

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-145546

(P2018-145546A)

(43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)	
<b>D2 1 H</b>	<b>11/18</b>	<b>(2006.01)</b>	D 2 1 H	11/18		3 K 1 0 7
<b>B 3 2 B</b>	<b>5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	5/02	A	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	27/12		4 L 0 5 5
<b>H 0 5 B</b>	<b>33/02</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 5 B	33/02		
<b>H 0 5 B</b>	<b>33/14</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 5 B	33/14		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2017-39694 (P2017-39694)  
 (22) 出願日 平成29年3月2日(2017.3.2)

(71) 出願人 000122298  
 王子ホールディングス株式会社  
 東京都中央区銀座4丁目7番5号  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 伏見 速雄  
 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホ  
 ールディングス株式会社内  
 (72) 発明者 酒井 紅  
 東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホ  
 ールディングス株式会社内  
 Fターム(参考) 3K107 AA01 CC05 CC31 EE28 FF01  
 FF02 FF15

最終頁に続く

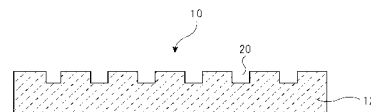
(54) 【発明の名称】 シート

(57) 【要約】

【課題】本発明は、表面に凹凸形状を有する微細繊維状セルロース含有シートであって、引張耐性と流路機能性を兼ね備えた微細繊維状セルロース含有シートを提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を備え、繊維層は、表面の一方向に延在する溝部を有するシートに関する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

繊維幅が 1000nm 以下の繊維状セルロースを含む繊維層を備え、  
前記繊維層は、表面の一方に延在する溝部を有するシート。

## 【請求項 2】

前記溝部の最大幅は 1 $\mu$ m 以上 10mm 以下である請求項 1 に記載のシート。

## 【請求項 3】

前記溝部の最大幅を W とし、前記溝部の深さを T とした場合、W / T で表される値が  
0.1 以上 1000 以下である請求項 1 又は 2 に記載のシート。

## 【請求項 4】

前記シート全体の厚みを Q とし、前記溝部の深さを T とした場合、T / Q で表される値  
が 0.10 以上 0.95 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のシート。

## 【請求項 5】

前記溝部は、流体を流すための流路である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のシート

## 【請求項 6】

前記繊維層の一方の面上であって、前記溝部が設けられた面とは反対側の面上に、樹脂  
層をさらに有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシート。

## 【請求項 7】

引張強度が 65MPa 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のシート。

## 【請求項 8】

前記溝部の構成面の少なくとも一部は直線状である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載  
のシート。

## 【請求項 9】

溝部領域の密度と、非溝部領域の密度の差は  $\pm 10\%$  以内である請求項 1 ~ 8 のいずれ  
か 1 項に記載のシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シートに関する。具体的には、本発明は、微細繊維状セルロースを含むシー  
トに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、石油資源の代替及び環境意識の高まりから、再生産可能な天然繊維を利用した材  
料が着目されている。天然繊維の中でも、繊維径が 10 $\mu$ m 以上 50 $\mu$ m 以下の繊維状セ  
ルロース、特に木材由来の繊維状セルロース（パルプ）は、主に紙製品としてこれまで幅  
広く使用されてきた。

## 【0003】

繊維状セルロースとしては、繊維径が 1 $\mu$ m 以下の微細繊維状セルロースも知られてい  
る。そして、このような微細繊維状セルロースから構成されるシートや、微細繊維状セル  
ロース含有シートと樹脂層を含む複合シートが開発されている。複合シートとしては、樹  
脂組成物中に微細繊維状セルロースを分散させて硬化させることで得られるシートや、微  
細繊維状セルロースシートに樹脂成分を含浸させることで得られるシートが知られてい  
る。また、樹脂シートと微細繊維状セルロースシートを積層することで得られた積層シー  
トも知られている。

## 【0004】

上述したような微細繊維状セルロースを含むシートにおいては、シート表面やシートの  
積層面に凹凸形状を形成することで、所望の性状を発揮させることも検討されている。例  
えば、特許文献 1 には、溝形状のパターンを有する基材と、溝形状が形成された面にセル  
ロースナノファイバーを含む塗液を塗工することで形成されたセルロースナノファイバー

