(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平9－239903

(43)公開日　平成９年(1997)９月16日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｂ３２Ｂ　23/02			Ｂ３２Ｂ　23/02		
Ｂ０１Ｊ　20/26			Ｂ０１Ｊ　20/26	Ｄ	
Ｂ６５Ｄ　81/26			Ｂ６５Ｄ　81/26	Ｈ	
Ｄ２１Ｈ　27/30			Ｄ２１Ｈ　1/02	Ａ	
11/20			5/14	Ｂ	

審査請求　未請求　請求項の数８　ＦＤ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願平8－79338

(22)出願日　平成８年(1996)３月８日

(71)出願人　000176637
三島製紙株式会社
静岡県富士市原田506番地

(72)発明者　石野　良明
静岡県富士市原田970番地

(72)発明者　鈴木　請一
静岡県富士市富士見台７丁目４番21号

(74)代理人　弁理士　岩本　久美子

(54)【発明の名称】　膨潤性積層シート

(57)【要約】

【課題】　優れた吸液性を有し、且つ、湿潤時の表面強度が高く、悪臭物質に対する脱臭作用を有する中性の膨潤性シートを提供する。

【解決手段】　繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の少なくとも一部にカチオン型水溶性高分子との高分子電解質錯体が形成されてなる吸水性繊維を含む吸液層と、その少なくとも片面に多官能性樹脂により架橋結合した繊維状カルボキシメチルセルロースを含む表面層が抄き合わせ接合により積層されてなることを特徴とする膨潤性積層シート。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の少なくとも一部にカチオン型水溶性高分子との高分子電解質錯体が形成されてなる吸水性繊維を含む吸液層と、その少なくとも片面に多官能性樹脂により架橋結合した繊維状カルボキシメチルセルロースを含む表面層が抄き合わせ接合により積層されてなることを特徴とする膨潤性積層シート

【請求項２】　吸液層が製紙用繊維を含むことを特徴とする請求項１に記載の膨潤性積層シート。

【請求項３】　表面層が製紙用繊維を含むことを特徴とする請求項１に記載の膨潤性積層シート。

【請求項４】　製紙用繊維が、植物パルプ、半合成繊維および合成繊維から選ばれた少なくとも１種である請求項２または３に記載の膨潤性積層シート。

【請求項５】　吸液層が繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を含むことを特徴とする請求項１、２または４に記載の膨潤性積層シート

【請求項６】　表面層が繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を含むことを特徴とする請求項１、３または４に記載の膨潤性積層シート

【請求項７】　繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩が、繊維状カルボキシメチルセルロースのアルミニウム塩、鉄塩または亜鉛塩であることを特徴とする請求項５または６に記載の膨潤性積層シート

【請求項８】　カチオン型水溶性高分子がキトサン、重合体の側鎖に１級、２級、３級または４級窒素原子を有するポリマーおよび重合体の主鎖に１級、２級、３級または４級窒素原子を有するポリマーの中から選ばれた少なくとも１種である請求項１～７のいずれかに記載の膨潤性積層シート。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、業務用米飯の運搬トレーの内面に貼合したり、内袋にして米飯を入れて結露水を吸収するシート、青果等の鮮度を保つために結露水を吸収するのに用いる包装用シート、化粧用や薬用ハップ剤を吸収させる基材となるシート、汗や皮脂を拭い、アンモニアやアミン臭を除去するために用いる使い捨てサニタリー製品に用いるシート、肉や魚介類などの食品類から出る液汁を吸収し、アンモニアやアミン臭を低減するために食品容器内に敷くシート、或いは電子レンジで食品容器を加熱する際に予め水を吸収させておいて水蒸気の発生源として用いたり、肉魚の保鮮のために水分を吸収させておいて包装する等の用途、更には、結露水を吸収するための建材用シート等の各種の用途に用いることのできる水分を吸収して当初の形態を保持したまま膨潤し、且つアンモニアやアミン系悪臭の脱臭能力を兼備するシートに関する。

【０００２】

2

【従来の技術】業務用米飯は、炊き上げた直後にプラスッチック製食函に入れて密封し運搬される際、水蒸気が結露して食味を低下させる。これを防ぐために、ティッシュペーパーなどを束ねて通気性の不織布袋に入れた結露水吸収袋を米飯と接触するように置くことが行われている。また、青果などの結露水を吸収するために膨潤性シートを包装に用いることも行われている。

【０００３】化粧用や薬用ハップ剤の基材や、汗・皮脂清拭用サニタリーシートは、吸液性、膨潤時の引っ張り強度や表面強度が要求されるため、従来から不織布が多用されている。このサニタリーシートについては、汗とともに発散されるアンモニア等の悪臭を除去するため、膨潤性シートに活性炭やゼオライトなどの脱臭剤が添加されたものが使用される場合もある。

【０００４】生鮮食料品は、発泡ポリスチレンなどの素材からなるトレイに載せて透明フィルムで覆うフィルムトレイパック方式で陳列されるが、肉魚等から出る血汁は外観を損ねるので、シート形態を保持したまま水分を吸収するシートをトレイと食品の間に敷くことが行われている。また、密封されたトレイパック内に充満する臭気を除去するため、シートに活性炭やゼオライトなどの脱臭剤を内添または塗工することが行われている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】上記の用途に好適に使用される膨潤性シートとしては、繊維状カルボキシメチルセルロース塩の少なくとも一部にカチオン型水溶性高分子からなる高分子電解質錯体を形成されてなる膨潤性構造体が提案されている（特開平５－１０６１９０号）が、これ自体には脱臭能力がないので、脱臭能力を付与するためには、茶抽出物やゼオライトなどの吸着性粉体を添加したり塗工する必要があるが、吸着性粉体が脱落するので、用途が制限されている。本発明は、上記膨潤性構造体と同程度の優れた吸液性を保持しつつ、湿潤時の表面強度を向上させ、更にアンモニア・アミン系悪臭の脱臭作用を有する中性の膨潤性シートを提供すべくなされたものである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記特開平５－１０６１９０号に記載されているような膨潤性構造体からなる吸液層の少なくとも片面に、脱臭性を有し、表面強度を向上させる表面層を抄き合わせにより積層することにより、上記課題を解決しようとするものである。すなわち、本発明は、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の少なくとも一部にカチオン型水溶性高分子との高分子電解質錯体が形成されてなる吸水性繊維を含む吸液層と、その少なくとも片面に多官能性樹脂により架橋結合した繊維状カルボキシメチルセルロースを含む表面層が抄き合わせ接合により積層してなることを特徴とする膨潤性積層シートに関する。

【０００７】本発明において、吸液層は、繊維状カルボ

キシメチルセルロース水溶性塩の少なくとも一部にカチオン型水溶性高分子との高分子電解質錯体が形成されてなる吸水性繊維を含むことを特徴とするものであり、吸液層には、必要に応じて製紙用繊維および／または繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩が配合される。吸液層における繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の配合量は、１０重量%以上、望ましくは４０重量%以上、更に望ましくは６０重量%以上であり、吸液層が吸水性繊維のみで構成されるものであってもよい。

