

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5416531号
(P5416531)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int.Cl.		F I	
D2 1 H	17/67	(2006.01)	D 2 1 H 17/67
D2 1 H	11/18	(2006.01)	D 2 1 H 11/18
D2 1 H	11/20	(2006.01)	D 2 1 H 11/20
C08B	15/08	(2006.01)	C O 8 B 15/08
C08B	15/02	(2006.01)	C O 8 B 15/02

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-227199 (P2009-227199)	(73) 特許権者	000183484
(22) 出願日	平成21年9月30日 (2009.9.30)		日本製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2011-74529 (P2011-74529A)		東京都北区王子1丁目4番1号
(43) 公開日	平成23年4月14日 (2011.4.14)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成24年3月23日 (2012.3.23)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100141265
			弁理士 小笠原 有紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 填料の前処理方法および前処理された填料を含有する紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

抄紙用填料にセルロースナノファイバーを混合することにより該填料を前処理する、填料の前処理方法であって、

前記セルロースナノファイバーのカルボキシル基量が 0.5 mmol/g 以上である、前記方法。

【請求項 2】

セルロースナノファイバーが、濃度 $2\% (w/v)$ の水分散液における B 型粘度 (60 rpm 、 20) が $500 \sim 7000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である請求項 1 に記載の前処理方法。

【請求項 3】

セルロースナノファイバーの填料に対する添加率が、填料固形分に対し、セルロースナノファイバー固形分として $0.01 \sim 100$ 質量部である請求項 1 または 2 に記載の前処理方法。

【請求項 4】

前記填料として炭酸カルシウムを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の前処理方法。

【請求項 5】

酸を添加することをさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の前処理方法。

【請求項 6】

酸が硫酸バンドである請求項 5 に記載の前処理方法。

【請求項 7】

前記セルロースナノファイバーが、

(1) N - オキシ化合物、及び

(2) 臭化物、ヨウ化物及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、及び

該酸化されたセルロースを湿式微粒化処理してナノファイバー化させる工程を含む方法により得られる、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の前処理方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の前処理方法により処理された填料を紙料に添加して抄紙することを含む、紙の製造方法。 10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の前処理方法により処理された填料を含有する紙料を抄紙することにより得られる紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、填料の前処理方法および前処理された填料を含有する紙に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、紙の製造においては、紙への古紙配合率の増加、紙の製造の高速化や中性化、ワイヤーパートのツインワイヤー化、紙の高灰分化などの傾向がある。特に中性抄紙化は、抄紙 pH を従来の酸性から中性に変化するもので、これに伴い填料として炭酸カルシウムの利用が拡大している。しかし、これらの技術動向は、製紙原料であるパルプおよび填料（もしくは灰分）の歩留りという観点からは好ましいものではない。 20

【0003】

微細繊維（ファイン）や填料など長繊維に比べて小さい製紙原料は、抄紙機のワイヤーパートでの脱水やプレスパートでの搾水により水とともに排出されてしまうため、これらの製紙原料をワイヤー上に留まらせることが重要である。特に、填料の歩留りを向上させることは、排水負荷の軽減、流失原料の削減による製造コストの低減、紙の二面性（表裏差）改善などの品質の向上、生産性の向上などから、紙の製造において重要な意味を有している。 30

【0004】

そこで、填料を紙中に効率良く歩留らせることを目的として、填料をカチオン化澱粉（凝集剤）やジアリルジメチルアンモニウムポリマー（凝結剤）で前処理し、これを紙料へ添加して抄紙する技術が提案されている（特許文献 1、2）。しかし、填料にポリマーを混合する前処理方法では、薬品使用量の増加や紙の密度が上昇する点で問題があり、紙の地合についても改良の余地がある。

【0005】

また、セルロースの改質について、下記に示すように多くの検討がなされている。近年、多糖類を用いた機能性付与という観点から、カルボキシメチルセルロースまたはカルボキシエチルセルロースなどセルロースを化学的に改質した水溶性ポリマーの利用が検討されており、例えば、特許文献 3 や特許文献 4 にあるように、サイズ性や耐水性、填料歩留りの向上効果が報告されている。また、特許文献 5 ではカチオン化澱粉とアニオン多糖類としてのカルボキシメチルセルロースの同時添加が報告されている。しかしながらこれらの方法は、サイズ剤の定着効果などが主眼とされており、また、例えば、紙中灰分が 10 % を超えるような比較的高い灰分量の紙における填料歩留り向上方法としては、不十分であった。 40

【0006】

また、別種のセルロースの改質という点では、特許文献 6 ~ 8 に記載されているように 50

微細フィブリル化セルロースの利用がある。これはセルロース繊維を砥粒板などによって磨砕してフィブリル化を促進した上で利用するものであるが、填料の定着剤として利用する場合は微細フィブリル化セルロースを比較的多量に配合しなくてはならないなど、高灰分化を進める上での歩留り向上方法としては、不十分であった。

【0007】

一方で、紙の高灰分化は、例えば印刷用紙において、印刷が反対面から透けて見える「裏抜け」の防止やインキ着肉性の向上に有効であるが、填料の添加量を増やすと歩留りが低下したり、従来の紙と比較してパルプ含有量が減少するため、引張強さ等の紙の強度やこわさ（剛度）など、紙力を低下させる問題がある。紙力の低下は、紙の製造時や印刷時の断紙を引き起こし、操業効率の悪化や、印刷時の紙粉発生など作業性の悪化をもたらす。紙力を高めるために、パルプなど使用原料を増加（増目）すると、資源の消費につながる。また、紙力剤など薬品使用量を増加すると、地合の悪化や抄紙機の汚れを助長することになる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第4179167号