10

20

30

40

50

層を有するセルロースナノファイバー積層体が開示されている。特許文献1のセルロースナノファイバー積層体においては、基材とセルロースナノファイバー層の境界面が凹凸形状となるように形成されており、このような構造を採用することでガスバリア性に優れた積層体を製造することが検討されている。

【0005】

微細繊維状セルロースシートは優れた透明性を有するため、光学シートへの応用も検討されている。例えば、特許文献2には、透明フィルムと、表面に凹凸構造を有するハードコート層を含み、ハードコート層が硬化性樹脂前駆体及びセルロースナノファイバーを含む光学フィルムが開示されている。特許文献2では、セルロースナノファイバーの凝集体が凹凸構造の凸部を形成している。また、特許文献3には、透明基板上に、硬化性樹脂層、透明導電層、有機層及び金属電極層が積層された有機EL素子が開示されている。特許文献3に開示された有機EL素子において、透明基板はセルロースナノファイバーを含み、硬化性樹脂層の透明基板と接する面の反対面には凹凸パターン形状が形成されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-65233号公報

【特許文献2】特開2014-92551号公報

【特許文献3】特開2012-28307号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

微細繊維状セルロースを含有するシートであって、表面に凹凸形状を有するシートは、種々の用途への応用が期待されており、その用途によっては、引張耐性が求められる場合がある。また、凹凸形状の凹部が溝部となる場合には、溝部が流路として良好に機能することが求められる場合もある。

そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、表面に凹凸形状を有する微細繊維状セルロース含有シートであって、引張耐性と流路機能性を兼ね備えた微細繊維状セルロース含有シートを提供することを目的として検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を備えるシートにおいて、繊維層の表面の一方に延在するように溝部を形成することで引張耐性と流路機能性を兼ね備えたシートが得られることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

【0009】

[1] 繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を備え、繊維層は、表面の一方に延在する溝部を有するシート。

40

[2] 溝部の最大幅は1 $\mu$ m以上10mm以下である[1]に記載のシート。

[3] 溝部の最大幅をWとし、溝部の深さをTとした場合、W/Tで表される値が0.1以上1000以下である[1]又は[2]に記載のシート。

[4] シート全体の厚みをQとし、溝部の深さをTとした場合、T/Qで表される値が0.10以上0.95以下である[1]～[3]のいずれかに記載のシート。

[5] 溝部は、流体を流すための流路である[1]～[4]のいずれかに記載のシート

[6] 繊維層の一方の面上であって、溝部が設けられた面とは反対側の面上に、樹脂層をさらに有する[1]～[5]のいずれかに記載のシート。

[7] 引張強度が65MPa以上である[1]～[6]のいずれかに記載のシート。

[8] 溝部の構成面の少なくとも一部は直線状である[1]～[7]のいずれかに記載の

50

シート。

[ 9 ] 溝部領域の密度と、非溝部領域の密度の差は  $\pm 10\%$  以内である [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載のシート。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、引張耐性と流路機能性を兼ね備えたシートを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】図 1 は、本発明のシートの一実施形態の断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明のシートの溝部の形態を説明する平面図である。

10

【図 3】図 3 は、本発明のシートの溝部の断面形状を説明する断面図である。

【図 4】図 4 は、リン酸基を有する繊維原料に対する NaOH 滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。

【図 5】図 5 は、カルボキシル基を有する繊維原料に対する NaOH 滴下量と電気伝導度の関係を示すグラフである。

【図 6】図 6 は、本発明のシートの一実施形態の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

20

【 0 0 1 3 】

(シート)

本発明は、繊維幅が  $1000\text{ nm}$  以下の繊維状セルロースを含む繊維層を備えるシートに関する。ここで、繊維層は、表面の一方向に延在する溝部を有している。なお、本明細書においては、繊維幅が  $1000\text{ nm}$  以下の繊維状セルロースを、微細繊維状セルロースとも言う。

