

ISSN 1342-4068

# 高知県立紙産業技術センター報告

第10号

THE REPORT ON WORKS  
OF  
KOCHI PREFECTURAL  
PAPER TECHNOLOGY CENTER

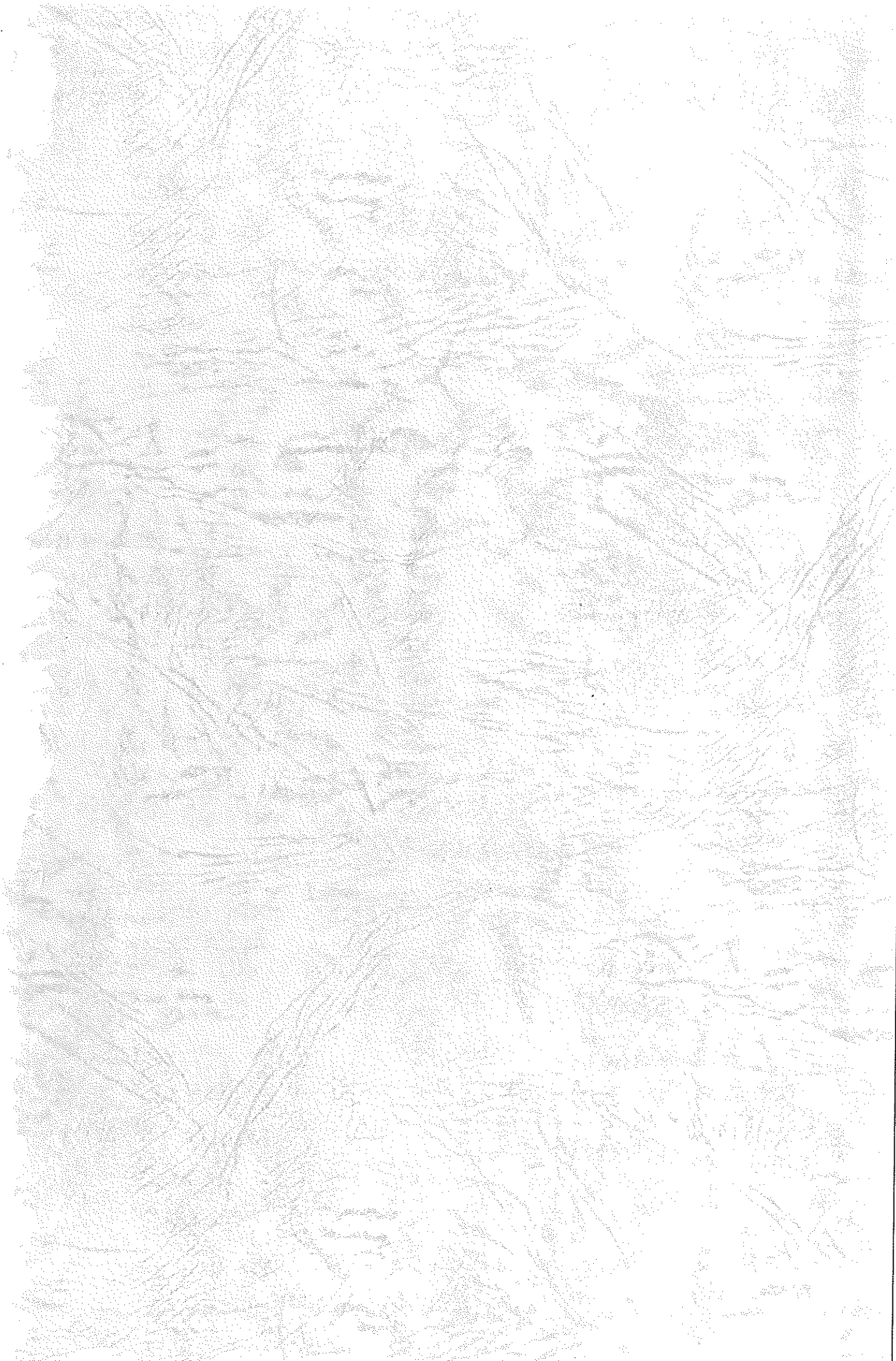
VOL. 10

2005

高知県立紙産業技術センター

KOCHI PREFECTURAL PAPER TECHNOLOGY CENTER

287-4 Hakawa, Ino-cho, Agawa-gun, Kochi, 781-2128 JAPAN



# 目 次

はじめに	1
<b>I 紙産業技術センターの概要</b>	
1 沿革	2
2 組織及び業務	3
3 職員の構成	4
4 施設の概要	4
5 決算	4
6 試験手数料及び機械器具使用料	5
7 所有主要設備	8
<b>II 業務概要</b>	
1 技術相談及び技術指導	1 6
2 依頼試験及び設備使用	1 6
3 研修生の受け入れ	1 7
4 工業所有権	1 7
5 講師派遣及び口頭発表	1 8
6 開放試験設備利用研修事業	1 8
7 客員研究員招へい事業	1 8
8 新商品開発研究事業	1 9
<b>III 研究調査報告</b>	
天然物由来の加工薬品を用いた紙・不織布加工技術の研究	2 1
次世代保湿ティッシュの開発	3 2
紙の劣化に関する研究（第4報）	3 6
セルロース誘導体を用いた紙資料の強化方法	4 5
竹/PLA 複合材料における叩解の影響	5 3

## はじめに

当センターがいの町波川の現在地に整備移転して、早いもので11年目を迎えました。

思い起こせば、業界代表者、地域代表者、工事関係者の臨席のもと橋本知事も出席し、地元保育園児によるくす玉割りと色とりどりの紙風船を飛ばしての開所式でした。新しく整備された建物とものづくりのためのプラントや評価試験機器などが、当時の関係者に大きな期待と担う役割の重さを感じさせてくれたことでした。

土佐の伝統的な土蔵づくりをベースにした漆喰とそれを強調するための銅やステンレスの金属でコントラストをなしている外観は10年を経過した今、銅板の適度な腐食が落ち着いた雰囲気醸しています。

平成7年度はちょうど四国地域機能紙開発技術形成プロジェクトである「戦略的地域技術形成事業」が最終年度を迎えており、導入された新しい機器と設備で成果の取りまとめを行うことができました。2台の抄紙機や不織布製造装置、コーター&ラミネーターなどのプラントを備え、研究員のものづくりのためのマシンへの習熟と企業技術者とともにプラントを操作しながら試作研究を共同で実施する開放化促進事業「21こうちかみわざ新商品開発事業」を目玉にスタートしました。

上記の開放化促進事業や試験研究のほかに技術アドバイザー指導事業、産学公先端技術推進事業、当時としては結構早かったインターネットへの接続のための情報化推進事業もこの年既に開始されました。10年を経た現在、技術アドバイザー指導事業や開放化促進事業などは一定の成果を上げて終了、又は、規模を縮小して事業組み替えを行っていますが、ものづくりを基盤とした開発研究はずっと受け継がれています。その後、平成8～14年度にかけて仁淀川下流域に集積する紙産業の振興支援を目的に中小企業集積活性化支援事業費補助事業を導入し、新分野進出のための紙・不織布に関する新技術、新商品開発を行いました。平成12、13年度は同じく中小企業庁からの補助事業として、中小企業技術開発産学官連携促進事業を導入し、光触媒酸化チタンの紙・不織布への利用について研究開発、また平成10、11年度には、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から地域コンソーシアム研究開発事業を受託し、「多積層機能材料の開発」の研究開発を実施してきました。

この10年を数値で比較すると、センターの予算規模で少し減少しているものの、依頼試験件数で約200%、依頼試験金額で約328%と増加しています。一方、県内の紙及び不織布の工場数は約85%、製造品出荷額は約90%と漸減傾向がうかがえます。しかし、その間の県全体の製造品出荷額の変化は約77%であることを考慮すると、厳しい経済低迷期の中ではよく健闘している産業の一つとも言えます。今年9月に県統計課から発表された平成1-6年度の工業統計速報によると、パルプ・紙は544億円余りとなっています。

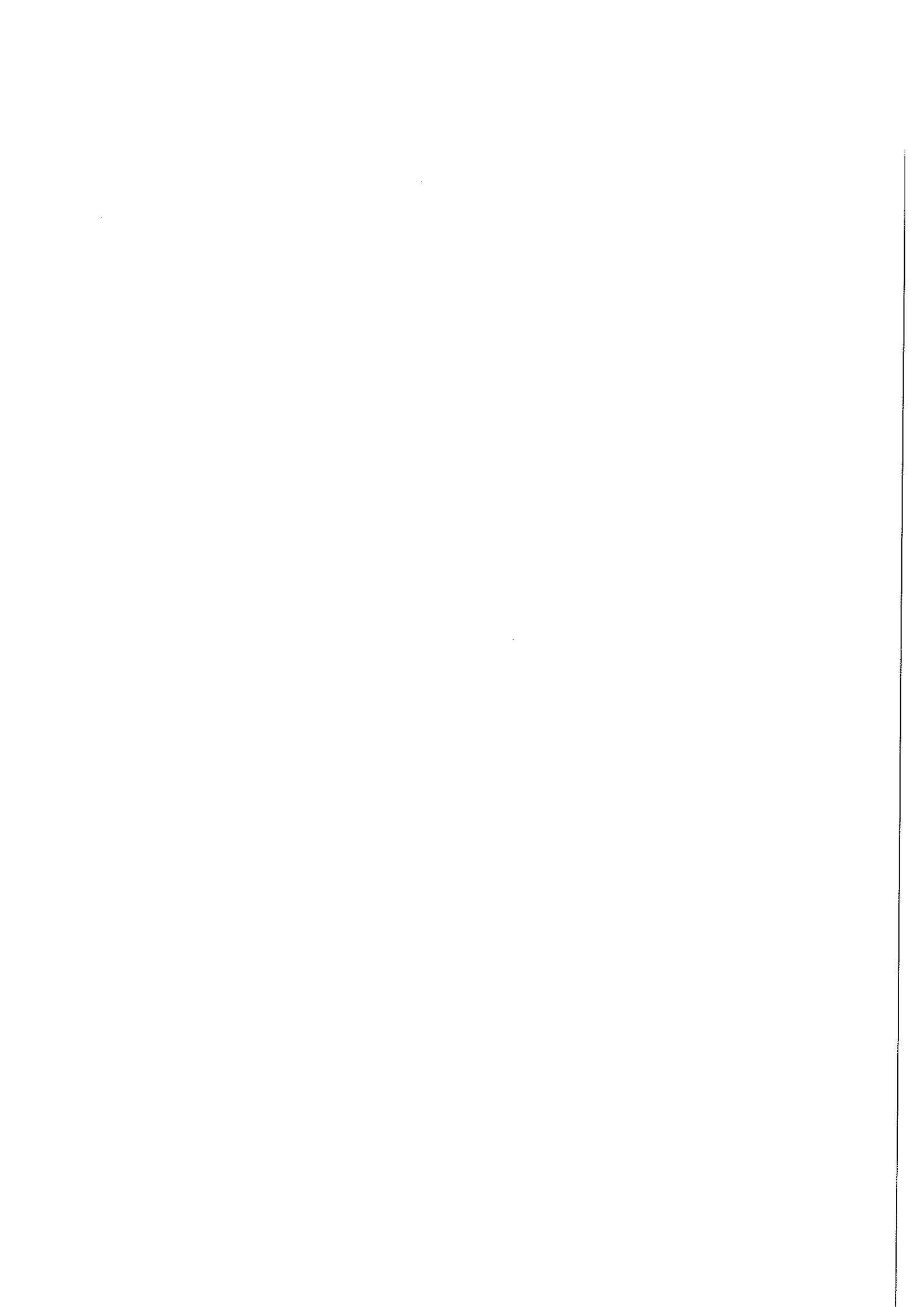
この報告書は、当センターの平成16年度の業務全般と研究成果についてまとめたものです。ご高覧いただき、皆様方の業務にお役に立てれば幸いに存じます。

今後とも、関係企業の皆様方のニーズを大切にしながら、センターの試験研究成果の普及と技術支援に力を入れていく所存ですので、ご理解とご支援をお願いいたします。

平成17年11月

高知県立紙産業技術センター  
所長 池 典 泰

# I 紙産業技術センターの概要



## 1 沿革

- 昭和7年 明治41年に設立された土佐紙業組合製紙試験場が県に移管され、高知県商工課工業試験所となる。
- 昭和10年 高知県商工奨励館設立により、同館工業試験場となる。
- 昭和16年 製紙部門を独立し、高知県紙業試験場となる。
- 昭和17年 本館及び手すき実験室を改築する。
- 昭和34年 機械すき抄紙設備を改築する。
- 昭和38年 場の整備強化に着手する。
- 昭和40年 第一工場（機械すき、手すき試験室）が竣工する。
- 昭和42年 本館が竣工し、加工科を新設する。
- 昭和43年 第二工場（加工試験室、パルプ室、車庫）が竣工する。
- 昭和45年 第二工場に恒温恒湿機械装置を設置する。
- 昭和47年 工場排水処理施設の設置とともに、第一工場廃液処理室が竣工する。
- 昭和56年 第一工場手すき仕上げ室を試験室に整備拡充する。
- 昭和57年 機構改革に伴い、手すき紙科を新設、第二工場加工試験室を整備拡充する。
- 昭和59年 指導施設費補助事業により、試験機を充実する。
- 平成元年 技術開発補助事業（融合化研究）により、試験機を充実する。
- 平成2年 技術パイオニア養成事業により、試験機を充実する。
- 平成5年 戦略的地域技術形成事業により、試験機を充実する。
- 平成6年 建築工事（本館棟、第一研究棟、第二研究棟他）が竣工し、多目的抄紙機、大型懸垂短網抄紙機、多目的不織布製造装置及びテストコーター&ラミネーターのプラント設備をはじめ、試験研究設備を整備拡充する。  
戦略的地域技術形成事業により、傾斜型短網抄紙機等を設置する。
- 平成7年 吾川郡伊野町波川に高知県立紙産業技術センターと名称変更して、移転する。機構改革により、組織を総務班、技術第一部、技術第二部とする。  
戦略的地域技術形成事業により、試験機を充実する。
- 平成8～9年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業により、試験機を充実する。
- 平成10～11年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及びベンチャー企業育成型地域コンソーシアム研究開発事業により、試験機を充実する。
- 平成12～13年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及び中小企業技術開発産学官連携促進事業により、試験機を充実する。
- 平成15年 機構改革により、組織を総務班、不織布・加工部、製紙技術部とする。

2 組織及び業務

平成17年4月1日現在

次 長 小島 一教	総務班 次長兼 総務班長 小島 一教  主 任 明神 まり	(1) 予算、決算に関すること (2) 歳入、歳出等財務に関すること (3) 給与、旅費その他庶務会計に関する こと (4) 職員の福利厚生に関すること (5) 文書、財務等他部に属さないこと
	不織布・加工部 専門研究員兼 不織布・加工 部 長 松本 博 総 括 主任研究員 澤村 淳二  主任研究員 田村 愛理  主任研究員 森澤 純  研 究 員 鈴木 慎司	(1) 技術振興の企画及び調整に関するこ と (2) 紙加工の研究開発に関すること (3) 新素材・新薬品の基礎応用研究に関 すること (4) 生産設備の省力・合理化研究、省エネ ルギー・公害防止に関すること (5) 機能性繊維を利用した乾式不織布製 造技術の研究に関すること (6) テストコーター&ラミネーターによ る紙加工技術の開発研究に関するこ と (7) 紙加工技術についての人材養成に関 すること (8) 施設・設備の開放促進事業に関する こと (9) 依頼試験、技術相談指導等に関する こと
	製紙技術部 製紙技術部長 関 正純  主任研究員 近森 啓一  主任研究員 遠藤 恭範  研 究 員 有吉 正明  主任技師 江渕 栄貫	(1) 機械抄紙・湿式不織布及び手すき紙 の研究開発に関すること (2) 薬品・原材料の基礎・応用研究に関 すること (3) 生産設備の省力・合理化研究、省エネ ルギー・公害防止に関すること (4) 多目的テスト抄紙機による特殊素材 を利用した機能紙の開発研究に関す ること (5) 大型懸垂短網抄紙機による長繊維抄 紙技術の開発研究に関すること (6) 非木材繊維の和紙への利用研究に関 すること (7) 機械紙及び手すき紙技術について の人材養成に関すること (8) 施設・設備の開放促進事業に関する こと (9) 依頼試験、技術相談指導等に関する こと
所 長 池 典泰	技 術 次 長 山崎 裕三	



### 3 職員の構成

班 部 別	事務職員	技術職員	技能職員	計
所 長		1		1
次 長	1			1
技 術 次 長		1		1
総 務 班	2 (1兼)			2 (1兼)
不織布・加工部		5		5
製紙技術部		4	1	5
計	2	11	1	14

### 4 施設の概要

敷地面積		13,069.79 m <sup>2</sup>
建物延面積		5,788.51 m <sup>2</sup>
本館棟 (鉄筋コンクリート造 一部3階建)	建築面積	1,205.68 m <sup>2</sup>
	延面積	2,615.42 m <sup>2</sup>
第一研究棟 (鉄筋コンクリート造 一部鉄骨2階建)	建築面積	920.79 m <sup>2</sup>
	延面積	1,465.60 m <sup>2</sup>
第二研究棟 (鉄筋コンクリート造 一部鉄骨2階建)	建築面積	1,035.98 m <sup>2</sup>
	延面積	1,550.40 m <sup>2</sup>
その他	車庫 (鉄骨造)	31.33 m <sup>2</sup>
	駐輪場 (鉄骨造)	17.62 m <sup>2</sup>
	受水槽施設 (鉄筋コンクリート造)	40.00 m <sup>2</sup>
	排水処理施設 (鉄筋コンクリート造)	59.78 m <sup>2</sup>
	焼却炉 (鉄筋コンクリート造 一部鉄骨) (現在は使用禁止)	8.36 m <sup>2</sup>

### 5 決算

(歳出)

費 目	金額(千円)	備 考
紙産業技術センター管理運営費	32,528	
紙産業技術センター試験研究費	21,828	
紙産業振興促進費	1,237	
科学技術振興事業費	705	
伝統工芸品振興事業費	1,435	
計	57,733	

(歳入)

科 目	金額(千円)	備 考
使用料及び手数料	11,929	試験手数料、機械器具使用料等
諸 収 入	147	ライセンス研修負担金等
計	12,076	

6 試験手数料及び機械器具使用料

(1) 試験手数料(県内)

平成17年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額(円)
定性分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	1,570
	特殊なもの	指定成分1成分につき	3,050
定量分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	3,050
	特殊なもの	指定成分1成分につき	6,250
	特殊機器によるもの 簡易なもの	1件(指定成分1成分)につき	12,700
	特殊機器によるもの 複雑なもの	1件(指定成分1成分)につき	27,940
物理化学試験	紙及び板紙の物理試験	1件につき	1,650
	不織布風合い試験	1件につき	1,650
	段ボールの物理試験	1件につき	1,990
	ざらし率試験	1試料につき	3,610
	繊維相対粘度試験	1試料につき	5,170
	樹脂抽出試験	1試料につき	5,140
	灰分試験	1試料につき	3,310
	紙料水分試験	1試料につき	1,660
	ろ水度試験	1試料につき	1,290
	サイズ度試験	1試料につき	1,570
	きょう雑物試験	1試料につき	1,790
	pH試験	1試料につき	1,790
	繊維組成試験 光学顕微鏡によるもの	1試料につき	1,950
	繊維組成試験 薬品溶解定量によるもの	1試料につき	3,960
	指示薬を使用する紙質試験	1試料につき	620
	褪色度試験	1件(1時間まで)につき	1,360
	褪色度試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	380
	印刷適性試験	1件につき	3,330
	顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	3,330
	顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	240
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	4,540
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	360
	繊維長分布測定試験	1試料につき	2,180
	細孔分布測定試験	1試料につき	2,600
	不織布地合測定試験	1件につき	2,150
	ガス透過率測定試験	1件につき	4,120
	恒温恒湿槽試料処理試験	1件(1時間まで)につき	1,500
	恒温恒湿槽試料処理試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	620
	落下衝撃試験	1試料につき	4,690
	ラウンダーメータによる処理試験	1試料につき	1,990
燃焼速度試験機	1試料につき	2,340	
原料処理試験	紙料調整試験	1件(1kgまで)につき	1,740
	大型開放釜による煮熟試験	1件につき	12,480
	中型開放釜による煮熟試験	1件につき	10,190
	小型開放釜による煮熟試験	1件につき	4,520
	オートクレーブによる蒸解試験(使用薬品を除く)	1件につき	6,770
	地球釜による蒸解試験(使用薬品を除く)	1件につき	20,940
	湿式紡糸装置による紡糸試験	1件につき	11,920
	粉碎処理試験	1件につき	3,700
抄紙試験	多目的テスト抄紙機による抄紙試験	1時間につき	28,030
	多目的不織布製造試験装置による抄紙試験	1時間につき	19,870
	小型抄紙機による抄紙試験	1時間につき	9,520
	大型懸垂短毛抄紙機による抄紙試験	1時間につき	16,020
	モールド試験機による抄紙試験	1時間につき	4,970
	手すき抄紙試験	1時間(10枚)につき	3,490
	シートマシンによる抄紙試験	1時間(10枚)につき	2,410
加工試験	テストコーター&ラミネーターによる加工試験	1時間につき	13,750
	樹脂加工試験機による加工試験	1時間につき	6,000
	圧縮成型プレス試験	1時間につき	5,190
	サイズプレス試験	1時間につき	3,720
	エンボス試験	1時間につき	4,240
	熱カレンダー加工試験	1時間につき	2,770
	紙の手加工試験	1時間につき	2,490
	スーパーカレンダーによる加工試験	1時間につき	2,680
設計図料	A2判	1件(1枚)につき	18,240
成績書の謄本又は証明書		1通につき	560

## (2) 試験手数料(県外)

平成17年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額(円)	
定性分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	3,140	
	特殊なもの	指定成分1成分につき	6,100	
定量分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	6,100	
	特殊なもの	指定成分1成分につき	12,500	
	特殊機器によるもの 簡易なもの	1件(指定成分1成分)につき	25,400	
	特殊機器によるもの 複雑なもの	1件(指定成分1成分)につき	55,880	
物理化学試験	紙及び板紙の物理試験	1件につき	3,300	
	不織布風合い試験	1件につき	3,300	
	段ボールの物理試験	1件につき	3,980	
	さらし率試験	1試料につき	7,220	
	繊維相対粘度試験	1試料につき	10,340	
	樹脂抽出試験	1試料につき	10,280	
	灰分試験	1試料につき	6,620	
	紙料水分試験	1試料につき	3,320	
	ろ水度試験	1試料につき	2,580	
	サイズ度試験	1試料につき	3,140	
	きょう雑物試験	1試料につき	3,580	
	pH試験	1試料につき	3,580	
	繊維組成試験 光学顕微鏡によるもの	1試料につき	3,900	
	繊維組成試験 薬品溶解定量によるもの	1試料につき	7,920	
	指示薬を使用する紙質試験	1試料につき	1,240	
	褪色度試験	1件(1時間まで)につき	2,720	
	褪色度試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	760	
	印刷適性試験	1件につき	6,660	
	顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	6,660	
	顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	480	
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型	1件(3枚まで)につき	9,080	
	走査電子顕微鏡写真撮影 手札型 追加分	焼き増し1枚につき	720	
	繊維長分布測定試験	1試料につき	4,360	
	細孔分布測定試験	1試料につき	5,200	
	不織布地合測定試験	1件につき	4,300	
	ガス透過率測定試験	1件につき	8,240	
	恒温恒湿槽試料処理試験	1件(1時間まで)につき	3,000	
	恒温恒湿槽試料処理試験 追加分	1時間を超える場合は1時間につき	1,240	
	落下衝撃試験	1試料につき	9,380	
	ラウンダーメーカーによる処理試験	1試料につき	3,980	
	燃焼速度試験機	1試料につき	4,680	
	原料処理試験	紙料調整試験	1件(1kgまで)につき	3,480
		大型開放釜による煮熟試験	1件につき	24,960
		中型開放釜による煮熟試験	1件につき	20,380
小型開放釜による煮熟試験		1件につき	9,040	
オートクレーブによる蒸解試験(使用薬品を除く)		1件につき	13,540	
地球釜による蒸解試験(使用薬品を除く)		1件につき	41,880	
湿式紡糸装置による紡糸試験		1件につき	23,840	
粉砕処理試験	1件につき	7,400		
抄紙試験	多目的テスト抄紙機による抄紙試験	1時間につき	56,060	
	多目的不織布製造試験装置による抄紙試験	1時間につき	39,740	
	小型抄紙機による抄紙試験	1時間につき	19,040	
	大型懸垂短毛抄紙機による抄紙試験	1時間につき	32,040	
	モールド試験機による抄紙試験	1時間につき	9,940	
	手すき抄紙試験	1時間(10枚)につき	6,980	
	シートマシンによる抄紙試験	1時間(10枚)につき	4,820	
加工試験	テストコーター&ラミネーターによる加工試験	1時間につき	27,500	
	樹脂加工試験機による加工試験	1時間につき	12,000	
	圧縮成型プレス試験	1時間につき	10,380	
	サイズプレス試験	1時間につき	7,440	
	エンボス試験	1時間につき	8,480	
	熱カレンダー加工試験	1時間につき	5,540	
	紙の手加工試験	1時間につき	4,980	
	スーパーカレンダーによる加工試験	1時間につき	5,360	
設計図料	A2判	1件(1枚)につき	36,480	
成績書の謄本又は証明書		1通につき	1,120	

