

(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2011-212135

(P2011-212135A)

(43) 公開日 平成23年10月27日(2011.10.27)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
A 6 1 L 9/01 (2006.01)		A 6 1 L 9/01	L	4 C 0 8 0
D 2 1 H 21/14 (2006.01)		D 2 1 H 21/14	B	4 L 0 5 5
D 2 1 H 11/12 (2006.01)		D 2 1 H 11/12		

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-81718 (P2010-81718)
 (22) 出願日 平成22年3月31日 (2010.3.31)

(71) 出願人 507129189
 石川製紙株式会社
 福井県越前市大滝町 1 1 - 1 3
 (71) 出願人 505374783
 独立行政法人日本原子力研究開発機構
 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 4 9
 (74) 代理人 100096862
 弁理士 清水 千春
 (72) 発明者 石川 浩
 福井県越前市大滝町 1 1 - 1 3 石川製紙
 株式会社内
 (72) 発明者 中島 準作
 福井県敦賀市木崎 6 5 号 2 0 番 独立行政
 法人日本原子力研究開発機構 敦賀本部内

最終頁に続く

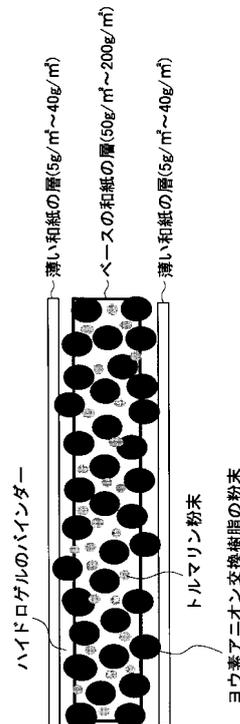
(54) 【発明の名称】 高機能性消臭和紙およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ハイドロゲルが有する高い定着効果によって、消臭効果と持続性に優れ、かつ水洗による再使用が可能な高機能性消臭和紙および当該消臭和紙の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る高機能性消臭和紙は、和紙に、消臭剤としてのヨウ素アニオン交換樹脂および当該消臭剤の効果を長期的に安定持続させるためのトルマリンを、ハイドロゲルによって定着してなることを特徴とする。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

和紙に、消臭剤としてのヨウ素アニオン交換樹脂および当該消臭剤の効果を長期的に安定持続させるためのトルマリンを、ハイドロゲルによって定着してなることを特徴とする高機能性消臭和紙。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の高機能性消臭和紙の両面に、さらに当該和紙よりも薄い保護和紙を抄き合わせ、その外部よりハイドロゲルを含浸させて定着させたことを特徴とする高機能性消臭和紙。

【請求項 3】

ヨウ素アニオン交換樹脂とトルマリンをハイドロゲル溶液に混入して分散させた混合液を作成し、和紙原料に上記混合液を加えて攪拌・混練した後に、これを抄紙して乾燥することを特徴とする高機能性消臭和紙の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の高機能性消臭和紙の両面に、さらに当該和紙よりも薄い保護和紙を抄き合わせ、その外部より、さらにハイドロゲルを含浸させて乾燥することを特徴とする高機能性消臭和紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、消臭効果およびその持続性に優れ、かつ水洗による再使用が可能な高機能性消臭和紙およびこれを製造するための方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来、家庭用の消臭商品として、化学合成消臭剤が多く使用されているが、これらの消臭商品にあつては、速効性を有しているものの、その消臭効果が比較的小さく、かつ消臭効果の持続性もかなり低いという欠点を有している。

【0003】

これに対して、冷蔵庫の中で使用されている活性炭を使用した消臭商品などは、天然素材を用いたものであつて、比較的消臭効果の持続性が高いものの、大型でかさばり、かつ高価であるとともに、容易には再使用することができないという欠点を有している。

【0004】

一方、天然繊維である和紙は、軽量で水洗に耐えうるために、当該和紙に速効性がある消臭剤を定着させることにより、消臭効果に優れるとともに、安価で取り扱いが容易な消臭商品と成り得るが、特に上記和紙は、消臭剤を強固に定着することが困難であるために、消臭効果の持続性や、水洗等による再使用を実現することが難しいという問題点があつた。現在、消臭紙として、茶葉に含まれるカテキン等を紙に混入したポケットティッシュが販売されているが、その用途は靴やカバン等小物の消臭に限られている。また、下記特許文献 1 には金属イオン（銅イオン、第二鉄イオン）をレーヨンファイバーに導入させた消臭繊維を紙に混入した消臭紙が開示されており、消臭機能は高いが高価であるため汎用的ではない。