【 0 0 1 4 】

図 1 は、本発明のシートの構成を説明する断面図である。図 1 に示されるように、シート 10 は、繊維層 12 のみから構成されるものであってもよい。繊維層 12 は、表面の一方向に延在する溝部 20 を有している。なお、本明細書において、溝部 20 は、繊維層 12 の表面に形成されるものであり、溝部の空隙には他の層など固形分が埋め込まれていないものをいう。なお、溝部は、完全に埋め込まれていなければ、抗体など他の物質が存在していてもよい。図 1 では、溝部 20 は複数形成されているが、1つのみが形成されていてもよい。

30

【 0 0 1 5 】

本発明のシートは上記構成を有するものであるため、優れた引張耐性と流路機能性を有する。ここで、シートの引張耐性は、シートの引張強度を測定することで評価することができる。具体的には、シートを長さ  $7\text{ cm}$  × 幅  $15\text{ mm}$  に裁断した試験片とし、チャック間距離を  $50\text{ mm}$  とした以外は JIS P 8113 に準拠し、引張試験機 (L & W 社製、Tensile Tester CODE SE-064) を用いて、温度  $23$ 、相対湿度  $50\%$  における引張強さ (単位は  $\text{N/m}$ ) を測定する。引張強さを試験片の厚み (溝部が存在しない領域で測定したシート全体の厚み) で除し、引張強度 (単位は  $\text{MPa}$ ) とする。なお、試験片を切り出す際には、溝部の延在方向と、試験片の長さ方向が直交するよう裁断する。このようにして測定したシートの引張強度は、 $50\text{ MPa}$  以上であることが好ましく、 $65\text{ MPa}$  以上であることがより好ましく、 $80\text{ MPa}$  以上であることがさらに好ましい。なお、シートの引張強度の上限値は特に限定されるものではないが、例えば、 $500\text{ MPa}$  とすることができる。通常の樹脂シート等においては、シート表面に溝部を形成することにより、その引張強度が顕著に低下する傾向が見られるが、本発明のシートにおいては、繊維幅が  $1000\text{ nm}$  以下の繊維状セルロースを含む繊維層に溝部を

40

50

形成しているため、引張強度が高いレベルで維持されている。

【0016】

シートの流路機能性は、シートの溝部を流体がスムーズに流れるか否かで判断することができる。具体的には、溝部の長手方向の一方の端部領域に流体を滴下し、該端部領域が上方にくるようにシートを20°傾けた場合、溝部の長手方向の他の端部領域に流体が到達することが好ましい。この際、流体の拡散は、溝部とその周辺のみ領域で留まることがより好ましく、溝部のみ留まることがさらに好ましい。また、厚み方向への拡散も少ない方が好ましく、流体はシートの繊維層の裏面に到達しないことが好ましい。なお、シートの流路機能性の評価に用いる流体として、例えば、イソプロピルアルコール等の有機溶媒を使用することができる。

10

【0017】

上述したように、溝部は、流体を流下させることができるため、流体を流すための流路として用いられることが好ましい。すなわち、本発明のシートは、流路含有シートであることが好ましい。

【0018】

本発明のシートは、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を有するため、溝部の成形性(寸法安定性)が良好である点にも特徴がある。これにより、流体が溝部をスムーズに流れることができる。

【0019】

本発明において、溝部は繊維層表面の一方向に延在しているものであれば、その形状は特に限定されるものではない。例えば、図2(a)には、繊維層12に1本の溝部20が形成されたシートの平面図が示されている。ここでは、溝部20の幅は長手方向において略同一である。また、溝部20は、複数本形成されていてもよく、例えば、図2(b)に示されるような形態とすることもできる。また、溝部20の一端および他端は、繊維層12の端面と一致していてもよく、繊維層12の端面よりも内側に存在していてもよい。

20

【0020】

また、溝部20は、図2(c)に示されるように、溝部20の長手方向の一端から他端にかけて溝部の幅が狭くなるような構造とすることもでき、図2(d)に示されるように、蛇行する溝部構造を採用することもできる。なお、溝部は繊維層表面の一方向に延在しているものであれば、2つ以上の溝部が1箇所では合流するような構造を採用することもできる。