## (3) 機械器具使用料(県内)

平成17年4月1日現在

区分	種別	単位	金額(円)
原料処理機器	1kgホーレンダー型ピーター	1台1時間につき	590
	8kgホーレンダー型ピーター	1台1時間につき	650
	18kgホイト型ピーター	1台1時間につき	680
	38kgホイト型ピーター	1台1時間につき	1,410
	1kgナギナタ型ピーター	1台1時間につき	590
	10kgナギナタ型ピーター	1台1時間につき	620
	スクリーン	1台1時間につき	680
	セントリクリーナー	1台1時間につき	650
	蒸解用オートクレーブ	1台1時間につき	1,020
	地球釜	1台1時間につき	3,070
	粉碎機	1台1時間につき	1,340
	その他の原料処理機	1台1時間につき	590
	試験器機	熱風循環式高温炉	1台1時間につき
万能試験機(テンシロン)		1台1時間につき	1,140
フェードメーター		1台1時間につき	1,240
フrazier通気度試験器		1台1時間につき	500
偏光顕微鏡		1台1時間につき	640
パームボロシメーター		1台1時間につき	740
紙伸縮計		1台1時間につき	610
横型引張試験器		1台1時間につき	680
白色度計		1台1時間につき	800
繊維長分布測定装置		1台1時間につき	1,230
印刷適性試験器		1台1時間につき	1,540
マイクロハイスコープ		1台1時間につき	1,870
ハンディー圧縮器		1台1時間につき	710
クリーンベンチ		1台1時間につき	660
ガス透過率測定装置		1台1時間につき	910
イメージアナライザー		1台1時間につき	720
走査電子顕微鏡		1台1時間につき	3,050
織物摩擦試験器		1台1時間につき	900
落下衝撃試験器		1台1時間につき	970
ショッパー型耐水度試験器		1台1時間につき	780
風合い測定試験器		1台1時間につき	1,100
ラウンダーメータ		1台1時間につき	680
保温性試験機		1台1時間につき	810
燃焼速度試験機		1台1時間につき	700
その他の試験器機		1台1時間につき	620
抄紙加工機	サイズプレス	1台1時間につき	980
	自動テストプレス	1台1時間につき	1,620
	樹脂成形プレス機	1台1時間につき	820
	エンボスマシン	1台1時間につき	1,430
	熱カレンダー	1台1時間につき	1,060
	樹脂加工機	1台1時間につき	2,120
	モールド試験機	1台1時間につき	900
	艶付け機(亜鉛板を除く)	1台1時間につき	900
	小型抄紙機	1台1時間につき	6,700
	手すき抄紙室に据え付ける器具	1台1時間につき	530
	スーパーカレンダー	1台1時間につき	1,380
	その他の抄紙加工機	1台1時間につき	570
	分析機器	顕微FT-IR	1台1時間につき
高速液体クロマトグラフ		1台1時間につき	900
ガスクロマトグラフ		1台1時間につき	800
自記分光光度計		1台1時間につき	660
イオンクロマトグラフ		1台1時間につき	860
元素分析用低真空電子顕微鏡		1台1時間につき	6,950
ICP発光分析装置		1台1時間につき	3,730
全有機炭素分析器		1台1時間につき	950
熱分析装置(DSC)		1台1時間につき	990
その他の分析機器		1台1時間につき	590
加算額	電気、水道、付属設備を著しく使用する場合		実費
施設	研修室[1]	半日につき	6,460
	会議室	半日につき	4,270
	研修室[1]	一日につき	12,930
	会議室	一日につき	8,550
	研修室[1]および[2]	半日につき	12,930
	研修室[1]および[2]	一日につき	25,860

## 7 所有主要設備

### (1) 抄紙・原料処理設備

設備名	製作所	型式	仕様	導入年度
多目的テスト抄紙機	川之江造機(株)		傾斜短網・順流式円網組合せ式 傾斜型短網傾斜角：0～20度 抄紙幅：550mm 抄紙速度：10～200m/min 抄紙坪量：12～250g/m <sup>2</sup>	H. 6
大型懸垂短網抄紙機	(株)梅原製作所		短網・短網組合せ式 抄紙幅：最大1000mm 抄紙速度：5～20m/min 抄紙坪量：8～200g/m <sup>2</sup>	H. 6
小型傾斜短網抄紙機	(株)大昌鉄工所		順流円網・傾斜短網組合せ式 抄速：3～13m/min 抄紙幅：300mm 斜度：0～20度 ウォータージェット装置：圧力160kgf/cm <sup>2</sup>	H. 6
多目的テスト抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		パルパー：2m <sup>3</sup> セントリクリーナー DDR：75kw×6P サイクリングタンク、配合ホッパー、マシチェスト	H. 6
大型懸垂短網抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		パケットチェスト、振動スクリーン、スーパーロン セントリクリーナー、インクライトロールプレス	H. 6
スーパーハイプレーター	(株)長谷川鉄工所	300-TB	ディスク径：300mm	S. 51
回転蒸解缶（地球釜）	羽田鉄工所		内容積：1.2m <sup>3</sup> 最高圧力：14kg/cm <sup>2</sup> 原料処理量：約300kg	S. 46
ナイアガラビーター	熊谷理機工業(株)	TAPPI 標準型	ベッドプレート：厚さ3.2mm、幅43mm ローラー：直径194mm 面長：152mm 回転数：500rpm 標準処理量：約360g	S. 54
フラットスクリーン	(株)梅原製作所		振動式スクリーンプレート：7/1000in	H. 5
小野打カッター	小野打製作所	DL-150		S. 57
全自動平プレス	(株)羽島	HP-54A	最大加圧力：500g/cm <sup>2</sup> 最高温度：220℃ 加圧時間：0～30sec プレス寸法：500×400mm	H. 6
パルプ標準離解機	(株)東洋精機		TAPPI標準、JIS対応	S. 55
遠心脱水機	国産遠心機(株)	H-130-B		S. 58
叩解度試験機	東洋テスター(株)	ジョッパー型	JISP8121に対応	S. 62
ろ水度試験機	東洋テスター(株)	カテーイン型	JISP8121に対応	S. 62
パルプ保水度測定用 遠心分離器	熊谷理機工.	RF-051N	最高回転数：4700rpm 最大遠心力：3020×g	H. 6
手すき道具一式			簀桁、漉槽、压榨機	

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
大 型 打 解 機	(株)大昌鉄工所			H. 6
原 料 煮 熟 釜			大釜：約 30 kg 中釜：約 10 kg 小釜：約 3 kg	
回 転 蒸 解 缶	東洋テスター(株)		電気式(ター)回転型 原料処理量：約 400g	S. 54
蒸解用オートクレーブ	坂本鉄工所		加熱方式：電気、蒸気 有効容積：120 ℓ 最高圧力：15 kg/c m <sup>2</sup>	H. 6
ナギナタピーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、2 kg	S. 42
ホレンダーピーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、4kg、8 kg、10 k g	S. 42 H. 6 H. 11
円型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：160 mm 金網：150 メッシュ	S. 49
角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm 角	S. 55
自動クーチング装置 付き角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm 角 クーチング回数：5回 クーチング速度：20 cm/sec	H. 7
多目的抄紙機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14 メッシュ)、下網(80 メッシュ) 外寸：φ 1220mm 幅：650mm	H. 11
小 型 抄 紙 機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14 メッシュ)、下網(80 メッシュ) 外寸：φ 655mm 幅：400mm	H. 11
多 目 的 抄 紙 機 ウォータージェット	(株)大昌鉄工所		最大水圧：10MPa 最大水量：66L/min 水門数：2 門	H. 12

(2)加工設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
多目的不織布製造装置	川之江造機(株)		抄速：1~10m/min オープナー2台：働巾 250 mm ホッパーフィーダー2台：働巾 500 mm カード機2台：働巾 500 mm ウォータージェット装置：圧力 160 kg f/c m <sup>2</sup> サーマルライター、サーマルキャリンダー	H. 6 H. 7 H. 11
テストコーター & ラミネーター	岡崎機械工業(株)	TC/DL-700S	加工速度：3~60m/min 加工巾：500 mm (最大 650 mm) ダブルアコーター、S字トップコーター、 スプレコーター、デッドアップ式コーター、 ウェットラミネーター、ドライラミネーター、 計測制御システム	H. 6 H. 8 H. 11 H. 12

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
樹脂成形プレス	(株)神藤金属工業	AWFA-37	最高使用圧力：210 kg/c m <sup>2</sup> 成形型寸法：355×305 mm 常用使用温度：200℃	H. 5
サイズプレス	熊谷理機工業(株)	25LSP-25S 150	プレス方式：インライン枚葉プレス方式 液添加方式：ダム式 ニップ圧：5～25 kg/cm 連続可変直統式 プレス速度：25～100m/min 連続可変 仕様：標準幅 25cm、最大幅 30cm、 最大長 60cm	H. 元
断 裁 機	余田機械工業(株)	富士デジタルスタンダード型	裁断幅：1015 mm	H. 6
モールド試験機	(株)垣内		紙漉型(金網)：リングブロー吸引式 成型型(上下1組)：リングブロー吸引 電気ヒーター、 水蒸気吸引圧搾 乾燥成型型	H. 6
自動テストプレス	(株)神藤金属工業	AF-50 C	最大圧力：210 kg/c m <sup>2</sup> プレス面積：50×50cm 最高温度：400℃	H. 元
粉 碎 器	(株)吉田製作所	1029-JC	790rpm	H. 4
樹脂加工機	(株)勝賀瀬鉄工所		加工巾：600 mm 加工速度：0～10.0m/s	H. 5
紡 糸 装 置	東邦化工建設(株)		ノズル：φ0.1 mm 2000hole 紡速：5～30m/min	H. 6
熱 カ レ ン ダ ー	熊谷理機工業(株)		加工巾：400 mm 最高使用温度：180℃ 加工速度：6.0m/s	S. 57
テ ス ト 用 エンボスマシン	(有)吉永鉄工	EM-600	加工巾：600 mm 最高使用温度：150℃	H. 3
熱風循環式高温炉	旭科学(株)	HF-60	使用温度：0～600℃	H. 3
万能スリッター	(有)勝賀瀬鉄工所		許容坪量：12～250g/m <sup>2</sup> 最大幅：1000 mm 巻き取り最大径：700 mm	H. 6
スーパーカレンダー	(有)吉永鉄工		最大線圧：16 kg f/cm 最大速度：28m/min 最大温度：200℃	H. 7
ス リ ッ タ ー	(株)西村製作所	TB-2A 型	材料巾：550mm～250mm 材料最大径 φ600mm	H. 13
撚 糸 装 置	金生鉄工所		10 錠	H. 13
織 り 機	(有)中村機械製作所	NS-M 型	織り巾 900mm	H. 13

## (3) 試験設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導入 年度
万 能 投 影 機	(株)ニコン	V-12	倍率：×20、×100、×200 透過光及び反射光切替可能	H. 元
偏 光 顕 微 鏡	(株)ニコン	オブチフト 2 ホル	倍率：×4、×10、×40、×100 写真撮影装置付属	H. 6
生 物 顕 微 鏡	(株)ニコン	オブチフト 2	倍率：×4、×10、×40、×100 マルチチャンネル装置付属 顕微鏡カメラレビ装置付属 カラーシヤエット付属	H. 6
イオンクロマト	横河アナリティカルシステム ズ(株)	IC-7000E	測定イオン：F、Cl、NO <sub>3</sub> 、NO <sub>2</sub> 、Br、SO <sub>4</sub>	H. 6
混合ガス透過率 測 定 装 置	ジエールイニス	GPM-250	測定対象ガス：O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> 等 測定範囲：0.1～10000ml/m <sup>2</sup> ·day·atm 測定温度範囲：-10～50℃ 測定圧力：大気圧 測定時間：10分～数日	H. 6
自記分光光度計	(株)日立製作所	U-3210	分光器：グレーティング・グレーティング 収差補正、ダブルモノクロ 瀬谷波マウント 測定波長範囲：190nm～900nm 光源：無調整重水素ランプ 無調整ヨウ素ランプ	H. 3
繊維長測定装置	メツオオートメーション(株)	FS-200	分解能：50μm 測定速度：最大 100 本/秒、100ml/分	H. 6
顕 微 F T I R	日本電子(株)	JIR-DIAMO ND20	波数領域：4000～400cm <sup>-1</sup> 最高分解能：2cm <sup>-1</sup> 光学系：シングルビーム トランスポート干渉計 検出器：DTGS 赤外顕微鏡 検出器：MCT 倍率：×400	H. 5
表面体積抵抗率測定機	(株)アトバンテスト	R12704 /R8340A	電極寸法 主電極：φ50mm カソード電極：φ80mm φ70mm 対抗電極：110×110mm 試料最大寸法：150×140×厚さ5mm 最小寸法：φ85mm以上	H. 5
サイズテスター	熊谷理機工業(株)	2070	KBB法に対応	S. 59
ベック平滑度試験機	(株)東洋精機	165	真空度表示範囲：0～760mmHg 真空度の設定：デジタルスイッチによる 1mmHgステップ	S. 63
通 気 性 試 験 機	カトーテック(株)	KES-F8-API	圧力センサー半導体差圧ゲージ型 感度：フルスケール10V Lレンジ：2000Pa M、Hレンジ：200Pa	H. 元



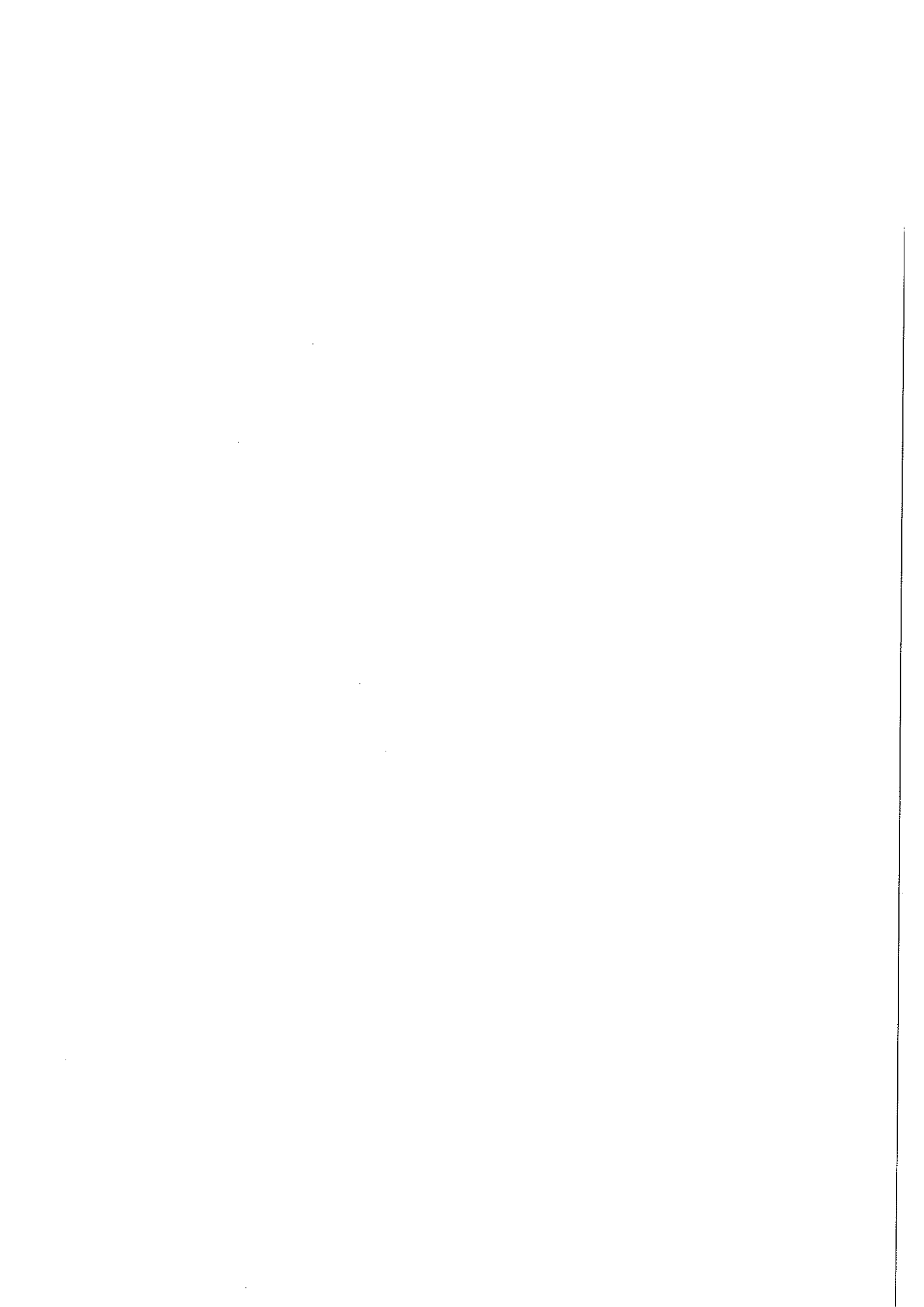
設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
摩 擦 感 テ ス タ ー	カトーテック(株)	KES-SE	摩擦力検出器：リング状力計 差動トランス方式 感度：フルスケール 200g 試料移動速度：1 mm/sec	H. 元
I G T印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)		印刷方法：振り子法、スプリング法	S. 58
動的浸透性試験機	(株)東洋精機製作所	No. 115	試験片寸法：幅 25 mm、長さ 1000 mm 円板の速度：15m/min 以下 スリット寸法：1 mm及び 0.5 mm×15 mm	H. 元
ハンディー圧縮試験器	カトーテック(株)	KES-G5	検出器：リング状力計 差動トランス方式 感度：フルスケール 10V、1 kg f まで 圧縮速度：0.01、0.1、1cm/sec、 0.02、0.00667 mm/sec 試料寸法：2×2cm 以上	H. 5
パームポロシメーター	POROUS MATERIALS INC.		サンプル径：4.25cm 最大細孔径範囲：600～0.5 μm(水) 130～0.035 μm(FC-40)	H. 6
フ ラ ジ ー ル 通 気 度 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	AP-360	測定範囲：0.3～390cc/cm <sup>2</sup> /sec	H. 6
クラーク柔軟度試験機	(株)東洋精機製作所	108	回転速度：90°/15sec JIS P8143、L1709、L1003 に対応	S. 59
複合印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)	2277	印刷の種類：ダイレクトリア印刷 オフセットリア印刷 フレキ(フォーム)印刷 ネット加工 印刷方式：枚葉方式 印刷速度：約 10～100m/分	H. 6
紙 伸 縮 計	(株)安田精機	309	チャック間隔：0～100 mm 可変 変位測定：差動トランス 測定範囲：-10～10 mm	H. 6
万 能 試 験 機	(株)オリエック	テソシロン UTA-1T	最大荷重：1ton エアチャック有	H. 5
横型引張強度試験機	佐川製作所	DT-03	ロードセル：25 kg、2.5 kg 試料チャック：15 mm、25 mm、50 mm用 湿紙試験装置	H. 6
白 色 度 計	日本電色工業(株)	PF-10	積分球による拡散光照明の垂直受光 方式(エルホ方式)、蛍光度測定、 不透明度	H. 6
軽荷重引裂度試験機	熊谷理機工業(株)	エレメントルフ 型	目盛範囲：0～33g	H. 6
低圧破裂度試験機	(株)安田精機製作所	ムーレン型 No.305-YPL	適用範囲：破裂強さ 1373kPa 以下 厚さ：0.64 mm 以下 デジタル圧力計	H. 6

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
自動昇降式紙厚計	熊谷理機工業(株)	TM500	測定範囲：0～1.999 mm 測定精度：0.001 mm 測定圧力：0.55±0.05 kg/cm <sup>2</sup> デジタル表示、記録計付属	H. 6
引裂度試験機	(株)東洋精機	エレメント <sup>®</sup> 7型	デジタル表示、エアチャック使用	H. 6
M I T耐折度試験機	熊谷理機工業(株)	2015-MR	折り曲げ荷重：0.5～1.5 kg つかみ回転速度：175±10rpm	H. 6
ガーレデンソメーター	(株)東洋精機	158	空気透過量：最大 350ml 透過面穴径：286±0.1 mm	H. 6
元素分析用 低真空SEM	日本電子(株)	JSM-5310 L/JED2100	走査電子顕微鏡 検出器：大型高感度半導体 二次電子分解能：4.5nm(WD8 mm) 二次電子倍率：×15～×200,000 反射電子分解能：5.5nm(WD8 mm) 反射電子倍率：×15～×100,000 スーム型エントナソックス <sup>®</sup> 装備 加速電圧：0.5～3kv(0.1kv 幅) 真空度：6Pa～270Pa X線分析装置 リテック <sup>®</sup> 型 QBaseによる定性分析データベース	H. 6
オートクレーブ	サンヨー(株)		滅菌温度：105℃～121℃	H. 5
イメージアナライザー	東洋紡績		画像メモリ：512×400画素×8ビット×12画面 画像処理機能：個数、面積、円相当径、フェレ径、最大弦長、周囲長等	H. 6
ハンドル-O-メーター	熊谷理機工業(株)		測定範囲：25g、50g すき間間隔：5～20 mm	S. 53
段ボール圧縮試験機	日本理学工業(株)	SAC	最大容量：5トン 圧縮板間隔：0～1000 mm 圧縮板大きさ：1000 mm四方	S. 44
万能引張試験機	東洋ホールディング	UTM-4L	最大荷重：300 kg ストローク：最大 1300 mm 引張速度：5～1000 mm/min	S. 45
恒温恒湿装置	タバイ	PR-3GM	温度範囲：-20～100℃ 湿度範囲：30～98%RH 内容量：60×85×80cm	S. 59
フェードメーター	スガ試験機(株)	紫外線 ラジエーション FAL-5	試料回転式、送風式、タイムスイッチ 温度調節装置	S. 59
インキュベーター	サンヨー	MIR-152	温度範囲：-10～50℃	H. 元
実体顕微鏡	(株)ニコン			H. 元
マイクロハイコープ	(株)ハイロックス	DH-2200	倍率：20～100 可変、ビデオプリンター	H. 5