【0005】

そこで、本発明者等は、上記和紙に対する消臭剤の定着に、下記特許文献 2 において開示したハイドロゲルが有効ではないかとの着想の元に、上記消臭剤として、消臭・殺菌効果に優れるヨウ素アニオン交換樹脂を消臭剤として用い、さらに当該消臭効果の持続・安定性を向上させる助剤としてトルマリンを配合するとともに、定着剤として上記ハイドロゲルを使用して、下記特許文献 2 において提案したハイドロゲル塗工和紙の技術により消臭和紙を試作して、消臭効果および持続性等に関する種々の実証試験を行った。

【0006】

10

20

30

40

50

そして、この結果、上記ハイドロゲルが有する強固な定着性によって、人体にも影響が無く、かつ消臭効果およびその持続性に優れるとともに、手軽な水洗により消臭効果を再生できるリサイクル機能を備えることにより、長期間の使用が可能となることから、経済性に優れた低コストの消臭和紙が得られるとの知見を得るに至った。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平06-25998号公報

【特許文献2】特開2003-48997号公報

【特許文献3】特開2008-266823号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、ハイドロゲルが有する高い定着効果によって、消臭効果およびその持続性に優れ、かつ水洗による再使用可能な高機能性消臭和紙および当該消臭和紙の製造方法を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、請求項1に記載の本発明に係る高機能性消臭和紙は、和紙に、消臭剤としてのヨウ素アニオン交換樹脂および当該消臭剤の効果を長期的に安定持続させるためのトルマリンを、ハイドロゲルによって定着してなることを特徴とするものである。

20

【0010】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の高機能性消臭和紙の両面に、さらに当該和紙よりも薄い保護和紙を抄き合わせ、その外部よりハイドロゲルを含浸させて定着させたことを特徴とするものである。

【0011】

次いで、請求項3に記載の発明は、ヨウ素アニオン交換樹脂とトルマリンをハイドロゲル溶液に混入して分散させた混合液を作成し、和紙原料に上記混合液を加えて攪拌・混練した後に、これを抄紙して乾燥することを特徴とするものである。

30

【0012】

さらに、請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の高機能性消臭和紙の両面に、さらに当該和紙よりも薄い保護和紙を抄き合わせ、その外部より、さらにハイドロゲルを含浸させて乾燥することを特徴とするものである

【発明の効果】

【0013】

請求項1～4のいずれかに記載の発明によれば、後述するように、家庭のトイレ、冷蔵庫、台所、室内等における代表的な悪臭成分であるアンモニア、酢酸、硫化水素等の悪臭に対して、高い消臭効果を備えた高機能性消臭和紙を得ることができる。

加えて、和紙へのハイドロゲルによる強固な消臭剤等の定着機能により、長期間にわたって消臭効果を発揮することができるとともに、消臭効果が小さくなった際に、家庭で簡単な水洗の処理を行うのみで、悪臭成分の分解物質等を洗い流すことができ、よって再び乾燥させることにより、上記消臭効果を復元して再使用することができる。

40

【0014】

この結果、軽量でかさばらずに、しかも消臭効果と持続性に優れ、かつ水洗による再使用（リサイクル）が可能な安価な高機能性消臭和紙を提供することができる。

【0015】

また特に、請求項2または4に記載の発明のように、和紙原料に上記ハイドロゲル混合液を加えて攪拌・混練し、これを抄紙して乾燥することによって得られた高機能性消臭和紙の両面に、当該和紙よりも薄い保護和紙を抄き合わせ、その上からハイドロゲルを含浸

50

させ、乾燥させることによって、より一段と消臭剤等の保持効果を高めることができる。この結果、水洗による再生を繰り返し行っても、消臭効果を持続させたままで、2年間程度の長期間にわたって使用することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係る高機能性消臭和紙の製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。

