(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6189842号
(P6189842)

(45)発行日　平成29年8月30日(2017.8.30)　(24)登録日　平成29年8月10日(2017.8.10)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 29/02	(2006.01)	B32B	29/02	
B32B 5/26	(2006.01)	B32B	5/26	
F28F 3/00	(2006.01)	F28F	3/00	311
F28D 9/00	(2006.01)	F28D	9/00	

請求項の数 7　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願2014-525886(P2014-525886)
(86)(22)出願日　平成25年7月19日(2013.7.19)
(86)国際出願番号　PCT/JP2013/069685
(87)国際公開番号　WO2014/014099
(87)国際公開日　平成26年1月23日(2014.1.23)
審査請求日　平成28年6月7日(2016.6.7)
(31)優先権主張番号　特願2012-160877(P2012-160877)
(32)優先日　平成24年7月19日(2012.7.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100108903
弁理士　中村　和広
(74)代理人　100142387
弁理士　齋藤　都子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微細繊維セルロース層を含む多層構造体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布層を少なくとも一層含む多層構造体であって、該微細セルロース繊維不織布層を形成する微細セルロース繊維の平均繊維径が０．００５μｍ以上０．５μｍ以下であり、さらに該多層構造体の平均厚みが１０μｍ以上２００μｍ以下、密度が０．１０ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９０ｇ／ｃｍ^{3}以下、かつ、透気抵抗度が２０００ｓ／１００ｍｌ以上であることを特徴とする多層構造体からなる全熱交換器用シート。
【請求項２】
前記多層構造体の平均厚みが１０μｍ以上７０μｍ以下である、請求項１に記載の全熱交換器用シート。
【請求項３】
前記多層構造体の平均厚みが１０μｍ以上３０μｍ以下である、請求項２に記載の全熱交換器用シート。
【請求項４】
前記多層構造体は難燃処理されたものである、請求項１～３のいずれか１項に記載の全熱交換器用シート。
【請求項５】
前記多層構造体を構成する素材に占めるセルロース繊維の割合が９０重量％以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の全熱交換器用シート。

【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載の全熱交換器用シートを、温度、湿度又はその両方が異なる二種類の気流を仕切る仕切り材として用いた全熱交換素子。
【請求項７】
請求項６に記載の全熱交換素子を用いた全熱交換器。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、微細セルロース繊維不織布を少なくとも一層含む多層構造体、該多層構造体からなる全熱交換器用シート、該全熱交換器用シートを、温度、湿度又はその両方が異なる二種類の気流を仕切る仕切り材として用いた全熱交換素子、及び該全熱交換素子を用いた全熱交換器に関する。
【背景技術】
【０００２】
一般的なオフィスビル等の建築物が消費するエネルギーの中で、最も大きな割合を占めるのが空調設備（約３８％）。そのうちの３０～４０％は外気換気不可であり、換気による空調エネルギーのロスの削減が、オフィスビルでの省エネの課題と言える。また、建材や日用品等から発散する揮発性の有機化合物が原因によるシックハウス症候群が問題になりつつある。このような問題が生じる原因の一つとして、建築物の機密性が高くなり、また冷暖房が普及して換気がされ難くなり、揮散した有機化合物が屋内に留まり易くなったことが挙げられる。かかる状況下、日本国の２００３年７月の改正建築基準法によって、建築物に換気設備を設置することを義務付けられるようになった。また、家庭用エアコンにも換気機能を付加する試みもなされ、こうした動きは日本国内に留まらず、世界的に建築物の換気が促進されている。
【０００３】
しかしながら、建築物の換気を促進しようとすると、冷暖房を行っても熱を維持し難くなり、エネルギーの消費が大きくなり過ぎてしまう。そのため、換気を行いつつも、熱又は冷熱は外部に放出しにくくしてエネルギー消費を抑える全熱交換器が注目されている。
かかる全熱交換器としては、吸湿性のあるローターの回転によって排気から吸気に熱回収する回転型全熱交換器や、図１に示すような静止型全熱交換器が挙げられる。この静止型全熱交換器は、波板状に配されたガスバリア性のある全熱交換器用素子が、換気により交換される外部の新鮮な供給空気と室内の汚濁した排出空気とを分けながら、顕熱を移動させると同時に、湿気を透過させることによって水が有する潜熱を排出空気から供給空気へ通過することで、外部への熱又は冷熱の放出を抑えるものである。
【０００４】
静止型全熱交換器の全熱交換器用素子に用いる全熱交換器用シートは、顕熱を移動可能であるとともに、湿気を通過させることで潜熱も移動可能であるため、熱交換効率が高くなる。このようなシートとしては、例えば、和紙やパルプ製難燃紙、ガラス繊維混抄紙、無機粉末含有混抄紙、合成ポリマーからなる微多孔膜や紙、不織布などを用いた全熱交換器用シートが挙げられる。しかしながら、通常の微多孔膜や紙、不織布であると空気も透過してしまうので、表面にポリマーコーティング等の表面処理を施した全熱交換器用シートが報告されている。例えば、以下の特許文献１には、ポリテトラフロロエチレンを素材とした多孔質シートに、オキシエチレン基を含むポリウレタン系樹脂をコーティングした全熱交換器用シートが、また、以下の特許文献２には、ポリエステルとポリエチレン又はポリプロピレンからなる全熱交換器用シートが報告されている。いずれも、基材として疎水性のポリマーを使用しているために、十分な透湿度が得られず、結果的に、全熱交換器用シートとして使用するには十分な熱伝導率が得られない。
【０００５】
以下の特許文献３には、親水性繊維としてレーヨンパルプの不織布に、ビスコースをコーティングした全熱交換器用フィルターが記載されている。親水性繊維のレーヨンをコー

ティングすることで、透湿度６９００ｇ／ｍ^2／２４ｈｒ以上、透気度１００００ｓ／１００ｍｌ以上のシートが製造できることが報告されている。しかしながら、透湿度が不十分であるために、全熱交換器用シートとして使用するには十分な性能のものは得られていない。

【０００６】

一方、本発明者らは、以下の特許文献４に、微細セルロース繊維からなる微細セルロースを一層として含む不織布構造体を報告した。しかしながら、特許文献４に記載された多層不織布構造体は、通気性が高く（透気抵抗度２０００ｓ／１００ｍｌ以下）、全熱交換器用シートとしての使用に適したものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開平６－１９４０９３号公報

【特許文献２】特開２００３－２８７３８７号公報

【特許文献３】特開２００８－１４６２３号公報

【特許文献４】特開２０１０－１１５５７４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明が解決しようとする課題は、透気抵抗度が大きく、かつ、透湿度も高い多層構造体であって、全熱交換器用シートとしての適性の高いものを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、多層不織布構造体に含まれている微細セルロース繊維不織布が、非常に微小な繊維径を有していることに着眼し、水系分散液からの抄紙法による積層後、乾燥させる際に厚み方向への強い乾燥収縮により緻密化する性質を利用して低目付で均一な緻密かつ薄い層を形成させる検討を進め、更に課題を解決するための鋭意検討した結果、全熱交換器用シートのみならず、高い透気抵抗度と高い透湿度の両立が求められる用途分野に広く利用可能なシート材料としての多層構造体を提供することを達成し、本発明と完成するに至ったものである。

【００１０】

すなわち、本発明は以下の通りのものである。

［１］　微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布層を少なくとも一層含む多層構造体であって、該微細セルロース繊維不織布層を形成する微細セルロース繊維の平均繊維径が０．００５μｍ以上０．５μｍ以下であり、さらに該多層構造体の平均厚みが１０μｍ以上２００μｍ以下、密度が０．１０ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９０ｇ／ｃｍ^{3}以下、かつ、透気抵抗度が２０００ｓ／１００ｍｌ以上であることを特徴とする多層構造体からなる全熱交換器用シート。

【００１９】

［２］前記多層構造体の平均厚みが１０μｍ以上７０μｍ以下である、前記［１］に記載の全熱交換器用シート。

【００２０】

［３］前記多層構造体の平均厚みが１０μｍ以上３０μｍ以下である、前記［２］に記載の全熱交換器用シート。

【００２１】

［４］前記多層構造体は難燃処理されたものである、前記［１］～［３］のいずれかに記載の全熱交換器用シート。

【００２２】

［５］前記多層構造体を構成する素材に占めるセルロース繊維の割合が９０重量％以上である、前記［１］～［４］のいずれかに記載の全熱交換器用シート。

【００２６】
［６］前記［１］～［５］のいずれかに記載の全熱交換器用シートを、温度、湿度又はその両方が異なる二種類の気流を仕切る仕切り材として用いた全熱交換素子。
【００２７】
［７］前記［６］に記載の全熱交換素子を用いた全熱交換器。
【発明の効果】
【００２８】
本発明の多層構造体は、透気抵抗度が大きく、かつ、透湿度も高いため、該物性の両立が求められるすべての用途に好適に使用することができるが、特に、オフィスの空調用全熱交換器、家庭用全熱交換器などにおいて、温度、湿度、又はそれらの両方が異なる二種類の空気を仕切る仕切り材（全熱交換素子）として好適に利用可能である。すなわち、かかる全熱交換素子は、空気を仕切っている閉塞部分が薄いために、従来の全熱交換器用シートよりも湿気を透過しやすいので、湿度を保持する効果も高くなる。さらに、本発明によって提供される多層構造体は、耐久性にも優れるため、これを全熱交換器に用いることで、きわめて高い湿度交換効率及び全熱交換効率を長期に渡り有する熱交換器を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２９】
【図１】静止型全熱交換器の構造を示す概略図である。
【図２】本発明の多層構造体の表面（微細セルロース繊維層）のＳＥＭ画像（実施例１：倍率１０００倍）である。
【図３】本発明の多層構造体の裏面（支持体層）のＳＥＭ画像（実施例１：倍率１０００倍）である。
【図４】本発明の多層構造体の断面のＳＥＭ画像（実施例６：倍率１０００倍）である。
【発明を実施するための形態】
【００３０】
本発明の多層構造体は、微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布層を少なくとも一層又は多層含む。微細セルロース繊維から構成されていないと、所望の透気抵抗度、透湿度、耐久性が達成できない。
【００３１】
微細セルロース繊維不織布層を構成する微細セルロース繊維の素材は、セルロースからなる針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、コットン由来パルプ、麻（アバカ種やザイサル種等）由来パルプ、ケナフ由来パルプ、竹由来パルプ、バガス由来パルプ、バクテリアセルロース、レーヨン、キュプラ、リヨセル等の純粋なセルロース繊維の他に、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、カルボキシルメチルセルロース、カルボキシルエチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロースのようなセルロース誘導体繊維からなるセルロース繊維を５０重量％以上１００重量％以下含有していることが好ましい。５０重量％未満であると、不織布層の形成の際に十分に大きな透気抵抗度が確保されないため好ましくない。尚、本発明の多層構造体の特長である高い透気抵抗度の観点から、微細セルロース繊維不織布層を構成する繊維素材に占める微細セルロース繊維の組成は７０重量％であることが好ましく、より高い透気抵抗度を有する層を形成し易い点から、純粋なセルロースの微細繊維がより好ましくは８０重量％以上、最も好ましくは９０重量％以上である。これにより、好適に大きな透気抵抗度と同時に大きな透湿度を達成することが可能となる。但し、セルロース繊維５０重量％以上含有の範囲であれば、他の微細繊維を混合してもよく、例えば、強度を向上させるために、熱溶融性のあるポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリケトン繊維、ポリエステル繊維などの微細繊維を含んだものでもあってもよい。
【００３２】
微細セルロース繊維不織布層を構成する微細セルロース繊維は、セルロースミクロフィブリルであることが好ましい。ここで、セルロースミクロフィブリルとは、天然セルロー

ス又は再生セルロースからなるミクロフィブリルと呼ばれる数ｎｍ～２００ｎｍの繊維径のセルロース繊維ないしはその集束体を意味する。より具体的には、バクテリアセルロースと呼ばれる、酢酸菌やバクテリア類の産生するセルロースか、あるいはミクロフィブリル化セルロースと呼ばれる、パルプ等の植物由来又はホヤセルロースのような動物由来のセルロースを高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、グラインダー等の高度にせん断力の加わる装置で微細化処理することにより得られる、繊維表面から引き剥がされた独立したミクロフィブリル又はそれらが収束した微細繊維を意味する。本発明では、コストや品質管理の面から特にミクロフィブリル化セルロースを原料として使用することが好ましい。この他に、微細な繊維径の再生セルロース繊維のカット糸や微細な繊維径のセルロース誘導体繊維のカット糸、エレクトロスピニング法により得られた再生セルロース、又はセルロース誘導体の極細糸のカット糸も微細セルロース繊維として使用することができる。