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
色 彩 色 差 計	(株)ミノルタ	CR-200		H. 3
変 角 光 沢 計	日本電色(株)	VGS-1001DP		H. 元
ク リ ー ン ベ ン チ	サンヨー(株)	MCV-13BSF		H. 6
高 速 液 体 ク ロ マ ト グ ラ フ	日製産業(株)	L-6000	検出器：UV-VIS 検出器、195~700nm 示差屈折率検出器、電導度検出器	S. 63
ガスクロマトグラフ 分 析 装 置	(株)島津製作所	GC-7A	検出器：FID, TCD	S. 59
高圧破裂度試験機	日本理学工業(株)	ミューン型	最高圧力：45 kg/c m <sup>2</sup> 自動クランプ	S. 56
I C P 発 光 分 析 装 置	(株)パーキンエルマー	OPTIMA3000		H. 7
全 有 機 体 炭 素 計	(株)島津製作所	TOC-5000A	4ppb~4000ppm	H. 7
不 織 布 風 合 い 計 測 シ ス テ ム	カトーテック(株)	KES-FB1 KES-FB2 KES-FB3 KES-FB4	引張り・せん断試験機 純曲げ試験機 圧縮試験機 表面試験機	H. 10
カ ス ト ム 式 織 物 摩 耗 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	CAT-125	往復摩擦台距離：25 cm 往復摩擦台速度：125±5 回/分 ゴム膜、空気圧：0.5 kg/c m <sup>2</sup> JIS L-1906, L-1096 対応	H. 8
テ ー バ ー 型 織 物 摩 耗 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	DTB-50	試験片寸法：φ13 cm 試験片回転速度：約 70rpm JIS L-1906, L-1096 対応	H. 8
シ ョ ッ パ ー 型 耐 水 度 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	WR-1600DM	JIS L-1092 耐水度試験対応	H. 10
緩 衝 材 用 落 下 衝 撃 試 験 装 置	吉田精機(株)	ACST-200	落下重錘質量：0.9~50 kg JIS Z-0235-76 対応	H. 9
保 温 性 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	ASTM 型 (恒温法)	衣料素材、ふとん、敷物、カーペット、建 築資材類の保温性能を評価する	H. 10
冷 却 遠 心 器	(株)日立製作所	CF-7DS		H. 7
製 炭 炉	(株)紀州ひのき屋	CF-300S	容積：3.5%	H. 8
粉 砕 機	ターボ工業(株)	T250-4J	粉碎室内径：φ250 mm 回転数：4000~10000rpm	H. 8
水蒸気透過度テスター	八洲貿易(株) Dr. Lyssy 社製	L80-4000 型 Ver. J	JIS Z-0208 及び K-7129 対応	H. 10
燃 焼 速 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	HFT-30	JIS L-1091 C 法対応	H. 10
ス プ レ ー テ ス タ ー は っ 水 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	SR-1	JIS L-1092 はっ水度試験対応	H. 10
マ ー チ ン デ ー ル 摩 耗 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	403	JIS L-1096 摩耗試験機対応	H. 10
ラ ウ ン ダ ー メ ー タ ー	(株)大栄科学精器 製作所	L-8	不織布、繊維製品の水及び洗濯にす る堅牢度の測定	H. 11

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
分光蛍光光度計	(株)日立製作所	F-4500	光源：150Xeランプ 分光器：ホニカルルリング <sup>®</sup> 900L/m 測定波長範囲：EX, EM200～730nm 及び0次光 分解：1.0nm	H. 10
環境総合実験システム	カトーテック(株)		衣服素材の清涼感による快適性を、 熱を水分の移動に関する特性により、 数値化するシステム	H. 12
炭 化 装 置	光洋サーモシステム(株)	KTF045N	加熱方式：電気抵抗加熱 温度制御システム 設定精度：±(0.3%FS+1degit) 最高使用温度：1100℃ 温度設定分解能：1℃ 調節動作：オートチューニング <sup>®</sup> 付きPID制御	H. 13
熱 分 析 装 置	(株)島津製作所	DSC-60	温度範囲：常温～600℃	H. 15
電 気 炉	ヤマト科学(株)	FO-710	使用温度範囲：100～1150℃	H. 16
生 物 顕 微 鏡	(株)ニコン	80iF-21-1	倍率：×4、×10、×20 ダブルポート装置付属	H. 17
顕微鏡デジタルカメラ	(株)ニコン	DS-5M-L1	スタント <sup>®</sup> アロンタイプ <sup>®</sup> コントロールユニット	H. 17
少量棚式チャンバー 凍結乾燥システム	東京理化器械(株)	FDU-1100 DRC-1N	トラップ温度：-45℃ 試料棚サイズ：W200mm×D230mm2段	H. 17

## II 業務概要



## 1 技術相談及び技術指導

### (1) 技術相談

項目	件数	内容
原質調整	580	紙料の叩解、配合
抄紙加工技術	582	機能紙の抄造、含浸加工
紙の生産管理技術	590	抄紙合理化、品質向上
設備改善、設計	121	抄紙設備、加工機
省エネルギー技術	31	蒸気管理、節電
公害防止技術	40	排水処理
計	1,944	

### (2) 技術指導

担当部	内容
不織布・加工部	生産工程における異物混入防止に関する指導 パーマメント紙の加工方法について 排水処理設備改善指導 不織布マスク改善指導 あく取りシートの性能について
製紙技術部	市販木材パルプの物性について 木炭粉末内添紙の用途開発について 東大寺文書ほか中世期の和紙に書かれた文化財修復復元について 国内産バガスの紙への利用について 短網抄紙機の乾燥条件に関する指導

## 2 依頼試験及び設備使用

### (1) 依頼試験

年度	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
件数	1,680	2,582	2,258	2,687	2,885	2,281	2,988	3,605	3,061	3,257
手数料(千円)	3,385	6,312	6,841	6,402	6,712	10,113	10,245	12,302	11,129	11,154

### (2) 設備使用

年度	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
件数	460	634	672	893	1,040	860	1,021	893	1,250	775
使用料(千円)	281	488	488	636	848	675	941	756	915	513

### 3 研修生の受け入れ

人数	期間	内容	備考
2	5/17～ 5/19	シートマシンでの抄紙研修	京都工芸繊維大学大学院
2	7/20～ 7/23	シートマシンでの抄紙研修	京都工芸繊維大学大学院
3	7/26～ 7/28	不織布の物性測定の研修	京都女子大学
3	8/16～ 8/27	インターンシップ	高知工科大学
1	8/16～ 8/27	インターンシップ	高知工業高等専門学校
3	8/16～ 8/27	インターンシップ	高知女子大学
1	9/ 6～ 9/11	中世の和紙の作成に関する研修	東京芸術大学大学院
3	9/13～ 9/17	原料から抄紙・乾燥に至る楮紙製造工程の研修	昭和女子大学
1	9/27～10/ 1	抄紙工程の研修	(株)岡墨光堂
1	10/25～10/29	楮・雁皮の混合紙、雁皮、三桎紙の作製に関する研修	(株)光影堂
2	11/16～11/19	紙の試作研修	京都工芸繊維大学大学院
2	1/31～ 2/ 3	紙の試作研修	京都工芸繊維大学大学院

### 4 工業所有権

区分	状況	出願日等	工業所有権の名称
特許	登録	登録日 H 8. 9. 18	紙風船
特許	公開中	公開日 H 9. 6. 17	換気扇フィルタ用シート
特許	公開中	公開日 H12. 10. 17	不織布シート
特許	登録	登録日 H12. 12. 8	印刷用和紙の製造方法
特許	公開中	公開日 H13. 9. 26	無機粉体担持不織布シート
特許	公開中	出願日 H14. 8. 2	多量の血液等を吸収できる吸収性物品とその使用方法
特許	公開中	出願日 H14. 12. 10	家畜解体用の吸収マットおよび吸液沈材の保持シート
特許	公開中	出願日 H15. 10. 3	模様付き不織布の製造方法および模様付き不織布
特許	出願中	出願日 H16. 12. 2	微生物担持シートおよび排水浄化方法
特許	出願中	出願日 H17. 2. 25	抗菌性の紙、不織布または繊維製品
特許	出願中	出願日 H17. 6. 9	エンボス加工クレープ紙の製造方法およびエンボス加工クレープ紙



## 5 講師派遣及び口頭発表

会 名	場 所	テ ー マ	発 表 者	年 月 日
日本繊維機械学会 第 57 回年次大会	大阪市	製紙技術を利用した竹複合材料の高機能化	近森啓一	H16. 5. 27
文化財保存修復学会	奈良市	セルロース誘導体を用いた紙資料の強化法について (その2)	関 正純	H16. 6. 12
平成 16 年度物質工学部会 第 13 回木質科学分科会 紙 パルプ 研究会	宇都宮市	水流交絡法による模様修飾不織布の開発	鈴木慎司	H16. 9. 30
平成 16 年度四国 紙パルプ第 2 回講演会	高 知	製紙技術を利用した竹/PLA 複合材料の高機能化	近森啓一	H16. 12. 16
Third International Workshop on Green Composite	京都市	High Performance of Bamboo/PLA Composites by using Papermaking Technology	近森啓一	H17. 3. 16
(社) 日本材料学会 第 34 回 FRP シンポジウム	京都市	竹繊維のフィブリル化による竹/PLA 複合材料の強度特性	近森啓一	H17. 3. 18
平成 16 年度新商品 開発研究会技術講演会	高 知	製紙廃棄物のリサイクル化研究について	松本 博	H17. 3. 18

## 6 開放試験設備利用研修事業

日 程	設 備	名	研 修 修 了 者 数
H16. 5. 18	白色度計 (PF-10)		5名
H16. 6. 7	フラジール通気度試験機、通気性試験機 (KES-F8-AP1)		2名
H16. 11. 25	フラジール通気度試験機、通気性試験機 (KES-F8-AP1)		1名
H16. 11. 25	パームポロメーター		1名
H17. 2. 16	白色度計 (PF-10)		1名

## 7 客員研究員招へい事業

客 員 研 究 員 名	矢井田 修	役 職 名	京 都 女 子 大 学 家 政 学 部 生 活 造 形 学 科 教 授
項 目	日 程	内 容	
研究手法及び職員 資質向上の指導	H16. 5. 27	平成 16 年度研究内容および不織布情報について	
	H16. 7. 26	最新の不織布情勢と技術動向について	
	H16. 7. 27	和紙と不織布の複合についての技術指導	
	H16. 10. 28	模様不織布と和紙複合不織布について	
	H16. 12. 20	新感覚不織布の国補事業提案のための打ち合わせ	
	H17. 2. 18	講演依頼および共同研究の打ち合わせ	
	H17. 3. 17	平成 16 年度共同研究の総括および来年度についての打ち合わせ	
	H17. 3. 18	技術講演会講師	

## 8 新商品開発研究事業

### (1) 多目的不織布製造装置研究部会(会員数: 43名)

開催日	テーマ	等	参加数
H16. 7. 29	機能性繊維を用いた不織布の製造 ①高吸放湿性ポリエステル繊維 アクアマーブル(3.8dt×51mm 100%) 積層枚数を変えて60g/m <sup>2</sup> 、120g/m <sup>2</sup> のサンプルを試作し、物性の違いを検討した。 ②ポリエステル/ナイロン易分割繊維 WRAMP(3.8dt×51mm 100%) WJ水圧を3MPa~10MPaで変化させて分割状態を観察した。またノズルピッチの違いによる変化も検討した。		6
H16. 10. 13	テーマ検討会 極太繊維を使った不織布にテーマを選定した。		4
H16. 11. 17	キャラクター模様のファンシーマット レーヨン(2.2dt×51mm)ウェブと模様入りロールペーパーの積層により、模様入りの不織布を作製した。またこのシートに防湿性セロファンを貼り合わせてランチョンマットなどにも使えるシートを試作した。		5
H16. 12. 17	極太繊維不織布の試作 ①レーヨン(17dt×76mm) ②NBF(H)(11dt×76mm) ③ES繊維(20dt×64mm) 各繊維について、WJまたは熱融着によるシート化を試みた。		4
H17. 3. 18	技術講習会 テーマ:「共同研究結果の概要と最新の不織布トピックス」 講師: 京都女子大学家政学部教授 矢井田 修 テーマ:「製紙廃棄物のリサイクル化研究について」 講師: 紙産業技術センター不織布・加工部長 松本 博		23
計			42

### (2) コーター&ラミネーター研究部会(会員数: 42名)

開催日	テーマ	等	参加数
H16. 8. 11	個別開催(A社 家庭紙)		2
H16. 10. 6	天然系薬品を用いた紙加工 第五回目 ①械漉き和紙へのゼラチンおよびニカワのグラビア加工 原紙: 楮機械漉き和紙 薬品: ニカワおよびゼラチン 操作: 楮機械漉き和紙にニカワおよびゼラチンをグラビアコートした。 ②機漉き和紙およびスパンレース不織布のニカワを用いたラミネート 原紙: 楮機械漉き和紙、メッシュ状不織布 薬品: ニカワ、乳化剤 操作: ニカワを用いてメッシュ状不織布に楮機械漉き和紙をラ		8

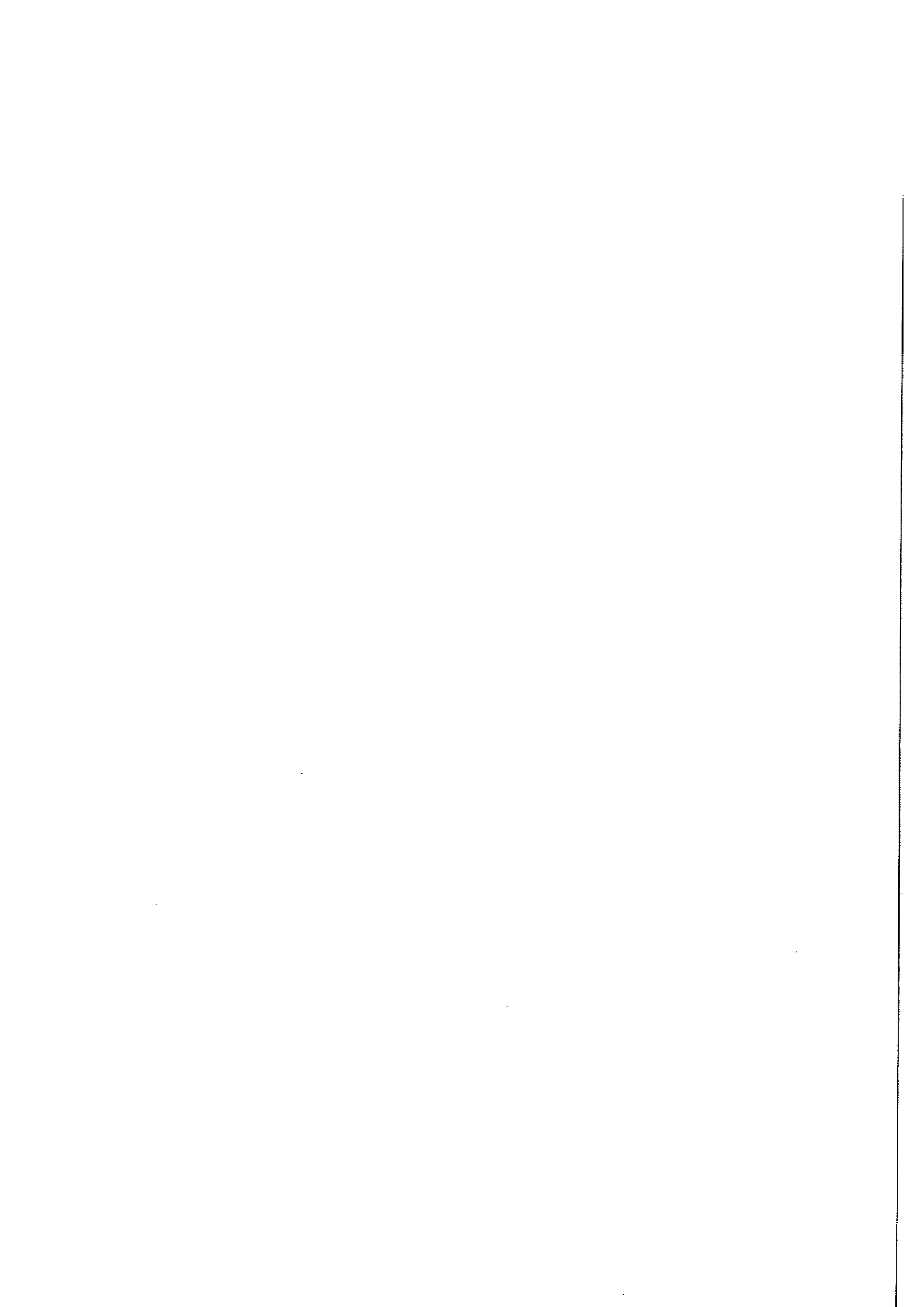
開催日	テーマ	等	参加数
	ミネートした。		
H16. 11. 17	キャラクター模様のファンシーマット 原紙：模様付き積層不織布、防湿セロファンフィルム 薬品：アクリル系接着剤 操作：模様付き積層不織布に防湿セロファンフィルムをラミネートした。		5
H17. 3. 18	技術講習会 テーマ：「共同研究結果の概要と最新の不織布トピックス」 講師：京都女子大学家政学部教授 矢井田 修 テーマ：「製紙廃棄物のリサイクル化研究について」 講師：紙産業技術センター不織布・加工部長 松本 博		23
計			38

(3) 多目的抄紙機研究部会(会員数: 43名)

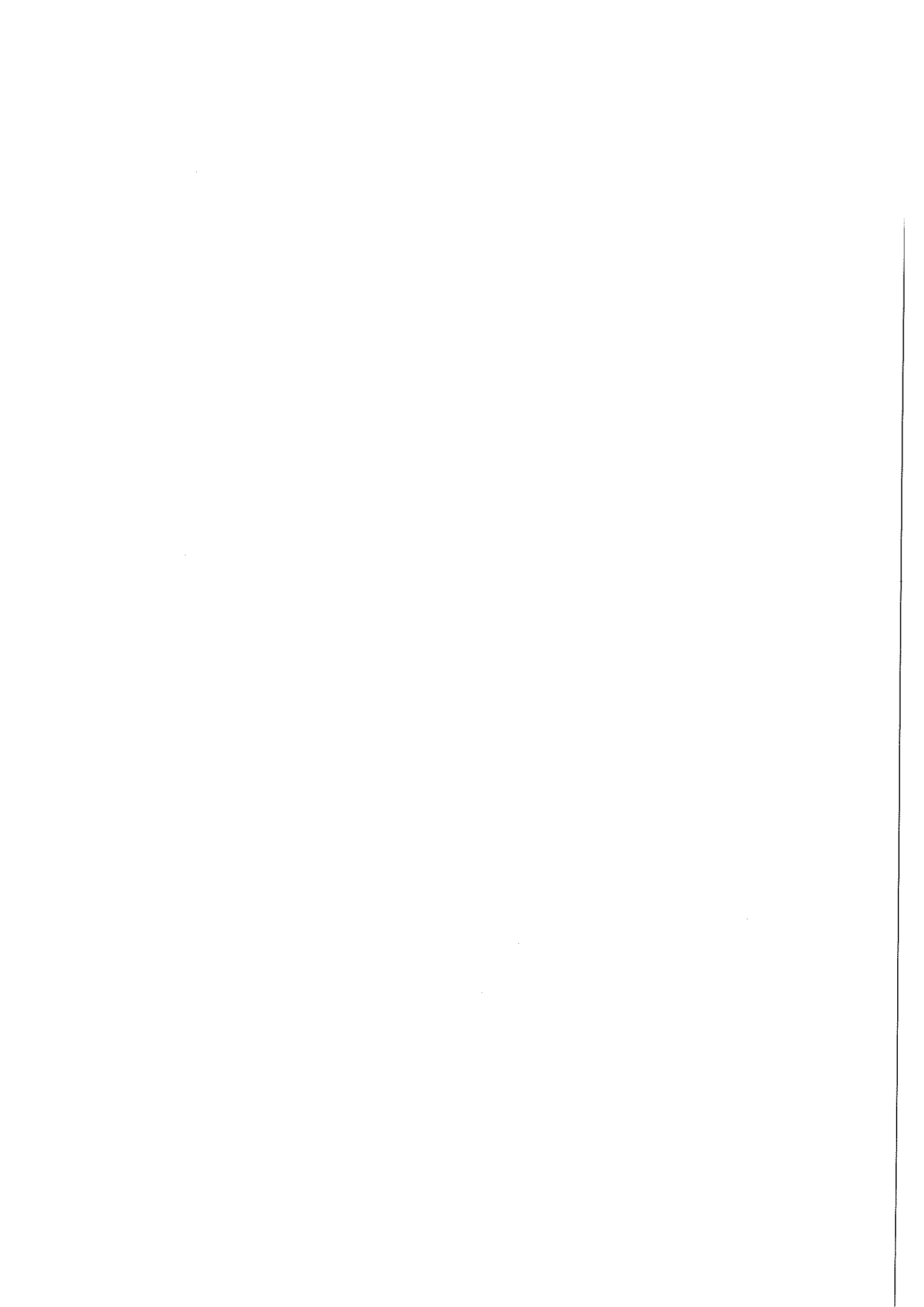
開催日	テーマ	等	参加数
H16. 8. 19	家庭紙での非木材の利用 竹パルプ(タイ国フェニックス社製)を原料としたクレープ紙の抄造		4
H16. 10. 20	家庭紙でのспанレースの利用 5~15gf/c㎡の湿式水流交絡		1
H16. 11. 5	個別開催(A社 湿式不織布)		2
H17. 3. 18	技術講習会 テーマ：「共同研究結果の概要と最新の不織布トピックス」 講師：京都女子大学家政学部教授 矢井田 修 テーマ：「製紙廃棄物のリサイクル化研究について」 講師：紙産業技術センター不織布・加工部長 松本 博		23
計			30

(4) 大型懸垂短網抄紙機研究部会(会員数: 59名)

開催日	テーマ	等	参加数
H16. 7. 1	スジアオノリを加えた木材パルプ紙		2
H16. 11. 18	サラゴ繊維(フィリピンガンピ)ウエットパルプの抄紙		6
H17. 3. 18	技術講習会 テーマ：「共同研究結果の概要と最新の不織布トピックス」 講師：京都女子大学家政学部教授 矢井田 修 テーマ：「製紙廃棄物のリサイクル化研究について」 講師：紙産業技術センター不織布・加工部長 松本 博		23
計			31



### Ⅲ 調查研究報告



## 天然物由来の加工薬品を用いた紙・不織布加工技術の研究

森澤純 松本博 田村愛理 鈴木慎司

近森麻矢\*<sup>1</sup> 林幸男\*<sup>2</sup> 河野雅弘\*<sup>3</sup> 小笠原豊\*<sup>4</sup>

津野亨一\*<sup>4</sup> 西村静代\*<sup>4</sup> 岩沢篤郎\*<sup>5</sup>

*Jun MORISAWA Hiromu MATSUMOTO Eri TAMURA Shinji SUZUKI*

*Maya CHIKAMORI Yukio HAYASHI Masahiro KOHNO Yutaka OGASAWARA*

*Ryoichi TUNO Shizuyo NISHIMURA Athuo IWASAWA*

ニカワについて、乳化剤による化学修飾を施し加工用試薬としての利用方法を検討したところ、通常のニカワには無いラミネート接着性が認められた。今後も引き続き、各種の天然ポリマー成分の探索および化学修飾による性能の向上について研究を行いたいと考えている。

鮮度保持シートおよび医療用不織布シートを各種試作し試作方法を検討した結果、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの大型プラントによる製造方法を確立した。また、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートについて抗菌試験を実施したところ、特異的な抗菌効果を新たに発見した。油分解菌シートの試作方法を検討し、大型プラントによる製造方法を確立した。

### 1. はじめに

抗菌剤、防虫剤、芳香剤など紙・不織布の付加価値を高める薬品については天然物を用いられるようになってきているが、接着剤、増粘剤、被膜剤、撥水剤など紙・不織布加工で基礎的に用いられる薬品は未だに有機合成物質由来のものが主流である。近年、企業から当センターに天然物由来の加工薬品を用いた紙加工の研究要請が多数あり、当センターとしてこれらの企業ニーズに応えるため本研究をテーマとして取り上げた。

各種セルロース、ゼラチン、ニカワ、糖類等を原料とした加工薬品は有機合成薬品と比較して汎用性に劣るため工業的にほとんど使われていない。しかし、アルカリデンプンのように天然物に化学修飾を施すことにより加工薬品としての性能を向上させることができる。

