(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/017335 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/26 (2006.01) *B01D 71/26* (2006.01)
B01D 71/10 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069292

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 16 日(16.07.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-167054 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 生熊　崇人 (IKUMA Takahito); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社総合研究所内 Chiba (JP). 片野　聡 (KATANO Satoshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社総合研究所内 Chiba (JP). 原田　哲哉 (HARADA Tetsuya); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地　ＤＩＣ株式会社総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 河野　通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目１０１番地　ワテラスタワー　ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/017335 A1

(54) **Title**: MODIFIED CELLULOSE NANOFIBER-CONTAINING POLYETHYLENE MICROPOROUS MEMBRANE, SEPARATOR, AND LITHIUM CELL USING SAME

(54) 発明の名称 : 変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜、セパレーター、及びそれを用いたリチウムイオン電池

(57) **Abstract**: Provided is a modified cellulose nanofiber-containing polyethylene microporous membrane, characterized in comprising modified cellulose nanofibers having C_{4-30} alkyl or alkenyl groups. The modified cellulose nanofibers are modified cellulose nanofibers obtained by fibrillation of cellulose in a nonaqueous resin and modification of the resulting cellulose nanofibers. Also provided is a separator that uses the microporous membrane and a lithium ion cell that has the separator.

(57) 要約: 炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーを含有することを特徴とする、変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜、及び、前記変性セルロースナノファイバーが、非水系樹脂中でセルロースを解繊して得られるセルロースナノファイバーを変性して得られる変性セルロースナノファイバーである、変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜を提供する。また、上記微多孔膜を使用したセパレーター及び該セパレーターを有するリチウムイオン電池を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜、セパレーター、及びそれを用いたリチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、変性セルロースナノファイバーを含有するポリエチレン微多孔膜、該微多孔膜であるセパレーター、及び該セパレーターを用いたリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレン製の微多孔膜は、その機能から様々な用途に利用されている。特に、そのシャットダウン機能から、リチウムイオン電池のセパレーターとして期待されており（特許文献１参照）、近年の需要の伸びから更なる機能改善を期待されている。

リチウムイオン電池に用いるセパレーターには、シャットダウン性はもちろん、耐熱性、薄膜化、そして強度が求められる。これらの要求を満たす為、無機フィラーの添加や超高分子ポリエチレンの使用、耐熱層のコートや複層構造のセパレーター化など、様々な方法が試みられており、例えば、特許文献２においては、ポリエチレン繊維と極細繊維とを貼りあわせたセパレーターが開示されている。

しかし、製造方法が複雑であったり薄膜化が難しいなどの課題はいまだ解決されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００９－２７００１３

特許文献2：特開２００６－２７８１００

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、簡便に製造でき、なおかつ耐熱性に優れた単層ポリエチレン微多孔膜、及び該微多孔膜を用いたセパレーター、及び該セパレーターを用いたリチウムイオン電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは鋭意検討した結果、セルロースまたはセルロースナノファイバーに炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を導入した変性セルロースナノファイバー含有する、変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜が、単層で薄膜化し、なおかつ耐熱性に優れることを見出した。

発明の効果

[0006] 本発明の変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜を提供することで、単層かつ薄膜で、耐熱性に優れたセパレーターを提供することができ、該セパレーターを用いたリチウムイオン電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] これより発明を実施するための形態を説明するが、本発明は以下の記述に限定されるものではない。

[0008] 本発明の変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜は、変性セルロースナノファイバーとポリエチレンを含有する。

[0009] 前記ポリエチレン樹脂とは、通常の押出、射出、インフレーション、及びブロー成形等に使用するエチレンが重合した構造を持つ高分子化合物をいい、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等が挙げられ、これらを単独、もしくは混合して使用することが出来る。微多孔膜の強度の観点から、前記ポリエチレン樹脂としては特に高密度ポリエチレンを含有することが好ましい。

[0010] 前記ポリエチレン樹脂の粘度平均分子量は１万以上１０００万未満が好ましい。粘度平均分子量が１万以上であれば、微多孔膜が高強度となりやすいので好ましい。粘度平均分子量が１０００万未満であれば、シートの成形性、特に厚み安定性に優れる傾向があるので好ましい。より好ましい粘度領域は１万以上５００万未満である。本発明のポリエチレンは、一種であってもよいが、複数種を混ぜて使用してもかまわない。

[0011] 前記微多孔膜は、ポリエチレン樹脂の他にポリエチレン樹脂以外のポリオレフィン樹脂を含有していても構わない。

[0012] ポリエチレン樹脂以外のポリオレフィン樹脂とは、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、及び１－オクテン等が重合したホモ重合体やエチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、及び１－オクテン等が重合した共重合体、ブロック重合体をいい、具体的にはアイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、ポリブテン、エチレンプロピレンラバー等が挙げられる。

[0013] ポリエチレン樹脂以外のポリオレフィン樹脂を含有させる場合は、その含有量が５０％未満であることが望ましい。ポリエチレン樹脂以外のポリオレフィン樹脂の含有量が５０％以上であると、シャットダウン性が低下するため望ましくない。

[0014] 〔変性セルロースナノファイバー〕

本発明における変性セルロースナノファイバーとは、セルロースまたはセルロースナノファイバーに炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーである。

[0015] 炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーとは、セルロースナノファイバーの水酸基と、炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物を反応させ、炭素数４～３０

のアルキル基又はアルケニル基を持つ修飾基を導入することによって得ることができる。

[0016] また、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーは、セルロースまたはパルプと、炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物を反応させて、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を持つ修飾基を導入した変性セルロースまたは変性パルプを作製し、それらを解繊して繊維幅をナノ化することによっても得ることができる。

[0017] セルロースは、微細化材料として利用可能なものであればよく、パルプ、綿、紙、レーヨン・キュプラ・ポリノジック・アセテートなどの再生セルロース繊維、バクテリア産生セルロース、ホヤなどの動物由来セルロースなどが利用可能である。

[0018] また、微細化材料としてのセルロースとして、セルロース材料を破砕し一定の粒径分布を有したセルロース粉末を用いても良く、日本製紙ケミカル社製のＫＣフロック、旭化成ケミカルズ社性のセオラス、ＦＭＣ社製のアビセルなどが挙げられる。

[0019] パルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ双方を好適に使用できる。木材パルプとしては、機械パルプと化学パルプとあり、リグニン含有量の少ない化学パルプのほうが好ましい。化学パルプにはサルファイドパルプ、クラフトパルプ、アルカリパルプなどがあるが、いずれも好適に使用できる。非木材パルプとしては、藁、バガス、ケナフ、竹、葦、楮、亜麻などいずれも利用可能である。

[0020] 綿は主に衣料用繊維に用いられる植物であり、綿花、綿繊維、綿布のいずれも利用可能である。

[0021] 紙はパルプから繊維を取り出し漉いたもので、新聞紙や廃牛乳パック、コピー済み用紙などの古紙も好適に利用できる。

[0022]〔セルロースナノファイバー〕

セルロースナノファイバーは、上記セルロースまたはパルプを微細化することで得られる。上記セルロースまたはパルプの微細化は、公知慣用の方法で行えばよく、一般的には水または水性媒体中で、リファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー、二軸押し出し機、ビーズミル等により磨砕及び／又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されるが、特開２００５－４２２８３号公報に記載の方法等の公知の方法で製造することもできる。また、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））を利用して製造することもできる。水または水性媒体を用いず、解繊樹脂中で上記セルロースまたはパルプを解繊することで、得ることもできる。

