

(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
2016年10月6日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/159389 A1

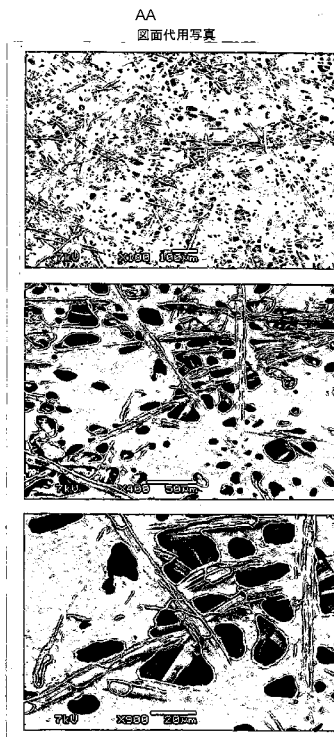
- (51) 国際特許分類:
D21H 13/48 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H05K 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061329
- (22) 国際出願日: 2016年3月31日(31.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-071512 2015年3月31日(31.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社巴川製紙所(TOMOEGAWA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048335 東京都中央区京橋一丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北原 浩(KITAHARA, Hiroshi); 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP). 和田 恵一郎(WADA, Keiichiro); 〒4210192 静岡県静岡市駿河区用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 末成 幹生(SUENARI, Mikio); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目6番13号 アサコ京橋ビル3階 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

[続葉有]

(54) Title: LOW-RESISTANCE METAL FIBER SHEET AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 低抵抗金属繊維シート及びその製造方法

図5



AA Photograph substituted for drawing

(57) Abstract: Provided is a low-resistance metal fiber sheet that can be produced by a simple method, and that can exhibit excellent porosity and low resistance. In this low-resistance metal fiber sheet, which comprises at least metal fibers and a resin component, the resin component is at least partially melted, the metal fibers are bindably fixed via the melted resin component while being pressure-bonded so that at least some of the metal fibers are in contact with each other, the metal fiber content is 7 vol% or more and less than 75 vol%, and the resin component content is greater than 25 vol% and no greater than 93 vol%.

(57) 要約: 簡便な方法により製造することができ、優れた多孔性及び低抵抗性を発揮することができる低抵抗金属繊維シートを提供する。少なくとも金属繊維と樹脂成分とからなる低抵抗金属繊維シートにおいて、樹脂成分は、少なくとも一部が熔融され、金属繊維は、金属繊維同士の一部が接触するように圧着されつつ、熔融された樹脂成分を介して結着固定されており、金属繊維の含有率は、7体積%以上、75体積%未満であり、樹脂成分の含有率は、25体積%を越えて、93体積%以下である。



(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, ST, 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))

明 細 書

発明の名称

低抵抗金属繊維シート及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、多孔性の金属繊維シートに係り、特に体積固有抵抗が非常に低い多孔性の低抵抗金属繊維シートに関するものである。

10

背景技術

多孔性の金属繊維シートは、電磁波シールド材料や燃料電池用電極の構成部材等に広く検討されている。具体的には、電磁波シールド材料としては、金属繊維を含有する多孔性シートを焼結することにより、金属繊維の接触点を確保した電磁波シールド用シートが知られている（例えば特許文献 1 及び 2 参照。）。このような電磁波シールド用シートは、
15 例えば金属繊維と樹脂繊維とを湿式抄紙法により抄造し、これを焼結することにより製造される。

20

また、燃料電池用電極の金属繊維シートとしては、導電性短繊維を含有した熱可塑性樹脂からなり、体積固有抵抗を $1000\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とし、少なくとも片面に電極活性物質を付着させた電池電極用導電性シートが知られている（例えば特許文献 3 参照。）。この導電性シートにおいては、導電性短繊維の含有率を高めることにより、短繊維の接触点確率を上昇させて、体積固有抵抗を低減させている。

25

先行技術文献

特許文献

特許文献 1 : 特開平 1 1 - 2 2 0 2 8 2 号公報

特許文献 2 : 特開 2 0 0 0 - 1 5 6 5 9 2 号公報

特許文献 3 : 特開 2 0 0 2 - 4 2 8 2 0 号公報

5 発明の概要

発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記の電磁波シールド用シートでは、金属繊維の焼結を真空中又は非酸化性雰囲気下で行う必要があり、製造コストが非常に高く、実用的ではないといった問題を有していた。

そこで、本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたもので、簡便な方法により製造することができ、優れた多孔性及び低抵抗性を示す金属繊維シートを提供することを目的としている。

15 課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決するために、複雑な工程及び高価な設備を必要とする焼結のような工程を用いることなく、金属繊維同士の接触点が有効に確保・維持された金属繊維シートの製造について鋭意検討を重ねた結果、特定の金属繊維と樹脂繊維からなるシートを形成し、このシートを加圧・加熱することにより、優れた多孔性及び低抵抗性を発揮する本願発明の低抵抗金属繊維シートを発明するに至った。したがって、本発明の低抵抗金属繊維シートは、少なくとも金属繊維と樹脂成分とからなり、上記樹脂成分は、少なくとも一部が熔融され、上記金属繊維は、金属繊維同士の少なくとも一部が接触するように圧着されつつ、

20 熔融された上記樹脂成分を介して結着固定されており、上記金属繊維の含有率は、7 体積%以上、7 5 体積%未満であり、上記樹脂成分の含有率は、2 5 体積%を越えて、9 3 体積%以下であることを特徴としてい

る。

また、本発明の低抵抗金属繊維シートにおいては、熔融された樹脂成分は、微多孔膜を形成していることが好ましく、或いは、繊維形状を残しつつも前記金属繊維同士を結着固定していることが好ましい。

5 さらに、本発明の低抵抗金属繊維シートにおいては、その用途により、体積抵抗値を変更することが可能ではあるが、体積抵抗値が $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、金属繊維は、ステンレス繊維、銅繊維、アルミニウム繊維から選ばれる少なくとも1種であり、樹脂成分は、合成樹脂であることが好ましい。また、本発明の金属繊維シートにおいて
10 は、少なくとも金属繊維と樹脂成分によって、微多孔が形成されていることが好ましく、JIS 8117に準拠する方法により測定する透気抵抗度は100秒以下であることが好ましい。

また、本発明の低抵抗金属繊維シートの製造方法は、少なくとも金属繊維と樹脂繊維とからなるシートを形成する工程と、シートを支持体間
15 に挟んで加圧、加熱処理する工程とを有することを特徴としている。また、本発明の低抵抗金属繊維シートの製造方法においては、少なくとも金属繊維と樹脂繊維とからなるシートを形成する工程は、少なくとも金属繊維と樹脂繊維とを水に分散してスラリーを得る工程と、該スラリーを湿式抄造法により抄造する工程とを有することが好ましい。

20

発明の効果

本発明の低抵抗金属繊維シートによれば、簡便な方法により製造することが可能で、優れた多孔性及び低抵抗性を発揮することができる。

25 図面の簡単な説明

図1は、金属繊維の接触条件を示す概念図である。

図2は、金属繊維の接触条件を示す概念図である。

図 3 は、金属繊維の接触条件を示す概念図である。

図 4 は、本発明の実施例 2 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理前の電子顕微鏡写真である。

図 5 は、本発明の実施例 2 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理後の電子顕微鏡写真である。

図 6 は、焼結により金属繊維の接触点を確保した金属繊維シートの電子顕微鏡写真である。

図 7 は、本発明の実施例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理後の電子顕微鏡写真である。

10 図 8 は、本発明の実施例 5 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理後の電子顕微鏡写真である。

図 9 は、本発明の実施例 6 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理後の電子顕微鏡写真である。

15 図 10 は、本発明の実施例 7 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理後の電子顕微鏡写真である。

図 11 は、本発明の実施例 8 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理後の電子顕微鏡写真である。

図 12 は、比較例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱処理後の電子顕微鏡写真である。

20 図 13 は、本発明の実施例 4～8 及び比較例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱前の電界シールド特性を示すグラフである。

図 14 は、本発明の実施例 4～8 及び比較例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱後の電界シールド特性を示すグラフである。

25 図 15 は、本発明の実施例 4～8 及び比較例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱前の磁界シールド特性を示すグラフである。

図 16 は、本発明の実施例 4～8 及び比較例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱後の磁界シールド特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