そこで、加工薬品に用いることのできる各種の天然ポリマー成分を探索し、化学修飾を施して改質し、塗工剤、被膜剤、接着剤等としての性能の向上を図り、これら天然物由来の加工薬品、原料を用いた紙・不織布加工技術の確立を試みた。また、天然物由来の加工

薬品を用いた肉・魚介類および生鮮野菜の鮮度保持シート、医療用不織布シート及び油分解菌を用いたグリストラップ用油分解シートの開発を試みた。

### 2. 各種の天然ポリマー成分の探索および化学修飾による性能の向上

加工薬品に用いることのできる各種の天然ポリマー成分を探索し、天然物ポリマーに化学修飾を施し加工薬品としての性能を向上を試みた。

#### 2. 1 ニカワの化学修飾による性能の向上

##### 2. 1. 1 材料

1) 原紙：楮機械漉き和紙（㈱高岡丑製紙研究所）、メッシュ状不織布（三昭紙業株式会社製）

2) 加工薬品A：ニカワ系接着剤（新田ゼラチン社製）

3) 加工薬品B：ニカワ系接着剤（新田ゼラチン社製）、乳化剤（第一工業製薬社製）

##### 2. 1. 2 方法

ニカワ系接着剤を蒸留水に任意の濃度で溶

\*<sup>1</sup> 現高知県工業技術センター \*<sup>2</sup> 元高知県立紙産業技術センター

\*<sup>3</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター \*<sup>4</sup> くじらハウス㈱ \*<sup>5</sup> 昭和大学藤が丘病院

解させ加工薬品Aを調整した。また、ニカワ系接着剤および乳化剤を蒸留水に任意の濃度で溶解させ混合し、さらに任意の温度で加熱攪拌して加工薬品Bを調整した。

加工薬品AおよびBをコーター&ラミネーター用いて、楮機械漉き和紙にグラビア塗工した。グラビアロールに不織布を接触させ、バックアップゴムロールで荷重をかけ過剰分の溶液を除去し、110~120℃の熱風で乾燥した。この塗工シートに三昭紙業株式会社製不織布をラミ温度70~80℃でラミネートした。

## 2. 2 結果および考察

本試験で用いたニカワ系接着剤はビールのラベル貼り用に用いられている接着剤であり、通常は、ゼリー状のまま加熱溶解させて使用するものである。

加工薬品Aでは、楮機械漉き和紙およびメッシュ状不織布は十分に張り合わされておらず、容易に引き剥がされた。おそらくグラビア塗工では濃度が薄いため、十分な接着力を発揮できないものと推察される。しかし、ニカワ系接着剤に乳化剤を加えて改質した加工薬品Bでは、二種類のシートは完全に接着して一体化した。このようにニカワ系に乳化剤を加えて改質することにより、これまでにはないドライラミ適性を付与できることが明らかになった。

この乳化剤による改質が、ニカワ系接着剤にどのような影響を与えているのか、現在、研究中である。今後も引き続き、各種の天然ポリマー成分の探索および化学修飾による性能の向上について研究を行いたいと考えている。

## 3. 天然物由来の加工薬剤を用いた鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの開発

天然由来のポリフェノールおよび糖類を用いて、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートを開発し、大型プラントによる製造方法の確立を試みた。

### 3. 1 鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの試作

#### 3. 1. 1 材料

- 1) 不織布 (三昭紙業株式会社製、組成: PET 繊維、レーヨン繊維、パルプ)
- 2) プロアントシアニジン (ブドウ種子エキス、I社製またはK社製)
- 3) トレハロース (株式会社社林原生物化学研究所製)

#### 4) 塩類混合物

### 3. 1. 2 方法

#### 1) 鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの試作品の作製方法

プロアントシアニジン、トレハロース及び塩類混合物を蒸留水に任意の濃度で溶解させた水溶液を調整した。

任意の濃度で調製したプロアントシアニジン、トレハロース及び塩類混合物の水溶液を高知県立紙産業技術センターに設置されているコーター&ラミネーター用いて、不織布に含浸塗工した。グラビアロールに不織布を巻き付け溶液に不織布を含浸させ、バックアップゴムロールで荷重をかけ過剰分の溶液を除去し、110~120℃の熱風で乾燥した。塗工速度は6m/minである。塗工紙を適当な大きさに裁断した。

#### 2) 鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの大型プラントによる製造方法

任意の濃度で調製したプロアントシアニジン、トレハロースおよび塩類混合物の水溶液を高知県内紙加工会社所有のコーター用いて、不織布にグラビア塗工した。グラビアロールに不織布を接触させ、バックアップゴムロールで荷重をかけ過剰分の溶液を除去し、110~120℃の熱風で乾燥した。塗工紙を製品形状の大きさに裁断し包装をして製品とした。

### 3. 1. 3 結果および考察

鮮度保持シートおよび医療用不織布シートを各種試作し試作方法を検討した結果、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの大型プラントによる製造方法を確立した。

不織布原紙の種類、目付等を変化させ、さらにプロアントシアニジン、トレハロース及び塩類混合物の塗工量を変え、70種類の鮮度保持シートおよび医療用不織布シートを試作した。試作した鮮度保持シートおよび医療用不織布シートは、それぞれ性能試験に供した。

試作鮮度保持シートについては、基本物理試験、魚肉の鮮色保持試験、魚肉の鮮度保持試験、魚肉を取り扱う県内飲食店および魚介類卸業者でのモニター試験等に供しその性能を検証した。

医療用不織布シートについては、基本物理試験、柔らかさ試験、県内特別老人養護施設でのモニター試験に供しその性能を検証した。



さらに、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートについて抗菌試験に供した。

### 3. 2 鮮度保持シートを用いた魚肉の鮮色保持試験 1

プロアントシアニジン、トレハロースおよび塩類混合物を担持させた試作鮮度保持シートを用いてマグロ（メバチマグロ）の鮮度保持試験を行い、試作シートのマグロ肉片鮮色保持能力を検証した。

#### 3. 2. 1 材料

- 1) メバチマグロは太平洋で捕獲され高知港で柵に加工されたもの（刺身用解凍肉片 100g 程度）を用いた。
- 2) 鮮度保持シートは 3. 1. 2 に記載した方法で試作したシートを用いた。各シートの名称（ID）および仕様は表 1 のとおりである。

#### 3. 2. 2 方法

各刺身用解凍肉片（100 g 程度）を 20×25cm の大きさに裁断したシートにそれぞれ包み、さらにチャック付きポリエチレン袋にそれぞれ入れ、金属製トレイの中に並べて、 $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  または  $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  に設定したインキュベーター内に保管した。インキュベーター内の蛍光灯は連続点灯させた。

それぞれの肉片をインキュベーターに保管する直前（0 時間）、保管してから 24 時間ごとに取り出し、色差測定装置による色差測定を行った。

色差測定は肉片の三カ所を測定して L 値、a 値、b 値のそれぞれの平均を求めた。

対照として、シートに包まずチャック付きポリエチレン袋に入れただけの肉片（ID：無処理）を用いて、他の試験肉片と同様に試験を行った。

色差測定装置で測定した a 値の変化に注目し、それぞれの肉片のインキュベーターに保管する直前の a 値を 100 として、これに対する経過時間毎の a 値を指数で表し、それぞれの数値の変化を比較した。

#### 3. 2. 3 結果および考察

色差測定装置による色差 a 値を表 2 および 4 に示す。0 時間の a 値に対する経過時間毎の変化量を表 3 および 5 に示す。0 時間の a 値に対する経過時間毎の変化量を表したグラフを図 1、2 に示す。

それぞれの肉片の色差 L 値、a 値、b 値の

変化を経過時間毎に比較したところ、L 値、b 値では試験開始直前と試験後では大きな変化が認められなかった。しかし、a 値は経過時間毎にその数値が減少していった。a 値は測定対象物の緑色から赤色の変化を示しており、数値が正の方向に大きくなればなるほど赤色の要素が大きくなる。マグロの肉片は試験直前では鮮やかな赤色から朱色をしている。時間が経過するとともに肉片の腐敗が進行し、黒色から茶色に変化して肉片の赤色の要素が失われていく。そのため時間経過とともに a 値が小さくなるものと考えられる。また、目視観察でも a 値と肉片の鮮色との間に相関関係が認められた。そこで a 値の変化に注目し、これを肉片の鮮色の変化量とした。

試験に用いた肉片は目視観察で色がよく似たものを用いたが、色差測定では試験開始前でもそれぞれの肉片で a 値に有意差が認められた。そこで試験開始直前のそれぞれの肉片の a 値を 100 とし、これに対する経過時間毎の a 値を指数であらわし、それぞれの肉片の a 値の変化を比較した。

一方の試験片は  $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で安置して行った。これは魚肉の K 値測定に準じた温度設定である。

保管温度  $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  では、全ての肉片が 24 時間後でも試験開始前と比較すると魚肉の鮮色に変化が認められた。

図 1 によると、無処理、ブランクシート、N シートでは、肉片の a 値は 24 時間後にはすでに指数 70 以下まで低下しており、48 時間後では a 値は指数 60 以下であり、魚肉の鮮色は失われ、腐敗色が顕著であった。

これに対し、P シート、P+T シート、P+T+N シートでは 24 時間では a 値は指数 80 以上を保っていた。48 時間後でも P+T シート、P+T+N シートは無処理、ブランクシート、N シートの 24 時間後の a 値より高い値を示した。P シートは 24 時間以後、P+T シート、P+T+N シートより低い値を示した。この結果から、プロアントシアニジン単独よりも、プロアントシアニジンとトレハロースを組み合わせたほうが、鮮色保持には有効であることが考えられた。

塩類混合物の鮮色への影響は、単独の N シートではブランクシートと同様の変化を示し、P+T+N シートでは P+T シートとほぼ同様の変化を示していることから、本実験では鮮色保持大きな影響を与えていないものと考えられる。しかし、居酒屋、鮮魚店での実地試験では、塩類混合物が添加されているシー

トの評価が良いことから本実験の評価方法では見つけられない何らかの効果があることが考えられる。

他方の試験片はを  $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で保管して行った。これは一般的な冷蔵庫の温度設定にあわせたものである。

保管温度  $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  では全ての肉片において  $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  よりも鮮度が長期間保たれていた。

Pシート、P+Tシート、P+T+Nシートは24時間後でも鮮やかな鮮色を保っており、a値も指数85以上と高い値を保っていた。その後も、P+Tシート、P+T+Nシートは96時間後まで指数70以上のa値を保った。Pシートは72時間後までP+Tシート、P+T+Nシートと同様の変化を示していたが、96時間以降では急激にa値が低下し、120時

間後にはblankシート、Nシートと同様の値となった。先の保管温度  $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  の結果とこの結果から、プロアントシアニジンの鮮色保持効果には有効時間があり、保管温度に依存しているものと考えられる。

無処理、blankシート、Nシートは  $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  でも  $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  と同様に24時間後にはa値は指数70以下まで低下しており、その後の変化も  $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$  と  $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  では大きな差は認められなかった。

この実験でも塩類混合物の鮮色への影響は認められなかった。

以上の結果から、プロアントシアニジンを用いた鮮度保持シートは、魚肉の鮮色保持に有効であり、トレハロースと組み合わせることによりその効果を長期間持続させることが明らかになった。

表1 各鮮度保持シートの名称 (ID) および仕様

名称 (ID)	仕様
blankシート	不織布原紙
Nシート	塩類混合物
Pシート	プロアントシアニジン塗工量(小)
P+Tシート	プロアントシアニジン塗工量(小)+トレハロース
P+T+Nシート	プロアントシアニジン塗工量(小)+トレハロース+塩類混合物

表2 色差測定装置試験結果 ( $10^\circ\text{C}$ )

経過時間	色差 a 値					
	無処理	blank	N	P	P+T	P+T+N
0時間	7.97	7.63	9.81	10.75	8.25	8.31
24時間	5.13	5.38	6.94	8.85	6.71	6.88
48時間	4.29	3.97	4.98	6.74	6.22	6.19
72時間	2.49	3.25	4.32	6.00	5.93	5.23
96時間	1.60	1.80	2.79	4.34	4.74	4.78

表3 色差 (a 値) の経時変化 ( $10^\circ\text{C}$ )

経過時間	色差 a 値の指数					
	無処理	blank	N	P	P+T	P+T+N
0時間	100	100	100	100	100	100
24時間	64	71	71	82	81	83
48時間	54	52	51	63	75	74
72時間	31	43	44	56	72	63
96時間	20	24	28	40	57	58

表4 色差測定装置試験結果 (5℃)

経過時間	色差 a 値					
	無処理	ブランク	N	P	P+T	P+T+N
0 時間	8.58	12.29	12.66	9.64	12.95	13.49
24 時間	6.06	7.25	8.01	8.08	11.39	11.99
48 時間	4.77	6.40	7.11	7.32	9.77	9.99
72 時間	4.54	6.17	6.66	6.86	9.28	10.04
96 時間	4.15	5.29	6.29	5.66	9.36	9.44
120 時間	2.46	5.18	5.13	4.54	8.73	9.31
144 時間	1.53	5.51	4.96	3.47	8.65	9.59
168 時間	1.97	4.70	4.26	3.55	7.64	8.75

表5 色差 (a 値) の経時変化 (5℃)

経過時間	色差 a 値の指数					
	無処理	ブランク	N	P	P+T	P+T+N
0 時間	100	100	100	100	100	100
24 時間	71	59	63	84	88	89
48 時間	56	52	56	76	75	74
72 時間	53	50	53	71	72	74
96 時間	48	43	50	59	72	70
120 時間	29	42	41	47	67	69
144 時間	18	45	39	36	67	71
168 時間	23	38	34	37	59	65

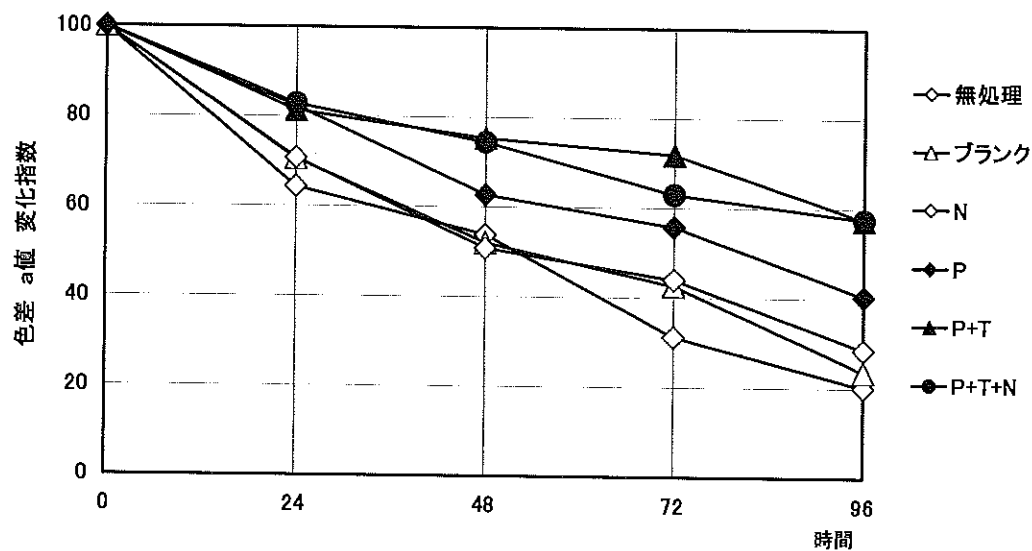


図1 鮮度保持試験マグロ試験結果(保存温度10℃)

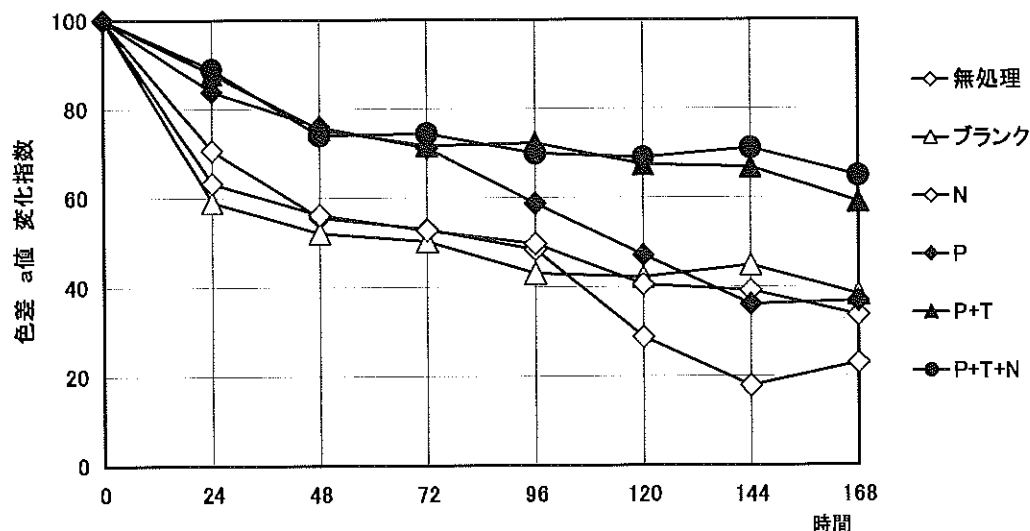


図2 鮮度保持試験マグロ試験結果(保存温度5°C)

### 3. 3 鮮度保持シートを用いた魚肉の鮮色保持試験 2

K社製およびI社製それぞれのプロアントシアニジン、トレハロース、塩類混合物を担持させた試作鮮度保持シートでマグロ(メバチマグロ)の鮮度保持試験を行い、K社製およびI社製プロアントシアニジンのマグロ肉片鮮色保持能力を比較検証した。

また、市販シート(K社製、L社製)を用いて試作シートとの鮮色保持能力を比較検証した。

#### 3. 3. 1 材料

- 1) メバチマグロは太平洋で捕獲され高知港で柵に加工されたもの(刺身用解凍肉片100g程度)を用いた。
- 2) 鮮度保持シートは3. 1. 2に記載した方法で試作したシートを用いた。各シートの名称(ID)および仕様は表6のとおりである。

#### 3. 3. 2 方法

各刺身用解凍肉片(100g程度)を25×40cmの大きさに裁断したシートにそれぞれ包み、さらにチャック付きポリエチレン袋にそれぞれ入れ、金属製トレイの中に並べて、10±0.5°Cに設定したインキュベーター内に保管した。

それぞれの肉片をインキュベーターに保管する直前(0時間)、保管してから24時間ごとに取り出し、色差測定装置による色差測定を行った。

色差測定は肉片の三カ所を測定してL値、

a値、b値のそれぞれの平均を求めた。

対照として、シートに包まずチャック付きポリエチレン袋に入れただけの肉片(ID: 無処理)を用いて、他の試験肉片と同様に試験を行った。

3. 2. 2と同様の方法で評価を行った。

#### 3. 3. 3 結果および考察

色差測定装置による色差a値を表7、8に示す。0時間のa値に対する経過時間毎の変化量を表9、10に示す。0時間のa値に対する経過時間毎の変化量を表したグラフを図3に示す。

それぞれの肉片の色差L値、a値、b値の変化を経過時間毎に比較したところ、前回の試験結果と同様にL値、b値では試験開始直前と試験後では大きな変化が認められなかった。そこで前回の試験結果と同様にa値の変化に注目し、これを肉片の鮮色の変化量とした。

図3によると無処理、blankシート、Nシートでは、前回の試験結果と同様に肉片のa値は24時間後にはすでに指数70以下まで低下しており、48時間後ではa値は指数60以下であり、魚肉の鮮色は失われ、腐敗色が顕著であった。

PI+Tシート、PI+T+Nシートも前回の試験結果と同様の傾向を示し、48時間までa値は指数80以上を保っており、96時間、120時間後でも指数60前後を保っていた。

これらに対し、K社製プロアントシアニジンを塗工したシートは、48時間後まではI社

製プロアントシアニジン塗工シートとほぼ同様の傾向を示した。PKシート、PK+Tシート、PK+T+Nシートは24時間後でも鮮やかな鮮色を保ち、a値も指数90以上と高い値であり、48時間後もPK+Tシート、PK+T+Nシートは指数80以上を保っていた。

PKシートは24時間後までPK+Tシート、PK+T+Nシートと同様の変化を示していたが、48時間以降では急激にa値が低下した。前回の試験でもI社製プロアントシアニジンのみを塗工したシートは、一定時間まではプロアントシアニジンとトレハロースの組み合わせた塗工シートと同等の鮮色保持能力を示し、その後急激にa値が低下する傾向を示した。この結果から、K社製プロアントシアニジンもトレハロースと組み合わせたほうが鮮色保持には有効であると推察される。

K社製プロアントシアニジンとトレハロースを組み合わせたシートは、48時間後まではI社製プロアントシアニジンとトレハロースを組み合わせたシートと同様の傾向を示していたが、72時間後からはPK+TシートおよびPK+T+NシートはPI+TシートおよびPI+T+Nシートよりもa値の指数が徐々に低くなる傾向を示し、それぞれのa値の指数はI社製プロアントシアニジンに対し

K社製は10ポイント程度低くなった。

この結果から、K社製プロアントシアニジンはI社製プロアントシアニジンと比較して長期間保管では鮮色保持能力が劣るものと推察される。しかし、通常、解凍した鮮魚の保管時間は72時間を超えることはまれであることから、K社製プロアントシアニジンはI社製プロアントシアニジンの代用になるものと考えられる。

今回の試験においても塩類混合物を塗工したシートを3種類用いたが塩類混合物による鮮色保持効果は前回の試験と同様に認められなかった。

K社製およびL社製市販品シートと試作シートを比較したところ、L社製市販品シートは特に抗菌、抗酸化効果を付与していないため、ブランクシートと同様の傾向を示し、鮮色保持能力は認められなかった。

K社製市販品シートは24時間後ではa値の指数は75であり、プロアントシアニジン塗工していないシートの中では最も高い指数を示した。K社製市販品シートは銀ゼオライトで抗菌効果を付与したシートであるため、ある程度魚肉の鮮色を保持できるものと推察される。しかし、48時間以後は他のプロアントシアニジン塗工していないシートと同様の傾向を示した。

表6 各鮮度保持シートの名称(ID)および仕様

名称(ID)	仕様
無処理	
ブランクシート	不織布原紙
Nシート	塩類混合物
PKシート	K社製プロアントシアニジン(小)
PK+Tシート	K社製プロアントシアニジン塗工量(小)+トレハロース
PK+T+Nシート	K社製プロアントシアニジン塗工量(小)+トレハロース+塩類混合物
PI+Tシート	I社製プロアントシアニジン塗工量(小)+トレハロース
PI+T+Nシート	I社製プロアントシアニジン塗工量(小)+トレハロース+塩類混合物
市販品Kiシート	市販品Ki社製鮮度保持シート
市販品Lシート	市販品L社製鮮度保持シート

表7 色差測定装置試験結果 (10℃)

経過時間	色差a値				
	無処理	ブランク	N	PK	PK+T
0時間	13.73	13.17	14.22	13.74	11.62
24時間	6.52	7.34	7.08	12.16	10.56
48時間	4.71	3.44	6.64	7.93	9.86
72時間	3.38	2.78	4.98	6.29	6.63
96時間	2.34	2.42	3.95	4.92	5.79
120時間	1.55	1.96	2.78	3.59	5.22

表8 色差測定装置試験結果 (10℃)

経過時間	色差a値				
	PK+T+N	PI+T	PI+T+N	市販品K i	市販品L
0時間	13.68	11.67	12.77	12.20	13.12
24時間	12.55	11.26	11.96	9.17	8.97
48時間	10.91	10.01	10.46	6.93	5.13
72時間	8.54	8.00	8.90	3.40	3.72
96時間	6.61	7.36	7.62	2.77	1.95
120時間	6.12	6.93	7.26	1.33	0.52

表9 色差(a値)の経時変化 (10℃)