30

【0021】

流体の流下性をさらに高めるために、溝部20に傾斜を持たせることもできる。例えば、繊維層の厚みに勾配を持たせることで、溝部20の長手方向に傾斜をつけてもよい。

【0022】

溝部20の厚み方向の断面形状は特に限定されるものではなく、2つの側面と底面とで周囲が囲まれた形状であってもよく、一連の曲面により周囲が囲まれた形状であってもよい。例えば、図3(a)には、溝部20の厚み方向の断面形状が、2つの側面と底面とで周囲が囲まれた形状(四角形状)である例が示されている。また、図3(b)には、曲面により周囲を囲まれた形状を有する溝部20が例示されている。図3(c)では、2つの側面により周囲が囲まれた字型形状の溝部20が形成されている。中でも、溝部20の厚み方向の断面形状は、図3(a)や(c)のように直線状の内壁(側面及び/又は底面)を一部に含む形状であることが好ましく、直線状の内壁(側面及び/又は底面)で周囲の囲まれた形状であることがより好ましい。すなわち、溝部20の構成面の少なくとも一部は直線状であることが好ましい。

40

【0023】

溝部の最大幅は、シートの用途により適宜調整することができるが、例えば、1μm以上10mm以下であることが好ましく、5μm以上5mm以下であることがより好ましく、5μm以上2mm以下であることがさらに好ましい。ここで、溝部の最大幅とは、図3(a)~(c)において、Wで示されている幅であり、溝部の厚み方向の断面図おける最

50

大幅である。溝部の最大幅を測定する際には、シートの溝部の厚み方向の断面を光学顕微鏡で観察し、任意の10点における溝部の最大幅を測定し、その平均値を算出し溝部の最大幅とする。

【0024】

溝部の最大幅をWとし、溝部の深さをTとした場合、W/Tで表される値は、0.1以上1000以下であることが好ましく、0.1以上500以下であることがより好ましく、0.2以上250以下であることがさらに好ましい。W/Tで表される値は、溝部の厚み方向の断面形状のアスペクト比とも言うことができる。W/Tで表される値を上記範囲内とすることにより、溝部に流体を流す際の流れを良好にすることができる。

【0025】

本発明のシート全体の厚みは、5 $\mu$ m以上であることが好ましく、10 $\mu$ m以上であることがより好ましく、20 $\mu$ m以上であることがさらに好ましい。また、シート全体の厚みは、500 $\mu$ m以下であることが好ましく、400 $\mu$ m以下であることがより好ましく、300 $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。シート全体の厚みを上記範囲内とすることにより、引張耐性と流路機能性の両方を効果的に高めることができる。

【0026】

溝部の深さは、1 $\mu$ m以上であることが好ましく、3 $\mu$ m以上であることがより好ましく、5 $\mu$ m以上であることがさらに好ましく、10 $\mu$ m以上であることが一層好ましい。また、溝部の深さは、200 $\mu$ m以下であることが好ましく、50 $\mu$ m以下であることがより好ましく、30 $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。溝部の深さを上記範囲内とすることにより引張耐性と流路機能性をより効果的に高めることができる。

【0027】

シート全体の厚みをQとし、溝部の深さをTとした場合、T/Qで表される値は0.10以上0.95以下であることが好ましく、0.10以上0.85以下であることがより好ましく、0.15以上0.80以下であることがさらに好ましく、0.15以上0.70以下であることが一層好ましく、0.15以上0.60以下であることが特に好ましい。T/Qで表される値を上記範囲内とすることにより、シートの引張耐性をより効果的に高めることができる。

【0028】

繊維層は、繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロースを含む層である。本発明においては、繊維層に含まれる繊維幅が1000nm以下の繊維状セルロース（微細繊維状セルロース）の含有量は、繊維層の全質量に対して、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。また、繊維層に含まれる微細繊維状セルロースの含有量は、100質量%であってもよい。

【0029】

なお、本発明においては、繊維層の全領域において、微細繊維状セルロースの密度は略均一であることが好ましい。すなわち、繊維層のうちの、溝部が形成されている領域（溝部領域）と、溝部が形成されていない領域（非溝部領域）と、の密度は略均一であることが好ましい。ここで、溝部領域と非溝部領域は、繊維層の平面方向に沿って隣接する領域である。具体的には、溝部領域の密度と、非溝部領域の密度の差D1は $\pm 10\%$ 以内であることが好ましい。ここで密度の差D1は、以下の式により算出することができる。

$$\text{密度の差 } D1 (\%) = (\text{溝部領域の密度} - \text{非溝部領域の密度}) / (\text{繊維層の平均密度}) \times 100$$