【特許文献2】特許第4324073号

【特許文献3】特開平9-291490号公報

【特許文献4】特許第3852470号

20

【特許文献5】特開2005-68587号公報

【特許文献6】特開平7-3691号公報

【特許文献7】特許第4009423号

【特許文献8】特許第2967804号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従来の技術では、填料を効率良く歩留らせることと同時に、良好な紙力を得ることを両立することは困難であった。また、カルボキシメチルセルロースのような水溶性ポリマーでは、特に高灰分の紙における歩留り効果が不十分であり、また、微細フィブリル化セルロースでは、効果的に填料を結びつけるためには比較的多量に配合することが必要であり、高灰分化を進めることが困難であった。

30

【0010】

そこで、本発明は、填料歩留りが高く、高灰分で、かつ、紙力の良好な紙を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、紙力を良好に保ちながら歩留りを向上させるための手段として、填料の前処理方法について鋭意検討し、非常に強靱な極微細の繊維であるセルロースナノファイバーを混合することにより填料を前処理し、この前処理した填料を紙料に添加して紙を製造することで、紙力を悪化させることなく特に填料の歩留りを向上させることを見出した。

40

【0012】

詳しくは、填料にセルロースナノファイバーを混合することにより填料を前処理することで、高灰分で紙力の良好な紙が得られることを見出した。

【発明の効果】

【0013】

本発明のセルロースナノファイバーで前処理した填料を添加して抄紙することで、填料の歩留りが高く、高灰分で、紙力の良好な紙を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

50

【0014】

(セルロースナノファイバー)

本発明では、填料にセルロースナノファイバーを混合する。セルロースナノファイバーとは、セルロース系原料を解繊することにより得られる幅2~5nm、長さ1~5 μ m程度のセルロースのシングルマイクロフィブリルである。本発明では、特に、濃度2% (w/v) (すなわち、100mlの分散液中に2gのセルロースナノファイバー(乾燥質量)が含まれる)におけるB型粘度(60rpm、20)が500~7000mPa·s、好ましくは500~2000mPa·sであるセルロースナノファイバーの水分散液を用いることが好ましい。こうしたセルロースナノファイバーは、適度な粘調性を有しており、所望の濃度に調整することができる。セルロースナノファイバーの2% (w/v) 水分散液におけるB型粘度は、比較的低い方が取り扱いが容易であるため好ましく、具体的には、500~2000mPa·s程度が好ましく、500~1500mPa·s程度がより好ましく、500~1000mPa·s程度がさらに好ましい。

10

【0015】

本発明のセルロースナノファイバーの水分散液の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。

【0016】

本発明に用いられる濃度2% (w/v) の水分散液におけるB型粘度(60rpm、20)が500~7000mPa·s、好ましくは500~2000mPa·sであるセルロースナノファイバーは、例えば、(1)N-オキシル化合物、及び(2)臭化物、ヨウ化物又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することができる。

20

【0017】

本発明のセルロースナノファイバーの原料となるセルロース系原料は、特に限定されるものではなく、各種木材由来のクラフトパルプ又はサルファイトパルプ、それらを高圧ホモジナイザーやミル等で粉碎した粉末セルロース、あるいはそれらを酸加水分解などの化学処理により精製した微結晶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。このうち、漂白済みクラフトパルプ、漂白済みサルファイトパルプ、粉末セルロース、微結晶セルロース粉末を用いた場合、比較的low粘度(2% (w/v) 水分散液のB型粘度において500~2000mPa·s程度)のセルロースナノファイバーを効率よく製造することができるので好ましく、粉末セルロース、微結晶セルロース粉末を用いることがより好ましい。

30

【0018】

粉末セルロースはセルロース純度の高い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、粉碎・篩い分けすることで得られる微結晶性セルロースからなる棒軸状粒子である。セルロースの重合度は100~500程度、X線回折法による粉末セルロースの結晶化度は70~90%、レーザー回折式粒度分布測定装置による平均粒子径は100 μ m以下の基本特性を有する。

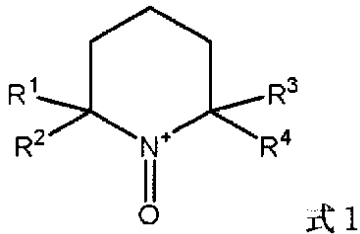
40

【0019】

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、下記一般式(式1)で示される物質が挙げられる。

【0020】

【化1】



【0021】

(式1中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は異なる炭素数1～4程度のアシル基を示す。)

10

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と称する)、及び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と称する)を発生する化合物が好ましい。また、TEMPO又は4-ヒドロキシTEMPOから得られる誘導体も好ましく用いることができ、特に、4-ヒドロキシTEMPOの誘導体が最も好ましく用いることができる。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以下の直鎖或い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か、あるいは、カルボン酸又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関わらず、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。

