機等の公知の抄紙機を使用できる。抄紙時のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでもよいが、填料として重質炭酸カルシウムまたは軽質炭酸カルシウムを使用した場合は、抄紙時のpHが6～9となるように疑似中性または中性で抄紙することが好ましい。

【0014】

(2) CNF

CNFとは、セルロース系原料を解繊することにより得られるセルロースのシングルマイクロフィブリルであり、好ましくは平均繊維径が2～30nm、平均繊維長が0.1～5μm程度である。なお、CNFの平均繊維径および平均繊維長は、原子間力顕微鏡（AFM）または透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、各繊維を観察した結果から得られる繊維径および繊維長を平均することによって得られる。

30

【0015】

本発明では、絶乾重量に対して0.9～3.0mmol/gのカルボキシル基を有し、濃度1%（w/v）の水分散液としたときに2500mPa・sを超え7000mPa・s以下であるB型粘度（60rpm、20℃）を与えるCNFを用いる。

【0016】

絶乾重量に対して0.9～3.0mmol/gのカルボキシル基を有する本発明で用いるCNF（以下「本発明のCNF」ともいう）は、絶乾重量に対して0.9mmol/g未満のカルボキシル基を有するCNFと比較して、保水性が良好である。

40

【0017】

本発明でのCNFのカルボキシル基量は、絶乾重量に対して、1.2mmol/g以上であることが好ましく、1.35mmol/g以上であることがより好ましい。また、本発明のCNFのカルボキシル基量は、2.5mmol/g以下が好ましく、1.6mmol/g以下であることがより好ましい。

【0018】

本発明のCNFのカルボキシル基量は、CNFの0.5重量%スラリーを60mL調製し、0.1M塩酸水溶液を加えてpH2.5とした後、0.05Nの水酸化ナトリウム水溶

50

液を滴下してpHが11になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量(a)から、下式を用いて算出することができる。

カルボキシル基量 (mmol/g) = a (mL) × 0.05 / CNF重量 (g)

【0019】

本発明のCNFは、濃度1% (w/v) のB型粘度 (60rpm、20℃) が2500mPa・sを超え7000mPa・s以下である水分散液を与える。当該B型粘度はCNFの官能基量、平均繊維長、平均繊維径等の特性を特定する指標であり、本発明のCNFは、グルコース単位の一部が電荷をもつ親水性の置換基に置換されており、さらに繊維長が長い繊維または分岐が多い繊維を多く含有しているため、分散液中で分子鎖中の置換基が静電的に反発した状態で広がり、高いB型粘度を有すると推察される。

10

【0020】

上記したとおり、本発明のCNFは、当該粘度が2500mPa・s以下である水分散液を与えるCNFと比較して、繊維長が長い繊維または分岐が多い繊維を多く含有している可能性がある。繊維長が長い繊維を多く含有している本発明のCNFは、パルプ繊維とパルプ繊維との間に入り強固な水素結合を形成することができる。また、分岐が多い繊維を多く含有している本発明のCNFは、パルプ繊維との間またはCNF同士の間で結合点を多く有するため、より多くの水素結合を形成できると共に、CNF自体の歩留まりが良好になる。更に、前記粘度である水分散液を与える本発明のCNFは保水性も良好であるため、紙の原料スラリー中に本発明のCNFが存在すると、微細繊維の原紙層への歩留まりが向上する。これらの要素が複合的に作用した結果、本発明のCNFを用いることで、パルプ繊維や微細繊維の間の水素結合が強固になり、より強度が向上した紙が得られると推察される。

20

【0021】

当該濃度1% (w/v) のB型粘度は、3000mPa・s以上が好ましい。また、6000mPa・s以下が好ましい。また、当該CNFの濃度を2% (w/v) とした場合、B型粘度 (60rpm、20℃) は7000mPa・sを超え、50000mPa・s以下であることが好ましい。

【0022】

本発明のCNFの水分散液のB型粘度は、公知の手法により測定することができる。例えば、東機産業社のVISCOMETER TV-10粘度計を用いて測定することができる。測定時の温度は20℃であり、ロータの回転数は60rpmである。本発明のCNFの水分散液は、チキソトロピー性を有し、攪拌してせん断応力を与えることで粘度が低下し、静置状態では粘度が上昇しゲル化するという特性を持つため、十分に攪拌した状態でB型粘度を測定することが好ましい。

30

【0023】

前記特徴を備える本発明のCNFを含有する紙は以下の特性を有する。

まず、本発明のCNFを紙に内添した場合 (原紙層に含有させた場合) について説明する。上記したとおり、本発明のCNFを原紙層に含有させると、上記した要素が複合的に作用した結果、原紙層中でのパルプ繊維や微細繊維の間の水素結合が強固になるので、本発明のCNFを内添した紙は、より高い強度を有すると推察される。ただし、これらの効果発現の機構は上記に限定されない。

40

【0024】

次に、本発明のCNFを紙に外添した場合 (原紙層上に設ける層に含有させた場合) について説明する。通常、当該原紙層の上に第2の層を設ける場合、当該層は、塗工液等の原料液体を塗工、含浸、噴霧すること等により形成される。この際、本発明のCNFは高い保水性を有するので、未乾燥状態にある第2の層から、水とともにCNFを含む成分が原紙層へ浸透することが抑制される。更に、分岐が多い繊維を多く含有している本発明のCNFは、CNF同士の間で多くの結合点を有するので、第2の層自体の強度を向上させる。したがって本発明のCNFを外添した紙は、より高い強度を有すると推察される。更に