[0023] セルロースナノファイバー繊維径は、平均値で４ｎｍ～８００ｎｍであることが好ましく、４ｎｍ～４００ｎｍであることがより好ましく、４ｎｍ～１００ｎｍであることがより一層好ましい。また、セルロースナノファイバーは繊維径に対する繊維長が非常に長い繊維であり、その繊維長を決定することが難しいが、好ましくは平均値が繊維径の５倍以上、より好ましくは１０倍以上、より一層好ましくは２０倍以上である。また、その繊維長をあえて記載するならば、好ましくは平均値が５０ｎｍ～２００μｍ、より好ましくは１００ｎｍ～５０μｍである。

[0024] 水または水性媒体を用いず、解繊樹脂中で上記セルロースまたはパルプを解繊する方法は、解繊樹脂中に上記セルロースまたはパルプを添加し、機械的に箭断力を与える方法が挙げられる。箭断力を与える手段としては、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、グラインダー、加圧ニーダー、２本ロール等の公知の混練機等を用い剪断力を与えることができる。これらの中でも高粘度の樹脂中でも安定した剪断力を得られる観点から加圧ニーダーを用いることが好ましい。

[0025]〔解繊樹脂〕

前記解繊樹脂は、本発明の効果を損ねない範囲であれば公知慣用の樹脂を用いることができるが、具体的にはポリエステル系樹脂（Ａ）、ビニル樹脂（

Ｂ）、変性エポキシ樹脂（Ｃ）等が挙げられる。これらは単独でも２種類以上の混合物で用いても構わない。

[0026] 〔ポリエステル系樹脂（Ａ）〕

前記ポリエステル系樹脂（Ａ）とは、下記一般式（２）で表される１種若しくは２種以上のポリオールと、下記一般式（３）で表される１種若しくは２種以上のポリカルボン酸とを反応させて得られる、ポリエステル樹脂である。

Ａ－（ＯＨ）ｍ・・・（２）

［式中、Ａは酸素原子を含んでいても良い炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ環芳香族基を表す。ｍは２～４の整数を表す。］

Ｂ－（ＣＯＯＨ）ｎ・・・（３）

［式中、Ｂは炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ環芳香族基を表す。ｎは２～４の整数を表す。］

[0027] 一般式（２）で表されるポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１１－ウンデカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，４－ブタンジオール、２－エチル－１，４－ブタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ヘプタンジオール、水素化ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドの付加物、１，２，３，４－テトラヒドロキシブタン、グリセリン、

トリメチロールプロパン、１，３－プロパンジオール、１，２－シクロヘキサングリコール、１，３－シクロヘキサングリコール、１，４－シクロヘキサングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、パラキシレングリコール、ビシクロヘキシル－４，４’－ジオール、２，６－デカリングリコール、２，７－デカリングリコール、エチレングリコールカーボネート、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0028] 一般式（３）で表されるポリカルボン酸としては、不飽和二塩基酸およびその無水物があり、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロルマレイン酸及びこれらのエステル等があり、ハロゲン化無水マレイン酸等、アコニット酸などのα，β－不飽和二塩基酸やジヒドロムコン酸等のβ，γ－不飽和二塩基酸が挙げられる。また、飽和二塩基酸およびその無水物として、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸及びこれらのエステル等があり、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、１，１－シクロブタンジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、コハク酸無水物、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，１２－ドデカン２酸，２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸無水物、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキルエステル等が挙げられる。

[0029] なお、上記のポリオールとポリカルボン酸に加えて、実質的にその特性を損なわない程度に１価アルコール、１価カルボン酸、およびヒドロキシカルボン酸を用いても良い。

１価アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、２－ブタノール、３－ブタノール、ｎ－アミルアルコール、ｎ－ヘキサノール、イソヘキサノール、ｎ－ヘプタノール、イソヘプタノール、ｎ－オクタノール、２－エチルヘキサノール、イソオクタノール、ｎ－ノナノール、イソノナノール、ｎ－デカノール、イソデカノール、イソウンデカノール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、トリデシルアルコール、ベンジルアルコールステアリルアルコール等が挙げられ、これらを１種または２種以上を用いても良い。

１価カルボン酸としては、安息香酸、ヘプタン酸、ノナン酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリル酸等が挙げられ、これらを１種または２種以上を用いても良い。

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、グリコール酸、２－ヒドロキシ－ｎ－酪酸、２－ヒドロキシカプロン酸、２－ヒドロキシ３，３－ジメチル酪酸、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸、２－ヒドロキシイソカプロン酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸挙げられ、これらを１種または２種以上を用いても良い。

[0030] また前記ポリエステル系樹脂（Ａ）としては、上記ポリエステル樹脂を変性して得られる変性ポリエステル樹脂を用いても良い。変性ポリエステル樹脂としては、ウレタン変性ポリエステル、アクリル変性ポリエステル、エポキシ変性ポリエステル、シリコーン変性ポリエステルなどが挙げられる。

[0031] また、前記ポリエステル系樹脂（Ａ）としては、直鎖状でもよく、多分岐状ポリエステルを用いてもかまわない。

[0032] 前記ポリエステル系樹脂（Ａ）は、エステル基濃度が６．０ｍｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましい。より好ましくは６．０～１４ｍｍｏｌ／ｇ、更に好ましくは６．０～２０ｍｍｏｌ／ｇ、特に好ましくは６．０～３０ｍｍｏｌ／ｇである。

また、エステル基濃度が６．０ｍｍｏｌ／ｇ以上かつ酸価が１０ＫＯＨｍ

ｇ／ｇ以上であると、好ましい。

より好ましくは酸価１０～１００ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは１０～２００ＫＯＨｍｇ／ｇ、特に好ましくは１０～３００ＫＯＨｍｇ／ｇである。

また、エステル基濃度が６．０ｍｍｏｌ／ｇ以上かつ水酸基価が１０以上であると、好ましい。

より好ましくは水酸基価１０～５００ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは１０～８００ＫＯＨｍｇ／ｇ、特に好ましくは１０～１０００ＫＯＨｍｇ／ｇである。

また、前記ポリエステル系樹脂は、エステル基濃度が６．０ｍｍｏｌ／ｇ以上で、酸価が１０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上かつ水酸基価が１０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上であると、特に好ましい。

[0033] 本発明において、前記ポリエステル系樹脂（Ａ）は単独で用いても良いが、複数を組み合わせて用いてもかまわない。

[0034] 〔ビニル樹脂（Ｂ）〕

前記ビニル樹脂（Ｂ）とは、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体であり、ビニルモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸エステル誘導体、ビニルエステル誘導体、マレイン酸ジエステル誘導体、（メタ）アクリルアミド誘導体、スチレン誘導体、ビニルエーテル誘導体、ビニルケトン誘導体、オレフィン誘導体、マレイミド誘導体、（メタ）アクリロニトリルが好適に挙げられる。ビニル樹脂（Ｂ）としては、その中でも特に（メタ）アクリル酸エステル誘導体を重合して得られる（メタ）アクリル樹脂が特に好ましい。

[0035] 以下、これらのビニルモノマーの好ましい例について説明する。（メタ）アクリル酸エステル誘導体の例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ

）アクリル酸ｔ－ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ｔ－オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸アセトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸－３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸－４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－（２－メトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸３－フェノキシ－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸－２－クロロエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸－２－フェニルビニル、（メタ）アクリル酸－１－プロペニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸－２－アリロキシエチル、（メタ）アクリル酸プロパルギル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸β－フェノキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸トリフロロエチル、（メタ）アクリル酸オクタフロロペンチル、（メタ）アクリル酸パーフロロオクチルエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸トリブロモフェニル、（メタ）アクリル酸トリブロモフェニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸－γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0036] ビニルエステル誘導体の例としては、ビニルアセテート、ビニルクロロア

セテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、および安息香酸ビニルなどが挙げられる。

[0037] マレイン酸ジエステル誘導体の例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、およびマレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

フマル酸ジエステル誘導体の例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、およびフマル酸ジブチルなどが挙げられる。

イタコン酸ジエステル誘導体の例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、およびイタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

[0038] （メタ）アクリルアミド誘導体の例としては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチルアクリル（メタ）アミド、Ｎ－ｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－メトキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ニトロフェニルアクリルアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、ビニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アリル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0039] スチレン誘導体の例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、およびα－メチルスチレンなどが挙げられる。

[0040] ビニルエーテル誘導体の例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエ

ーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルおよびフェニルビニルエーテルなどが挙げられる。

[0041] ビニルケトン誘導体の例としては、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどが挙げられる。

[0042] オレフィン誘導体の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。

[0043] マレイミド誘導体の例としては、マレイミド、ブチルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミドなどが挙げられる。

[0044] そのほかにも、（メタ）アクリロニトリル、ビニル基が置換した複素環式基（例えば、ビニルピリジン、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなど）、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクトン等も使用できる。

[0045] 〔官能基〕

前記ビニル樹脂（Ｂ）は、官能基を有することがこのましい。これは、希釈樹脂との相互作用により機械特性など成形体の物性を向上させることが可能となるからである。官能基としては、具体的にはハロゲン基（フッ素、塩素）、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シラノール基、シアノ基等が挙げられ、これらを複数種有していてもかまわない。

[0046] 前記ビニル樹脂（Ｂ）は、前記ビニルモノマーを重合開始剤の存在下、反応容器中で加熱、必要により熟成することにより得ることが出来る。反応条件としては例えば、重合開始剤及び溶媒によって異なるが、反応温度が３０～１５０℃、好ましくは６０～１２０℃である。重合は、非反応性溶剤の存在下で行っても差し支えない。

[0047] 前記重合開始剤としては、例えばｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、アゾ

ビスシクロヘキサンカルボニトリル等アゾ化合物などが挙げられる。

[0048] 前記非反応性溶剤としては、例えばヘキサン、ミネラルスピリット等脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メタノール、ブタノール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で使用しても、複数種類併用してもかまわない。

[0049] 本発明において、前記ビニル樹脂（Ｂ）は単独で用いても良いが、複数を組み合わせて用いてもかまわない。

また、前記ビニル樹脂（Ｂ）は、直鎖型ポリマーであっても分岐型ポリマーであってもよく、分岐型ポリマーの場合くし型でも星型でもかまわない。

[0050]〔分子量〕

前記ビニル樹脂（Ｂ）の分子量は、数平均分子量が３０００以下であることが好ましい。詳細な理由は不明であるが、数平均分子量が３０００以下であれば、セルロース繊維への親和性が高まるためではないかと予想される。

[0051]〔酸価〕

前記ビニル樹脂（Ｂ）の数平均分子量が３０００以下のとき、酸価が３０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上６０ＫＯＨｍｇ／ｇ未満であるとより好ましい。

[0052]〔水酸基価〕

前記ビニル樹脂（Ｂ）の数平均分子量が３０００以下のとき、水酸価が３０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上であると好ましく、５０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上であるとより好ましい。

[0053] 前記ビニル樹脂（Ｂ）の数平均分子量が３０００以下のとき、酸価が３０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上６０ＫＯＨｍｇ／ｇ未満且つ水酸基価が３０ＫＯＨｍｇ／ｇ以上であると特に好ましい。

[0054]〔変性エポキシ樹脂（Ｃ）〕

前記変性エポキシ樹脂（Ｃ）とは、エポキシ基を有し、水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である変性エポキシ樹脂である。

該変性エポキシ樹脂（Ｃ）は、エポキシ樹脂（Ｄ）カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ）とを反応させることで得ることができる。

[0055]〔エポキシ樹脂（Ｄ）〕

前記エポキシ樹脂（Ｄ）は、分子内にエポキシ基を有する化合物であって、後述するカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ）と反応して、水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である変性エポキシ樹脂（Ｃ）を生成するものであればよく、その構造等に特に制限はない。例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノニルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ｔ－ブチルカテコール型エポキシ樹脂等の多価エポキシ樹脂等が挙げられ、更に１価のエポキシ樹脂としては、ブタノール等の脂肪族アルコール、炭素数１１～１２の脂肪族アルコール、フェノール、ｐ－エチルフェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｐ－ターシャリブチルフェノール、ｓ－ブチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール等の１価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ネオデカン酸等の１価カルボキシル基とエピハロヒドリンとの縮合物等が挙げられ、グリシジルアミンとしては、ジアミノジフェニルメタンとエピハロヒドリンとの縮合物等、多価脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、大豆油、ヒマシ油等の植物油のポリグリシジルエーテルが挙げられ、多価アルキレングリコール型エポキシ樹脂としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、グリセリン、エリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、トリメチロールプロパンとエピハロヒドリンとの縮合物等、更には特開２００５－２３９９２８号公報記載の水性エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは１種類で用いても、２種類以上を併用しても良い。

[0056] 前記エポキシ樹脂（Ｄ）は、必要に応じて有機溶剤や非反応性希釈剤等を加えて液状化・低粘度化したものであってもよい

[0057] 〔カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ）〕

本発明におけるカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ）は、上記エポキシ樹脂（Ｄ）と反応して水酸基価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である変性エポキシ樹脂（Ｃ）を生成するものであればよく、カルボキシル基を有する化合物（Ｅ１）と、アミノ基を有する化合物（Ｅ２）と、カルボキシル基及びアミノ基を有する化合物（Ｅ３）のいずれか１種以上を用いることができる。

また、カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ）においてさらに水酸基を有するカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ４）は、エポキシ化合物（Ｄ）と反応した際に変性エポキシ樹脂（Ｃ）に高い水酸基価を付与できるため、特に好ましい。

[0058] 〔カルボキシル基を有する化合物（Ｅ１）〕

本発明におけるカルボキシル基を有する化合物（Ｅ１）とは、カルボキシル基を一つ以上有する化合物である。カルボキシル基を一つ有する化合物として、具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、イソプロピル酸、イソステアリン酸、ネオデカン酸、などの脂肪酸、安息香酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、フェニル酢酸、４－イソプロピル安息香酸、２－フェニルプロパン酸、２－フェニルアクリル酸、３－フェニルプロパン酸、ケイ被酸などの芳香族カルボン酸等が挙げられる。カルボキシル基を二つ以上有する化合物として、具体的には、コハク酸、アジピン酸、テレフタレート酸、イソフタル酸、ピロメリット酸などのカルボン酸類、及びこれらの無水物を挙げることができる。さらに、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロルマレイン酸及びこれらのエステル等があり、ハロゲン化無水マレイン酸等、アコニット酸などのα，β－不飽和二塩基酸やジヒドロ

ムコン酸等のβ，γ－不飽和二塩基酸が挙げられる。また、飽和二塩基酸およびその無水物として、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸及びこれらのエステル等があり、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、１，１－シクロブタンジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、コハク酸無水物、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，１２－ドデカン２酸，２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸無水物、４，４’－ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

[0059] 〔アミノ基を有する化合物（Ｅ２）〕

本発明におけるアミノ基を有する化合物（Ｅ２）とは、アミノ基を一つ以上有する化合物である。具体的には、アミノ基を一つ有する化合物として、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－２－プロパンアミン、アニリン、トルイジン、２－アミノアントラセンなどをあげることができる。２つ以上のアミノ基を有する化合物としては、エチレンジアミン、１，３－プロパンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，６－ヘキサメチレンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルアミン、ピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、４，４’－シクロヘキシルメタンジアミン、ノルボルナンジアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、キシリレンジアミンなどをあげることができる。

