

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4080558号
(P4080558)

(45) 発行日 平成20年4月23日(2008.4.23)

(24) 登録日 平成20年2月15日(2008.2.15)

(51) Int.Cl. F 1
 D 2 1 H 11/00 (2006.01) D 2 1 H 11/00
 D 2 1 H 15/02 (2006.01) D 2 1 H 15/02

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平8-315609	(73) 特許権者	390032230
(22) 出願日	平成8年11月11日(1996.11.11)		ニッポン高度紙工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-140493		高知県吾川郡春野町弘岡上648番地
(43) 公開日	平成10年5月26日(1998.5.26)	(74) 代理人	100085648
審査請求日	平成15年4月16日(2003.4.16)		弁理士 田中 幹人
審判番号	不服2004-12875(P2004-12875/J1)	(72) 発明者	溝淵 泰司
審判請求日	平成16年6月23日(2004.6.23)		高知県香美郡野市町西野1340番地2
		(72) 発明者	秦泉寺 輝幸
			高知県南国市立田2143番地
		台議体	
		審判長	柳 和子
		審判官	鈴木 紀子
		審判官	橋本 栄和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質高気密度紙及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均繊維径が1 μm以下の微細なセルロースを水に分散させて湿紙を製造し、該湿紙中の水分を水と相溶性のある表面張力の小さい溶媒と置換させて、該湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、厚さが24.6 μm~100 μm、気密度が1000秒/100cc~14000秒/100cc、密度が0.378g/cm³~0.6g/cm³の紙とし、微細な貫通孔を有する多孔質と、高い気密度を同時に実現したことを特徴とする多孔質高気密度紙。

【請求項2】

平均繊維径が1 μm以下の微細なセルロースを水に分散させて湿紙を製造し、該湿紙中の水分を凍結乾燥させて、該湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、厚さが24.6 μm~100 μm、気密度が1000秒/100cc~14000秒/100cc、密度が0.378g/cm³~0.6g/cm³の紙とし、微細な貫通孔を有する多孔質と、高い気密度を同時に実現したことを特徴とする多孔質高気密度紙。

【請求項3】

平均繊維径が1 μm以下の微細なセルロースを水より表面張力の小さい有機溶媒に分散させて湿紙を製造し、該湿紙中の有機溶媒を揮発させて、該湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、厚さが24.6 μm~100 μm、気密度が1000秒/100cc~14000秒/100cc、密度が0.378g/cm³~0.6g/cm³の紙とし、微細な貫通孔を有する多孔質と、高い気密度を同時に実現したことを特

10

20

徴とする多孔質高気密度紙。

【請求項 4】

水に分散させた平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微細なセルロースを原料として湿紙を抄紙し、該湿紙中の水分を水と相溶性のある表面張力の小さい溶媒と置換させて、湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、厚さが $24.6 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、気密度が $1000 \text{秒} / 100 \text{cc} \sim 14000 \text{秒} / 100 \text{cc}$ 、密度が $0.378 \text{g} / \text{cm}^3 \sim 0.6 \text{g} / \text{cm}^3$ の微細な貫通孔を有する多孔質と、高い気密度を同時に実現した紙を製造することを特徴とする多孔質高気密度紙の製造方法。

【請求項 5】

水に分散させた平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微細なセルロースを原料として湿紙を抄紙し、該湿紙中の水分を凍結乾燥させて、湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、厚さが $24.6 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、気密度が $1000 \text{秒} / 100 \text{cc} \sim 14000 \text{秒} / 100 \text{cc}$ 、密度が $0.378 \text{g} / \text{cm}^3 \sim 0.6 \text{g} / \text{cm}^3$ の微細な貫通孔を有する多孔質と、高い気密度を同時に実現した紙を製造することを特徴とする多孔質高気密度紙の製造方法。

10

【請求項 6】

水より表面張力の小さい有機溶媒に分散させた平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微細なセルロースを原料として湿紙を抄紙し、該湿紙中の有機溶媒を揮発させて、湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、厚さが $24.6 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 、気密度が $1000 \text{秒} / 100 \text{cc} \sim 14000 \text{秒} / 100 \text{cc}$ 、密度が $0.378 \text{g} / \text{cm}^3 \sim 0.6 \text{g} / \text{cm}^3$ の微細な貫通孔を有する多孔質と、高い気密度を同時に実現した紙を製造することを特徴とする多孔質高気密度紙の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電池用セパレータ、電解コンデンサ用セパレータ、各種フィルタ等の主として工業材料として使用する多孔質高気密度紙に関し、特に耐熱性、耐薬品性に優れた再生産の可能な天然資源であるセルロースを原料として、微細な貫通孔を有する多孔質であって、かつ、緻密性を有し気密度の高い新規な紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

紙は最も身近な品の一つであり、新聞・書籍はいうに及ばず食べ物や飲み物の容器、家の装飾に用いられているとともに、工業材料としても多用途に使用されており、現代科学の研究課題の一つとなっている。この紙は一般に植物繊維を化学薬品を用いて蒸解したセルロースを水に分散させて、網で抄きあげて湿紙とし、該湿紙を脱水乾燥することで製造している。

30

【0003】

紙のセルロース繊維は主としてセルロースの水素結合によって互いに結合している。即ち、抄きあげた湿紙の乾燥工程において水が蒸発すると、水の表面張力が大きいため、隣同志のセルロース繊維を強力に引き付ける。繊維間距離が小さくなるとワンドルウェアールス力が働き、更に引き付け、ついには水素結合により密着することとなるのである。そして、この水素結合の度合いと繊維径によって繊維間の空隙、即ち紙の気密度が決定されるのである。

40

【0004】

紙の原料であるセルロースは天然高分子であり、230 近辺までの耐熱性があり、酸、アルカリ、有機溶剤などへの耐薬品性も高いため、紙は電池用セパレータ、電解コンデンサ用セパレータ、各種フィルタ等の安価な工業材料として広く使用されているのである。

【0005】

一方、前記した用途において紙と同様の用途の工業材料として、多孔質フィルムが使用されている。この多孔質フィルムは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ と薄く、 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の微細孔がフィ

50

フィルム全面に均一にあいていることからフィルター用途に、又フィルム自体の電気絶縁性が高いにもかかわらず電解液を含浸させたときの電気抵抗が低いことから各種電池用セパレータに使われているなど工業材料として活用されている。

【0006】

多孔質フィルムには石油系樹脂の熱可塑性樹脂あるいはセルロース誘導体である酢酸セルロースなどが原料として使用されている。熱可塑性樹脂を用いて多孔質フィルムを製造するには加熱溶解した熱可塑性樹脂を製膜し、延伸あるいは予め混合しておいた無機物を酸で溶解して製造している。セルロース誘導体を用いる場合は酢酸やアセトンなどの溶剤に溶かして製膜し、延伸して製造している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

紙を電池用セパレータ等の工業材料として使用する場合に、重要なこととして紙の気密度のコントロールがある。電池の陽極活物質と陰極活物質を隔離するための電池用セパレータには両極活物質を隔離するための緻密性が強く求められており、特にリチウムイオン電池用セパレータにおいては、セパレータの緻密性を確保するため気密度として1000秒/100cc以上を有することが必要条件の基準となっている。

【0008】

従来、紙の気密度のコントロールは次のふたつの方法により行われている。一つは原料となるセルロース繊維の叩解の度合いを進めて、より密度の高い紙を製造する方法であり、もう一つは紙を厚くする方法である。

