

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/057699 A1

- (51) 国際特許分類:
C08B 17/02 (2006.01) C08B 3/16 (2006.01)
C08B 3/12 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079072
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 30 日(30.09.2016)
- (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 2015-193280 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社日本製鋼所 (THE JAPAN STEEL WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 中村 諭 (NAKAMURA, Satoru); 〒7368602 広島県広島市安芸区船越南 1 丁目 6 番 1 号 株

式会社日本製鋼所内 Hiroshima (JP). 石黒 亮 (ISHIGURO, Ryo); 〒7368602 広島県広島市安芸区船越南 1 丁目 6 番 1 号 株式会社日本製鋼所内 Hiroshima (JP). 吉岡 まり子 (YOSHIOKA, Mariko); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

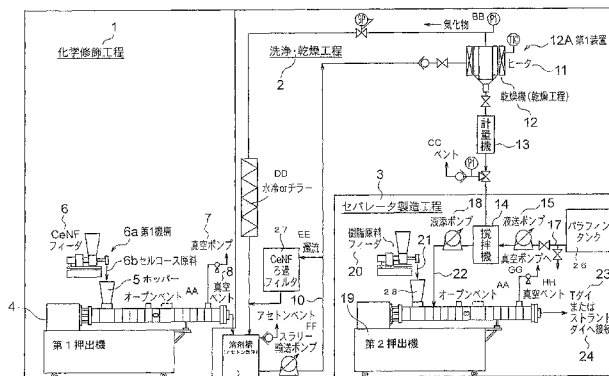
(74) 代理人: 曾我 道治, 外 (SOGA, Michiharu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 国際ビルディング 8 階 曾我特許事務所 Tokyo (JP).

(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, DJ, 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, KW, 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,

[続葉有]

(54) Title: DEVICE FOR CONTINUOUSLY PRODUCING CHEMICALLY-MODIFIED CELLULOSE AND METHOD USED IN SAME

(54) 発明の名称: 化学修飾セルロース連続製造装置及びその装置で用いる方法



II (セルロース化学修飾・洗浄・乾燥・樹脂複合化システムの概要)

- | | |
|------------------------------|---|
| 1 Chemical modification step | 19 Second extruder |
| 2 Washing and drying step | 20 Resin raw material feeder |
| 3 Separator production step | 23, 24 Connected to T-die or strand die |
| 4 First extruder | 25 Solvent tank (acetone washing) |
| 5 Hopper | 26 Paraffin tank |
| 6 CeNF feeder | 27 CeNF barrier filter |
| 6a First mechanism | AA Open vent |
| 6b Cellulose raw material | BB Vaporized matter |
| 7 Vacuum pump | CC Vent |
| 8 Vacuum vent | DD Water-cooler or chiller |
| 9 Slurry transport pump | EE Back-flow |
| 11 Heater | FF Acetone vent |
| 12 Dryer (drying step) | GG To vacuum pump |
| 13 Weighing machine | HG Vacuum vent |
| 14 Stirring machine | II (Outline of Cellulose Chemical Modification/
Washing/Drying/Resin Compositing System) |
| 15 Liquid feed pump | |
| 18 Liquid addition pump | |

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a device for continuously producing chemically-modified cellulose obtained by reacting a finely-powdered cellulose fiber material and a hydrophobic chemical substance; and a method used in said device. This device constitutes a part of an apparatus for continuously producing, from a finely-powdered cellulose fiber raw material, a cellulose nanofiber composite separator used for lithium-ion batteries, thereby contributing to efficient production of a cellulose nanofiber composite separator used for lithium-ion batteries. More specifically, the present invention pertains to: a device for continuously producing a chemically-modified cellulose, said device having a first mechanism for transporting a finely-powdered cellulose fiber raw material and a hydrophobic chemical substance, a specific extruder, a solvent tank connected to the solvent tank; and a drying device connected to the solvent tank; and a method for continuously producing a chemically-modified cellulose, comprising a step for removing the hydrophobic chemical substance that has not reacted by washing the chemically-modified cellulose produced from a finely-powdered cellulose fiber raw material and a hydrophobic chemical substance using the extruder in the solvent tank, and then drying same in the drying device.

(57) 要約:

[続葉有]



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, 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))

本発明は、微粉状セルロース繊維材料と疎水性化学物質とを反応させて得られる化学修飾セルロースを連続的に製造するための装置、及びその装置で使用される方法を提供することを目的とする。この装置は微粉状セルロース繊維原料から連続的にリチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータを連続して製造するための装置の一部となり、リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータの効率的な生産に寄与する。具体的には、本発明は、微粉状セルロース繊維原料と疎水性化学物質を搬送するための第 1 機構、特定の押出機と前記押出機に接続された溶剤槽及び前記溶剤槽に接続された乾燥装置を有する化学修飾セルロース連続製造装置であり、また前記押出機で微粉状セルロース繊維原料と疎水性化学物質から製造された化学修飾セルロースを溶剤槽で洗浄し、乾燥装置でこれを乾燥することで未反応の疎水性化学物質を除去する工程を含む化学修飾セルロース連続製造方法である。

明 細 書

発明の名称：

化学修飾セルロース連続製造装置及びその装置で用いる方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学修飾セルロース連続製造装置及び化学修飾セルロース連続製造方法に関する。具体的には、微粉状のセルロース繊維原料を連続的に疎水性化学物質と反応させて化学修飾セルロースを製造するための装置及びその方法に関する。さらに、得られた化学修飾セルロースを用いて連続してセルロース複合樹脂を製造するための装置及びその方法、前記セルロース複合樹脂を用いて連続してリチウムイオン電池用セパレータを製造するための装置及びその装置で製造されたリチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータに関する。

背景技術

[0002] 近年、繊維材料と熱可塑性樹脂を複合化させた繊維強化プラスチックが様々な製品に用いられている。その例として、ガラス繊維や炭素繊維等と樹脂を複合化したGFRPやCFRPなどは、自動車用部品、スポーツ用品、住宅資材、家電製品など分野に広く用いられている。これらの繊維を複合化した製品は、優れた強度特性を発揮する。一方で、製品を廃棄する際の処分方法に難点があり、リサイクルすることが困難である場合が多く、環境負荷が大きいことが問題となっている。

このような背景もあり、プラスチック複合材は、軽量かつ強度特性に優れ、低コストで廃棄する際の環境負荷が小さいことが望まれている。これらの特徴を持ち合わせた強化繊維として、天然資源として豊富に存在し、強度特性に優れるセルロース繊維が注目されており、研究が盛んに行われている。

[0003] また、セルロース径をナノオーダーとしたセルロースナノファイバーと樹脂の複合化に関する研究も多く行われている。通常、製紙やフィルター膜などに用いられる繊維径としては、 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度である。一方、セ

ルロースナノファイバーは、繊維径を $1/100 \sim 1/10000$ と、ナノオーダーに微細化することで、通常の繊維を用いた場合とは異なる樹脂結晶間を補強するような機能の発現が期待される。このようにセルロースナノファイバーと樹脂を複合化した繊維強化プラスチックは、従来の繊維強化プラスチックと比較して、環境負荷が小さく従来知られていない強化機能を発現することで、様々な製品への応用展開が期待される。

このように、セルロースを複合材料として利用するために以下の例で示される特許文献1～3が公開されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-188654号公報

特許文献2：特開2005-194314号公報

特許文献3：特願2009-293167号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、セルロースはその分子構造中に水酸基を有し、分子内及び分子間にて水素結合を形成するため、高い親水性と凝集性を有する。これにより、熱可塑性樹脂、特に疎水性の高いオレフィン系の樹脂中への分散が難しいことが知られる。また、繊維状、特にナノファイバー状に微細化されたセルロースを用いた場合、樹脂と混合する際にセルロース繊維同士が再凝集を起こし、粗大なセルロースの凝集体が形成されてしまうことが知られている。これにより、本来セルロースを添加することにより期待される強度特性や寸法安定性が発現されないだけでなく、この凝集体の部位が起点となった強度低下や、透明性の低下等の問題が生じる。そのため、セルロースの樹脂中における分散性向上と凝集抑制による安定性に関する研究が盛んに行われている。

[0006] まず、セルロースと樹脂を複合化する方法が、特許文献1や特許文献2等

に提案されている。これらの方法では、まず解繊したセルロースを分散させた水スラリーと樹脂を混練し、セルロース複合化ペレットを製造している。この方法では、予めセルロース原料を添加したスラリーを、高圧ホモジナイザー処理などにより、ナノファイバー化したものを用いている。そのため、ペレット製造を行う際は、ナノファイバー化したセルロースの凝集の原因となる水分量を低減する脱気工程が必要となる。また、混練機を用いて脱気・脱水を行う場合、水分は樹脂の表面からしか取り除くことはできないため、頻繁に表面更新するような特殊な混練方法で製造する必要がある、高いスクリュ設計技術が必要である。さらに、この方法では、セルロースをナノファイバー化するために、予めホモジナイザー処理を行なっている。このホモジナイザー処理では、原料を高圧もしくは超高压に加圧した状態で、狭い隙間を抜ける際のせん断力を利用して解繊するが、一度の処理で完全に解繊することは難しいため、複数回同じ処理を行う必要がある。そのため、この工程はバッチ処理となり、連続的に解繊されたセルロースナノファイバーを作製することは困難であった。