50

、第２の層は高い透気抵抗度および平滑度も有するので、本発明のＣＮＦを外添した紙は、優れたバリア性や印刷適性も有する。ただし、これらの効果発現の機構は上記に限定されない。

【００２５】

本発明で用いるＣＮＦは、一例として、セルロース系原料を、（１）Ｎ－オキシル化合物、および（２）臭化物、ヨウ化物またはそれらの混合物の存在下で、酸化剤を用いて酸化し、さらに該酸化されたセルロースを湿式微粒化処理して解繊し、ナノファイバー化することにより製造できる。

【００２６】

セルロース系原料は特に限定されず、各種木材由来のクラフトパルプまたはサルファイトパルプ、それらを必要に応じて酸加水分解などの化学処理により精製し、更に高圧ホモジナイザーやミル等で粉碎等したセルロース粉末などを使用できる。また、ケナフ、麻、イネ、バガス、竹等の植物を使用することもできる。この中でも、漂白済みクラフトパルプ（ＢＫＰ）、漂白済みサルファイトパルプ（ＢＳＰ）、セルロース粉末が好ましく、セルロース粉末がより好ましい。

【００２７】

セルロース粉末とは、必要に応じて木材パルプの非結晶部分を酸加水分解処理で除去した後、高圧ホモジナイザーやミル等で粉碎等した後に篩い分けすることで得られるものである。セルロース粉末におけるセルロースの重合度は好ましくは１００～５００程度であり、Ｘ線回折法によるセルロース粉末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１００μｍ以下であり、より好ましくは５０μｍ以下である。体積平均粒子径が１００μｍ以下であると、流動性に優れるＣＮＦ分散液を得ることができる。

【００２８】

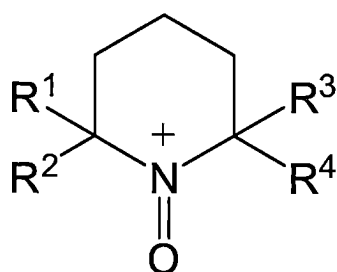
本発明で用いるセルロース粉末として、上記したセルロース粉末を用いてもよいし、ＫＣフロック（日本製紙社製）、セオラスＴＭ（旭化成ケミカルズ社製）、アビセルＲ（ＦＭＣ社製）などの市販品を用いてもよい。

【００２９】

セルロース系原料を酸化する際に用いるＮ－オキシル化合物としては、目的の酸化反応を促進する化合物であれば、いずれの化合物も使用できる。例えば、本発明で使用されるＮ－オキシル化合物としては、下記式１で示される物質が挙げられる。

【００３０】

【化１】



式１

【００３１】

式１中、Ｒ１～Ｒ４は独立に炭素数１～４程度のアシル基である。式１で表される化合物のうち、２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジン－Ｎ－オキシラジカル（以下、「ＴＥＭＰＯ」ともいう）、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジン－Ｎ－オキシラジカル（以下、「４－ヒドロキシＴＥＭＰＯ」ともいう）を発生する化合物が好ましい。また、ＴＥＭＰＯまたは４－ヒドロキシＴＥＭＰＯから得られる誘導体も用いることができ、特に、４－ヒドロキシＴＥＭＰＯの誘導体が最も好ましい。

【0032】

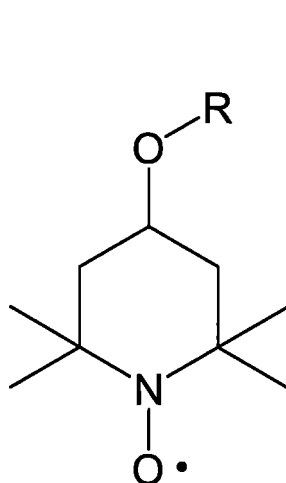
4-ヒドロキシTEMPO誘導体としては、4-ヒドロキシTEMPOの水酸基を、炭素数4以下の直鎖または分岐状炭素鎖を有するアルコールでエーテル化して得られる誘導体、あるいはカルボン酸またはスルホン酸でエステル化して得られる誘導体が好ましい。4-ヒドロキシTEMPOをエーテル化する際には、炭素数が4以下のアルコールを用いれば、アルコール中の飽和、不飽和結合の有無にかかわらず、得られる誘導体が水溶性となり、酸化触媒として良好に機能する4-ヒドロキシTEMPO誘導体を得ることができる。

【0033】

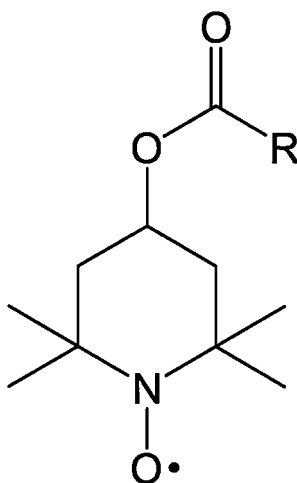
4-ヒドロキシTEMPO誘導体としては、例えば、以下の式2～式4の化合物が挙げられる。

【0034】

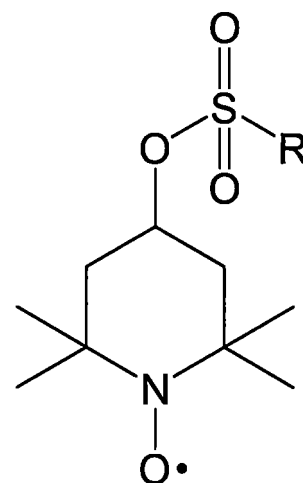
【化2】



式2



式3



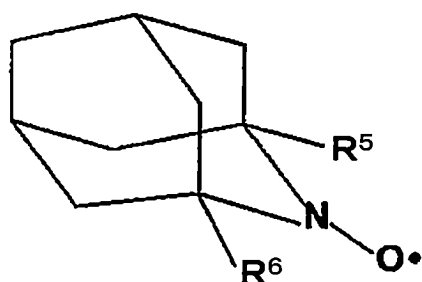
式4

【0035】

式2～4中、Rは炭素数4以下の直鎖または分岐状炭素鎖である。さらに、下記式5で表されるN-オキシル化合物のラジカル、すなわち、アザアダマンタン型ニトロキシラジカルも、短時間で均一なCNFを製造できるため、特に好ましい。