【０００８】吸水性繊維の基体となる繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩とは、繊維状カルボキシメチルセルロースのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、或いはメチルアミン、エタノールアミン等のアミン塩である。繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩のエーテル化度は、０．１～１．０、好ましくは０．３～０．８、更に好ましくは０．４～０．６であり、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の塩基飽和度（カルボキシル基のうち塩になったものの割合）は５０～１００%、好ましくは８０～１００%、更に好ましくは９０～９５%である。

【０００９】上記繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩に高分子電解質錯体を形成するためのカチオン型水溶性高分子は、分子中に塩基性基を有する高分子化合物であり、１級、２級、３級及び４級窒素原子の中から選ばれた少なくとも一種を有する繰り返し単位からなる水溶性高分子である。このようなカチオン型水溶性高分子の例としては、天然高分子化合物のキトサンがあり、合成高分子には、重合体の側鎖に１級、２級、３級又は４級窒素原子を有するポリマー（１）と、重合体の主鎖に１級、２級、３級又は４級窒素原子を有するポリマー（２）とがある。

【００１０】重合体の側鎖に１級、２級、３級又は４級窒素原子を有するポリマー（１）の１つの例としては、（１－ａ）１級、２級、３級又は４級窒素原子とこれ以外にビニル基などの重合可能な基を有するモノマーのホモポリマー、すなわち、次に挙げるモノマーの単独重合体である。Ｎ，Ｎ－ジアルキルビニルアミン、ビニルトリアルキルアンモニウム、Ｎ－アルキルアミノアルキルアクリレート、Ｎ－アルキルアミノアルキルメタアクリレート、Ｎ－アルキルアミノアルキルアクリルアミド、Ｎ－アルキルアミノアルキルメタアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキルメタアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアミノアルキルメタアクリルアミド、アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウム、メタクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウム、アクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、メタアクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、ビニロキシアルキルアミン、Ｎ－アルキルビニロキシアルキルアミン、Ｎ，Ｎ－ジアルキルビニロキシアルキルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリアルキルビニロキシアルキルアンモニウムなどのモノマー。これらのモノマーにおいてアルキル基は炭素数１～４であり、アルキル基の代わりにアルカノール基が導入されているものでもよく、また、第４アンモニウム塩の窒素原子に結合する１つのアルキル基の代わりにアルコキシカルボニルアルキレン基が導入されているものでもよい。上記モノマーの単独重合体の具体的一例を挙げれば、ポリ（メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド）がある。

【００１１】重合体の側鎖に１級、２級、３級又は４級窒素原子を有するポリマー（１）の別の例としては、（１－ｂ）１級、２級、３級又は４級窒素原子並びに他に重合可能な基を有するモノマーと、他のモノマーとの共重合体、すなわち、前記（１－ａ）で挙げたモノマーと他のモノマーとの共重合体である。他のモノマーとしては、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、酢酸ビニル、スチレン、α－メチルスチレン、４－ビニルピリジン、２－ビニルピリジンなどである。共重合体の具体的一例を挙げれば、ポリ（３－アクリルアミド－３－メチルブチルトリメチルアンモニウムクロライド－ＣＯ－アクリルアミド）がある。

【００１２】重合体の側鎖に１級、２級、３級又は４級窒素原子を有するポリマー（１）の更に別の例としては、（１－ｃ）ポリアクリルアミドなどのホモポリマーをマンニッヒ変性あるいはホフマン分解反応によりカチオン化したものがある。

【００１３】また、重合体の主鎖に１級、２級、３級又は４級窒素原子を有するポリマー（２）としては、（２－ａ）アイオネンポリマー、（２－ｂ）ポリエチレンイミン、（２－ｃ）狭義のポリアミン樹脂、（２－ｄ）その他の縮合ポリマーがある。

【００１４】（２－ａ）アイオネンポリマーとは、イオン性アミノ基、特に４級アンモニウム基を主鎖に有するポリマーで、大部分の窒素原子は４級化されているものであり、例えば（２－ａ－ｉ）分子両端にハロゲン原子を有するジハロ化合物と分子両端に３級窒素原子を有するジ第３アミンとの重付加体、（２－ａ－ii）第１アミン１モルにエピクロロヒドリン２モルが開環付加して生成する重合性先駆物質（分子両端に塩素基を有する第３アミン）と、分子両端に３級窒素原子を有するジ第３アミンとの重付加体、（２－ａ－iii ）第２アミン１モルにエピクロロヒドリン１モルが開環付加して生成する、一方の分子端に塩素原子を、他方の分子端に３級窒素原子を有する化合物が重付加して得られるポリマーなどで

ある。

【００１５】（２－ｂ）ポリエチレンイミンは、エチレンイミンの開環重合によって生成するポリマーであり、主鎖と分岐した主鎖に、１級、２級及び３級窒素原子を有する。

【００１６】（２－ｃ）ポリアミン樹脂の学問的定義は確立していないが、狭義には、例えば、１級、２級、３級、４級窒素原子を含み、４級化窒素原子が窒素原子総数の半分以下のものと定義され、４級化窒素原子が少ない点で前記アイオネンポリマーと区別される。例としては、次のものが挙げられる。（２－ｃ－**i**）第１アミン１モルにエピクロロヒドリン１モルが開環付加した化合物を、４級窒素原子の生成を抑えて重縮合したポリマーであるポリアミン樹脂、およびその塩酸塩、（２－ｃ－**ii**）アルキレンジアミンとエピクロロヒドリンとの重縮合体であるポリアミン樹脂、（２－ｃ－**iii**）アルキレンジアミンとアルキレンジハライドとの重縮合体であるポリアミン樹脂。

【００１７】（２－ｄ）その他の縮合ポリマーとしては、（２－ｄ－ｉ）アルキレンポリアミンとジカルボン酸との重縮合体であるポリアミンポリアミド、例えばジエチレントリアミンとアジピン酸の重縮合体、（２－ｄ－**ii**）このポリアミンポリアミドにさらにエピクロロヒドリンとジメチルアミンを付加すると、エピクロロヒドリンの塩素基がポリアミンポリアミドのアミド基に付加して４級化するとともにエピクロロヒドリンがジメチルアミンに開環付加して、主鎖に２級、３級及び４級窒素原子を有し、側鎖に３級窒素原子を有するポリマーとなる。

【００１８】更に、上記のキトサン、単独重合体、共重合体及び変性物等において、１級、２級又は３級窒素原子を４級化剤で４級化したポリマーもカチオン型水溶性高分子である。４級化剤は、１級、２級又は３級の窒素原子にアルキル基、またはアルコキシカルボニルアルキレン基を導入できるもので、メチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド等のハロゲン化アルキル、ジメチル硫酸、クロル酢酸メチル等である。４級化反応は繰り返し単位がモノマーの段階で実施してから重合してもよいし、あるいは重合した後、ポリマー中の繰り返し単位に高分子反応により４級化を行ってもよい。