[0007] また、樹脂中におけるセルロースの分散状態や樹脂の機械的特性向上を図るためにセルロース表面を化学修飾する方法が、特許文献3に提案されている。この方法では、セルロースの水酸基の一部に、多塩基酸無水物を半エステル化処理し、カルボキシル基を導入することで、ミクロフィブリル間の反発力を誘引し、分散液中で安定した分散状態を維持することができる。これにより樹脂と複合化した際の、強度特性や寸法安定性の向上が確認されている。しかし、この分散液中のセルロースナノファイバーはミクロフィブリル状態であるが、この状態にするために化学修飾後に前記ホモジナイザー処理や、高速対向衝突を利用したスターバースト処理が必要で、プロセス上煩雑となり必要な装置も増える。これが製造コストを上昇させ、市場への普及の足枷になっている。また、同方法では、加圧ニーダーや多軸押出機などを反応装置として用いており、一般的に用いられるフライト形状を使用しただけでは、セルロースと化学修飾物質を混練する際のセルロース同士、またスク

リュやシリンダとのせん断発熱により、樹脂が劣化しないように、しかし反応時間を稼ぐために少なくとも20分程度の滞留時間を要するため、工業的に連続生産することが難しい問題があった。さらに、化学修飾に用いて物質の未反応物を除去する洗浄作業と、乾燥作業については、独立した処理であるため、連続的に行うことができないなどの問題もあった。

[0008] 以上のような従来のセルロースの化学修飾と樹脂との複合化方法及び装置は図11の上流工程例で示される。これがセルロース表面を化学修飾する方法として有効であることが知られているものの、連続的に化学修飾処理と繊維の解繊、樹脂との樹脂複合化ができるシステムと方法は開発されていない。そのために、大量生産とコスト低減が進まないことから市場への普及も未だ限定的である。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、上記のような従来の課題を解決するためになされた発明である。

つまり、本発明は、微粉状セルロース繊維材料と疎水性化学物質とを反応させて得られる化学修飾セルロースを連続的に製造するための装置、及びその装置で用いられる方法を提供する。

また、本発明は、微粉状セルロース繊維原料からセルロース複合樹脂を連続的に製造するため装置、及びその装置で用いられる方法を提供する。

また、本発明は、微粉状セルロース繊維原料から連続的にリチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータ連続的に製造するための装置、及びその装置より製造されたりチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータを提供する。

[0010] 具体的には、本発明は、

微粉状セルロース繊維原料(6)と疎水性化学物質を搬送するための第1機構(6a)と、

前記セルロース繊維原料(6)と前記疎水性化学物質を導入するためのホッパー(5)及び昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュ

ピースを有する押出機(4)と、

前記押出機に接続された溶剤槽(25)、並びに

前記溶剤槽に接続された乾燥装置(12)を有する化学修飾セルロース連続製造装置を提供する。

[0011] また、本発明は、

微粉状セルロース繊維原料(6)及び疎水性化学物質を、昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュピースを有する押出機に導入し、前記疎水性化学物質を溶融させ、前記疎水性化学物質と前記セルロースと混練し、さらにこれらを反応させて化学修飾セルロースを得る、第1工程、及び

前記押出機から化学修飾セルロースを吐出させて溶剤槽(25)に導入し、前記化学修飾セルロースを有機溶剤に分散させて分散液を得た後、前記溶剤槽に接続する乾燥装置(12)へ該分散液を注入して、分散液を乾燥させ有機溶剤と分離する、第2工程を含む、
化学修飾セルロース連続製造方法を提供する。

[0012] また、本発明は、

微粉状セルロース繊維原料(6)と疎水性化学物質を搬送するための第1機構(6a)と、

前記セルロース繊維原料(6)と前記疎水性化学物質を導入するためのホッパー(5)及び昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュピースを有する第1押出機と、

前記第1押出機に接続された溶剤槽(25)と、

前記溶剤槽に接続された乾燥装置(12)と、

パラフィントank(26)と

該パラフィントank(26)に接続され、かつ計量機(13)を介して乾燥機に接続された攪拌機(14)と、

該攪拌機(14)に接続され、かつ、熱可塑性樹脂を導入するためのホッパー(28)、及び昇温機構、昇圧機構、脱気機構を備え、混練のためのスクリュピー

スを有する第2押出機(19)と、

熱可塑性樹脂を前記第2押出機に導入する機構(20)と
を有するセルロース複合樹脂連続製造装置を提供する。

[0013] また、本発明は、

微粉状セルロース繊維原料(6)及び疎水性化学物質を、昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュピースを有する第1押出機(4)に導入し、前記疎水性化学物質を溶融させ、前記疎水性化学物質と前記セルロースと混練し、さらにこれらを反応させて化学修飾セルロースを得る、第1工程、

前記第1押出機(4)から化学修飾セルロースを吐出させて溶剤槽(25)に導入し、前記化学修飾セルロースを有機溶剤に分散させて分散液を得た後、前記溶剤槽(25)に接続する乾燥装置(12)へ該分散液を注入して、分散液を乾燥させ有機溶剤と分離する、第2工程、及び

前記乾燥された化学修飾セルロースをパラフィンと混合し、その後、この混合物と熱可塑性樹脂を昇温機構、昇圧機構、脱気機構を備え、かつ混練のためのスクリュピースを持つ第2押出機に導入して、これらを混練する、第3工程を含む、

セルロース複合樹脂連続製造方法を提供する。

[0014] さらに本発明は、

上記セルロース複合樹脂連続製造装置に接続されたＴダイ又はストランドダイを有する、リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータ連続製造装置、及び、該リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータ連続製造装置を用いて製造されたりチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータを提供する。

発明の効果

[0015] 以上のように、本発明によれば、熱可塑性樹脂中での分散状態を向上させる化学修飾を施したセルロースを連続的に製造することが可能であり、さらに未反応疎水性化合物の除去と乾燥工程を連続的に行うことが可能であり、

そして、反応器中でのセルロースの解繊と熱可塑性樹脂との複合化を達成することができる。

また、本発明では、自然界に豊富に存在するセルロース繊維原料中のセルロースと樹脂を混合してリチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合化セパレータを製造する時に必要な、セルロース繊維原料の樹脂中におけるミクロフィブリル化と分散性および安定性を飛躍的に向上できる機能を連続的に追加することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]セルロース化学修飾・洗浄・乾燥・樹脂複合化システム概要図である。

[図2]セルロース化学修飾用スクリュ例の斜視図である。

[図3]化学修飾セルロースと樹脂のコンパウンド用スクリュ例の斜視図である。

[図4]溶剤洗浄を行ったセルロースの乾燥に用いた薄膜蒸発機の構成図である。

[図5]フィルムシートの延伸に用いたテーブルセンターの外観図である。

[図6]フィルムシートの脱脂方法を示す説明図である。

[図7]実施例1のSEM観察結果である。

[図8]実施例2のSEM観察結果である。

[図9]実施例1のEDXの分析結果を示す。

[図10]図1の他の形態を示す概要図である。

[図11]本発明に対する比較例1を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明は、自然界に豊富に存在するセルロース繊維原料中のセルロースと熱可塑性樹脂を混合して複合化樹脂を製造する時に必要な、セルロース繊維原料の熱可塑性樹脂中における分散性と安定性を飛躍的に向上できる機能を連続的に追加するための化学修飾セルロースの連続製造方法を提供する。さらに本発明は、リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータ連続製造システムも提供する

[0018] 以下、図面と共に本発明による化学修飾セルロースの連続製造方法及びセルロースナノファイバー複合セパレータ連続製造システムの好適な実施の形態について説明する。

まず、本発明は、上記目的を達成するために、以下の３つの工程を実施できるシステム（装置：図１）でセルロースを化学修飾し、洗浄・乾燥し、解繊し樹脂と複合化する。

前述の第１工程～第３工程を説明する前に図１のセルロース化学修飾・洗浄・乾燥・セルロースナノファイバー複合セパレータ製造システムの概要について説明する。

図１は本発明におけるセルロース化学修飾・洗浄・乾燥・セルロースナノファイバー複合セパレータ製造システムの概要を示している。

図１において、符号１で示されるものは、化学修飾工程であり、スクリュ式押出機４のホッパー５には、第１機構６aとしてのフィーダ６を介してセルロース原料６bとセルロースを疎水化する疎水性化学物質が供給され、真空ポンプ７を用いて真空ベント８から真空引きが行われつつ化学修飾物質が溶融混練されながらセルロースナノファイバー（C e N F）と混練されることでセルロース分子表面が化学修飾される。その後、溶剤（例えばアセトン）を含む溶剤槽２５で未反応疎水性化学物質が洗浄された後、微粉状セルロースが分散液に対して１～６０質量％の濃度で含まれるスラリー（分散液）１０がスラリー輸送ポンプ９に送られる。