【0036】

【化3】



式5

【0037】

式5中、R5およびR6は、独立に水素またはC1～C6の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基である。

【0038】

セルロース系原料を酸化する際に用いるTEMPOや4-ヒドロキシTEMPO誘導体な

10

20

30

40

50

どのN-オキシル化合物の量は、セルロース系原料をナノファイバー化できる触媒量であれば特に制限されない。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して、0.01~10mmol、好ましくは0.05~5mmol程度である。

【0039】

セルロース系原料の酸化に用いる臭化物またはヨウ化物としては、水中で解離してイオン化可能な化合物、例えば臭化アルカリ金属やヨウ化アルカリ金属などを使用することができる。臭化物またはヨウ化物の使用量は酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して0.1~100mmol、好ましくは0.1~10mmol、さらに好ましくは0.5~5mmol程度である。

【0040】

セルロース系原料の酸化に用いる酸化剤としては、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、過酸化物など、目的の酸化反応を推進し得る酸化剤であれば、いずれの酸化剤も使用できる。中でも、生産コストの観点から、現在工業プロセスにおいて最も汎用されている安価で環境負荷の少ない次亜塩素酸ナトリウムが特に好ましい。酸化剤の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択できる。例えば、絶乾1gのセルロース系原料に対して、0.5~500mmol、好ましくは0.5~50mmol、さらに好ましくは2.5~25mmol程度である。

【0041】

本発明におけるセルロース系原料の酸化は、上記のとおり、(1)4-ヒドロキシTEMPO誘導体などのN-オキシル化合物と、(2)臭化物、ヨウ化物および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、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を用いて、水中で実施することが好ましい。この方法は、温和な条件であってもセルロース系原料の酸化反応を円滑に効率良く進行させることができるため、反応温度は15~30℃程度の室温であってもよい。

【0042】

反応の進行に伴ってセルロース中にカルボキシル基が生成するため、反応液のpHの低下が認められるが、酸化反応を効率良く進行させるためには水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性溶液を添加して反応液のpHを9~12、好ましくは10~11程度に維持することが望ましい。

【0043】

このようにして得た酸化処理されたセルロース系原料を、湿式微粒化処理する等によって解繊することにより、CNFを製造できる。湿式微粒化処理としては、例えば、高速せん断ミキサーや高圧ホモジナイザー等の混合、攪拌、乳化、分散装置を必要に応じて単独もしくは2種類以上組合せて用いることができる。特に、100MPa以上、好ましくは120MPa以上、さらに好ましくは140MPa以上の圧力を印加できる超高圧ホモジナイザーを用いて湿式微粒化処理を行なうとCNFを効率よく製造できる。

【0044】

上記した水分散液のB型粘度は、主として湿式微粒化処理を最適化することで達成できる。例えば前述のとおり調製した酸化セルロースの場合、超高圧ホモジナイザーを用いて、150MPaで2~4パス程度の処理を行うことで、水分散液のB型粘度を所望する範囲とすることができる。パス数が少ないと解繊が不十分となり、B型粘度を上記範囲とすることが困難であることがある。反対にパス数が多いと結晶性が低下して繊維長が短くなるため、やはりB型粘度を上記範囲とすることが困難であることがある。また、カルボキシル基の量が多いほど水分散液のB型粘度は向上する傾向にあるので、処理条件はカルボキシル基量によっても適宜調整する。

【0045】

(3)CNFを含有する紙

上記したとおり、本発明のCNFを紙に含有させることにより、強度が向上した紙が得られる。更に、紙の透気抵抗度や平滑度を向上させることで、バリア性や印刷適性が向上した紙が得られる。

10

20

30

40

50

【0046】

本発明のCNFは、上記したとおり、紙に内添してもよいし（原紙層に含有させる）、紙に外添してもよいし（原紙層に設ける層に含有させる）、その両方であってもよい。内添する場合は原紙層にCNFを含有する紙となり、外添する場合は原紙層上にCNFを含有する層を有する紙となる。

【0047】

原紙層にCNFを含有する紙は、印刷用紙、情報用紙、産業用紙、家庭紙等の用途に好適である。また、原紙層上にCNFを含有する層を有する紙は、印刷用紙、包装用紙等の用途に好適である。本発明の紙は、更に本発明のCNFを含有しない原紙層に設ける層を備えていてもよい。これらの紙にかかる詳細な説明は後述する。

10

【0048】

本発明のCNFを紙に内添する場合、CNFの乾燥重量が、原紙層全体の乾燥重量当たり10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることがより好ましく、2重量%以下であることがさらに好ましい。下限値は本発明の効果が得られる範囲であれば限定されないが、 1×10^{-6} 重量%以上であることが好ましい。

【0049】

本発明のCNFを外添する場合、CNF、CNFとバインダー成分、またはCNFとバインダー成分と白色顔料を含有する液を塗工、含浸、噴霧する等によりCNFを含有する層を形成することができる。本発明では、CNFを含有する液、またはCNFとバインダー成分を含有する液を「クリア液」ともいい、CNFとバインダー成分と白色顔料を含有する液を「顔料液」ともいう。