【００３３】

本発明の微細セルロース繊維の平均繊維径は０．００５μｍ以上０．５μｍ以下である。ここで、微細セルロース繊維の平均繊維径は、表面のSEM画像やTEM画像から認識される数平均繊維径を意味し、国際公開第WO２００６／４０１２号公報に記載の評価手段に準じる。一般的に、セルロース繊維で構成された不織布は、空孔率が一定の条件下で、繊維径が細くなればなる程、熱伝導率が高くなる傾向があると言われている。繊維径が太くなると一定空間を占める繊維ネットワークのネットワーク密度が低くなり、熱の伝導に寄与すると考えられる表面伝導の効率が悪くなるため、熱伝導率が低下する。セルロース繊維の繊維径を、０．５μｍ以下とすることにより、不織布層として極めて緻密かつ透気抵抗度の大きな層を低目付で形成することができ、構成する繊維の繊維径が細く、かつ目付が低く設計できるために熱伝導率が相対的に大きなシートを製造できることを本発明者らは見出した。一方、繊維径が０．００５μｍ未満の微細セルロース繊維を、安定に製造することは困難であり、微細セルロース繊維の繊維径は、好ましくは０．００８μｍ以上０．４μｍ以下、より好ましくは０．０１５μｍ以上０．３μｍ以下である。

【００３４】

微細セルロース繊維不織布層は、重合度（ＤＰ）１００以上１２，０００以下の微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布で構成されることができる。重合度はセルロース分子鎖を形成するグルコース環の繰返し数である。セルロース繊維の重合度が１００以上であることで、繊維自体の引張強度や弾性率が向上し、その結果、不織布構造体の強度が向上し、全熱交換素子取り付け時の取り扱い性、及び全熱交換器を使用する際の品質安定性が向上する。微細セルロース繊維の重合度に特に上限はないが、実質的に１２，０００を超える重合度のセルロースは入手が困難であり、工業的に利用できない。取扱性及び工業的実施の観点からセルロース繊維の重合度は、１５０～８，０００が好ましく、より好ましくは３００～６０００である。

【００３５】

微細セルロース繊維不織布層を構成する微細セルロース繊維は、表面又は内部が化学修飾されていてもよい。例えば、微細セルロース繊維（セルロースミクロフィブリル）の表面に存在する一部又は大部分の水酸基が酢酸エステル、硝酸エステル、硫酸エステルを含むエステル化されたもの、メチルエーテルを代表とするアルキルエーテル、カルボキシメチルエーテルを代表とするカルボキシエーテル、シアノエチルエーテルを含むエーテル化されたもの、また、ＴＥＭＰＯ酸化触媒（例えば、２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシラジカル）によって６位の水酸基が酸化され、カルボキシル基（酸型、塩型を含む）となったものを含むことができる。

【００３６】

本発明の多層構造体において、微細セルロース繊維不織布層の目付が小さく、その結果、層としての厚みが薄いことが重要である。本発明では実質的に微細セルロース繊維からなる緻密で孔径の小さな薄い層が形成されるため、透気抵抗度が大きく、かつ、透湿度も高い設計が可能となる。これは、層の厚みが薄いことにより、水蒸気の透過経路が短く設

計できることに加え、さらに該層が微細な繊維からなっているため、層内部に存在する繊維表面積が大きいことになり、繊維間界面を移動する水蒸気の単位体積当たりの移動通路密度を高く設計でき、その結果、高い透湿度を発現させることが可能となるのである。

同時に、薄くて緻密な微細セルロース繊維不織布層はその薄さと共に、構成する微細繊維の単位体積当たりの存在密度の大きさ（すなわち内部界面積）のために、繊維界面の表面熱伝導性を確保でき、該層自体が高い熱伝導性を保有することになる。

【００３７】

本発明の多層構造体における微細セルロース繊維不織布層の目付は、総和として１ｇ／ｍ^{2}以上１５ｇ／ｍ^{2}以下、好ましくは２ｇ／ｍ^{2}以上１０ｇ／ｍ^{2}以下、さらに好ましくは３ｇ／ｍ^{2}以上８ｇ／ｍ^{2}以下の範囲にある。この範囲にあると透気抵抗度、透湿度、熱伝導率の３つの物性をバランス良く発現することができる。該目付の総和が１ｇ／ｍ^{2}未満であると透気抵抗度を均一に２０００ｓ／１００ｍｌ以上に保つことが難しくなり、また、１５ｇ／ｍ^{2}よりも大きくなると、透湿度が低下する傾向があるためいずれの場合も好ましくない。尚、「目付の総和」とは、該不織布が２層以上ある場合に各層の目付けを加算したものを意味する。例えば、不織布に塗布ディップで微細セルロース分散液を塗工する場合、支持体を中心層にした３層構造（微細セルロース繊維不織布層が２層）とる。また、微細セルロース繊維不織布層の厚みの総和は０．５μｍ以上１５μｍ以下、さらに好ましくは１μｍ以上１２μｍ以下、最も好ましくは１．５μｍ以上８μｍ以下であると透気抵抗度、透湿度、熱伝導率の３つの物性をバランス良く発現することができる。該層の厚みの総和が０．５μｍ未満であると透気抵抗度を均一に２０００ｓ／１００ｍｌ以上に保つことが難しくなり、１５μｍよりも大きくなると、透湿度が低下する傾向があるためいずれの場合も好ましくない。ここで微細セルロース繊維不織布層の厚みは、本発明の多層構造体の割断面の断面ＳＥＭ画像の観察により得られるものを意味する。

【００３８】

以上のように本発明において、微細セルロース繊維不織布の層を低目付で薄く設計することが重要となるが、その際に微細セルロース繊維不織布層だけでシート材料としてのハンドリング可能な機械強度を保つことが難しくなるので、本発明では支持体として他の多孔質なシートを使用し、該層を１層以上積層化させ、多層構造体とする。該支持体層も含めた本発明の多層構造体の平均厚みは１０μｍ以上２００μｍ以下であり、好ましくは１０μｍ以上１５０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以上７０μｍ以下、さらに好ましくは１０μｍ以上３０μｍ以下である。本発明の多層構造体を１０μｍ未満の平均厚みでハンドリング上問題ない機械強度に設計することは難しく、また、２００μｍよりも大きな平均厚みではシートとしての剛性が高くなり、やはりハンドリング上扱いにくくなるため好ましくない。

【００３９】

本発明の多層構造体の目付の総和は、１０ｇ／ｍ^{2}以上１００ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。１０ｇ／ｍ^{2}未満であると、透気抵抗度と機械強度が得られない。１００ｇ／ｍ^{2}を超える目付の不織布構造体は、十分な透湿度が得られ難くなるのと同時に熱伝導性の観点からも不利となる。好ましくは、１２ｇ／ｍ^{2}以上８０ｇ／ｍ^{2}以下、より好ましくは１４ｇ／ｍ^{2}以上６０ｇ／ｍ^{2}以下である。特に、本発明の多層構造体が、平均繊維径が０．００５μｍ以上０．５μｍ以下である微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布層と支持体層の２層構造の不織布構造体である場合には、透気抵抗度と透湿度のバランスおよび経済的な理由から微細セルロース繊維不織布層の目付を１ｇ／ｍ^{2}以上１５ｇ／ｍ^{2}以下かつ支持体層の目付を９ｇ／ｍ^{2}以上９９ｇ／ｍ^{2}以下の設計、より好ましくは、微細セルロース繊維不織布層の目付を２ｇ／ｍ^{2}以上１０ｇ／ｍ^{2}以下かつ支持体層の目付を１０ｇ／ｍ^{2}以上７８ｇ／ｍ^{2}以下、最も好ましくは、微細セルロース繊維不織布層の目付を３ｇ／ｍ^{2}以上８ｇ／ｍ^{2}以下かつ支持体層の目付を１１ｇ／ｍ^{2}以上５７ｇ／ｍ^{2}以下の設計とすると、前述した多層構造体としての高い性能を達成できる。

【００４０】

本発明の多層構造体は密度が０．１０ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９０ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。本発明の多層構造体は前述のように緻密な微細セルロース繊維層を多孔質の支持体に積層させた構造をもつため全体としては、透気抵抗度が高いにも拘わらず、このようにシート材料としての密度が低いことに特徴がある。０．１０ｇ／ｃｍ^{3}未満の密度とするとシート材料としての機械強度が確保できないため好ましくなく、０．９０ｇ／ｃｍ^{3}よりも大きな密度とするためには微細セルロース繊維層のみならず支持体層の透気抵抗も高く高密度になり、本発明の効果である高い透湿度を発現し難くなるため、やはり好ましくない。ここで、密度は、測定した、多層構造体の全体目付Ｗ（ｇ／ｍ^2）と全体の平均厚みＤ（μｍ）を用いて、以下の関係式：

密度（ｇ／ｃｍ^3）＝Ｗ×（１０$^{-2}$）^{2}（ｇ／ｃｍ^2）／（Ｄ×１０$^{-4}$）（ｃｍ）＝Ｗ／Ｄ

により、求めることができる。

【００４１】

また、本発明の多層構造体は、透気抵抗度（ＪＡＰＡＮ　ＴＡＰＰＩ　紙パルプ試験法による測定）が２０００ｓ／１００ｍｌ以上である。透気抵抗度が２０００ｓ／１００ｍｌ未満であると、例えば、本発明の多層構造体を全熱交換器用シートとして適用した場合には、空気が全熱交換器用シート内部を通過する際に、湿気だけではなく、空気も漏れてしまうので、暖かい空気と冷たい空気が混ざってしまい、換気の機能を果たすことができなくなってしまう。熱交換としての機能を発揮するためには、透気抵抗度は３０００ｓ／１００ｍｌ以上であることが好ましく、全熱交換用シートとして使用する場合には、４０００ｓ／１００ｍｌ以上であることが好ましい。透気抵抗度の上限は高ければ高い程（大きければお大きい程）好ましいが、測定装置の検出限界である１０００万ｓ／１００ｍｌ以下であることが好ましい。

【００４２】

前記したように、微細セルロース繊維不織布層に含まれる微細セルロース繊維の割合は５０重量％以上１００重量％以下であり、好ましくは７０重量％以上１００重量％以下である。該層に含まれる他の材料としては、セルロース以外の素材からなる繊維材料や無機系フィラー、ポリマーや無機の粒子を挙げることができるが、透気抵抗度が２０００ｓ／１００ｍｌ以上を保てるような均一かつ緻密な層を形成し得る材料であればいずれであっても構わない。該層に占める微細セルロース繊維の割合が５０重量％未満になると、透気抵抗度を２０００ｓ／１００ｍｌ以上に設計することが難しくなるため好ましくない。

【００４３】

本発明の多層構造体においては、一層が、再生セルロース繊維、天然セルロース繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、及びポリオレフィン繊維からなる群から選ばれるいずれか一つ又は複数の組合せから構成される不織布層、及び／又は多孔質膜、及び／又は布帛であると、本発明の重要な要素である微細セルロース繊維不織布層のもつ薄さや高い透湿度を阻害することなくシート材料としての高強度化を達成することができる。多孔質膜の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリカーボネート、６－ナイロン、６，６－ナイロン等のナイロン系樹脂、ポリメチルメタクリレートのようなアクリル系樹脂、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどから構成される多孔質膜を挙げることができるが、これに限定されるものではない。布帛の例としてはセルロース繊維（セルロース誘導体繊維を含む）、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、ポリウレタン繊維、あるいはこれらの混紡糸からなる布帛（交織布帛を含む）を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。本発明の多層構造体に使用する微細セルロース繊維不織布層以外の不織布層や多孔質膜、布帛をすべて重ねた場合（単層の場合は一層のみ）の透気抵抗度が２００ｓ／１００ｍｌ以下、好ましくは１００ｓ／１００ｍｌ以下であると、高い透湿度が発現し易くなる。

【００４４】

本発明の多層構造体は、微細セルロース繊維不織布層以外の層として不織布を含むものであることが好ましい。特に、本発明の多層化不織布の一層が、耐水化や親水化処理の観点から、セルロースやナイロン等の反応活性のある水酸基やアミド基を有する素材からなる不織布が好ましく、この中でも再生セルロース繊維からなる不織布層及び／又は天然セルロース繊維からなる不織布層（すなわち、紙系材料）であると微細セルロース繊維不織布層との接着強度も高く設計できるため好ましい。これら２種類又はその混合物のうち、透湿度を向上させる観点から、より親水性の高い、再生セルロース繊維からなる不織布層を一層として選択することがより好ましい。

【００４５】

本発明に用いる再生セルロース繊維からなる不織布層の材質としては、キュプラ、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨンなどの再生セルロース繊維や、溶剤紡糸による精製セルロースなどから選ばれる一種又は二種以上が例示される。また、繊維の形態は、短繊維、長繊維いずれも用いることができるが、好ましくは長繊維、より好ましくは連続長繊維である。また、本発明では、天然セルロース繊維からなる短繊維不織布層を不織布構造体の一層として含まれていても構わないが、この場合の不織布層の材質としては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、コットン由来パルプ、麻（アバカ種、ザイサル種等）由来パルプ、ケナフ由来パルプ、竹由来パルプ、バガス由来パルプを挙げることができる。

【００４６】

ここで、再生セルロース繊維からなる不織布層を選択する場合、連続長繊維の具体例としては、キュプラアンモニウム法レーヨン原液を流下緊張紡糸法によりネット上に連続で紡糸し、繊維自体の自己接着や必要に応じて水流交絡により繊維を交絡させて不織布化した再生セルロース連続長繊維が挙げられる。その具体例として、旭化成せんい（株）製登録商標：ベンリーゼ（登録商標）を挙げることができる。再生セルロース連続長繊維（ベンリーゼ）は、他の再生セルロース繊維であるレーヨン等に比べて熱伝導率が大きく、且つ吸湿性が高いため、潜熱を交換する為の透湿性も大きく設計できるため不織布構造体の一層として用いると特に好ましい。ベンリーゼは、多数の連続長繊維が紡糸浴中で凝固しながら自己接着するため、短繊維不織布のように高圧水流による交絡を行わなくても不織布として十分な強度を得ることが可能であることも不織布構造体の一層として用いる好ましい点である。