以下、本発明のより好適な実施の形態について詳細に説明する。

本発明の低抵抗金属繊維シートは、少なくとも金属繊維と樹脂成分と
5 からなり、樹脂成分は、少なくとも一部が熔融され、金属繊維は、金属
繊維同士の少なくとも一部が接触するように圧着されつつ、熔融された
樹脂成分を介して結着固定されており、金属繊維の含有率は、7体積%
以上、75体積%未満であり、樹脂成分の含有率は、25体積%を越え
て、93体積%以下であることが必須である。なお、本発明における金
10 属繊維同士の少なくとも一部が接触するとは、金属繊維同士が少なくと
も部分的に接触点を有し、低抵抗金属繊維シートの面方向、厚さ方向に
渡って導電性が得られる状態を意味する。このように、金属繊維と樹脂
成分の含有量を規定することにより、金属繊維の接触点を有効に確保・
維持することができ、すなわち、金属繊維が互いに接触する部分を有す
15 る構造を確実に形成することができる。これにより、本発明の低抵抗金
属繊維シートにおいては、体積抵抗値を $10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下に低減する
ことができる。金属繊維が75体積%以上、樹脂成分が25体積%以下
であると、樹脂成分が、金属繊維の接触を十分に保持することができな
くなり、体積固有抵抗が上昇してしまう。一方、金属繊維が7体積%未
20 満であり、樹脂成分が93体積%を越えると、金属繊維の接触状態の形
成が難くなるためであると推察されるが、この場合も体積固有抵抗が上
昇してしまう。

本発明の低抵抗金属繊維シートは、熔融された樹脂成分が微多孔膜を
形成している構成の第1態様と、熔融された樹脂成分が繊維形状を残し
25 つつも金属繊維同士を結着固定している構成の第2態様とを含む。第1
態様は、図5に示されたように、樹脂繊維の樹脂成分の大部分が一旦溶
融された後、金属繊維同士の少なくとも一部が接触するように圧着され

た状態の金属繊維を、熔融された樹脂成分が結着固定しつつ、金属繊維シート面に沿って微多孔膜を形成した構成を有する。また、第2態様は、図7～11に示されたように、樹脂繊維の繊維形状を残しつつ樹脂成分の一部が一旦熔融された後、金属繊維同士の少なくとも一部が接触するように圧着された状態の金属繊維を、熔融された樹脂成分が結着固定した構成を有する。

また、本発明の低抵抗金属繊維シートは、坪量が $10 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、更に好ましくは $20 \sim 500 \text{ g/m}^2$ である。 10 g/m^2 よりも坪量が低い場合には、目的とする低抵抗性を発揮できなくなる恐れがあり、かつシート強度が弱くなりすぎてハンドリングに支障をきたす恐れがある。一方、 1000 g/m^2 を超える場合には、シートとしての屈曲性が損なわれると共に、経済性が低下する恐れがある。

本発明の金属繊維シートに用いられる金属繊維としては、ステンレス繊維、銅繊維、アルミニウム繊維、ニッケル繊維、銀繊維、金繊維、チタン繊維等が挙げられるが、これらの中でも、固有抵抗値と経済性の観点から、ステンレス繊維、銅繊維、アルミニウム繊維が好ましい。

また、これらの金属繊維は、所望の繊維長のものを使用可能であり、繊維長が異なる金属繊維を併用することもできるが、湿式抄紙法によりシートを作製する場合には、地合構成の観点から $0.5 \sim 20.0 \text{ mm}$ であることが好ましい。さらに、これらの金属繊維の繊維径は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好適である。この繊維径が $5 \mu\text{m}$ 未満では、高い加工精度が要求されるため、製造コストが高くなってしまふ。一方、繊維径が $50 \mu\text{m}$ を超えると、金属繊維シートの柔軟性が低くなり、用途によっては実用上問題を有することとなる。

本発明における樹脂成分としては、天然樹脂、合成樹脂等を用いることができるが、熱可塑性、熱溶解性、熱軟化性を有する合成樹脂である

ことが好ましく、湿式抄紙法によりシートを作製する場合には、ポリビニルアルコール繊維、ポリエチレン繊維（PE繊維）、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテフタレート繊維（PET繊維）、アクリル繊維、アクリルエマルジョン、ナイロンエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン、NBRエマルジョン、SBRエマルジョン等であることが好ましい。また、繊維状の樹脂成分に加えて、例えば、PVA等の粉体状の樹脂成分を添加することも出来る。

また、本発明の低抵抗金属繊維シートの製造方法は、上記のような構成を有する本発明の低抵抗金属繊維シートを好適に製造する方法であり、少なくとも金属繊維と樹脂繊維とからなるシートを形成する工程と、シートを支持体間に挟んで加圧、加熱処理する工程とを有することを必須としている。本発明における少なくとも金属繊維と樹脂繊維とからなるシートを形成する工程は、湿式抄造法、不織布、織布の作製方法等を用いることができるが、多孔性の金属繊維シートの空隙率を精密に制御し、金属繊維と樹脂繊維の接触或いは、交絡を高度に達成し、後工程の加圧、加熱工程で金属繊維同士の接触をより確実にする必要がある場合には、少なくとも金属繊維と樹脂繊維とを水に分散してスラリーを得る工程と、該スラリーを湿式抄造法により抄造する工程とを有することが好ましい。

湿式抄造法による場合について、具体的に説明すると、所望の長さにかットされた金属繊維と樹脂繊維を水中に離解分散させ、必要に応じて助剤等を添加し、混合した後、ワイヤ上で脱水処理し、プレス工程、乾燥工程を得て、金属繊維と樹脂繊維が接触或いは、交絡した金属繊維シートを製造する。なお、助剤としては、一般に湿式抄造法に使用されている分散剤、界面活性剤、消泡剤、紙力剤、サイズ剤等が使用できる。

また、本発明の低抵抗金属繊維シートの製造方法における、シートを支持体間に挟んで加圧、加熱処理する工程は、上記のようにして製造された低抵抗金属繊維シートに対して、金属シート等の熱伝導性に優れた

支持体間に挟み込んで厚さ方向に加圧しつつ樹脂成分の融点以上の温度で加熱する工程である。この工程は、具体的には、熱プレス、熱カレンダー等を用いることにより実施することができ、要求に応じて圧力及び温度を制御することができるが、樹脂成分が十分に熔融し、金属繊維同士の接触がより確実に成されるためには、樹脂成分の融点又は、軟化温度よりも、若干余裕を持って高めの加熱温度設定とすることが好ましい。なお、この支持体は、以下の放冷又は、冷却が済んだ後に低抵抗金属繊維シートから剥離することも出来る。

加圧・加熱工程後、本発明の低抵抗金属繊維シートは放冷又は、冷却されることによって、樹脂成分が固化し、金属繊維同士の接触が保持されたままの状態を維持することができる。

上記のようにして製造される本発明の低抵抗金属繊維シートは、少なくとも金属繊維と樹脂成分によって微多孔が形成される。この微多孔の形成により、本発明の低抵抗金属繊維シートにおける、J I S P 8 1 1 7 に準拠する方法により測定される透気抵抗度を100秒以下とすることができる。本発明における透気抵抗度は、ガーレー法による透気抵抗度を示し、試験片面積6.42 cm²を100 mlの空気が通過する時間により、試験片の通気性を表す指標である。この透気度が300秒よりも長いと、通気性が悪化する傾向がある。

さらに、本発明の低抵抗金属繊維シートにおいては、金属繊維シートの多孔性の度合を示す空隙率が10～90%であることが好ましい。なお、本発明における空隙率は下記の式により定義される。

空隙率(%) = { 1 - (シートの見掛けの密度 / シートの真の密度) } × 100

式中、シートの見掛けの密度は、シートの坪量と厚さから計算される値である。

シートの真の密度は、下記式で表される。

シートの真密度 = $1 / \{ (0.01 \times \text{金属繊維の配合比率 (wt \%)} / \text{金属繊維の真密度}) + (0.01 \times \text{樹脂成分の配合比率 (wt \%)} / \text{樹脂成分の真密度}) \}$

この空隙率が 10 % 未満であると、低抵抗金属繊維シートの密度が高くなり、多孔性が低下する恐れがある。一方、空隙率が 90 % を超えると、低抵抗金属繊維シート自体の剛性が低下する恐れがある。

上記のようにして製造された本発明の低抵抗金属繊維シートにおいては、金属繊維同士が良好に電氣的接触を達成することによって低抵抗を実現している。この金属繊維の接触については以下のように考察される。

10 金属繊維を、太さを有しない長さ l の剛直な繊維と仮定し、単位面積当たり m 本の繊維がランダムに平面状に散りばめられている場合の繊維の接触数を計算した。

まず、2 本の繊維が平面内で接触する条件を考えてみる。繊維の長さ l とその繊維の中心点間の距離 L との関係が重要であり、 $l < L$ の場合には決して接触することはない。すなわち、接触するためには少なくとも図 1 に示されたように 1 本の繊維の中心から半径 l の円を描いた範囲内に他の繊維の中心点が存在することが必要である。図 1 においては、直径 l の描く円は繊維がその中心を固定して回転した場合に描く軌跡を表わしており、2 つの円が重なり合うことが接触の必要条件である。