20

【0050】

CNFを含有する層中のCNFの量は、片面当たりの乾燥塗工量として 10 g/m^2 以下が好ましく、 5 g/m^2 以下がより好ましく、 2 g/m^2 以下がさらに好ましい。下限値は本発明の効果が得られる範囲であれば限定されないが、 $1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2$ 以上であることが好ましい。

また、CNFを含有する層の片面当たりの乾燥塗工量は、CNFとバインダー成分を含有する層の場合は好ましくは $0.05 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。また、CNFとバインダー成分と白色顔料を含有する層の場合は好ましくは $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $3 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $8 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である。

30

【0051】

バインダー成分は、スチレン・ブタジエン系共重合体、スチレン・アクリル系共重合体、エチレン・酢酸ビニル系共重合体、ブタジエン・メチルメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル・ブチルアクリレート系共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メチルメタクリレート系共重合体等の各種共重合体、ポリビニルアルコール類、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、酸化澱粉、陽性澱粉、尿素燐酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉などのエーテル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体等を、必要に応じて、単独または混合して使用することができる。

40

【0052】

白色顔料は、カオリン、クレー、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、ケイ酸、ケイ酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料、プラスチックピグメントなどの有機顔料を用いることができ、これらの白色顔料は、必要に応じて単独で、または混合して使用できる。本発明においては、白色度や印刷適性の観点から重質炭酸カルシウムまたは軽質炭酸カルシウム、あるいはその両方を使用することが好ましく、顔料100重量部中に重質炭酸カルシウムまたは軽質炭酸カルシウム、あるいはその両方を合計で50重量部以上含有することがより好ましい。

【0053】

50

本発明の原紙層上にＣＮＦを含有する層を有する紙では、ＣＮＦを含有する層に、更に必要に応じて、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、着色剤等の製紙用に用いられる各種助剤を適宜含んでいてもよい。

【００５４】

以下、本発明のＣＮＦを含有する紙の具体的な態様について説明する。

上記した本発明のＣＮＦを含有する紙は、印刷用紙の用途に好適である。印刷用紙の具体例としては、新聞用紙、上級印刷用紙（上質紙）、中級印刷用紙（中質紙および上更紙）等の白色顔料を含有する層を有さないものや、アート紙、コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の白色顔料を含有する層を有するものが挙げられる。各印刷用紙の物性は適宜設定され、例えば、坪量は $20 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 程度である。

10

【００５５】

新聞用紙は、一般に 100% の再生パルプ、または再生パルプと木材をほぐすことにより製造される機械パルプを原料パルプとして製造される。上級印刷用紙（上質紙）は、木材を化学処理してリグニンを除去した化学パルプ 100% で原紙層が構成され、中級印刷用紙（中質紙および上更紙）は $40 \sim 100\%$ の化学パルプと $60 \sim 0\%$ の化学パルプ以外のパルプで原紙層が構成される。

【００５６】

本発明のＣＮＦを含有する新聞用紙は、より強度が向上しているため、印刷工程での断紙を防止することができる。特に、原紙層上にＣＮＦを含有する層を有する新聞用紙は、新聞用紙に印刷インキが過度に浸透することを抑制するため、印字濃度が良好である。また、紙表面の平滑性が向上して、印刷品質が向上する。新聞用紙の坪量は $30 \sim 60 \text{ g/m}^2$ 程度である。

20

【００５７】

本発明のＣＮＦを含有する紙は、湿式および乾式電子写真用紙、インクジェット記録用紙、感熱記録用紙、感圧記録用紙、フォーム用紙等の情報用紙、防湿紙、壁紙用裏打ち紙、紙器用紙、成型用紙、合成樹脂層を備える積層板用原紙等の産業用紙、衛生用紙等の家庭用紙、クラフト紙等の包装用紙、板紙、白板紙等の板紙の用途に好適である。特に本発明のＣＮＦを含有する壁紙用裏打ち紙は、平滑度および透気抵抗度が高いので、水系澱粉糊などの接着剤が原紙層に過度に浸透することを抑制し、かつ原紙面の毛羽立ちを抑制して壁紙用樹脂での突起物の発生を防ぐことができるため好適である。

30

【００５８】

２．ＣＮＦを含有する紙の製造方法

（１）内添による方法

当該方法では、上記したパルプを含有する原料スラリーを抄紙する際に、本発明のＣＮＦを原料スラリーに添加することが好ましい。紙が多層の原紙層を備えている場合、ＣＮＦを含有する原紙層は限定されず、一層以上のいずれかの層にＣＮＦを含有すればよい。

【００５９】

（２）外添による方法

当該方法では、ＣＮＦ、ＣＮＦとバインダー成分、またはＣＮＦとバインダー成分と白色顔料を含有する液を原紙層の片面または両面に塗工、含浸、噴霧する等によりＣＮＦを含有する層を形成することができる。当該液は水を溶媒または分散媒とすることが好ましい。バインダー成分および白色顔料としては、前述のものを使用できる。当該液中のＣＮＦの濃度は、本発明の効果が得られ、かつ当該液の粘度が塗工、含浸、噴霧する等が可能な範囲であれば限定されないが、例えば $0.05 \sim 3\% \text{ (w/v)}$ であることが好ましい。

40

【００６０】

塗工、含浸する場合の機器としては、２ロールコーター、ゲートロールコーター、ブレードメタリングコーター、ロッドメタリングコーター、シムサイザー等のフィルム転写型ロールコーター、フラデッドニップ／ブレードコーター、ジェットファウンテン／ブレードコーター、ショートドウェルタイムアプリーケート式コーター、ブレードの替わりにグルーブドロッド、プレーンロッド等を用いたロッドメタリングコーター、カーテンコーター、