【図2】図1の他の実施形態を示す追加部分のフローチャートである。

【図3】図2に示す製造方法によって得られた本発明に係る高機能性消臭和紙の一実施形態を示す縦断面図である。

【図4】図1で得られた高機能性消臭和紙の消臭効果の持続性を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例1の結果を示す図表である。

【図6】本発明の実施例2の結果を示す図表である。

【図7】本発明の実施例3の結果を示す図表である。

【図8】本発明の実施例4の結果を示す図表である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

次に、図1に示すフローチャートに基づいて、本発明に係る高機能性消臭和紙の製造方法の一実施形態について説明する。

なお、本実施形態において使用するハイドロゲルは、上記特許文献2において開示されている高吸収性デンプンゲルであって、カルボキシメチルセルロース(CMC)とデンプンをブレンドし、水と十分に練って糊状のペーストとした状態で、電離性放射線(線、電子線、X線)を照射することによって得られるものである。

【0018】

一般に、和紙は、その原料に硫酸バンド0.0~2.0wt%、デンプンのり0.0~2.0wt%およびサイズ剤0.0~2.0wt%や染料(適宜)を配合して、抄紙をしている。

これに対して、上記高機能性消臭和紙を製造するには、先ず消臭剤としてのヨウ素アニオン交換樹脂3.0~40.0wt%および当該消臭剤の効果を持続安定させるためのトルマリン2.0~10.0wt%を、上記ハイドロゲルを1.0~2.0wt%含む溶液に混入して分散させる。

【0019】

次いで、パルプ、コウゾ、ミツマタ等からなる和紙原料に、上記ヨウ素アニオン交換樹脂とトルマリンを配合したハイドロゲル溶液を、重量比で1.0wt%程度混入して攪拌する。

そして、従来の和紙の抄紙と同様に、上述した硫酸バンド、デンプンのりをそれぞれ添加するとともに、サイズ剤を配合する。

【0020】

次いで、これを抄紙し、乾燥する。さらにハイドロゲル1.0wt%溶液を含浸させて、再び乾燥することにより、高機能性消臭和紙とする。

【0021】

ちなみに、本発明者等は、上記ハイドロゲルによる消臭剤等の定着効果を確認するために、図1に示すように、ヨウ素アニオン交換樹脂8.0wt%とトルマリン4.0wt%を、ハイドロゲル1.0wt%溶液に混入して分散させ、これを上記和紙原料に重量比1.0wt%混入して攪拌したものに、硫酸バンド3.0wt%、デンプンのり3.0wt%を添加するとともに、サイズ剤を配合して混練した後に、抄紙して乾燥し、さらにハイドロゲル1.0wt%溶液を含浸させて、再び乾燥することにより本発明に係る高機能性消臭和紙を作成した。

【0022】

また、上記ハイドロゲルを使用しない消臭和紙として、硫酸バンド、デンプンのり、サイズ剤のみによって、上記ヨウ素アニオン交換樹脂、トルマリンを定着させたもの(消臭剤等の配合量は同量)を作成した。そして、これらの消臭和紙を、各々A4サイズにして

10

20

30

40

50

、水洗による定着強度の比較試験を実施した。

【0023】

具体的には、上記段落(0021)で得られた高機能性消臭和紙および段落(0022)で得られた消臭和紙を各々水洗し、水洗(水道水、流水1分)の回数による測定用サンプルの中央部から5cm×5cm角の正方形を3箇所抽出して、それぞれの場所を200倍に拡大写真にし、黒色のヨウ素アニオン交換樹脂の個体数を目視で数えてその平均値を算出した。また、上記高機能性消臭和紙については、悪臭成分であるアンモニアについて消臭効果の評価も行った。図4は、その結果を示すものである。

【0024】

図4に見られるように、ハイドロゲルを添加・含浸した本発明に係る高機能性消臭和紙は、水洗を10回行った後においても、ヨウ素アニオン交換樹脂(個体)の減少が少なく、したがってアンモニアの消臭効果も95%以上を維持することがわかった。

これに対して、比較例となるハイドロゲルを使用しない消臭和紙は、水洗によってヨウ素アニオン交換樹脂(個体)が著しく剥がれ落ちていることがわかった。

【0025】

これにより、ハイドロゲルが定着に寄与する効果は大きいことが判明した。すなわちハイドロゲルにより、水洗回数が増えても個体数の減少率が小さく、よってアンモニアの消臭効果は水洗の影響をほとんど受けずに、水に不溶性であるハイドロゲルが消臭剤を強固に安定的に定着させていることが確認できた。