[0060] 〔カルボキシル基及びアミノ基を有する化合物（Ｅ３）〕

本発明におけるカルボキシル基及びアミノ基を有する化合物（Ｅ３）とは、カルボキシル基とアミノ基を一つずつ以上有する化合物である。代表的にはアミノ酸が挙げられ、さらに水酸基を有しても構わない。具体的には、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスオアラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、チロシン、バリン、アミノラク酸、テアニン、トリコロミン酸、カイニン酸等が挙げられる。

[0061] 〔さらに水酸基を有する、カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ４）〕

さらに水酸基を有する、カルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ４）とは、カルボキシル基またはアミノ基を有し、さらに水酸基を一つ以上有する化合物である。具体的には、グリコール酸、グリセリン酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシラク酸、リンゴ酸、２，３－ジヒドロキシブタン二酸、クエン酸、イソクエン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ヒドロキシフェニルプロパン酸、マンデル酸、ベンジル酸、ヒドロキシメチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、ヒドロキシプロピルアミンなどが挙げられる。

[0062] 変性エポキシ樹脂（Ｃ）中のエポキシ基量は一分子あたり０．３個以上が好ましく、０．５個以上がさらに好ましく、１個以上が最も好ましい。

[0063] 変性エポキシ樹脂（Ｃ）を製造する際のエポキシ樹脂（Ｄ）とカルボキシル基又はアミノ基を有する化合物（Ｅ）との反応は、無溶媒もしくは溶媒中で行うことができる。好ましくは、脱溶剤が必要ない無溶媒での反応が好ましい。

使用する重合溶媒は特に制限はない。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、１－ブタノール、第３級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、

メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ブチルセロソルブ、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸イソブチル等が挙げられる。また、これらの溶媒は単独で使用しても良いし、混合して使用しても良い。

[0064] また、反応触媒としてルイス酸触媒やルイス塩基触媒を使用しても良い。具体的には、三フッ化ホウ素、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ジメチルアミノピリジン、ピリジン、８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカー７－エン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

[0065] 反応温度は、室温～２００℃の間が好ましい。

[0066] 〔解繊樹脂とセルロースの比率〕

本発明において、解繊樹脂と上記セルロースまたはパルプの比率は任意に変更が可能であるが、解繊樹脂の比率が少なすぎたり、高すぎたりすると十分な上記セルロースまたはパルプの微細化効果を得ることができない。セルロースと解繊樹脂との組成物中の上記セルロースまたはパルプの比率は１０質量％－９０質量％、好ましくは３０質量％－８０質量％、より好ましくは４０質量％－７０質量％となる事である。

[0067] セルロースナノファイバー、または、セルロース、または、パルプと炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物との反応は、公知慣用の方法で行えばよい。例えば、セルロースナノファイバー、または、セルロース、または、パルプを非プロトン性極性溶媒に分散させ、脱水を行った後、炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライドまたは炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライドを添加し反応させる方法が挙げられる。この反応では、触媒を用いても構わない。

[0068] 炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライドとは、具体的に、ヘプタン酸クロラ

イド、ヘプタン酸ブロマイド、イソヘプタン酸クロライド、イソヘプタン酸ブロマイド、ヘキサン酸クロライド、ヘキサン酸ブロマイド、２－メチルペンタン酸クロライド、２－メチルペンタン酸ブロマイド、ヘプタン酸クロライド、ヘプタン酸ブロマイド、オクタン酸クロライド、オクタン酸ブロマイド、ノナン酸クロライド、ノナン酸ブロマイド、デカン酸クロライド、デカン酸ブロマイド、ウンデカン酸クロライド、ウンデカン酸ブロマイド、ドデカン酸クロライド、ドデカン酸ブロマイド、テトラデカン酸クロライド、テトラデカン酸ブロマイド、ヘキサデカン酸クロライド、ヘキサデカン酸ブロマイド、オクタデカン酸クロライド、オクタデカン酸ブロマイド、テトラコサン酸クロライド、テトラコサン酸ブロマイド等が挙げられる。

[0069] 炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライドとは、具体的に、クロトン酸クロライド、クロトン酸ブロマイド、ミリストレイン酸クロライド、ミリストレイン酸ブロマイド、パルミトレイン酸クロライド、パルミトレイン酸ブロマイド、オレイン酸クロライド、オレイン酸ブロマイド、リノール酸クロライド、リノール酸ブロマイド、リノレン酸クロライド、リノレン酸ブロマイド等が挙げられる。

[0070] 炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物とは、具体的に、オクチル無水コハク酸、ドデシル無水コハク酸、ヘキサデシル無水コハク酸、オクタデシル無水コハク酸等のアルキル無水コハク酸、ペンテニル無水コハク酸、ヘキセニル無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、デセニル無水コハク酸、ウンデセニル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、トリデセニル無水コハク酸、ヘキサデセニル無水コハク酸、オクタデセニル無水コハク酸等のアルケニル無水コハク酸などが挙げられる。

[0071] 非プロトン性極性溶媒とは、具体的に、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等が挙げられる。

[0072] 脱水の方法としては、公知慣用の方法で行えばよい。例えば、セルロースナ

ノファイバー、または、セルロース、または、パルプを非プロトン性極性溶媒に分散させた後、遠心分離機にてセルロースナノファイバー、または、セルロース、または、パルプを沈殿させて、含水の上澄み液を除去し、再度、沈殿したセルロースナノファイバー、または、セルロース、または、パルプを非プロトン性極性溶媒に分散させる工程を繰り返す方法が挙げられる。

その他、セルロースナノファイバー、または、セルロース、または、パルプを沸点１５０℃以上の非プロトン性極性溶媒に分散させ蒸留により脱水する方法が挙げられる

[0073] 触媒としては、具体的にピリジンやＮ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、水素ナトリウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムｔｅｒｔ－ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性触媒が挙げられる。

[0074] 反応温度や反応時間は特に限定されるものではなく、使用する炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物の反応性と、得たい化合物のエステル置換度（Ｄ．Ｓ．）による異なる。

[0075] ここでいう置換度（Ｄ．Ｓ．）とは、変性セルロースナノファイバー、または、変性セルロース、または、変性パルプにおける、グルコース１単位あたりの炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物で修飾された水酸基の数のことをいう。

[0076] 置換度（Ｄ．Ｓ．）は、元素分析、ＮＭＲ等により求めることが可能である。変性セルロースナノファイバー、または、変性セルロース、または、変性パルプを製造する際に用いた炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又は

アルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物が１種類のみである場合は、逆滴定法によって置換度（Ｄ．Ｓ．）を求めることができる

[0077] 逆滴定法とは以下の通りである。

１００ｍｌ三角フラスコに、乾燥した変性セルロースナノファイバー、または、変性セルロース、または、変性パルプを約０．５ｇ、精秤する。

エタノール５ｍｌ、蒸留水５ｍｌを加え室温で３０分撹拌する。０．５Ｎ水酸化ナトリウム溶液１０ｍｌを加え、三角フラスコに冷却管を取り付け、８０℃の湯浴中で６０分撹拌し、セルロースと炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を持つ修飾基の間のエステル結合を加水分解する。その後、室温になるよう撹拌しながら冷却する。