50

ダイコーター等の公知の機器を使用できる。

【0061】

また、平滑性および印刷品質の向上等のため、紙に表面処理を施してもよい。表面処理には、弾性ロールとしてコットンロールを用いたスーパーカレンダー、弾性ロールとして合成樹脂ロールを用いたソフトニップカレンダー等、公知の装置を用いることができる。カレンダーは通常の操業範囲内の線圧で用いられるが、嵩高な紙を製造する場合は、低い線圧での表面処理が可能であるソフトニップカレンダーが好ましい。

【実施例】

【0062】

以下に実施例にて本発明をより詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されない。なお、各実施例及び比較例中、特にことわらない限り「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

【0063】

【実施例1-1】

<CNF>

CNFとして、セルロース系原料がNBKP、カルボキシル基量が 1.55 mmol/g 、高圧ホモジナイザー処理が3パスであるTEMPO酸化CNF（日本製紙株式会社製）を使用した。このCNF（以下、「CNF-1」）の水分散液のB型粘度は以下のとおりであった。

濃度1%（w/v）の水分散液： $2530\text{ mPa}\cdot\text{s}$

濃度2%（w/v）の水分散液： $13119\text{ mPa}\cdot\text{s}$

【0064】

LBKP100重量%に対し、1.5重量%（固形分）の硫酸バンド、0.025重量%（固形分）のポリエチレンイミン、4重量%（固形分）のCNF-1を順次添加し、更に乾燥紙力向上剤として0.6重量%（固形分）のポリアクリルアミド、0.2重量%（固形分）の内添サイズ剤を順次添加し、スリーワン・モーターにて500rpmの速度で攪拌して原料スラリーを調製した。当該原料スラリーを用いて手すきで紙を製造し、後述する方法で評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

【0065】

【実施例1-5】

CNF-1の添加量を0.1重量%（固形分）に変更した以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

【実施例1-6】

CNF-1の添加量を1重量%（固形分）に変更した以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

【0066】

【比較例1-1】

CNF-1を添加しなかった以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

【0067】

【実施例1-7】

<CNF>

CNFとして、セルロース系原料がNBKP、カルボキシル基量が 1.03 mmol/g 、高圧ホモジナイザー処理が3パスであるTEMPO酸化CNF（日本製紙株式会社製）を使用した。このCNF（以下、「CNF-3」）の水分散液のB型粘度は以下のとおりであった。

濃度1%（w/v）の水分散液： $2750\text{ mPa}\cdot\text{s}$

【0068】

CNF-1をCNF-3に変更した以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0069】

〔実施例1-8〕

<CNF>

CNFとして、セルロース系原料がNBKP、カルボキシル基量が 1.29 mmol/g 、高圧ホモジナイザー処理が3パスであるTEMPO酸化CNF（日本製紙株式会社製）を使用した。このCNF（以下、「CNF-4」）の水分散液のB型粘度は以下のとおりであった。

濃度1%（w/v）の水分散液： $3310\text{ mPa}\cdot\text{s}$

【0070】

CNF-1をCNF-4に変更した以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

10

【0071】

〔比較例1-4〕

<CNF>

CNFとして、セルロース系原料がNBKP、カルボキシル基量が 0.81 mmol/g 、高圧ホモジナイザー処理が3パスであるTEMPO酸化CNF（日本製紙株式会社製）を使用した。このCNF（以下、「CNF-6」）の水分散液のB型粘度は以下のとおりであった。

濃度1%（w/v）の水分散液： $2640\text{ mPa}\cdot\text{s}$

【0072】

CNF-1をCNF-6に変更した以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

20

【0073】

〔比較例1-5〕

<CNF>

CNFとして、セルロース系原料がNBKP、カルボキシル基量が 0.96 mmol/g 、高圧ホモジナイザー処理が2パスであるTEMPO酸化CNF（日本製紙株式会社製）を使用した。このCNF（以下、「CNF-7」）の水分散液のB型粘度は以下のとおりであった。

濃度1%（w/v）の水分散液： $2070\text{ mPa}\cdot\text{s}$

30

【0074】

CNF-1をCNF-7に変更した以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

【0075】

〔実施例1-2〕

LBKP100重量%を雑誌古紙100重量%に換え、CNF-1の添加量を0.1重量%に変更した以外は、実施例1-1と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

【0076】

〔比較例1-2〕

CNF-1を添加しなかった以外は、実施例1-2と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

40

【0077】

〔実施例1-3〕

CNFの添加量を0.001重量%（固形分）に変更し、坪量を変更した以外は、実施例1-2と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表1に示す。

【0078】

〔実施例1-4〕

坪量を変更した以外は、実施例1-2と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造

50

した紙の物性および評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

〔比較例 1－3〕

C N F－1 を添加しなかった以外は、実施例 1－3 と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

〔実施例 1－9、1－10、比較例 1－6、1－7〕

C N F－1 を C N F－3、C N F－4、C N F－6、C N F－7 にそれぞれに変更した以外は、実施例 1－4 と同様にして手すきで紙を製造し、評価した。製造した紙の物性および評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1】

	実施例 1-1	実施例 1-5	実施例 1-6	比較例 1-1	実施例 1-7	実施例 1-8	比較例 1-4	比較例 1-5
パルプ	LBKP							
CNFの種類	CNF-1			—	CNF-3	CNF-4	CNF-6	CNF-7
CNF配合量	4	0.1	1	0	4	4	0.1	0.1
坪量	36	36	36	36	36	36	36	36
紙厚	80	80	80	80	80	80	80	80
密度	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
灰分	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
引張強さ	1.98	1.62	1.72	1.56	1.85	1.91	1.57	1.58
引張こわさ	198.3	169.7	177.1	166.0	184.2	190.4	166.5	167.1