20 しかしながら、 $l > L$ の条件であっても、2 本の繊維の配向方向により接触する場合としない場合とが出てくる。そこで、図 2 に示したような直径 l の 2 つの円 A と B の重なりを使って接触の確率を考えてみる。ここで、次の式が成立する。

$$l / 2 \cdot \cos \theta = L / 2 \Rightarrow \cos \theta = L / l \quad (\text{式 - 1})$$

25 これを変形すれば次の式が得られる。

$$\theta = \arccos (L / l) \quad (\text{式 - 2})$$

円 A が円 B と重なりを持つためには、図 2 において 2θ の角度範囲に

繊維が配向している必要がある。角度 θ をラジアル単位で表わすと、円 A が円 B と重なりを持つための配向の確率は $4\theta / 2\pi$ 、すなわち $2\theta / \pi$ となる。円 B についても同様であるため、2つの円が実質的に重なりを持つ確率 p_1 は

$$p_1 = (2\theta / \pi)^2 = 4(\theta / \pi)^2 \quad (\text{式-3})$$

で表わされる。この p_1 として、例えば 0.23 等の数字が得られた場合、これは本来確率を示すものではあるが、ここでは接触数と解釈することも出来る。

式-2において、2本の繊維の中心間距離 L が分かれば θ を求めることが出来るが、個々の L は不明である。そこで、 L の平均値 L_{ave} を求めてみることにする。図3に示された半径 l の円において、円の中心から x の距離に描いた円周上に厚さ dx の細い円環領域を考えると、この円環領域の面積は $2\pi x dx$ と表わされる。

なお、図3は図1と同じく半径 l の円を描いているが、円の中心は1本の繊維の中心点を示す。この繊維の中心点と、半径 l の円の中に存在する他の繊維の中心点との距離は x で表わされる。

そうすると、この円環状領域に存在する繊維の数はこの面積に m を掛けた $2\pi m x dx$ になるはずである。更に、円の中心からこの円環状領域まで距離は x で表わされるため、これに乗じることで円の中心から x の距離にある円環状領域にある他の繊維の中心までの距離を足し合わせたものが得られる。従って、これを積分することで円の中にある全ての距離を合計したものが得られることになる。

[数1]

$$\int_0^l 2\pi m x^2 dx = 2\pi m [x^3 / 3]_0^l = (2/3) \pi m l^3 \quad (\text{式-4})$$

半径 l の円内に存在する繊維の数 n は、面積に m を掛けると良いので、

$$n = \pi l^2 m \quad (\text{式-5})$$

となる。式－４を式－５で割ってやれば、２本の繊維の中心間距離の平均値 L_{ave} が得られることになる。

$$L_{ave} = (2 / 3) \pi m l^3 / \pi l^2 m = (2 / 3) l$$

(式－６)

5 従ってこれを式－２，３に代入すると

$$\theta_{ave} = \arccos (L_{ave} / l) = \arccos (2 / 3) = 0.841$$

(式－７)

$$p_1 = 4 (\theta_{ave} / \pi)^2 = 0.287$$

(式－８)

が得られることになる。

10 式－８は半径１の円内で２本の繊維が接触する平均確率を表わすものであるが、半径 l の円内に存在する繊維数 n のその組み合わせは $n(n-1)/2$ となるため、式－８にこの組み合わせ数を乗じたものがこの円内の総接触数 P ということになる。

$$\begin{aligned} P &= p_1 \cdot n(n-1) / 2 \\ 15 \quad &= 4 (\theta_{ave} / \pi)^2 \cdot n(n-1) / 2 \\ &= 0.287 \pi l^2 m (l^2 m - 1) / 2 \\ &= 0.45 l^2 m (l^2 m - 1) \end{aligned}$$

(式－９)

この式を見ると接触数を得られるのは下記条件を満たす場合である。

$$l^2 m > 1 \quad l^2 > 1 / m$$

(式－１０)

20 この不等号式の右辺は単位面積を繊維の本数 m に分割した面積を示すものであり、これが繊維長を１辺とする正方形の面積よりも小さくなくてはならないことになる。この条件は図１からも明らかである。

実施例

25 以下、実施例によって、本発明の構成及び効果を具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

A. 第１実施形態

まず、熔融された樹脂成分が微多孔膜を形成している構成の本発明の低抵抗金属繊維シートの第1実施形態について説明する。

1. 低抵抗金属繊維シートの作製

<実施例1>

5 まず、繊維径 $8\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $3\ \text{mm}$ のステンレス鋼繊維（材質：SUS316L、商品名：BEKIPOR VG、ベカルト社製）及び、ポリエチレン繊維（商品名：SWPEST2、三井化学社製）からなるスラリーを、手漉き法によって抄造し、脱水プレス、 140°C での加熱乾燥を行い、坪量 $50\ \text{g}/\text{m}^2$ の繊維シートを得た。得られた繊維シート
10 に対して、線圧 $150\ \text{kg}/\text{cm}$ 、温度 110°C で熱カレンダー処理を行い、本発明実施例1のステンレス鋼繊維32体積%、ポリエチレン繊維68体積%の低抵抗金属繊維シートを作製した。

<実施例2>

15 ステンレス鋼繊維を52体積%、ポリエチレン繊維を48体積%としたこと以外は、実施例1と同様にして本発明の実施例2の低抵抗金属繊維シートを作製した。

<実施例3>

20 ステンレス鋼繊維を7体積%、ポリエチレン繊維を93体積%としたこと以外は、実施例1と同様にして本発明の実施例3の低抵抗金属繊維シートを作製した。

<比較例1>

 ステンレス鋼繊維を75体積%、ポリエチレン繊維を25体積%としたこと以外は、実施例1と同様にして本発明の比較例1の低抵抗金属繊維シートを作製した。

25 2. 評価

 上記のようにして得られた実施例及び比較例の金属繊維シートに対して、以下の方法にしたがって、ワイヤ剥離性、ハンドリング性、体積抵

抗、並びに、透気抵抗度を評価した。これらの評価結果を表 1 に示した。

[表 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ステンレス繊維/PE繊維	32/68	52/48	7/93	75/25
ワイヤ剥離性	○	○	○	△
ハンドリング性	○	○	○	×
体積抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	1.9	1.6	97	—
透気抵抗度 (秒)	13.8	9.8	270	—

ワイヤ剥離性

ワイヤパートから、下流工程への抄造シートの受け渡し性を確認するため、手漉き抄造時に、脱水プレス後の抄造シートを手作業で、ワイヤシートから乾燥用シートに移す際のワイヤ剥離性を確認した。

○：ワイヤ剥離性に問題なし（ワイヤシートに抄造シートの残りが無い）。

△：ワイヤシートからの剥離が可能（ワイヤシートに若干の剥離残りあり）。

×：ワイヤシートからの剥離が困難。

ハンドリング性

抄造シート乾燥後の、例えば巻取り工程等に必要な紙力を有しているかどうかの確認を実施した。

○：乾燥工程後のハンドリングに充分絶え得る紙力を有していた。

△：乾燥工程後のハンドリングに絶え得るレベルではあるが、若干紙力が弱かった。

×：紙力が弱く、乾燥工程後のハンドリングに耐え得ないレベルであった。

体積抵抗

実施例、比較例で得られた金属繊維シートを J I S K 7 1 9 4 導電性プラスチックの四探針法による抵抗率試験方法に従い、ロレスタ

A X M C P - T 3 7 0 により体積抵抗を求めた。

透気抵抗度

J I S P 8 1 1 7 に準拠する方法により、実施例、比較例で作製した低抵抗金属繊維シートの透気抵抗度を測定した。

- 5 表 1 から明らかなように、本発明の低抵抗金属繊維シートでは、全ての評価項目で優れた特性を示していた。これに対して、金属繊維が 7 5 体積%、樹脂成分が 2 5 体積%含まれた比較例 1 の金属繊維シートでは、樹脂成分が少なすぎて、金属繊維同士を接触状態で保持することができず、抄造後のハンドリングに絶え得る金属繊維シートの作製が出来なかつた。
- 10