[0019] 前記スラリー輸送ポンプ９から送られたスラリー１０は、乾燥工程２の第１装置１２Aであるヒータ１１を有する乾燥機１２で乾燥され、計量機１３を介して、セパレータ製造工程３の攪拌機１４で、液送ポンプ１５で送られたパラフィンタンク１６からのパラフィン１７と共に攪拌され、液添ポンプ１８を介して一定量が第２スクリュ式押出機１９に送られる。

前記第２スクリュ式押出機１９には、熱可塑性樹脂原料を導入する機構２０（例えばフィーダ）からの熱可塑性樹脂原料２１が同時に送られて、前記液添ポンプ１８からのパラフィンと化学修飾セルロースを含む液状原料２２

と共に前記第2スクリュ式押出機19にて混練されて、図示しないTダイ23又はストランドダイ24に送られるように構成されている。

[0020] (第1工程)

化学修飾セルロースを得る工程とこの工程で使用する装置

第1工程では微粉状のセルロース繊維原料及び疎水性化学物質を混合し、反応させる。

最初に、一定量のセルロース繊維原料と疎水性化学物質をフィーダ(6)に導入し、セルロース繊維原料と疎水性化学物質の混合物を得る。

次に、セルロース繊維原料と疎水性化学物質の混合物をフィーダ(6)からホッパー(5)へ供給する。この混合物は熔融混練が可能な機能を有する装置(例えば、二軸押出機、単軸押出機、ニーダーなど)に導入される。この装置で混合物は混練されて、化学修飾されたセルロース原料が装置前方に搬送される。この工程で使用する押出機は昇温機構、昇圧機構及び脱気機構を有する。このとき押出機はフライト形状、ニーディング形状、トーピード形状のうち、少なくとも2つ以上の組み合わせからなり、その L/D (押出機シリンダ内径： D ，スクリュピース長： L)を調整したスクリュピースを持ち、押出機内の混練強度と滞留時間を調整できる二軸押出機が望ましい。搬送能力を有する装置を用いて反応処理を行う場合、反応時間は滞留時間と等しい。そのため、装置内におけるセルロースの滞留時間の目標に応じて各種スクリュ形状のピースを組み替えて、反応時間と混練強度を調節する。特にトーピードは、円筒内壁で弱いせん断応力を生じさせることから、混練し過ぎず、滞留時間を長くする上で、有効となる。また、セルロースの化学修飾状態により、反応温度・圧力を調整する。

[0021] 本発明では、微粉状のセルロース繊維原料を使用する。この微粉状のセルロース繊維原料は平均粒子径 d が 1 nm 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このようなセルロース繊維原料は市販されており、例えば、セオラスFD101(旭化成ケミカルズ)、セリッシュ(ダイセル)、KCフロックW400G(日本製紙)などが挙げられる。

[0022] なお平均粒子径は、具体的に以下の方法で測定する。一般的に平均粒子径は、光散乱強度の揺らぎを利用した動的光散乱法や、回折散乱パターンによるレーザー回折法、粉体を溶媒中に浸漬後、遠心力を利用して沈降させた試料の透過光量により算出する遠心沈降法、などが挙げられる。ここでは、走査電子顕微鏡（カールツァイス社製S U P R A 5 5 V P）により平均粒子径を測定した。走査電子顕微鏡では、セルロース粒子表面を電子線により走査し、照射位置において発生する二次電子を捉えることで作られる像を得ることで、粒子径を測定する。また、平均粒子径の測定では、加速電圧3 k V、測定倍率10000倍の条件で取得した像から各粒子径を測定した。測定では、無作為に得た約200以上の視野から平均粒子径を算出する。

[0023] 本処理に用いる化学修飾するための疎水性化学物質として、セルロースの水酸基と反応可能な酸を使用することができるが、カルボン酸系化合物が好ましい。カルボン酸系化合物としては、1つのカルボキシル基を有する化合物、2つのカルボキシル基を有する化合物、2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物又はその誘導体が挙げられる。これらのカルボン酸系化合物の中では、2つのカルボキシル基を有する化合物（ジカルボン酸化合物）が好ましい。

[0024] 1つのカルボキシル基を有する化合物としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸などが挙げられる。

[0025] 2つのカルボキシル基を有する化合物としては、プロパン二酸（マロン酸）、ブタン二酸（コハク酸）、ペンタン二酸（グルタル酸）、ヘキサン二酸（アジピン酸）、2-メチルプロパン二酸、2-メチルブタン二酸、2-メチルペンタン二酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、2-ブテン二酸（マレイン酸、フラム酸）、2-ヘペンテン二酸、2, 4-ヘキサジエン二酸、2-メチル-2-ブテン二酸、2-メチル-2-ペンテン二酸、2-メチリデンブタン二酸（イタコン酸）、ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸（フタル酸）、ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸（イソフタル酸）、ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸（テレフタル酸）、エタン二酸（シュウ酸）等のジカル

ボン酸化合物が挙げられる。

[0026] 2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、無水1,2-シクロヘキサジカルボン酸等のジカルボン酸化合物や複数のカルボキシル基を含む化合物の酸無水物が挙げられる。

[0027] 2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等の、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が置換基（例えば、アルキル基、フェニル基等）で置換されたものが挙げられる。

[0028] これらのうち、工業的に適用しやすく、また、ガス化しやすいことから、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸が好ましい。

本発明では、上記の疎水性化学物質を組み合わせ用いてもよく、また必要に応じて、顔料などを用いてもよい。

[0029] また、反応温度は、上記の化学修飾物質の融点以上となるように装置の温度を調節する。処理温度は、セルロースと疎水性化学物質の反応性の観点から、100℃以上、好ましくは120℃以上である。一方、セルロースの熱分解温度の点から、250℃以下、好ましくは200℃以下である。それゆえ、処理温度は、通常100℃以上250℃、好ましくは、120℃以上250℃以下、更に好ましくは、120℃以上200℃以下であり得る。

[0030] 疎水性化学物質の添加量は特に限定されないが、通常、微粉状セルロース繊維原料100質量部に対して0.5質量部以上、30質量部以下、好ましくは、1.5質量部以上、20質量部以下である。

[0031] また、反応装置としてはこれらの物質に対する腐食に耐えるために、内面に各種金属メッキなどを施してもよい。なお、本発明で得られた化学修飾セルロースは、ミクロフィブリル状態（解繊前のミクロンオーダーの粉体）であっても、リチウムイオン電池用のセパレータ中に十分に分散させることが

でき、容易にセルロースナノファイバー状態にすることができる。

[0032] (第2工程)

未反応疎水性化学物質の洗浄・乾燥する工程とこの工程で使用する装置

第1工程で化学修飾したセルロースを反応装置(図1では第1押出機4)の先端より吐出させて有機溶剤中に投入し、化学修飾セルロースの分散液を得る。このときの分散液におけるセルロースの濃度は1質量%~60質量%が好ましく、2質量%~40質量%が更に好ましい。

有機溶剤としては、アセトン、エチルメチルケトン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、ジエチルエーテル等の公知の溶剤が使用でき、アセトンが好ましい。

未反応の疎水性物質は有機溶剤へ移行し、化学修飾セルロースが洗浄される。

[0033] 次に、化学修飾後のセルロースの分散液を、送液ポンプなどを用いて、乾燥装置へ注入する。乾燥装置としては、媒体流動乾燥機、ドラムドライヤ、薄膜蒸発機、スプレードライヤー、単軸押出機、二軸押出機などが好ましい。これらを2種以上用いてもよい。装置には、有機溶剤を効率的に乾燥させる昇温機構を有する装置が好ましく、さらに真空機構を有する装置が好ましい。また、これらの乾燥装置を用いて揮発した有機溶剤を回収する蒸留装置・凝縮装置などを取り付けてもよい。さらに、装置の乾燥部に用いる各種部品は、防爆仕様であることが好ましい。また有機溶剤が揮発するときに未反応の疎水性化学物質も同様に揮発する。

なお、乾燥時間は、乾燥温度、分散液におけるセルロースの濃度や分散液の量などで調製されるが、通常1~30分、好ましくは1~15分、より好ましくは1~10分、更に好ましくは1~5分、なお更に好ましくは1~2分である。

[0034] なお、セルロースに2次的な化学修飾を実施する場合は、反応装置及び洗浄・乾燥装置を複数組合せてもよい。

また、製造初期段階で乾燥機(12)に注入する量を調整する必要がある。そ

のため、溶剤槽(25)から送り出された分散液（スラリー）の一部を乾燥機(12)に到達する前に溶剤槽(25)に戻す。しかしながら、分散液は化学修飾セルロースを含んでいることからC e N Fろ過フィルター（27）でろ過されて溶剤のみ溶剤槽(25)に戻る。このようにして、溶剤槽(25)の中の溶剤が空になることを防ぐ。