経過時間	色差a値の指数				
	無処理	ブランク	N	PK	PK+T
0時間	100	100	100	100	100
24時間	47	56	50	89	91
48時間	34	26	47	58	85
72時間	25	21	35	46	57
96時間	17	18	28	36	50
120時間	11	15	20	26	45

表10 色差測定装置試験結果 (10℃)

経過時間	色差a値の指数				
	PK+T+N	PI+T	PI+T+N	市販品K i	市販品L
0時間	100	100	100	100	100
24時間	92	96	94	75	68
48時間	80	86	82	57	39
72時間	62	69	70	28	28
96時間	48	63	60	23	15
120時間	45	59	57	11	4

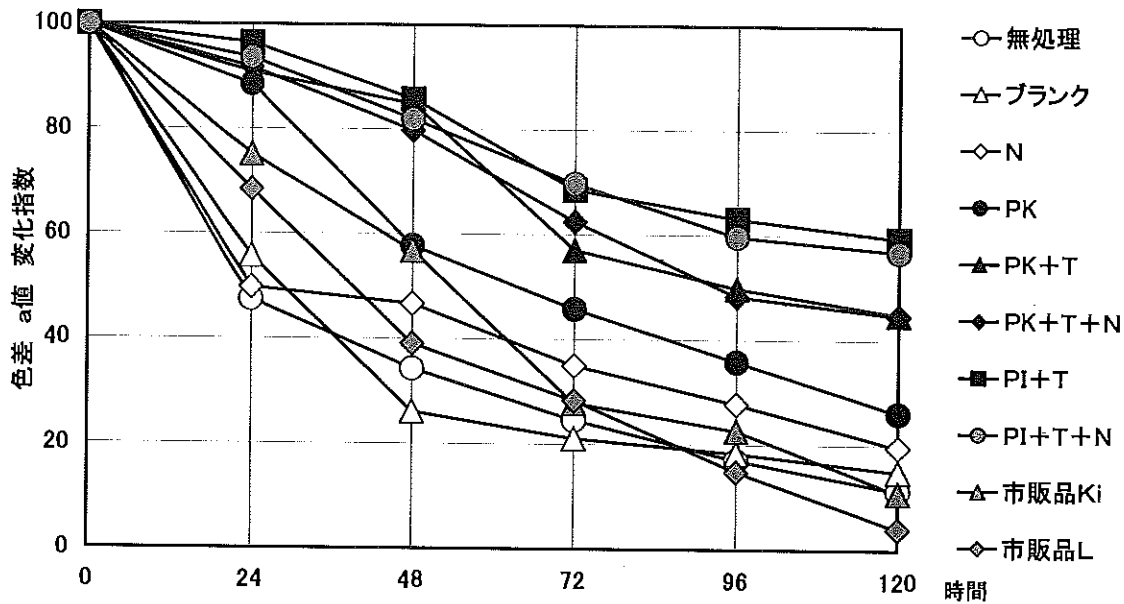


図3 鮮度保持試験マグロ試験結果(保存温度10°C)

### 3. 4 鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの抗菌試験

プロアントシアニジン、トレハロース及び塩類混合物の塗工量を変え、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートを試作し、各試作シートについて抗菌試験に供し、抗菌性能を検討した。

#### 3. 4. 1 材料および菌種

鮮度保持シートおよび医療用不織布シートは3. 1. 2に記載した方法で試作した試作シートを用いた。各シートの名称 (ID) および仕様は表11のとおりである。

測定に用いた菌種は以下の9種である。いずれの菌種も食中毒または院内感染を引き起こす菌種である。

- 黄色ブドウ球菌抗菌
- 大腸菌
- サルモネラ菌 (2種)
- 緑膿菌 (2種)
- ビブリオ菌
- メチシリン耐性黄色ブドウ球菌
- 腸管出血性大腸菌O157

#### 3. 4. 2 方法

JIS規格・繊維製品の試験方法 (JIS L1902) を準用して評価を行った。

#### 3. 4. 3 結果および考察

各抗菌試験結果を表12、13に示す。表した数値は、各菌種の生菌数の対数値である。試験結果の数値は生菌数の対数値を表して

おり、例えば、対数値3は10<sup>3</sup>個を意味する。

抗菌試験結果1によると、プロアントシアニジンとトレハロースとの組み合わせによる抗菌効果は、プロアントシアニジンの濃度に依存しており、各菌種に対しプロアントシアニジン塗工量(大)で初めて抗菌効果が認められた。

通常、抗菌効果とは、「抗菌加工製品のガイドライン」によると「当該製品の表面における細菌の増殖を抑制することと定義されており、抗菌加工製品上の24時間培養後(繊維製品の試験方法では18時間培養)の試験菌の生菌数対数値が無加工製品上の24時間培養後の生菌数対数値より2.0以上下回れば「抗菌効果あり」とされる。即ち、本抗菌試験ではブランクシートの生菌数の対数値よりも試験シートの生菌数の対数値が2を下回れば抗菌効果があることになる。しかし、抗菌試験結果1では、P(大)+Tシートの生菌数は測定限界以下であり、生菌数の対数値はブランクシートよりも7を下回り、極めて強力な抗菌効果があることが確認された。

抗菌試験結果2によると、プロアントシアニジンとトレハロースとの組み合わせにさらに塩類混合物を加えることにより、プロアントシアニジン塗工量(中)であるP(中)+Tシートの組み合わせでは認められなかった抗菌効果が、プロアントシアニジン塗工量(小)であるP(小)+T+Nシートで認められ、その効果は、プロアントシアニジン塗工量(大)であるP(大)+Tシートに匹敵するものであっ

た。

魚肉の鮮色保持試験では認められなかった塩類混合物の効果が抗菌試験により明らかになった。このプロアントシアニジン、トレハ

ロースおよび塩類混合物の相乗効果による極めて強い抗菌効果は特異的なものであり、現在その生理的機構の解明を行っている。

表12 抗菌試験結果1

菌種	抗菌試験結果 生菌数の対数値		
	ブランクシート	P(中)+Tシート	P(大)+Tシート
黄色ブドウ球菌抗菌	7	6	測定限界以下
大腸菌	7	7	測定限界以下
サルモネラ菌	7	7	測定限界以下
緑膿菌	7	6	測定限界以下

表13 抗菌試験結果2

菌種	抗菌試験結果 生菌数の対数値			
	ブランクシート	P(小)+Tシート	P(大)+Tシート	P(小)+T+Nシート
緑膿菌	7	6	測定限界以下	測定限界以下
サルモネラ菌	7	7	測定限界以下	測定限界以下
ビブリオ菌	4	3	測定限界以下	測定限界以下
メチシリン耐性黄色ブドウ球菌	7	4	測定限界以下	測定限界以下
腸管出血性大腸菌 O157	7	8	測定限界以下	測定限界以下

4. 油分解菌を用いたグリストラップ用油分解シートの開発

4. 1 油分解シートの試作

4. 1. 1 材料

- 1) パルプ紙 (タチバナ製紙株式会社製)
- 2) 油分解菌 (株式会社シー・ピー・アール社製)
- 3) 生分解性天然接着剤

4. 1. 2 試作方法

1) グリストラップ用油分解シートの試作品の作製方法

生分解性天然接着剤を蒸留水に任意の濃度で溶解させ任意の温度で加熱攪拌した。この水溶液を攪拌しながら室温まで冷却した後、油分解菌を任意量添加して十分に混合して油分解菌塗工液を調製した。

任意の濃度で調製した油分解菌塗工液を高知県立紙産業技術センターに設置されているコーター&ラミネーター用い、パルプ紙にグラビア法により塗工した。なお、グリストラップ用油分解シートには、新規に導入したグ

ラビアロールを利用して試験を行った。

2) グリストラップ用油分解シートの大型プラントによる製造方法

任意の濃度で調製した油分解菌塗工液を高知県立紙産業技術センターに設置されている高知県内紙加工会社所有のコーター用いて、パルプ紙にグラビア法により塗工した。

4. 1. 3 結果および考察

グリストラップ用油分解シートの試作方法を検討し、大型プラントによる製造方法を確立した。

石油由来の有機合成接着剤を菌の紙への担持に利用した場合、菌が死滅するか、接着剤の中に閉じこまれてしまい、菌の有効な効果を発揮できなくなる。従って、何らかの有益な効果を持つ菌類を生きたまま紙に担持させるためには、水溶性の生分解性接着剤を用いなくてはならない。そこで、本研究では、菌を生きたまま紙へ担持するために、天然物由来の接着材料を利用することにした。

本研究のグリストラップ用油分解シートは



飲食店や食品加工工場などに設置されているグリストラップ内で使用するため、加工原紙には水中で容易に分解するパルプ紙を利用した。

このパルプ紙は、水と接触すると強度が極端に弱くなるため、水溶液である油分解菌塗工液を塗りつけると加工機内でパルプ紙が切断する事故が多発した。この加工における問題点を解決するため、新規に導入したグラビアコーター（チクワ型ロール用取付軸およびチクワ型版ロール）を利用した。新規に導入したグラビアコーターで部分的塗工を行うことにより、加工機内でパルプ紙が切断されることなくグリストラップ用油分解シートを製造することが可能となった。

試作した油分解シートは、基本物理試験、グリストラップでの実地試験等に供して、その性能を検証した。

#### 4. 2 グリストラップでの実地試験

##### 4. 2. 1 材料

油分解シートは4. 1に記載した方法で試作したシートを用いた。

##### 4. 2. 2 方法

食品工場のグリストラップ装置を利用して油分解シートの性能試験を検証した。

グリストラップ装置の油分離槽の水面全体を覆うように、油分解シートを浮かべ、この状態で食品工場を通常通りに稼働させた。油分解シートを数日ごとに交換してグリストラップ装置から排出された排水の汚染状態を観察した。対照として未処理のパルプ紙を用いて同様の性能試験を行った。

##### 4. 2. 3 結果および考察

油分解シートの性能試験では、食品工場から排出される排水は油分離層で、油分解シートによる油分解作用を受け、浄化された排水が排出された。グリストラップ装置から排出された排水の汚染状態は問題なかった。数週間後には、油分離層の表面には2～3mm程度薄く油が広がっていたが、油が固まることなく、異臭の発生も無かった。

他方、対照試験では1週間後には厚さ約60mmの油層ができており、油層の表面は固化して異臭を放っていた。この段階で試験を終了した。

上記の結果から本研究で開発した油分解シートは、食品工場、飲食店の厨房などに設置されたグリストラップ装置で、油分を含む排

水を浄化させるのに有効である。

#### 5. おわりに

##### 5. 1 各種の天然ポリマー成分の探索および化学修飾による性能の向上

ゼラチンおよびニカワを紙および不織布に塗工し、加工による紙および不織布の物性変化を検討した。

ニカワについて、乳化剤による化学修飾を施し加工用試薬としての利用方法を検討したところ、通常のニカワには無いラミネート接着性が認められた。今後も引き続き、各種の天然ポリマー成分の探索および化学修飾による性能の向上について研究を行いたいと考えている。

##### 5. 2 天然物由来の加工薬剤を用いた鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの開発

鮮度保持シートおよび医療用不織布シートを各種試作し試作方法を検討した結果、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートの大型プラントによる製造方法を確立した。また、鮮度保持シートおよび医療用不織布シートについて抗菌試験を実施したところ、特異的な抗菌効果を新たに発見した。

本研究成果について、平成17年1月25日にくじらハウス株式会社と共同で特許出願「抗菌性の紙、不織布または繊維製品（特願2005-17538）」を行った。平成17年2月現在、紙産業技術センターおよびくじらハウス株式会社で出願特許技術を用いた製品開発を進めており、平成17年4月からくじらハウス株式会社から商品名「ととシート（鮮度保持シート）」、「よつばシート（医療用不織布シート）」が販売開始される予定である。

##### 5. 3 油分解菌を用いたグリストラップ用油分解シートの開発

油分解菌シートの試作方法を検討し、大型プラントによる製造方法を確立した。

本研究成果について、平成16年12月2日に江越株式会社、株式会社C.P.R及びタチバナ製紙株式会社及び他と共同特許出願「微生物担持シートおよび排水浄化方法（特願2004-350188）」をした。現在、紙産業技術センター、江越株式会社、株式会社シー・ピー・アールを中心に特許技術を用いた製品開発を進めている。平成17年度には製品販売を開始する予定である。

## 次世代保湿ティッシュの開発

松本博 田村愛理 森澤純 鈴木慎司

近森麻矢 池典泰 遠藤恭範 谷口健二\*

*Hiromu MATSUMOTO Eri TAMURA Jun MORISAWA Shinji SUZUKI*

*Maya CHIKAMORI Noriyasu IKE Yasunori ENDO Kenji TANIGUCHI\**

### 1. 目的

保湿ティッシュは、県内企業のK社が開発し、平成5年に発売した保湿成分を含有する柔らかいティッシュペーパーで、風邪や花粉症の人や敏感肌の消費者層を中心に需要を増大してきた。しかし、市場の拡大に伴って、近年、大手製紙メーカーなども類似品を販売するようになり、市場での競争が激化してきている、そのため差別化できる次世代の保湿ティッシュを開発する必要性に迫られている。そこで従来にない柔らかい触感を持ち、なお且つ強度を保持した新しい保湿ティッシュを開発し、県内企業の活性化に繋げることを目的とする。

### 2. 試験内容

市販保湿ティッシュ(ボックスタイプ)を収集し、繊維組成や強度・柔軟度等の測定をして分析する。その結果を踏まえてNパルプとLパルプ・叩解性レーヨンを配合して抄紙し、物性を評価し、次世代保湿ティッシュ開発の基礎データとする。

### 3. 市販保湿ティッシュ(ボックス)の分析

#### 3.1 試験内容

- ・繊維組成(JISP8120)
- ・坪量(JISP8124)
- ・厚さ、密度(JISP8118)
- ・引張強さ、伸び(JISP8113)
- 試験機：万能試験機(オリエンテック製)
- 試験片：25mm(幅)×100mm(つかみ間隔)
- ・柔軟度
- 試験機：ハンドルオメーター(熊谷理機工業製)
- 試験片：100mm×100mm
- ・表面試験

表面試験機(KES-FB4：カトーテック(株)製)

#### 3.2 試験結果

表1 市販保湿ティッシュ(ボックスタイプ)の物性(1)

No.	繊維組成 N:L (%)	坪量 (g/m <sup>2</sup> )	乾時引張強さ(N)		乾時伸び(%)	
			たて	よこ	たて	よこ
1	60:40	16.3	1.76	0.56	14.5	5.6
2	65:35	15.6	2.40	0.60	17.9	5.1
3	40:60	17.2	2.14	0.52	16.7	5.2
4	30:70	17.8	3.22	1.01	12.7	5.5
5	50:50	14.7	2.55	0.59	10.6	6.5
6	100:0	13.3	3.84	0.39	11.4	18.1
7	40:60	13.7	3.19	0.49	7.1	7.4
8	70:30	14.4	3.32	0.30	8.9	13.6
9	75:25	13.8	3.09	0.37	11.8	10.8
10	60:40	16.9	2.57	0.80	15.8	7.3
11	70:30	14.3	0.73	0.69	7.1	7.6
12	60:40	18.3	3.39	1.16	16.4	5.9

\*河野製紙株式会社

表2 市販保湿ティッシュ(ボックスタイプ)  
の物性(2)

No.	湿時引張 強さ(N)		湿時伸び (%)		柔軟度 (g)	
	たて	よこ	たて	よこ	たて	よこ
1	0.77	0.21	9.9	5.3	20	21
2	0.94	0.27	11.9	4.2	24	25
3	0.66	0.16	10.1	6.8	23	25
4	0.91	0.28	8.4	5.1	55	59
5	0.58	0.19	6.0	4.3	23	24
6	1.10	0.14	8.2	11.4	24	26
7	0.39	0.09	4.2	5.0	22	26
8	1.11	0.14	6.2	8.7	21	26
9	1.31	0.14	8.4	10.5	26	31
10	0.97	0.34	10.3	7.0	25	23
11	0.84	0.31	10.2	6.7	21	22
12	1.26	0.45	10.7	4.8	27	24

表3 市販保湿ティッシュ(ボックスタイプ)  
の物性(3)

No.	表面試験(表)					
	MIU		MMD		SMD	
	たて	よこ	たて	よこ	たて	よこ
1	2.34	2.16	0.81	0.78	0.35	0.43
2	2.76	2.55	1.21	0.90	1.73	2.37
3	2.25	2.64	0.80	1.22	2.00	2.50
4	1.50	1.49	1.24	0.72	2.52	2.25
5	2.15	2.11	1.08	0.78	1.81	2.60
6	3.01	3.16	0.95	0.95	1.59	2.08
7	2.11	1.91	0.85	0.64	1.78	1.95
8	3.48	3.18	1.49	1.27	1.60	1.66
9	2.39	2.89	1.29	1.82	2.16	0.72
10	2.70	2.51	0.91	0.85	0.59	0.41
11	2.73	2.27	0.94	0.76	0.69	0.43
12	2.76	2.23	1.11	0.65	0.54	0.39

表4 市販保湿ティッシュ(ボックスタイプ)  
の物性(4)

No.	表面試験(表)					
	MIU		MMD		SMD	
	たて	よこ	たて	よこ	たて	よこ
1	2.28	2.00	0.91	0.84	0.45	0.36
2	2.74	2.31	1.07	0.92	1.74	2.00
3	3.19	2.24	1.53	0.77	2.07	1.82
4	1.57	1.58	1.31	0.72	2.65	2.17
5	2.34	2.40	1.42	1.02	1.79	2.78
6	3.35	3.16	1.55	0.97	1.62	2.06
7	2.14	2.13	0.97	0.81	1.61	1.76
8	3.33	3.59	0.99	1.24	1.51	1.95
9	2.58	2.76	1.31	0.83	0.67	0.56
10	2.66	2.41	1.07	0.69	0.52	0.43
11	2.54	2.41	0.84	0.99	0.56	0.46
12	2.72	2.40	1.26	0.76	0.51	0.47

### 3.3 考察

坪量は12~18g/m<sup>2</sup>であるが記載数値は保湿成分等を含んだ重さであるため原紙の坪量の数値ではない。乾時引張強さは縦は1.45~3.85(N)、横は0.30~1.16(N)、湿時引張強さは縦は0.39~1.31(N)、横0.09~0.45(N)と強度に幅があり、市販品の中で3~4倍の差があった。

柔軟度はNo.4を除いては縦20~27、横21~31とあまり差はなかった

表面試験はKES法により測定したが、数値の評価は下記表のようになる。

MIU	値が大きいほどすべりにくい
MMD	値が大きいほどなめらかさの度合いが低い
SMD	値が大きいほど表面の凸凹が大きい

MIU、MMDを見てみるとNo.4の値が低く数値上では表面の滑らか感があり、No.6は値が大きく滑らか感がない結果となっている。No.4はLパルプ高配合の紙で、No.6がNパルプ100%の紙であることからLパルプを配合することで滑らか感のある紙を作ることが可能になるといえる。

#### 4. 原料処理及び抄紙

市販保湿ティッシュ(ボックスタイプ)の分析結果を受けて、Nパルプ、Lパルプ、叩解性レーヨンを配合してシートマシンで抄紙し、物性を測定した。

##### 4. 1 試験内容

##### 4. 1. 1 原料

針葉樹パルプ(NBK P)、広葉樹パルプ(LBK P)、叩解性レーヨンを使用した。

##### 4. 1. 2 原料の叩解

ナイヤガラビーター(TAPPI標準型)を用い、原料を叩解度(csf)400ml、200mlを目標に叩解した。

##### 4. 1. 3 配合と抄紙

LBKP(未叩解)と叩解した原料を配合し、角型シートマシン(熊谷理機工業株)で約20g/m<sup>2</sup>に抄紙した。

##### 4. 1. 4 シートマシン抄き紙の物理試験

- ・繊維組成(JISP8120)
- ・坪量(JISP8124)
- ・厚さ、密度(JISP8118)
- ・引張強さ、伸び(JISP8113)

試験機：万能試験機(オリエンテック製)

試験片：25mm(幅)×100mm(つかみ間隔)

- ・柔軟度

試験機：ハンドルオメーター(熊谷理機工業製)

試験片：100mm×100mm

#### 4. 2 試験結果

表5 原料及び叩解度の違いによる物性(1)

試料名	坪量 (g/m <sup>2</sup> )	厚さ (mm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	引張強さ (N)	裂断長 (km)
N407	22.7	0.042	0.54	40.2	7.22
N216	20.1	0.035	0.58	31.1	6.32
L634	19.7	0.050	0.39	9.4	1.94
L401	20.7	0.045	0.46	21.2	4.18
L240	20.4	0.038	0.53	29.7	5.94
R714	20.8	0.099	0.21	1.7	0.33
R381	20.9	0.077	0.27	1.5	0.29
R279	18.0	0.075	0.24	1.1	0.25

表6 原料及び叩解度の違いによる物性(2)

試料名	伸び (%)	柔軟度(g)			
		表	裏	平均	平均/坪量
N407	3.3	192	186	189	8.33
N216	2.4	138	143	141	6.97
L634	1.3	188	182	185	9.39
L401	3.0	182	176	179	8.65
L240	3.4	169	160	165	8.04
R714	2.7	111	115	113	5.43
R381	1.4	92	90	91	4.35
R279	1.4	41	41	41	2.28

表7 原料配合の違いによる物性(1)

試料名	坪量 (g/m <sup>2</sup> )	厚さ (mm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	引張強さ (N)	裂断長 (km)
L634	19.7	0.050	0.39	9.4	1.95
L634/ N407	20.2	0.049	0.41	11.7	2.36
L634/ N216	19.8	0.048	0.41	12.1	2.49
L634/ L401	19.7	0.051	0.38	11.1	2.30
L634/ L240	20.7	0.054	0.38	11.2	2.21
L634/ R714	19.7	0.051	0.39	8.4	1.74
L634/ R381	21.2	0.059	0.36	8.9	1.71
L634/ R279	20.0	0.056	0.36	8.6	1.76

表8 原料配合の違いによる物性(2)

試料名	伸び (%)	柔軟度(g)			
		表	裏	平均	平均/坪量
L634	1.3	188	182	185	9.39
L634/ N407	1.7	166	165	166	8.22
L634/ N216	1.6	178	177	178	8.94
L634/ L401	1.5	198	192	195	9.90
L634/ L240	1.5	229	220	225	10.87
L634/ R714	1.1	177	168	173	8.73
L634/ R381	1.2	216	205	211	9.95
L634/ R279	1.2	188	183	186	9.25

#### 4. 3 考察

Nパルプについては叩解度を上げ過ぎると裂断長の低下が見られた。Lパルプは叩解度を上げると強度が高くなり、叩解性レーヨンにおいては叩解度を上げるにつれて強度の低下が見られた。

Lパルプに叩解したNパルプ、Lパルプを配合することで強度は上昇したが、柔軟度(ハンドロオメーター)にはあまり変化が見られなかった。

#### 5. 結果

一般的にLパルプよりNパルプの配合率を高く

すれば強度は向上するが、原料処理(叩解処理等)を行うことでLパルプの配合率を高めても強度の低下を抑えることができる。

今回はLパルプを配合することで柔らかくて、強度のある保湿ティッシュ原紙の開発を目指して試験を行ったが、Lパルプを高配合することと、柔軟度(ハンドロオメーターの測定値)との相関関係は見いだすことが出来なかった。しかし市販品のデータやNパルプとLパルプの配合による基礎データを取ることができ、保湿ティッシュの新製品の開発に繋げることが出来た。

## 紙の劣化に関する研究 (第4報)

有吉正明 池典泰 江渕栄貫 関正純 近森啓一 遠藤恭範

### Study on Paper Degradation (Part 4)

Masaaki ARIYOSHI Noriyasu IKE Eikan EBUCHI  
Masazumi SEKI Keiichi CHIKAMORI Yasunori ENDO