【0009】

叩解の程度による気密度のコントロールでは、叩解の浅いセルロース繊維を用いて低密度の紙に抄紙すると気密度は低く、叩解を進めたセルロース繊維を用いて密度を高く抄紙すると気密度を高くすることができる。セルロース繊維の叩解の程度がJIS P8121に規定するCSF(カナダ標準形口水量、Canadian Standard Freeness、以下、JIS法CSFという)の値で770mlとほとんど叩解していないバージンパルプを用いて、密度を 0.3 g/cm^3 、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の紙を抄紙すれば、気密度を約1秒/100ccにコントロールすることができ、JIS法CSFの値で400ml程度まで叩解を進めて抄紙すれば、同一厚さの紙であっても叩解を進めることによって、密度を 0.3 g/cm^3 から 0.55 g/cm^3 に高めることができ、気密度を数百秒/100ccにコントロールすることができる。

【0010】

そこで、叩解を高度に進めていけば気密度を数千秒/100ccから数万秒/100ccまで、あるいはそれ以上までコントロールすることが可能ではないかと考えられる。しかしながら、ある程度以上叩解を進めた原料を使用した場合、紙の表裏間の貫通孔が存在しなくなってしまう、従来の紙では電池用セパレータとして要求されている1000秒/100cc以上の気密度をコントロールすることはできなかった。これはJIS法CSFの値で約200mlより叩解を進めて抄紙をすると、繊維間の空隙がなくなってしまう、紙にはもはや貫通孔が存在しなくなり、気密度は無限大となって實際上測定できなくなるからである。これは紙が自己接着力をもつセルロースで製造されることに起因する避け難い性質である。

【0011】

一般に繊維径が小さいほど水の表面張力による湿紙中の繊維間に働く力は大きくなる。このことはキャンプベル効果(Campbell効果)として知られている。キャンプベルの試算によると繊維径 $30\text{ }\mu\text{m}$ の繊維間の引力は 6.1 Kg/cm^2 、であるのに対し、繊維径 $2\text{ }\mu\text{m}$ では繊維間の引力は 38 Kg/cm^2 となり、更に繊維径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ となると繊維間の引力は 174 Kg/cm^2 になる。高度に叩解された植物繊維は繊維径が元の大きさに比べ小さくなっており、その繊維間に働く力も大きく、繊維間の距離も小さくなっている。そこで、湿紙の状態から乾燥工程に入ると水が蒸発し、このとき水の表面張力が大きいため、隣同志の繊維を強力に引き付ける。繊維間距離が小さくなるとワンドルウ

10

20

30

40

50

アールス力が働き、更に繊維相互を引き付け、ついには水素結合により密着することとなり、繊維間の空隙が減少してしまう。そのため、J I S 法 C S F の値で 2 0 0 m l 以下に叩解を進めると得られた紙の繊維間の空隙がなくなってしまうため、気密度が測定できなくなるのである。一方、叩解の程度が浅く大きな繊維の形状が保持されている場合には、繊維の接触点で水素結合が発生しても全体としてみると空隙が多く存在するのである。

【 0 0 1 2 】

また、J I S 法 C S F の値で 2 0 0 m l に到る前に、J I S 法 C S F の値の微調製を試みることによって、1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以上の気密度をコントロールすることはできない。上記したように、繊維径が小さくなると、繊維間に働く力が急激に大きくなる。しかもセルロース繊維を叩解するとセルロース繊維は 1 / 2 や 1 / 3 に段階的に開裂して行くのではなく、直径 0 . 4 μ m 程度のフィブリルが繊維の外部から段階的にひげ状に発生して行く。即ち、叩解の程度は 0 . 4 μ m のフィブリルの発生状況のことであり、叩解が進むことはフィブリルの比率が増加することを示している。一方、基となるセルロース繊維、例えば針葉樹パルプの繊維は長径 4 0 μ m、短径 1 0 μ m 程度の楕円形であり、マニラ麻パルプの繊維は直径 2 0 μ m 程度のほぼ円形である。そのため、叩解の程度はマニラ麻パルプであれば、直径 2 0 μ m の繊維と、直径 0 . 4 μ m のフィブリルの比率の変化として捉えることができる。よって、J I S 法 C S F の値で 2 0 0 m l に到る前の微妙な J I S 法 C S F の値の調製で気密度をコントロールすることはできないのである。また、試みたとしても目標値に対し、 \pm 数千秒 ~ 数万秒 / 1 0 0 c c のバラツキが発生することとなると考えられる。

【 0 0 1 3 】

そのため、叩解の程度を調節することによって、気密度として数百秒 / 1 0 0 c c の紙を製造することはできても、1 0 0 0 ~ 数万秒 / 1 0 0 c c の気密度をコントロールしながら製造することはできなかった。

【 0 0 1 4 】

また、もう一つの気密度を高くする方法として紙を厚くする方法がある。理論的には空気の通過する距離が長くなればなるほど気密度は高くなり、紙を厚くすれば高気密度の紙を製造することが可能である。しかし、電池用セパレータ等の工業材料として使用するためにはできるだけ薄い方が良い。例えばリチウムイオン電池のセパレータとして使われている多孔質フィルムは 2 5 μ m が一般的であり、電解コンデンサに使われるセパレータは 1 5 ~ 9 0 μ m が主に使われており、これより厚いものは実際上使用することができない。特に現在ではより高容量化、小型軽量化が望まれており、従来より更に薄くすることが期待されている。よって、工業材料として要求される 1 0 0 μ m 以下の厚さの範囲では、厚さを調整することによって、或は叩解の程度と厚さの調整を併用することによって気密度を 1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以上でコントロールすることはできなかった。

【 0 0 1 5 】

そのため、現在は多孔質で高気密度が要求される電池用セパレータや各種フィルタ等の工業材料としては前記した多孔質フィルムが使用されているのである。この多孔質フィルムは気密度が数千秒 / 1 0 0 c c から数万秒 / 1 0 0 c c のものを得ることができるのである。

【 0 0 1 6 】

多孔質フィルムの原料として石油系樹脂の熱可塑性樹脂や酢酸セルロースのようなセルロース誘導体が使われている。石油系樹脂の熱可塑性樹脂としてポリエチレン (P E) 及びポリプロピレン (P P) が主に使われている。これらの樹脂は耐薬品性には優れているものの P E の耐熱温度は高くても 1 2 0 $^{\circ}$ C、P P の耐熱温度は 1 6 0 $^{\circ}$ C であり、耐熱性に乏しい。一方、セルロース誘導体である酢酸セルロースは 2 3 0 $^{\circ}$ C 近辺までの耐熱性を有しているものの、酢酸、アセトンなどの薬品に溶解するため、耐薬品性に乏しい。このためセルロース誘導体の多孔質フィルムは電池用セパレータとして使用することができない。このように多孔質フィルムには耐薬品性に優れていれば耐熱性に乏しく、耐熱性に優れていれば耐薬品性に乏しく、両者を合せ持つものがなかった。また、多孔質フィルムは原料

10

20

30

40

50

とする熱可塑性樹脂が高価であり、製造工程も複雑であることから製造単価を引き下げることが困難である。

【0017】

一方において、製品となった電池などの工業製品からは安全性向上のため更なる耐熱性を持ったセパレータ等の開発が期待されている。例えば、リチウムイオン電池ではリチウム金属の発火温度である190℃以上でも形態を保持するセパレータが求められている。現在、このような要求に応える耐熱性を有する多孔質フィルムは存在しない。また、PE、PPいずれにしても石油系資源であり、昨今の環境に対する配慮から新たな素材が求められている。