[0035] （第3工程）

セルロースナノファイバー複合化セパレータ製造工程及びこの工程で使用する装置

次いで、上記の方法により得られた化学修飾セルロースは計量機(13)を介して攪拌機(12)に移動する。攪拌機(14)でパラフィンタンク(26)から送られる流動パラフィン(17)に分散させて、スラリー（分散液）を得る。このとき、セルロースの濃度は流動パラフィンに対して0.1質量%～40質量%が好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

[0036] 前記スラリーは熱可塑性樹脂と混合されてセルロース複合樹脂を得る。具体的には、スラリーと熱可塑性樹脂を混合するための反応器に導入できるホッパー(28)と液添ポンプを有し、熱可塑性樹脂を溶融し化学修飾した粉状またはマイクロフィブリル状セルロースと混練可能な条件まで昇温、昇圧、脱気できる機能を備えた装置（第2押出機(19)）（例えば、二軸押出機、単軸押出機、ニーダー）を用いて混練し、化学修飾セルロースと熱可塑性樹脂とパラフィンの複合体を成形する。このとき、スクリュとしてはフライト形状、ニーディング形状、ギア形状のうち少なくとも1つ以上を組合せ、かつL/Dを最適化する。特にギア形状は、熱可塑性樹脂中でのセルロース原料の分散効果が高める上で重要である。

このとき、熱可塑性樹脂の濃度はスラリーに対して、好ましくは10質量%～50質量%、より好ましくは20質量%～40質量%である。

[0037] 本発明で可以使用できる熱可塑性樹脂は、リチウムイオン電池用セパレータの材料として使用できるものであれば特に限定されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、

エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。これらの中でも、ポリオレフィンが好ましく、例えば、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－オクテン等のモノマーを重合して得られる重合体（ホモ重合体、共重合体等）が挙げられる。これらを１種又は２種以上組み合わせて使用することができる。

- [0038] セルロース複合樹脂を製造した後、この装置の先端には、シート成形に用いるＴダイや、ペレットを製造するためのストランドダイなどのアタッチメントを取り付けることで湿式セパレータ製造装置のシート成形装置となる。Ｔダイは単層だけでなく、異種材料との積層化のために多層タイプでもよく、多層の場合の樹脂の積層はフィードブロックタイプやマニホールドタイプが使用できる。また、その他の汎用なアタッチメントを取り付ける機構であってもよい。

実施例

- [0039] 以下、本発明の実施の形態について図を用いて説明する。

（実施例１）

前述の第１～第３工程からなるシステムの１実施例を図１に示している。図１のセルロースの化学修飾・洗浄乾燥・複合樹脂製造システムを用いて、リチウムイオン電池（ＬＩＢ）用セパレータを製作した。なお、製作条件として、前記第１工程で示される化学修飾は無水コハク酸を以下の（条件１）～（条件４）の反応条件で行い、化学修飾度合いを測る酸価の違いを求めた。また、前記第２工程で示される未反応疎水性化学物質を洗浄した後のセルロースの乾燥状態を１～５の条件に変えたセパレータを製作した。

- [0040] まず、セルロース繊維原料（旭化成ケミカルズ：セオラスＦＤ１０１、平均粒子径５０μｍ）と無水コハク酸（東京化成工業株式会社）を９５．５：４．５の比率で、第１工程で示される二軸押出機（日本製鋼所製：ＴＥＸ３

0、図1の第1押出機(4))中で反応させて、化学修飾セルロースを得た。このときの二軸押出機内スクリュは図2で示したような、L/Dを最適化したフライト形状、ニーディング形状、トーピード形状のスクリュアレンジにより構成されている。この時の反応温度は100℃～150℃である。

[0041] 次いで、第2工程で示されるように、前記二軸押出機先端より、配管を接続し、溶剤であるアセトンに投入した(分散液に対してセルロースは30質量%)。このとき、セルロースの沈殿を防止するために、180rpmの回転速度で攪拌を行いながら、液送ポンプにより、図4に示す薄膜蒸発機30(旭製作所製、図1の乾燥機12に対応)に注入した。薄膜蒸発機30では、乾燥時間が2分となるように蒸発機内の温度を120℃として、薄膜形成ワイパーの回転数を調整した。乾燥させたセルロースを装置下部より回収し、セルロースの乾燥状態を評価した。また、乾燥工程において生じたアセトンは、-10℃の冷媒が循環する凝縮器内で冷却し、液体の状態で回収した。

[0042] 最後に前記第3工程で示されるように、流動パラフィン(モレスコ社製:P-350P)中に、得られた化学修飾セルロース粉末を添加し(流動パラフィンに対してセルロースは1質量%)、液添ポンプを用いて、二軸押出機(第2押出機19)中に注入し、超高分子量ポリエチレン(三井化学社製:ハイゼックス030S、流動パラフィンと化学修飾セルロースのスラリーに対して樹脂の濃度は30質量%)と混練して、Tダイ23より押出してシート状に成形した。このとき二軸押出機(第2押出機19)のスクリュは図3で示すL/Dを最適に調整したフライト形状、ニーディング形状、ギア形状のうち少なくとも2つを含む組み合わせのスクリュを持つ二軸押出機を使用した。Tダイから押出してキャスト成形したシートは図5に示すテーブルテンター装置31(東洋精機社製)で、機械方向(M)に6倍、幅方向(TD)に7倍延伸を行い、厚さ10μmのフィルムを得た。このフィルム中の流動パラフィンを除去するために、図6に示すようにφ100の固定具にサンプルを固定し、ジクロロメタンを用いて脱脂処理を行い、LIB用のセパレー

タを製造した。脱脂前はシートが透明である（左図）が、脱脂後はシートが白濁（右図）する。なお、第1押出機4と第2押出機19はスクリュ以外は同一の構造、機能を有する。

[0043] なお、得られた化学修飾セルロースの化学修飾度合いを示す酸価は、一般的に用いられる酸価測定法（J I S K 2 5 0 1）により行った。酸価は、サンプル1 g中に含有される酸性物質を中和するために必要な水酸化カリウムのm g数と定義される。酸価はセルロース表面に付加された無水コハク酸の量を示しており、この値が高いほど、疎水性を有していると判断することができる。測定では、まず100 m l ビーカに評価用セルロースを1 g計り取り、蒸留水とアセトンを10 m l ずつ加えて、マグネチックスターラーにより400 r p m、10分間攪拌した。次いで、この混合溶液を200 r p mで攪拌した状態で、0.1 NのK O H - エタノール溶液を用いて滴定し、酸価を測定した。

[0044] またセパレータの各特性値は、以下に示す方法で算出し、比較例1で示したバッチシステムで製作したセパレータ特性と比較することで、システムとしての検証を行った。

熱収縮率：作製したシートを50 m m × 50 m m 角に切出した後、100℃及び120℃のオーブン内に静置した。1時間後、シートを取り出し、オーブン内の静置前後での寸法変化を計測する。

[0045] 引張強度：作製したシートをダンベル形状に切出した後、引張試験機（島津製作所製：A G 1 0 0 N）を用いて、試験速度50 m m / m i n でシートが破断するまで引伸ばした。引張強度は、破断するまでの最大荷重とした。

透気度：作製したフィルムを50 m m × 50 m m 角に切出した後、J I S K に準拠した透気度計を（T E S T I M G M A C H I N E S I N C. 社製）を用いて、100 c c の空気が通過するまでの時間を測定した。

突刺強度：作製したフィルムを50 m m × 50 m m 角に切出した後、J I S K に準拠した突刺強度計（カトーテック社製：K E S - G 5）を用いて、フィルムが破損するまでの強度を測定した。突刺強度は、各サンプル付き10

箇所測定し、平均値を求めた。

表面観察：作製したシートを真空蒸着装置（日立ハイテック社製E-1045）で0.3nmの厚みの白金蒸着を施した。このシートをFE-SEM（カルツァイス社製SUPRA55VP）を使用して表面観察を行った。

分散状態：セルロースは酸素を分子構造中に持つため、EDX（Aztec Energy Oxford Instruments）を用いた酸素マッピングにより、フィルム中におけるセルロースの分散状態を評価した。

[0046]（条件1）

実施例1の乾燥工程において、薄膜蒸発機内の温度を120℃として、乾燥を行った。その他の条件は、実施例1と同じである。

（条件2）

実施例1の乾燥工程において、薄膜蒸発機内の温度を100℃として、乾燥を行った。その他の条件は、実施例1と同じである。

（条件3）

実施例1の乾燥工程において、薄膜蒸発機内の温度を80℃として、乾燥時間を5分となるように乾燥を行った。その他の条件は、実施例1とおなじである。

（条件4）

実施例1の乾燥工程において、薄膜蒸発機内の温度を120℃として、乾燥時間を1分となるように乾燥を行った。その他の条件は、実施例1と同じである。

（条件5）

実施例1の乾燥工程において、薄膜蒸発機内の温度を130℃として、乾燥時間を1分となるように乾燥を行った。その他の条件は、実施例1と同じである。

[0047] 次に、本発明による実施例2について説明する。実施例2のシステムは、図10に示すように、前述の図1のシステムの前記洗浄・乾燥工程2の次に2次化学修飾・洗浄工程2Aを追加したことに特徴があり、前記計量機13