【００１９】上記カチオン型水溶性高分子は、１級、２級、３級又は４級窒素原子以外には架橋結合を生成する反応性の高い官能基、例えばグリシジル基、アルデヒド基、カルボキシル基、ビニル基、アリル基、Ｎ－メチロール基、チオール基、イソシアナート、イソチオシアナート等を実質的に含まないことが望ましい。これは、カチオン型水溶性高分子が、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩に高分子電解質錯体を形成すること以外には、共有結合の架橋などを形成しないようにするためである。実質的に含まないとは、共有結合の架橋が、高分子電解質錯体の生成を阻害あるいは減少せしめない程度に含まない意である。

【００２０】また、上記カチオン型水溶性高分子は、カチオン当量がｐＨ３～９の範囲において０．１～２０ミリ当量／ｇ、好ましくは１～１５ミリ当量／ｇ、更に好ましくは２～１０ミリ当量／ｇであり、（数）平均分子量は５０００～１００００００、好ましくは５０００～７００００、更に好ましくは５０００～２００００である。

【００２１】繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩に対するカチオン型水溶性高分子の添加量は、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩のアニオン当量の０．１～１００％のカチオン当量に相当する量の範囲内において、上記カチオン型水溶性高分子の種類に応じて適切な量が選択される。この範囲の量のカチオン型水溶性高分子の添加により、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩に高分子電解質錯体が形成される。高分子電解質錯体とは、反対電荷を有する繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩とカチオン型水溶性高分子との間で、主にクーロン力を介して形成されると考えられる錯体である。その構造の詳細は明瞭ではないが、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の分子間でカチオン型水溶性高分子がイオン架橋したり、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の分子鎖へカチオン型水溶性高分子が寄り添ったりしている構造等が考えられる。高分子電解質錯体の形成により、水中で一部溶解、一部膨潤して不定形のゲル状を呈している繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩は、繊維形態を保持したまま膨潤して繊維状ゲルとなるため、繊維形態の発現によるある程度の湿潤強度と吸液性を兼備した吸水性繊維が得られる。

【００２２】本発明において前記吸液層には、上記吸水性繊維に加えて、抄造性向上、湿潤強度向上、コスト低減のために、製紙用繊維を配合することが好ましい。

【００２３】製紙用繊維とは、木材パルプ、非木材パルプ、溶解パルプ、精製セルロース短繊維（英国コートルズ社製「リオセル（Ｌｙｏｃｅｌｌ）」）などの植物パルプ、レーヨンなどの製紙用半合成繊維、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、アクリル、ビニロン、ポリビニルアルコール、活性炭素繊維などの製紙用合成繊維、エチレン酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレン、低軟化点ポリエステルとポリエステルとからなる製紙用複合型合成繊維などであり、これらの配合により若干の吸水能力の低下があるものの抄造性、湿潤強度が向上する。

【００２４】前記吸液層に配合する製紙用繊維の今一つの例は、融点の異なる２種類以上の熱可塑性樹脂を繊維軸方向に平行に積層した潜在捲縮性並列型複合繊維である。この合成繊維は、２種類以上の熱可塑性樹脂の軟化点の間の温度範囲で加熱することによりコイル状のミク

ロクリンプを形成し、捲縮性並列型複合繊維となる機能を有するため、シート化後、熱風加熱のような無加圧条件下での加熱処理を行うことで、シートが嵩高でポーラスになり、吸水性を高める作用がある。

【００２５】吸液層において製紙用繊維の配合による効果を得るためには、製紙用繊維を１０重量%以上配合することが望ましいが、一方、吸水性繊維による吸水能力を低下させないために、９０重量%以下、望ましく６０重量%以下であり、更に望ましくは、潜在捲縮性並列型複合繊維の場合で２０～６０重量%、その他の製紙用繊維の場合で２０～４０重量%の範囲である。

【００２６】吸液層にはまた、アルミニウム塩、鉄塩、銅塩、コバルト塩、亜鉛塩、錫塩、鉛塩、バリウム塩、マンガン塩などの繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を配合することができる。これらの繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩には悪臭物質に対する脱臭効果がある。繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩の塩基飽和度（カルボキシル基のうち塩になったものの割合）は２～５０%、好ましくは１０～４０%、更に好ましくは２０～３０%である。

【００２７】吸液層における繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩の配合量は、繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩の塩基飽和度によって異なり、塩基飽和度が高いものは抄紙性が低下するため、配合量を少なくしなければならない。塩基飽和度が２%～１０%未満のとき８０重量%以下、塩基飽和度が１０%～２０%未満のとき６０重量%以下、塩基飽和度が２０%～３０%未満のとき４０重量%以下、塩基飽和度が３０%～５０%未満のとき２０重量%以下である。

【００２８】繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩はアンモニア、アミン系悪臭物質との反応性が高く脱臭作用が強いが、重金属塩を含むものもあるため、用途により塩の種類を選択する必要がある。アルミニウム塩または鉄塩は、食品用、化粧用、雑貨用、建材用など幅広く使用することができる。

【００２９】銅塩、亜鉛塩、錫塩、鉛塩、バリウム塩などは、アンモニア、アミン系悪臭物質の脱臭に加えて、硫黄系悪臭物質の脱臭の効果もあるが、食品用には適さない。亜鉛塩の場合は、食品を除く化粧用、雑貨用、建材用などに使用することができるが、他の塩の場合は、雑貨用又は建材用などの用途に限定される。

【００３０】前記吸液層には、この他に必要に応じて、澱粉系、ポリアクリルアミド系紙力増強剤、蔗糖脂肪酸エステル等の湿潤剤、製紙用に通常使用される白色又は有色の填料や顔料を添加することができる。

【００３１】以上のような成分で構成される吸液層は、かくして繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の少なくとも一部にカチオン型水溶性高分子との高分子電解質錯体が形成されてなる吸水性繊維により、シート形態を保持した状態で高い吸水能力を有し、製紙用繊維等が配合されると吸水能力は若干低下するが、湿潤強度と抄造性がさらに向上する。吸液層の坪量に特に制限はなく、一基の抄き網で単層のシートとして抄造する他、２基以上の抄き網により複数の湿紙を抄造して抄き合わせることにより坪量の大きな吸液層を抄造することができる。また、この場合、吸液層を構成する各層について、吸水性繊維と製紙用繊維等の配合率を変えることも可能である。

【００３２】本発明は、上記吸液層の少なくとも片面に多官能性樹脂により架橋結合した繊維状カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ－Ｈ）を含む表面層が抄き合わせ接合により積層してなることを特徴とする。表面層には必要に応じて、繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩および／または製紙用繊維が配合される。表面層における繊維状カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ－Ｈ）の配合量は、５重量%以上、望ましくは２０重量%以上、更に望ましくは６０重量%以上であり、表面層が繊維状カルボキシメチルセルロースのみで構成されるものであってもよい。