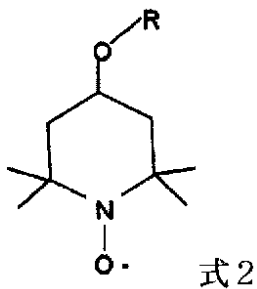
20

【0022】

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。

【0023】

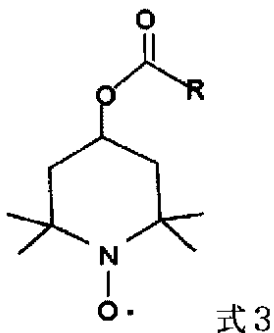
【化2】



30

【0024】

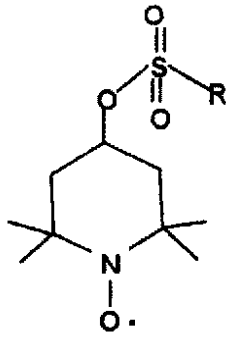
【化3】



40

【0025】

【化4】



式4

10

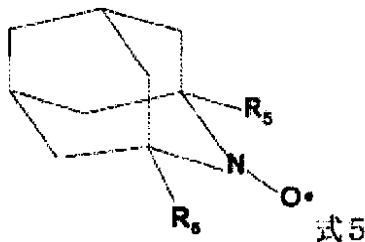
【0026】

(式2～4中、Rは炭素数4以下の直鎖又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、均一なセルロースナノファイバーを製造できるため、特に好ましい。

【0027】

【化5】



式5

20

【0028】

(式5中、R₅及びR₆は、同一又は異なる水素又はC₁～C₆の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基を示す。)

セルロース系原料を酸化する際に用いるTEMPOや4-ヒドロキシルTEMPO誘導体などの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0.01～1mmol、さらに好ましくは0.05～5mmol程度である。

30

【0029】

セルロース系原料の酸化の際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。

【0030】

セルロース系原料の酸化の際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適である。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。

40

【0031】

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-ヒドロキシルTEMPO誘導体などのN-オキシル化合物と、(2)臭化物、ヨウ化物及びこれら混合物が

50

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、セルロース系原料を酸化することを特徴とする。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という特色があるため、反応温度は15～30程度の室温であってもよい。なお、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。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することにより、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。

【0032】

上記のように、(1) N-オキシ化合物、及び(2)臭化物、ヨウ化物、又はこれらの混合物の存在下で、酸化剤を用いて得られた酸化処理されたセルロース系原料を、湿式微粒化処理して解繊することにより、セルロースナノファイバーを製造することができる。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などの混合・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以上の圧力を可能とする超高压ホモジナイザーを用いて湿式微粒化処理を行なうと、比較的粘度(2%(w/v)水分散液のB型粘度において500～2000mPa・s程度)のセルロースナノファイバーを効率よく製造することができるので好ましい。

【0033】

本発明のセルロースナノファイバーは、絶乾1gのセルロースナノファイバーにおけるカルボキシル基量として、0.5mmol/g以上、好ましくは0.9mmol/g以上、さらに好ましくは1.2mmol/g以上であると、均一な分散液の状態となるから望ましい。セルロースナノファイバーのカルボキシル基量は、セルロースナノファイバーの0.5質量%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 パルプ] = a [ml] × 0.05 / 酸化パルプ質量 [g]

また、1/1000規定のpDADMACを用いたコロイド滴定にて滴定可能なアニオン電荷密度として、セルロースナノファイバーの絶乾質量あたり0.1meq./g以上であり、0.5meq./g以上であることが好ましい。

【0034】

(填料)

本発明の填料としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、クレー、焼成カオリン、デラミカオリン、ホワイトカーボン、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、炭酸カルシウム/シリカ複合体、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及び水酸化亜鉛などの無機填料や、尿素・ホルマリン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂及び微小中空微粒子等の有機填料、古紙を再生する工程や紙を製造する工程で発生したスラッジを焼却して得られる再生填料および再生填料の表面を炭酸カルシウムやシリカ、水酸化アルミニウムなどで被覆した填料等の公知の填料を単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。中でも、カルシウムを含む無機粒子や有機無機複合体が好ましい。

【0035】

(填料とセルロースナノファイバーの混合による填料の前処理)

本発明では、填料の水分散液に、セルロースナノファイバーを添加して混合することにより、填料を前処理する。なお、本発明における「前処理」とは、填料を紙料に添加する前に行なう処理のことをいう。

【0036】

前処理時の填料の水分散液の固形分濃度は、十分に混合できる濃度であれば良く、特に

10

20

30

40

50

限定はないが、1～50%程度であり、好ましくは5～30%、より好ましくは10～25%である。1%より低い濃度では混合の効率が悪くなる傾向があり、50%より高い濃度では分散性が悪くなる傾向がある。セルロースナノファイバーの添加量は、填料固形分に対し、セルロースナノファイバーの固形分として0.01～100質量部であり、好ましくは1～20質量部、さらに好ましくは5～20質量部であり、さらに好ましくは5～15質量部である。填料に対しセルロースナノファイバーが多すぎると、大きな凝集体を生成するため光学適性が低下したり、余剰分のセルロースナノファイバーが系内に添加しているカチオン薬品の性能を阻害する傾向があり、少なすぎると、填料歩留の低下や高灰分時に紙力が低下する傾向がある。

【0037】

混合に用いる装置は、混合を十分に行える装置であれば良く、特に限定はないが、例えば、プロペラ羽根、タービン羽根、パドル翼などを有する一般的な攪拌機、ディスパーザーなどの高速回転遠心放射型攪拌機、ホモジナイザー、ホモミキサー、ウルトラミキサーなどの高速回転切断型攪拌機、コロイドミル、プラネタリーミキサーなどの乳化機などが挙げられる。填料とセルロースナノファイバーとの混合を行った分散液は、タンクなどの設備に一時貯えた後に紙料へ添加しても良いが、混合後、直ちに紙料へ添加するほうが好ましい。