と攪拌機 1 4 との間に第 2 乾燥機 1 2 A が設けられ、さらに、ヘキサンタンク 3 5 と P O タンク 3 6 が液送ポンプ 3 7 を介して前記計量機 1 3 に接続されている。

[0048] (実施例 2)

システムとしては、図 1 の実施例 1 の第 2 工程後に図 1 0 における 2 次的な化学修飾・洗浄工程 2 A を行なってもよい。ここでは、無水コハク酸で化学修飾処理したセルロース原料を洗浄・乾燥した後に、さらに多様な樹脂中でのナノセルロース繊維の分散性と安定性を向上させるために、プロピレンオキシド (P O) で化学修飾すると効果的である。この 2 次化学修飾が行えるように温度・圧力が調節可能な設備を備えた反応容器とされに 1 次修飾後の C e N F を一定量供給できる計量機とバルブを有し、かつ反応器中に P O を C e N F の供給量に最適に対応して供給できる機構を有するシステム例を図 1 0 に示した。このシステムにてセパレータを製作したときの物性値を表 1 に併記した。

[0049] [表 1]

分析結果

	透気度	突刺強度	引張強度 (MD/TD)	熱収縮率 (MD/TD)
	[sec/100cc]	[gf]	[MP a]	[%]
実施例 1 条件 1	561.4	978.1	162/177	12.9/15.7
実施例 1 条件 2	—	—	—	—
実施例 1 条件 3	551.2	959.5	156/180	13.1/15.2
実施例 1 条件 4	—	—	—	—
実施例 1 条件 5	553.1	966.1	159/171	13.5/16.1
実施例 2	430.1	969.4	155/173	14.1/15.2
比較例	536.4	798.2	156/166	13.2/14.8

[0050] (比較例)

図 1 1 に従来の C e N F 複合セパレータ製造システムを示した。このシステムは上流工程 5 0 と下流工程 5 1 に分けられ、上流工程 5 0 では加圧ニーダを有する化学修飾装置 5 2 内で A) の状態のセルロース原料と無水コハク酸を、95.5 : 4.5 の重量比で混合し、125℃、20 分間混練した後、B) の状態のセルロース原料を得る。その後、アセトンで未反応物を除去し

てセルロースを5質量%含む水懸濁液を調製した。次に、これを解繊装置53であるスターバースト（スギノマシン製：HJP25080）で超高压対向衝突処理し、C)の状態のナノファイバー化した。その後、CeNF水懸濁液を超高分子量ポリエチレン（三井化学社製：ハイゼックスミリオン030S）とCeNF複合原料製造装置54である混練機（二軸押出機）55（TEX30）内で混練して、D)のセルロースナノファイバー複合化ペレットを作製した。これを実施例1のセパレータ製造工程3で示した下流工程でフィルム化した。このシステムにてセパレータを製作したときの物性値を前述の表1に併記した。

[0051] 結果比較

実施例1の化学修飾条件を1～4に変更した場合の酸価を表2に示す。シリンドラ温度条件を変えた場合に酸価は約17mg/gとなり、疎水化が低い状態である。その他の条件は35mg/g以上であり、複合化状態は条件1と同等かそれ以上となった。次に、表2の条件3で得られた化学修飾セルロース原料をアセトンで洗浄後、条件1～5の条件で乾燥した状態を表3に示す。条件1ではセルロースが良好に乾燥した状態となった。乾燥温度100℃、乾燥時間1分の条件2では、湿った状態のセルロースが得られた。乾燥温度80℃、乾燥時間5分とした条件3では、乾燥したセルロースが得られた。乾燥温度120℃、乾燥時間1分とした条件4では、セルロースの乾燥状態が不十分であった。乾燥温度を130℃、乾燥時間1分とした条件5では、乾燥したセルロースが得られた。なお、乾燥温度60℃は、セルロースが乾燥しない温度であり、180℃はセルロースが黄色味を帯びると共に、無水コハク酸分解の可能性があるので、60℃～180℃を乾燥温度最適温度とした。

[0052]

[表2]

No.	シリンダ 温度	滞留時間	無水コハク酸 添加量	酸価
	[°C]		[%]	
1	140	12	4.5	36.6
2	115	12	4.5	17.6
3	140	7	4.5	35.7
4	140	12	13.5	59.5

[0053] [表3]

セルロース乾燥状態の評価結果

条件	乾燥温度 [°C]	乾燥時間 [min]	乾燥状態 [—]
条件 1	1 2 0	2	○
条件 2	1 0 0	2	×
条件 3	8 0	5	○
条件 4	1 2 0	1	△
条件 5	1 3 0	1	○

[0054] 実施例 1 の条件 1、実施例 2 において製造したセパレータフィルムの SEM 像を図 7 及び図 8 に示す。実施例 1 の条件 1 フィルムを EDX により、酸素マッピングした結果を、図 9 に示す。図 9 の分析結果より、輝点で示されるセルロース分子に存在し、ポリエチレン分子には存在しない酸素が偏在なく分散していることから、樹脂中におけるセルロースは均一に分散していると推察される。

[0055] 前述の表 1 に実施例 1、実施例 2 および比較例のセパレータ特性（透気度、突刺強度、熱収縮率）の測定結果を示す。

実施例 1 の条件が良好で、前述の表 2 中に乾燥状態が○で示され、連続的に得られた化学修飾セルロースと熱可塑性樹脂を複合化したセパレータと、比較例で示したスターバースト処理により、ナノファイバー化したセルロー

スと樹脂の複合セパレータを比較すると、ほぼ同等の特性を有することが確認された。このことから、本発明における化学修飾セルロース連続製造システムを用いることにより、従来のバッチで行なっていた解繊装置とセルロースと樹脂を一旦複合化してペレットを作成し、それを原料とするプロセスと装置が省略でき、押出機内での化学修飾処理と解繊によるセルロースのナノファイバー化を、一連のシステムで完結することが可能である装置とすることができた。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明は、自然界に豊富に存在するセルロースと樹脂を混合して複合化樹脂を製造する時に必要な、セルロース繊維原料の樹脂中における分散性と安定性を飛躍的に向上できる機能を連続的に追加でき、反応器中でのセルロースの解繊と熱可塑性樹脂との複合化を達成できる。

符号の説明

- [0057]
- | | |
|------|-------------|
| 1 | 化学修飾工程 |
| 2 | 洗浄・乾燥工程 |
| 2 A | 2次化学修飾・洗浄工程 |
| 3 | セパレータ製造工程 |
| 4 | 第1押出機 |
| 4 a | 第1機構 |
| 5 | ホッパー |
| 6 | セルロース |
| 7 | 真空ポンプ |
| 8 | 真空ベント |
| 9 | スラリー輸送ポンプ |
| 10 | スラリー |
| 11 | ヒータ |
| 12 | 乾燥機（乾燥工程） |
| 12 A | 第1装置 |

- 1 3 計量機
- 1 4 攪拌機
- 1 5 液送ポンプ
- 1 7 パラフィン
- 1 8 液添ポンプ
- 1 9 第2押出機
- 2 0 熱可塑性樹脂原料を導入する機構 2 0 (フィーダ)
- 2 1 熱可塑性樹脂原料
- 2 2 液状原料
- 2 3 Tダイ
- 2 4 スtrandダイ
- 2 5 溶剤槽
- 2 6 パラフィントank
- 2 7 C e N Fろ過フィルター
- 2 8 ホッパー
- 3 0 薄膜蒸発機
- 3 1 テーブルテンター装置
- 3 5 ヘキサントank
- 3 6 P O tank
- 5 0 上流工程
- 5 1 下流工程
- 5 2 化学修飾装置
- 5 3 解繊装置
- 5 4 C e N F複合原料製造装置
- 5 5 混練機

請求の範囲

- [請求項1] 微粉状セルロース繊維原料(6)と疎水性化学物質を搬送するための第1機構(6a)と、
- 前記セルロース繊維原料(6)と前記疎水性化学物質を導入するためのホッパー(5)及び昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュピースを有する押出機(4)と、
- 前記押出機に接続された溶剤槽(25)、並びに
- 前記溶剤槽に接続された乾燥装置(12)を有する化学修飾セルロース連続製造装置。
- [請求項2] 前記微粒状セルロース繊維原料(6)の平均粒子径 d が $1\text{ nm} \leq d \leq 150\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1に記載の装置。
- [請求項3] 前記押出機がフライト形状、ニーディング形状、トーピード形状から選択される2種類以上を組み合わせたスクリュピースを有する、請求項1又は2に記載の化学修飾セルロース連続製造装置。
- [請求項4] 前記乾燥装置(12)が、媒体流動乾燥機、ドラムドライヤー、薄膜蒸発機、スプレードライヤー、単軸押出機、又は二軸押出機から選択される1種又は2種以上である、請求項1～3のいずれかに記載の化学修飾セルロース連続製造装置。
- [請求項5] 微粉状セルロース繊維原料(6)及び疎水性化学物質を、昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュピースを有する押出機に導入し、前記疎水性化学物質を溶融させ、前記疎水性化学物質と前記セルロースと混練し、さらにこれらを反応させて化学修飾セルロースを得る、第1工程、及び
- 前記押出機から化学修飾セルロースを吐出させて溶剤槽(25)に導入し、前記化学修飾セルロースを有機溶剤に分散させて分散液を得た後、前記溶剤槽に接続する乾燥装置(12)へ該分散液を注入して、分散液を乾燥させ有機溶剤と分離する、第2工程を含む、
- 化学修飾セルロース連続製造方法。