【００３３】表面層に用いる繊維状カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ－Ｈ）とは、カルボキシメチル基が遊離酸型のもので、そのエーテル化度は、０．１～１．０、好ましくは０．３～０．８、更に好ましくは０．４～０．６である。繊維状カルボキシメチルセルロースは遊離酸型のカルボキシメチル基を有するため、水に不溶であり、ゲル化することもないが、カルボキシメチル基の存在により親水性が高く、繊維内に浸透する水の量も植物パルプに比べて多くなり、更に多官能性樹脂との反応性が高く架橋結合を形成して高い湿潤強度、表面強度を容易に得ることができる。また、アンモニア、アミン系悪臭物質と反応し、繊維状カルボキシメチルセルロースのアンモニア塩、アミン塩の形でこれら悪臭物質を雰囲気中から除去することができる。このため、繊維状カルボキシメチルセルロースは、アンモニア、アミン系悪臭に対して繊維状脱臭剤として機能することができる。

【００３４】表面層において、繊維状カルボキシメチルセルロースを架橋するために用いられる多官能性樹脂とは、例えば、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂などであるが、メラミン樹脂や尿素樹脂はホルマリンを発生する恐れがあるので、食品以外の用途にのみ使用し、また、架橋の強化の点からも望ましいのはポリアミドエピクロルヒドリンである。

【００３５】表面層には、上記繊維状カルボキシメチルセルロースに加えて、アルミニウム塩、鉄塩、銅塩、コバルト塩、亜鉛塩、錫塩、鉛塩、バリウム塩、マンガン塩などの繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を配合して脱臭効果を向上させることができる。繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩の塩基飽和度（カルボキシル基のうち塩になったものの割合）は２～５０%、好ましくは１０～４０%、更に好ましくは２０～３

０％である。

【００３６】表面層における繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩の配合量は、前記吸液層の場合と同様、繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩の塩基飽和度によって異なり、塩基飽和度が高いものは抄紙性が低下するため、配合量を少なくしなければならない。塩基飽和度が２％～１０％未満のとき８０重量％以下、塩基飽和度が１０％～２０％未満のとき６０重量％以下、塩基飽和度が２０％～３０％未満のとき４０重量％以下、塩基飽和度が３０％～５０％未満のとき２０重量％以下である。

【００３７】繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩は、繊維状カルボキシメチルセルロースに比べてアンモニア、アミン系悪臭物質との反応性が高く脱臭作用が強いが、重金属塩を含むものもあるため、用途により塩の種類を選択する必要がある。アルミニウム塩または鉄塩は、食品用、化粧用、雑貨用、建材用など幅広く使用することができる。更に鉄塩の場合には、表面層に撥水性を付与する効果もあり、耐水性の優れた表面層を形成することができる。

【００３８】銅塩、亜鉛塩、錫塩、鉛塩、バリウム塩などは、アンモニア、アミン系悪臭物質の脱臭に加えて、硫黄系悪臭物質の脱臭の効果もあるが、食品用には適さない。亜鉛塩の場合は、食品を除く化粧用、雑貨用、建材用などに使用することができるが、他の塩の場合は、雑貨用又は建材用などの用途に限定される。

【００３９】なお、前記吸液層にも繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩が配合される場合があり、この場合、吸液層中の繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩にも脱臭効果がある。

【００４０】繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩も、繊維状カルボキシメチルセルロースと同様に、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂などの多官能性樹脂により架橋される。多官能性樹脂として望ましいのは、上記と同様ポリアミドエピクロルヒドリンである。

【００４１】かくして、繊維状カルボキシメチルセルロース或いは、繊維状カルボキシメチルセルロースと繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩は、多官能性樹脂により繊維間が架橋結合され、湿潤状態におて高度の引っ張り強度と表面強度を発現し、且つ、アンモニア、アミン系悪臭に対する脱臭作用を発揮する。

【００４２】本発明における表面層はさらに、抄造性向上、湿潤強度向上、吸水量向上、コスト低減のために、製紙用繊維を配合することが望ましい。

【００４３】製紙用繊維とは、木材パルプ、非木材パルプ、溶解パルプ、精製セルロース短繊維（英国コートルズ社製「リオセル（Ｌｙｏｃｅｌｌ）」）などの植物パルプ、レーヨンなどの製紙用半合成繊維、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、アクリル、ビニロン、ポリビニルアルコール、活性炭素繊維などの製紙用合成繊維、エチレン酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレン、低軟化点ポリエステルとポリエステルとからなる製紙用複合型合成繊維、２種類以上の熱可塑性樹脂からなる潜在捲縮性並列型複合繊維などが挙げられる。

【００４４】製紙用繊維として植物パルプや半合成繊維を配合する場合は、表面層の親水性の低下は少ないが、湿潤強度を発現させるために、これらを多官能性樹脂により架橋結合させる必要がある。この場合、多官能性樹脂は、繊維状カルボキシメチルセルロース、および必要に応じて配合される繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩と製紙用繊維いずれにも均一に定着させる必要があるため、これらの混合分散液に添加することが望ましい。

【００４５】表面層に配合される製紙用繊維の種類と配合率は、目標とする湿潤状態での表面強度、引っ張り強度と、表面層に付与する吸水性、親水性の程度によって決定される。表面層において製紙用繊維の配合による効果を得るためには、製紙用繊維を１０重量％以上配合することが望ましいが、配合の上限は、製紙用繊維の種類によって異なり以下の通りである。

【００４６】植物パルプや半合成繊維の場合は、配合率は９５重量％以下、望ましくは５０重量％以下、更に望ましくは３０重量％以下である。

【００４７】製紙用合成繊維、製紙用複合型合成繊維を配合する場合は、合成繊維同士を熱融着することにより湿潤強度が更に向上するが、これらの配合率が増すと表面層の親水性や吸水量が低下するため、表面層における配合率は、８０重量％以下、望ましくは６０重量％以下、更に望ましくは４０重量％以下である。

【００４８】潜在捲縮性並列型複合繊維を配合し、シート化後、非接触型加熱を施し、繊維同士を熱融着するとともにコイル状のミクロクリンプ構造を発現させ捲縮性並列型複合繊維に変換すると、シートが嵩高でポーラスになるため吸水量は向上するが、配合率が増すと表面層の親水性が低下し、吸水速度が遅くなるため、表面層における配合率は６０重量％以下、望ましくは４０重量％以下、更に望ましくは２５重量％以下である。

【００４９】上記表面層には、この他に必要に応じて、澱粉系、ポリアクリルアミド系紙力増強剤、蔗糖脂肪酸エステル等の湿潤剤を添加することができる。製紙用に通常使用される白色または有色の粉体を添加することもできるが、内添の場合は、粉体とともに凝集・定着剤を添加して、吸水によりシートが再湿潤状態になった時、粉体が脱落するのを防止しなければならない。凝集・定着剤としては、ポリアクリルアミド類、ポリアクリル酸ソーダ類、ポリエチレングリコール類等の高分子系凝集・定着剤、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化第２鉄、硫酸第２鉄などの無機系凝集・定着剤、カチオ