【００４７】

連続長繊維の繊度は、０．１ｄｔｅｘ～３ｄｔｅｘの範囲のものが適用可能であるが、微細セルロース繊維との複合体として用いる場合は、微細セルロース繊維との交絡強度を保持できることと、透気性を小さくできるという観点から、０．１～１．０ｄｔｅｘの範囲が好ましい。

製造工程の効率化の観点から、本発明の多層構造体は、微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布層と、支持体としての不織布層又は多孔質膜との２層構造であることが好ましく、さらに上述した理由により、微細セルロース繊維からなる微細セルロース繊維不織布層と、再生セルロース繊維からなる不織布層との２層構造である不織布構造体であることが、全熱交換器用シートとしての性能を好適に発現できる点で、好ましい。また、強度保持の観点からは、再生セルロース繊維からなる不織布層は、再生セルロース連続長繊維からなる不織布層であることが好ましい。

【００４８】

本発明の多層構造体の引張り強度は、好ましくは０．３ｋｇ／１５ｍｍ以上４．０ｋｇ／１５ｍｍ以下である。引張り強度が、０．３ｋｇ／１５ｍｍ未満であると、例えば、全熱交換器の製造工程において全熱交換用シートとして全熱交換素子を製造する工程でシート切れ等の不具合が生じ、また使用している最中に破れてしまう可能性も増大するため、全熱交換器用シートとして機能しなくなるおそれがある。この不織布構造体の引張り強度は最大で４．０ｋｇ／１５ｍｍであるが、この引張り強度の上限はなく、高ければ高いほど、種々の用途に多層構造体を適用するのに好ましい。より好ましくは０．５ｋｇ／１５ｍｍ以上、さらに好ましくは０．８ｋｇ／１５ｍｍ以上である。

【００４９】
また、本発明にかかる多層構造体は、耐水処理を施すことにより、耐久性が要求される用途において好適に使用することができるようになる。耐水処理の手段としては、多層構造体の製造時にサイズ剤、湿潤紙力増強剤、架橋剤のような内添用添加剤を添加したり、後加工で耐水処理剤を塗工してもよい。
【００５０】
内添型の耐水化剤の例としては、ロジン石鹸、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、ポリビニルアルコールのようなサイズ剤、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアミンのような湿潤紙力増強剤、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン（ＰＡＥ）やブロック型多官能性イソシアネート（ＢＩ）のような架橋剤を挙げることができるがこれらに限定されない。これらの中で特にＰＡＥやＢＩのような架橋型の耐水化剤は極めて大きな耐水化効果を発現するので特に好ましく、微細セルロース繊維の表面がマイナスのゼータ電位を有することを考慮すると、歩留り性の観点からカチオン性のＢＩやカチオン性化合物であるＰＡＥを用いると効率的に耐水効果を発現できるので好ましい。架橋型耐水化剤については、例えば、架橋反応部位を有するセルロース（水酸基）やナイロン（アミド基）からなる支持体を用いるとＢＩから生成される多官能型イソシアネートとの共有結合を生成するため、支持体と微細化セルロース不織布層との間の接着強度を高くすることもできるため好ましい。尚、ＢＩは多官能性イソシアネートをブロック基（アミドキシムやε－カプロラクタム等）で保護することにより水中での安定性を付与した化合物であり、後述する抄紙プロセスで使用する抄紙用分散液中に安定に分散でき、かつ、抄紙後、乾燥し熱処理（通常、１３０℃以上）を行うことにより、ブロック基が脱離し、イソシアネートが生成され、周囲の反応部位（水酸基やアミド基）と反応する化合物である。
【００５１】
後加工での耐水化処理としては、有機溶媒中での、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナートや４，４’－メチレンビスフェニルイソシアナートなどのジイソシアネート系架橋剤による処理やメラミン樹脂やエチレングリコールジグリシジルエーテル等の架橋剤による水媒体中での処理を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。
【００５２】
さらに、本発明の多層構造体は目的に応じて親水化処理を施すと、透湿度をさらに向上させることができる。例えば、全熱交換器用シートにおいては、潜熱交換率を高めるため、親水化処理したものであると透湿度をより高く設計することができるので好ましい。この親水化処理の手段としても内添法により微細セルロース繊維層の表面及び／又は内部に高い親水性を付与する方法と、後加工により多層構造体の表面層に親水性化合物を導入する方法とがある。
内添法に関しては、上述したセルロースのマイナスの表面ゼータ電位を利用して、微細セルロース繊維の抄紙用分散液中にカチオン性である吸湿性の親水性化合物を添加、吸着させておき、しかる後に分散液を抄紙、支持体上に積層させることにより微細セルロース不織布層全体をより親水的にすることができる。本法は上述の耐水化処理における架橋剤と併用して親水性化合物を内添させ、微細セルロース繊維の表面に吸着、固定化させた上で抄紙、支持体上に積層化させると同時に熱処理による架橋反応の進行により耐水化と同時に親水性化合物の微細セルロース不織布層の表面及び／又は内部への固定化にも繋がり有効である。このような目的で使用する親水性化合物としては架橋剤と反応する部位を分子骨格に含む親水性化合物であることが好ましい。例えば、耐水化剤としてカチオン化ＢＩを用いる場合にはイソシアネートに反応性を有する水酸基、アミン基、アミド基等を有する親水性の化合物、例えば、アニオン性やカチオン性のポリビニルアルコール（ビニルアルコールとアニオン性またはカチオン性ビニルモノマーとの共重合体）を挙げることができるがこれは一例に過ぎず、限定されるものではない。
【００５３】
後加工法に関しては、親水性の高い親水性化合物の溶液若しくは分散液を多層構造体に

塗工又は噴霧する方法や、親水性化合物溶液に多層構造体を浸漬後、乾燥する方法が挙げられる。

上記親水化処理に用いることのできる親水性化合物としては、無機酸塩、有機酸塩、無機質填材、多価アルコール、尿素類、吸湿（吸水）性高分子（水溶性高分子やハイドロゲル形成能のある親水性高分子）などがあり、例えば、無機塩としては、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、有機塩としては、乳酸ナトリウム、乳酸カルシウム、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、無機質填材としては、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、タルク、クレー、ゼオライト、珪藻土、セピオライト、シリカゲル、活性炭、多価アルコールとしては、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリグリセリン、尿素類としては、尿素、ヒドロキシルエチル尿素、吸湿（吸水）性高分子として、ポリアスパラギン酸、ポリアクリル酸、ポリグルタミン酸、ポリリジン、アルギン酸、カルボキシルメチルセルロース、カルボキシルエチルセルロース、ヒドロキシルアルキルセルロース及びそれらの塩または架橋物、カラギーナン、ペクチン、ジェランガム、寒天、キサンタンガム、ヒアルロン酸、グアーガム、アラビアゴム、澱粉及びそれらの架橋物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、コラーゲン、アクリルニトリル系重合ケン化物、澱粉／アクリルニトリルグラフト共重合体、アクリル酸塩／アクリルアミド共重合体、ポリビニルアルコール／無水マレイン酸共重合体、多糖類、／アクリル酸塩グラフト自己架橋体等の吸湿剤が挙げられ、目的とする吸湿度に応じて種類や付着量を選んで用いられる。尚、前記無機質填量とは、無機鉱物や無機塩などであって、吸湿目的の他に増量剤、嵩高剤などの目的で使用するものをいう。該吸湿剤を固定化させる（高湿度で透湿剤が移動しないようにする）目的で、上記記載を含む水溶性高分子と無機塩類や有機塩類と共存させると有効である場合もある。

【００５４】

さらに、本発明の多層構造体は、上記耐水化剤や親水性化合物以外にも、本発明の多層構造体になる透湿度や透気抵抗度を損なわない範囲で、任意の添加剤を含んでいてもよい。

耐水化剤、親水性化合物その他添加剤（例えば、全熱交換器用シートにおける難燃剤）は上述したように本発明の多層構造体の性能を向上させるために適宜使用することができるが、その含有量としては、総和として全熱交換器用シートの全重量の３０重量％以下に抑えられることが好ましく、より好ましくは２０重量％以下、さらに好ましくは１０重量％以下である。この範囲にあると、高性能の本発明の多層構造体を提供することが可能となる。これら添加剤類は各々の目的で効果を発揮する代わりに化学物質としての活性も高いものが多いため、含有量の総和が３０重量％を超えると、基材である本発明の多層不織布構造体シートの耐久性が著しく損なわれるため、好ましくない。

【００５５】

本発明の多層構造体は高い透湿度と高い熱伝導性を示すため、例えば、該不織布を全熱交換用シートとして使用すると熱交換の効率を著しく向上することができる。具体的には、本発明の全熱交換器用シートの不織布構造体は、透湿度（ＪＩＳ　Ｌ　１０９９　Ａ－１法による測定）が、５０００ｇ／ｍ^2／２４ｈｒ以上、より好適には、７０００ｇ／ｍ^2／２４ｈｒ以上、さらに好適には、８０００ｇ／ｍ^2／２４ｈｒ以上を発現することが可能となる。透湿度は、全熱交換器用シートとして使用するには高ければ高いほど好ましい。

【００５６】

さらに、本発明に係る多層構造体は、０．０１００Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上０．１０００Ｗ／（ｍ・Ｋ）以下の範囲の比較的高い熱伝導性を達成することができるが、前述したように、例えば、本発明の多層構造体を全熱交換器用シートとして使用する場合、実質的な熱伝導率は空気の抵抗層となる緻密な微細セルロース繊維不織布層が支配するので、該層が薄いことにより、実施例で示した多層構造体の熱伝導率の数値以上に高い熱伝導効率、すなわち顕熱交換率を発現できることになる。

この結果、本発明の多層構造体は前述の全熱交換器用シート以外にも高い透湿度と高い透気抵抗度及び比較的高い熱伝導性を活かせるあらゆる用途に適用可能である。このような用途として、高い水蒸気透過性が問われる膜蒸留のような水処理膜、低い透水性（高い透気抵抗度に相当）と水蒸気透過性が問われる衣料用素材等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【００５７】

本発明の多層構造体は一部上述しているように、全熱交換用シートとして使用すると高いエネルギー交換率に寄与することができる。すなわち、特に静止型全熱交換器に使用される全熱交換素子（エレメントと呼ばれる積層型カートリッジ）の構造、図１において、本発明の多層構造体はその高い透気抵抗度、高い透湿度及び比較的高い熱伝導率によって、排気／吸気を仕切る仕切り材として好適に使用することができる。

本発明の全熱交換器用シートは、全熱交換素子のコンパクト化や熱伝導率の要求から薄いものを用いる方が好ましく、全体平均厚みは１０μｍ以上２００μｍ以下、好ましくは１０μｍ以上１２０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以上７０μｍ以下、さらに好ましくは１０μｍ以上３０μｍ以下である。該平均厚みが１０μｍ未満のシートは技術的に製造が困難であり、また１２０μｍよりも大きな平均厚みのものでは熱伝導率が著しく低くなるため好ましくない。

【００５８】

本発明の全熱交換器用シートは、難燃処理を施した設計とすることが可能である。特に、この発明にかかる全熱交換器用シートを建築物に備える全熱交換器に用いる場合には「建築用薄物材料の難燃性試験法（ＪＩＳ　Ａ　１３２２）」において防炎３級に合格する難燃性を有していると好ましい。尚、防炎２級や防炎１級に合格する難燃性を有しているとより好ましい。この難燃処理とは、例えば、上記不織布構造体に難燃剤を塗工する方法が挙げられ、具体的には、不織布構造体の表面に難燃剤を塗布又は噴霧する方法や、難燃剤の溶液に不織布構造体を浸漬させる方法が挙げられる。

【００５９】

本発明に用いることのできる難燃剤としては、無機系難燃剤、無機リン系化合物、含窒素化合物、塩素系化合物、臭素系化合物などがあり、例えば、ホウ砂とホウ酸の混合物、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、スルファミン酸グアニジン、リン酸グアニジン、リン酸アミド、塩素化ポリオレフィン、臭化アンモニウム、非エーテル系ポリブロモ環状化合物等の水溶液もしくは水に分散可能である難燃剤が挙げられる。

上記難燃剤の含有量としては、全熱交換器用シートの１重量％以上１５重量％であると好適である。１重量％未満であると、難燃効果を発揮し難い。また１５重量％を超えて含有すると、透湿度が減少し、熱交換効率が減少する。より好ましくは２量％以上１０重量％以下で、さらに好ましくは３重量％以上８重量％以下である。

【００６０】

以下、本発明の多層構造体の製造方法の例について説明する。

本発明で使用する微細セルロース繊維不織布層を含む多層構造体は、まず、微細セルロース繊維の水分散液を調製し、該分散液を用いて以下に記載する方法により製膜して得る。

微細セルロース繊維を製造する際の原料としては、針葉樹パルプや広葉樹パルプ等のいわゆる木材パルプと非木材パルプを使用することができる。非木材パルプとしては、コットンリンターパルプを含むコットン由来パルプ，麻由来パルプ，バガス由来パルプ，ケナフ由来パルプ，竹由来パルプ，ワラ由来パルプを挙げることができる。コットン由来パルプ，麻由来パルプ，バガス由来パルプ，ケナフ由来パルプ，竹由来パルプ、ワラ由来パルプは、各々、コットンリントやコットンリンター、麻系のアバカ（例えば、エクアドル産やフィリピン産のものが多い）、ザイサルや、バガス、ケナフ、竹、ワラ等の原料を蒸解処理による脱リグニン等の精製工程や漂白工程を経て得られる精製パルプを意味する。この他、海藻由来のセルロースやホヤセルロースの精製物も微細セルロース繊維の原料とし