得られた混合液に８５％フェノールフタレインのエタノール溶液を数滴加えた後、０．１Ｎ塩酸水溶液で逆滴定する。

以下の計算式より変性セルロースナノファイバーの置換度（ＤＳ）を計算する。

ＤＳ＝Ｘ／（（Ｙ－Ｚ×（Ｍ－１８））／１６２）

Ｘ：加水分解時に炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を持つ修飾基から生じた酸のｍｏｌ数。以下の式にて算出。

Ｘ＝（０．５×１０－０．１＊Ｙ）／Ｌ

Ｙ：逆滴定に要した０．１Ｎ塩酸水溶液のｍｌ

Ｌ：加水分解時に炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を持つ修飾基から生じた酸の価数

Ｍ：加水分解時に炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を持つ修飾基から生じた酸（未中和状態）の分子量

Ｚ：精秤した変性セルロースナノファイバー、または、変性セルロース、または、変性パルプの重量

[0078] 反応終了後は、未反応の化合物や触媒を取り除くためにろ過洗浄を行うことが望ましい。洗浄溶剤は、低沸点溶剤を使用することが望ましい。溶剤を

脱溶剤する際に、低沸点溶剤であれば非常に脱溶剤しやすい。このような低沸点溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、２－ブタノンなどが挙げられる。

[0079] 解繊樹脂中でセルロースを微細化して得られるセルロースナノファイバーと、炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物とを反応させる場合、該解繊樹脂とセルロースナノファイバーの混練物に対して炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物を添加したのち、公知慣用の方法でセルロースナノファイバーの有する水酸基と炭素数５～３１の飽和脂肪酸クロライド及び炭素数５～３１の不飽和脂肪酸クロライド、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基と無水マレイン酸骨格を持つ化合物から選ばれる少なくとも１種類以上の化合物を無溶剤で反応させればよい。具体的には、混合しながら６０～１４０℃程度加熱すればよく、各種ニーダー、各種ミキサー、各種ミル、各種ホモジナイザー、ディゾルバー、グラインダー、各種押出機等、分散・攪拌・混練に用いられる機器等などが好適に使用可能である。この反応では、触媒を用いても構わない。

[0080] 触媒としては、具体的にピリジンやＮ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、水素ナトリウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムｔｅｒｔ－ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性触媒が挙げられる。

[0081] 反応終了後、解繊樹脂、未反応の化合物や触媒は、そのままでも構わないが、洗浄する方が好ましい。解繊樹脂の種類によっては、セパレータの製造で可塑剤を抽出して孔を作製する際に、孔がうまくできないためである。洗浄溶剤は、低沸点溶剤を使用することが望ましい。溶剤を脱溶剤する際に、

低沸点溶剤であれば非常に脱溶剤しやすい。このような低沸点溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、２－ブタノンなどが挙げられる。

[0082] 変性セルロースまたは変性パルプの微細化は、公知慣用の方法で行えばよく、一般的には水または有機溶剤中で、リファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー、二軸押し出し機、ビーズミル等により磨砕及び／又は叩解することによって解繊又は微細化できる。水または有機溶媒を用いず、解繊樹脂中で変性セルロースまたは変性パルプを解繊することで、得ることもできる。変性セルロースまたは変性パルプをマトリックス樹脂と混練すると同時に解繊して得ることもできる。

[0083] 水または有機溶媒を用いず、解繊樹脂中で上記セルロースまたはパルプを解繊する方法は、解繊樹脂中に上記セルロースまたはパルプを添加し、機械的に箭断力を与える方法が挙げられる。箭断力を与える手段としては、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、グラインダー、加圧ニーダー、２本ロール等の公知の混練機等を用い剪断力を与えることができる。これらの中でも高粘度の樹脂中でも安定した剪断力を得られる観点から加圧ニーダーを用いることが好ましい。

[0084] 〔解繊樹脂〕

本発明にける解繊樹脂は、本発明の効果を損ねない範囲であれば公知慣用の樹脂を用いることができるが、具体的には前記ポリエステル系樹脂（Ａ）、ビニル樹脂（Ｂ）、変性エポキシ樹脂（Ｃ）等が挙げられる。これらは単独でも２種類以上の混合物で用いても構わない。

[0085] 〔解繊樹脂と変性セルロースまたは変性パルプの比率〕

本発明において、解繊樹脂と上記変性セルロースまたは変性パルプの比率は任意に変更が可能である。

[0086] 解繊樹脂は、そのままでも構わないが、洗浄する方が好ましい。解繊樹脂の種類によっては、セパレータの製造で可塑剤を抽出して孔を作製する際に、孔がうまくできないためである。洗浄溶剤は、低沸点溶剤を使用することが

望ましい。溶剤を脱溶剤する際に、低沸点溶剤であれば非常に脱溶剤しやすい。このような低沸点溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、２－ブタノンなどが挙げられる。

[0087] また本発明における組成物には、酸化防止剤等の添加物を適宜加えても構わない。

[0088] 〔変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜〕

本発明の変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜の製造は、

１）ポリエチレン樹脂と、少なくとも１種類以上の可塑剤と、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物を溶融混練する工程、

２）１）の工程により得られた溶融混練物からシートを成形する工程、

３）２）の工程により得られたシートを、例えば面倍率が４倍以上１００倍未満で少なくとも一軸方向に延伸する工程、

４）３）の工程により得られた延伸物から可塑剤を抽出し、微多孔膜を作製する工程を含む。

[0089] １）の工程において、使用する可塑剤は具体的に流動パラフィンやパラフィンワックス等の炭化水素類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、リン酸トリオクチル等のエステル類、オレイルアルコールやステアリルアルコール等の高級アルコールが挙げられる。

[0090] １）の工程において、使用される可塑剤の比率については、溶融混練が可能で、シート成形が可能であることが好ましい。具体的には、ポリエチレン樹脂と、少なくとも１種類以上の可塑剤と、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物中の可塑剤の割合が３０～８０質量％が好ましく、４０～７０質量％が更に好ましい。可塑剤の割合が８０質量％を超える場合、溶融混練が困難となる。可塑剤の割合が３０％未満の場合は、微多孔膜に中の孔の数が不十分となる

[0091] １）の工程において、変性セルロースナノファイバーの割合は、ポリエチレン樹脂と、少なくとも１種類以上の可塑剤と、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物中から可塑剤を除いた重量に対して、１～３０質量％が好ましく、５％～３０質量％が更に望ましい。１質量％未満では、変性セルロースナノファイバーによる微多孔膜の熱収縮性向上は望めない。また、３０質量％を超えると溶融混練やシート成形が困難となる。

[0092] １）の工程において、ポリエチレン樹脂と、少なくとも１種類以上の可塑剤と、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物を溶融混練する方法は、該混合物を押出機、ニーダー等の樹脂混練装置に投入し、樹脂を加熱溶融させながら混練すればよい。

[0093] ポリエチレン以外のポリオレフィン樹脂及び酸化防止剤等の添加物を添加するときは、１）の工程で添加することが望ましい。

[0094] ２）の工程は、ポリエチレン樹脂と、少なくとも１種類以上の可塑剤と、炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーとを含む樹脂組成物の溶融混練物を加熱溶融し、Ｔダイ等を介してシート状に押し出し、樹脂の結晶化温度より充分に低い温度まで冷却することにより行うことが好ましい。

[0095] ３）の工程において、シートを延伸する方法はシートを加熱しテンター法、ロール法、圧延法もしくはこれらの方法を組み合わせて行うが、テンターを用いた同時二軸延伸が好ましい。延伸温度は使用するポリエチレン混合物の結晶分散温度から結晶融点の間の温度である。好ましくは９０～１４０℃で、より好ましくは１００～１４０℃の範囲である。延伸倍率は使用するポリエチレンによって可能な範囲があるが、延伸時の破膜が生じない範囲でできるだけ高倍率が好ましい。高倍率延伸ほど微多孔膜の膜厚が薄くなり好ましい。