ン性澱粉、キトサン等の天然高分子系凝集・定着剤を用いることができる。

【００５０】以上のような成分で構成される表面層は、かくして多官能性樹脂により架橋結合された繊維状カルボキシメチルセルロースにより、親水性に富み、吸水性が高く、湿潤状態において高度の引っ張り強度と表面強度を発現し、かつ、アンモニア、アミン系悪臭に対する脱臭作用を発揮する。さらに、繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩が配合される場合には、脱臭効果がさらに大きく、また、製紙用繊維が配合される場合には、吸水性、親水性、湿潤強度が補強され、抄紙性が向上するという特徴を有する。

【００５１】表面層は、吸液層の低い湿潤表面強度を補強し、積層シート全体の湿潤強度を高める必要があるため、その坪量は５～３０ｇ／m²、好ましくは１０～２０ｇ／m²である。坪量が５ｇ／m²より低いと湿潤強度は十分付与されず、３０ｇ／m²を超えると積層シート全体に占める表面層の割合が大きくなり、積層シートの吸水量が低下して好ましくない。

【００５２】積層シートの構成は、１層の吸液層の片面に１層の表面層が抄き合わせ接合された２層構造のもの、１層の吸液層の両面に各１層の表面が抄き合わせ接合された３層構造のものの他、吸液層に配合される製紙用繊維等が異なる吸液層を複数、例えば２、３、４、５層積層し、その片面または両面に表面層が抄き合わせ接合された多層構造のものとすることができる。

【００５３】本発明にかかる膨潤性積層シートを製造するには、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の分散液へ、カチオン型水溶性高分子を添加することにより、繊維状カルボキシメチルセルロース水溶性塩の少なくとも一部に高分子電解質錯体を形成した吸水性繊維を調製し、これに必要に応じて製紙用繊維および／または繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を配合して抄紙原料とし、これを抄紙して吸液層湿紙を作成する。また、繊維状カルボキシメチルセルロースの分散液あるいは、繊維状カルボキシメチルセルロースと繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩の分散液に、架橋結合のための多官能性樹脂および必要に応じて製紙用繊維を配合して抄紙原料とし、これを抄紙して表面層湿紙を形成する。吸液層用湿紙と表面層用湿紙を抄き合わせて２層の湿紙とし、該湿紙を加熱乾燥する方法、或いは、上記吸液層湿紙が中間層、表面層湿紙が両外側層となるように抄き合わせて３層の湿紙として、該湿紙を加熱乾燥する方法に基づいて製造することができる。湿紙の抄き合わせは、特開平４－３７５３６号に記載されている製紙技術において通常用いられる抄き合わせの方法を用いることができる。

【００５４】また、吸液層、表面層に繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を配合する場合、予め抄紙原料の中に繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を添加して抄紙する方法の他に、繊維状カルボキシメチルセルロースを添加した抄紙原料を抄紙して乾燥した後、水溶性アルミニウム塩、鉄塩、銅塩、コバルト塩、亜鉛塩、錫塩、鉛塩、バリウム塩、マンガン塩等の水溶液を含浸処理してシート中で繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩を生成させる方法を用いることもできる。

【００５５】吸液層または表面層の製紙用繊維として、捲縮性並列型複合繊維を含有するシートを製造する場合は、抄紙原料に潜在捲縮性並列型複合繊維を配合して抄き合わせ紙を抄造した後、熱輻射タイプのトンネル型熱処理機または熱風乾燥機を用い、熱処理温度１３０℃以上で１秒以上加熱して潜在捲縮性並列型複合繊維に捲縮を発現させる必要がある。

【００５６】

【実施例】以下に本発明にかかる膨潤性積層シートの実施例を示すが、各実施例において、膨潤性積層シート構造体の吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力は次のようにして評価した。

【００５７】〈吸水量〉１０ｃｍ×１２ｃｍの試験片を水道水１０００ｍｌ中に１５分間浸漬した後引き上げ、一端を上にして１分間吊るして過剰水を落下させてから試験片の重量を測定した。吸水量は次式により算出した。

吸水量（ｇ／ｇ）＝〔（過剰水除去後の試験片重量ｇ）－（試験片風乾重量ｇ）〕÷（試験片風乾重量ｇ）

【００５８】〈湿潤引っ張り強さ〉幅１５mm、長さ２００mmの試験片を２０℃の水道水中に３０分間浸漬した後、濾紙で過剰水を拭い、ショッパー式引っ張り試験機で引っ張り強さを測定した。

【００５９】〈湿潤状態での表面強度〉１０ｃｍ×１０ｃｍの試験片の中央部分の表面に、３ｍｌ容シリンジで水滴を５滴滴下し、水滴が紙中に浸透した後、指で３０往復擦った時の表面の破れ及び毛羽立ちの程度を観察し、５段階で評価した。表面強度１は破れが発生し、毛羽立ちが極めて多い状態、表面強度３は毛羽立ちがやや生じる状態、表面強度５は破れや毛羽立ちがほとんど生じない状態を示している。

【００６０】〈湿潤状態でのぬめり〉１０ｃｍ×１２ｃｍの試験片を水道水１０００ｍｌ中に３分間浸漬した後引き上げ、試験片表面の感触を官能評価した。

【００６１】〈アンモニア脱臭能力〉１５ｃｍ×２０ｃｍの試験片を容量３００ｍｌの三角フラスコに入れてガス注入口付きシリコンゴム栓で密栓した後、ガス注入口からアンモニア標準ガスをガスタイトシリンジで注入して三角フラスコ内のガス初濃度を１４００００ＰＰＭとした。１時間後に株式会社ガステック製ガス検知管をガス注入口から三角フラスコ内に差し込み、三角フラスコ内のガス濃度（ＰＰＭ）を測定し、次式から脱臭率を算出した。

アンモニア脱臭率（％）＝ 100－ガス検知管定量濃度÷アンモニアガス初濃度×100

【００６２】〈トリメチルアミン脱臭能力〉１５ｃｍ×２０ｃｍの試験片を容量３００ｍｌの三角フラスコに入れてガス注入口付きシリコンゴム栓で密栓した後、ガス注入口からトリメチルアミン標準ガスをガスタイトシリンジで注入して三角フラスコ内のガス初濃度を１５０ＰＰＭとした。１時間後に株式会社ガステック製ガス検知管をガス注入口から三角フラスコ内に差し込み、三角フラスコ内のガス濃度（ＰＰＭ）を測定し、次式から脱臭率を算出した。