て使用することができる。さらに、再生セルロース繊維のカット糸やセルロース誘導体繊維のカット糸もその原料として使用でき、また、エレクトロスピニング法により得られた再生セルロース又はセルロース誘導体の極細糸のカット糸も微細セルロース繊維の原料や微細セルロース繊維そのものとして使用することができる。

【００６１】

次に、セルロース繊維の微細化の方法について記載する。

セルロース繊維の微細化は、前処理工程、叩解処理工程及び微細化工程を経ることが好ましい。

前処理工程においては、１００～１５０℃の温度での水中含浸下でのオートクレーブ処理、酵素処理等、又はこれらの組み合わせによって、原料パルプを微細化し易い状態にしておくことは有効である。これらの前処理は、微細化処理の負荷を軽減するだけでなく、セルロース繊維を構成するミクロフィブリルの表面や間隙に存在するリグニンやヘミセルロースなどの不純物成分を水相へ排出し、その結果、微細化された繊維のα－セルロース純度を高める効果もあるため、微細セルロース繊維不織布の耐熱性の向上に大変有効であることもある。

【００６２】

叩解処理工程においては、原料パルプを０．５重量％以上４重量％以下、好ましくは０．８重量％以上３重量％以下、より好ましくは１．０重量％以上２．５重量％以下の固形分濃度となるように水に分散させ、ビーターやディスクレファイナー（ダブルディスクレファイナー）のような叩解装置でフィブリル化を高度に促進させる。ディスクレファイナーを用いる場合には、ディスク間のクリアランスを極力狭く（例えば、０．１ｍｍ以下）設定して、処理を行うと、極めて高度な叩解（フィブリル化）が進行するので、高圧ホモジナイザー等による微細化処理の条件を緩和でき、有効な場合がある。

【００６３】

好ましい叩解処理の程度は以下のように定められる。

我々の検討において、叩解処理を行うにつれＣＳＦ値（セルロースの叩解の程度を示す。ＪＩＳ　Ｐ　８１２１で定義されるパルプのカナダ標準ろ水度試験方法で評価）が経時的に減少していき、一旦、ゼロ近くとなった後、さらに叩解処理を続けると再び増大していく傾向が確認され、本発明の不織布構造体の原料である微細セルロース繊維を調製するためには、前処理として、ＣＳＦ値が一旦、ゼロ近くとなった後、さらに叩解処理を続けＣＳＦ値が増加している状態まで叩解することが好ましいことが分かった。本発明では、未叩解からＣＳＦ値が減少する過程でのＣＳＦ値を＊＊＊↓、ゼロとなった後に増大する傾向におけるＣＳＦ値を＊＊＊↑と表現する。該叩解処理においては、ＣＳＦ値は少なくともゼロが好ましく、より好ましくはＣＳＦ３０↑である。このような叩解度に調製した水分散体（以下「スラリー」ともいう。）ではフィブリル化が高度に進行し、最大繊維径２５００ｎｍを越える粗大セルロース繊維を含まない濾材を提供できると同時に、当該スラリーから得られた微細セルロース繊維不織布からなる濾材は、セルロースミクロフィブリル同士の接着点の増加からか、引張強度が向上する傾向がある。また、ＣＳＦ値が少なくともゼロ又はその後増大する＊＊＊↑の値をもつ高度に叩解されたスラリーは均一性が増大し、その後の高圧ホモジナイザー等による微細化処理での詰まりを軽減できるという製造効率上の利点がある。

【００６４】

微細セルロース繊維の製造には、上述した叩解工程に引き続き、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、グラインダー等による微細化処理を施すことが好ましい。この際の水分散体中の固形分濃度は、上述した叩解処理に準じ、０．５重量％以上４重量％以下、好ましくは０．８重量％以上３重量％以下、より好ましくは１．０重量％以上２．５重量％以下である。かかる固形分濃度とすると詰まりが発生せず、しかも効率的な微細化処理が達成できる。

【００６５】

使用する高圧ホモジナイザーとしては、例えば、ニロ・ソアビ社（伊）のＮＳ型高圧ホ

モジナイザー、（株）エスエムテーのラニエタイプ（Ｒモデル）圧力式ホモジナイザー、三和機械（株）の高圧式ホモゲナイザーなどを挙げることができ、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であっても構わない。超高圧ホモジナイザーとしては、みづほ工業（株）のマイクロフルイダイザー、吉田機械興業（株）ナノマイザー、（株）スギノマシーンのアルティマイザーなどの高圧衝突型の微細化処理機を意味し、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であっても構わない。グラインダー型微細化装置としては、（株）栗田機械製作所のピュアファインミル、増幸産業（株）のスーパーマスコロイダーに代表される石臼式摩砕型を挙げることができるが、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であっても構わない。こうして得られる微細化セルロース繊維は、通常、ミクロフィブリル化セルロース（ＭＦＣ）と呼ばれるものである。

【００６６】

微細セルロース繊維の繊維径は、高圧ホモジナイザー等による微細化処理の条件（装置の選定や操作圧力及びパス回数）又は該微細化処理前の前処理の条件（例えば、オートクレーブ処理、酵素処理、叩解処理等）によって制御することができる。

さらに、本発明に使用できる微細セルロース繊維として、上述した工程により製造されたＭＦＣに対し、表面の化学処理を加えたセルロース系の微細繊維、及びＴＥＭＰＯ酸化触媒によって６位の水酸基が酸化され、カルボキシル基（酸型、塩型を含む）となったセルロース系の微細繊維を本発明の微細セルロース繊維として使用することもできる。前者の場合は、目的に応じて種々の表面化学処理を施すことにより、例えば、微細セルロース繊維（セルロースミクロフィブリル）の表面に存在する一部又は大部分の水酸基が酢酸エステル、硝酸エステル、硫酸エステルを含むエステル化されたもの、メチルエーテルを代表とするアルキルエーテル、カルボキシメチルエーテルを代表とするカルボキシエーテル、シアノエチルエーテルを含むエーテル化されたものを、適宜調製して使用することができる。また、後者、すなわち、ＴＥＭＰＯ酸化触媒によって６位の水酸基が酸化された微細セルロースの調製においては、必ずしも高圧ホモジナイザーのような高エネルギーを要する微細化装置を使用することは必要なく、微細セルロースの分散体を得ることができる。例えば、文献（Ａ．Ｉｓｏｇａｉ　ｅｔ　ａｌ．，Ｂｉｏｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，７，１６８７－１６９１（２００６））に記載されるように、天然セルロースの水分散体に２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシラジカルのようなＴＥＭＰＯと呼ばれる触媒とハロゲン化アルキルを共存させ、これに次亜塩素酸のような酸化剤を添加し、一定時間反応を進行させることにより、水洗等の精製処理後に、通常のミキサー処理を施すことにより極めて容易に微細セルロース繊維の分散体を得ることができる。ＴＥＭＰＯ触媒により得られた微細セルロース繊維の表面には、カルボキシル基が導入されることが知られており、その高い親水性により、該微細セルロース繊維を本発明の原料として使用することにより高い透湿度が得られることもある。

【００６７】

次に、本発明で使用する微細セルロース繊維と支持体層を含む多層構造体の形成方法（製膜方法）について記載する。

製膜方法としては、抄紙法により製造することが好ましい。塗布法による形成も可能ではあるが、不織布等の支持体層に適度に絡み合い、欠陥が極めて少なく製膜できるという点で、抄紙法による製膜の方が好ましい。いずれの場合も上述した各種支持体の上から微細セルロース繊維の水分散体を抄紙又は塗布し、積層化させる。

【００６８】

多層構造体に含まれる微細セルロース繊維からなる不織布層の抄紙法による形成方法について、説明する。

（１）微細セルロース繊維０．０５重量％以上０．５重量％以下、水８５重量％以上９９．５重量％以下を含む水系分散液を調製する調製工程、（２）水系分散液を構成する水の一部を抄紙機にセットした支持体上で脱水することによって、微細セルロース繊維の濃度を該水系分散液より増加させた濃縮組成物を得る抄紙工程、（３）濃縮組成物を加熱す

ることによって、該濃縮組成物から水の一部を蒸発させて除去する乾燥工程、の３つの工程を含む多層構造体の製造方法である。この中の（２）で、抄紙法を採用することで、好適に本発明の多層構造体を製造することができる。

上記の水系分散液を用いた抄紙法による微細セルロース繊維不織布層の形成方法は、所定の微細セルロース繊維の水系分散液から抄紙法によりワイヤーや濾布上で支持体としての上述した内容の不織布、多孔質膜、または布帛の上に湿紙を製膜し、場合によってはこれを積層させて積層構造の湿紙を製造し、該湿紙（積層体の場合には積層体の湿紙全体）を乾燥させるというものである。

【００６９】

上述した３つの工程の詳細について説明する。

調製工程で使用する微細セルロース繊維の水系分散液は、微細セルロース繊維０．０１重量％以上０．５重量％以下、水８５重量％以上９９．９９重量％以下を含む水系分散液であることが好ましい。

抄紙用の水系分散液中の微細セルロース繊維の濃度は、０．０１重量％以上０．５重量％以下、より好ましくは０．０３重量％以上０．３５重量％以下である。かかる範囲にあると、安定な抄紙を実施することができる。該水系分散液中の微細セルロース繊維濃度が０．０１重量％よりも低いと濾水時間が非常に長くなり生産性が著しく低くなると同時に膜質均一性も著しく悪くなるため好ましくない。また、微細セルロース繊維濃度が０．５重量％よりも高いと、分散液の粘度が上がり過ぎてしまうため、均一に製膜することが困難になり、やはり好ましくない。

微細セルロース繊維の抄紙用分散液の溶媒は水のみであっても構わないが場合によっては、例えば、透湿度や透気抵抗度等の諸物性をコントロールする目的で各種化合物を添加しても有効であることがある。

【００７０】

透湿度を向上させるために微細セルロース繊維不織布の層を比較的高空孔率の設計とする場合には、溶媒である水中に水に溶解する有機溶媒又は溶解しない疎水性の有機溶媒を添加し、それぞれ、有機溶媒の水溶液又は有機溶媒のエマルジョンとしても有効である場合がある。水に溶解する有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、ｉｓｏ－プロパノール、メチルセロソルブ等のセロソルブ類、溶解しない疎水性の有機溶媒としては、ｎ－デカン、トルエンのような炭化水素類、１－ヘキサノール等の長鎖アルコール類を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。使用する有機溶媒は後述する乾燥工程で除去することを想定すると１６０℃以下の沸点であることが好ましい。また、経済的な理由により使用する有機溶媒の溶媒全体における組成として、好ましくは１０重量％以下、より好ましくは３重量％以下である。かかる範囲にあると、比較的安価に本発明の多層構造体が得られる。

【００７１】

本抄紙法においては、透湿性を高めるために、上述した耐水化剤や親水性化合物、すなわち、耐水化剤：サイズ剤、湿潤紙力増強剤、架橋剤などや、親水性化合物：無機酸塩、有機酸塩、無機質填量多価アルコール、尿素類、吸湿（吸水）性高分子（水溶性高分子やハイドロゲル形成能のある親水性高分子）などを、抄紙用分散液中に添加すると耐水性やさらなる親水性を付与でき、好ましいケースもある。耐水化剤及び／又は親水性化合物は、効果のある量だけ添加する必要があるが、抄紙用原液の安定性を損なわない範囲で加えるのが好ましい。例えば、吸湿（吸水）性高分子を添加する場合には、吸湿（吸水）性高分子がセルロース表面に効率的に残存することで、透湿性向上と同時に補強バインダーとしても有効に作用することがある。本抄紙法における水系分散液中に、吸湿（吸水）性高分子を水相中に溶解又は微分散させ、微細繊維不織布層中に水溶性高分子を含有させることにより透湿度を増大させることが可能となる。吸湿（吸水）性高分子の濃度は、０．００３重量％以上０．３重量％以下、より好ましくは、０．００５重量％以上０．０８重量％以下、さらに好ましくは、０．００６重量％以上０．０７重量％以下の量である。この範囲であると、本発明で使用する微細セルロース繊維不織布が得られ易いと同時に、水系

分散液の状態が安定化することも多いので好ましい。該濃度が０．００３重量％よりも小さいと、吸湿（吸水）性高分子の添加効果が現れ難いので好ましくなく、また、該濃度が０．３重量％を超えると泡立ち等の添加量増大に伴う負の効果が現れ易くなるため好ましくない。また、水分散液を安定化させる目的で、水系分散液中に吸湿（吸水）性高分子に界面活性剤が、上記特定の水溶性高分子との合計量が上記濃度範囲で含まれていても構わない。

【００７２】

この場合の界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩などのアニオン界面活性剤、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウムなどのカチオン界面活性剤、トリメチルグリシン、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルアミドジメチルアミノ酢酸ベタインなどの両性界面活性剤、アルキルポリオキシエチレンエーテルや脂肪酸グリセロールエステル等のノニオン性界面活性剤を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００７３】