- [請求項6] 前記微粒状セルロース繊維原料(6)の平均粒子径 d が $1 \text{ nm} \leq d \leq 150 \text{ }\mu\text{m}$ である、請求項5に記載の化学修飾セルロース連続製造方法。
- [請求項7] 前記第1工程で、前記疎水性化学物質を前記セルロース繊維原料(6) 100質量部に対して0.5質量部以上30質量部以下で含む混合物を混練する、請求項5又は6に記載の化学修飾セルロース連続製造方法。
- [請求項8] 前記第1工程で、前記セルロース繊維原料(6)及び疎水性化学物質を100℃以上250℃以下で反応させる、請求項5～7のいずれかに記載の化学修飾セルロース連続製造方法。
- [請求項9] 前記第1工程で、前記セルロース繊維原料(6)及び前記疎水性化学物質が前記押出機に7分以上保持される、請求項5～8のいずれかに記載の化学修飾セルロース連続製造方法。
- [請求項10] 前記押出機がフライト形状、ニーディング形状、トーピード形状のうち2種類以上を組み合わせたスクリュピースを持つ、請求項5～9のいずれかに記載の化学修飾セルロース連続製造方法。
- [請求項11] 前記疎水性化学物質が1つのカルボキシル基を有する化合物、2つのカルボキシル基を有する化合物、2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物又はその誘導体から選択される1種又は2種以上のカルボン酸系化合物である、請求項5～10のいずれかに記載の化学修飾セルロース連続製造方法。
- [請求項12] 前記2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物は、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸又は無水1,2-シクロヘキサジカルボン酸から選択される1種又は2種以上の化合物である請求項11に記載の化学修飾セルロース連続製造方法。
- [請求項13] 前記2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体は、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物又はジフェニ

ルマレイン酸無水物から選択される化合物である、請求項 11 に記載の化学修飾セルロース連続製造方法。

[請求項14] 前記化学修飾セルロースの酸価が 30 mg/g 以上である、請求項 5～13 のいずれかに記載の化学修飾セルロース連続製造方法。

[請求項15] 前記第 2 工程において、分散液中のセルロース濃度を 1 質量%～60 質量%とし、分散液を乾燥させる温度が 60°C から 180°C である、請求項 5～14 のいずれかに記載の化学修飾セルロース連続製造方法。

[請求項16] 微粉状セルロース繊維原料(6)と疎水性化学物質を搬送するための第 1 機構(6a)と、

前記セルロース繊維原料(6)と前記疎水性化学物質を導入するためのホッパー(5)及び昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュピースを有する第 1 押出機と、

前記第 1 押出機に接続された溶剤槽(25)と、

前記溶剤槽に接続された乾燥装置(12)と、

パラフィントank(26)と

該パラフィントank(26)に接続され、かつ計量機(13)を介して乾燥機に接続された攪拌機(14)と、

該攪拌機(14)に接続され、かつ、熱可塑性樹脂を導入するためのホッパー(28)、及び昇温機構、昇圧機構、脱気機構を備え、混練のためのスクリュピースを有する第 2 押出機(19)と、

熱可塑性樹脂を前記第 2 押出機に導入する機構(20)とを有するセルロース複合樹脂連続製造装置。

[請求項17] 前記微粒状セルロース繊維原料(6)の平均粒子径 d が $1 \text{ nm} \leq d \leq 150 \text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 16 に記載のセルロース複合樹脂連続製造装置。

[請求項18] 前記第 2 押出機がフライト形状、ニーディング形状、ギア形状から選択される 2 種類以上を組み合わせたスクリュピースを有する、請求

項 1 6 または 1 7 に記載のセルロース複合樹脂連続製造装置。

[請求項19] 微粉状セルロース繊維原料(6)及び疎水性化学物質を、昇温機構・昇圧機構・脱気機構を有し、かつ混練のためのスクリュピースを有する第 1 押出機(4)に導入し、前記疎水性化学物質を熔融させ、前記疎水性化学物質と前記セルロースと混練し、さらにこれらを反応させて化学修飾セルロースを得る、第 1 工程、

前記第 1 押出機(4)から化学修飾セルロースを吐出させて溶剤槽(25)に導入し、前記化学修飾セルロースを有機溶剤に分散させて分散液を得た後、前記溶剤槽(25)に接続する乾燥装置(12)へ該分散液を注入して、分散液を乾燥させ有機溶剤と分離する、第 2 工程、及び

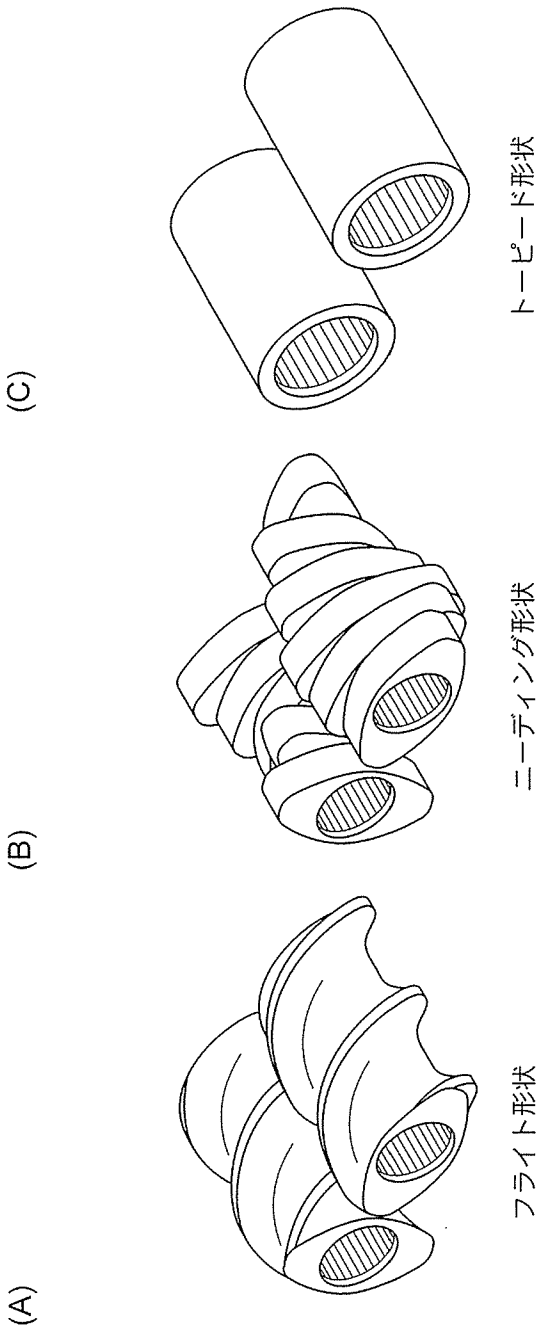
前記乾燥された化学修飾セルロースをパラフィンと混合し、その後、この混合物と熱可塑性樹脂を昇温機構、昇圧機構、脱気機構を備え、かつ混練のためのスクリュピースを持つ第 2 押出機に導入して、これらを混練する、第 3 工程を含む、セルロース複合樹脂連続製造方法。

[請求項20] 前記微粒状セルロース繊維原料(6)の平均粒子径 d が $1 \text{ nm} \leq d \leq 150 \text{ }\mu\text{m}$ である、請求項 1 9 に記載のセルロース複合樹脂連続製造方法。

[請求項21] 請求項 1 9 または 2 0 に記載のセルロース複合樹脂連続製造装置に接続された T ダイ又はストランドダイを有する、リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータ連続製造装置。