【0038】

填料にセルロースナノファイバーを混合することにより、填料とセルロースナノファイバーとを選択的に接触させ、セルロースナノファイバーを填料に絡みつかせたり、また、填料同士を緩やかに凝集させる。こうして前処理した填料的平均粒子径は、未処理填料的平均粒子径の1～2倍であり、1～1.5倍が好ましい。大きすぎると填料歩留り向上の効果には問題はないが、填料が大きな凝集体となって紙層内に存在することになるために、不透明度や白色度が低下しやすい。

【0039】

また、本発明の前処理填料による歩留り向上効果は、特にカルシウムの存在化で大きくなる。填料分散液のカルシウムイオン濃度の調整方法としては、カルシウムを含む無機粒子、好ましくは炭酸カルシウムを含む無機粒子に対して酸性物質を添加することにより、カルシウムを解離させて、カルシウムイオン濃度を上昇させることが効果的である。酸性物質としては、硫酸や塩酸、硝酸などを用いることができるが、紙パルプ分野で一般的に用いられている硫酸バンドを用いることが経済的にも好ましい。酸の添加方法については、特に限定は無いが、酸を添加してカルシウムイオン濃度を上昇させた後にセルロースナノファイバーを添加したほうが、カルシウムイオンを介した凝集促進効果が大きくなる。なお、酸の一部を分割してセルロースナノファイバーの添加後に添加しても良い。酸の添加量は、特に限定されないが、例えば、硫酸バンドを用いた場合、硫酸バンド添加量は、酸化アルミニウム(Al_2O_3)換算で、填料固形分に対し、0.1～5%が好ましい。

【0040】

(前処理填料を含有する紙)

本発明のセルロースナノファイバーで前処理した填料を紙に添加することにより、紙力が良好で灰分が均一に分布した紙を得ることができる。紙の製造に用いることができるパルプ成分としては、化学パルプ(針葉樹の晒クラフトパルプ(NBK P)または未晒クラフトパルプ(NUK P)、広葉樹の晒クラフトパルプ(LBK P)または未晒クラフトパルプ(LUK P)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)等の再生パルプを単独または任意の割合で混合して使用してもよい。特に本発明では、炭酸カルシウムなどの含カルシウム無機物質を多く含む雑誌古紙を原料の一部とした再生パルプを配合している場合に好適である。

【0041】

セルロースナノファイバーで前処理した填料的添加量は、所望の灰分となるように添加すれば良く、特に限定されないが、パルプ固形分に対して1～50質量部、好ましくは1

10

20

30

40

50

0 ~ 30 質量部である。紙の灰分としては、特に制限されないが、5 ~ 30 質量% が好ましく、10 ~ 25 質量% であることが好ましい。本発明において灰分は、J I S P 8 2 5 1 に規定される紙および板紙の灰分試験方法に準拠し、燃焼温度を 525 ± 25 に設定した方法で測定される。なお、後述する顔料およびバインダーを含有する塗料を塗工した場合には、塗工層も含めて灰分が測定される。

【0042】

本発明の紙は、さらに、必要に応じて、硫酸バンドや、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、塩基性塩化アルミニウム、塩基性ポリ水酸化アルミニウムアルミナゾル等のアルミニウム化合物；硫酸第一鉄、硫酸第二鉄等の多価金属化合物；及びシリカゾル等の内添助剤、AKD（アルキルケテンダイマー）、ASA（アルケニル無水コハク酸）、石油系 10 サイズ剤、中性ロジンサイズ剤など各種内添サイズ剤、紙力増強剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紫外線防止剤、退色防止剤、各種澱粉類、着色剤、染料、消泡剤、嵩高剤、ポリアクリルアミド、尿素・ホルマリン樹脂、メラミン・ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドポリアミン樹脂、ポリアミン、ポリエチエンイミン、植物ガム、ポリビニルアルコール、ラテックス、ポリエチレンオキシド、親水性架橋ポリマー粒子分散物、及びこれらの誘導体あるいは変性物等の各種化合物等を含有してもよい。また、蛍光増白剤、消泡剤、pH調整剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等を必要に応じて適宜添加することもできる。

【0043】

抄紙時のpHは、5 ~ 10 が好ましく、6 ~ 9 がより好ましい。pHの調整方法としては、硫酸などの鉱酸や硫酸バンド、炭酸ガスの吹き込みなどを用いることができる。また、必要に応じて上記のpH範囲となるように水酸化ナトリウムや炭酸水素ナトリウムなど 20 といったアルカリを添加することができる。

【0044】

本発明の紙は、公知の抄紙機にて製造されるが、その抄紙条件は特に規定されるものではない。抄紙機としては、長網型、オントップツインワイヤー型、ギャップフォーマー型、円網型、多層型などが挙げられる。