この他、水系分散液中には、目的に応じて種々の添加物が添加されていても構わない。例えば、上述した耐水化目的又は難燃化目的の添加剤の他にも、シリカ粒子、アルミナ粒子、酸化チタン粒子、炭酸カルシウム粒子のような無機系粒子状化合物、樹脂微粒子、各種塩類、水系分散液の安定性を阻害しない程度の有機溶剤等、本発明の多層構造体の製造に悪影響を及ぼさない範囲（種類の選択や組成の選択）で添加することができる。さらに、該水系分散液中には、微細セルロース繊維以外の短繊維素材として、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、アラミド繊維、セルロースアセテート系繊維等の繊維素材、酸化チタンウィスカー、酸化亜鉛ウィスカー、ガラスファイバー、カーボンファイバー等のフィラー材を含んでいても構わない。

【００７４】

該水系分散液中の水の重量分率は、８５重量％以上９９．９９重量％以下、好ましくは９０重量％以上９９．９８重量％以下、より好ましくは９２重量％以上９９．９７％以下の組成の水中に分散又は溶解していることが好ましい。水系分散液中の水の組成が８５重量％より低くなると、粘度が増大するケースが多く、スラリーを分散液中に均一に分散し難くなり、均一な構造の微細セルロース繊維から成る不織布層が得られ難くなるため好ましくない。また、水系分散液中の水の組成が９９．９９重量％を超えると、配合組成としてセルロースの含有量が低減され、抄紙時の濾水性が著しく悪くなり生産性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

該水系分散液の調製は、一切の添加物を水中へ混入し、適当な分散方法により水系スラリー分散液とするか、又は予め添加物を含む水溶液を別途調製した微細セルロース繊維の水分散体と混合して水系分散液とすればよい。その際、混合、分散する手法としては、ブレンダー（家庭用ミキサー）やディスパータイプの羽根をもつ分散機での低速又は高速で攪拌するか、又は高圧ホモジナイザーを適宜条件制御した条件で使用することが好ましい。

【００７５】

抄紙法による製膜の第二の工程は、第一の工程で調製した水系分散液を抄紙機で脱水することにより、微細セルロース繊維を、支持体上で濾過し、水系分散液を濃縮化することにより支持体層と濃縮層とを積層化、又は一体化させる抄紙工程である。抄紙工程は、基本的に、水を含む分散液から水を脱水し、微細セルロース繊維が支持体層上に留まるようなフィルターや濾布（製紙の技術領域ではワイヤーとも呼ばれる）を使用する装置であればどのような装置を用いて行ってもよい。

抄紙機としては、傾斜ワイヤー式抄紙機、長網式抄紙機、円網式抄紙機のような装置を用いると好適に欠陥の少ないシート状の微細セルロース繊維不織布層を含む多孔構造体を得ることができる。抄紙機は連続式であってもバッチ式であっても目的に応じて使い分ければよい。

【００７６】
前記調製工程により得られる水系分散液（抄紙用）を用いて抄紙工程により脱水を行うが、抄紙はワイヤー又は濾布を用いて水系分散液中に分散している微細セルロース等の軟凝集体を濾過する工程であるため、そこに支持体層が介在するにしてもワイヤー又は濾布の目のサイズが重要である。本発明においては、本質的には、上述した条件により調製した抄紙用の水系分散液を、該分散液中に含まれるセルロース等を含む水不溶性成分の歩留まり割合が７０重量％以上、好ましくは９５重量％以上、より好ましくは９９重量％以上で抄紙することのできるようなワイヤー又は濾布であればいずれも使用できる。本願の多層構造体の製造においては、下層に支持体である不織布、及び／又は多孔質膜、及び／又は布帛を設け、その上から抄紙を行うので、支持体によっては、支持体そのものが微細セルロース繊維の高い歩留り割合を保有していることもある。そのような場合には、通常の抄紙に使用する金属メッシュやプラスチック製のワイヤーを使用することもできる。
但し、セルロース等の歩留まり割合が７０重量％以上であっても濾水性が高くないと抄紙に時間がかかり、著しく生産効率が悪くなるため、大気圧下２５℃でのワイヤー又は濾布としては、水透過量が好ましくは０．００５ｍｌ／ｃｍ^2・ｓ以上、より好ましくは０．０１ｍｌ／ｃｍ^2・ｓ以上であるものを用いる。この範囲にあると、生産性の観点から好適な抄紙が可能となる。上記水不溶成分の歩留まり割合が７０重量％よりも低くなると、生産性が著しく低減するばかりか、用いるワイヤーや濾布内にセルロース等の水不溶性成分が目詰まりしていることになり、製膜後の多層構造体の剥離性も著しく悪くなる。
【００７７】
ここで、大気圧下でのワイヤー又は濾布の水透過量は次のようにして評価するものとする。
バッチ式抄紙機（例えば、熊谷理機工業社製の自動角型シートマシーン）に評価対象となるワイヤー又は濾布を設置するにおいて、ワイヤーの場合はそのまま、濾布の場合は、８０～１２０メッシュの金属メッシュ（濾水抵抗がほとんど無いものとして）上に濾布を設置し、抄紙面積がｘｃｍ^{2}の抄紙機内に十分な量（ｙｍｌとする）の水を注入し、大気圧下で濾水時間を測定する。濾水時間がｚｓ（秒）であった場合の水透過量を、ｙ／（ｘｚ）（ｍｌ／ｃｍ^2・ｓ）と定義する。
【００７８】
極めて微細セルロース繊維に対しても使用できるフィルター又は濾布の例として、ＳＥＦＡＲ社（スイス）製のＴＥＴＥＸＭＯＮＯＤＬＷ０７－８４３５－ＳＫ０１０（ＰＥＴ製）、敷島カンバス社製ＮＴ２０（ＰＥＴ／ナイロン混紡）などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特開２０１１－０４２９０３号公報に開示されているようなエンドレスのフェルトをワイヤーベルトとして使用しても本発明の多層構造体を好適に製造することができる。但し、上述したように支持体そのものが濾布としての能力を有するケースもあるので、これらに限定されるものではない。
【００７９】
抄紙工程による脱水では、予め挿入した支持体の層上又は該支持体層内で高固形分化が進行し、微細セルロース繊維の濃縮物である湿紙を得る。湿紙の固形分率は、抄紙のサクション圧（ウェットサクションやドライサクション）やプレス工程によって脱水の程度を制御し、好ましくは固形分濃度が６重量％以上６０重量％以下、より好ましくは固形分濃度が１０重量％以上５０重量％以下の範囲に調整する。該固形分濃度は湿紙の固形分率が６重量％よりも低いと乾燥のために高エネルギーが必要となり、製造コストの面で不利となる。また、湿紙の固形分率が６０重量％を超える濃度まで脱水するためには著しく高エネルギーの減圧脱水が必要となり、現実的ではない。
【００８０】
また、濾布上で抄紙を行い、得られた湿紙中の水を有機溶媒への置換工程において有機溶媒に置換させ、乾燥させるという方法を用いてもよい。この方法は透湿度を向上させるために高空孔率の設計とする場合には有効であるが、透気抵抗度は置換しない場合に比べ低減するので、両者のバランスによって有機溶剤の種類や組成を決定する。その詳細につ

いては、国際公開第２００６／００４０１２号パンフレットに従う。
すなわち、ワイヤー又は濾布をセットした抄紙機に当該支持体をのせて、水系分散液を構成する水の一部を該支持体上で脱水（抄紙）を行い、該支持体上に微細セルロース繊維から成る微細セルロース繊維不織布の湿紙を積層化させ、一体化させることにより、少なくとも２層以上の多層構造体からなる多層化シートを製造することができる。３層以上の多層化シートを製造するためには、２層以上の多層構造を有する支持体を使用すればよい。また、支持体上で２層以上の本発明の微細セルロース繊維不織布の多段抄紙を行って３層以上の多層シートとしてもよい。抄紙により本発明の多層構造体を製造後、別の支持体（不織布、多孔質膜あるいは布帛）あるいは別途製造した本発明の多層化不織布と加熱プレス処理等により貼り合せ、一体化させてもよい。

【００８１】
ここで、一般的な水系分散液の抄紙方法であれば、室温のワイヤー上で水系分散液を抄紙する。特に、抄紙温度を３０℃以上８０℃以下の通常よりも高い温度に設定することにより、高透気抵抗度、高透湿度、比較的高い熱伝導性を併せ持つ多層構造体をより安定に製造することもできる。特に、抄紙温度が４０℃以上であると、微細セルロース繊維１本１本の膨潤度が高いために、抄紙したときの繊維間の表面張力が強くなり、不織布構造体の内部まで密に詰まった構造がとり易くなり、結果として高透気抵抗度、比較的高い熱伝導性が発現するものと推定される。８０℃を超えても、本発明と同様の構造は製造できるものの、分散液の水分が蒸発してしまうため、品質が安定しなくなる。

【００８２】
抄紙工程で得た湿紙は、加熱による乾燥工程で水の一部を蒸発させることによって、本発明の多層構造体となる。乾燥工程は、製紙工程で使用するドラムドライヤー装置のような、ドライヤー面とフェルトとの間に湿紙を挟んだ状態で幅を定長に保ちつつ、水を乾燥し得るタイプの定長乾燥型の乾燥機を使用すると、透気抵抗度の高い多層構造体を安定に得ることができるため、好ましい。乾燥温度は、条件に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは８０℃以上１８０℃以下、より好ましくは９０℃以上１５０℃以下の範囲である。この範囲とすれば、好適に本発明の多層構造体を製造することができる。乾燥温度が８０℃未満では、多くの場合に水の蒸発速度が遅いため、生産性が確保できないため好ましくなく、１８０℃より高い乾燥温度とすると、多層構造体を構成する親水性高分子が熱変性を起こしてしまうケースがあり、また、コストに影響するエネルギー効率も低減するため、好ましくない。場合によっては、１００℃以下の低温乾燥で粗乾燥を行い、次段で１００℃以上の温度で乾燥する多段乾燥を実施することも、均一性の高い多層構造体を得るためには有効であることもある。

【００８３】
さらに、上述したように耐水化の目的で架橋剤を内添用添加剤として抄紙用分散液中に配合させる場合には、上記乾燥工程とは別に架橋剤の反応を進行させるための熱処理工程を設けることが重要となる。当然のことながら該架橋剤の適性反応温度に設定することが好ましいが、内添用添加剤としての架橋剤は水が除去された環境下で表面水酸基等と反応するものが多いので熱処理温度は１００℃以上、反応の完結性を考慮すると１２０℃以上、好ましくは１３０℃以上である。

【００８４】
上記工程で得られた本発明の多層構造体は必要に応じて、被覆処理又は化学処理としての後加工、及び／又は平均厚み調整（通常は薄膜化目的）のためのカレンダー処理工程を設ける。
後加工の工程は、内添法でなく後加工で必要な機能を設けるために行う。例えば、全熱交換器用シートを製造する場合には、前述した内容の所定の透湿剤又は難燃剤の塗工液（水系であっても有機溶媒系であっても構わない）を調製し、該塗工液をスプレー塗布又は印刷法、塗工法などの工程で塗布、乾燥させる。化学処理の場合には、乾燥工程の後に、内添法と同様に熱処理させ、反応を進行させる。

【００８５】

また、上述した乾燥工程で得られた多層構造体にカレンダー装置によって平滑化又は薄膜化を施すカレンダー処理の工程を設けると、本発明の好適な実施様態としての１５μｍ以上３０μｍ以下の平均厚みを有する多層構造体を安定に製造することができる。すなわち、乾燥後の多層構造体に対し、さらにカレンダー装置による平滑化処理を施す工程を含むことにより、薄膜化が可能となり、広範囲の、平均厚み／通気度／強度の組み合わせの本発明の微細セルロース繊維不織布層を含む多層構造体を提供することができる。例えば、３０ｇ／ｍ^{2}以下の全体目付の設定下で３０μｍ以下（下限は３μｍ程度）の平均厚みの多層構造体を容易に製造することが可能である。カレンダー処理工程により本発明の微細セルロース繊維から成る層の極めて微小な孔が潰されて孔径サイズが平均化され、透気抵抗度や透湿度のような透気性能が著しく安定化する。カレンダー装置としては単一プレスロールによる通常のカレンダー装置の他に、これらが多段式に設置された構造をもつスーパーカレンダー装置を用いてもよい。これらの装置、及びカレンダー処理時におけるロール両側それぞれの材質（材質硬度）や線圧を目的に応じて選定することにより例えば、全熱交換器用シートとして優れた性能を有する多層構造体を提供することができる。例えば、ロール材質においては金属ロールと高硬度の樹脂ロール、又は金属ロールとコットンロール、金属ロールとアラミドロールを組み合わせると好適に上述した平均厚み範囲の多層構造体を製造することができる。