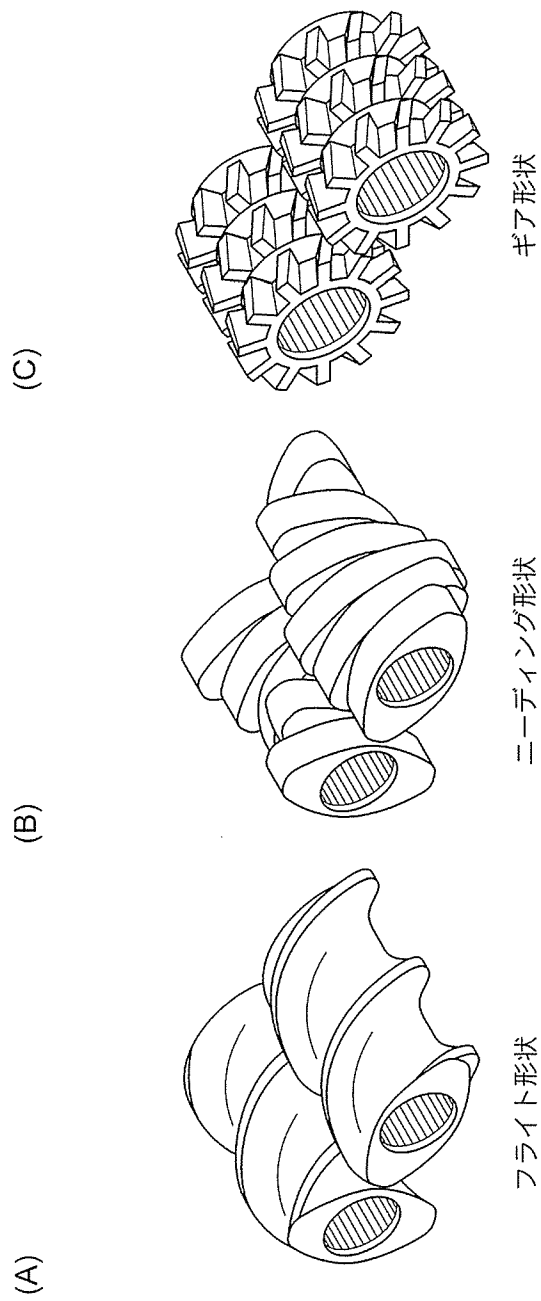
[請求項22] 請求項 2 1 に記載のリチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータ連続製造装置を用いて製造されたリチウムイオン電池用セルロースナノファイバー複合セパレータ。

[図2]



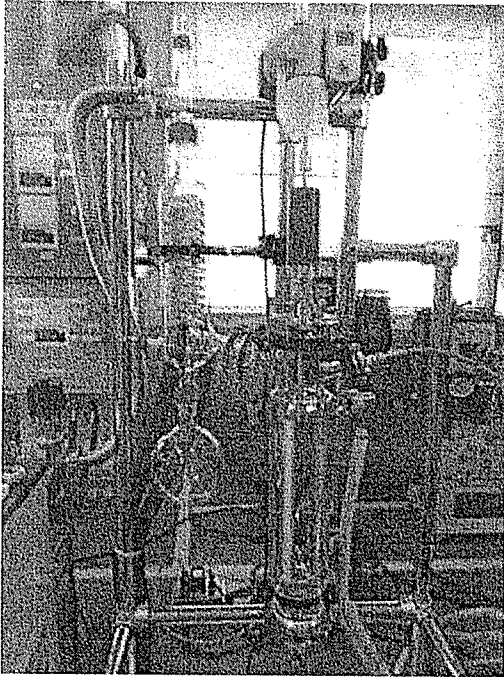
(セルロース化学修飾用スクリュエ例)

[図3]



(セルロース化と樹脂コンパウンド用スクリュ例)

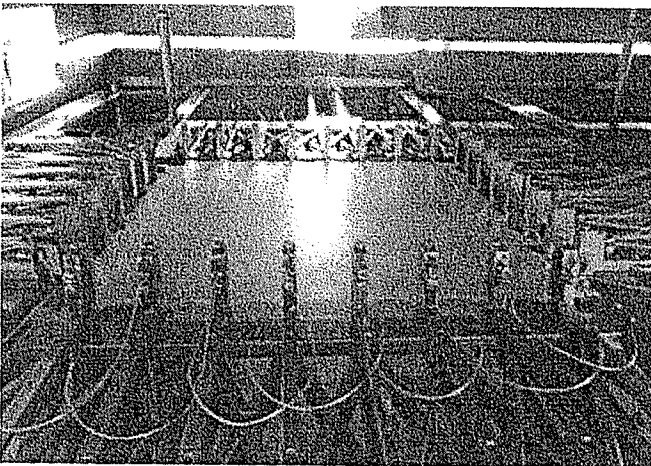
[図4]



(薄膜蒸発機の外観)

30

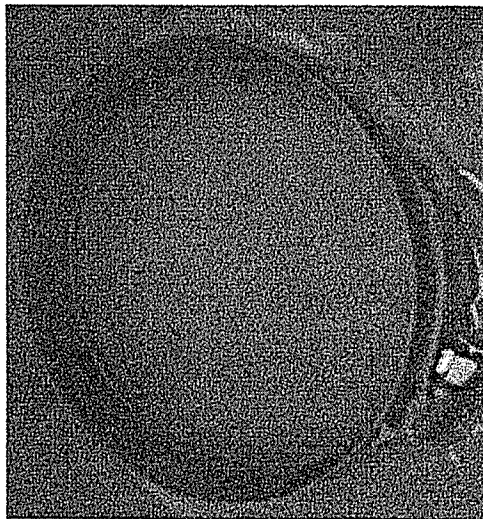
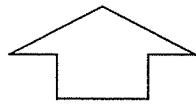
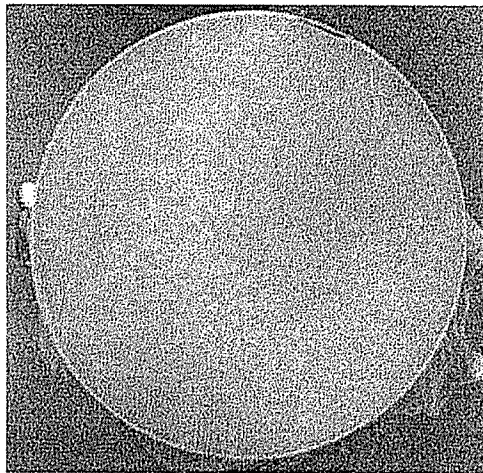
[図5]



(テーブルテーター装置の外観)

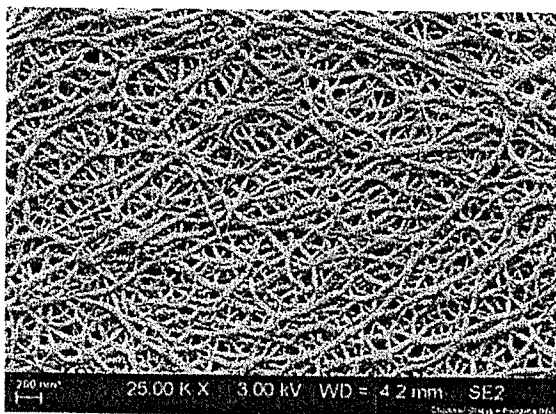
31

[図6]



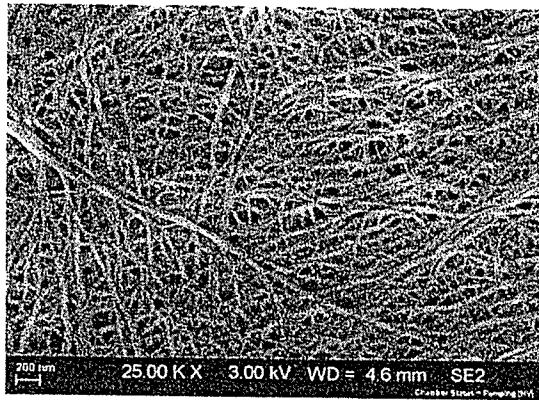
(フィルムシートの脱脂)

[図7]



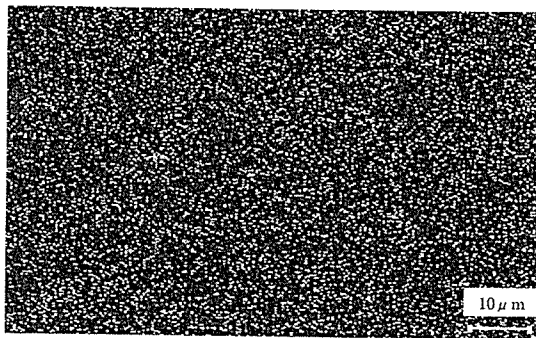
(実施例1条件1のSEM観察結果)

[図8]