3. 金属繊維シートの構造

- 上記のようにして製造された本発明の実施例 2 の低抵抗金属繊維シートについて、熱カレンダー処理前後の表面の 1 0 0 倍、4 0 0 倍及び 9 0 0 倍の電子顕微鏡写真を図 4 及び 5 に示した。また、比較用として、
- 15 実施例に用いたステンレス鋼繊維を焼結した従来技術の焼結金属繊維シートの表面の 1 0 0 倍、4 0 0 倍及び 9 0 0 倍の電子顕微鏡写真を図 6 に示した。これらの電子顕微鏡写真からも明らかなように、本発明の低抵抗金属繊維シートにおいては、加圧、加熱処理によって、金属繊維が厚さ方向に押圧されて金属繊維同士の接触点が形成され、熔融された樹脂成分が固化することで、比較用の焼結金属繊維シートと同様に金属繊維同士の接触点が保持された状態を、より簡便な方法で実現できることが示された。
- 20

B. 第 2 実施形態

- 次に、熔融された樹脂成分が繊維形状を残しつつも金属繊維同士を結着固定している構成の本発明の低抵抗金属繊維シートの第 2 実施形態について説明する。
- 25

1. 低抵抗金属繊維シートの作製

＜実施例 4＞

まず、繊維径 $8\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $3\ \text{mm}$ のステンレス鋼繊維（材質：SUS 316L、商品名：BEKIPOR VG、ベカルト社製）及び、ポリエチレンテレフタレート繊維（商品名：テピルス TK08PN、帝人社製）からなるスラリーを、手漉き法によって抄造し、脱水プレス、
5 140°C での加熱乾燥を行い、坪量 $50\ \text{g}/\text{m}^2$ の繊維シートを得た。得られた繊維シートに対して、線圧 $15.0\ \text{kg}/\text{cm}$ 、温度 170°C で熱カレンダー処理を行い、本発明実施例 1 のステンレス鋼繊維 60 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 40 体積%の低抵抗金属繊維シートを
10 作製した。

＜実施例 5＞

ステンレス鋼繊維及び、ポリエチレンテレフタレート繊維の添加量を変更し、ステンレス鋼繊維 40 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 60 体積%の低抵抗金属繊維シートとしたこと以外は、実施例 4 と同
15 様にして本発明の実施例 5 の低抵抗金属繊維シートを作製した。

＜実施例 6＞

ステンレス鋼繊維及び、ポリエチレンテレフタレート繊維の添加量を変更し、ステンレス鋼繊維 15 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 85 体積%の低抵抗金属繊維シートとしたこと以外は、実施例 4 と同
20 様にして本発明の実施例 6 の低抵抗金属繊維シートを作製した。

＜実施例 7＞

ステンレス鋼繊維及び、ポリエチレンテレフタレート繊維の添加量を変更し、ステンレス鋼繊維 10 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 90 体積%の低抵抗金属繊維シートとしたこと以外は、実施例 4 と同
25 様にして本発明の実施例 7 の低抵抗金属繊維シートを作製した。

＜実施例 8＞

ステンレス鋼繊維及び、ポリエチレンテレフタレート繊維の添加量を

変更し、ステンレス鋼繊維 7 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 9 3 体積%の低抵抗金属繊維シートとしたこと以外は、実施例 4 と同様にして本発明の実施例 8 の低抵抗金属繊維シートを作製した。

< 比較例 2 >

- 5 ステンレス鋼繊維及び、ポリエチレンテレフタレート繊維の添加量を変更し、ステンレス鋼繊維 7 5 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 2 5 体積%の低抵抗金属繊維シートとしたこと以外は、実施例 4 と同様にして比較例 2 の金属繊維シートを作製した。

< 比較例 3 >

- 10 ステンレス鋼繊維及び、ポリエチレンテレフタレート繊維の添加量を変更し、ステンレス鋼繊維 6 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 9 4 体積%の低抵抗金属繊維シートとしたこと以外は、実施例 4 と同様にして比較例 3 の金属繊維シートを作製した。

< 比較例 4 >

- 15 ステンレス鋼繊維及び、ポリエチレンテレフタレート繊維の添加量を変更し、ステンレス鋼繊維 2 体積%、ポリエチレンテレフタレート繊維 9 8 体積%の低抵抗金属繊維シートとしたこと以外は、実施例 4 と同様にして本発明の比較例 4 の低抵抗金属繊維シートを作製した。

2. 評価

- 20 上記のようにして得られた実施例及び比較例の金属繊維シートに対して、第 1 実施形態と同様の方法にしたがって、ワイヤ剥離性、ハンドリング性、体積抵抗、並びに、透気抵抗度を評価した。これらの評価結果を表 2 に示した。

[表 2]

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ステンレス繊維/PET繊維	60/40	40/60	15/85	10/90	7/93
ワイヤ剥離性	○	○	○	○	○
ハットリング性	△	○	○	○	○
体積抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	3.7	4.9	7.9	298	312
透気抵抗度 (秒)	0.1 ↓	1.0	2.8	2.3	4.1
	比較例 2		比較例 3		比較例 4
ステンレス繊維/PET繊維	75/25		6/94		2/98
ワイヤ剥離性	△		○		○
ハットリング性	×		○		○
体積抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	—		261		10^9 以上*
透気抵抗度 (秒)	—		7.0		6.4

*測定限界以上

さらに、以下の方法にしたがって、電界シールド特性及び磁界シールド特性を測定し、これらの測定結果を図 1 3 ～ 1 6 に示した。なお、図 1 3 及び 1 4 は実施例 4 ～ 8 及び比較例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱前後の電界シールド特性を示すグラフであり、図 1 5 及び 1 6 は、実施例 4 ～ 8 及び比較例 4 の低抵抗金属繊維シートの加圧・加熱前後の磁界シールド特性を示すグラフである。

電磁波シールド特性の測定

電磁波シールド特性は K E C 法を用いて 2 5 °C 環境下において評価した。K E C 法とは、一般社団法人関西電子工業振興センター製の電磁波シールド効果測定装置を用い、電波用・磁波用それぞれ専用の治具の間に、何もはさまない場合の電磁波強度に対する測定サンプルをはさんだ場合の電磁波強度の減衰量を d B で測定することができる測定方法である。周波数帯としては、1 0 ～ 1 0 0 0 M H z の範囲の測定を実施した。

表 2 から明らかなように、本発明の低抵抗金属繊維シートは、良好な透気抵抗度を示していた。また、図 1 3 ～ 1 6 から明らかなように、本発明の低抵抗金属繊維シートでは、熱カレンダー処理後に優れた電磁波シールド特性が発揮されることが示された。これに対して、金属繊維が 7 5 体積%、樹脂成分が 2 5 体積%含まれた比較例 2 の金属繊維シートでは、樹脂成分が少なすぎて、金属繊維同士を接触状態で保持すること

ができず、抄造後のハンドリングに耐え得る金属繊維シートの作製が出来なかった。また、金属繊維が6体積%、樹脂成分が94体積%含まれた比較例3の金属繊維シートでは、樹脂成分が多いためか、体積抵抗値が高めの値を示した。更に、金属繊維が2体積%、樹脂成分が98体積%含まれた比較例4の金属繊維シートでは、体積抵抗値が高く、熱カレンダー処理後の電磁波シールド特性も十分に発揮されないことが示された。

さらに、本発明の低抵抗金属繊維シートの熱カレンダー処理前後の電磁波シールド特性においては、金属繊維と樹脂成分の含有率により異なる挙動が示された。詳細には、金属繊維の含有率が40体積%以上と高い実施例4及び5では、抄紙後段階における金属繊維の接点が乏しいためと推察されるが、熱カレンダー処理前の電磁波シールド特性が非常に低い。ところが、熱カレンダー処理を行うことにより金属繊維シート中の金属繊維の接点が確保されるためであると推察されるが、電磁波シールド特性の向上が見て取れる。また、金属繊維の含有率が10体積%以下と低い実施例7及び8であっても、熱カレンダー処理を行うことにより、樹脂繊維が熔融して金属繊維の接点が形成されるためであると推察されるが、特に電界シールド特性が向上する。電磁波は電界、磁界のサイクルで伝わるため、電界又は、磁界のシールド特性が優れていれば電磁波シールド特性は満足される。しかしながら、比較例4では、熱カレンダー処理を経る前の方が電界シールド特性に優れた結果となった。これに関しては、抄紙段階で若干生じていた金属繊維同士の接点が、熱カレンダー処理を実施することにより、接点へ熔融した樹脂繊維成分が流入することにより失われたものと推察される。