繊維層の平均密度は、溝部領域の密度と非溝部領域の密度の和を2で除した値とすることができる。

【0030】

また、繊維層のうち溝部が形成されていない領域（非溝部領域）において、溝部の最底部をとる仮想線よりも厚み方向上側に位置する上部分の密度と、溝部の最底部をとる仮想線よりも厚み方向下側に位置する下部分の密度は略均一であることが好ましい。こ

10

20

30

40

50

で、溝部の最底部をとる仮想線は、溝部領域における溝部の最底部をとる直線が非溝部領域に延びた直線であって、繊維層の厚み方向と直交する直線をいう。具体的には、上記上部分の密度と、上記下部分の密度の差D2は±10%以内であることが好ましい。ここで、密度の差D2は、以下の式により算出することができる。

密度の差D2(%) = (上記上部分の密度 - 上記下部分の密度) / (繊維層のうち溝部が形成されていない領域の平均密度) × 100

繊維層のうち溝部が形成されていない領域の平均密度は、上記上部分の密度と上記下部分の密度の和を2で除した値とすることができる。

#### 【0031】

繊維層は、1000nm以下の繊維状セルロース(微細繊維状セルロース)に加えて、さらに他の任意成分を含んでもよい。任意成分としては、例えば、含酸素有機化合物(但し、上記セルロース繊維は除く)を挙げることができる。含酸素有機化合物は、親水性の有機化合物であることが好ましい。親水性の含酸素有機化合物は、繊維層の強度、密度及び化学的耐性などを向上させることができる。

#### 【0032】

含酸素有機化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、カゼイン、デキストリン、澱粉、変性澱粉、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール(アセトアセチル化ポリビニルアルコール等)、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸塩類、ポリアクリルアミド、アクリル酸アルキルエステル共重合体、ウレタン系共重合体、セルロース誘導體(ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等)等の親水性高分子;グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール等の親水性低分子が挙げられる。これらの中でも、繊維層の強度、密度、化学的耐性などを向上させる観点から、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、グリセリン、ソルビトール、ポリビニルアルコールが好ましく、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール及びポリエチレンオキサイドから選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

#### 【0033】

含酸素有機化合物は、分子量が5万以上800万以下の有機化合物高分子であることが好ましい。含酸素有機化合物の分子量は、10万以上500万以下であることも好ましいが、例えば分子量が1000未満の低分子であってもよい。

#### 【0034】

また、任意成分としては、有機イオンを挙げることにもできる。有機イオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオンやテトラアルキルホスホニウムイオンを挙げることができる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、トリブチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルエチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオンが挙げられる。テトラアルキルホスホニウムイオンとしては、例えばテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、およびラウリルトリメチルホスホニウムイオンが挙げられる。また、テトラプロピルオニウムイオン、テトラブチルオニウムイオンとして、それぞれテトラn-プロピルオニウムイオン、テトラn-ブチルオニウムイオンなども挙げることができる。

#### 【0035】

さらに繊維層は、任意成分として、カップリング剤、無機層状化合物、無機化合物、レベリング剤、消泡剤、有機系粒子、潤滑剤、帯電防止剤、紫外線防御剤、染料、顔料、安

10

20

30

40

50

定剤、磁性粉、配向促進剤、可塑剤、架橋剤等を含有してもよい。

【0036】

繊維層に含まれる任意成分の含有量は、繊維層に含まれる微細繊維状セルロース100質量部に対して、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましい。任意成分の含有量を上記範囲内とすることにより、高い透明性と強度を有するシートを形成することができる。