【0018】

上記した従来の抄紙法による紙と、石油系樹脂の熱可塑性樹脂から製造した多孔質フィルムの特性を比較検討した結果を表5に示す。

【0019】

【表5】

種類		気密度 (秒/100cc)	利点	欠点
従抄 来紙 の法 に よ る 紙	低密度紙	1~1000	230℃の耐熱性有り 電気特性が良い 再生産可能な天然資源	ピンホールがあり、緻密性に欠ける
	高密度紙	測定不能	230℃の耐熱性有り 緻密である 再生産可能な天然資源	電気特性が悪い
多 孔 質 フ ィ ル ム	熱可塑性 樹脂製	500~	電気特性が良い 緻密である	耐熱性に乏しい 環境問題
	セルロース 誘導体制	500~	緻密である 再生産可能な天然資源	耐薬品性に乏しい

注1. ここで低密度紙とは $0.3\sim 0.6\text{g/cm}^3$ 、高密度紙とは 0.7g/cm^3 を越えるものとした。

2. 電気特性とは電解液を含浸したときのセパレータの抵抗を測定した。

【0020】

表5に示すように、素材としてのセルロースは230℃までの耐熱性を有しており、セルロースを溶かす薬剤が今も探索されていることからも分るように薬品に対して安定であり、耐熱性も耐薬品性を合せ持っていると言える。一方、多孔質フィルムは本質的に耐熱性、耐薬品性に欠けている。そこで、叩解の程度を進めた原料で製造され、気密度が無量大

となつて測定不能となる高密度紙を多孔質のものとする事ができれば、従来不可能とされていた高気密度であつて低密度の紙を得ることができる。即ち、叩解を進めた原料を使用しても、空気が通過することのできる微細な貫通孔を有する紙を製造することができれば、高気密度であつて低密度の紙を得ることができるのである。この高気密度であつて低密度の紙によれば、気密度を高いレベルでコントロールすることができ、従来の気密度を上げると密度が高くなって電気特性が悪く、密度を下げて電気特性を良くすると気密度が下がり緻密性に欠けることとなり、気密度と電気特性を同時に満足させることが困難であつた紙の欠点を解消することができる。更に、多孔質フィルムが耐熱性の不足により使用できなかった分野への利用や、従来使用されていた製品の安全性の向上に寄与することができ、同時に石油資源の利用から再生産可能な天然資源への利用へと転換を図ることができ

10

【0021】

そこで、本発明は上記従来の事情に基づき、耐熱性、耐薬品性に優れた再生産の可能な天然資源であるセルロースを原料として、微細な貫通孔を有する多孔質で低密度であるとともに、緻密性を有して気密度が高い新規な多孔質高気密度紙、具体的には厚さが100 μm 以下、気密度が1000秒/100cc以上、密度が0.6 g/cm^3 以下の多孔質高気密度紙を提供することを課題とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を達成するために、平均繊維径が1 μm 以下の微細なセルロースを水に分散させて湿紙を製造し、該湿紙中の水分を水と相溶性のある表面張力の小さい溶媒と置換させて、該湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、厚さが24.6 μm ~100 μm 、気密度が1000秒/100cc~14000秒/100cc、密度が0.378 g/cm^3 ~0.6 g/cm^3 の紙とし、微細な貫通孔を有する多孔質と、高い気密度を同時に実現した多孔質高気密度紙及びその製造方法を基本として提供する。また、原料を水より表面張力の小さい有機溶媒に分散させて抄紙する。湿紙中の水分は凍結乾燥させ、或いは湿紙中の有機溶媒は揮発させることにより乾燥させる。

20

【0023】

上記本発明によれば、湿紙の状態においてセルロース繊維間の空隙構造に保持された水を溶媒置換又は凍結乾燥によって乾燥し、或はセルロース繊維を有機溶媒に分散させて抄紙することにより湿紙を製造し、湿紙中の有機溶媒を揮発させることにより乾燥させるため、従来の抄紙法のように湿紙からの乾燥工程で水が蒸発するときに隣同志の繊維を強力に引き付けて水素結合により密着することがない。そのため、平均繊維径が1 μm 以下の微細なセルロース繊維を原料として、高気密度であつて多孔質の紙を、厚さを厚くすることなく得ることができる。具体的には厚さが100 μm 以下、気密度が1000秒/100cc以上、密度が0.6 g/cm^3 以下の多孔質高気密度紙を得ることができる。しかも、セルロース繊維を原料とするため、現在の工業紙に要求されている耐熱性、耐薬品性を大幅に向上させることができる。

30

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる多孔質高気密度紙及びその製造方法の各実施形態を説明する。本発明は平均繊維径が1 μm 以下の微細なセルロースを原料として湿紙を製造し、該湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させることにより、微細な貫通孔を有することに特徴を有する。

40

【0025】

従来の抄紙法においても、原料としてのセルロース繊維の叩解を進めていくと得られる紙の気密度は高くなるが、前記したようにJIS法CSFの値で約200ml以下に叩解を進めて抄紙をすると、繊維間の空隙なくなつてしまい、紙には貫通孔がもはや存在しなくなり、気密度は無限大となつて實際上測定できなくなつてしまう。しかしながら、その場合であつても湿紙の状態においては空隙構造を有する。即ち、乾燥した紙には貫通孔が存

50

在しなくても、乾燥前の湿紙には貫通孔が存在する。乾燥することによって、水分が蒸発し、セルロース繊維相互の水素結合によって空隙が癒されて貫通孔が存在しなくなるが、湿紙の状態ではどんなに叩解の程度を進めたとしても水分が保持されている空隙が存在するのである。例えば、JIS法CSFの値で約200ml以下まで叩解を進めて抄紙したとしても、湿紙の状態ではプレスすることにより脱水することができる。このことは湿紙中に連続した水の流路が存在することを示しているに他ならない。本発明は乾燥時における湿紙の空隙構造に与える水の影響を極力小さくすることによって、この湿紙状態の空隙構造、即ち水の流路を保持したまま乾燥させて、微細な貫通孔を有する多孔質高気密度紙を提供するものである。

【0026】

先ず、本発明は高気密度の紙を得ることを目的とするため、平均繊維径が1μm以下の微細なセルロースを原料とする。繊維径が平均1μm以下の微細な繊維でなければ、厚さが24.6μm~100μm、気密度が1000秒/100cc~14000秒/100cc、密度が0.378g/cm³~0.6g/cm³の高気密度を実現する緻密性を得ることができないためである。具体的には高度に叩解したセルロース、或はマイクロフィブリル化セルロース(MFC)を使用する。高度に叩解したセルロースは、基のセルロースの繊維の形状が破壊されて、外部フィブリル化が進み、直径0.4μm程度のフィブリルの占有率が高くなっているものであり、平均繊維径としては1μm以下のものである。なお、本発明でいう平均繊維径が1μm以下の微細なセルロースは、フィブリルの占有率が高いもの、即ちフィブリルが繊維の主たる要素となっていればよく、フィブリルだけのものと共に、一部にフィブリル化されていない繊維径1μmを越える基の繊維が残存しているものであってもよい。

【0027】

前記したようにセルロース繊維を叩解するとセルロース繊維は1/2や1/3に段階的に開裂して行くのではなく、直径0.4μm程度のフィブリルが繊維の外部から段階的にひげ状に発生して行く。従って、天然セルロース繊維を叩解或は他の手段によって、開裂させて平均繊維径を小さくすることはできないのである。叩解の程度は0.4μmのフィブリルの発生状況のことであり、叩解が進むことはフィブリルの比率が増加することを示している。本発明ではこのフィブリルの占有率の高い微細な天然セルロースを原料とするものである。因に天然セルロース繊維で繊維径の小さいものとしてエスパルト繊維があるが、このエスパルト繊維でも繊維径は10μm程度である。