以上の条件を満たすことにより、微細セルロース繊維から成る不織布層を含む多層構造体を提供でき、また、該多層構造体からなる全熱交換器用シートを提供することができる。

【００８６】

本発明の全熱交換器用シートを温度、湿度、又はそれらの両方が異なる二種類の空気を仕切る仕切り材として使用した全熱交換器用素子を用いた全熱交換器は、本発明の全熱交換器用シートの透湿度及び熱伝導率が高く、また、厚い膜に覆われておらず、薄い膜を有するか、又は孔が埋まっているだけの不織布構造体だけで空気を仕切るために、顕熱の伝導もしやすいので、優秀な熱交換能を示す。さらに、空気を仕切っている閉塞部分が薄いために、従来の全熱交換器用シートよりも湿気を透過しやすいので、湿度を保持する効果も高くなる。

【００８７】

上記全熱交換器用素子の具体的な利用方法としては、例えば、全熱交換器用素子を、供給ファン及び排出ファンと組み合わせた全熱交換器が挙げられる。供給ファンによって、外気などである供給気体が全熱交換器用素子に吸い込まれて、全熱交換器用素子内に組み込まれた全熱交換器用シートに接触する。一方で、排出ファンによって、室内空気などの排出気体が、全熱交換器用素子に吸い込まれて、同様に、全熱交換器用シートに接触する。

全熱交換器用シートを介して接触した供給気体と排出気体とは、温度及び湿度に応じて、供給及び排出のいずれかの挙動を示して熱交換を行う。熱交換された供給気体は、供給ファンに吹き込んで、例えば、室内に取り込まれたりする。一方で、熱交換された排出気体は、排出ファンに吹き込んで、例えば、屋外に排出されたりする。

本発明の多層化不織布を全熱交換器用シートとして使用した全熱交換素子である全熱交換器用素子を、単数又は複数備えた全熱交換器を用いて全熱交換を行うと、効率的な熱交換が行え、建築物内の熱又は冷熱の放出を抑制しつつ、揮散性の有機化合物を含み二酸化炭素が増加した内部の空気を排出する換気を行いつつ冷暖房による熱効果を維持する全熱交換器の効率をより高められる。

【実施例】

【００８８】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、物性の主な測定値は以下の方法で測定した。

（１）微細セルロース繊維の平均繊維径

微細セルロース繊維からなる多層構造体の表面に関して、無作為に３箇所、走査型電子

顕微鏡（ＳＥＭ）による観察を微細繊維の繊維径に応じて１００００～１０００００倍相当の倍率で行う。得られたＳＥＭ画像に対し、画面に対し水平方向と垂直方向にラインを引き、ラインに交差する繊維の繊維径を拡大画像から実測し、交差する繊維の個数と各繊維の繊維径を数える。こうして一つの画像につき縦横２系列の測定結果を用いて数平均繊維径を算出する。さらに抽出した他の２つのＳＥＭ画像についても同じように数平均繊維径を算出し、合計３画像分の結果を平均化し、対象とする試料の平均繊維径とする。

【００８９】

（２）目付

多層構造体の目付Ｗ（ｇ／ｍ^2）の評価は、ＪＩＳ　Ｐ－８１２４に準じて算出する。

【００９０】

（３）平均厚み（μｍ）

室温２０℃、湿度６５％ＲＨの雰囲気下で、調湿した多層構造体をハイブリッジ製作所製のオートマティックマイクロメーターにて、それぞれのシートについて幅方向１０点で厚みを測定し、その平均値を多層構造体の平均厚みとした。

【００９１】

（４）密度（ｇ／ｃｍ^3）

多層構造体の密度は、前記目付Ｗと平均厚みＤとから、次式に従って算出した：

密度（ｇ／ｃｍ^3）＝Ｗ／Ｄ

【００９２】

（５）透気抵抗度（ｓｅｃ／ｍｌ）

２５ｃｍ角の多層構造体を１０等分にエリア分けし、当該１０区画について王研式透気抵抗試験機（旭精工（株）製、型式ＥＧ０１）を用いて、透気抵抗度を測定し、１０点の平均値をとることにより試料の透気抵抗度とした。

【００９３】

（６）引張強度

引張強度の評価は、ＪＩＳ　Ｐ　８１１３にて定義される方法に従い、熊谷理機工業（株）の卓上型横型引張試験機（Ｎｏ．２０００）を用い、幅１５ｍｍのサンプル１０点について測定し、その平均値を引張強度とした。

【００９４】

（７）透湿度測定方法

各多層構造体について、ＪＩＳ　Ｌ　１０９９に記載のＡ－１法により、４０℃の空気を循環させた環境で、湿度９０％ＲＨに設定して測定した２４時間あたりの透湿度（ｇ／ｍ^2・２４ｈ）を、初期の透湿度として測定した。

【００９５】

（８）熱伝導率測定（Ｗ／ｍ／Ｋ）方法

室温２０℃、湿度６５％ＲＨの雰囲気下で、１００ｍｍ×１００ｍｍの大きさに切り出したそれぞれの不織布構造体を上部２９．９℃、下部２２．３℃の試験板（５０ｍｍ×５０ｍｍ）に挟み、６０秒間の熱流をカトーテック社製の精密迅速熱物性測定装置ＫＥＳ－Ｆ７　ＴＨＥＲＭＯ　ＬＡＢＯＩＩを用いて測定し、その値から熱伝導率を算出した。

【００９６】

（９）耐久性能測定方法

多層構造体の透湿度測定を実施後、２５℃，５０％ＲＨにて１時間保持後、該多層構造体を定長枠にセットし、多層構造体を一定面積に温度３０℃，湿度９９％以上に設定したデシケータ内に４８時間保存した。その後に定長枠ごと２５℃，５０％ＲＨにて１時間保持後、多層構造体を定長枠から取り外し、（７）と同じ要領で透湿度測定を行い、高湿履歴後の透湿度として全熱交換器用シートの透湿耐久性能の尺度とした。

【００９７】

［実施例１］

コットンリンターパルプを１０重量％となるように水に浸液させてオートクレーブ内で１３０℃，４時間の熱処理を行い、得られた膨潤パルプを何度も水洗し、水を含浸した状

態の膨潤パルプを得た。

該膨潤パルプを固形分１．５重量％となるように水中に分散させて水分散体（４００Ｌ）とし、ディスクリファイナー装置として相川鉄工（株）製ＳＤＲ１４型ラボリファイナー（加圧型ＤＩＳＫ式）を用い、ディスク間のクリアランスを１ｍｍとして４００Ｌの該水分散体に対して、２０分間叩解処理を進めた後、引き続いてクリアランスをほとんどゼロに近いレベルにまで低減させた条件下で叩解処理を続けた。経時的にサンプリングを行い、サンプリングスラリーに対して、ＪＩＳ　Ｐ　８１２１で定義されるパルプのカナダ標準ろ水度試験方法（以下、ＣＳＦ法）のＣＳＦ値を評価したところ、ＣＳＦ値は経時的に減少していき、一旦、ゼロ近くとなった後、さらに叩解処理を続けると、増大していく傾向が確認された。上記条件でさらに叩解処理を続け、ＣＳＦ値で７３ｍｌ↑の叩解スラリーを得た。得られた叩解スラリーを、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製ＮＳ０１５Ｈ）を用いて操作圧力１００ＭＰａ下で５回の微細化処理を実施し、微細セルロース繊維の水系分散液Ｍ１（固形分濃度：１．５重量％）を得た。次に、Ｍ１を水で希釈し、固形分濃度を０．１重量％とし、家庭用ミキサーで、室温で４分間分散を行い、抄紙用分散液を調製した。

【００９８】

キュプラレーヨン不織布（旭化成せんい製、商品名：ベンリーゼ（登録商標）ＴＮ１５０目付：１５ｇ／ｍ^2、厚み：５０μｍ、密度：０．２８ｇ／ｃｍ^3　平均単糸繊度：０．２ｄｔｅｘ）を基材として、その上に微細セルロース繊維層を積層させる抄紙を行った。すなわち、バッチ式抄紙機（熊谷理機工業社製、自動角型シートマシーン、抄紙部面積：２５ｃｍ×２５ｃｍ、８０メッシュ）に濾布としてＰＥＴ／ナイロン混紡製の平織物（敷島カンバス社製、ＮＴ２０、大気下２５℃での水透過量：０．０３ｍｌ／ｃｍ^2・ｓ）をセットし、その上に上述したキュプラレーヨン不織布を敷き、目付１０ｇ／ｍ^{2}の微細セルロース不織布層の形成を目安に、上記調製した抄紙用分散液の相当量を投入し、その後大気圧に対する減圧度を４ＫＰａとして抄紙（脱水）を実施した。得られた濾布上に形成された２層構造の湿紙に対し同じ濾布を被せ、湿紙を両側から挟んだ状態で、１ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で１分間加圧プレスした後、濾布／湿紙／濾布の３層の状態のまま表面温度が１３０℃に設定されたドラムドライヤーにてドラム面に接触するようにして約１２０秒間乾燥させた。得られた３層のシートから両面の濾布は容易に剥離することができ、乾燥したサンプルＳ１を得た。上述のように、Ｓ１は２層の積層構造をもつが、完全に一体化した引張強度が１．４ｋｇ重／１５ｍｍと十分な強度を保有したシート状構造体（目付：２５ｇ／ｍ^2）であった。

【００９９】

Ｓ１の微細繊維層側の表面を１００００倍の倍率でＳＥＭ画像解析を行ったところ、微細セルロース繊維の表面における微細セルロース繊維の数平均繊維径は１０４ｎｍであった。図２と図３には、それぞれ、Ｓ１の表面（微細繊維層側）と裏面（支持体層側）の１０００倍のＳＥＭ画像を示す。両者のパターンは明確に異なっており、積層構造が形成されていることが分かる。また、割断面のＳＥＭ画像から求めたＳ１の微細セルロース不織布層の厚みは、７．１μｍであった。Ｓ１の物性と全熱交換器用シートとしての適性を調べたところ、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして高い性能（高透湿度，高耐久性）を有するものであった。

【０１００】

［実施例２～４］

実施例１において調製した微細セルロース繊維の水分散スラリーＭ１を用い、実施例１で使用したキュプラレーヨン不織布上に目付が５ｇ／ｍ^{2}相当の微細セルロース繊維層を形成させる点以外は実施例１と全く同等の条件で抄紙および乾燥を行い、２層の積層構造をもつ一体化したシート状構造体、Ｓ２（目付：２０ｇ／ｍ^2）（実施例２）を得た。Ｓ２はＳ１に比べ微細セルロース繊維層の目付が小さいものの引張強度は１．１ｋｇ重／１５ｍｍと取扱いに十分な強度を保有していた。割断面のＳＥＭ画像から求めたＳ２の微細セルロース不織布層の厚みは、３．６μｍであった。

次に、Ｓ１とＳ２に対して、カレンダー処理（由利ロール社製ロールプレス装置を使用）を施し、薄膜化を試みた。上部ロールを金属ロールとし、下部ロールをアラミド（硬度：Ｉ２９）ロールとして線圧２．０トン／２０ｃｍで２ｍ／ｍｉｎの走行速度でカレンダー処理を施し、それぞれ、サンプルＳ３（実施例３）とＳ４（実施例４）を得た。Ｓ３とＳ４の微細セルロース不織布層の厚みは、それぞれ、６．９μｍおよび３．５μｍであった。Ｓ２～Ｓ４の全熱交換器用シートとしての適性を調べたところ、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして高い性能（高透湿度，高耐久性）を有するものであった。特に、Ｓ３とＳ４では、カレンダー処理により、透気抵抗度が増大し、物性ばらつきも改善され、さらに薄膜化に基づく熱伝導性の向上も付与されることから、全熱交換器用シートとしてより高い適性を有することが明らかになった。

【０１０１】

［実施例５と６］

アバカパルプを１０重量％となるように水に浸液させてオートクレーブ内で１３０℃，４時間の熱処理を行い、得られた膨潤パルプを何度も水洗し、水を含浸した状態の膨潤パルプを得た。

該膨潤パルプを固形分１．５重量％となるように水中に分散させて水分散体（４００Ｌ）とし、以降、実施例１と同様に叩解（ＣＳＦ値として５８８ｍｌ↑になるまで叩解）と微細化処理を行い、微細セルロース繊維の水系分散液Ｍ２（固形分濃度：１．５重量％）を得た。以降、実施例１と同じ要領でＭ２からの水による希釈と分散を施し抄紙用分散液（固形分率：０．１重量％）を調製し、キュプラレーヨン基材上に微細セルロース繊維層の目付が５ｇ／ｍ^{2}となるように抄紙を行い、プレス、乾燥も実施例１と同等の内容で行い、引張強度が１．３ｋｇ重／１５ｍｍと取扱いに十分な強度を保有するサンプルＳ５（実施例５）を得た。

さらに、Ｓ５に対して、実施例３と実施例４と同等の条件でカレンダー処理を行い引張強度が１．４ｋｇ重／１５ｍｍと取扱いに十分な強度を保有するサンプルＳ６（実施例６）を得た。

Ｓ５の微細繊維層側の表面を１００００倍の倍率でＳＥＭ画像解析を行ったところ、微細セルロース繊維の表面における微細セルロース繊維の数平均繊維径は４５ｎｍであった。Ｓ５とＳ６の微細セルロース不織布層の厚みは、共に、３．３μｍであった。Ｓ５とＳ６の全熱交換器用シートとしての適性を調べたところ、多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして高い性能（高透湿度，高耐久性）を有するものであった。