【0026】

次に、図2および図3に基づいて、本発明に係る高機能性消臭和紙の製造方法の他の実施形態について説明する。

この製造方法においては、図1に示した製造方法と、混練までの工程は同一である。そして、本製造方法においては、図2および図3に示すように、ヨウ素アニオン交換樹脂を配合した和紙の両面に、さらにこの和紙よりも薄い保護和紙を抄き合わせ、次いで上記保護和紙にハイドロゲル1.0wt%を含浸させて乾燥することにより、高機能性消臭和紙(3層構造)を得る。

【0027】

したがって、本実施形態の上記段落(0026)の製造方法によって得られた高機能性消臭和紙によれば、保護和紙によって、図1によって得られる高機能性消臭和紙よりも、より一段と消臭剤等の保持効果を高めることができるために、後述する実施例4から明らかかなように、水洗による再生を繰り返し行っても、消臭効果を持続させたままで、長期間にわたって使用することが可能になる。

【実施例】

【0028】

本発明の具体的な効果を実証するために、トイレ、冷蔵庫、台所、室内の代表的な家庭内の悪臭成分であるアンモニア、酢酸、硫化水素の3種類を対象とする悪臭として選定し、これらの悪臭に対して、外部の専門検査機関である財団法人日本繊維製品品質技術センターにて消臭効果とその持続性を評価、確認するための消臭試験を行った。

【0029】

本発明に係る実施例および比較例ともに、消臭試験の試料の寸法は、10×10cmであり、消臭効果の試験は、500mmL容器内の2時間後における悪臭残存濃度のガス検知管式測定にて行った。また、持続性については、所定の初期ガス濃度とされた袋内に試料を保管して、一定期間経過後における当該ガスの残存率によって検証した。さらに、アンモニアおよび酢酸については、水洗による耐久評価試験も行った。

【0030】

(実施例1)アンモニア(初期ガス濃度:100ppm)に対して

図5は、本発明に係る実施例1-1~7及び比較例1-1~5は消臭効果及びその水洗効果を検証した試験結果である。なお、消臭効果は、消臭対象ガスの残存率(%)で表しており、いずれも、上記ガス検知管式測定によって検証した消臭効果の結果である。

10

20

30

40

50

【0031】

これらの結果から、本発明に係る実施例1-1~4は、ハイドロゲルを定着に用いていない比較例1-1~2と比較して、消臭効果に優れていることが判る。

また、実施例1-3~4と比較例1-4との対比から、トルマリンを配合することにより、比較的持続安定性のある消臭効果が得られることが確認できる。

なお、上記の消臭剤の長期活性化と消臭和紙の持続安定を補助するための助剤として、別名「電気石」として知られている天然素材のトルマリンを用いているが、図5比較例1-4~5からも分るように、水洗回数の少ない半年程度の短期間使用の場合には、特にこの助剤を使用しなくても、当該消臭効果に著しく大きな影響を及ぼすもりではない。

【0032】

また、実施例1-5~7は、実施例1-4同等品の水洗効果を検証したものである。一定期間(約2ヶ月間)使用した後に水洗することにより、消臭効果が作成時に近い値にまで復元していることが確認できる。

なお、実施例1-5と1-7のアンモニア残存結果より、浸し水による水洗は1分間で消臭効果の持続性が高いことが確認できた。

【0033】

(実施例2) 酢酸(初期ガス濃度: 50 ppm) に対して

図6は、本発明に係る実施例2-1~5および比較例2-1~3の消臭効果を検証した試験結果である。なお、消臭効果は、実施例1と同様に、消臭対象ガスの残存率(%)で表しており、いずれも、上記ガス検知管式測定によって検証した消臭効果の結果である。

【0034】

これらの結果から、酢酸についても、本発明に係る実施例2-1~3によれば、ハイドロゲルを定着に用いていない比較例2-1~2と比較して、消臭効果に優れていることが判る。