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

	パルプ	雑誌古紙パルプ		雑誌古紙パルプ						
		実施例 1-2	比較例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	比較例 1-3	実施例 1-9	実施例 1-10	比較例 1-6	比較例 1-7
CNFの種類		CNF-1	—	CNF-1	—	—	CNF-3	CNF-4	CNF-6	CNF-7
CNF配合量 %	(対パルプ固形分)	0.1	0	0.001	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1
坪量 g/m ²		28	28	95	95	95	95	95	95	95
紙厚 μm		56	56	152	152	151	152	152	152	152
密度 g/cm ³		0.50	0.50	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
灰分 %		11.3	11.1	13.7	13.8	13.6	13.8	13.8	13.6	13.6
引張強さ kN/m		1.07	1.04	3.65	3.66	3.72	3.69	3.67	3.70	3.71
引張こわさ kN/m		123.2	115.2	444.4	449.8	434.0	443.9	447.0	437.9	439.2

【0083】

【実施例 2-1】

< CNF >

針葉樹由来の漂白済み未叩解クラフトパルプ（白色度 85 %：日本製紙株式会社製） 5.00 g（絶乾）を TEMPO（Sigma Aldrich 社製） 39 mg（絶乾 1 g のセルロースに対し 0.05 mmol）と臭化ナトリウム 514 mg（絶乾 1 g のセルロースに対し 1.0 mmol）を溶解した水溶液 500 mL に加え、パルプが均一に分散するまで攪拌した。反応系に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を次亜塩素酸ナトリウムが 5.5 mmol/g になるように添加し、室温にて酸化反応を開始した。反応中は系内の pH が低下

するが、3 M水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10に調整した。次亜塩素酸ナトリウムを消費し、系内のpHが変化しなくなった時点で反応を終了した。

【0084】

反応混合物をガラスフィルターで濾過してパルプを分離し、パルプを十分に水洗して酸化パルプ（カルボキシル化セルロース）を得た。パルプの収率は90%であり、酸化反応に要した時間は90分、カルボキシル基量は 1.52 mmol/g であった。これを水で1%（w/v）に調整し、超高压ホモジナイザー（20℃、150 MPa）で3パス処理して、CNFの水分散液を得た。

得られたCNF（以下、「CNF-2」）の平均繊維径は3 nm、平均繊維長は0.75 μm 、カルボキシル基量は 1.52 mmol/g 、濃度1%（w/v）の水分散液のB型粘度は3060 mPa・sであった。

10

【0085】

<クリア液>

前述のとおりに製造したCNF-2の水分散液に、酸化澱粉（日本コーンスターチ社製、SK20）を添加して、澱粉：CNF-2の重量比が15：1であるクリア液を製造した。当該クリア液の固形分濃度10重量%、30℃、60 rpmにおけるB型粘度を表2に示す。

【0086】

<紙の製造>

LBKP100重量%に対し、0.5重量%（固形分）の硫酸バンド、0.77重量%（固形分）のカチオン化澱粉、0.05重量%（固形分）の湿潤紙力向上剤を添加して固形分濃度0.7重量%の原料スラリーを調製した。得られた原料スラリーを用いて抄紙機によって単層の原紙層を製造した。

20

当該原紙層の上に、前記クリア液を手塗りによって塗工し、定法によって乾燥し、紙を製造した。当該紙を後述する方法で評価した。クリア液の片面あたりの乾燥塗工量、紙の物性、および評価結果を表2に示す。

【0087】

[比較例2-1]

クリア液にCNF-2を用いなかった以外は、実施例2-1と同様にして紙を製造し、評価した。

30

【0088】

[実施例2-2～2-4、比較例2-2、2-3]

<CNF>

CNFとして、セルロース系原料がNBKP、カルボキシル基量が 1.38 mmol/g 、高圧ホモジナイザー処理が4パスであるTEMPO酸化CNF（日本製紙株式会社製）を使用した。このCNF（以下、「CNF-5」）の水分散液のB型粘度は以下のとおりであった。

濃度1%（w/v）の水分散液： $5500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

【0089】

CNF-2をCNF-3～CNF-7にそれぞれに変更した以外は、実施例2-1と同様にして紙を製造し、評価した。製造した紙のクリア液の片面あたりの乾燥塗工量、物性および評価結果を表2に示す。

40

【0090】

【表 2】

	実施例 2-1	比較例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	比較例 2-2	比較例 2-3
クリア液	澱粉	重量部	30	30	30	30	30
	CNF		2	2	2	2	2
	CNFの種類		CNF-2	CNF-4	CNF-5	CNF-6	CNF-7
	澱粉/CNF		15	15	15	—	—
白紙品質	重量比		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	片面塗工量	g/m ²	1640	1770	2270	1690	1310
	B型粘度	10%、30℃、60rpm mPa・s	142	142	142	144	144
	紙厚	μm	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	密度	g/cm ³	171	142	165	129	115
	透気抵抗度	秒	1.22	1.43	1.31	1.39	1.40
インキマイレージ濃度1.05		24時間後					

【0091】

【実施例3-1】

<CNF>

実施例2-1と同様にして、CNF-2の水分散液を得た。

【0092】

<クリア液>

CNF-2の水分散液に、酸化澱粉（日本コーンスターチ社製、SK20）を添加して、澱粉：CNF-2の重量比が15：1であるクリア液を製造した。当該クリア液の固形分濃度5重量%、30℃、60rpmにおけるB型粘度を表3に示す。