【0045】

（表面処理）

本発明のセルロースナノファイバーで前処理した填料を含有する紙には、表面処理剤を塗工してもよい。表面処理剤としては、表面強度やサイズ性の向上の観点から、水溶性高分子を主成分とする表面処理剤が望ましい。水溶性高分子としては、澱粉、酸化澱粉、加工澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の表面処理剤として通常使用されるものを単独で、あるいは混合して使用することができる。また、表面処理剤として、水溶性高分子の他に、耐水化及び表面強度の向上を目的とする紙力増強剤や、サイズ性付与を目的とする外添サイズ剤を用いてもよい。水溶性高分子を用いる場合には、水溶性高分子とセルロースナノファイバーとを混合して塗工することもできる。セルロースナノファイバーは、単独で塗工することもできる。この場合の片面当たりの塗布量としては、セルロースナノファイバーの固形分質量として、0 30 . 01 ~ 10 g / m² が好ましい。本発明ではまた、表面処理剤を塗工または塗工しない紙の上に、炭酸カルシウムやカオリン、二酸化チタンなどの顔料およびバインダーを含有する塗料を塗工しても良い。 40

【0046】

（用途）

本発明のセルロースナノファイバーで前処理した填料を含有する紙の種類、坪量等には制限はなく、上質紙、印刷用紙、新聞用紙、情報用紙、包装用紙、板紙、各種原紙など様々な用途に使用することができ、特に、再生パルプ由来の灰分や炭酸カルシウムなどの填料の歩留を向上することができる。

【0047】

（作用）

10

20

30

40

50

本発明のセルロースナノファイバーで前処理した填料が、填料の歩留りの向上と良好な紙力の保持を両立できる理由は明白ではないが、例えば以下のように考えられる。

【0048】

セルロースナノファイバーはカルボキシル基量が多くなっており、電気伝導度の低い水中では分散しているが、カルシウムイオンや無機粒子の表面の微弱にイオン化したカルシウムの存在下では、イオン結合し定着する。セルロースナノファイバーは、従来のカルボキシメチルセルロースなどの水溶性ポリマーに比べて繊維長が非常に長く、粒子と粒子を結び付ける力が強いと考えられる。このような効果は電気伝導度が高い条件や、カルシウム以外のアルミニウムなどの多価金属イオンの存在下でも同様の効果を発揮する。さらにセルロースナノファイバーは、ポリアクリルアミドなどの他の水溶性有機ポリマーに比べて剛性のある繊維であることから、せん断力に対する耐性が高いため、抄紙機のせん断力のもので高い歩留を得ることができると考えられる。そして、セルロースナノファイバーを紙料に直接添加するよりも、填料と予め混合することにより、セルロースナノファイバーと填料との接触頻度が増し、効率的に填料を留めることができると推測される。

10

【0049】

一方で、従来の澱粉やポリマー等で前処理した填料と比べて、本発明のセルロースナノファイバーで前処理した填料のほうが、紙料中の繊維と結合しやすく、紙力に優れた紙が得られると推測される。セルロースナノファイバーは、澱粉やポリマーの水溶性高分子とは異なり、パルプ繊維と構造が類似しており、繊維との間で水素結合を形成しやすいことから、繊維と繊維の結び付きを高めると考えられる。

20

【実施例】

【0050】

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るものではない。

<セルロースナノファイバーの製造例1>

粉末セルロース(日本製紙ケミカル(株)製、粒径 $2.4\ \mu\text{m}$) $15\ \text{g}$ (絶乾)を、TEMPO(Sigma Aldrich社) $78\ \text{mg}$ ($0.5\ \text{mmol}$)と臭化ナトリウム $755\ \text{mg}$ ($7\ \text{mmol}$)を溶解した水溶液 $500\ \text{ml}$ に加え、粉末セルロース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(有効塩素 5%) $50\ \text{ml}$ を添加した後、 $0.5\ \text{N}$ 塩酸水溶液でpHを 10.3 に調整し、酸化反応を開始した。反応中は系内のpHは低下するが、 $0.5\ \text{N}$ 水酸化ナトリウム水溶液を逐次添加し、pH 10 に調整した。2時間反応した後、遠心操作($6000\ \text{rpm}$ 、 30 分、 20°C)で酸化した粉末セルロースを分離し、十分に水洗することで酸化処理した粉末セルロースを得た。酸化処理した粉末セルロースの 2% (w/v)スラリーをミキサーにより $12,000\ \text{rpm}$ 、 15 分処理し、さらに粉末セルローススラリーを超高圧ホモジナイザーにより $140\ \text{MPa}$ の圧力で5回処理したところ、透明なゲル状分散液が得られた。

30

【0051】

<セルロースナノファイバーの製造例2>

粉末セルローススラリーを超高圧ホモジナイザーにより $120\ \text{MPa}$ の圧力で5回処理した以外は、製造例1と同様にしてセルロースナノファイバー分散液を得た。

40

【0052】

<セルロースナノファイバーの製造例3>

粉末セルローススラリーを超高圧ホモジナイザーにより $100\ \text{MPa}$ の圧力で5回処理した以外は、製造例1と同様にしてセルロースナノファイバー分散液を得た。

【0053】

<セルロースナノファイバーの製造例4>

湿式微粒化処理において、超高圧ホモジナイザーの代わりに、回転刃ミキサー(周速 $37\ \text{m/s}$ 、日本精機製作所社、処理時間 30 分)を用いた以外は、製造例1と同様にしてセルロースナノファイバー分散液を得た。