#### 1 まえがき

前報で、1) ISO5630-4 Paper and board—Accelerated ageing に記載の 120°C加熱乾燥による強制劣化試験法は、恒温恒湿条件で強制劣化する試験方法に比べ、短時間で劣化処理できること、2) 引裂強さ、耐折度、pH、白色度、色差の各試験は強制劣化処理前後で試験結果に明確な差が見られるため、劣化の程度を表す指標として適していると考えられること、3) 引張強さは、120°C加熱乾燥による劣化処理法によって、強度がほとんど低下しないため、劣化の程度を示す指標としては適していないこと、4) サイズ剤の違いによって劣化速度に明確な差はなかったこと等を報告した。

今回は、紙中に含まれる紙力増強剤が劣化に及ぼす影響について調査を行った。強制劣化の方法は前回と同様 ISO5630-4 Paper and board—Accelerated ageing に基づき、120°C加熱乾燥で処理した後、試料の物理および化学試験を行い、得られた測定値について考察を行った。

#### 2 試験紙の試作、劣化処理方法、物性評価試験方法

##### 2.1 試験紙の試作について

試験紙として紙力増強剤の異なる5種類の中性紙を抄紙した。その際、いずれもサイズ剤としてアルキルケテンダイマー (日本 PMC 社製、商品名 AS-202、)、填料として炭酸カルシウムを内填した。また、比較対象として酸性紙とブランクを抄紙し、合計7種類の試験紙を用意した。

パルプは、針葉樹パルプ (ハウサンド 200) を DDR にてカナダ標準ろ水度 228csf に叩解して使用した。

紙力増強剤としてはポリアミドエピクロロヒドリン樹脂 (星光 PMC 社製、製品名: WS-547)、ポリアクリルアミド (星光 PMC 社製、製品名: ポリアクロン CA-4)、特殊ポリマー (住友化学工業社製、製品名: スミレツレジン 6610)、特殊変性液状化デンプン (星光 PMC 社製、製品名: DD4280)、メラミン樹脂 (住友化学工業社製、製品名: スミレツレジン 8%AC) をそれぞれ用いた。

また、酸性紙はロジン (荒川化学工業社製、製品名: サイズパイン E-50) および硫酸バンドを内填して抄紙した。

各試験紙を抄紙する際に内填した薬剤と添加量 (絶乾パルプに対する重量パーセント) を表1にまとめた。

表1 各試料の内填薬剤と添加量

試料名	紙力増強剤	サイズ剤	填料
No.0 (ブランク)	—	—	—
No.1	PAE 樹脂 0.3%	AKD 0.3%	炭酸カルシウム 2%
No.2	PAM 0.3%	AKD 0.3%	炭酸カルシウム 2%
No.3	特殊ポリマー 0.3%	AKD 0.3%	炭酸カルシウム 2%
No.4	—	ロジン 0.3%	硫酸バンド 40%
No.5	変性カチオンデンプン 0.3%	AKD 0.3%	炭酸カルシウム 2%
No.6	メラミン樹脂 0.3%	AKD 0.3%	炭酸カルシウム 2%

PAE:ポリアミドエピクロロヒドリン PAM:ポリアクリルアミド

AKD:アルキルケテンダイマー

## 2. 2 抄紙方法について

試験紙は小型ラボ抄紙機の円網で抄紙した。小型チェストにパルプを投入し、填料、製紙薬剤の順で投入、攪拌機とポンプで混合した。抄紙はブランク抄紙時に速度やタッチ圧、プレス圧、ドライヤー温度等の調整を行い、その後の抄紙についても極力変化をさせないように行った。抄紙条件を以下に示した。

抄紙速度 : 7.0m/分  
ドライヤー温度 : 110℃  
目標坪量 : 30g/m<sup>2</sup>

## 2. 3 強制劣化処理方法について

ISO5630-4 Paper and board — Accelerated ageing に記載された方法に従って、120℃に設定した恒温乾燥機に試験紙を入れ、強制劣化させた。処理時間は未処理、1日、3日、7日、14日、21

日とし、取り出した試験紙は温度 23℃、相対湿度 50%の雰囲気中に一昼夜以上放置した後、試験に供した。

## 2. 4 試験方法について

劣化処理した各試料について、坪量、密度、乾時引張、湿時引張、耐折度、引裂、白色度、色差、pHの各試験を実施した。試験方法はJISに記載の方法に準じて実施した。

## 3 試験結果および考察

### 3. 1 坪量および密度

坪量および密度は JIS P 8124 および JIS P 8118 に準じて実施した。試験結果は表 2 にまとめた。坪量は、目標の 30g/m<sup>2</sup> 前後 10%程度にまとまった。また、密度についてもタッチ圧、プレス圧を固定した結果、まとまった数値となった。

表 2 坪量および密度試験結果

試料名	坪量 (g/m <sup>2</sup> ) [密度 (g/cm <sup>3</sup> )]					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	30.9 [0.52]	31.1 [0.52]	30.7 [0.50]	31.3 [0.52]	30.5 [0.51]	31.0 [0.51]
No.1	27.9 [0.51]	27.5 [0.48]	27.6 [0.49]	27.5 [0.48]	25.6 [0.47]	27.4 [0.48]
No.2	29.3 [0.49]	31.6 [0.49]	32.0 [0.49]	27.1 [0.48]	29.2 [0.47]	31.8 [0.49]
No.3	28.3 [0.50]	28.7 [0.48]	26.0 [0.48]	25.8 [0.47]	29.1 [0.49]	28.9 [0.49]
No.4	29.4 [0.50]	31.1 [0.50]	30.5 [0.50]	29.6 [0.50]	30.7 [0.50]	29.3 [0.50]
No.5	27.9 [0.51]	29.7 [0.50]	29.3 [0.50]	28.1 [0.49]	28.6 [0.49]	29.4 [0.51]
No.6	30.9 [0.52]	31.2 [0.52]	30.5 [0.51]	31.2 [0.50]	31.0 [0.51]	31.8 [0.51]

### 3. 2 乾時引張試験

引張試験は JIS P 8113 に準じて行った。試験結果は表 3～5 および図 1、2 にまとめた。

前回と同様に中性紙の引張強さは加熱劣化処理によって低下する傾向にあるが、劣化処理に伴う測定値の低下が明確でないため、劣化度合いの判断が難しかった。一方、伸度に

ついては、ヨコ方向はほとんど変化が見られなかったが、タテ方向については伸度の低下の幅が引張強さに比べて大きく、段階的であった。そのため、劣化の程度を判断する一つの材料になると考えられる。

表 3 乾時引張強さ試験結果

試料名	タテ (kN/m)						ヨコ (kN/m)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	2.30	2.23	2.19	2.37	2.11	2.01	1.09	1.12	1.12	1.15	1.07	1.12
No.1	1.78	1.75	1.76	1.65	1.37	1.55	0.760	0.802	0.866	0.832	0.710	0.759
No.2	1.65	1.59	1.63	1.36	1.49	1.33	0.804	0.991	1.11	0.836	0.801	1.06
No.3	1.79	1.77	1.67	1.49	1.63	1.54	0.731	0.803	0.698	0.674	0.715	0.803
No.4	1.45	1.56	1.29	1.15	0.872	0.843	0.744	0.736	0.621	0.565	0.486	0.476
No.5	2.05	1.94	2.12	2.02	2.06	1.76	1.04	1.07	1.00	0.949	1.04	0.869
No.6	2.45	2.19	2.09	2.24	2.21	2.11	1.14	1.26	1.17	1.25	1.14	1.13

表 4-1 乾時引張伸び試験結果(タテ)

試料名	乾時引張伸び タテ (%)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	3.6	3.3	3.4	3.0	2.7	2.4
No.1	2.7	2.4	2.5	2.2	1.7	1.8
No.2	2.0	2.0	1.9	1.7	1.4	1.2
No.3	2.1	2.2	2.3	1.7	1.6	1.4
No.4	2.2	1.9	1.1	0.9	0.5	0.5
No.5	2.7	2.4	2.8	2.6	2.4	2.1
No.6	3.6	2.6	3.0	3.0	2.8	2.2

図 1-1 乾時引張伸び(タテ)

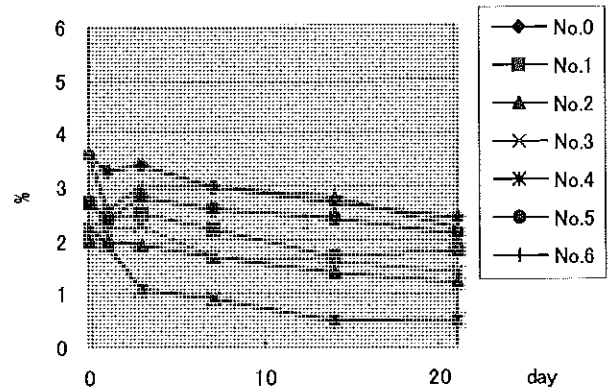


表 4-2 乾時引張伸び試験結果(ヨコ)

試料名	乾時引張伸び ヨコ (%)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	1.8	1.8	1.9	1.9	1.7	1.6
No.1	1.0	1.3	1.5	1.3	1.1	1.1
No.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1
No.3	0.9	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0
No.4	1.1	0.9	0.6	0.6	0.5	0.4
No.5	1.6	1.5	1.4	1.3	1.4	1.2
No.6	2.0	2.1	1.8	1.9	1.6	1.5

図 1-2 乾時引張伸び(ヨコ)

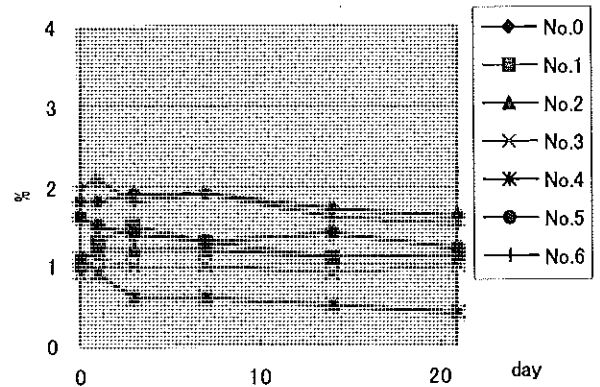




表5-1 乾時裂断長試験結果(タテ)

試料名	裂断長 タテ (km)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	7.55	7.32	7.33	7.75	7.06	6.66
No.1	6.53	6.52	6.51	6.14	5.53	5.77
No.2	5.75	5.13	5.23	5.14	5.22	4.29
No.3	6.45	6.34	6.60	5.89	5.74	5.44
No.4	5.34	5.40	4.48	4.19	3.11	2.93
No.5	7.19	6.41	7.12	6.99	6.87	6.15
No.6	8.12	7.16	7.02	7.37	7.37	6.81

図2-1 乾時裂断長(タテ)

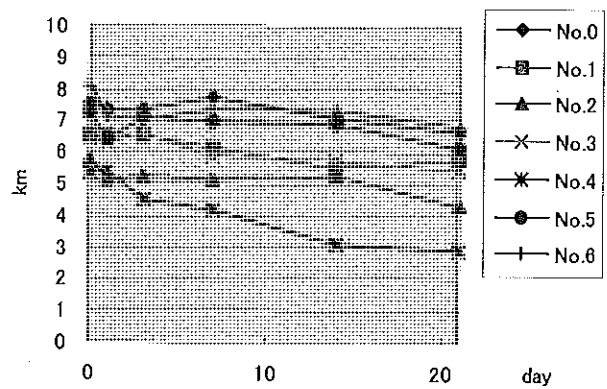
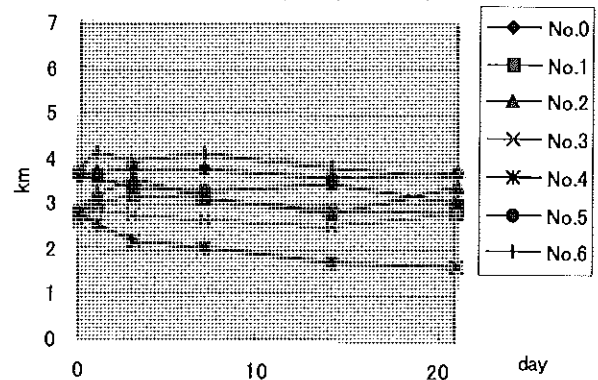


表5-2 乾時裂断長試験結果(ヨコ)

試料名	裂断長 ヨコ (km)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	3.58	3.67	3.75	3.76	3.58	3.71
No.1	2.79	2.99	3.20	3.10	2.86	2.83
No.2	2.80	3.20	3.56	3.16	2.81	3.42
No.3	2.64	2.88	2.76	2.67	2.52	2.84
No.4	2.74	2.55	2.16	2.06	1.73	1.65
No.5	3.65	3.53	3.35	3.28	3.47	3.04
No.6	3.78	4.12	3.93	4.11	3.80	3.65

図2-2 乾時裂断長(ヨコ)



### 3.3 湿時引張試験

湿時引張試験はJIS S 3104 湿潤時引張強さ試験方法に準じて実施した。試験結果は表6~8および図3、4に示した。前回と同様にサイズ剤の

立ち上がり効果や紙の経時変化による吸水性の低下によって伸び、及び裂断長は経時的に上昇する傾向がみられた。

表6 湿時引張強さ試験結果

試料名	タテ (N/m)						ヨコ (N/m)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	130	122	166	204	291	321	47.4	643	102	92.0	138	164
No.1	301	407	456	527	514	617	164	174	233	225	246	247
No.2	488	559	593	526	700	667	251	397	550	399	388	457
No.3	425	373	420	390	657	628	162	230	167	217	265	271
No.4	124	301	331	287	268	265	59.0	179	170	146	140	122
No.5	307	460	566	560	628	571	119	307	240	234	231	398
No.6	415	645	634	683	656	816	169	305	421	409	397	394

表 7-1 湿時引張伸び試験結果(タテ)

試料名	湿時引張伸び タテ (%)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
No.1	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
No.2	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9	0.8
No.3	0.6	0.5	0.5	0.6	0.7	0.7
No.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
No.5	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.8
No.6	0.7	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0

図 3-1 湿時引張伸び(タテ)

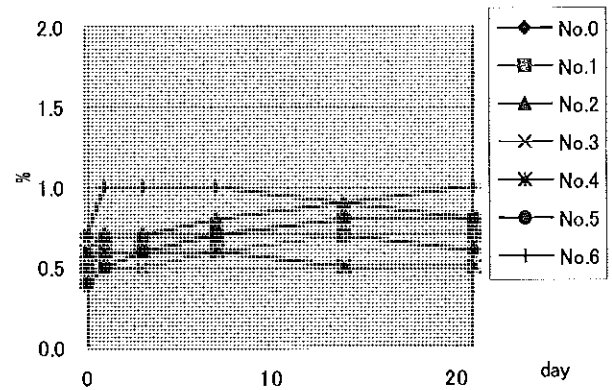


表 7-2 湿時引張伸び試験結果(ヨコ)

試料名	湿時引張伸び ヨコ (%)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	0.7	0.5	0.6	0.6	0.7	0.5
No.1	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
No.2	0.5	0.6	0.8	0.8	0.9	0.7
No.3	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7
No.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3
No.5	0.3	0.5	0.6	0.6	0.8	0.8
No.6	0.8	0.9	1.0	1.0	1.1	1.1

図 3-2 湿時引張伸び(ヨコ)

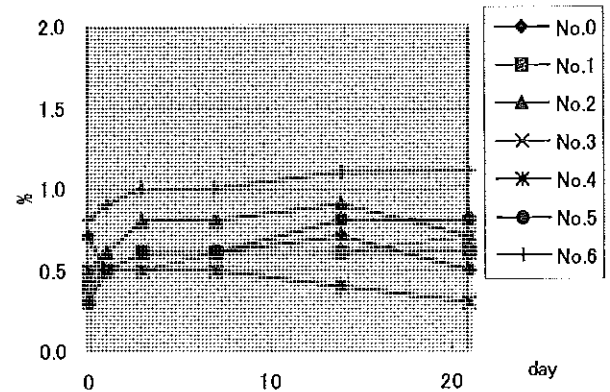


表 8-1 湿時裂断長試験結果(タテ)

試料名	湿時裂断長 タテ (km)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	0.427	0.400	0.555	0.667	0.974	1.06
No.1	1.10	1.52	1.69	1.96	2.07	2.30
No.2	1.70	1.81	1.90	2.24	2.45	2.15
No.3	1.53	1.34	1.66	1.54	2.31	2.22
No.4	0.460	1.04	1.15	1.05	0.960	0.920
No.5	1.08	1.52	1.90	1.94	2.09	2.00
No.6	1.37	2.11	2.13	2.25	2.19	2.63

図 4-1 湿時裂断長(タテ)

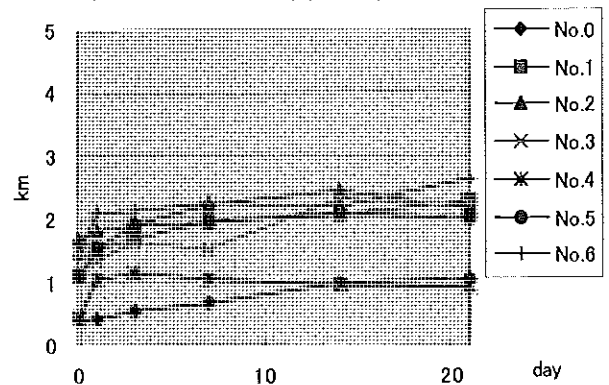
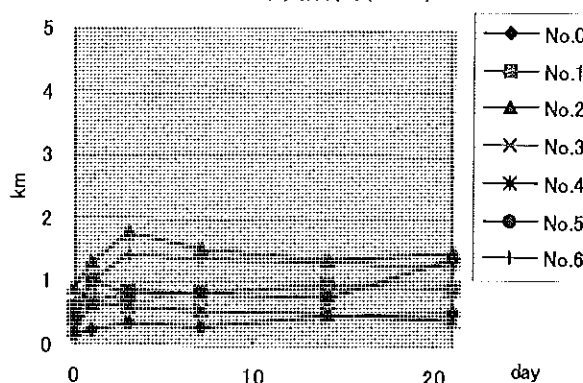


表 8-2 湿時裂断長試験結果(ヨコ)

試料名	湿時裂断長 ヨコ (km)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	0.156	0.211	0.341	0.299	0.462	0.543
No.1	0.602	0.648	0.861	0.838	0.992	0.920
No.2	0.874	1.28	1.76	1.51	1.36	1.48
No.3	0.584	0.823	0.660	0.858	0.932	0.957
No.4	0.218	0.619	0.590	0.532	0.500	0.423
No.5	0.417	1.01	0.806	0.809	0.770	1.39
No.6	0.560	1.00	1.41	1.35	1.32	1.27

図 4-2 湿時裂断長(ヨコ)



### 3.4 引裂試験

引裂試験はJIS P 8116に準じて実施した。試験結果は表9、10および図5、6に示した。引裂強さは劣化初期に測定値にばらつきが見られたが、7日目以降は段階的に減少した。劣化による強度

の低下が明確であることから、劣化の程度を判断する指標として適していると考えられる。また、内填した紙力増強剤の種類によって、引裂強度の低下する様子に違いは見られなかった。

表 9-1 引裂強さ試験結果(タテ)

試料名	引裂強さ タテ (mN)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	189	203	175	162	153	129
No.1	171	162	180	144	120	106
No.2	194	240	180	148	115	116
No.3	240	189	139	162	106	101
No.4	185	115	59.6	55.0	27.3	22.8
No.5	194	226	171	166	148	120
No.6	290	217	236	203	189	153

図 5-1 引裂強さ(タテ)

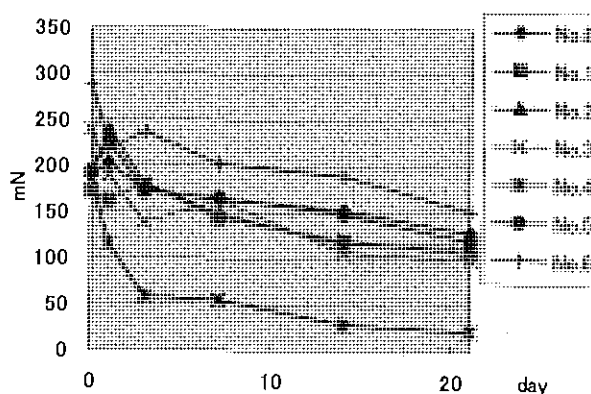


表 9-2 引裂強さ試験結果(ヨコ)

試料名	引裂強さ ヨコ (mN)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	419	387	355	304	263	217
No.1	369	364	309	268	208	212
No.2	360	295	360	277	245	157
No.3	286	328	251	221	231	171
No.4	364	148	175	64.7	50.2	36.4
No.5	391	341	304	286	226	208
No.6	336	405	327	263	277	221

図 5-2 引裂強さ(ヨコ)

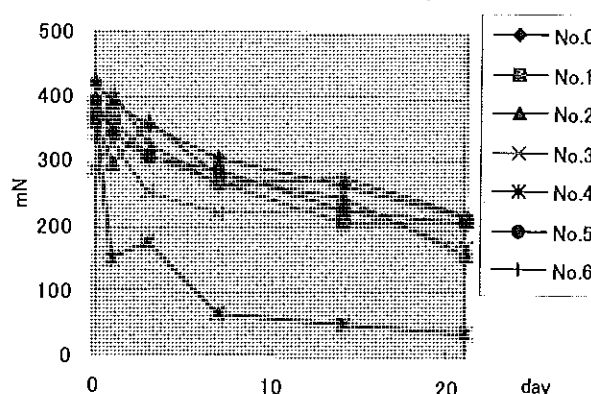


表 10-1 比引裂強さ試験結果(タテ)

試料名	比引裂強さ タテ (mN・m <sup>2</sup> /g)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	6.14	6.57	5.72	5.28	4.97	4.19
No.1	6.15	5.83	6.50	5.18	4.35	3.85
No.2	6.55	7.77	5.79	4.84	3.94	4.00
No.3	8.63	6.70	5.35	6.23	3.81	3.53
No.4	6.65	3.95	2.08	1.92	0.925	0.778
No.5	6.60	7.43	5.68	5.61	4.85	4.08
No.6	9.24	6.76	7.54	6.38	5.94	4.81

図 6-1 比引裂強さ(タテ)

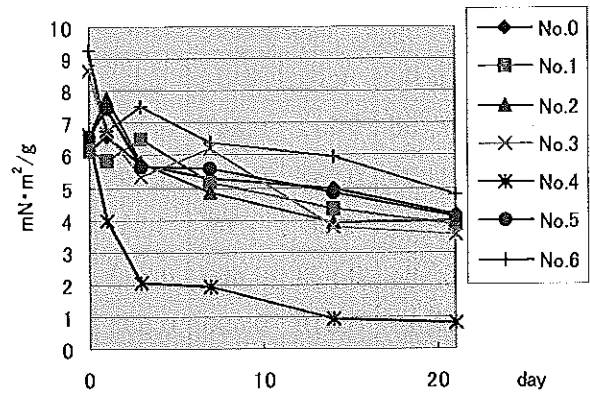
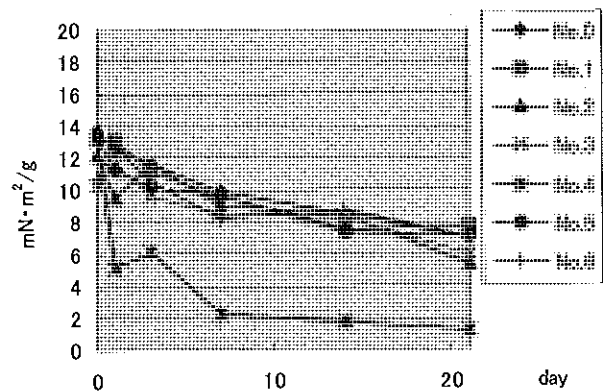


表 10-2 比引裂強さ試験結果(ヨコ)

試料名	比引裂強さ ヨコ (mN・m <sup>2</sup> /g)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	13.6	12.5	11.6	9.90	8.54	7.05
No.1	13.3	13.1	11.2	9.64	7.54	7.71
No.2	12.2	9.55	11.6	9.05	8.39	5.41
No.3	10.3	11.6	9.65	8.50	8.31	5.98
No.4	13.1	5.09	6.10	2.25	1.70	1.24
No.5	13.3	11.2	10.1	9.66	7.41	7.07
No.6	10.7	12.6	10.4	8.27	8.71	6.95