トリメチルアミン脱臭率（％）＝100 －ガス検知管定量濃度÷トリメチルアミンガス初濃度×100

【００６３】（実施例１～９）繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩（ＣＭＣ－Ｎａ塩）（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度８２％）を水に分散させて、１．５％濃度にした分散液を用意した。これにポリアミン樹脂（住友化学工業（株）製、商品名スミレーズレジンＦＲ－２Ｐ、数平均分子量１００００、カチオン当量はｐＨ６で５．８ミリ当量／ｇ、４級化窒素原子および３級窒素原子含有）を前記繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に対して２．０重量％の割合で添加し攪拌して得た吸水性繊維、および表１及び２の吸液層の製紙用繊維の欄に示すような各種製紙用繊維を、それぞれ所定重量部配合して吸液層の抄紙用原料を調成し、坪量５５ｇ／m^2 の吸液層湿紙を作製した。

【００６４】別に、繊維状カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ－Ｈ）（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度０％、遊離酸型）と表１並びに表２の表面層の欄に示すように各種製紙用繊維を所定重量部配合して水中に分散した混合繊維原料を用意し、これに、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂（日本ＰＭＣ社製商品名ＷＳ５７０）を混合繊維原料に対して８重量％の割合で添加して表面層の抄紙用原料を調成し、坪量１５ｇ／m^2 の表面層湿紙を作製した。

【００６５】吸液層湿紙を中間層として、その両面に表面層湿紙を重ね、搾水用濾紙を介して３．５Ｋｇ／ｃm^2 で５分間加圧した後、回転式ドライヤーの加熱鏡面板に接触させて乾燥し、表１、表２に実施例１～９として示した９種類の３層抄き合わせ型の手抄き紙を作製した。

【００６６】得られた手抄き紙（実施例１～９）について、吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力を評価し、結果を表１、表２に示した。なお、比較のため実施例１の吸液層の抄紙原料を用いて作製した坪量８５ｇ／m^2 の単層型手抄き紙についての評価結果も比較例として表２に示した。

【００６７】表１、表２より、実施例１～９の３層抄き合わせ型手抄き紙は、吸水量が自重（坪量８５ｇ／m^2 ）の４倍以上であり比較例の単層型手抄き紙と同程度の吸水量を示す一方、湿潤引っ張り強さは比較例より２～８倍高い値を示している。湿潤表面強度は、実施例１～９では破れ、毛羽立ちが極めて少なく、比較例よりも高い表面強度を有している。さらに、実施例１～９は、アンモニア・アミン系悪臭の脱臭率が９８％以上あり、優れた脱臭効果があることが明らかである。

【００６８】（実施例１０～１２）繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度８２％）を水に分散させて、１．５％濃度にした分散液を用意した。これにカチオン型水溶性高分子を前記繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に対して２．０重量％の割合で添加し攪拌して得た吸水性繊維、および潜在捲縮性並列型複合繊維を、それぞれ表３に示すように所定重量部配合して吸液層の抄紙用原料を調成し、坪量５５ｇ／m^2 の吸液層湿紙を作製した。

【００６９】上記カチオン型水溶性高分子としては、実施例１０はポリアミン樹脂（住友化学工業（株）製スミレーズレジンＦＲ－２Ｐ、数平均分子量１００００、カチオン当量はｐＨ６で５．８ミリ当量／ｇ、４級化窒素原子および３級窒素原子含有）を用いた。実施例１１は、キトサン（片倉チッカリン（株）製、１級、２級窒素原子含有、カチオン当量４．２ミリ当量／ｇ）を用い、キトサン濃度２．５％となるように乳酸水溶液に溶解してから前記繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に添加した。実施例１２は、カチオン型ポリアクリルアミド樹脂（明成化学工業（株）製、商品名ＡＧフィックスＭ１５、カチオン当量４．５ミリ当量／ｇ、４級化窒素原子含有）を用いた。

【００７０】別に、繊維状カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ－Ｈ）（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度０％、遊離酸型）と表３の表面層の欄に示すような各種製紙用繊維を所定重量部配合して水中に分散した混合繊維原料を用意し、これに、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂（日本ＰＭＣ社製商品名ＷＳ５７０）を混合繊維原料に対して８重量％の割合で添加して表面層の抄紙用原料を調成し、坪量１５ｇ／m^2 の表面層湿紙を作製した。

【００７１】吸液層湿紙を中間層として、その両面に表面層湿紙を重ね、搾水用濾紙を介して３．５Ｋｇ／ｃm^2 で５分間加圧した後、回転式ドライヤーの加熱鏡面板に接触させて乾燥し、表３に実施例１０～１２として示した３種類の３層抄き合わせ型の手抄き紙を作製した。次いで、該手抄き紙を１６０℃の熱風乾燥機中に３０秒間放置して熱処理を行い、潜在捲縮性並列型複合繊維に捲縮を発現させ、シートを嵩高で密度の低いものにした。

【００７２】得られた手抄き紙（実施例１０～１２）に

ついて、吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力を評価し、結果を表３に示した。

【００７３】実施例１０～１２の３層抄き合わせ型手抄き紙は、吸水量が自重の４倍以上あり前記比較例の単層型手抄き紙と同程度の吸水量を示す一方、湿潤引っ張り強さは比較例より２～３倍高い値を示している。湿潤表面強度は、実施例１０～１２では破れ、毛羽立ちが極めて少なく、比較例よりも高い表面強度を有している。さらに、実施例１０～１２は、アンモニア・アミン系悪臭の脱臭率が９８％以上あり、優れた脱臭効果があることが明らかである。

【００７４】（実施例１３）繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度８２％）を水に分散させて、１．５％濃度にした分散液を用意した。

【００７５】これにカチオン型水溶性高分子としてジメチルアミンとエピクロルヒドリンより合成した第２アミン・エピクロルヒドリン重付加ポリマー（平均分子量８９００、カチオン当量６．２ミリ当量／ｇ）を前記繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に対して２．０重量％の割合で添加し攪拌して得た吸水性繊維を７０重量％、および製紙用繊維として針葉樹晒クラフトパルプを２０重量％、及び繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩であるＣＭＣ－Ｚｎ塩を１０重量％配合して吸液層の抄紙用原料を調成し、坪量５５ｇ／m^2 の吸液層湿紙を作製した。

【００７６】別に、繊維状カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ－Ｈ）（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度０％、遊離酸型）を７０重量％と針葉樹晒クラフトパルプを２０重量％、及び繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩であるＣＭＣ－Ａｌ塩を１０重量％配合して水中に分散した混合繊維原料を用意し、これに、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂（日本ＰＭＣ社製商品名ＷＳ５７０）を混合繊維原料に対して８重量％の割合で添加して表面層の抄紙用原料を調成し、坪量１５ｇ／m^2 の表面層湿紙を作製した。

【００７７】吸液層湿紙を中間層として、その両面に表面層湿紙を重ね、搾水用濾紙を介して３．５Ｋｇ／cm^2 で５分間加圧した後、回転式ドライヤーの加熱鏡面板に接触させて乾燥し、３層抄き合わせ型の手抄き紙を作製した。得られた手抄き紙について、吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力を評価し、結果を表４に示した。