【0054】

50

<セルロースナノファイバーの製造例 5 >

TEMPOの代わりに、4-メトキシTEMPOを用いた以外は、製造例1と同様にしてセルロースナノファイバー分散液を得た。

【0055】

<セルロースナノファイバーの製造例 6 >

粉末セルロースの代わりに、漂白済みの未叩解サルファイトパルプ（日本製紙ケミカル社製）を用い、140MPaの超高压ホモジナイザーで40回処理した以外は、製造例1と同様にしてセルロースナノファイバー分散液を得た。

【0056】

<セルロースナノファイバーの製造例 7 >

粉末セルロースの代わりに、漂白済みの未叩解サルファイトパルプ（日本製紙ケミカル社製）を用い、回転刃ミキサー（周速37m/s、日本精機製作所社）で5時間処理した以外は、製造例1と同様にしてセルロースナノファイバー分散液を得た。

【0057】

製造例1～製造例7で得たセルロースナノファイバーのB型粘度（60rpm、20）をVISCOMETER TV-100粘度計（東機産業社）を用いて測定した。結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

	原料	触媒	湿式微粒化処理		セルロース ナノファイバー
			分散機	圧力	B型粘度 (mPa・s)
製造例1	粉末セルロース	TEMPO	超高压ホモジ ナイザー	140MPa (5回)	890
製造例2	粉末セルロース	TEMPO	超高压ホモジ ナイザー	120MPa (5回)	984
製造例3	粉末セルロース	TEMPO	超高压ホモジ ナイザー	100MPa (5回)	1264
製造例4	粉末セルロース	TEMPO	回転刃ミキサー (30分)	—	2860
製造例5	粉末セルロース	4-メキシ TEMPO	超高压ホモジ ナイザー	140MPa (5回)	850
製造例6	サルファイト パルプ	TEMPO	超高压ホモジ ナイザー	140MPa (40回)	5568
製造例7	サルファイト パルプ	TEMPO	回転刃ミキサー (5時間)	—	6850

【0059】

製造例1～7の方法により、濃度2%（w/v）の水分散液におけるB型粘度（60rpm、20）が500～7000mPa・sであるセルロースナノファイバーを得ることができた。このうち、製造例1～3及び製造例5で得られたセルロースナノファイバーは、濃度2%（w/v）の水分散液におけるB型粘度（60rpm、20）が500～

10

20

30

40

50

2000 mPa・s の範囲内であり、流動性がきわめて良好であった。

【0060】

<紙の製造例>

次に、上記の方法により得られたセルロースナノファイバーを用いて填料を前処理し、紙料に添加して抄紙した例を示す。各例における評価測定は下記の方法で行い、結果を表2～7に示した。なお、結果は、測定値の平均値で表す。また、特にことわらない限り、部および%は質量部および質量%を示す。

[評価測定方法]

- ・灰分：JIS P 8251：2003に従った。
- ・裂断長：JIS P 8113：1998に従った。
- ・曲げこわさ：ISO-2493に準じて、L&W Bending Tester Code 160 (Lorentzen & Wettre社製)を用いて曲げ角度が15°の曲げこわさを測定した。

10

【0061】

[実施例1]

(填料の前処理)

軽質炭酸カルシウム(填料；ロゼッタ型、平均粒子径3.5 μm、固形分濃度20.0%の水分散液)に対し、製造例1のセルロースナノファイバーを固形質量比で0.1となるように添加し(CNF：填料=1：10、CNFはセルロースナノファイバーを表す。)、スリーワン・モーターにて300 rpmの速度で混合して、前処理した軽質炭酸カルシウム分散液を得た。

20

【0062】

(紙の製造)

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP、CSF(カナダ標準フリーネス)410 ml)のスラリーに、スリーワン・モーターにて500 rpmの速度で攪拌しながら、パルプ固形分質量に基づいて、上記の前処理した軽質炭酸カルシウムを10.0質量%添加し(紙中灰分9質量%に相当する)、さらに硫酸バンドを1.0固形分質量%、歩留向上剤(商品名：リアライザーR300、ソマル社製)を100 ppmとなるように添加・混合し紙料を調製した。次に、JIS P 8209に基づいて手抄シート5枚を作製した。

30

【0063】

[実施例2]

軽質炭酸カルシウムに対し、製造例1のセルロースナノファイバーを固形質量比で0.07となるように(CNF：填料=1：15)混合した以外は、実施例1と同様にした。

【0064】

[実施例3]

軽質炭酸カルシウムに対し、製造例1のセルロースナノファイバーを固形質量比で0.03となるように(CNF：填料=1：30)混合した以外は、実施例1と同様にした。

【0065】

[比較例1]

前処理した軽質炭酸カルシウムに代えて、未処理の(セルロースナノファイバーと混合してない)軽質炭酸カルシウムを用いた以外は、実施例1と同様にした。

40

【0066】

【表 2】

表2	CNF: 填料 混合比	前処理填料 添加量 %	未処理填料 添加量 %	灰分 %	裂断長 km	曲げ こわさ μ Nm
実施例 1	1:10	10.0	0	9.0	7.2	150
実施例 2	1:15	10.0	0	8.9	6.9	147
実施例 3	1:30	10.0	0	8.7	6.3	144
比較例 1	—	0	10.0	8.5	5.9	141

10

【 0 0 6 7 】

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 の結果より、セルローズナノファイバーで填料を前処理することで、紙中灰分 9 % といった比較的高灰分の条件下でも填料歩留りが良好であり、かつ紙力が良好な紙が得られることが判る。

【 0 0 6 8 】

[実施例 4]