【0035】

また、実施例2-4~5は、実施例2-3同等品の水洗効果を検証したものであり、一定期間(約2ヶ月間)保管した後に水洗することにより、水洗しない場合(実施例2-3)と比較して、消臭効果がかなり回復していることが確認できる。

【0036】

(実施例3) 硫化水素(初期ガス濃度: 4 ppm) に対して

図7は、本発明に係る実施例3-1~7の消臭効果を検証した試験結果である。なお、消臭効果は、実施例1と同様に、消臭対象ガスの残存率(%)で表しており、いずれも、上記ガス検知管式測定によって検証した消臭効果の結果である。

図7の硫化水素残存率の結果から、ハイドロゲル、消臭剤、トルマリンの各々の配合割合が同一である図5(アンモニア初期ガス濃度 100 ppm)の実施例1-1~2、図6(酢酸初期ガス濃度 50 ppm)の実施例2-1~2、図7(硫化水素初期ガス濃度 4 ppm)の実施例3-1~2を比べると、当該消臭剤の消臭効果すなわち悪臭ガス分解の選択性は、大きい順にアンモニア、酢酸、硫化水素であることが判る。また、実施例3-6~7による硫化水素残存率の大きな減少結果により、むしろ消臭効果の寄与は、消臭剤の増量効果が大きく影響していることが判る。

【0037】

(実施例4) 3層構造にすることの効果

図1に示した製造方法によって得られる高機能性消臭和紙(以下、1層と略す。)と、図2および図3に示した和紙の両面に薄い保護和紙を抄き合せて一体化させた高機能性消臭和紙(以下、3層と略す。)を用い、それぞれ水道水に1分間浸けること(浸け水)を繰り返し行う水洗の耐久評価試験を実施した。

【0038】

評価方法は、実施例1に示したものと同様に、初期ガス濃度が100 ppmのアンモニアガスを用いて、500 mL容器内の2時間後における悪臭残存濃度のガス検知管式測定により実施した。1層および3層の高機能性消臭和紙は、いずれもヨウ素アニオン交換

10

20

30

40

50

樹脂 8.0wt%、トルマリン 4.0wt%、ハイドロゲル 1.0wt%である。

【0039】

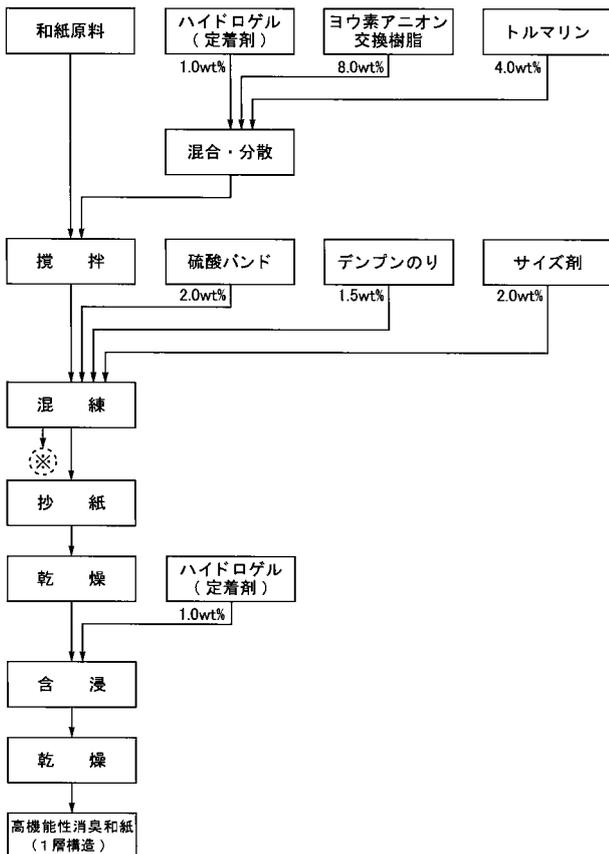
この試験は、水洗による再使用によって1年間継続して消臭効果を発揮させるために、5回的水洗を想定して行った。さらに、再使用の回数を、1年以上の使用も想定し、10回的水洗による消臭効果の確認も実施した。

図8は、この結果を示すもので、特に3層とした高機能性消臭和紙によれば、水洗10回の強固な定着が確認できたことから、当該水洗を行うことにより約2年間の安定的な消臭効果が期待されることが実証された。