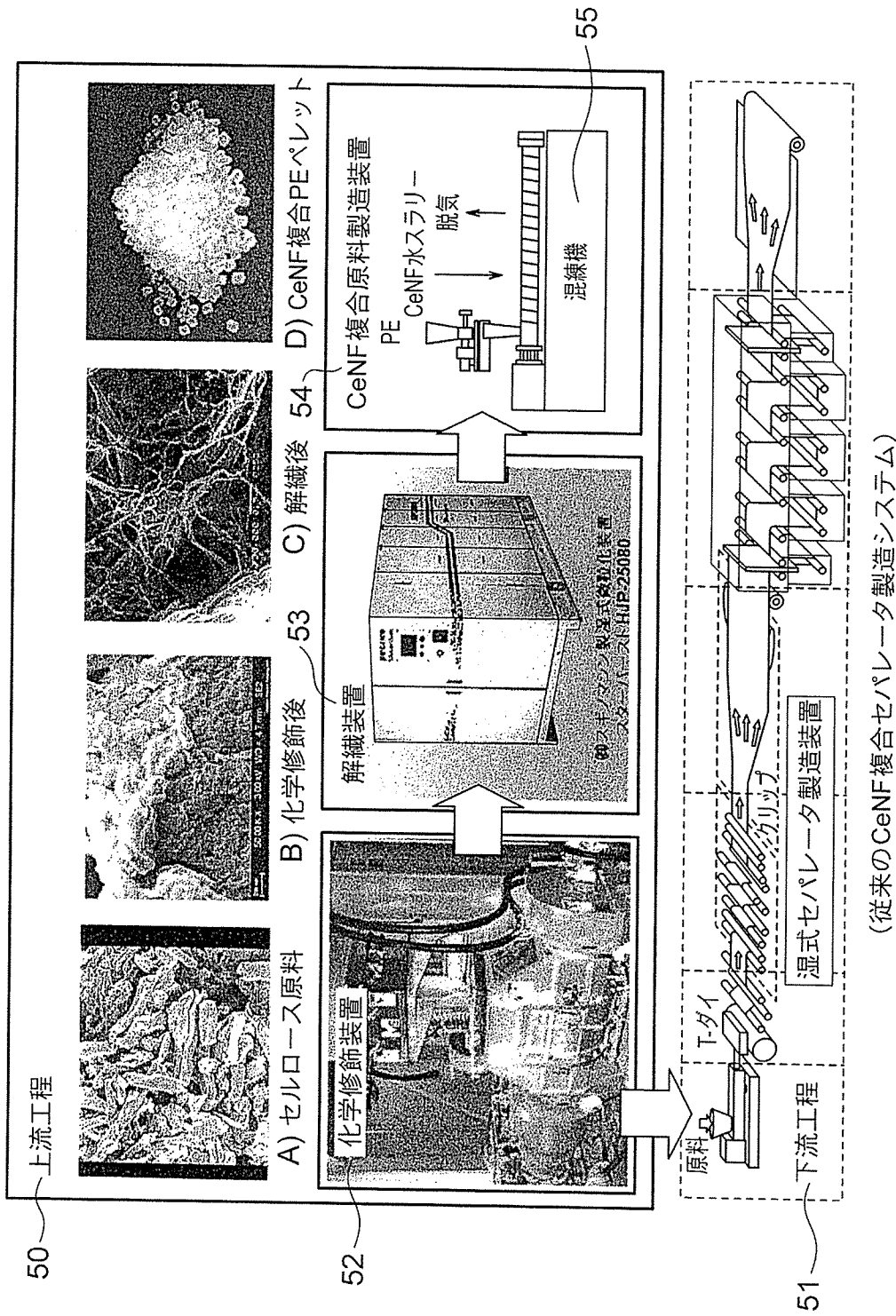
(実施例2のSEM観察結果)

[図9]



(実施例1の条件1のEDX分析結果)

[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08B17/02(2006.01)i, C08B3/12(2006.01)i, C08B3/16(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)

C08B17/02, C08B3/12, C08B3/16, H01M2/16

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)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

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 2014-234472 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 15 December 2014 (15.12.2014), claims 1 to 7; examples 1 to 3; comparative examples 1 to 3 & US 2016/0133902 A claims 1 to 7; examples 1 to 3; comparative examples 1 to 3 & WO 2014/196551 A1 & EP 3006492 A1 & CN 105263998 A & KR 10-2016-0007555 A	22 1-22
Y	JP 2009-293167 A (Nobuo SHIRAISHI), 17 December 2009 (17.12.2009), claims 1 to 21; paragraphs [0033], [0046], [0060] to [0065] (Family: none)	1-22

☒ 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
13 December 2016 (13.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

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/JP2016/079072

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Satoru NAKAMURA et al., "Development of the production process for the lithium-ion battery separator", Japan Steel Works Technical Review, 2013.10, (64), 28 to 36	21,22
X	Ryo ISHIGURO et al., "LIB-yo Cellulose Nanofiber Fukugoka Polyethylene (PE) Separator no Kaihatsu", Journal of the Japan Society of Polymer Processing (Nenji Taikai), 14 May 2013 (14.05.2013), 24, 87 to 88	21,22
X	Ryo ISHIGURO et al., "Development of the Polyethylene and Cellulose Nanofiber Composites Separator Film for LIB", Journal of the Japan Society of Polymer Processing, 20 January 2015 (20.01.2015), 27(2), 65 to 67, ISSN 0915-4027	21,22
X	Satoru NAKAMURA et al., "LIB-yo Cellulose Nanofiber Fukugoka Polyethylene (PE) Separator no Kaihatsu", Abstracts of Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan, 29 March 2013 (29.03.2013), 80, 151	22
X	Mariko YOSHIOKA et al., "Jisedai Lithium-Ion Denchi-yo Cellulose Nanofiber Hokyo Separator Film no Kaihatsu", Abstracts of the Annual Meeting of the Japan Wood Research Society (Kanzenban), 2013, 63, J27-03-1645	22
P,X	Ryo ISHIGURO et al., "Practical Use Technology Development of the Innovative Separator for Next-Generation Lithium Ion Battery", Japan Steel Works Technical Review, 2015.10, (66), 63 to 72	1-22
P,X	Ryo ISHIGURO et al., "Practical Use Technology Development of the Innovative Separator for Next-Generation Lithium Ion Battery", Seikei Kako Symposia, 02 November 2015 (02.11.2015), 231 to 232	1-22
A	Mariko YOSHIOKA et al., "Jisedai Lithium-Ion Denchi-yo Cellulose Nanofiber Hokyo Separator Film no Kaihatsu (II)", Abstracts of the Annual Meeting of the Japan Wood Research Society (Kanzenban), 01 March 2015 (01.03.2015), 65, J18-08-1530	1-22
A	JP 2013-056958 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), entire text & WO 2013/035786 A1 & US 2014/0227605 A1 & CN 103781831 A & KR 10-2014-0081792 A	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079072

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/017335 A1 (DIC Corp.), 30 January 2014 (30.01.2014), entire text & JP 2014-817335 A & US 2015/0171395 A1 & KR 10-2014-0146094 A & CN 104508027 A	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08B17/02(2006.01)i, C08B3/12(2006.01)i, C08B3/16(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 (I P C))

Int.Cl. C08B17/02, C08B3/12, C08B3/16, H01M2/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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 2014-234472 A (株式会社日本製鋼所) 2014. 12. 15, 請求項 1 - 7、実施例 1 - 3、比較例 1 - 3 & US 2016/0133902 A Claims 1-7, Examples 1-3, Comparative Examples 1-3 & WO 2014/196551 A1 & EP 3006492 A1 & CN 105263998 A & KR 10-2016-0007555 A	22 1-22

☑ 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

1 3 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

小川 由美

4 P

3 4 4 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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
Y	JP 2009-293167 A (白石 信夫) 2009.12.17, 請求項1-21、【0033】【0046】【0060】-【0065】 (ファミリーなし)	1-22
X	中村 論ら, セルロースナノファイバー複合材料を用いたセパレータ製造プロセスの開発, 日本製鋼所技報, 2013.10, (64), 28-36	21, 22
X	石黒 亮ら, LIB用セルロースナノファイバー複合化ポリエチレン (PE) セパレータの開発, 成形加工 (年次大会), 2013.05.14, 24, 87-88	21, 22
X	石黒 亮ら, LIB用セルロースナノファイバー複合化ポリエチレンセパレータの開発, 成形加工, 2015.01.20, 27(2), 65-67, ISSN 0915-4027	21, 22
X	中村 論ら, LIB用セルロースナノファイバー複合化ポリエチレン (PE) セパレータの開発, 電気化学会大会講演要旨集, 2013.03.29, 80, 151	22
X	吉岡 まり子ら, 次世代リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー補強セパレータフィルムの開発, 日本木材学会大会研究発表要旨集 (完全版), 2013, 63, J27-03-1645	22
P, X	石黒 亮ら, 次世代リチウムイオン電池用革新的セパレータの実用化技術開発, 日本製鋼所技報, 2015.10, (66), 63-72	1-22
P, X	石黒 亮ら, 次世代リチウムイオン電池用革新的セパレータの実用化技術開発, 成形加工シンポジウム, 2015.11.02, 231-232	1-22

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	吉岡 まり子ら, 次世代リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー補強セパレータフィルムの開発 (I I) , 日本木材学会大会研究発表要旨集 (完全版) , 2015.03.01, 65, J18-08-1530	1-22
A	JP 2013-056958 A (株式会社日本製鋼所) 2013.03.28, 全文 & WO 2013/035786 A1 & US 2014/0227605 A1 & CN 103781831 A & KR 10-2014-0081792 A	1-22
A	WO 2014/017335 A1 (D I C株式会社) 2014.01.30, 全文 & JP 2014-817335 A & US 2015/0171395 A1 & KR 10-2014-0146094 A & CN 104508027 A	1-22