【0028】

使用するセルロースそのものには限定がなく、針葉樹木材パルプ、広葉樹木材パルプ、エスパルトパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、コットンパルプ等の天然セルロース繊維、或はこれら天然セルロース繊維を冷アルカリ処理して得たマーセル化パルプ、更には普通レーヨン繊維、ポリノジックレーヨン繊維、有機溶剤紡糸レーヨン繊維等の再生セルロース繊維などのいずれでもよい。なお、使用するセルロースは洗浄・脱水・除塵など公知の方法で不純物を除去しておく。

【0029】

これらのセルロースを平均繊維径が1μm以下の微細なセルロースとするための手段の一つとして、JIS法CSFの値で200ml以下に、或は変法CSFの値で700ml以下まで高度に叩解を行う。通常、叩解の程度はJIS法CSF(JIS P8121)の値で測定される。しかしながら、本発明ではより正確に気密度をコントロールするための叩解の程度の基準として、JIS法CSFとともに、JIS法CSFの変法として、変法CSFにより叩解の程度を特定する。そこで、JIS法CSFの内容及び本発明で基準とする変法CSFの内容について以下に説明する。

【0030】

〔JIS法CSF〕

JIS P8121に規定されている測定手段である。先ず測定するパルプ3gを水で良く離解して正確に1000mlの試料液とし、この試料液を図7(A)に示すカナダ標準

10

20

30

40

50

型フリーネステスターの口水筒 3 1 に入れて上蓋 3 2 を閉める。次に下蓋 3 3 を開けて、上蓋のコック 3 4 を開けると、口水筒 3 1 の下部に配置された 8 0 メッシュの網 3 5 を通じて口水が流れ出る。このとき 8 0 メッシュの網 3 5 上には繊維がマット状に堆積して行く。試料液はこのマット状の繊維間を通過して、口水としては図 7 (B) に示す口水筒 3 1 の下方に位置する漏斗 3 6 に入り下部排出口 3 7 から流出する。このとき漏斗 3 6 へ一度に多くの口水が入れば、口水は排出口 3 7 だけでなく、漏斗 3 6 の横に取付けた側管 3 8 からも排水される。この側管 3 8 からの排水をメスシリンダーに受け、この排水の量をもって C S F の値とする。なお、図 7 (C) は架台 3 9 を示すものであり、上台 4 0 に口水筒 3 1 を載置し、下台 4 1 に漏斗 3 6 を載置して、口水筒 3 1 と漏斗 3 6 の高さを中心を合わせて測定するものである。

10

【 0 0 3 1 】

C S F の値は 1 0 0 0 m l の試料液が口水筒 3 1 から口水として漏斗 3 6 に一度に流入する量によって決定される。漏斗 3 6 に一度に多量の口水が流入した場合は、下部排出口 3 7 から全量を排出することができず、溜った口水が側管 3 8 からあふれ出ることとなる。一方、口水が少しずつ流出すると全量が下部排出口 3 7 から排出されることとなり、側管 3 8 から流出することはない。この場合 C S F は 0 m l となる。また、叩解の程度が浅いとマット状の繊維間を水が通過することができ、口水の量が多く流入速度も早いため、C S F の値が高くなる。一方、叩解の程度が高いとマット状の繊維間を水が通過しにくくなり、口水の量が減り流入速度も遅くなるため、C S F の値が低くなるのである。

20

【 0 0 3 2 】

J I S 法 C S F ではパルプの採取量を 3 g と規定している。この方法は叩解度の低いパルプを想定しており、低気密度紙を抄紙するには、J I S 法 C S F は叩解の程度の変化が値として判り易くて都合が良い。しかしながら、高気密度の紙を抄紙するため叩解を進めていくと、ある時点から J I S 法 C S F の値が 0 m l となって、叩解の進行度を把握することができなくなる。本発明の課題とする多孔質高気密度紙を得るためには J I S 法 C S F で規定する 0 m l 前後からそれ以降の原料叩解が重要である。そこで、本発明では、高度に叩解を進めた原料の叩解の程度をより正確に測定するために、J I S 法 C S F を基準として次のような変法を用いた。

【 0 0 3 3 】

〔変法 C S F 〕

J I S P 8 1 2 1 に規定する方法を基本とし、パルプ量のみを 3 g から 0 . 3 g に変更して測定した。採取パルプの量以外は全て J I S 法 C S F と同様とした。

30

【 0 0 3 4 】

この変法 C S F によれば、高度に叩解を進めた原料であっても叩解の程度の差を C S F の値として捉えることができる。この J I S 法 C S F による測定値と変法 C S F による測定値を比較検討するため、図 1 に叩解を進めたときの J I S 法 C S F と変法 C S F の値の変化をグラフとして示すと共に、図 2 に縦軸に変法 C S F の値を、横軸に J I S 法 C S F の値を取って、両者の関係をグラフとして示す。図 1 に示すように、変法 C S F で 7 0 0 m l の値は、J I S 法 C S F で略 2 0 0 m l の値となり、変法 C S F で 3 0 0 m l の値は J I S 法 C S F では 0 m l となって、もはや叩解の程度を C S F の値として測定することができない。また、図 2 に示すように叩解の浅い初期の段階、即ち J I S 法 C S F の値で 2 0 0 m l 以上の状態 (2 0 0 ~ 8 0 0 m l) では J I S 法 C S F の測定値が大きく変化するのに対し変法 C S F の値の測定値は変化が乏しい。この段階では J I S 法 C S F の方が叩解の深浅の程度を把握しやすい。逆に、叩解が進んだ段階、即ち J I S 法 C S F で 2 0 0 m l 以下の値となると、変法 C S F での測定値の方が変化が大きくなって捉らえやすくなる。一方、J I S 法 C S F の値では 0 m l になった場合においても変法 C S F の値では 3 0 0 m l であり、更に叩解を進めた場合 J I S 法 C S F では測定不可能であるが、変法 C S F では叩解の程度を数値として測定することができる。

40

【 0 0 3 5 】

変法 C S F の値は図 2 中の換算式を用いることにより、J I S 法 C S F の値から換算する

50

ことができる。なお、換算式は図2に示すように、JIS法CSFの値で、200ml以下の値、200～600mlの範囲の値、600～800の範囲の値の3種類のゾーンにて係数を異にしている。なお、表3においてrは相関係数であり、JIS法CSFの値から換算式によって求めた変法CSFの値が実際の値と一致していることを示している。

【0036】

変法CSFではパルプ量をJIS法CSFの1/10である0.3gとすることによって、パルプの絶対量の減少と共に、料試料液の濃度が低下することとなり、口水の流入量が増加し流入速度も大きくなる。そのため、JIS法CSFと比較してCSFの値が高くなるのである。例えばJIS法CSFの値で0mlまで叩解したパルプではJIS法CSFの測定方法である3gで測定すると、試料液の粘度が高くなり、80メッシュの網35の上10に小量で緻密なマット状の繊維が形成されて、口水の流出が止まってしまうため、それ以上に叩解を進めたパルプのCSFの測定を行うことができなくなる。これに対し、変法CSFの0.3gでは試料液の粘度が低く、80メッシュの網35の上10にマット状の繊維が形成される前に一定量の口水が口水筒31から漏斗36に流入するため、側管38からあふれ出た口水の量を測定することができ、JIS法CSFで0ml以下に更に叩解を進めたパルプのCSFの値を変法CSFとして測定できるのである。