【0093】

<顔料液>

重質炭酸カルシウム100重量部に対し、バインダー成分としてスチレン・ブタジエン系共重合体2重量部（固形分）、澱粉6.7重量部（固形分）を添加して、固形分60重量%の顔料液を調製した。

【0094】

<紙の製造>

L B K P 100重量%に対し、0.7重量%（固形分）の硫酸バンド、0.30重量%（固形分）のカチオン化澱粉、0.06重量%（固形分）の湿潤紙力向上剤を添加して固形分濃度0.7重量%の原料スラリーを調製した。得られた原料スラリーを用いて抄紙機によって単層の原紙層を製造した。

当該原紙層の上に、ゲートロールコーターによって前記クリア液を塗工し、定法によって乾燥し、さらに、その上にブレードコーターによって前記顔料液を塗工し、定法によって乾燥し、紙を製造した。当該紙を後述する方法で評価した。クリア液および顔料液の片面あたりの乾燥塗工量、紙の物性、ならびに評価結果を表3に示す。

【0095】

[比較例3-1]

クリア液にC N F - 2を用いなかった以外は、実施例3-1と同様にして紙を製造し、評価した。製造した紙のクリア液および顔料液の片面あたりの乾燥塗工量、物性、ならびに評価結果を表3に示す。

【0096】

[実施例3-2～3-4、比較例3-2、3-3]

C N F - 2をC N F - 3～C N F - 7にそれぞれに変更した以外は、実施例3-1と同様にして紙を製造し、評価した。製造した紙のクリア液および顔料液の片面あたりの乾燥塗工量、物性、ならびに評価結果を表3に示す。

【0097】

10

20

30

40

50

【表 3】

処方	濃粉	重量部	実施例 3-1	比較例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 3-4	比較例 3-2	比較例 3-3
クリア液	CNF		30	30	30	30	30	30	30
	CNFの種類		2	0	2	2	2	2	2
	濃粉/CNF		CNF-2	—	CNF-3	CNF-4	CNF-5	CNF-6	CNF-7
	重量比		15	—	15	15	15	15	15
顔料液	片面塗工量	g/m ²	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	B型粘度	mPa・s	550	7	600	660	760	570	440
	処方	重量部	100	100	100	100	100	100	100
	重質炭酸カルシウム		2	2	2	2	2	2	2
白紙品質	バインダー*	重量部	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
	濃粉		7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
	片面塗工量	g/m ²	50	50	50	50	50	50	50
	坪量	g/m ²	44	44	44	44	44	44	44
塗工紙品質	紙厚	μm	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	密度	g/cm ³	37.1	33.7	36.9	37.0	37.1	35.9	36.0
	白紙光沢度	%	77.6	77.6	77.6	77.6	77.6	77.6	77.6
	ISO白色度	%	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0
塗工紙品質	ISO不透明度	%	406	369	398	401	458	388	379
	透気抵抗度	秒	58.9	53.9	58.3	58.5	59.3	57.1	57.1
	印刷光沢度	CM	21.8	20.2	21.4	21.5	22.2	21.2	21.1
	Δグロス	CM	11	54	15	13	10	24	28
塗工紙品質	ビッキング評価	C	0.91	0.98	0.93	0.92	0.91	0.95	0.95
	インキマイレージ濃度1.3	24時間後							

* スチレン・ブタジエン系共重合体

【0098】

【実施例 4-1】

< CNF >

CNFとして、CNF-1を用意した。

< クリア液 >

水に酸化澱粉（日本コーンスターチ社製、SK20）を添加して、クリア液を製造した。
 当該クリア液の固形分濃度5重量%、30℃、60rpmにおけるB型粘度を表4に示す。

< 顔料液 >

重質炭酸カルシウム100重量部に対し、バインダー成分としてスチレン・ブタジエン系

共重合体 2 重量部（固形分）、澱粉 6.7 重量部（固形分）を添加して、更に CNF-10.2 重量部（固形分）を添加して、固形分 60 重量%の顔料液を調製した。

【0099】

<紙の製造>

L B K P 100 重量%に対し、0.7 重量%（固形分）の硫酸バンド、0.30 重量%（固形分）のカチオン化澱粉、0.06 重量%（固形分）の湿潤紙力向上剤を添加して固形分濃度 0.7 重量%の原料スラリーを調製した。得られた原料スラリーを用いて抄紙機によって単層の原紙層を製造した。

【0100】

当該原紙層の上に、ゲートロールコーターによって前記クリア液を塗工し、定法によって乾燥し、さらに、その上にブレードコーターによって前記顔料液を塗工し、定法によって乾燥し、紙を製造した。当該紙を後述する方法で評価した。クリア液および顔料液の片面あたりの乾燥塗工量、紙の物性、ならびに評価結果を表 4 に示す。

10

【0101】

[実施例 4-2 ~ 4-4]

CNF-1 を CNF-3 ~ CNF-5 にそれぞれに変更した以外は、実施例 4-1 と同様にして紙を製造し、評価した。製造した紙のクリア液および顔料液の片面あたりの乾燥塗工量、物性、ならびに評価結果を表 4 に示す。

【0102】

[比較例 4-1]

顔料液に CNF-1 を用いなかった以外は、実施例 4-1 と同様にして紙を製造し、評価した。クリア液および顔料液の片面あたりの乾燥塗工量、紙の物性、ならびに評価結果を表 4 に示す。

20

【0103】

[比較例 4-2、4-3]