【００７８】（実施例１４）吸液層の繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に対して添加するカチオン型水溶性高分子としてテトラエチレンペンタミンとエチレンジクロライドより合成したポリエチレンポリアミン樹脂を用い、これを繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に対して２．０重量％の割合で添加し攪拌して得た吸水性繊維を用い、また、吸液層と表面層の紙料の構成を表４に示すようにした他は、実施例１３と同様にして、３層抄き合わせ型の手抄き紙を作製した。

【００７９】得られた手抄き紙について、吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力を評価し、結果を表４に示した。

【００８０】（実施例１５）吸液層の繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に対して添加するカチオン型水溶性高分子としてヘキサメチレンジアミンとエピクロルヒドリンより合成したジアミン・エピクロルヒドリン樹脂を用いた他は、実施例１４と同様にして、３層抄き合わせ型の手抄き紙を作製した。

【００８１】得られた手抄き紙について、吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力を評価し、結果を表４に示した。

【００８２】実施例１３～１５の３層抄き合わせ型手抄き紙は、吸水量が自重の４倍以上あり比較例の単層型手抄き紙と同程度の吸水量を示す一方、湿潤引っ張り強さは比較例より約２倍高い値を示している。湿潤表面強度は、実施例１３～１５は破れ、毛羽立ちが極めて少なく、比較例よりも高い表面強度を有している。さらに、実施例１３～１５は、アンモニア・アミン系悪臭の脱臭率が９９％以上あり、繊維状カルボキシメチルセルロースのみを配合した実施例１～１２に比べ、更に優れた脱臭効果があることが明らかである。

【００８３】（実施例１６、１７）吸液層の繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩に対して添加するカチオン型水溶性高分子としてモノメチルアミンとエピクロルヒドリンおよびN，N，N′，N′－テトラメチル－１，２－ジアミノエタンより合成した第１アミン・エピクロルヒドリン・ジ第３アミン重付加ポリマー（カチオン当量４．５ミリ当量／ｇ）を用い、また吸液層と表面層の紙料の構成を表４に示すようにした他は、実施例１３と同様にして、３層抄き合わせ型の手抄き紙を作製した。

【００８４】この手抄き紙に３重量％濃度の硫酸バンド溶液をサイズプレス塗工を施した。得られた手抄き紙について、吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力を評価し、結果を表４に示した。

【００８５】硫酸バンドが繊維状カルボキシメチルセルロースと反応し、繊維状カルボキシメチルセルロースアルミニウム塩を生成するため、アンモニア、トリメチルアミンに対する脱臭効果が繊維状カルボキシメチルセルロースアルミニウム塩を抄紙した場合と同様に優れており、更に湿潤表面強度が高くなるといる副次的効果が見られる。

【００８６】（実施例１８）繊維状カルボキシメチルセルロースＮａ塩（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度８２％）を水に分散させて、１．

５％濃度にした分散液を用意した。これにポリエチレンイミン樹脂（日本触媒化学工業（株）製、商品名エポミンＳＰ２００、数平均分子量２００００、分岐構造体、１、２、３級窒素原子含有）を前記繊維状カルボキシメチルセルロースのＮａ塩に対して２．０重量％の割合で添加し攪拌して得た吸水性繊維８０重量％、および製紙用繊維として針葉樹晒クラフトパルプ２０重量％を配合して吸液層の抄紙用原料を調成し、坪量５５ｇ／m² の吸液層湿紙Ｂを作製した。

【００８７】別に、繊維状カルボキシメチルセルロース（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度０％、遊離酸型）１０重量％と針葉樹晒クラフトパルプ１０重量％および繊維状カルボキシメチルセルロース塩であるＣＭＣ－Ｆｅ（II）（塩基飽和度８％）８０重量％を配合して水中に分散した混合繊維原料を用意し、これに、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂（日本ＰＭＣ社製商品名ＷＳ５７０）を混合繊維原料に対して８重量％の割合で添加して表面層Ａの抄紙用原料を調成し、坪量１５ｇ／m² の表面層湿紙Ａを作製した。

【００８８】また別に、繊維状カルボキシメチルセルロース（ニチリン化学（株）製、エーテル化度０．４３、塩基飽和度０％、遊離酸型）７０重量％と針葉樹晒クラフトパルプ３０重量％を配合して水中に分散した混合繊維原料を用意し、これに、ポリアミドエピクロルヒドリン樹脂（日本ＰＭＣ社製商品名ＷＳ５７０）を混合繊維原料に対して８重量％の割合で添加して表面層Ｃの抄紙用原料を調成し、坪量１５ｇ／m² の表面層湿紙Ｃを作製した。

【００８９】吸液層湿紙Ｂを中間層として、一方の表面に表面層湿紙Ａ、もう一方の表面に表面層湿紙Ｃを重ね、搾水用濾紙を介して３．５Ｋｇ／ｃm² で５分間加圧した後、回転式ドライヤーの加熱鏡面板に接触させて乾燥し、Ａ－Ｂ－Ｃの配列で抄き合わされた３層抄き合わせ型の手抄き紙を作製した。

【００９０】得られた手抄き紙について、吸水量、湿潤引っ張り強さ、湿潤状態での表面強度、湿潤状態でのぬめり、脱臭能力を評価し、結果を表５に示した。

【００９１】実施例１８の３層抄き合わせ型手抄き紙は、吸水量が自重の４倍以上であり比較例の単層型手抄き紙と同程度の吸水量を示す一方、湿潤引っ張り強さは比較例より約２倍高い値を示している。湿潤表面強度は、実施例１８では破れ・毛羽立ちが極めて少なく、比較例よりも高い表面強度を有している。さらに、実施例１８は、アンモニア・アミン系悪臭の脱臭率が９９％以上あり、実施例１～１２に比べ更に優れた脱臭効果があることが明らかである。

【００９２】更にＣＭＣ－Ｆｅ(II)塩の撥水作用により、表面層Ａに水を滴下した場合、水滴となって弾かれ、数時間紙中に浸透しなかった。また、表面層Ｃに水を滴下した場合、水滴は直ちに紙中に吸収され撥水性は認められなかった。このため、実施例１８の３層抄き合わせ型手抄き紙は、片面が親水性、他の片面が撥水性という２面性を有するものであることが明白である。

【００９３】

【表１】

表　1

	実施例番号	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
吸液層	吸水性繊維 重量部	７５	７５	７５	７５	７５
	製紙用繊維　種類	溶解パルプ	溶解パルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	PET 系芯鞘型複合繊維	PET 系芯鞘型複合繊維
	重量部	２５	２５	２５	２５	２５
表面層	CMC－H 重量部	７５	６０	４０	４０	７５
	製紙用繊維　種類	針葉樹晒クラフトパルプ	PET 系芯鞘型複合繊維	針葉樹晒クラフトパルプ	PET 系芯鞘型複合繊維	針葉樹晒クラフトパルプ
	重量部	２５	４０	２０	６０	２５
	製紙用繊維　種類			PET 系芯鞘型複合繊維		
	重量部			４０		
吸水量　g/m²		４３４	３９０	４１２	３５２	４３１
湿潤引張り強さ　N (Kgf)		4.61 (0.47)	11.9 (1.21)	10.4 (1.06)	17.5 (1.78)	5.20 (0.53)
湿潤表面強度		3	4	4	5	3
ぬめり		無	無	無	無	無
脱臭試験　ガス		NH_3	NH_3	NH_3	NH_3	NH_3
脱臭率　%		99.993	99.992	99.986	99.985	99.994