【０１０２】

［実施例７］

湿紙をプレス処理後、５０％含水のイソブチルアルコールで有機溶媒置換して乾燥する以外は、実施例６と同様に微細化、分散液調製、抄紙及び乾燥、さらにカレンダー処理を行い、サンプルＳ７（実施例７）を得た。Ｓ７の微細セルロース不織布層の厚みは、５．６μｍであった。Ｓ７は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして高い性能（高透湿度，高耐久性）を有するものであった。

【０１０３】

［実施例８］

実施例１と同様に微細化、及び抄紙用分散液の調製を行い、分散液を５０℃として１０分間攪拌を続けた後、直ちに実施例１で用いたバッチ式抄紙機に注ぎ、抄紙を行い、プレス処理及び乾燥を、同じく実施例１の要領で行うことにより、多層構造体Ｓ８（実施例８）を得た。Ｓ８の微細セルロース不織布層の厚みは、６．９μｍであり、同一条件、室温で抄紙を実施して得たＳ１に比べ若干薄い微細セルロース繊維層の厚みであった。多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。Ｓ８は、実施例１と抄紙温度以外は変わらない条件で作製したシートであるが、実施例１で得られたＳ１に比べ、透気抵抗度が高くかつ透湿度の高い、全熱交換器用シートとしての適性において、より優れた性能を有していた。

【０１０４】
［実施例９］
まず、支持体層として、繊維長が４０ｍｍ、繊度が１．７ｄｔｅｘのレーヨン繊維からなるセミランダムカードウエッブを水流交絡処理して目付が２０ｇ／ｍ^{2}の水流交絡不織布を作製した。このレーヨン短繊維不織布は、厚み１００μｍであった。実施例１でキュプラレーヨン不織布の代わりに該レーヨン短繊維不織布を用いて、その他は実施例１と全く同じ条件で該レーヨン短繊維不織布層の上に微細セルロース繊維層を１０ｇ／ｍ^{2}の目付で積層させ、引張強度が１．２ｋｇ重／１５ｍｍである取扱い性に優れた多層構造体Ｓ９（実施例９）を得た。Ｓ９の微細セルロース不織布層の厚みは、７．２μｍであった。多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。
【０１０５】
［実施例１０］
実施例１でリンターパルプを叩解して得られた、ＣＳＦ値で７３ｍｌ↑のスラリーを用いて、該スラリーを水で希釈し、繊維濃度を０．０８重量％とし、家庭用ミキサーで、室温で４分間分散処理を行い、抄紙用分散液とした。該抄紙用分散液を用い、実施例１の要領でまず目付が２０ｇ／ｍ^{2}の設計で抄紙を行い、プレス処理、乾燥を行って天然セルロース繊維からなる短繊維不織布をまず作製した。さらに、実施例１でキュプラレーヨン不織布の代わりに該天然セルロース繊維からなる短繊維不織布を用いて、その他は実施例１と全く同じ条件で該レーヨン短繊維不織布層の上に微細セルロース繊維層を１０ｇ／ｍ^{2}の目付で積層させ、引張強度が０．９ｋｇ重／１５ｍｍである取扱い性に優れた多層構造体Ｓ１０（実施例１０）を得た。Ｓ１０の微細セルロース不織布層の厚みは、７．１μｍであった。多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。
【０１０６】
［実施例１１と１２］
実施例２と実施例６で作製した２種類の多層構造体、Ｓ２とＳ６のそれぞれに対して親水化処理として、塩化リチウム塗布したサンプルを作製した。Ｓ２とＳ６のそれぞれの微細セルロース繊維不織布層の表面に対して５重量％の塩化リチウム水溶液を適量、均一にスプレー塗布し、定長枠に固定した状態で１００℃の乾燥機内で１０分間乾燥させた。Ｓ２とＳ６のそれぞれから得られた塩化リチウム塗布した多層構造体をＳ１１とＳ１２とした。塗布処理前後の絶乾重量変化から算出したＳ１１とＳ１２に含まれる塩化リチウムの付着量は、共に５重量％であった。Ｓ１１とＳ１２は２層の積層構造をもつが、引張強度が、それぞれ、１．１ｋｇ重／１５ｍｍと１．８ｋｇ重／１５ｍｍであり、共に十分な強度を保有したシート状構造体（目付：２３ｇ／ｍ^2，うち目付：３ｇ／ｍ^{2}分は塗布層に含まれる塩化リチウム＋水分の重量）であった。得られた多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。特に、親水化処理を施していないＳ２とＳ６に比べ、親水化処理されたサンプルはいずれも高い透湿度を示し、全熱交換器用シートとして、より高い適性（高い透湿度）を示したが、透湿性能の耐久性という観点では課題もあることが判明した。
【０１０７】
［実施例１３］
実施例６で作製したＳ６に対して、親水化処理として、塩化リチウムを水溶性高分子塗膜内部に分散固定化したサンプルを作製した。まず、水溶性高分子として超高分子量ポリエチレングリコールである、明成化学（株）製のアルコックスＥ－６０を用い、塩化リチウム濃度が１０重量％、Ｅ－６０が１重量％の水溶液を作製し、ガラス板上にＳ６の表面を微細セルロース繊維不織布層となるように固定化し、その上からアプリケータを用いて該水溶液を適量塗布し、実施例１１と同じ要領で乾燥させて本発明の多層構造体Ｓ１３を得た。親水化処理前後の絶乾重量変化から算出されたＳ１３に含まれる塩化リチウムとＥ－６０の量は、それぞれ、５重量％と０．５重量％であった。Ｓ１３は２層の積層構造を

もつが、引張強度が１．２ｋｇ重／１５ｍｍであり、十分な強度を保有したシート状構造体（目付：２３ｇ／ｍ^2，うち目付：３ｇ／ｍ^{2}分は塗布層に含まれる塩化リチウム＋Ｅ－６０＋水分の重量）であった。得られた多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。特に、親水化処理を施していないＳ６に比べ、親水化処理されたサンプルはいずれも高い透湿度を示し、本発明の全熱交換器用シートとして、より高い適性を示した。透湿性能の耐久性という観点でも、Ｓ１３は塩化リチウムのみを塗布したＳ１２よりも透湿度の低下率は改善（低減）されており、Ｓ１２と比較するとより全熱交換器用シートとしての適性に優れたシートであることが判明した。

【０１０８】

［実施例１４と１５］

実施例１で調製した水系分散液Ｍ１を水で希釈し、微細セルロース繊維濃度が０．１重量％として、家庭用ミキサーで、室温で４分間分散を行った後に、耐水化剤（架橋剤）として、ブロックド多官能性イソシアネート（ＢＩ）のエマルジョン系水分散体である、明成化学（株）製のメイカネートＷＥＢを適量加え、ＢＩ濃度が０．００５重量％となるように調製した後に、緩やかな撹拌を３分間行い、抄紙用分散液Ａを調製した。同じく、実施例５で調製した水系分散液Ｍ２についても、微細セルロース繊維濃度が０．１重量％となるように水で希釈した分散液を調製し、家庭用ミキサーで、室温で４分間分散を行った後に、ＢＩ濃度が０．００５重量％となるようにメイカネートＷＥＢを適量加えた後に、緩やかな撹拌を３分間行い、抄紙用分散液Ｂを調製した。抄紙用分散液Ａと抄紙用分散液Ｂのそれぞれに対し、実施例２で示したのと同じ要領で、目付５ｇ／ｍ^{2}の微細セルロース不織布層の形成を目安にした抄紙と乾燥を行い、キュプラレーヨン不織布、ＴＮ１５０上に微細セルロース繊維層を積層させる抄紙をそれぞれ行い、２種類の乾燥シートを得た。次に、これら２種類の乾燥シートを定長枠に取り付け、１６０℃に設定されたオーブン内で２分間熱処理を行い、イソシアネートによるセルロース表面水酸基との間の架橋反応を進行させた。熱処理後、室温で定長枠から取り外し、２種類の本発明の多層構造体を得た。抄紙用分散液Ａと抄紙用分散液Ｂのそれぞれから得られた多層構造体を、Ｓ１４（実施例１４）とＳ１５（実施例１５）とする。Ｓ１４とＳ１５は２層の積層構造をもつが、引張強度が、それぞれ、１．６ｋｇ重／１５ｍｍと１．８ｋｇ重／１５ｍｍであり、共に十分な強度を保有したシート状構造体（共に目付：２１ｇ／ｍ^2）であった。得られた２種類の多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。また、Ｓ１４とＳ１５の耐水処理されていないサンプルに該当する、それぞれ、Ｓ２とＳ６では水中では容易に構造が崩壊してしまいウェット強度を評価することさえできない耐水性のないシートであったのに対し、Ｓ１４とＳ１５のウェット強度を、濡れたサンプルに対する引張強度測定（（６）に準ずる）により評価したところ、それぞれ、０．５２ｋｇ重／１５ｍｍと０．５９ｋｇ重／１５ｍｍであり、ウェット環境でも使用可能な本発明の多層構造体となっていた。

【０１０９】

［実施例１６と１７］

実施例１４における抄紙用分散液Ａの調製において、耐水化剤（架橋剤）であるＢＩを加え、緩やかな撹拌を３分間行った後に、親水化剤として、旭化成ケミカルズ（株）製、トリメチルグリシンであるアミノコート（登録商標）を０．０１重量％加え、さらに緩やかな撹拌を３分間行って抄紙用分散液Ｃを調製した。それ以降は、実施例１４と全く同じ要領で、抄紙用分散液Ｃを用いて目付５ｇ／ｍ^{2}の微細セルロース不織布層の形成を目安にした抄紙、乾燥及び熱処理を行い、本発明の多層構造体Ｓ１６（実施例１６）を得た。

同様に、実施例１４における抄紙用分散液Ａの調製において、耐水化剤であるＢＩを加え、緩やかな撹拌を３分間行った後に、親水化剤としてＭＴアクアポリマー（株）製、カチオン性水溶性ポリマーであるであるアロンフロック（登録商標）、Ｃ－５０８を０．０１重量％加え、さらに緩やかな撹拌を３分間行って抄紙用分散液Ｄを調製した。それ以降は、実施例１４と全く同じ要領で、抄紙用分散液Ｄを用いて目付５ｇ／ｍ^{2}の微細セルロ

ース不織布層の形成を目安にした抄紙、乾燥及び熱処理を行い、本発明の多層構造体Ｓ１７（実施例１７）を得た。Ｓ１６とＳ１７は２層の積層構造をもつが、引張強度が、それぞれ、１．４ｋｇ重／１５ｍｍと１．７ｋｇ重／１５ｍｍであり、共に十分な強度を保有したシート状構造体（目付：２２ｇ／ｍ^2（Ｓ１６）と２３ｇ／ｍ^2（Ｓ１７））であった。多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。特に、目付の変化からも得られた２種類の親水化剤は微細セルロース繊維表面に歩留り、その後の抄紙によって微細セルロース繊維層の表層及び内部に固定化していると思われ、単純に耐水化処理のみを行ったＳ１４と比較して透湿度が増大しており、しかも耐久性も良好であった。さらには、Ｓ１６とＳ１７のウェット環境下での引張強度は、それぞれ、０．４８ｋｇ重／１５ｍｍと０．４９ｋｇ重／１５ｍｍであり、共にウェット環境でも使用可能な多層構造体となっていた。

【０１１０】

［実施例１８］

レンチング・ファイバーズ社より供給されたテンセル（登録商標）カット糸（３ｍｍ長）の油剤を水中、界面活性剤添加系での数回の洗浄により十分に落とした上、水を含んだ状態の短繊維原糸を得た。

該短繊維原糸を固形分１．５重量％となるように水中に分散させて水分散体（４００Ｌ）とし、以降、実施例１と同様に叩解（ＣＳＦ値として９０ｍｌ↑になるまで叩解）と高圧ホモジナイザーによる微細化処理を行い、微細セルロース繊維の水系分散体Ｍ３（固形分濃度：１．５重量％）を得た。次に、実施例５で調製した分散体Ｍ２に含まれる微細セルロース繊維と、分散体Ｍ３に含まれる微細セルロース繊維の重量比率が、それぞれ、５０：５０になるように両分散体を混合し、さらに水で希釈することにより、固形分濃度が０．１５重量％とし、家庭用ミキサーで、室温で４分間分散を行い、抄紙用分散液を調製した。

キュプラレーヨン基材上に微細セルロース繊維層の目付が５ｇ／ｍ^{2}となるように抄紙を行い、プレス、乾燥も実施例１と同等の内容で行い、引張強度が１．１ｋｇ重／１５ｍｍと取扱いに十分な強度を保有するサンプルＳ１８（実施例１８）を得た。

Ｓ１８の微細繊維層側の表面を１００００倍の倍率でＳＥＭ画像解析を行ったところ、微細セルロース繊維の表面における微細セルロース繊維の数平均繊維径は２７３ｎｍであった。Ｓ１８の微細セルロース不織布層の厚みは、６．２μｍであった。Ｓ１８の全熱交換器用シートとしての適性を調べたところ、多層構造体は、以下の表１に示すとおり、全熱交換器用シートとして高い性能（高透湿度，高耐久性）を有するものであった。