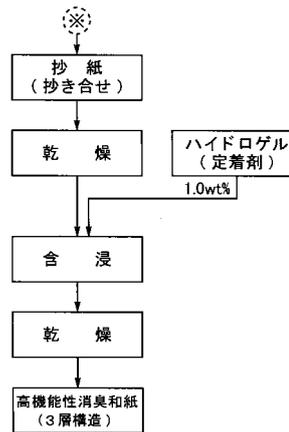
【0040】

前記のとおり、消臭剤のヨウ素アニオン交換樹脂がアンモニア、酢酸及び硫化水素の家庭内悪臭成分を分解消臭できることが確認できた。しかし、その実効性として重要な要素の一つである速効性の大きさについては、図5の実施例1-4、図6の実施例2-3及び図7の実施例3-6の結果より、速効性が大きい順にアンモニア、酢酸、硫化水素であることが判り、いずれも、実用化可能な大きな消臭効果が確認できた。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成22年4月21日(2010.4.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

そこで、本発明者等は、上記和紙に対する消臭剤の定着に、下記特許文献2において開示したハイドロゲルが有効ではないかとの着想の元に、上記消臭剤として、消臭・殺菌効果に優れるヨウ素アニオン交換樹脂を消臭剤として用い、さらに当該消臭効果の持続・安定性を向上させる助剤としてトルマリンを配合するとともに、定着剤として上記ハイドロゲルを使用して、下記特許文献3において提案したハイドロゲル塗工和紙の技術により消臭和紙を試作して、消臭効果および持続性等に関する種々の実証試験を行った。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

一般に、和紙は、その原料に硫酸バンド0.0~2.0wt%、デンプンのり0.0~2.0wt%およびサイズ剤0.0~2.0wt%や適宜染料を配合して、抄紙をしている。

これに対して、上記高機能性消臭和紙を製造するには、先ず消臭剤としてのヨウ素アニオン交換樹脂3.0~40.0wt%、当該消臭剤の効果を持続安定させるための助剤トルマリリン2.0~10.0wt%および上記ハイドロゲルを1.0~2.0wt%含む溶液に混入して分散させる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

(実施例3) 硫化水素(初期ガス濃度: 4ppm)に対して

図7は、本発明に係る実施例3-1~7の消臭効果を検証した試験結果である。なお、消臭効果は、実施例1と同様に、消臭対象ガスの残存率(%)で表しており、いずれも、上記ガス検知管式測定によって検証した消臭効果の結果である。

図7の硫化水素残存率の結果から、ハイドロゲル、消臭剤、トルマリンの各々の配合割合が同一である図5(アンモニア初期ガス濃度 100ppm)の実施例1-1~2、図6(酢酸初期ガス濃度 50ppm)の実施例2-1~2、図7(硫化水素初期ガス濃度 4ppm)の実施例3-1~2を比べると、当該消臭剤の消臭効果すなわち悪臭ガス分解の選択性は、大きい順にアンモニア、酢酸、硫化水素であることが判る。また、実施例3-6~7による硫化水素残存率の大きな減少結果により、むしろ消臭効果の寄与は、消臭剤の増量効果が大きく影響していることが判る。

【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 8 】

水洗効果「アンモニア残存率（％）」

		水洗回数（回）						
		0	1	2	3	4	5	10
層構造	1層	31.4	0.6	1.2	1.6	5.3	11.5	—
	3層	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	3.5

フロントページの続き

- (72)発明者 荒木 克彦
福井県敦賀市木崎65号20番 独立行政法人日本原子力研究開発機構 敦賀本部内
- (72)発明者 三木 博実
福井県敦賀市木崎65号20番 独立行政法人日本原子力研究開発機構 敦賀本部内
- (72)発明者 玉脇 宏
福井県敦賀市木崎65号20番 独立行政法人日本原子力研究開発機構 敦賀本部内
- (72)発明者 吉井 文男
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 笠井 昇
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- Fターム(参考) 4C080 AA03 BB02 CC02 CC04 CC08 HH02 JJ05 JJ06 KK08 LL03
LL12 MM22 NN01 NN23 QQ03
4L055 AA05 AG18 AH01 AH15