図 6-2 比引裂強さ(ヨコ)



### 3.5 耐折試験

耐折試験は JIS P 8115 に準じて実施した。前回は測定荷重 1.0kg で試験を行ったが、今回はタテ方向を 0.7kg、ヨコ方向を 0.5kg にして試験を行い、耐折試験の欠点であるばらつきが改善されるか調べた。試験結果は表 11、図 7 にまとめた。その結果、3日目までばらつきがあったが、7日

目以降はいずれの試料も段階的に耐折回数が低下した。これは、前回報告した耐折試験の結果と同様の傾向であり、測定荷重にかかわらず誤差は試験片間のばらつきとして考慮するのが妥当である結果となった。

表 11-1 耐折度試験結果(タテ)

試料名	耐折回数 タテ (回)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	3300	3600	3000	3000	2100	1400
No.1	1800	2200	2200	1700	720	640
No.2	2000	2700	3100	2500	1500	1400
No.3	1800	2500	1600	1400	1100	780
No.4	510	210	70	20	3	3
No.5	3700	2600	2600	2000	1900	1500
No.6	3100	3400	2800	2600	1800	1300

図 7-1 耐折度(タテ)

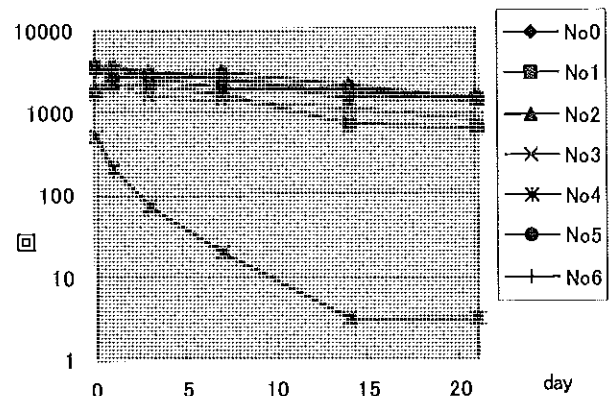
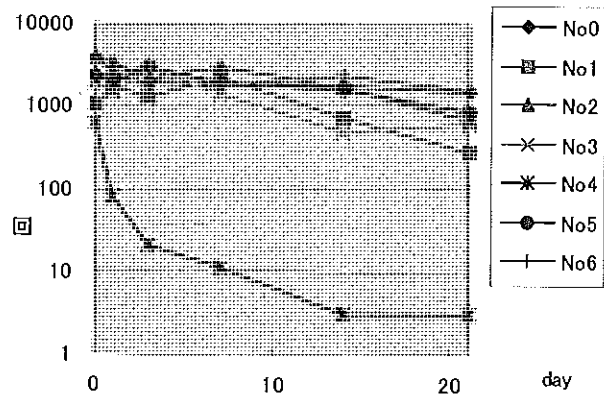


表 1 1 - 2 耐折度試験結果(ヨコ)

試料名	耐折回数 ヨコ (回)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	2300	2200	1900	1800	1800	1500
No.1	1000	1700	1300	2200	720	280
No.2	3900	3200	2100	3000	1700	690
No.3	1900	1400	2700	1400	490	600
No.4	610	79	20	11	3	3
No.5	2200	1900	2900	1900	1600	860
No.6	4200	2300	2900	1800	2400	1600

図 7 - 2 耐折度(ヨコ)



3. 6 白色度・色差

白色度は JIS P 8212 に準じて実施した。測定は試験片を 10 枚重ねて 10 回測定し、その平均値を白色度とした。また、色差は試験片を 10 枚重ねた状態の表面色を L\*a\*b\*表色系で表し、JIS Z 8730 に規定された色差計算方法によって求めた。試験結果は表 1 2、1 3 および図 8、9 に示した。

その結果、白色度、色差いずれも劣化処理時間の経過に伴い段階的に変化した。また、紙力増強剤を内填した試料 (No.1~6) の劣化処理 21 日後の白色度、色差の変化は、ブランクの変化よりも大きかった。

表 1 2 白色度試験結果

試料名	白色度 (%)					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	83.9	80.1	77.8	76.5	72.6	72.3
No.1	84.3	79.3	76.4	75.0	69.7	68.9
No.2	84.4	79.8	76.8	74.9	70.6	68.2
No.3	84.1	79.8	76.8	74.8	69.6	68.0
No.4	84.6	80.1	74.7	70.4	59.4	55.6
No.5	84.1	80.1	76.9	75.3	71.2	69.1
No.6	84.0	79.9	77.8	76.6	72.4	70.2

図 8 白色度

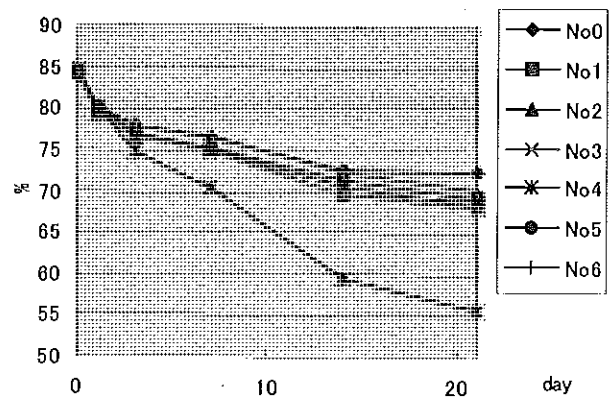
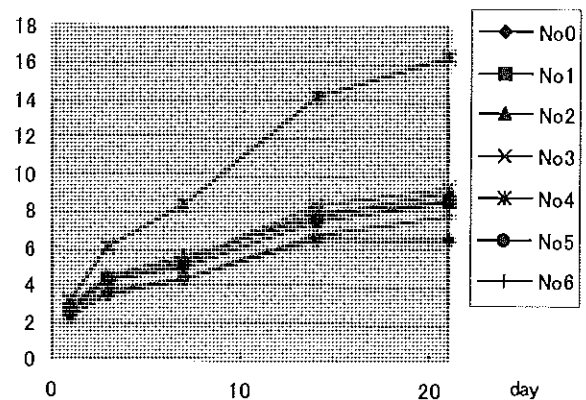


表 1 3 色差試験結果

試料名	色差					
	0日	1日	3日	7日	14日	21日
No.0	—	2.25	3.48	4.34	6.49	6.52
No.1	—	2.74	4.35	5.16	8.01	8.60
No.2	—	2.87	4.48	5.48	7.73	9.10
No.3	—	2.69	4.22	5.30	8.34	9.30
No.4	—	3.17	6.12	8.38	14.2	16.4
No.5	—	2.63	4.23	5.04	7.44	8.54
No.6	—	2.55	3.71	4.34	6.70	7.81

図 9 色差



### 3. 7 pH

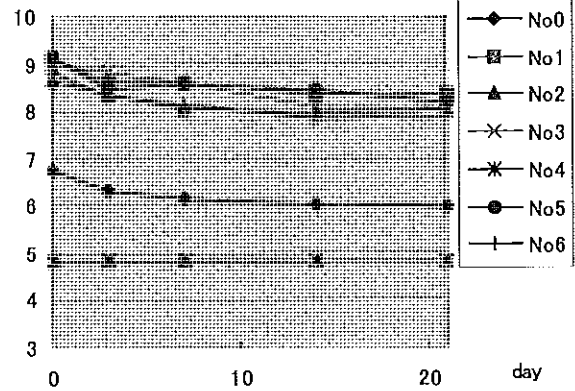
pH試験はJIS P 8133に準じて冷水抽出法にて実施した。試験結果は表14及び図10に示した。炭酸カルシウムを加えた紙料のpHは、劣化

処理21日後もアルカリ側に保たれていた。また、紙力増強剤による影響はほとんどなかった。

表14 pH試験結果

試料名	pH				
	0日	3日	7日	14日	21日
No.0	6.8	6.3	6.1	6.0	6.0
No.1	9.1	8.6	8.6	8.3	8.4
No.2	8.6	8.3	8.1	8.0	8.0
No.3	9.0	8.8	8.6	8.1	8.0
No.4	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
No.5	9.1	8.5	8.5	8.4	8.2
No.6	8.8	8.3	8.1	7.8	7.9

図10 pH



### 3. 8 水分試験結果

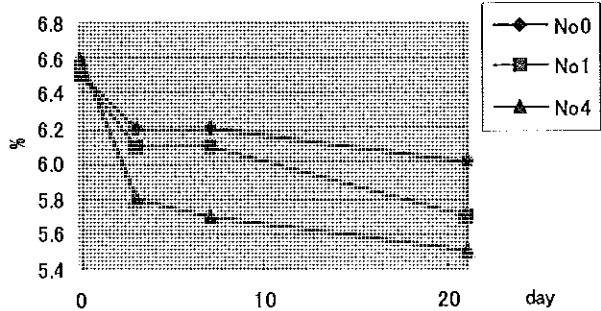
水分試験はJIS P 8127に準じて実施した。試験結果は表15および図11に示した。その結果、試験紙を加熱劣化処理した後、恒温恒湿室に数日間静置し、試験に供じたにもかかわらず、水分は劣化処理時間が長くなるに伴って減少している事

が分かった。水分の低下は紙を脆くするため、120°C加熱劣化処理による強度低下は、水分の減少が一つの要因になっていると推測される。今後自然劣化との相関性を調べる際に、加速劣化処理方法の妥当性を判断する指標になると考える。

表15 水分試験結果

試料名	水分 (%)			
	0日	3日	7日	21日
No.0	6.5	6.2	6.2	6.0
No.1	6.5	6.1	6.1	5.7
No.4	6.6	5.8	5.7	5.5

図11 水分



## 4 まとめ

各種紙力増強剤を内填した試験紙を抄紙し、ISO5630-4 Paper and board - Accelerated ageingに記載の120°C強制劣化処理を実施した。その結果、紙の劣化の程度を判断する指標として、引裂強さ、耐折度、pH、白色度、色差が有効であった。また、高叩解パルプについても迅速に強制劣化できることが分かった。

明確な違いは見られなかったため、今回内填した紙力増強剤については紙の保存性に影響を与えないことが分かった。

今回試験した試料の残りは当センターで保管し、今後5年、10年後に再び試験して、実際の強度低下と強制劣化による強度低下を比較考察する予定である。

また、各試験の結果、試料によって劣化速度に

## A New Technique of Book Papers Strengthening Using Cellulose Derivatives

Masazumi Seki Naoko Sonoda\*<sup>1</sup> Tsuneyuki Morita\*<sup>1</sup> Takayuki Okayama\*<sup>2</sup>

### Introduction

Many paper materials produced after the mid-19<sup>th</sup> century present the problem of “acidic paper”, and the majority of books published between that time and the early 20<sup>th</sup> century, including those in Japanese libraries and archives<sup>1</sup>, are under threat. Most countermeasures employ deacidification<sup>2-15</sup>, and A. Moropoulou, et al. at the University of Athens even suggests that simply washing with water can be effective<sup>16</sup>. Deacidification is useful as a way of slowing down the rate of paper deterioration but does nothing to strengthen paper, and thus does not make paper sufficiently durable for long-term perusal.

This paper describes a strengthening treatment for paper materials that can be applied to bound papers. Cellulose derivatives have been chosen as strengthening agents, because of their chemical similarity to cellulose, major component of paper. Cellulose derivatives used for strengthening of paper in a literature include methyl cellulose, hydroxypropyl cellulose and ethyl cellulose<sup>17, 18</sup>. Methyl cellulose and carboxymethyl cellulose have been proven by ageing tests to present long-term stability<sup>19</sup>. Usually methyl cellulose is used as a solution in water such as in the “Vienna method” at the Austrian National Library<sup>20</sup> or by Pedersoji Junior. L<sup>21</sup> of the University of Helsinki,

In this paper, we report a strengthening treatment which satisfies the following two conditions:  
(1) To minimize the amount of water, while using water-soluble cellulose derivative such as methyl cellulose or carboxymethyl cellulose.  
(2) To use an application method that is applicable for not only paper in loose sheet form, but also for book papers.

In order to evaluate the strengthening effect of methyl cellulose and carboxymethyl cellulose available in Japan, various paper testings such as tearing strength, folding endurance, zero-span tensile strength, and tensile strength were performed. Organic-soluble hydroxypropyl cellulose, commonly employed in paper conservation was chosen as a control sample. To evaluate the permanence of the strengthening effect, paper samples which have received a strengthening treatment have been aged artificially, and the same paper testings were also carried out before and after ageing.

### Preparation of strengthening reagents

Strengthening agents used in this study:

- Methyl cellulose (MC) SM-100 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)  
Solid content, 97.1%; Viscosity (2%), 102 mPaS; Methoxyl group, 29.4
- Carboxymethyl cellulose (MCM) 1130 (Daicel Chemical Industries, Ltd.)  
Solid content, 93.4%; Viscosity (1%), 76 mPaS; pH=6.8; Rate of etherification, 0.68
- Hydroxypropyl cellulose (HPC) Klucel E and G (Hercules Co., Ltd.)  
Low and medium viscosity types

Deacidification agent

- Magnesium carbonate (average particle diameter of 6µm)

### Preparation of MC and CMC

Approximately 500ml of distilled water (80°C) was put into a beaker. Precisely weighed 25 g of a cellulose derivative (MC or CMC) was gradually added to the distilled water, and the distilled water was gently stirred (Fig. 1). After the cellulose derivative has completely dissolved in the distilled water (Fig. 2), 500 g of the solution was weighed out. The solution was stored in a refrigerator overnight to set it, i.e., until the MC became sticky so that it does not fall when the beaker is turned over, and until the CMC became a gel. MC or CMC gel was heated in a water vessel at

\*1National Museum of Ethnology \*2Tokyo University of Agriculture and Technology

approximately 60°C until it became a sticky liquid, and precisely 200 g of the solution was weighed out. At this point, the amount of strengthening agent in the solution was 10 g.

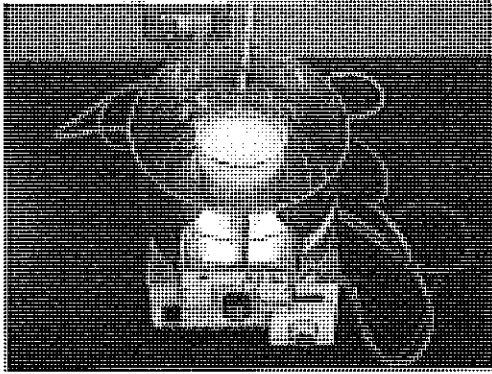


Fig. 1 Dissolution of the strengthening agent in water

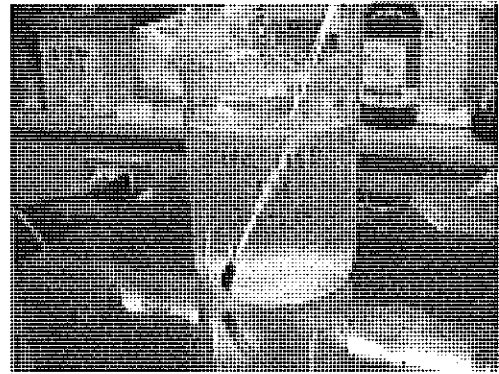


Fig. 2 Complete dissolution

Precisely weighed 10 g magnesium carbonate, which was an equal amount to that of the strengthening agent, was dispersed in 400 g methanol.

The 400 g methanol dispersion with magnesium carbonate was added to the 200 g double-boiled MC (or CMC) solution until the total weight reached 800 g. The mixture of MC (or CMC) solution in water and methanol was briskly stirred using a homogenizer (Nippon Seiki Co., Ltd.) at 15,000 rpm for 5 minutes, and became a dispersion with water content of 23.8w%, a cellulose derivative — MC or CMC — level of 1.25w% (Fig. 3).

After checking the state of dispersal (Fig. 4), the dispersion was put into a sealable plastic container and used for an immediate application. For a repeated application, MC (or CMC gel) was weighed out to prepare a treatment mixture each time the test was conducted. The dispersions of MC and CMC are both white and smooth liquids, but the CMC dispersion needed continuous, gentle stirring because it undergoes rapid separation if it is left standing.

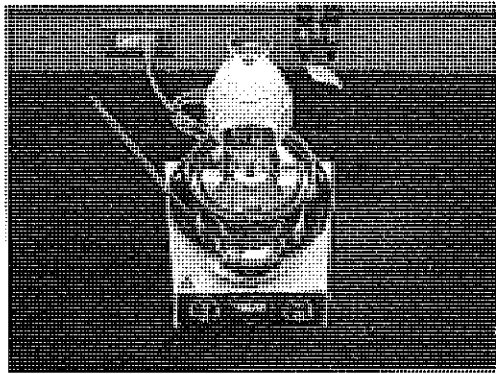


Fig. 3 Preparation of the dispersion

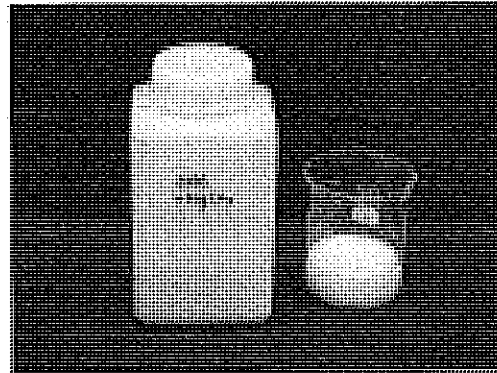


Fig. 4 dispersion

### Preparation of HPC

400 g of methanol was weighed out, put into a sealable bottle and stirred with a magnetic stirrer at approximately 800 rpm. HPC, 10 g (Fig. 5) — Klucel E, low viscosity: G, medium viscosity — was gradually added into the methanol. After a complete dissolution of HPC, a dispersion of 10 g magnesium carbonate in 40 g water, which is the minimum amount of water necessary to disperse magnesium carbonate, was added into the methanol. When the mixture became homogenous (Fig. 6), isopropanol was added until the total mass of the mixture reached 800 g. At this point, the mixture was dispersion with water content of 10.0w% and an HPC level of 1.25%. As the dispersion is highly vaporous, it was put into a sealable plastic container for an immediate application. The residual portion of the dispersion was disposed of, and a new dispersion was prepared for every test.



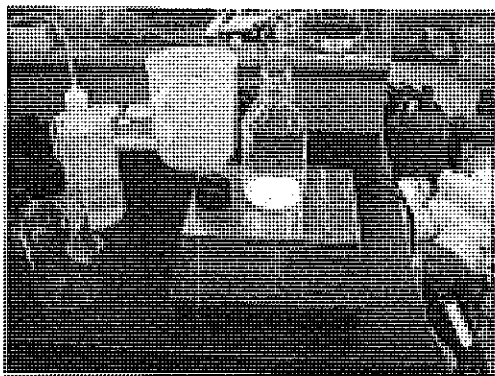


Fig. 5 Weighting of HPC

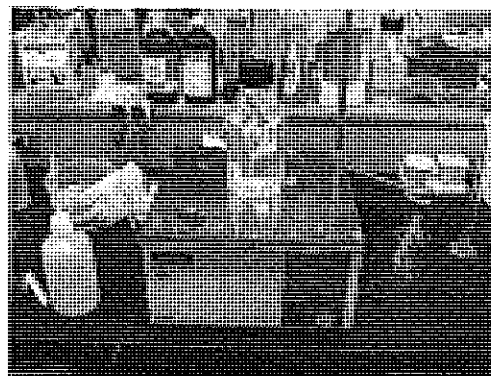


Fig. 6 Dissolution of HPC

#### Experimental conditions

We used a commercially available wood-containing paper (see Table 1 for its fiber furnish) for this study.

Table 1 : Qualities of test paper sample.

Fibre furnish w%	Grammage g/m <sup>2</sup>	Brightness %	pH	Tensile index Nm/g
Softwood BKP	15	53.0	53.5	40.0
Groundwood pulp	70			
Hardwood BKP	15			

#### Application method

As our ultimate objective is to develop an application method that can be used for book papers, an easy and efficient spray method was selected. However, for this study, loose sheet paper samples were used to focusing on selection of a strengthening agent. Sheets of paper sample were placed on a whiteboard and secured by magnetic sheets with an approximately 5 mm overlap. An air gun was connected to a compressor at 5-7 atm. From a distance of 30-50 cm, the strengthening agent was sprayed twice on each side of the sample paper (Fig. 7).

#### Drying

The sheets of sample paper were air-dried at normal temperature. The solvent was quickly dried, and the paper samples dried instantly.

#### Evaluation of the amount of strengthening agent applied on paper

The amount of strengthening agent applied on paper was determined by weighting the quantity of magnesium carbonate, which was prepared in the same amount as that of the strengthening agent.

The sample paper was heated in an electric furnace at 450°C for over 12 hours (Fig. 8). Since the weight of magnesium carbonate does not increase or decrease at this temperature, the increment from the ash in the blank test was judged to be of magnesium carbonate. As the amounts of strengthening agent and magnesium carbonate in the strengthening reagent were equal, we judged that the amount of cellulose derivative applied to the paper sample would be equal to the amount of magnesium carbonate.

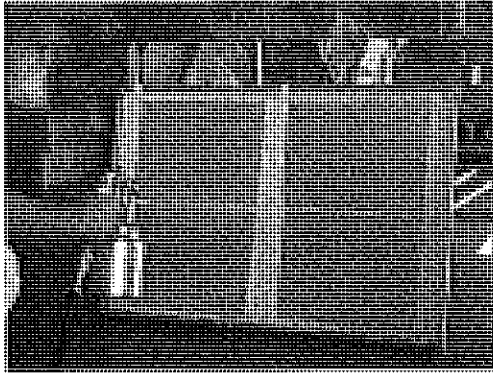


Fig. 7 Spraying

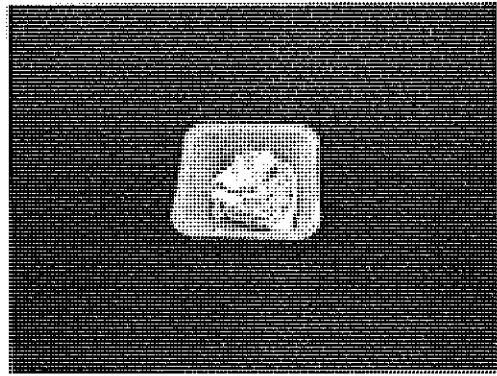


Fig. 8 Incinerated ash

#### Artificial ageing

Accelerated ageing was performed in an air circulated oven at 120°C in an air circulated oven, in compliance with ISO 5630-4. The periods of artificial ageing were 0, 1, 5, 10 and 20 days. After each period, the humidity of the paper sample was controlled, in compliance with ISO 187 for the paper testing.

#### Physical measurements of paper

- Grammage determination was conducted, in compliance with ISO 536, in a temperature- and humidity-controlled laboratory set at 23°C and 50% RH.
- In accordance with ISO 2470, the ISO brightness was measured at the center of the sample paper to calculate the mean value, using the PF-10 spectro-photometric colorimeter (Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).
- Surface-pH was measured at five points of the sample paper using a portable pH meter (Horiba, Ltd.), and the mean value was calculated.
- Tearing strength was measured by using an Elmendorf tearing tester in a temperature- and humidity-controlled laboratory, in compliance with ISO 1974. However, as the sample paper was too fragile to undergo the test, the apparatus was modified so that its load was reduced to one-third, and the sample paper was layered fourfold and torn perpendicularly to the fiber direction.
- Folding endurance was measured by using a MIT-folding tester, in accordance with ISO 5626. As is the case with the internal tearing strength test, the tester was modified so as to reduce its load, and a load of 300 g, which was lighter than usual, was applied lengthwise.
- Zero-span tensile strength was measured lengthwise by using a tensile strength tester (PULMAC Z-SPAN1000) in compliance with ISO 153561. Taking fluctuation in grammage into consideration, the zero-span tensile index was evaluated.
- Tensile strength was measured by using a tensile strength apparatus with a constant rate of elongation in compliance with ISO 1924-2, and then expressed as a tensile index after correcting for grammage fluctuation.