前処理した軽質炭酸カルシウムを 15.0 質量% 添加した（紙中灰分 12 質量% に相当する）以外は、実施例 1 と同様にした。

20

【 0 0 6 9 】

[実施例 5]

前処理した軽質炭酸カルシウムを 15.0 質量% 添加した（紙中灰分 12 質量% に相当する）以外は、実施例 2 と同様にした。

【 0 0 7 0 】

[実施例 6]

前処理した軽質炭酸カルシウムを 15.0 質量% 添加した（紙中灰分 12 質量% に相当する）以外は、実施例 3 と同様にした。

【 0 0 7 1 】

[比較例 2]

前処理した軽質炭酸カルシウムに代えて、未処理の軽質炭酸カルシウムを使用した以外は、実施例 4 と同様にした。

30

【 0 0 7 2 】

[比較例 3]

紙力剤（商品名：ハーmaid EX 288、ハリマ化成社製）を 0.1 質量% 添加した以外は、比較例 2 と同様にした。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表3	CNF: 填料 混合比	前処理填料 添加量 %	未処理填料 添加量 %	紙力剤 添加量 %	灰分 %	裂断長 km	曲げ こわさ μ Nm
実施例 4	1:10	15.0	0	0	12.9	6.9	146
実施例 5	1:15	15.0	0	0	12.6	6.7	144
実施例 6	1:30	15.0	0	0	12.2	6.0	139
比較例 2	—	0	15.0	0	12.0	5.1	135
比較例 3	—	0	15.0	0.1	11.4	5.4	146

40

50

【 0 0 7 4 】

実施例 4 ~ 6 および比較例 2、3 の結果より、セルロースナノファイバーで填料を前処理することで、紙中灰分 1 2 % といった高灰分の条件下でも填料歩留りが良好であり、かつ紙力が良好な紙が得られることが判る。特に、セルロースナノファイバーで前処理した填料を用いた本発明の紙（実施例 4 ~ 6）は、紙力剤を添加した紙（比較例 3）に比べて、裂断しにくいことが判る。

【 0 0 7 5 】

[実施例 7]

前処理した軽質炭酸カルシウムを 2 0 . 0 質量% 添加した（紙中灰分 1 5 質量% に相当する）以外は、実施例 1 と同様にした。

【 0 0 7 6 】

[実施例 8]

前処理した軽質炭酸カルシウムを 2 0 . 0 質量% 添加した（紙中灰分 1 5 質量% に相当する）以外は、実施例 2 と同様にした。

【 0 0 7 7 】

[実施例 9]

前処理した軽質炭酸カルシウムを 2 0 . 0 質量% 添加した（紙中灰分 1 5 質量% に相当する）以外は、実施例 3 と同様にした。

【 0 0 7 8 】

[比較例 4]

前処理した軽質炭酸カルシウムに代えて、未処理の軽質炭酸カルシウムを使用した以外は、実施例 7 と同様にした。

【 0 0 7 9 】

【 表 4 】

表4	CNF: 填料 混合比	前処理填料 添加量 %	未処理填料 添加量 %	灰分 %	裂断長 km	曲げ こわさ μ Nm
実施例 7	1:10	20.0	0	15.5	4.9	141
実施例 8	1:15	20.0	0	15.4	4.7	139
実施例 9	1:30	20.0	0	15.0	4.6	135
比較例 4	—	0	20.0	14.9	4.1	131

【 0 0 8 0 】

実施例 7 ~ 9 および比較例 4 の結果より、セルロースナノファイバーで填料を前処理することで、紙中灰分 1 5 % といった高灰分の条件下でも填料歩留りが良好であり、かつ紙力が良好な紙が得られることが判る。

【 0 0 8 1 】

[実施例 1 0]

広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP、CSF（カナダ標準フリーネス）4 1 0 m l）のスラリーに、スリーワン・モーターにて 5 0 0 r p m の速度で攪拌しながら、パルプ固形分質量に基づいて、実施例 2 の前処理した軽質炭酸カルシウム 1 0 . 0 質量% 及び未処理の軽質炭酸カルシウム 5 . 0 質量%（填料合計で紙中灰分 1 2 質量% に相当する、前処理填料：未処理填量（固形分質量比）= 2 : 1）を添加し、さらに硫酸バンドを 1 . 0 固形分質量%、歩留向上剤（商品名：リアライザー R 3 0 0、ソマル社製）を 1 0 0 p p m となるように添加・混合し紙料を調製した。次に、J I S P 8 2 0 9 に基づいて手抄シート 5 枚を作製した。

【 0 0 8 2 】

【実施例 1 1】

前処理した軽質炭酸カルシウム：未処理の軽質炭酸カルシウム（固形分質量比）を 1：2 とした以外は、実施例 1 0 と同様にした。

【0083】

【表 5】

表5	CNF: 填料 混合比	前処理填料 添加量 %	未処理填料 添加量 %	紙力剤 添加量 %	灰分 %	裂断長 km	曲げ こわさ μNm
実施例 5	1:15	15.0	0	0	12.6	6.7	144
実施例 10	1:15	10.0	5.0	0	12.3	6.0	140
実施例 11	1:15	5.0	10.0	0	12.2	5.7	138
比較例 2	—	0	15.0	0	12.0	5.1	135
比較例 3	—	0	15.0	0.1	11.4	5.4	146