CNF-1 を CNF-6、CNF-7 にそれぞれに変更した以外は、実施例 4-1 と同様にして紙を製造し、評価した。製造した紙のクリア液および顔料液の片面あたりの乾燥塗工量、物性、ならびに評価結果を表 4 に示す。

【0104】

30

40

50

【表 4】

ク リ ア 液	処 方	澱粉	重量部 g/m ² mPa・s	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	比較例 4-1	比較例 4-2	比較例 4-3
顔 料 液	片面塗工量	5%、30℃、60rpm		30	30	30	30	30	30	30
	B型粘度			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	処 方	重質炭酸カルシウム	重量部	7	7	7	7	7	7	7
		バインダー*		100	100	100	100	100	100	100
		澱粉		2	2	2	2	2	2	2
白紙品質	CNF			6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
	CNFの種類			0.2	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2
	片面塗工量			CNF-1	CNF-3	CNF-4	CNF-5	—	CNF-6	CNF-7
	坪量			7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
	紙厚			50	50	50	50	50	50	50
塗工紙品質	密度			44	44	44	44	44	44	44
	白紙光沢度			1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14
	ISO白色度			33.7	33.7	33.7	33.8	33.7	33.7	33.7
	ISO不透明度			77.6	77.6	77.6	77.6	77.6	77.6	77.6
	透気抵抗度			88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0	88.0
塗工紙品質	印刷光沢度	CM		389	380	384	398	369	372	375
	△グロス	CM		55.6	55.2	55.3	55.6	53.9	54.7	54.7
	ピッキング評価 C			21.9	21.5	21.6	21.8	20.2	21.0	21.0
	インキマイレージ濃度1.3			26	32	31	25	54	43	40
	24時間後			0.93	0.94	0.94	0.93	0.98	0.96	0.96

* スチレン・ブタジエン系共重合体

【0105】

[評価方法]

(1) 坪量

JIS P 8124:1998に基づいて測定した。

(2) 紙厚および密度

JIS P 8118:2014に基づいて測定した。

(3) 灰分

JIS P 8251:2003に基づいて測定した。

(4) 引張強さ

J I S P 8 1 1 3に基づいて測定した。

(5) 引張こわさ

L o r e n t z e n & W e t t e r 社製引張強度測定機s E O 6 2 / 0 6 4を用いて測定した。

【0106】

(6) 白紙光沢度

J I S P 8 1 4 2に基づいて測定した。

(7) I S O 白色度

J I S P 8 1 4 8に基づいて、村上色彩(株)製色差計C M S - 3 5 S P Xにて、紫外光を含む条件にて測定した。

(8) I S O 不透明度

J I S P 8 1 4 9 : 2 0 0 0に基づいて測定した。

(9) 透気抵抗度

J I S P 8 1 1 7 : 2 0 0 9に基づいて、王研式透気試験機により測定した。

【0107】

(10) 印刷光沢度

ローランド社製オフセット枚葉印刷機(4色)にて、オフセット枚葉用インキ(東洋インキ(株)製N E X - M)を用いて印刷速度8 0 0 0枚/時でベタ部のインキ着肉濃度が藍1.60、紅1.50となる様に藍紅(CM)の順に印刷した。得られた印刷物の藍紅(CM)ベタ印刷部の光沢度を、J I S P - 8 1 4 2に基づいて測定した。

【0108】

(11) Δグロス(印刷光沢度差)

印刷光沢度から白紙光沢度を差し引いた値をΔグロス(印刷光沢度差)とし、Δグロスが15%以上であれば印刷部と白紙部の光沢の差異が十分に得られており、見栄えのよい印刷物といえる。

$\Delta \text{グロス}(\%) = \text{印刷光沢度}(\%) - \text{白紙光沢度}(\%)$

【0109】

(12) ピッキング評価

ローランド社製オフセット枚葉印刷機を用い、インキとして東洋インキ(株)製レオエックスYを用い、8 0 0 0枚/時の速度で藍(C)ベタを印刷した。10枚印刷する間に発生したF面およびW面のピッキングの個数を測定し、その平均値を算出した。

【0110】

(13) インキマイレージ

インキマイレージとは単位インキ量当たりで印刷できる枚葉の部数である。同じ印刷濃度を得るのに必要な単位面積当たりの紙面上のインキ量を発色性とし、これをインキマイレージの簡便な指標として評価した。

インキマイレージが良好であるとは、少ない紙面上インキ量で発色性が良好であることを意味する。具体的には、プリーフバウ試験印刷機(I G T)を用いてベタ印刷を行い、枚葉印刷を想定して印刷後一晩経過後に印刷物の印刷濃度を分光測色計にて測定して全濃度を読み取った。また、脱着式プリントディスクの印刷前と印刷後の重量差を紙面上インキ量とした。プリントディスクに塗布するインキ量を変更して、紙面上インキ量と印刷濃度の関係を求め、その関係式から所定の濃度を得るのに必要な紙面インキ量を算出した。測定時の印圧は7 0 0 N、印刷速度は2.0m/sであった。

【0111】

本発明のC N Fを含有する紙は、より強度が向上した紙であることが明らかである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内
(72)発明者 吉松 丈博
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内
審査官 長谷川 大輔
(56)参考文献 国際公開第2011/001706 (WO, A1)
特開2013-181168 (JP, A)
国際公開第2018/116660 (WO, A1)
特開平11-315489 (JP, A)
国際公開第2011/118748 (WO, A1)
特開2019-052394 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08B1/00-37/18
C09D1/00-10/00
I01/00-201/10
D21B1/00-1/38
D21C1/00-11/14
D21D1/00-99/00
D21F1/00-13/12
D21G1/00-9/00
D21H11/00-27/42
D21J1/00-7/00