3. 金属繊維シートの構造

上記のようにして製造された本発明の実施例4～8及び比較例4の低抵抗金属繊維シートについて、熱カレンダー処理後の表面の350倍の

電子顕微鏡写真を図 7 ～ 12 に示した。これらの電子顕微鏡写真からも明らかなように、本発明の低抵抗金属繊維シートは、熔融された樹脂成分が繊維形状を残しつつも金属繊維同士を結着固定している構成であっても、優れた特性を発揮することが示された。

- 5 以上説明したように、本発明の低抵抗金属繊維シートによれば、加圧、加熱処理のような簡便な方法により、優れた多孔性を維持しながら、低抵抗性が発揮されることが示された。

請求の範囲

[請求項 1]

少なくとも金属繊維と樹脂成分とからなり、

5 上記樹脂成分は、少なくとも一部が熔融され、

上記金属繊維は、金属繊維同士の少なくとも一部が接触するように圧着されつつ、熔融された上記樹脂成分を介して結着固定されており、

上記金属繊維の含有率は、7 体積%以上、75 体積%未満であり、

10 上記樹脂成分の含有率は、25 体積%を越えて、93 体積%以下であることを特徴とする低抵抗金属繊維シート。

[請求項 2]

前記熔融された樹脂成分は、微多孔膜を形成していることを特徴とする請求項 1 に記載の低抵抗金属繊維シート。

15

[請求項 3]

前記熔融された樹脂成分は、繊維形状を残しつつも前記金属繊維同士を結着固定していることを特徴とする請求項 1 に記載の低抵抗金属繊維シート。

20

[請求項 4]

体積抵抗値は、 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の低抵抗金属繊維シート。

25 [請求項 5]

前記金属繊維は、ステンレス繊維、銅繊維、アルミニウム繊維から選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記樹脂成分は、合成樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の低抵抗金属繊維シート。

[請求項 6]

- 5 前記低抵抗金属繊維シートは、少なくとも金属繊維と樹脂成分によって、微細孔が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の低抵抗金属繊維シート。

[請求項 7]

- 10 少なくとも金属繊維と樹脂繊維とからなるシートを形成する工程と、
前記シートを支持体間に挟んで加圧、加熱処理する工程とを有することを特徴とする低抵抗金属繊維シートの製造方法。

[請求項 8]

- 15 前記少なくとも金属繊維と樹脂繊維とからなるシートを形成する工程は、
少なくとも金属繊維と樹脂繊維とを水に分散してスラリーを得る工程と、
該スラリーを湿式抄造法により抄造する工程とを有することを特徴と
20 する請求項 7 に記載の低抵抗金属繊維シートの製造方法。

図 1

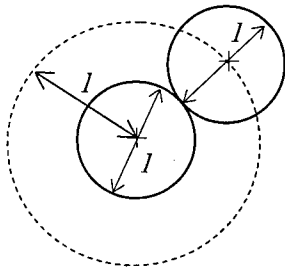
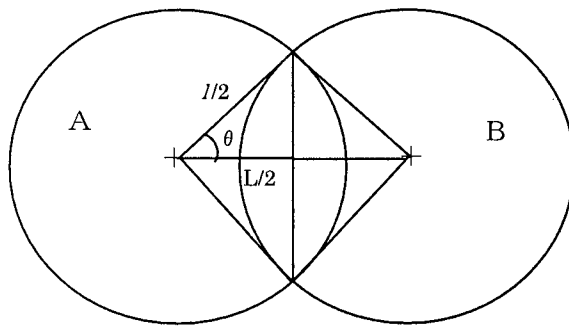


図 2

(a)



(b)