【0037】

そこで、フィブリルを発生させて本発明における平均繊維径が1μm以下の微細なセルロースとするためには、JIS法CSFの値で200ml以下に、或は変法CSFの値で700ml以下まで高度に叩解を行う必要があり、更に求める高気密度に応じて変法CSF20の値で700ml～0mlまでの叩解を行う。

【0038】

また、叩解することなく、平均繊維径が1μm以下の微細なセルロースとしてセルロース繊維を高圧下剪断力で解繊したマイクロフィブリル化セルロース(MFC)を使用することもできる。MFCとしては商品名：ダイセル化学株式会社製のセリッシュKY-110Sが市販されている。更に、現在工業的に使用はされていないが、バクテリアセルロースを使用することもできる。バクテリアセルロースとはバクテリアが生産するセルロースのことで、繊維径が数nm(ナノメートル)～数十nmである。

【0039】

これら所定の叩解を行った平均繊維径が1μm以下の微細なセルロース或はマイクロフィブリル化セルロース等からなる原料を水に分散させて、抄紙機上で抄紙を行うことにより、湿紙を製造する。抄紙機としては、平均繊維径が1μm以下の微細なセルロースであるため長網抄紙機を用いる。なお、製造した多孔質高気密度紙の強度向上のため叩解の浅い原料を用い円網抄紙機で抄紙したものを抄き合わせる長網円網コンビネーションマシンで抄紙することも有効であるが、少なくとも1層は高度に叩解した原料を長網抄紙機で抄紙した湿紙が含まれていることが必要である。

【0040】

更に、湿紙を製造する手段として抄紙機を使用することなく、平板上に原料としてのセルロース繊維の水系ドープ液をドクターブレード等でキャストリングして湿紙としての膜を形成することもできる。本発明における湿紙はキャストリング製膜による湿膜を含むもの40である。

【0041】

このようにして製造した湿紙中には、変法CSFの値で700ml～0mlに叩解した平均繊維径が1μm以下のフィブリル化した微細なセルロースを原料としていても、水の存在するセルロース繊維間の空隙構造を有している。本発明はこの湿紙中の空隙構造を保持したまま乾燥させるものである。そのために、湿紙中の空隙構造に保持された水を表面張力の小さい他の溶媒で置換して乾燥させる。この溶媒置換乾燥に用いる溶媒としては水と相溶性があり、表面張力の小さいものが適している。一般にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類やアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが適している。また、置換は浸漬・プレス脱液あるいは噴霧・脱50

液等の方法で行う。目的とする気密度により、置換操作は1回もしくは複数回行う。溶媒置換は抄紙機上で行ってもよいし、湿紙のまま巻き取り別途行ってもよい。なお、製造された湿紙は溶媒置換の前に予め、プレスロールにより余分な水分を脱水しておくことよい。

【0042】

上記した溶媒置換乾燥に代えて、凍結乾燥を採用することもできる。この凍結乾燥は湿紙を凍結させた後に、減圧下の条件で凍結した水分を昇華させて乾燥させる方法である。なお、本発明において凍結後、減圧下で凍結した氷を昇華させるのは、凍結した水分が再度融け、水の状態になった後に乾燥したのでは水の影響によるセルロース繊維相互の水素結合を防止して湿紙の空隙構造を維持できないためである。

【0043】

溶媒置換された湿紙中、或は凍結乾燥した湿紙中に残っている溶媒及び水は乾燥することにより取り除く。乾燥は従来のドラム式ドライヤーでもよいし、送風や赤外線などを用いることもできる。

【0044】

更に本発明では湿紙を製造するのに水を当初から使用せずに、平均繊維径が1 μm以下の微細なセルロースを水より表面張力の小さい有機溶剤に分散させて、抄紙又はキャストイング製膜により湿紙を製造し、該湿紙中の有機溶剤を揮発・乾燥させることにより、湿紙に存在する空隙構造を保持したまま乾燥させるようにしてもよい。

【0045】

また、本発明にかかる多孔質高気密度紙を電池用セパレータや、電解コンデンサ用セパレータ、各種フィルタとして使用する場合は、求められる電気特性、あるいはフィルタとして求められる口過特性に応じてセルロース繊維に無機フィラーを添加することが有効である。これは無機フィラーとセルロースはもともと水が介在しても水素結合を形成せず、湿紙中の空隙が大きいいため、電気特性や口過特性が改善されるためと考えることができる。

【0046】

以上説明した原料、湿紙製造方法、乾燥方法、紙の厚さ、密度等の組み合わせにより気密度をコントロールして多孔質高気密度紙を製造することができる。得られた多孔質高気密度紙は湿紙の状態のときの空隙構造をそのまま維持しているため、微細な貫通孔を有しており、原料となるセルロース繊維の叩解の程度等に応じて高気密度を有する。また、原料としてのセルロース繊維の叩解の程度をJIS法CSFで200ml以下、変法CSFの値で700~0mlとしても、叩解の程度に応じて微細な貫通孔を維持しており、気密度が無限大となることはない。即ち、従来製造できなかった厚さが24.6 μm ~ 100 μm、気密度が1000秒 / 100cc ~ 14000秒 / 100cc、密度が0.378g / cm³ ~ 0.6g / cm³の多孔質高気密度紙を得ることができた。

【0047】

次に本発明にかかる多孔質高気密度紙の製造方法について説明する。まず、原料となるセルロース繊維をピーターあるいはダブルディスクリファイナー等の製紙用叩解機で所定のJIS法CSF又は変法CSFの値まで叩解し、これを原料紙料2として図4に示すように長網インレット1に収納し、長網インレット1の下部で回転する長網ワイヤー3の表面に供給して、長網ワイヤー3の表面に連続した湿紙4を形成する。形成された湿紙4はウェットフェルト5に移送されて搬送され、プレスロール6にて過剰の水分が取り除かれる。その後所定の溶媒8を収納した第1の溶媒パット7に湿紙4を浸漬して、湿紙4中の水分と溶媒8を置換し、その後プレスロール9により余分な溶媒8を取り除いて、再び溶媒8が収納された第2の溶媒パット10に湿紙4を浸漬して、湿紙4中に残存する水分と溶媒8を置換する。その後プレスロール11により余分な溶媒8を取り除くと共に、ドライフェルト12に移送されて搬送され、蒸気あるいは熱媒体によって加熱された円筒形状のドライヤー13の外表面に接触して乾燥させて、巻取ロールに巻き取られて多孔質高気密度紙14が製造される。この乾燥工程において、セルロース繊維を水素結合させて空隙構造を癒してしまう水分が存在せず、溶媒に置換されているため、乾燥後にも湿紙の空隙構造がそのまま維持された多孔質で高気密度の紙を製造することができる。この図4の例では