【0037】

<微細繊維状セルロース>

微細繊維状セルロースを得るための繊維状セルロース原料としては特に限定されないが、入手しやすく安価である点から、パルプを用いることが好ましい。パルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ、脱墨パルプを挙げることができる。木材パルプとしては例えば、広葉樹クラフトパルプ(LBKP)、針葉樹クラフトパルプ(NBKP)、サルファイトパルプ(SP)、溶解パルプ(DP)、ソーダパルプ(AP)、未晒しクラフトパルプ(UKP)、酸素漂白クラフトパルプ(OKP)等の化学パルプ等が挙げられる。また、セミケミカルパルプ(SCP)、ケミグラウンドウッドパルプ(CG P)等の半化学パルプ、碎木パルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP、BC TMP)等の機械パルプ等が挙げられるが、特に限定されない。非木材パルプとしてはコットンリントーヤコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わら、バガス等の非木材系パルプ、ホヤや海草等から単離されるセルロース、キチン、キトサン等が挙げられるが、特に限定されない。脱墨パルプとしては古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられるが、特に限定されない。本実施態様のパルプは上記の1種を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。上記パルプの中で、入手のしやすさという点で、セルロースを含む木材パルプ、脱墨パルプが好ましい。木材パルプの中でも化学パルプはセルロース比率が大きいため、繊維微細化(解繊)時の微細繊維状セルロースの収率が高く、またパルプ中のセルロースの分解が小さく、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる点で好ましい。中でもクラフトパルプ、サルファイトパルプが最も好ましく選択される。

10

20

【0038】

微細繊維状セルロースの平均繊維幅は、電子顕微鏡で観察して、1000nm以下である。平均繊維幅は、好ましくは2nm以上1000nm以下、より好ましくは2nm以上100nm以下であり、より好ましくは2nm以上50nm以下であり、さらに好ましくは2nm以上10nm以下であるが、特に限定されない。微細繊維状セルロースの平均繊維幅が2nm未満であると、セルロース分子として水に溶解しているため、微細繊維状セルロースとしての物性(強度や剛性、寸法安定性)が発現しにくくなる傾向がある。なお、微細繊維状セルロースは、たとえば繊維幅が1000nm以下である単繊維状のセルロースである。

30

【0039】

微細繊維状セルロースの電子顕微鏡観察による繊維幅の測定は以下のようにして行う。濃度0.05質量%以上0.1質量%以下の微細繊維状セルロースの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化処理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてTEM観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のSEM像を観察してもよい。構成する繊維の幅に応じて1000倍、5000倍、10000倍あるいは50000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。但し、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

40

【0040】

(1) 観察画像内の任意箇所一本の直線Xを引き、該直線Xに対し、20本以上の繊維が交差する。

(2) 同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Yを引き、該直線Yに対し、20本以上の繊維が交差する。

【0041】

上記条件を満足する観察画像に対し、直線X、直線Yと交錯する繊維の幅を目視で読み

50



取る。こうして少なくとも重なっていない表面部分の画像を3組以上観察し、各々の画像に対して、直線X、直線Yと交錯する繊維の幅を読み取る。このように少なくとも20本×2×3=120本の繊維幅を読み取る。微細繊維状セルロースの平均繊維幅はこのように読み取った繊維幅の平均値である。

【0042】

微細繊維状セルロースの繊維長は特に限定されないが、0.1μm以上1000μm以下が好ましく、0.1μm以上800μm以下がさらに好ましく、0.1μm以上600μm以下が特に好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制でき、また微細繊維状セルロースのスラリー粘度を適切な範囲とすることができる。なお、微細繊維状セルロースの繊維長は、TEM、SEM、AFMによる画像解析より求めることができる。

10

【0043】

微細繊維状セルロースはI型結晶構造を有していることが好ましい。ここで、微細繊維状セルロースがI型結晶構造をとっていることは、グラファイトで単色化したCuK(λ=1.5418Å)を用いた広角X線回折写真より得られる回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、2θ=14°以上17°以下付近と2θ=22°以上23°以下付近の2箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

微細繊維状セルロースに占めるI型結晶構造の割合は30%以上であることが好ましく、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上である。この場合、耐熱性と低線熱膨張率発現の点でさらに優れた性能が期待できる。結晶化度については、X線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求められる(Seagalら、Textile Research Journal、29巻、786ページ、1959年)。

20

【0044】

微細繊維状セルロースは、イオン性官能基を有するものであることが好ましい。イオン性官能基はアニオン基であることが好ましく、このようなイオン性官能基としては、例えば、リン酸基又はリン酸基に由来する置換基(単にリン酸基ということもある)、カルボキシル基又はカルボキシル基に由来する置換基(単にカルボキシル基ということもある)、及び、スルホン基又はスルホン基に由来する置換基(単にスルホン基ということもある)から選択される少なくとも1種であることが好ましく、リン酸基及びカルボキシル基から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、リン酸基であることが特に好ましい。