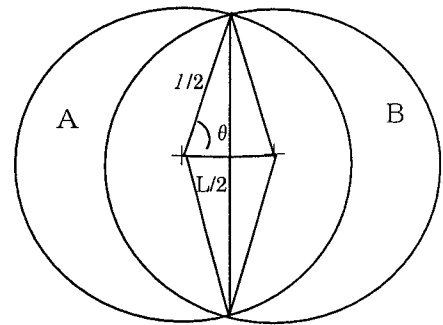


図 3

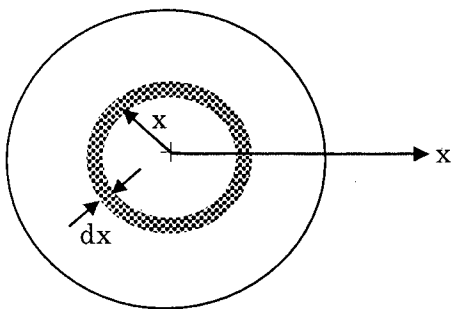


図 4

図面代用写真

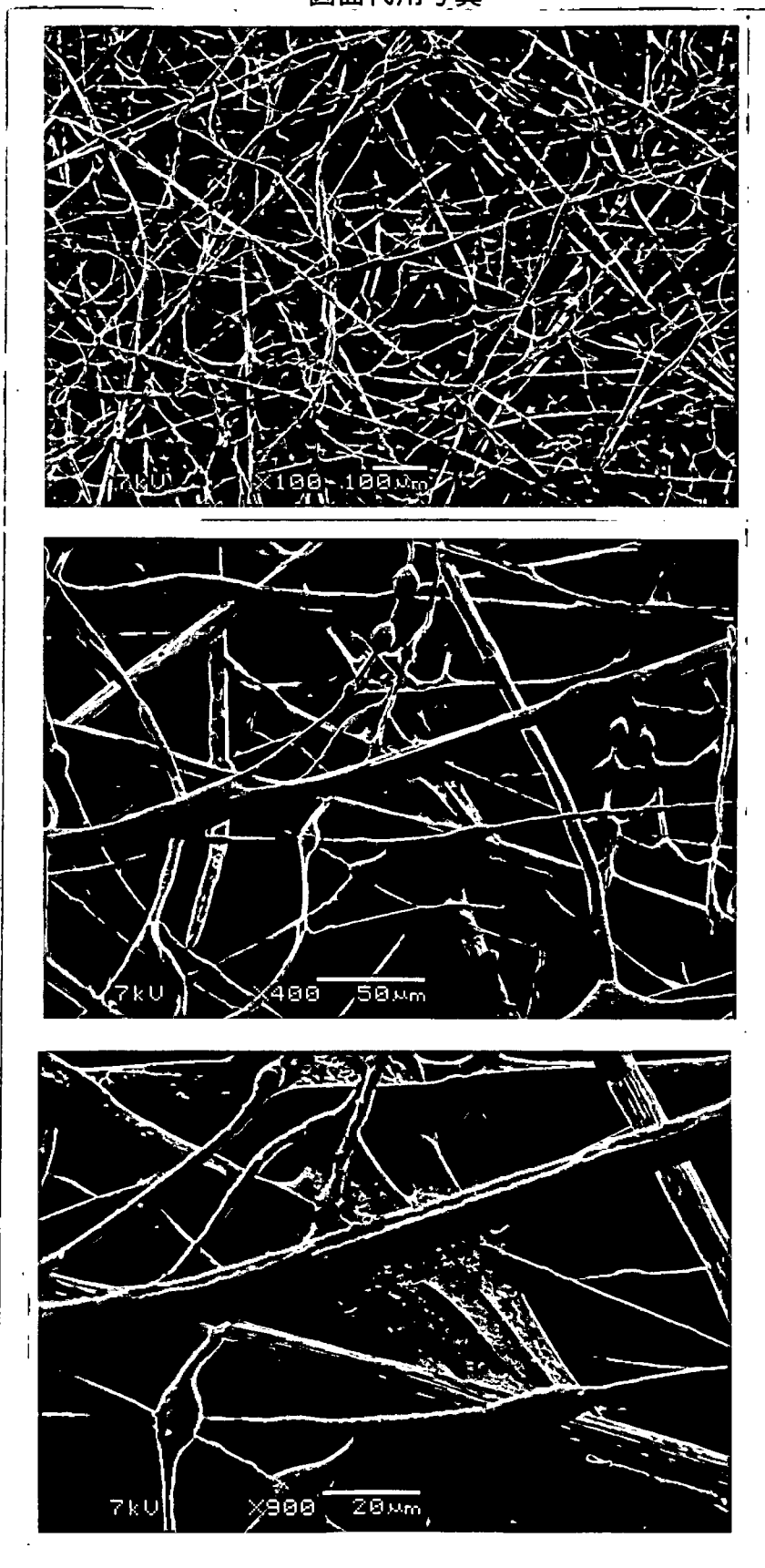


図 5

図面代用写真

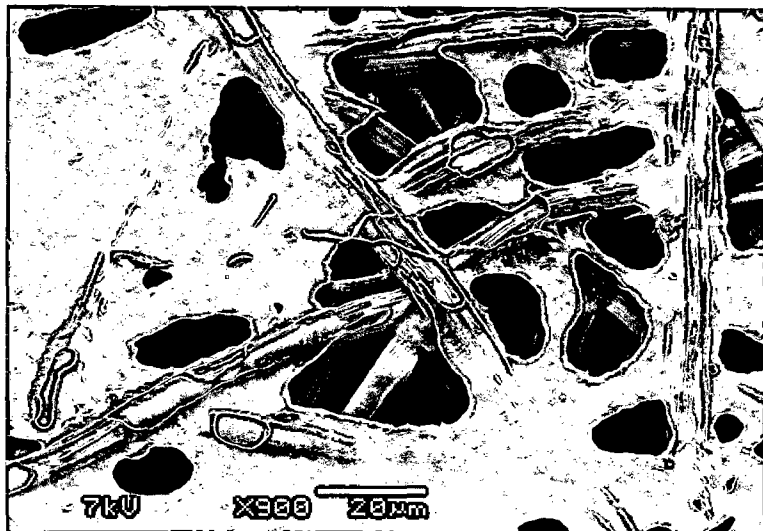


図 6

図面代用写真

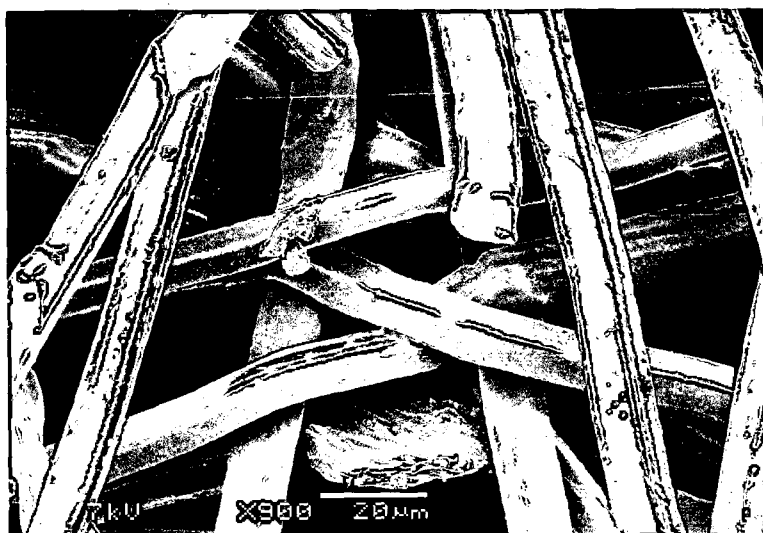
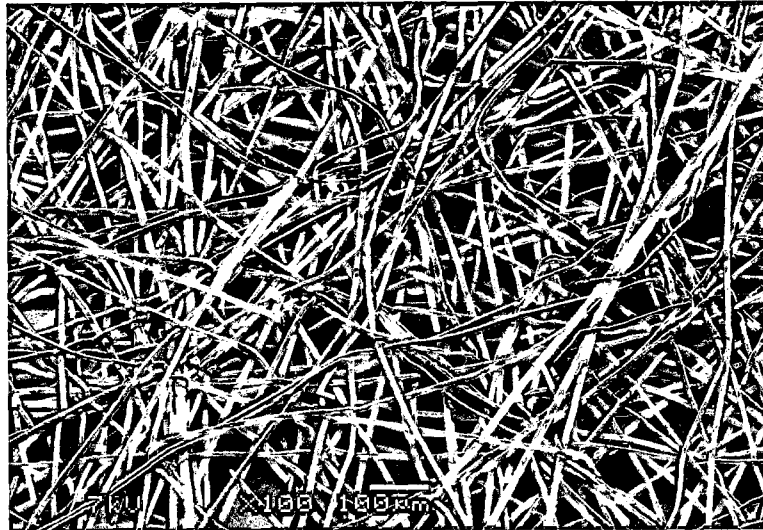