10

20

30

40

50

長網抄紙機で抄紙後に抄紙機上で溶媒置換し、乾燥させて巻き取る例である。

【0048】

図5は湿紙4を溶媒に浸漬することに代えて、湿紙4上に溶媒8を噴霧することによって、湿紙4中の水分と溶媒を置換するものである。前記図4と同一構成の部分については同一の符号を付して説明を省略する。なお、図5は図4と同様の長網抄紙機で抄紙された湿紙4を乾燥することなく巻き取り（ウエットワインディング）、長網抄紙機とは別の機械で溶媒置換する例を示している。即ち、ロール状に巻き取られた湿紙4はウエットフェルト5に移送されて搬送され、プレスロール6で過剰な水分が取り除かれ、その後湿紙4上に溶媒8が第1の溶媒噴霧器16により噴霧されて、湿紙4中の水分と溶媒8が置換される。噴霧された溶媒8は吸引脱液装置17によって吸引脱液されると共に、湿紙4から過剰な溶媒がプレスロール9にて取り除かれ、再び溶媒8が第2の溶媒噴霧器液18により噴霧され、湿紙4中に残存する水分と溶媒8が置換される。噴霧された溶媒8は吸引脱液装置19によって吸引脱液されると共に、その後湿紙4から過剰な溶媒がプレスロール11にて取り除かれる。以後は図4の例と同様である。このように溶媒置換は抄紙機上で行ってもよいし、又別途行ってもよい。なお、図4における浸漬による溶媒置換、及び図5における噴霧による溶媒置換は2回行ったが、その回数は溶媒の種類や、原料、製造された湿紙等に必要に応じて選択するものである。

10

【0049】

次に図6は溶媒置換に代えて、凍結乾燥によって湿紙中の空隙構造を保持したまま乾燥する例を示すものである。先ず湿紙4を冷凍庫21内にて-70の温度で凍結させて凍結湿紙4aとする。次に凍結湿紙4aを凍結乾燥器22内に収納し、凍結乾燥器22内の空気を脱気して減圧する。減圧によって凍結湿紙4a中の水分が凍結した氷が昇華して脱水されて、多孔質高気密度紙14aが製造される。尚、昇華を促進するために凍結乾燥器22内に昇温棚23を設置して、該昇温棚23に凍結湿紙4aを載置することが好ましい。なお、この際、凍結した氷が水に戻ることなく、氷から昇華することで乾燥することが肝要である。

20

【0050】

従来の抄紙法では本発明に規定するほど叩解した原料を抄紙し乾燥する場合、多筒式のドライヤーが必要であるが、本発明のように湿紙中の水分を溶媒置換したものを乾燥する場合は、単筒式のドライヤーで十分である。これは従来の抄紙法では乾燥時の水分が蒸発する際、メニスカスの後退と同時に繊維を引きつけ合い、これがヒジワ（乾燥ジワ）となるため多筒式ドライヤーにより徐々に乾燥する必要があるからである。本発明の場合、乾燥時には、ヒジワ（乾燥ジワ）の原因となる水分がないため、又使用した溶媒が容易に飛散するため単筒式のドライヤーにより乾燥を行うことができる。更に、ドライヤーも従来のドラム式ドライヤーに限定することなく、赤外線ドライヤーや送風ドライヤーなど各種の乾燥方法が利用できる。

30

【0051】

【実施例】

そこで、本発明にかかる多孔質高気密度紙の具体的な各種実施例と、比較のために製造した従来品の比較例を示す。各実施例および比較例の各測定値は次の方法で測定したものである。なお、JIS法CSF及び変法CSFの測定法は前記した通りである。

40

【0052】

(1) 厚さ、密度

旧JIS C2301（電解コンデンサ紙）に規定された方法で測定した。

【0053】

(2) 気密度

気密度に関してはJIS C2111（電気絶縁紙試験方法）に規定する“12.1 気密度”の項に従い、B型試験器（ガーレーデンソメータ）によって測定した。但し穴の部分の直径が6mmであるアダプターを使用した。

【0054】

50

【実施例 1】

実施例 1 は木材パルプ（NUKP：針葉樹未晒クラフトパルプ）をダブルディスクリフアイナーを用いて変法CSFの値で50mlまで高度に叩解したものを水に分散させて、長網抄紙機により湿紙を抄紙し、プレスロールにて過剰な水分を取り除いた後にロール状に巻き取った。このロール状の湿紙を繰り出して図4に示すように、エチルアルコールに浸漬して湿紙中の水分とエチルアルコールとを置換する作業を2度繰り返した後に、ドライヤーでエチルアルコール及び残渣としての水を乾燥させて、厚さ30.3 μm 、密度0.508 g/cm^3 の多孔質高気密度紙を得た。

【0055】

【比較例 1, 2】

実施例 1 における湿紙中の水分をエチルアルコールで溶媒置換することなく、通常の抄紙法におけるドライヤーで乾燥させたものであり、厚さは20.8 μm 、密度0.745 g/cm^3 となった。比較例 2 は実施例 1 と略同一厚さ、同一密度とするために、実施例 1 の原料の叩解の程度を変法CSFの値で780mlとして、円網抄紙機で湿紙を製造し、該湿紙中の水分をエチルアルコールで溶媒置換することなく、通常の抄紙法におけるドライヤーで乾燥させたものであり、厚さは30.2 μm 、密度0.513 g/cm^3 となった。これら実施例 1 と比較例 1, 2 の気密度等を表 1 に示す。

【0056】

【表 1】

	原料調成	得られた紙の特性			
	変法CSF ml	厚さ μm	坪量 g/m^2	密度 g/cm^3	気密度 秒/100cc
実施例 1	50	30.3	15.4	0.508	3250
比較例 1	50	20.8	15.5	0.745	∞
比較例 2	780	30.2	15.5	0.513	2.5

【0057】

実施例 1 は原料セルローズとして未晒クラフトパルプを使用しているため、本来ならば茶色の外観を呈するはずであるが、実際の外観は色目も白く、不透明感があった。このように白く不透明感があるのは溶媒置換乾燥を行っているために、湿紙中に存在した空隙構造がそのまま紙層内に残存しているため、光を乱反射するためである。実施例 1 の気密度は3250秒/100ccであって、極めて緻密ではあるが、空気が通り抜けることから貫通孔が存在していることが分る。従来製造できなかった1000秒/100cc以上の実現している。しかも、厚さは30.3 μm であり、密度も0.508 g/cm^3 と変法CSFの値で50mlと高度に叩解しているにもかかわらず、比較例 1 より格段に低密度となっている。比較例 1 は溶媒置換を行っていないため、実施例 1 と同じ湿紙から製造したにもかかわらず、厚さが20.8 μm であって、実施例 1 より薄くなり、密度も0.745 g/cm^3 と高くなって、色は茶色でフィルム状になっている。また、貫通孔が存在せず気密度も となって測定することができない。実施例 1 と比較例 1 は原料調成が同じ原料であるが、抄紙された紙の厚さ、密度には大きな差がある。これは溶媒置換を行わなかった比較例 1 が乾燥の際、表面張力の大きい水が蒸発し繊維同志をひき付け合い、繊維間に強固な結合ができたのに対し、溶媒置換した実施例 1 は水の蒸発に伴う繊維間のひき付け合いが無く、密度の低い紙となったためである。よって、実施例 1 によれば、叩解の程度を進めた原料を使用しても貫通孔を有する多孔質で低密度であるとともに、緻密性を

有して高気密度の紙を得ることができている。

【 0 0 5 8 】

そこで、実施例 1 と略同じ厚さと密度である比較例 2 を実施例 1 を比較すると、比較例 2 の気密度は 2 . 5 秒 / 1 0 0 m l であって、貫通孔は存在するが、緻密性がないことが判る。よって、目的とする気密度を達成することができない。これは表面張力の大きい水が乾燥時に蒸発することにより、繊維間を引合うが、原料叩解が浅いため繊維径が大きく、繊維同志の密着度が低いためである。

【 0 0 5 9 】

[実施例 2 ~ 6]