30

【0045】

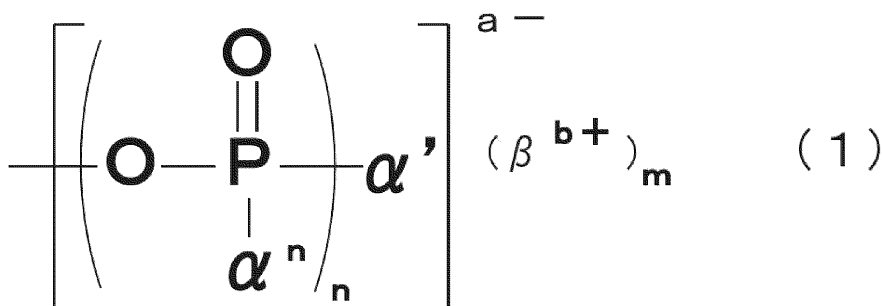
リン酸基はリン酸からヒドロキシル基を取り除いたものにあたる、2価の官能基である。具体的には-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>で表される基である。リン酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮重合した基、リン酸基の塩、リン酸エステル基などの置換基が含まれ、イオン性置換基であっても、非イオン性置換基であってもよい。

【0046】

本発明では、リン酸基又はリン酸基に由来する置換基は、下記式(1)で表される置換基であってもよい。

40

【化1】



50

## 【0047】

式(1)中、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に整数を表す(ただし、 $a = b \times m$ である)； $n$ ( $n = 1$ 以上 $n$ 以下の整数)および $r$ はそれぞれ独立に $R$ 又は $OR$ を表す。 $R$ は、水素原子、飽和-直鎖状炭化水素基、飽和-分岐鎖状炭化水素基、飽和-環状炭化水素基、不飽和-直鎖状炭化水素基、不飽和-分岐鎖状炭化水素基、芳香族基、又はこれらの誘導基である； $r$ は有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンである。

## 【0048】

<リン酸基導入工程>

リン酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、リン酸基を有する化合物及びその塩から選択される少なくとも1種(以下、「リン酸化試薬」又は「化合物A」という)を反応させることにより行うことができる。このようなリン酸化試薬は、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料に粉末や水溶液の状態でもよい。また別の例としては、繊維原料のスラリーにリン酸化試薬の粉末や水溶液を添加してもよい。

10

## 【0049】

リン酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、リン酸基を有する化合物及びその塩から選択される少なくとも1種(リン酸化試薬又は化合物A)を反応させることにより行うことができる。なお、この反応は、尿素及びその誘導体から選択される少なくとも1種(以下、「化合物B」という)の存在下で行ってもよい。

## 【0050】

化合物Aを化合物Bの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料に化合物Aおよび化合物Bの粉末や水溶液を混合する方法が挙げられる。また別の例としては、繊維原料のスラリーに化合物Aおよび化合物Bの粉末や水溶液を添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態の繊維原料に化合物Aおよび化合物Bの水溶液を添加する方法、または湿潤状態の繊維原料に化合物Aおよび化合物Bの粉末や水溶液を添加する方法が好ましい。また、化合物Aと化合物Bは同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。また、初めに反応に供試する化合物Aと化合物Bを水溶液として添加して、圧搾により余剰の薬液を除いてもよい。繊維原料の形態は綿状や薄いシート状であることが好ましいが、特に限定されない。

20

## 【0051】

本実施態様で使用する化合物Aは、リン酸基を有する化合物及びその塩から選択される少なくとも1種である。

30

リン酸基を有する化合物としては、リン酸、リン酸のリチウム塩、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩などが挙げられるが、特に限定されない。リン酸のリチウム塩としては、リン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸リチウム、またはポリリン酸リチウムなどが挙げられる。リン酸のナトリウム塩としてはリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、またはポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。リン酸のカリウム塩としてはリン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三カリウム、ピロリン酸カリウム、またはポリリン酸カリウムなどが挙げられる。リン酸のアンモニウム塩としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