[0096] ４）の工程において、延伸物からの可塑剤の抽出は抽出溶剤に延伸物を浸漬

することにより行う。

[0097] 前記抽出溶媒は、可塑剤の溶解度が高く、ポリエチレンを溶解しない溶剤が望ましい。また、溶剤を乾燥させる必要があることから、抽出溶剤の沸点は使用したポリエチレンの融点よりも低いことが望ましく、１００℃以下であることが更に望ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、ｎ－ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや１，１，１－トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ハイドロフロロエーテルやハイドロフロロカーボン等の非塩素系ハロゲン化溶剤、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。

[0098] 可塑剤の抽出後さらに少なくとも一軸方向に少なくとも一回延伸操作を行うこともできる。抽出後延伸の延伸倍率は任意の倍率に設定できるが、一軸方向の倍率で５倍以内、二軸方向の面積倍率で２０倍以内が好ましい。さらに、結晶分散温度から結晶融点の温度範囲で熱固定を施すこともできる。

[0099] 〔セパレーター及びリチウムイオン電池〕

本発明の変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜は、そのままセパレーターとして使用することができ、リチウムイオン電池用として特に好適に使用できる。

実施例

[0100] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。また、実施例中特に記載がない場合、単位は質量基準である。

[0101] 合成例１　ポリエステル系樹脂１の製造

窒素ガス導入管、還流コンデンサ、攪拌機を備えた２Ｌのガラス製フラスコにジエチレングリコール７５８．２ｇ（７．１４ｍｏｌ、仕込みモル比０．５３）、アジピン酸６５２．６ｇ（４．４７ｍｏｌ、仕込みモル比０．３３）、無水マレイン酸１８３．９ｇ（１．８８ｍｏｌ、仕込みモル比０．１４）を仕込み、窒素気流下に、加熱を開始した。内温２００℃にて、常法に

て脱水縮合反応を行った。酸価が１３ＫＯＨｍｇ／ｇになったところで、直ちに１５０℃まで冷却し、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾールを仕込み原料重量に対し１００ｐｐｍ添加した。さらに室温まで冷却し水酸基価８９ＫＯＨｍｇ／ｇのポリエステル系樹脂１を得た。

[0102] 〔酸価の測定〕

酸価は、ポリエステル系樹脂１ｇを中和するのに必要な水酸化カリウムの重量（ｍｇ）を示しており、単位はｍｇＫＯＨ／ｇである。

テトラヒドロフランにポリエステル系樹脂を溶解して、０．１規定の水酸化カリウムメタノール溶液で滴定して求めた。

[0103] 〔水酸基価の測定〕

水酸基価は、ポリエステル系樹脂１ｇ中のＯＨ基のモル数と同じモル数の水酸化カリウムの重量（ｍｇ）を示しており、単位はｍｇＫＯＨ／ｇである。

１３Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおける、水酸基に由来するピークの面積値から求めた。測定装置は、日本電子製ＪＮＭ－ＬＡ３００を用い、試料の１０ｗｔ％重クロロホルム溶液に緩和試薬としてＣｒ（ａｃａｃ）３　１０ｍｇを加え、ゲートデカップリング法による１３Ｃ－ＮＭＲの定量測定を行なった。積算は４０００回行なった。

[0104] 製造例１　アルケニル無水コハク酸（ＡＳＡ）変性ＣＮＦ１の製造

＜ビーズミルによるセルロースナノファイバーの調整）

針葉樹漂白クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）のスラリー（スラリー濃度：２質量％）をシングルディスクリファイナー（熊谷理機工業株式会社製）にて、カナディアンスタンダードフリーネスが１００ｍｌ以下となるまでリファイナー処理を繰り返し、リファイナー処理ＮＢＫＰスラリーを得た。

次いで、リファイナー処理ＮＢＫＰスラリーに水を加えて固形分濃度０．７５％とし、０．７５％リファイナー処理ＮＢＫＰスラリー１０ｋｇをアイメックス株式会社製のビーズミルを用いて、以下の条件にて解繊を行った。

解繊条件

ビーズ：ジルコニアビーズ（直径：１ｍｍ）

ベッセル容量：２リットル

ビーズ充填量：１２１６ｍｌ（４６１２ｇ）

回転数：２０００ｒｐｍ

ベッセル温度：２０℃

吐出量：６００ｍｌ／分

得られたＣＮＦスラリーを凍結乾燥して、走査型電子顕微鏡にてセルロースの微細化状態を確認した。ほとんどのセルロースにおいて、繊維の短軸方向の長さが１００ｎｍより細かく解れていることから、セルロースの微細化が良好であることが分かった。

得られたＣＮＦスラリーは吸引ろ過を行い、固形分濃度１２．５質量％のＣＮＦスラリーを得た。

＜アルケニル無水コハク酸（ＡＳＡ）変性ＣＮＦの調整＞

製造例２での固形分濃度１２．５質量％のＣＮＦスラリー４９４ｇをＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を２４７ｇ加え、トリミックスＴＸ－５（株式会社井上製作所製）に投入した後、攪拌を開始し、４０～５０℃で減圧脱水した。次いで、Ｔ－ＮＳ１３５（無水コハク酸以外の炭素数が１６のＡＳＡ、星光ＰＭＣ株式会社製）を９９．１ｇ、ジメチルアミノピリジンを２．３ｇ、炭酸カリウムを１０．５７ｇ、ＮＭＰを５０ｇ加え、６２℃で１．５時間反応させた。反応後、アセトン、エタノールの順で洗浄し、吸引ろ過を行い、固形分２０．０％のＡＳＡ変性ＣＮＦスラリー１を得た。逆滴定法によりＡＳＡ変性ＣＮＦの置換度（ＤＳ）を測定したころ、０．４０であった。

[0105] 製造例２　樹脂とセルロースナノファイバーの混合物１の製造

合成例１で合成したポリエステル系樹脂１を６００ｇ、日本製紙ケミカル社製のセルロースパウダー製品「ＫＣフロックＷ－５０ＧＫ」を４００ｇ、森山製作所製加圧ニーダー（ＤＳ１－５ＧＨＨ－Ｈ）に投入し、加圧しながら６０ｒｐｍで６００分間加圧混練を行ってセルロースの微細化処理を行い、樹脂とセルロースナノファイバーの混合物１を得た。得られた混合物１を０

．１ｇ量り取り、０．１％の濃度となるようにアセトンに懸濁し、特殊機械工業（株）製ＴＫホモミキサーＡ型を用いて１５０００ｒｐｍ２０分間分散処理を行い、ガラス上に広げてアセトンを乾燥し、走査型電子顕微鏡にてセルロースの微細化状態を確認した。繊維の短軸方向の長さが１００ｎｍより細かく解れているセルロースが存在したことから、セルロースの微細化が良好であることが分かった。

[0106] 製造例３　アルケニル無水コハク酸（ＡＳＡ）変性ＣＮＦ２の製造

製造例２で得られた樹脂とセルロースナノファイバーの混合物１を６０．０ｇ、Ｔ－ＮＳ１３５（無水コハク酸以外の炭素数が１６のＡＳＡ、星光ＰＭＣ株式会社製）を６７．０ｇ、吉田製作所製２００ｍｌ分解型ニーダーに投入し、ジャケット温度を１３０℃としながら６０ｒｐｍで６時間反応を行い、ＡＳＡ変性セルロースナノファイバー含有マスタバッチを得た。ＡＳＡ変性セルロースナノファイバー含有マスタバッチをアセトンで、洗浄し、吸引ろ過を行い、固形分２０．０％のＡＳＡ変性ＣＮＦスラリー２を得た。ＡＳＡ変性ＣＮＦスラリーを乾燥し、乾燥ＡＳＡ変性セルロースナノファイバーの置換度（ＤＳ）を逆滴定法で測定したところ、０．２５であった。