次に、叩解の程度を変法 C S F の値で 7 0 0 m l ~ 5 0 m l まで段階的に変化させたマニラ麻パルプを原料として、長網抄紙機により湿紙を製造し、該湿紙にアセトン噴霧して湿紙中の水分とアセトンとを置換する作業を 2 度繰り返した後に、ドライヤーでアセトン及び残渣としての水を乾燥させて、実施例 2 ~ 6 の多孔質高気密度紙を得た。この実施例 2 ~ 6 の厚さ、密度、気密度等を表 2 に、叩解の程度と気密度との関係をグラフ化したものを図 3 に示す。

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

	原料調成	得られた紙の特性			
	変法CSF ml	厚さ μm	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	気密度 秒/100cc
実施例 2	700	51.1	25.2	0.493	1100
実施例 3	380	50.8	24.9	0.490	3000
実施例 4	210	50.3	25.5	0.507	4600
実施例 5	120	50.3	25.3	0.503	5900
実施例 6	50	49.7	25.1	0.505	7000

【 0 0 6 1 】

表 2 に示すように、実施例 2 ~ 6 は厚さ 5 0 μ m 前後、密度 0 . 5 0 0 g / c m ³ 前後であって、いずれも 1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以上の気密度を実現している。実施例 2 は変法 C S F の値で 7 0 0 m l (J I S 法 C S F で 2 0 0 m l) まで叩解した原料を使用したものであり、その気密度は 1 1 0 0 秒 / 1 0 0 c c の気密度である。変法 C S F の値 7 0 0 m l (J I S 法 C S F で 2 0 0 m l) まで叩解を進めると基のセルロースの繊維の形状が破壊されて、外部フィブリル化が進み、直径 0 . 4 μ m 程度のフィブリルの占有率が高くなっているものであり、1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以上の気密度を実現するためには、基のセルロース繊維の形状が無くなるまで、即ち変法 C S F の値 7 0 0 m l (J I S 法 C S F

【 0 0 6 2 】

また、実施例 6 は変法 C S F の値で 5 0 m l (J I S 法 C S F では測定不可) まで叩解しており、気密度は 7 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c である。よって、従来気密度が測定不可能な無限大となる J I S 法 C S F の値で 2 0 0 m l 以下まで叩解を進めても、貫通孔が存在していることが判る。このように本発明によれば、叩解の程度を進めても多孔質を維持することができて、気密度が無限大となることがないため、1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以上の気密度をコントロールすることができるのである。更に高気密度の紙が要求されれば原料叩解を進めたり、厚さを厚くしたり、密度を高くしたりすることで容易に製造することが可能である。なお、叩解が進むにつれ紙に不透明感が強く表れてくる。これは叩解が進むにつ

れ繊維間の空隙が小さくなり光の散乱が多くなり不透明感が強くなるからと考えられる。

【 0 0 6 3 】

図 3 は実施例 2 ~ 6 の叩解の程度と気密度との関係をグラフ化したものであり、横軸が叩解の程度を、左軸が変法 C S F の値を、右軸が気密度を示している。例えば、変法 C S F の値のグラフにおいて、実施例 2 は左軸に示すように変法 C S F の値が 7 0 0 m l であり、気密度を示すグラフにおいて実施例 2 は右軸に示すように 1 1 0 0 秒 / 1 0 0 c c である。図に示すように、叩解が進むにつれ変法 C S F の値が下がっている。一方、気密度は叩解が進むにつれ高くなることが判る。

【 0 0 6 4 】

[実施例 7 , 8]

実施例 7 は実施例 4 と、実施例 8 は実施例 6 と同じ原料を使用して、厚さを厚くしたものと、薄くしたものである。得られた多孔質高気密度紙の厚さ、密度、気密度等を表 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 3 】

	原料調成	得られた紙の特性			
	変法CSF ml	厚さ μm	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	気密度 秒/100cc
実施例 7	210	95.8	47.6	0.497	14000
実施例 8	50	24.6	12.5	0.508	3000

【 0 0 6 6 】

表 3 に示すように実施例 7 は変法 C S F の値が 2 1 0 m l の原料を使用して、厚さ 9 5 . 8 μ m と厚くすることにより、1 4 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c の気密度を実現している。実施例 8 は変法 C S F の値が 5 0 m l と叩解を進めた原料を使用して、厚さを 2 4 . 6 μ m とすることにより、3 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c の気密度を実現している。このように、叩解の程度や厚さを調整することにより、1 0 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以上の気密度をコントロールすることができるのである。

【 0 0 6 7 】

[実施例 9 , 1 0]

実施例 9 , 1 0 は叩解したパルプあるいは M F C を使用し、キャストリング法で湿膜を形成、凍結乾燥あるいは送風乾燥した例である。実施例 9 は変法 C S F の値で 3 0 m l まで叩解したクラフトパルプ (N U K P) を水に分散させ、平板上にキャストリングして湿膜を形成して湿紙とし、該湿紙を冷凍庫で凍結した後 (庫内温度 - 7 0 、 1 時間) 、凍結乾燥器内の昇温棚に凍結した湿紙を載置し、0 . 1 m B a r に減圧し、湿紙中の水分が凍結した氷を昇華させて多孔質高気密度紙を得た。なお、昇華を速めるため、昇温棚を 1 0 前後に昇温させたが、このとき氷が融け、液体の状態にならないように注意した。ほぼ 1 2 時間で乾燥を終了した。実施例 1 0 はセルロースを水に分散させるのではなく、M F C (ダイセル化学の M F C ・セリッシュ K Y - 1 1 0 S) をエチルアルコールに分散させ、キャストリングにより湿膜を形成して湿紙とし、該湿紙中のエチルアルコールを送風乾燥させて多孔質高気密度紙を得た。なお、M F C をエチルアルコールに分散させるためホモジナイザーを使用した。得られた多孔質高気密度紙の厚さ、密度、気密度等を表 4 に示す。

【 0 0 6 8 】

【 表 4 】

	乾燥方法		得られた紙の特性			
	分散媒	乾燥方法	厚さ μm	坪量 g/m ²	密度 g/cm ³	気密度 秒/100cc
実施例9	水	凍結乾燥	43.4	16.4	0.378	8000
実施例10	エチルアルコール	送風乾燥	42.3	16.2	0.383	6000

10

【0069】

表4に示すように、実施例9は8000秒/100ccの気密度を、実施例10は6000秒/100ccの気密度を実現している。よって、湿紙中の水分を溶媒置換ではなく凍結乾燥によって乾燥させ、或は水を使用することなく、有機溶媒中に分散させて湿紙を製造して、該湿紙中の有機溶媒を乾燥させることによっても本発明を実施できる。

【0070】

【発明の効果】

以上詳細に説明した如く、本発明によればセルロース繊維を水もしくは水より表面張力の小さい有機溶媒に分散させて抄紙することにより湿紙を製造し、湿紙の状態においてセルロース繊維間の空隙構造に保持された水を溶媒置換又は凍結乾燥によって乾燥、或は湿紙中の有機溶媒を揮発させることにより乾燥させるため、従来の抄紙法のように湿紙からの乾燥工程で水が蒸発するときに隣同志の繊維を強力に引き付けて水素結合により密着することがない。そのため、平均繊維径が1μm以下となるように叩解された微細なセルロース繊維を原料として、高気密度であって多孔質の紙を、厚さを厚くすることなく得ることができる。具体的には厚さが24.6μm~100μm、気密度が1000秒/100cc~14000秒/100cc、密度が0.378g/cm³~0.6g/cm³の多孔質高気密度紙を得ることができる。即ち、本発明にかかる多孔質高気密度紙は叩解の程度を進めた原料を使用しても、貫通孔が存在するため、低密度であるとともに、緻密性を有して気密度が高いものである。外観的にも白色で不透明感があり、このことは紙中に多くの空隙を有していることを示している。このため電解液を含浸させた時、イオンの通過に対する抵抗も小さい。また、水、油やその他の溶媒に対する馴染みも良い。これは水などの親水性溶媒についてはセルロース中のOH基により、非水溶媒に対しては微細な貫通孔へ浸入するためである。このような性質から電池用セパレータや電解コンデンサのセパレータとして広く応用が期待される。また、紙の表裏間に存在する貫通孔は小さく、低密度であり空隙率が高いため、フィルター用としての効果も大きい。特に従来のフィルターは厚くすることで微細な粒子を捕集していたが、本発明による多孔質高気密度紙によれば薄くても高捕集率のフィルタを実現することができる。