【００９４】　　【表２】

表　2

	実施例番号	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９	比較例
吸液層	吸水性繊維 重量部	７５	７０	７０	７０	７５
	製紙用繊維　種類	ｵﾚﾌｨﾝ系芯鞘型複合繊維	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	溶解パルプ
	重量部	２５	１０	１０	１０	２５
	製紙用繊維　種類		PET系芯鞘型複合繊維	PET系芯鞘型複合繊維	PET系芯鞘型複合繊維	
	重量部		２０	２０	２０	
表面層	CMC－H 重量部	２０	２０	７５	６０	
	製紙用繊維　種類	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	PET系芯鞘型複合繊維	
	重量部	２０	２０	２５	４０	
	製紙用繊維　種類	ｵﾚﾌｨﾝ系芯鞘型複合繊維	PET系芯鞘型複合繊維			
	重量部	６０	６０			
吸水量　g/m²		３５９	３８１	４３０	３４９	４３９
湿潤引張り強さ　N (Kgf)		１６.６ (1.69)	１７.７ (1.80)	7.６５ (0.78)	１３.７ (1.40)	2.３５ (0.24)
湿潤表面強度		5	5	3	4	1
ぬめり		無	無	無	無	無
脱臭試験　ガス		NH_3	NH_3	トリメチルアミン	トリメチルアミン	NH_3
脱臭率　%		99.979	99.979	98.1	98.5	0

【００９５】

30　【表３】

表　3

	実施例番号	実施例10	実施例11	実施例12
吸液層	吸水性繊維 重量部	８０	６０	４０
	製紙用繊維　種類	捲縮性並列型複合繊維	捲縮性並列型複合繊維	捲縮性並列型複合繊維
	重量部	２０	４０	６０
表面層	ＣＭＣ－Ｈ 重量部	６０	８０	７５
	製紙用繊維　種類	PET系芯鞘型複合繊維	捲縮性並列型複合繊維	針葉樹晒クラフトパルプ
	重量部	４０	２０	２５
吸水量　g/m²		４４５	５６１	４３０
湿潤引張り強さ　N (Kgf)		7.８５ (0.８０)	4.２２ (0.４３)	4.９１ (0.５０)
湿潤表面強度		4	3	3
ぬめり		無	無	無
脱臭試験　ガス		NH_3	NH_3	NH_3
脱臭率　％		９９.９９４	９９.９９６	９９.９８７

【００９６】

【表４】

表　4

	実施例番号	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
吸液層	吸水性繊維 重量部	７０	７５	７５	７５	７５
	製紙用繊維　種類	針葉樹晒クラフトパルプ	溶解パルプ	溶解パルプ	溶解パルプ	溶解パルプ
	重量部	２０	２５	２５	２５	２５
	ＣＭＣ不溶性塩 種類	CMC-Zn				
	重量部	１０				
表面層	ＣＭＣ－Ｈ 重量部	７０	６５	６５	７５	７５
	製紙用繊維　種類	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ
	重量部	２０	２０	２０	２５	２５
	ＣＭＣ不溶性塩 種類	CMC-Al	CMC-Al	CMC-Al		
	重量部	１０	１５	１５		
吸水量　g/m²		４４２	４１５	４１５	４１０	４１０
湿潤引張り強さ　N (Kgf)		4.22 (0.43)	4.41 (0.45)	4.81 (0.49)	4.91 (0.50)	4.91 (0.50)
湿潤表面強度		3	3	3	5	5
ぬめり		無	無	無	無	無
脱臭試験　ガス		NH_3	NH_3	トリメチルアミン	NH_3	トリメチルアミン
脱臭率　%		100	99.999	99.3	99.999	99.0
					硫酸バンド塗工	

【００９７】
【表５】

表　5

	実施例番号	実施例１８	
吸液層	吸水性繊維 重量部	８０	
	製紙用繊維　種類	針葉樹晒クラフトパルプ	
	重量部	２０	
各表面層		表面層Ａ	表面層Ｂ
	ＣＭＣ－Ｈ 重量部	１０	７０
	製紙用繊維　種類	針葉樹晒クラフトパルプ	針葉樹晒クラフトパルプ
	重量部	１０	３０
	ＣＭＣ－不溶性塩 種類	CMC-Fe(II)	
	重量部	８０	０
吸水量　g/m²		４０１	
湿潤引張り強さ　N (Kgf)		4.０２ (０.４１)	
湿潤表面強度		3	3
ぬめり		無	無
脱臭試験　ガス		NH_3	
脱臭率　％		１００	

【００９８】

【発明の効果】本発明の膨潤性積層シートは、シート形態を保持した状態で、高い吸水量を示し、液体を吸収した後の湿潤状態でも高い引っ張り強さと表面強度を有するので、吸液を必要とする広い分野への利用が可能である。更に、悪臭物質に対する脱臭作用も有するので、吸液と脱臭を必要とする各種の用途にも使用することができる。

【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第２部門第４区分
【発行日】平成１３年9月１１日（２００１．９．１１）

【公開番号】特開平９－２３９９０３
【公開日】平成9年9月１６日（１９９７．９．１６）
【年通号数】公開特許公報９－２４００
【出願番号】特願平８－７９３３８
【国際特許分類第７版】
B32B 23/02
B01J 20/26
B65D 81/26
D21H 27/30
11/20
【ＦＩ】
B32B 23/02
B01J 20/26 D
B65D 81/26 H
D21H 1/02 A
5/14 B

【手続補正書】
【提出日】平成１２年１１月１６日（２０００．１１．１６）
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００２
【補正方法】変更
【補正内容】
【０００２】
【従来の技術】業務用米飯は、炊き上げた直後にプラスチック製食函に入れて密封し運搬される際、水蒸気が結露して食味を低下させる。これを防ぐために、ティッシュペーパーなどを束ねて通気性の不織布袋に入れた結露水吸収袋を米飯と接触するように置くことが行われている。また、青果などの結露水を吸収するために膨潤性シートを包装に用いることも行われている。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４１
【補正方法】変更
【補正内容】
【００４１】かくして、繊維状カルボキシメチルセルロース或いは、繊維状カルボキシメチルセルロースと繊維状カルボキシメチルセルロース不溶性塩は、多官能性樹脂により繊維間が架橋結合され、湿潤状態において高度の引っ張り強度と表面強度を発現し、且つ、アンモニア、アミン系悪臭に対する脱臭作用を発揮する。