図 7

図面代用写真



図 8

図面代用写真

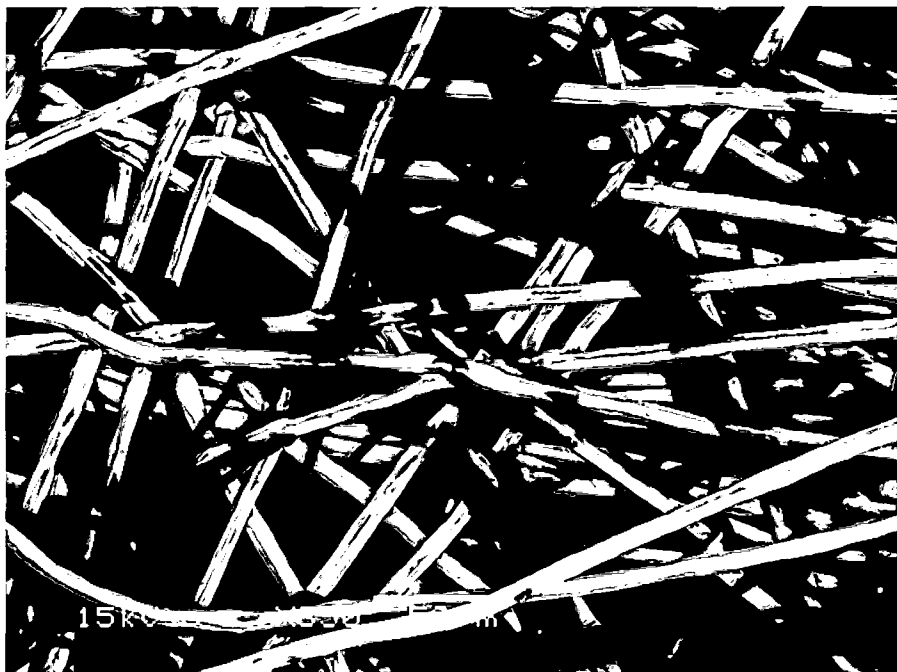


図 9

図面代用写真

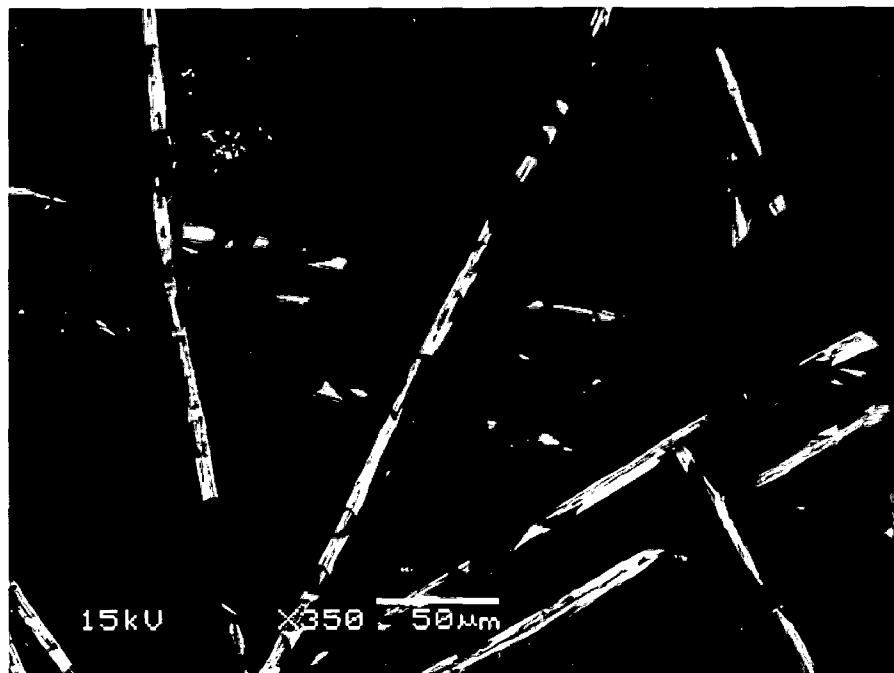


図 10

図面代用写真

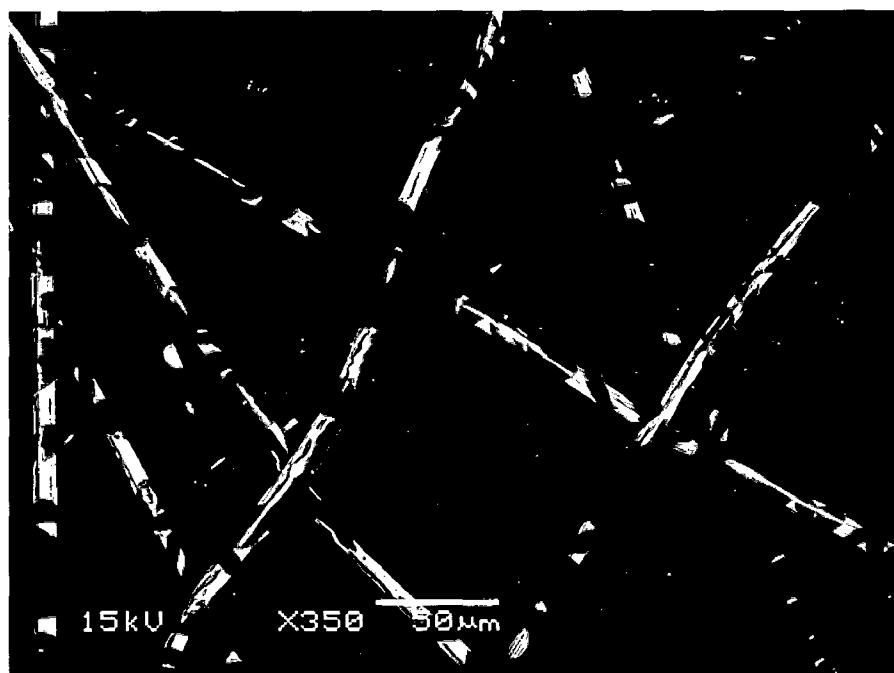


図 1 1

図面代用写真

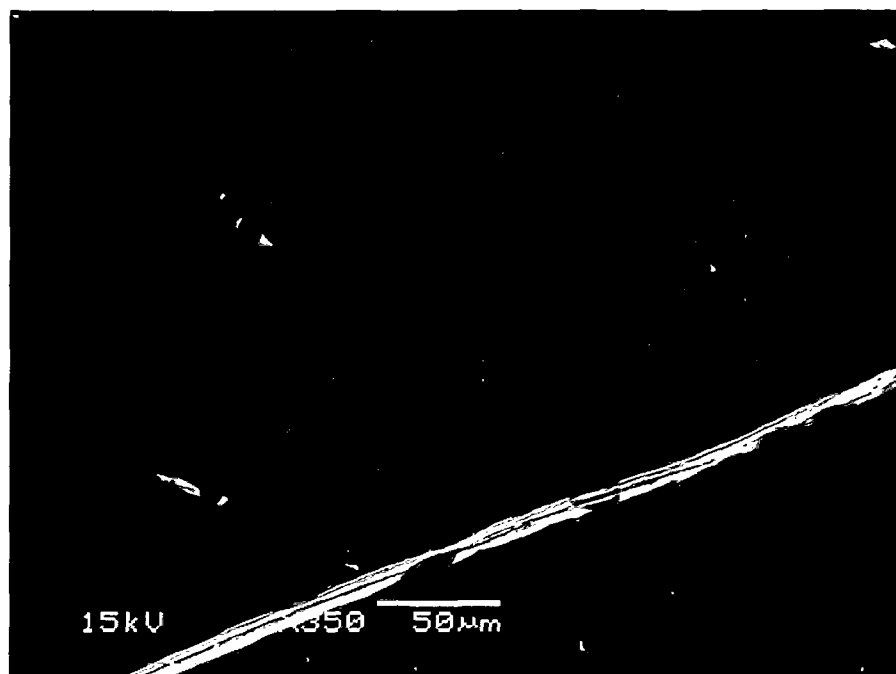


図 1 2

図面代用写真



図 1 3

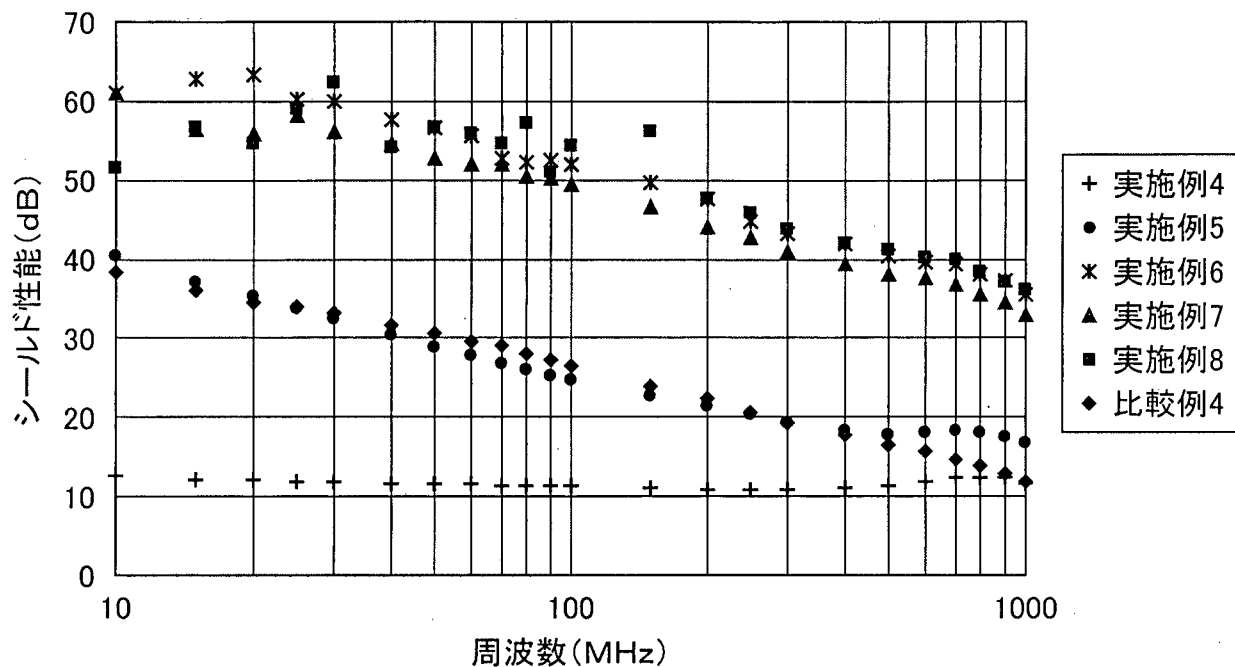


図 1 4

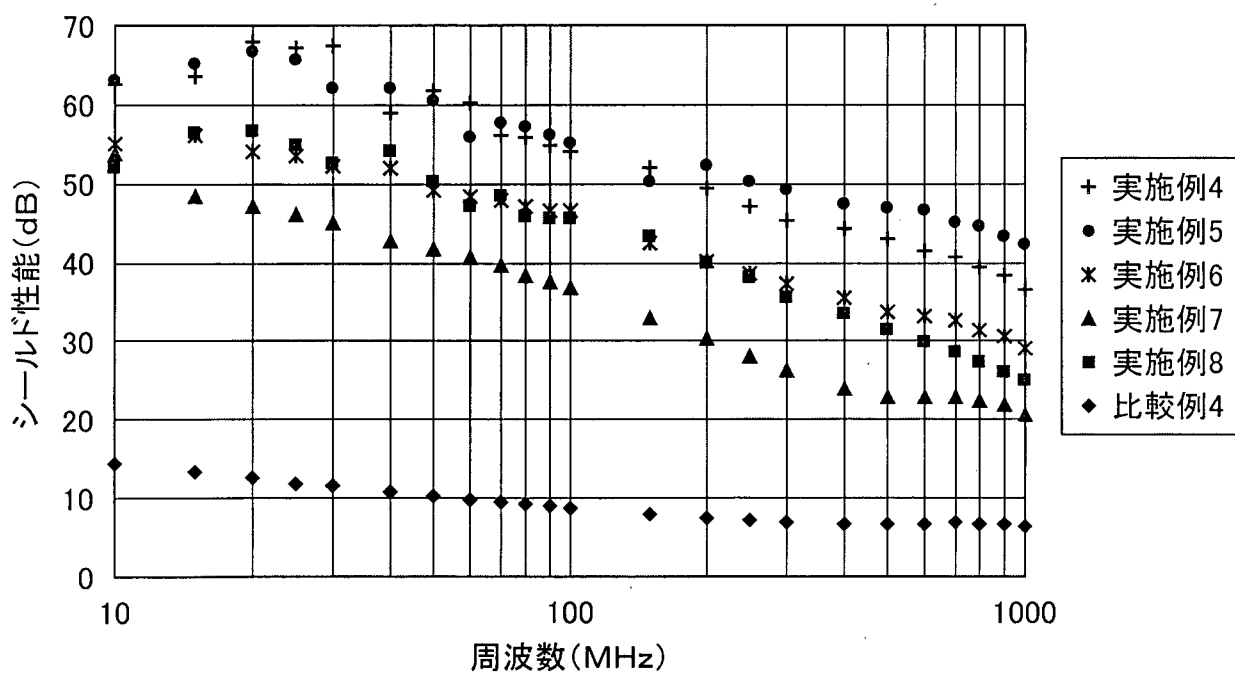


図 1 5

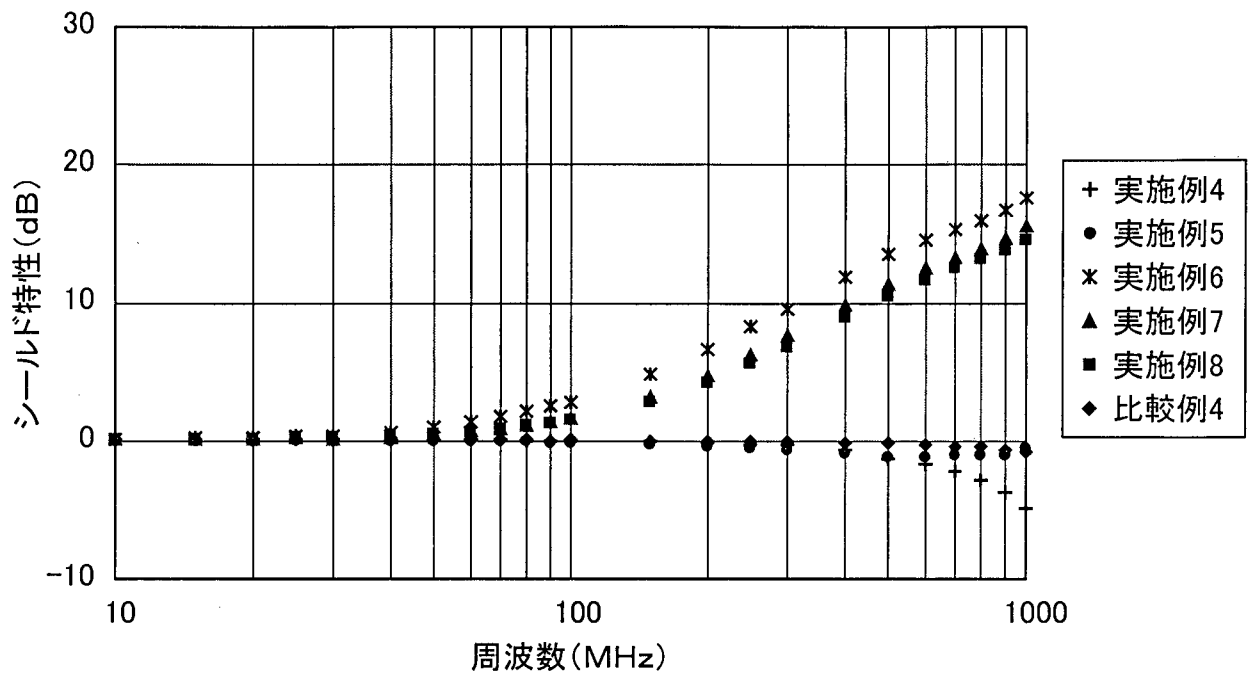
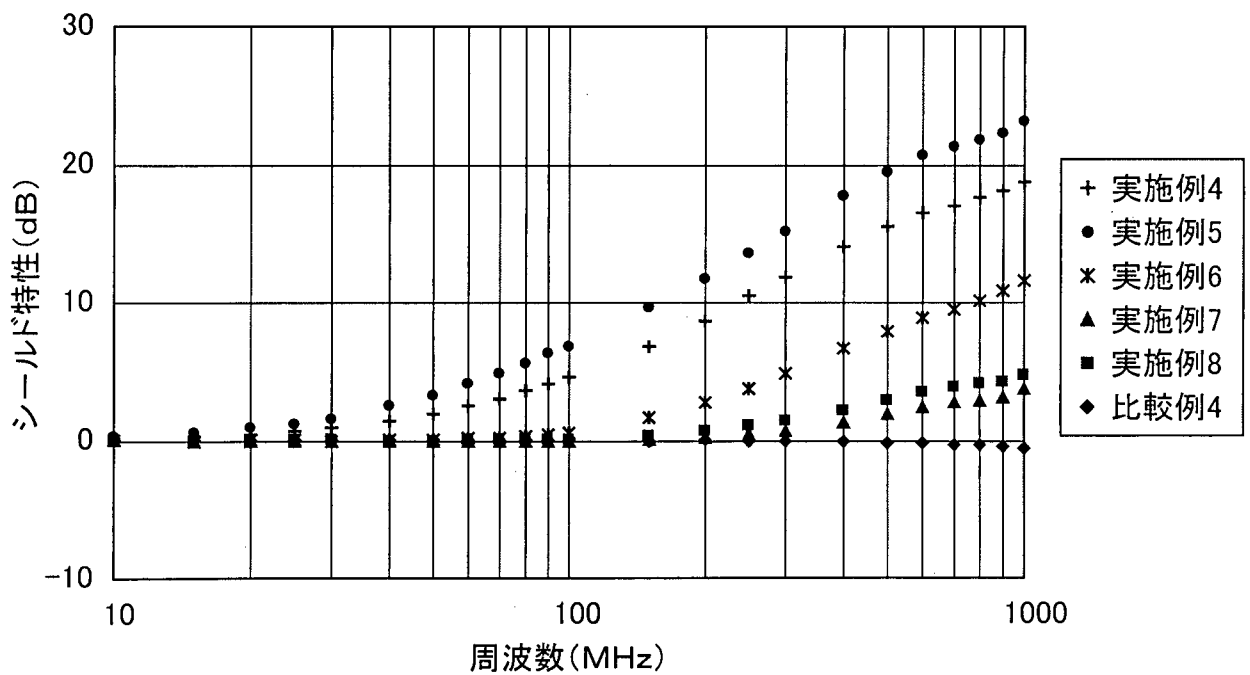


図 1 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H13/48(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)n

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)

D21B1/00-1/38; D21C1/00-11/14; D21D1/00-99/00; D21F1/00-13/12; D21G1/00-9/00
;
D21H11/00-27/42; D21J1/00-7/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 05-295691 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 09 November 1993 (09.11.1993), claims; paragraphs [0004], [0010]; examples (Family: none)	1-8 2-6
X Y	JP 61-225398 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 October 1986 (07.10.1986), claims; page 1, left column; page 2, lower left column; examples (Family: none)	1-8 2-6
X Y A	JP 03-246999 A (Chisso Corp.), 05 November 1991 (05.11.1991), claims; page 2, lower right column; examples (Family: none)	1-7 2-6 8

☒ 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
29 June 2016 (29.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 49-109603 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 18 October 1974 (18.10.1974), claims; page 2, lower right column; examples (Family: none)	1, 5, 7, 8 2-4, 6