20

30

【0071】

そのため、従来多孔質フィルムが使用されていた分野や、多孔質フィルムが耐熱性・耐薬品性で使用できなかった、あるいは、多孔質フィルムの利用が可能ではあるがコスト的に合わなかった分野において、再生産可能な天然資源であるセルロースを使い耐薬品性・耐熱性に優れた安価で緻密性をもった多孔質高気密度紙を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における変法CSFとJIS法CSFとの関係を示すグラフ。

【図2】本発明における変法CSFとJIS法CSFとの関係を示すグラフ。

【図3】変法CSFの値と気密度との関係を示すグラフ。

【図4】本発明にかかる多孔質高気密度紙の溶媒置換による製造方法の一例を示す説明図。

50

【図5】本発明にかかる多孔質高気密度紙の溶媒置換による製造方法の他例を示す説明図。

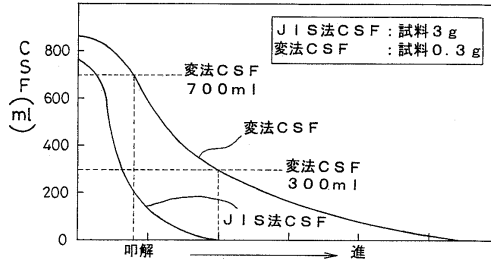
【図6】本発明にかかる多孔質高気密度紙の凍結乾燥による製造方法を示す説明図。

【図7】叩解度の測定装置の口水筒を示す説明図（A）、漏斗を示す説明図（B）、架台を示す説明図（C）。

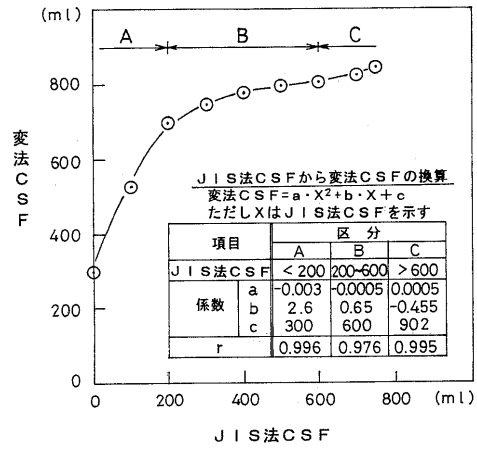
【符号の説明】

- 1 ... 長網インレット
- 2 ... 原料紙料
- 3 ... 長網ワイヤー
- 4 ... 湿紙 10
- 4 a ... 凍結湿紙
- 5 ... ウェットフェルト
- 6 , 9 , 11 ... プレスロール
- 7 ... 第1の溶媒バット
- 8 ... 溶媒
- 10 ... 第2の溶媒バット
- 12 ... ドライフェルト
- 13 ... ドライヤー
- 14 , 14 a ... 多孔質高気密度紙 20
- 16 ... 第1の溶媒噴霧器
- 17 ... 第1の吸引脱液装置
- 18 ... 第2の溶媒噴霧器
- 19 ... 第2の吸引脱液装置
- 21 ... 冷凍庫
- 22 ... 凍結乾燥器
- 23 ... 昇温棚

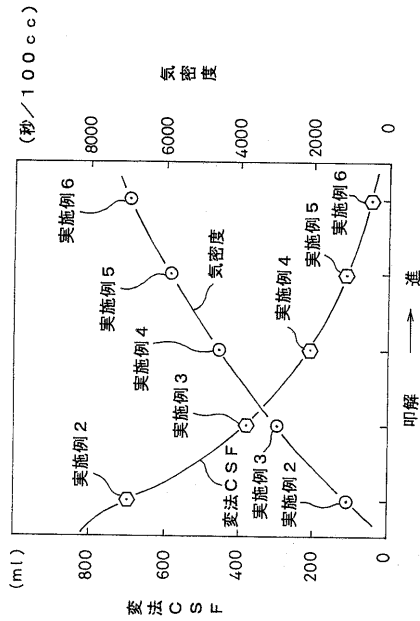
【図1】



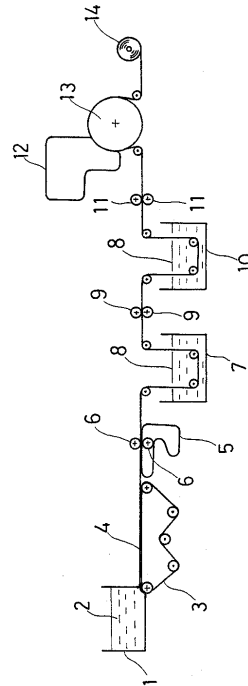
【図2】



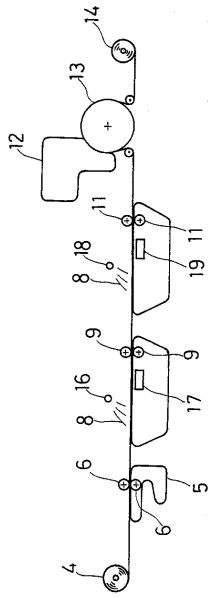
【図3】



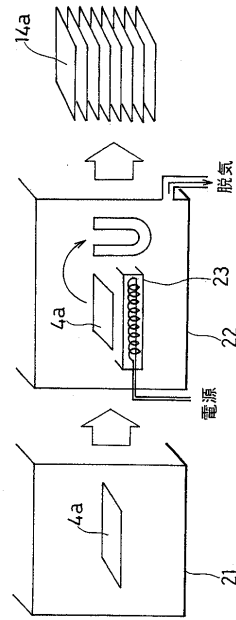
【図4】



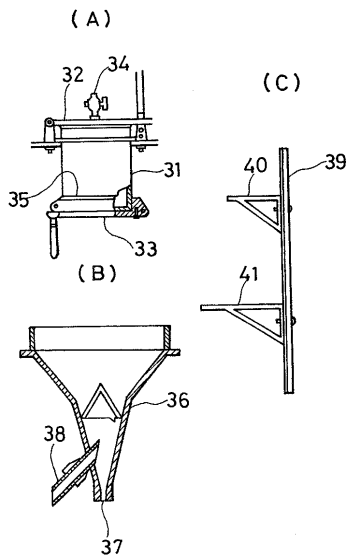
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭57-115705(JP,A)

特開昭57-115706(JP,A)

特開昭57-115708(JP,A)

特開昭57-115709(JP,A)

特開昭63-254717(JP,A)

特開平2-119049(JP,A)

特開平8-60577(JP,A)

門屋卓、角祐一郎、吉野勇 共著「紙の科学」有限会社中外産業調査会 1982年3月20日

50頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21H11/00-27/42