#### Results and Discussion

- Amounts of cellulose derivatives applied on paper

From our preliminary study, we know that for an effective strengthening of paper, at least 0.3 g/m<sup>3</sup> of strengthening agent must be applied<sup>25</sup>. Therefore, we investigated whether the spraying method was adequate for applying this required amount. Table 2 shows amounts of strengthening agents applied on paper, all of which were close to expected values.

Table2: Amounts of strengthening agent applied on paper

Resins	MC	CMC	HPC (Low viscosity)	HPC(Medium viscosity)
Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	0.39	0.34	0.69	0.63

- ISO-brightness

Fig. 9 shows the relationship between the period of accelerated ageing and the ISO-brightness of paper. In every case, the results of brightness gave lower values after strengthening treatment. Brightness of paper measures the light reflected on the sample surface. The light is absorbed at the sample surface and the specific surface area decreases by the presence of the strengthening agent. Therefore decrease in brightness was caused by the strengthening agent. This decrease in brightness would not seem to cause any effect on the long-term conservation, because even after accelerated ageing, the difference between the samples and control did not become larger, and because the difference had reduced considerably after 20 days of artificial ageing.

- Surface-pH of paper

Fig. 10 is a graph of the period of accelerated ageing and the surface-pH of the paper. In this study magnesium carbonated was added to the strengthening reagent to perform simultaneously deacidification. Even after 20 days of accelerated ageing, sample papers remained alcalin, which shows the efficiency of deacidification treatment.

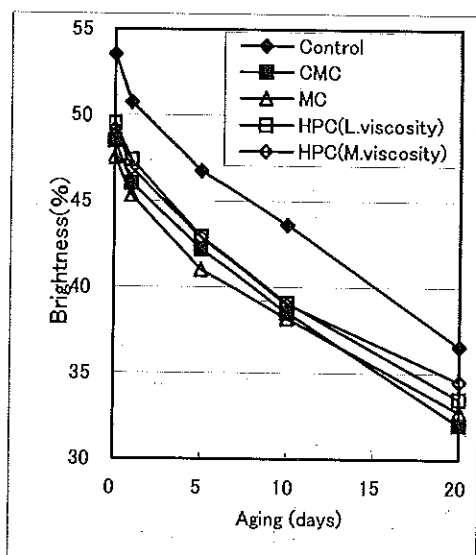


Fig.9 Effect of accelerated ageing on brightness of treated papers

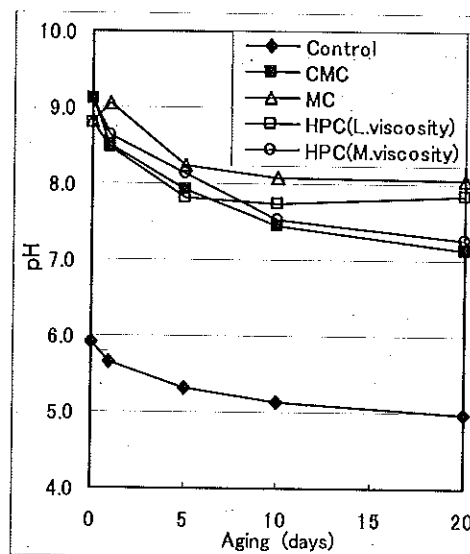


Fig.10 Effect of accelerated ageing on pH of treated papers

- Tearing strength

Fig. 11 shows the relationship between the period of accelerated ageing and the tearing strength of the paper. The results of the measurements of the tensile strength just after treatment gave all higher values than that for the control. During accelerated ageing, the tensile strength of the control decreased significantly, and the treated samples all showed a better tensile strength. Specifically, the effect of treatment was remarkable with MC.

- Folding endurance

Fig. 12 shows the relationship between the period of accelerated ageing and the folding endurance of paper. Each sample presented a higher value than the control. The control after 1 and 5 days of accelerated ageing showed slightly higher values than those of the treated samples. We think that, in these cases, the paper strength has been occasionally enhanced by the

presence of resin in paper, and these differences appeared to be within the margin of error. All of the strengthening agents were effective, but low viscosity HPC was less effective than the others. Meanwhile, medium viscosity HPC proved to be quite effective, suggesting the influence of the viscosity (molecular weight) of cellulose derivative to the efficiency of the treatment.

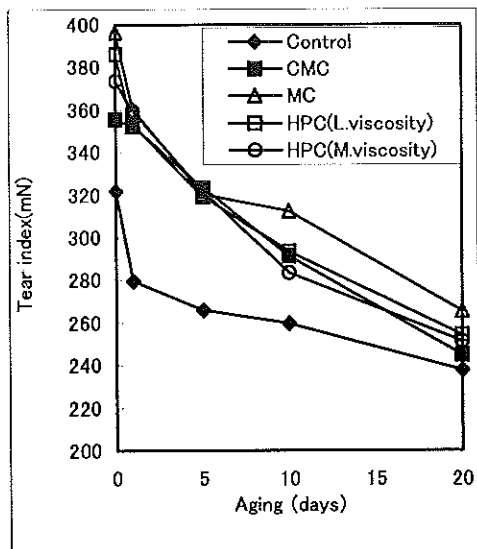


Fig.11 Effect of accelerated ageing on tearing strength of treated papers

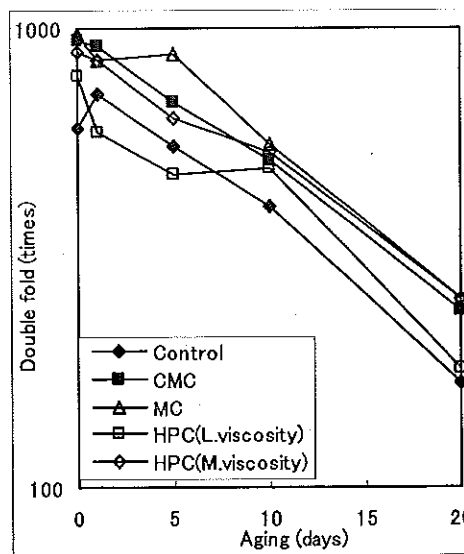


Fig.12 Effect of accelerated ageing on folding endurance of treated papers

- Zero-span tensile strength

Fig. 13 shows the relationship between the period of accelerated ageing and the zero-span tensile index of the paper. Zero-span tensile strengths of all treated samples were higher than that of the control until after 5 days of accelerated ageing, but were lower after 20 days of accelerated ageing, indicating that the strengthening with cellulose derivative improves interfiber bonding rather than the fiber itself. It is also possible that the strengthening agents lost flexibility through accelerated ageing, and rendered fibers more vulnerable.

- Tensile strength

Fig. 14 is a graph of the change in tensile strength of the treated and untreated samples just after treatment and after 20 days of accelerated ageing. Since the size of the sample pieces was limited, the artificial ageing was only carried out for 20 days. While the strength of the control decreased after accelerated ageing, most of the treated samples presented only small differences

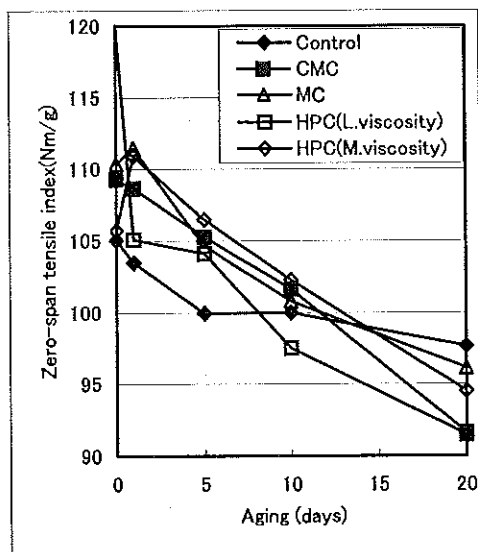


Fig.13 Effect of accelerated ageing on Zero-span tensile strength of treated papers

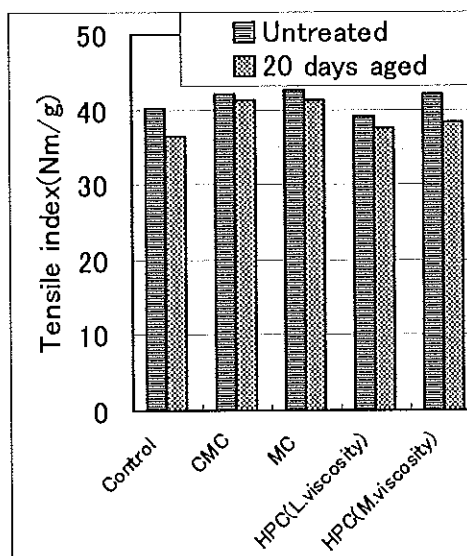


Fig.14 Effect of accelerated ageing on tensile strength of treated papers

between before and after accelerated ageing, indicating the strengthening effect of the treatment. Specifically, MC and CMC showed remarkable strengthening effects, while low viscosity HPC did not show any improvement.

- Overview of physical properties of paper

Strengthening of paper using MC, CMC or HPC improved the tensile strength, tearing strength and folding endurance of the paper, showing the effect of the strengthening agent. The effect of the strengthening agents was also proven with paper samples aged artificially at 120°C for 20 days, indicating that the strengthening effect is long lasting. However, there was no apparent amelioration in terms of zero-span tensile strength, which is an index measuring the strength of one fiber. The surface-pH of the paper presented the deacidification effect using magnesium carbonate. By using simultaneously a strengthening agent along with a deacidification agent, it was possible to strengthen and at the same time deacidify paper samples.

- Future issues

In the interests of greater safety, a use of ethanol instead of methanol will be investigated. Our future investigations will also include the effect of strengthening agents on different types of paper, and on already deteriorated papers. The correlation between physical properties and sensory judgment will be also taken in consideration

### Conclusions

- Cellulose derivatives have been selected as strengthening agents because of their chemical similarity with paper. Such cellulose derivatives as MC and CMC, whose long-term stability has been proven, are not soluble in organic solvents. However, we succeeded in obtaining an emulsion of such a cellulose derivative by completely dissolving it in the minimum amount of water, and then dispersing it homogeneously in an organic solvent. This contributed to shorten the drying time and to prevent deformation of the paper materials due to moisture.

- The dispersions we obtained provided relatively even application to the paper surface by spraying, and thus enabled easy application. Spraying of these dispersions can deliver almost the same amount of strengthening agent as used in roll coating method, and presents an adequate strengthening effect. The spraying method is applicable for not only loose sheet papers but also for book papers.

- We used magnesium carbonate as deacidification agent in this study. The use of a deacidification agent together with a strengthening agent makes possible a simultaneous strengthening and deacidification of paper.

- In terms of physical properties, MC showed the best results for internal tearing strength and folding endurance, which are often used as deterioration indexes. Water-soluble MC and CMC presented a strengthening effect in both just after treatment and after artificial ageing. Meanwhile, the solvent-soluble HPC control was less effective, even though the amount applied to the paper was greater than those of the water-soluble types. Specifically, a low viscosity HPC (low molecular weight) did not demonstrate any effect.

### References:

1. Yasue, A.: *pH survey of current publications in japan*. Conservation Administration News 50(1992):1.
2. Hey, M.: *the washing and aqueous deacidification of paper*. The Paper Conservator 4(1979:66-79)
3. Wilson, W.K., R.A. Golding, R.H. McClaren & J.L. Gear: *The effect of magnesium bicarbonate solutions on various papers*. In: Preservation of paper and Textiles of Historic and Artistic value II, ed. J.C. Williams. Advances in Chemistry Series 193 Washington: American Chemical Society 1981: 87-108.

4. Calvini, P., V.Grosso, H. Hey, L. Rossi & L.Santucci: *Deacidification of paper - a more fundamental approach*. The Paper Conservator 12(1988):35-39
5. Bredereck, K., A.Haberditzl & A., Blüher: *Paper deacidification in large workshops: Effectiveness and practicability*. Restaurator 11(1990): 165-178
6. Lienardy, A., & P.Van Damme: *Practical deacidification*. Restaurator 11(1990):1-21
7. Hanus, J., *Changes in brittle paper During conservation treatment*. Restaurator 15(1994):46-54
8. Kolar, J., & G. Novak: *Effect of various deacidification solutions on the stability of cellulose pulps*. Restaurator 17(1996):25-31
9. Sistach, Anguera, M. C.: *Structure of paper fibres in ancient manuscripts: Acidic decomposition and deacidification*. Restaurator 17(1996):117-129
10. Zappala, M.G.P.: *Conservation of acid paper: Studies carried out in the chemistry laboratory of the Istituto centrale per la Patologia del Libro*. Restaurator 18(1997):12-24
11. Bansa, H., : *Aqueous deacidification - with calcium or with magnesium?* Restaurator 19(1998):1-40.
12. Tang, L.C.: *Washing and deacidifying paper in same operation*. In: Preservation of Paper and Artistic Value II, ed.J.C.Williams. Advances in Chemistry Series 193. Washington: American Chemical Society 1981:63-86
13. Okayama, T., T.Nakai, T.Hotta & T.Yamamoto: *Gaseous phase deacidification of deteriorated book papers by dry ammonia-ethylene oxide process*. Pulp and paper Research Conference Tokyo Japan 20-21 June 1996:58-61
14. Okayama, T., T.Yamamoto & R.Oye: *Mass deacidification of acidic paper documents*. 50<sup>th</sup> APPITA Annual Conference, Auckland, NZ, 1(1996):317-322 (ISBN 0-646279-25-4)
15. Cheradame, H., S.Ipert & E. Rousset: *Mass Deacidification of Paper and Books I: Study of the Limitations of the Gas Phase Processes*. Restaurator 24(2003)227-239
16. Moropoulou, A., S.Zervos: *The immediate impact of aqueous treatments on the strength of paper*. Restaurator 24(2003)160-177
17. Ravines, P., N. Indictor & D. Evetts,: *Methylcellulose as an agent for use in paper conservation*. Restaurator 10 (1989):34-46
18. Strnadova, J., & M. Durovic: *The cellulose ethers in paper conservation*. Restaurator 15(1994):220-241
19. Feller, R., & M. Wilt: *Evaluation of cellulose ethers for conservation*. The Getty Conservation Institute 1990
20. Banik, G., & W.K. Sobotka: *Deacidification and strengthening of bound newspapers through aqueous immersion*. In: Paper preservation: Current Issues and Recent Developments, ed.Ph. Luner. Atlanta:TAPPI Press 1990
21. Spedersoli Junior, J.L.: *Evaluation of efficiency of calcium hydroxide and of methyl ethers of cellulose, a simultaneous deacidification-reinforcement treatment for paper artifacts*. Dissertation presented to the Department of Polymer Chemistry of Helsinki University as part of the necessary requirements to the attainment of the degree of Master of sciences-Chemistry 1994.
22. Sundholm, F., M.Tahvanainen: *Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide and methyl cellulose 1:Preparation of the solutions*. Restaurator 24(2003)1-17
23. Sundholm, F., M.Tahvanainen: *Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide and methyl cellulose 2:The influence of accelerated ageing temperature on properties of treated paper*. Restaurator 24(2003)178-188
24. Sundholm, F., M.Tahvanainen: *Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide and methyl cellulose 3:The influence on the degradation of papers*. Restaurator 24(2003)178-188
25. Morita, H., N.Sonoda, T.Okayama M.Seki: *Strengthening of book papers using cellulose derivatives in solution*. Report of Japan Society for the Promotion of Science-Grant in Aid for Scientific Research-Preservation of Paper materials-(2002)49-74

本報は、RESTAURATOR に投稿受理され、出版待ちである。

## 竹/PLA複合材料における叩解の影響

近森啓一

### *Influence of Beating in Bamboo/PLA Composite*

*Keiichi CHIKAMORI*

地球環境問題からプラスチックにおいてはポリ乳酸（以下 PLA と呼ぶ）の利用が拡大している。このような中、天然繊維との複合化により地球環境問題を考慮しながら物理的特性の改善が試みられている。本報告では天然繊維に叩解処理を施すことで複合材料の物理特性に及ぼす影響を調べ、その結果天然繊維の含有率が大きい部分において曲げ強度の向上が見られた。

#### 1. 緒言

地球環境問題への対応として、プラスチックにおいてはカーボンニュートラルである PLA が注目されている。そして、PLA が植物由来という特性を変えずに改質を行う方法の一つとして製紙用原料として使用されている天然繊維との複合化が行われている<sup>1)</sup>。

天然繊維と PLA の複合材料において、複合則から強化材である天然繊維の含有率が大きくなるほど強度は向上することが予想される。また PLA に比べ安価な天然繊維の含有率が多くなることはコスト面からも有利である。

しかし、実際には天然繊維の含有率が一定以上に高くなりすぎると複合材料の強度に悪影響を及ぼすことが知られている。一方、製紙では天然繊維に叩解処理を施すと紙は高密度化し、繊維間の空隙は減少することが知られている。そこで本研究では竹繊維に叩解を施し竹/PLA 複合材料の曲げ強度に与える影響を調査した。なお、天然繊維として竹繊維を選んだのは、旺盛な繁殖力から有効活用を期待されているためである。

#### 2. 使用材料

PHOENIX PULP & PAPER PUBLIC CO., LTD 製竹パルプを叩解し、ろ水度 CSF740ml, CSF164ml の 2 種類の竹パルプ原料を準備した。PLA 繊維としてユニチカファイバー製テラマック PL-01 を使用した。

竹/PLA 複合材料の作製手順として、まず竹/PLA 混抄紙を作成し、その後熱圧縮成形を行った。(1)

と(2)に具体的作製方法を示す。

#### (1) 竹/PLA 混抄紙の作製方法

各ろ水度の竹繊維と PLA 繊維の質量配合比を 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 100:0 に調整した。これらの原料を 25cm 角のシートマシンにて抄紙して、竹/PLA 混抄紙を作成した。

#### (2) 竹/PLA 複合材料の作製方法

竹/PLA 混抄紙を 70℃, 12 時間以上の条件で真空恒温乾燥処理した。次に、175℃, ゲージ圧力 2.6MPa の条件にて 3 分間熱圧縮成形を行い、その後水冷して厚さ約 3 mm の竹/PLA 複合材料を得た。図 1 に使用した熱圧縮成形機を示す。

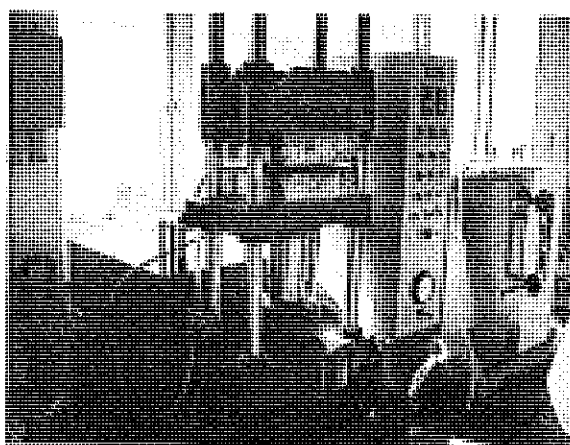


Fig.1 Hot press machine

### 3. 実験手法

竹/PLA 複合材料の機械的特性を測定するため、曲げ強度試験は JIS K7017 に基づき実施した。竹繊維のろ水度ごとの繊維長は JAPAN TAPPI No.52 に基づいて測定した。

### 4. 結果及び考察

図 2 に竹繊維のろ水度別に竹繊維質量含有率 (以下 Wf と呼ぶ) と密度の関係を示す。CSF740ml の場合、Wf30%で密度が最大となり、その後 Wf が増加するにつれて密度は減少している。この理由として、Wf30%までは竹繊維間に作られる空間を充填するための PLA 量が充分であったが、Wf が増加するにつれ竹繊維間の空隙を満たす PLA の量が不足したためと考えられる。この CSF740ml の場合に比べ CSF164ml の場合を見ると、Wf=100% の場合は紙の場合と同じであるので叩解により高密度化している。その後 Wf が小さくなるにつれ叩解による高密度化の効果は減少した。叩解による密度向上の効果は Wf ≥ 80% において認められる。

図 3 に竹繊維のろ水度別に竹/PLA 複合材料の竹繊維質量含有率と曲げ強度の関係を示す。図 2 に示す密度の影響を受けて、Wf ≥ 80% の場合、CSF164ml の場合の方が CSF740ml の場合よりも曲げ強度が向上している。表 1 から CSF164ml の数平均繊維長は CSF740ml の場合の 72% と短くなっているが、Wf ≥ 80% の場合は数平均繊維長の短い CSF164ml の方が強い曲げ強度を示した。

### 5. 結言

本研究により以下のことが解った。

(1) 竹/PLA 複合材料の曲げ強度において、竹繊維叩解の影響が現れるのは竹繊維の質量含有率が 80% 以上の場合である。このとき CSF164ml を使用した複合材料の曲げ強度は CSF740ml を使用した複合材料よりも強い。

(2) 竹繊維の質量含有率 80% 以上において、CSF164ml を使用した複合材料の密度は CSF740ml を使用した複合材料よりも高密度である。

### 参考文献

1) 木村照夫, 他: 第 32 回 FRP シンポジウム講演論文集, 竹/PLA 混抄紙を用いたグリーンコンポジットの圧縮成形と特性, 京都市(2003)P45-48

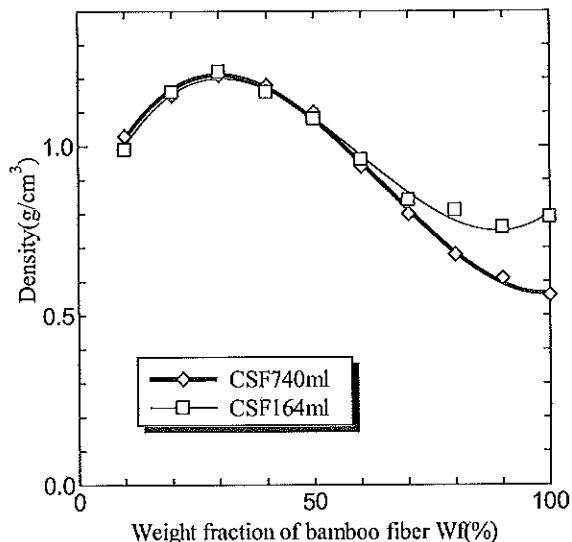


Fig. 2 Relationship between weight fraction of bamboo fiber and density of composite

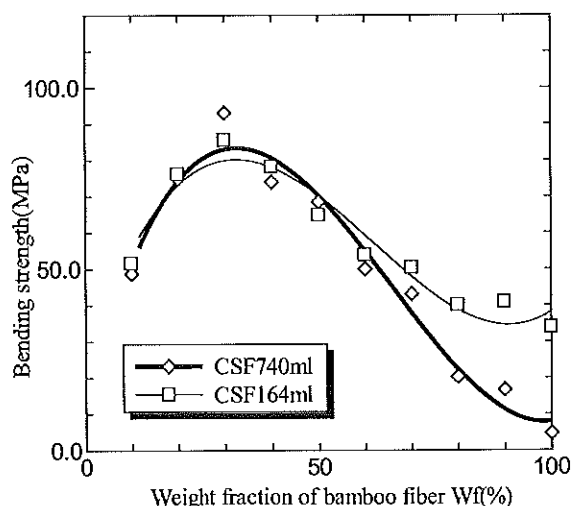


Fig. 3 Relationship between weight fraction of bamboo fiber and bending strength

Table 1 Average length of bamboo fiber

Freeness of bamboo	CSF740ml	CSF164ml
Arithmetic average (mm)	0.47	0.34
Length weighted average (mm)	1.35	0.71
Weight weighted average (mm)	2.33	1.09



平成17年度高知県立紙産業技術センター報告第10号  
平成17年11月24日 印刷発行

編集発行 高知県立紙産業技術センター

Kochi Prefectural Paper Technology Center  
〒781-2128 高知県吾川郡いの町波川 287-4  
電話(088)892-2220 FAX(088)892-2209  
<http://www.pref.kochi.jp/~kami/>

印刷 西富謄写堂