【０１１１】

［実施例１９と２０］

実施例１４と実施例１６において微細セルロース繊維不織布層を積層させる支持体を、ＴＮ１５０から、旭化成せんい（株）ナイロンスパンボンド、ＮＯ５０２０に置き換え、その他は全く同じ要領で、それぞれ本発明の多層不織布Ｓ１９（実施例１９）とＳ２０（実施例２０）を得た。Ｓ１９とＳ２０は２層の積層構造をもつが、引張強度が、それぞれ、２．０ｋｇ重／１５ｍｍと１．９ｋｇ重／１５ｍｍであり、共に十分な強度を保有したシート状構造体（目付：２１ｇ／ｍ^2（Ｓ１９）と２２ｇ／ｍ^2（Ｓ２０））であった。また、Ｓ１９とＳ２０のウェット環境下での引張強度は、それぞれ、１．９ｋｇ重／１５ｍｍと１．７ｋｇ重／１５ｍｍであり、共にウェット環境でも使用可能な多層構造体となっていた。以下の表１に示すとおり、両サンプル共、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。

【０１１２】

［実施例２１］

実施例４で得た多層構造体Ｓ４を、スルファミン酸グアニジン系難燃剤（（株）三和ケミカル社製：アピノン－１０１）の２０重量％水溶液に浸漬し、乾燥することで、難燃剤含有量が２２．９重量％の難燃処理した全熱交換器用シートを得た。そのシートについて、ＪＩＳ　Ａ　１３２２の「建築用薄物材料の難燃性試験方法」に従って難燃性試験を行

い、炭化長、残炎、残じんを観測した結果、防炎２級となった。尚、この難燃処理した多層構造体サンプルＳ２１（実施例２１）の物性を、以下の表１に示す。Ｓ２１は、全熱交換器用シートとして適性に使用できるものであった。

【０１１３】

【表１】

	目付 *	平均繊維径 **	厚み	微細セルロース繊維層厚み	密度 ***	透気抵抗度	透湿度（初期）	透湿度（高湿履歴後）	熱伝導率
	g/m^2	nm	μm	μm	g/cm^3	sec/100ml	$g/m^2/24hr$	$g/m^2/24hr$	W/m/K
実施例１	15＋10	104	73	7.1	0.342	2.21×10^4	3.9×10^3	3.8×10^3	0.043
実施例２	15＋5	104	62	3.6	0.323	0.73×10^4	7.0×10^3	7.0×10^3	0.056
実施例３	15＋10	104	30	6.9	0.833	4.26×10^4	3.7×10^3	3.6×10^3	0.064
実施例４	15＋5	104	25	3.5	0.800	1.25×10^4	6.8×10^3	6.8×10^3	0.064
実施例５	15＋5	45	58	3.3	0.345	6.78×10^4	6.9×10^3	6.8×10^3	0.071
実施例６	15＋5	45	26	3.3	0.769	$> 10.0 \times 10^4$	6.8×10^3	7.0×10^3	0.069
実施例７	15＋5	45	26	5.6	0.769	1.02×10^4	9.0×10^3	9.1×10^3	0.070
実施例８	15＋10	104	68	6.9	0.368	2.61×10^4	4.2×10^3	4.1×10^3	0.057
実施例９	20＋10	104	110	7.2	0.273	0.66×10^4	4.5×10^3	4.3×10^3	0.039
実施例 10	20＋10	104	42	7.1	0.714	1.82×10^4	4.6×10^3	4.6×10^3	0.061
実施例 11	15＋5	104	65	3.8	0.365	0.78×10^4	10.8×10^3	8.0×10^3	0.065
実施例 12	15＋5	45	28	3.4	0.821	$> 10.0 \times 10^4$	10.2×10^3	7.6×10^3	0.068
実施例 13	15＋5	45	28	3.5	0.821	$> 10.0 \times 10^4$	10.0×10^3	9.6×10^3	0.066
実施例 14	15＋5	104	57	3.7	0.368	1.20×10^4	8.4×10^3	8.3×10^3	0.053
実施例 15	15＋5	45	55	3.4	0.382	3.03×10^4	6.9×10^3	6.9×10^3	0.055
実施例 16	15＋5	104	60	4.0	0.367	1.46×10^4	7.8×10^3	7.6×10^3	0.045
実施例 17	15＋5	45	58	3.5	0.397	5.22×10^4	8.7×10^3	8.7×10^3	0.046
実施例 18	15＋5	273	62	6.2	0.323	1.10×10^4	9.2×10^3	9.2×10^3	0.032
実施例 19	20＋5	104	103	3.8	0.204	0.60×10^4	8.5×10^3	8.5×10^3	0.029
実施例 20	20＋5	104	106	4.0	0.208	0.72×10^4	9.8×10^3	9.7×10^3	0.032
実施例 21	15＋5	104	53	3.7	0.489	1.56×10^4	6.4×10^3	6.4×10^3	0.066

* 積層シートの場合、基材（支持体）と微細繊維層との目付をそれぞれＡおよびＢとすると、Ａ＋Ｂと表記，各種処理剤分目付は除く

** 微細セルロース繊維層の平均繊維径を意味する

*** 各種処理剤等も含む全体目付から算出した密度

【０１１４】

［比較例１と２］

実施例１０と同様に、実施例１でリンターパルプを叩解して得られた、ＣＳＦ値で７３ｍｌ↑のスラリーを用いて、該スラリーを水で希釈し、繊維濃度を０．０８重量％とし、家庭用ミキサーで、室温で４分間分散処理を行い、抄紙用分散液とした。該抄紙用分散液を用い、実施例１の要領でまず目付が２０ｇ／ｍ^{2}の設計で抄紙を行い、プレス処理、乾燥を行って天然セルロース繊維からなる短繊維不織布サンプルＲ１（比較例１）を得た。

次に、Ｒ１に対し、実施例３に記載したのと同じカレンダー処理条件でカレンダー処理を行い、サンプルＲ２（比較例２）を得た。Ｒ１の表面のＳＥＭ画像を観察したところ、数μｍから１０μｍ以上の繊維径の繊維と２００ｎｍ以下の繊維が混在しており、平均繊維径は画像毎に大きく異なる数値となり、定量的に算出することは困難であった。また、Ｒ１とＲ２は、それぞれ、０．９ｋｇ重／１５ｍｍと１．１ｋｇ重／１５ｍｍと取扱可能な引張強度を保有していたものの、いずれも地合いと呼ばれるシートの均一性が良くなく、品質安定性の面で課題のあるシートであった。全熱交換器用シートとしての適性評価を行ったところ、以下の表２に示す結果を得た。Ｒ１とＲ２は共に、所定の微細セルロース繊維からなる層を含んでいないため、特に、大きな透気抵抗度を発現できていない点で問題があり、カレンダー処理による高密度化で透気抵抗度を高めたＲ２においても、実施例のいずれの透気抵抗度よりも小さな値であった。すなわち、両サンプルは共に上記実施例１～２０に示す各サンプルよりも全熱交換器用シートとしての適性において明らかに劣っていた。

【０１１５】

［比較例３］

実施例１で基材として用いたキュプラレーヨン不織布（旭化成せんい製、商品名：ベンリーゼ（登録商標）ＴＮ１５０目付：１５ｇ／ｍ^2、厚み：５０μｍ、密度：０．２８ｇ／ｃｍ^3　平均単糸繊度：０．２ｄｔｅｘ）を３枚重ねにして、実施例３に記載したのと同じカレンダー処理条件でカレンダー処理を行い、サンプルＲ３（比較例３）を得た。Ｒ３の全熱交換器用シートとしての適性評価を行ったところ、以下の表２に示す結果を得た。Ｒ３は、所定の微細セルロース繊維からなる層を含んでいないため、所定の透気抵抗度から大きくはずれ、吸気と排気の遮断性の面において全熱交換器用シートとして適性に使用できるものではなかった。

【０１１６】

［比較例４と５］

針葉樹クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）を濃度２．５重量％となるように水中に分散させて水分散体（４００Ｌ）とし、ディスクリファイナー装置として実施例１と同じＳＤＲ１４型ラボリファイナー（加圧型ＤＩＳＫ式）を用い、ディスク間のクリアランスを０．８ｍｍとして４００Ｌの該水分散体に対して、約４０分間叩解処理を進め、ＣＳＦ値で９０ｍｌ↓の叩解スラリーを得た。実施例１の要領でまず目付が４０ｇ／ｍ^{2}の設計で抄紙を行い、プレス処理、乾燥を行って天然セルロース繊維からなる紙サンプルを得た。該紙に実施例３に記載したのと同じカレンダー処理条件でカレンダー処理を行い、サンプルＲ４（比較例４）を得た。Ｒ４に対し、実施例１１に記載したのと同じ塩化リチウム塗布の条件で親水化処理を行い、塩化リチウムが１ｇ／ｍ^{2}の量だけ均一に塗布されたサンプルＲ５（比較例５）を得た。Ｒ４とＲ５は、共に１．６ｋｇ重／１５ｍｍと十分な引張強度を保有していたものの、全熱交換器用シートとしての適性評価を行ったところ、以下の表２に示す結果を得た。Ｒ４は高い透気抵抗度と高透湿度を両立できておらず（低い透気抵抗度）、また、塩化リチウム塗布により若干透気抵抗が大きくなったＲ５は吸湿剤による効果でより高い透湿度を発現できているものの、高湿履歴後の透湿度は大幅に低減しており、耐久性の面でも問題があった。すなわち両サンプルは共に、全熱交換器用シートとしては実施例１～２０のものよりも劣ったシートであった。

【０１１７】

【表２】

	目付 *	平均繊維径 **	厚み	密度 ***	透気抵抗度	透湿度（初期）	透湿度（高湿履歴後）	熱伝導率
	g/m^2	μm	μm	g/cm^3	sec/100ml	$g/m^2/24hr$	$g/m^2/24hr$	W/m/K
比較例１	20	---	38	0.526	0.18×10^4	3.9×10^3	3.8×10^3	0.030
比較例２	20	---	32	0.625	0.32×10^4	7.0×10^3	7.0×10^3	0.041
比較例３	15+15+15	6.6	110	0.409	0.01×10^4	3.7×10^3	3.6×10^3	0.036
比較例４	40	14	43	0.930	0.28×10^4	5.2×10^3	5.1×10^3	0.029
比較例５	40	14	45	0.933	0.32×10^4	7.3×10^3	5.6×10^3	0.033

* 積層シートの場合、基材各層の目付をＡ＋Ｂの形で表記
** 単層の不織布または紙を構成する繊維の平均繊維径を意味する
*** 親水化処理剤等も含む全体目付から算出した密度

【０１１８】

［実施例２２］

実施例１７で得られた全熱交換器用シートＳ１７と、段成形した型艶クラフト紙（（株）城山製紙社製　目付け６５ｇ／ｍ^2）とを貼り合わせ全熱交換器用素子を作製し、次に直交流型の静止型全熱交換器（１９０ｍｍ×１９０ｍｍ×３５０ｍｍ、１３４段）を作製した。ＪＩＳ　Ｂ　８６２８に準拠し、熱交換率を測定したところ、全熱交換率は８１％

であった。

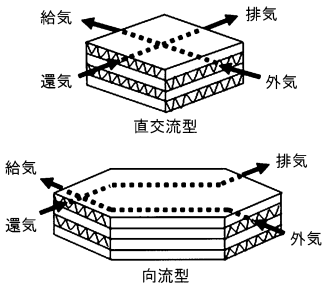
【産業上の利用可能性】

【０１１９】

本発明の多層構造体は、透気抵抗度、透湿度、比較的高い熱伝導率を有しているために、オフィスの空調用全熱交換器、家庭用全熱交換器用の仕切り材（全熱交換素子）として好適に利用可能である。また、本発明の多層構造体を全熱交換器用シートとして使用した場合には、透気抵抗度、透湿度、熱伝導率に優れているだけでなく耐久性にも優れ、このシートを全熱交換器に用いることで、極めて高い湿度交換効率及び全熱交換効率を長期に渡り有する熱交換器を提供することができる。

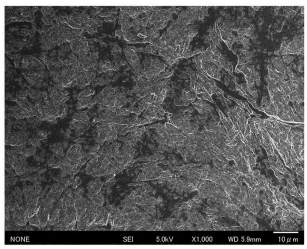
【図１】

図1



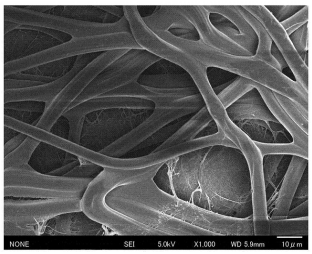
【図２】

図2



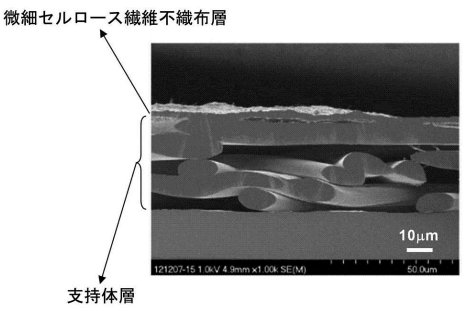
【図３】

図3



【図４】

図4



フロントページの続き

(74)代理人　100135895
弁理士　三間　俊介
(72)発明者　小野　博文
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　鷹巣　修二
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　堀井　厚志
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　吉田　暁
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地

審査官　岩田　行剛

(56)参考文献　特開２０１０－０５３４６１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０００５５０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０４６８４３（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８９９９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ　　１／００－４３／００
Ｄ２１Ｈ　１１／００－２７／４２
Ｆ２８Ｄ　　９／００
Ｆ２８Ｆ　　３／００