A	JP 2000-154491 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 06 June 2000 (06.06.2000), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2000-216583 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 04 August 2000 (04.08.2000), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 62-251137 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 31 October 1987 (31.10.1987), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 61-289200 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 19 December 1986 (19.12.1986), entire text (Family: none)	1-8
A	US 2004/0142620 A1 (BURNS DOANE SWECKER & MATHIS LLP), 22 July 2004 (22.07.2004), entire text & WO 2004/025009 A2	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D21H13/48(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)n

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. D21B1/00-1/38;D21C1/00-11/14;D21D1/00-99/00;D21F1/00-13/12;D21G1/00-9/00;D21H11/00-27/42;D21J1/00-7/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	JP 05-295691 A (株式会社巴川製紙所) 1993.11.09, 特許請求の範囲、[0004]、[0010]、実施例 (ファミリーなし)	1-8 2-6
X Y	JP 61-225398 A (住友化学工業株式会社) 1986.10.07, 特許請求の範囲、第1頁左欄、第2頁左下欄、実施例 (ファミリーなし)	1-8 2-6

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

29.06.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

阿川 寛樹

4 S

4 4 3 7

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
X Y A	JP 03-246999 A (チッソ株式会社) 1991. 11. 05, 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄、実施例 (ファミリーなし)	1-7 2-6 8
X A	JP 49-109603 A (三菱製紙株式会社) 1974. 10. 18, 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄、実施例 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 8 2-4, 6
A	JP 2000-154491 A (株式会社巴川製紙所) 2000. 06. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-216583 A (株式会社巴川製紙所) 2000. 08. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 62-251137 A (三菱レイヨン株式会社) 1987. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 61-289200 A (アイシン精機株式会社) 1986. 12. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	US 2004/0142620 A1 (BURNS DOANE SWECKER & MATHIS L L P) 2004. 07. 22, 全文 & WO 2004/025009 A2	1-8