[0107] 製造例４　無水コハク酸変性ＣＮＦの製造

製造例２で得られた樹脂とセルロースナノファイバーの混合物１を７０．８ｇ、無水コハク酸（関東化学製一級試薬）を５９．２ｇ、吉田製作所製２００ｍｌ分解型ニーダーに投入し、ジャケット温度を１００℃としながら６０ｒｐｍで６時間反応を行い、無水コハク酸変性セルロースナノファイバー含有マスタバッチを得た。無水コハク酸変性セルロースナノファイバー含有マスタバッチをアセトンで、洗浄し、吸引ろ過を行い、固形分２０．０％の無水コハク酸ＣＮＦスラリーを得た。無水コハク酸変性ＣＮＦスラリーを乾燥し、乾燥無水コハク酸変性セルロースナノファイバーの置換度（ＤＳ）を逆滴定法で測定したところ、０．３５であった。

[0108] 実施例１　ＡＳＡ変性ＣＮＦ複合微多孔膜の製造

製造例１で得られた固形分２０．０％のＡＳＡ変性ＣＮＦスラリー１を２６

９．５ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）４６．１ｇ、エタノール６８４．４ｇを混合した。よく攪拌した後、吸引ろ過を行い、固形分２０％のＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物スラリーを得た。攪拌機を備えた２Ｌのガラス製フラスコに、固形分２０％のＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物スラリーを２００ｇ投入した。フラスコを８０℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら溶媒を減圧除去し、ＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物１を得た。ＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物１を１６．０ｇ、とポリエチレン（プライムポリマー製ハイゼクス５０００Ｓ）３２．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を１８０℃に設定し、回転数１００ｒｐｍで５分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、１８０℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、厚さ約５００μｍのＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレンシート１を作製した。このシートを約５ｍｍ角になるように細かく裁断した。

次いで約５ｍｍ角のＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレンシート１を１９．０ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）１．０ｇ、フタル酸ジー２－エチルヘキシル（関東化学製）１５．０ｇ、流動パラフィン（関東化学製）１５．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を２００℃に設定し、回転数５０ｒｐｍで１０分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、平均厚さ２９０μｍのシートを作製した。このシートを９．５ｃｍ角に裁断し、株式会社東洋精機製作所製二軸延伸試験装置を用いて、１２０℃にて縦方向に２倍、横方向に２倍の倍率で二軸延伸した。延伸したフィルムを塩化メチレンに浸漬し、フタル酸ジー２－エチルヘキシル、流動パラフィンを抽出した。その後、シートを室温で乾燥しＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜１を得た

。ＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜１の平均膜厚は５５μｍであった。

[0109] 実施例２

製造例３で得られた固形分２０．０％のＡＳＡ変性ＣＮＦスラリー２を２２４．６ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）５５．１ｇ、アセトン７２２．６ｇを混合した。よく攪拌した後、吸引ろ過を行い、形分２０％のＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物スラリーを得た。攪拌機を備えた２Ｌのガラス製フラスコに、固形分２０％のＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物スラリーを２００ｇ投入した。フラスコを８０℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら溶媒を減圧除去し、ＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物２を得た。ＡＳＡ変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物２を１６．０ｇ、とポリエチレン（プライムポリマー製ハイゼクス５０００Ｓ）３２．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を１８０℃に設定し、回転数１００ｒｐｍで５分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、１８０℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、厚さ約５００μｍのＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレンシート２を作製した。このシートを約５ｍｍ角になるように細かく裁断した。

次いで約５ｍｍ角のＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレンシート２を１９．０ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）１．０ｇ、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル（関東化学製）１５．０ｇ、流動パラフィン（関東化学製）１５．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を２００℃に設定し、回転数５０ｒｐｍで１０分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、平均厚さ２９０μｍのシートを作製した。このシートを９．５ｃｍ角に裁断し、株式会社東洋

精機製作所製二軸延伸試験装置を用いて、１２０℃にて縦方向に２倍、横方向に２倍の倍率で二軸延伸した。延伸したフィルムを塩化メチレンに浸漬し、フタル酸ジー２－エチルヘキシル、流動パラフィンを抽出した。その後、シートを室温で乾燥しＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜２を得た。ＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜２の平均膜厚は５５μｍであった。

[0110] 比較例１

ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）３．９ｇ、ポリエチレン（プライムポリマー製ハイゼクス５０００Ｓ）１６．１ｇ、フタル酸ジー２－エチルヘキシル（関東化学製）１５．０ｇ、流動パラフィン（関東科学製）１５．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を２００℃に設定し、回転数５０ｒｐｍで１０分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、平均厚さ２８６μｍのシートを作製した。このシートを１０ｃｍ角に裁断し、株式会社東洋精機製作所製二軸延伸試験装置を用いて、１２０℃にて縦方向に２倍、横方向に２倍の倍率で二軸延伸した。延伸したフィルムを塩化メチレンに浸漬し、フタル酸ジー２－エチルヘキシル、流動パラフィンを抽出した。その後、シートを室温で乾燥しポリエチレン微多孔膜を得た。ポリエチレン微多孔膜の平均膜厚は６０μｍであった。

[0111] 比較例２

セルロースナノファイバーとして、ダイセルファインケム株式会社製「セリッシュＫＹ－１００Ｇ」を１００ｇに対し、エタノールを１００ｇ添加し、撹拌後吸引濾過を行った。得られたセルロースナノファイバーのウエットケーキに対し、エタノールを添加して固形分５％に調整した。攪拌機を備えた２Ｌのガラス製フラスコに、該セルロースナノファイバーのエタノール混濁液（５％固形分）を６００ｇとポリエチレン（住友精化株式会社製フロービ

ーズＨＥ３０４０）７０．０ｇを投入した。フラスコを８０℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら溶媒を減圧除去し、ＣＮＦ／ポリエチレン混合物１を得た。ＣＮＦ／ポリエチレン混合物１を１６．０ｇ、とポリエチレン（プライムポリマー製ハイゼクス５０００Ｓ）３２．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を１８０℃に設定し、回転数１００ｒｐｍで５分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、１８０℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、厚さ約５００μｍのＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレンシートを作製した。このシートを約５ｍｍ角になるように細かく裁断した。

次いで約５ｍｍ角のＣＮＦ複合ポリエチレンシート１９．０ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）１．０ｇ、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル（関東化学製）１５．０ｇ、流動パラフィン（関東化学製）１５．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を２００℃に設定し、回転数５０ｒｐｍで１０分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、平均厚さ２９０μｍのシートを作製した。このシートを９．５ｃｍ角に裁断し、株式会社東洋精機製作所製二軸延伸試験装置を用いて、１２０℃にて縦方向に２倍、横方向に２倍の倍率で二軸延伸した。延伸したフィルムを塩化メチレンに浸漬し、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル、流動パラフィンを抽出した。その後、シートを室温で乾燥しＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜を得た。ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜の平均膜厚は５０μｍであった。

[0112] 比較例３　ＣＮＦ複合微多孔膜の製造

製造例２で得られた樹脂とセルロースナノファイバーの混合物１２．５ｇとポリエチレン（プライムポリマー製ハイゼクス５０００Ｓ）３７．５ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱

混合は、加熱温度を１８０℃に設定し、回転数１００ｒｐｍで５分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、１８０℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、厚さ約５００μｍのＣＮＦ複合ポリエチレンシートを作製した。このシートを約５ｍｍ角になるように細かく裁断した。

次いで約５ｍｍ角のＣＮＦ複合ポリエチレンシート１９．０ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）３．４ｇ、ポリエチレン（プライムポリマー製ハイゼクス５０００Ｓ）０．４ｇ、フタル酸ジー２ーエチルヘキシル（関東化学製）１２．２ｇ、流動パラフィン（関東化学製）１５．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を２００℃に設定し、回転数５０ｒｐｍで１０分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、平均厚さ２９０μｍのシートを作製した。このシートを９．５ｃｍ角に裁断し、株式会社東洋精機製作所製二軸延伸試験装置を用いて、１２０℃にて縦方向に２倍、横方向に２倍の倍率で二軸延伸した。延伸したフィルムを塩化メチレンに浸漬し、ポリエステル系樹脂１、フタル酸ジー２ーエチルヘキシル、流動パラフィンを抽出した。その後、シートを室温で乾燥しＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜を得た。ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜の平均膜厚は５０μｍであった。

[0113] 比較例４

製造例４で得られた固形分２０．０％の無水コハク変性ＣＮＦスラリー１８２．４ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）６３．５ｇ、アセトン７５４．１ｇを混合した。よく攪拌した後、吸引ろ過を行い、固形分２０％の無水コハク変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物スラリーを得た。攪拌機を備えた２Ｌのガラス製フラスコに、固形分２０％の無水コハク変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物スラリーを２００ｇ投入した。フラスコを８０℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら溶媒を減圧除去し、無水コ

ハク変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物を得た。無水コハク変性ＣＮＦ／ポリエチレン混合物を１６．０ｇ、とポリエチレン（プライムポリマー製ハイゼクス５０００Ｓ）３２．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を１８０℃に設定し、回転数１００ｒｐｍで５分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、１８０℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、厚さ約５００μｍの無水コハク変性ＣＮＦ複合ポリエチレンシートを作製した。このシートを約５ｍｍ角になるように細かく裁断した。

次いで約５ｍｍ角のＡＳＡ変性ＣＮＦ複合ポリエチレンシート１９．０ｇ、ポリエチレン（住友精化株式会社製フロービーズＨＥ３０４０）１．０ｇ、フタル酸ジー２－エチルヘキシル（関東化学製）１５．０ｇ、流動パラフィン（関東化学製）１５．０ｇを混合し、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルにて加熱混合した。加熱混合は、加熱温度を２００℃に設定し、回転数５０ｒｐｍで１０分間加熱混合した。溶融した混合物を取り出して冷却し、得られた固化物をポリイミドフィルムを介して金属板にはさみ、２００℃に設定した熱プレス機を用い１０ＭＰａで圧縮し、平均厚さ２９０μｍのシートを作製した。このシートを９．５ｃｍ角に裁断し、株式会社東洋精機製作所製二軸延伸試験装置を用いて、１２０℃にて縦方向に２倍、横方向に２倍の倍率で二軸延伸した。延伸したフィルムを塩化メチレンに浸漬し、フタル酸ジー２－エチルヘキシル、流動パラフィンを抽出した。その後、シートを室温で乾燥し無水コハク変性ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜を得た。無水コハク変性ＣＮＦ複合ポリエチレン微多孔膜の平均膜厚は５０μｍであった。

[0114] 開孔の確認

走査型電子顕微鏡にて、１００００倍と３００００倍の倍率で開孔を確認した。

閉孔試験（シャットダウン性試験）

微多孔膜を１ｃｍ×５ｃｍの大きさに裁断し、ガラス板上に置き短辺の一辺を耐熱テープで固定した。１２０℃のオーブンで３０分間加熱した。冷却後、走査型電子顕微鏡にて、３００００倍の倍率で閉孔を確認した。

収縮率

微多孔膜を１ｃｍ×５ｃｍの大きさに裁断し、ガラス板上に置き短辺の一辺を耐熱テープで固定した。１２０℃、１３０℃、１４０℃、１５０℃のオーブンで３０分間加熱した。冷却後、長辺の収縮率を測定し、収縮率が５％未満は◎、５％以上１０％未満は○、１０％以上１５％未満は△、１５％以上は×とした。

[0115] [表1]

	開孔	閉孔試験	収縮率			
		120℃	120℃	130℃	140℃	150℃
実施例1	○	○	◎	◎	○	○
実施例2	○	○	◎	◎	○	○
比較例1	○	○	△	×	×	×
比較例2	○	○	○	△	×	×
比較例3	○	○	◎	○	△	×
比較例4	○	○	◎	○	△	×

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の微多孔膜は耐熱性に優れ、シャットダウン機能を有することから、リチウムイオン電池のセパレーターとして好適に利用可能である。

請求の範囲

［請求項1］ 炭素数４～３０のアルキル基又はアルケニル基を有する変性セルロースナノファイバーを含有することを特徴とする、変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜。

［請求項2］ 前記変性セルロースナノファイバーが、非水系樹脂中でセルロースを解繊して得られるセルロースナノファイバーを変性して得られる変性セルロースナノファイバーである、請求項１に記載の変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜。

［請求項3］ 前記変性セルロースナノファイバーが、非水系樹脂中で変性セルロースまたは変性パルプを解繊して得られる変性セルロースナノファイバーである、請求項１に記載の変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜。

［請求項4］ セパレーターである、請求項１から３に記載の変性セルロースナノファイバー含有ポリエチレン微多孔膜。

［請求項5］ 請求項４に記載のセパレーターを有することを特徴とする、リチウムイオン電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/26(2006.01)i, *B01D71/10*(2006.01)i, *B01D71/26*(2006.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J9/00-9/42, H01M2/14-2/18, H01G9/02-9/035, B01D53/22, 61/00-71/82, C02F1/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-213754 A (Kyoto University), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0042] to [0044], [0077], [0085] to [0086], [0096] to [0102] (Family: none)	1 2-5
E,X E,A	WO 2013/133156 A1 (Kyoto University), 12 September 2013 (12.09.2013), paragraphs [0013], [0042] to [0047], [0083], [0086] to [0088]; claims 1, 6 (Family: none)	1 2-5
A	WO 2012/043558 A1 (DIC Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0006], [0010] & EP 2623545 A1 & CN 103140542 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 October, 2013 (11.10.13)	22 October, 2013 (22.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/069292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2013/035786 A1 (The Japan Steel Works, Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraph [0008]; claims 1, 8 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６９２９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/26(2006.01)i, B01D71/10(2006.01)i, B01D71/26(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/00-9/42, H01M2/14-2/18, H01G9/02-9/035, B01D53/22,61/00-71/82, C02F1/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2011-213754 A (国立大学法人京都大学) 2011.10.27, ［請求項１］－［請求項３］, ［００４２］－［００４４］, ［００７７］, ［００８５］－［００８６］, ［００９６］－［０１０２］（ファミリーなし）	1 2-5
E,X E,A	WO 2013/133156 A1 (国立大学法人京都大学) 2013.09.12, ［００１３］, ［００４２］－［００４７］, ［００８３］, ［００８６］－［００８８］, ［請求項１］, ［請求項６］（ファミリーなし）	1 2-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．１０．２０１３	２２．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４６７６
宮崎　大輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/043558 A1（ＤＩＣ株式会社）2012.04.05,［０００６］,［００１０］ & EP 2623545 A1 & CN 103140542 A	1-5
P,A	WO 2013/035786 A1（株式会社日本製鋼所）2013.03.14,［０００８］,［請求項１］,［請求項８］（ファミリーなし）	1-5