10

【0084】

実施例 1 0、1 1 と前記実施例 5 および比較例 2、3 の結果から、セルロースナノファイバーで前処理した填料の一部を未処理の填料に置き換えると、填料歩留りおよび紙力は若干低下するものの、いずれも高灰分領域において十分に維持されることが判る。

20

【0085】

【実施例 1 2】

広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP、CSF（カナダ標準フリーネス）410ml）のスラリーに、スリーワン・モーターにて500rpmの速度で攪拌しながら、パルプ固形分質量に基づいて、実施例 2 の前処理した軽質炭酸カルシウム 7.5 質量% 及び未処理の軽質炭酸カルシウム 7.5 質量%（填料合計で紙中灰分 12 質量% に相当する、前処理填料：未処理填料（固形分質量比）= 1：1）を添加し、さらに製造例 1 のセルロースナノファイバーを 0.5 固形分質量%、硫酸バンドを 1.0 固形分質量%、歩留向上剤（商品名：リアライザー R300、ソマル社製）を 100ppm となるように添加・混合し紙料を調製した。次に、JIS P 8209 に基づいて手抄シート 5 枚を作製した。

30

【0086】

【比較例 5】

前処理した填料に代えて、未処理の軽質炭酸カルシウムを使用し、かつ、製造例 1 のセルロースナノファイバーの添加量を 1.0 固形分質量% とした以外は、実施例 1 2 と同様にした。

【0087】

【表 6】

表6	CNF: 填料 混合比	前処理填料 添加量 %	未処理填料 添加量 %	CNF 添加量 %	紙力剤 添加量 %	灰分 %	裂断長 km	曲げ こわさ μNm
実施例 5	1:15	15.0	0.0	0.0	0	12.6	6.7	144
実施例 12	1:15	7.5	7.5	0.5	0	12.3	5.9	147
比較例 5	—	0	15.0	1.0	0	12.1	5.5	148

40

【0088】

50

実施例 12、比較例 5 と前記実施例 5 の結果から、セルロースナノファイバーで前処理した填料の一部を未処理の填料に置き換え、セルロースナノファイバーを直接紙料に添加した場合（実施例 12）は、未処理の填料を用いない場合（実施例 5）に比べて填料歩留りおよび紙力が若干低下するものの、填料をセルロースナノファイバーで前処理せず、セルロースナノファイバーを直接紙料に添加した場合（比較例 5）に比べて、高灰分での填料歩留りが良好であり、また、裂断しにくいことが判る。

【0089】

[実施例 13]

新聞古紙と雑誌古紙を原料とする再生パルプ（DIP、CSF（カナダ標準フリーネス）210ml）のスラリーに、スリーワン・モーターにて500rpmの速度で攪拌しながら、パルプ固形分質量に基づいて、実施例 2 の前処理した軽質炭酸カルシウムを15.0質量%添加し（紙中灰分13質量%に相当する）、さらに硫酸バンドを1.0固形分質量%、歩留向上剤（商品名：リアライザーR300、ソマール社製）を100ppmとなるように添加・混合し紙料を調製した。次に、JIS P 8209に基づいて手抄シート5枚を作製した。

10

【0090】

[実施例 14]

前処理した軽質炭酸カルシウム15.0質量%に代えて、前処理した軽質炭酸カルシウム10.0質量%及び未処理の軽質炭酸カルシウム5.0質量%（前処理填料：未処理填料（固形分質量比）=2：1に相当する）を使用した以外は、実施例 13 と同様にした。

20

【0091】

[実施例 15]

前処理した軽質炭酸カルシウム：未処理の軽質炭酸カルシウム（固形分質量比）を1：2とした以外は、実施例 14 と同様にした。

【0092】

[比較例 6]

前処理した填料に代えて、未処理の軽質炭酸カルシウムを使用した以外は、実施例 13 と同様にした。

【0093】

【表 7】

30

表7	CNF:填料 混合比	前処理填料 添加量 %	未処理填料 添加量 %	灰分 %	裂断長 km	曲げ こわさ μNm
実施例 13	1:15	15.0	0	14.1	3.5	144
実施例 14	1:15	10.0	5.0	13.6	3.1	140
実施例 15	1:15	5.0	10.0	13.3	3.0	138
比較例 6	—	0	15.0	13.2	2.8	137

40

【0094】

実施例 13～15 および比較例 6 の結果から、再生パルプを含有する紙においても、高灰分での填料歩留りおよび紙力が良好であることが判る。

フロントページの続き

- (72)発明者 織裳 太一
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 後藤 至誠
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 中浜 克彦
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 宮脇 正一
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 勝川 志穂
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 阿部 裕
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内
- (72)発明者 飯嶋 夕子
東京都北区王子5丁目2番1号 日本製紙株式会社 技術研究所内

審査官 河原 肇

- (56)参考文献 特開昭63-295793(JP,A)
特開2009-161613(JP,A)
特開2008-308802(JP,A)
特表2012-529572(JP,A)
再公表特許第2004/007837(JP,A1)
特開平10-256088(JP,A)
特開昭63-203894(JP,A)
国際公開第2010/125247(WO,A1)
特開平10-60001(JP,A)
特開2009-57552(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B	1/00 -	1/38
D21C	1/00 -	11/14
D21D	1/00 -	99/00
D21F	1/00 -	13/12
D21G	1/00 -	9/00
D21H	11/00 -	27/42
D21J	1/00 -	7/00
C08B	1/00 -	37/18