40

## 【0052】

これらのうち、リン酸基の導入の効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、またはリン酸のカリウム塩、リン酸のアンモニウム塩が好ましい。リン酸二水素ナトリウム、またはリン酸水素二ナトリウムがより好ましい。

## 【0053】

また、反応の均一性が高まり、かつリン酸基導入の効率が高くなることから化合物Aは水溶液として用いることが好ましい。化合物Aの水溶液のpHは特に限定されないが、リン酸基の導入の効率が高くなることから7以下であることが好ましく、パルプ繊維の加水

50

分解を抑える観点から pH 3 以上 pH 7 以下がさらに好ましい。化合物 A の水溶液の pH は例えば、リン酸基を有する化合物のうち、酸性を示すものとアルカリ性を示すものを併用し、その量比を変えて調整してもよい。化合物 A の水溶液の pH は、リン酸基を有する化合物のうち、酸性を示すものに無機アルカリまたは有機アルカリを添加すること等により調整してもよい。

**【0054】**

繊維原料に対する化合物 A の添加量は特に限定されないが、化合物 A の添加量をリン原子量に換算した場合、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量は 0.5 質量% 以上 100 質量% 以下が好ましく、1 質量% 以上 50 質量% 以下がより好ましく、2 質量% 以上 30 質量% 以下が最も好ましい。繊維原料に対するリン原子の添加量が上記範囲内であれば、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。繊維原料に対するリン原子の添加量が 100 質量% を超えると、収率向上の効果は頭打ちとなり、使用する化合物 A のコストが上昇する。一方、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記下限値以上とすることにより、収率を高めることができる。

10

**【0055】**

本実施態様で使用する化合物 B としては、尿素、ビウレット、1-フェニル尿素、1-ベンジル尿素、1-メチル尿素、1-エチル尿素などが挙げられる。

**【0056】**

化合物 B は化合物 A 同様に水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性が高まることから化合物 A と化合物 B の両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。繊維原料（絶乾質量）に対する化合物 B の添加量は 1 質量% 以上 500 質量% 以下であることが好ましく、10 質量% 以上 400 質量% 以下であることがより好ましく、100 質量% 以上 350 質量% 以下であることがさらに好ましく、150 質量% 以上 300 質量% 以下であることが特に好ましい。

20

**【0057】**

化合物 A と化合物 B の他に、アミド類またはアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、メチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、特にトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

30

**【0058】**

リン酸基導入工程においては加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度は、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リン酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。具体的には 50 以上 300 以下であることが好ましく、100 以上 250 以下であることがより好ましく、150 以上 200 以下であることがさらに好ましい。また、加熱には減圧乾燥機、赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置を用いてもよい。

**【0059】**

加熱処理の際、化合物 A を添加した繊維原料スラリーに水が含まれている間において、繊維原料を静置する時間が長くなると、乾燥に伴い水分子と溶存する化合物 A が繊維原料表面に移動する。そのため、繊維原料中の化合物 A の濃度にムラが生じる可能性があり、繊維表面へのリン酸基の導入が均一に進行しない恐れがある。乾燥による繊維原料中の化合物 A の濃度ムラ発生を抑制するためには、ごく薄いシート状の繊維原料を用いるか、ニーダー等で繊維原料と化合物 A を混練又は攪拌しながら加熱乾燥又は減圧乾燥させる方法を採ればよい。

40

**【0060】**

加熱処理に用いる加熱装置としては、スラリーが保持する水分及びリン酸基などの繊維の水酸基への付加反応で生じる水分を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましく、例えば送風方式のオープン等が好ましい。装置系内の水分を常に排出すれば、リン酸

50

エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもでき、軸比の高い微細繊維を得ることができる。

#### 【0061】

加熱処理の時間は、加熱温度にも影響されるが繊維原料スラリーから実質的に水分が除かれてから1秒以上300分以下であることが好ましく、1秒以上1000秒以下であることがより好ましく、10秒以上800秒以下であることがさらに好ましい。本発明では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、リン酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

#### 【0062】

リン酸基の含有量（リン酸基の導入量）は、微細繊維状セルロース1g（質量）あたり、0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましい。また、リン酸基の含有量は、微細繊維状セルロース1g（質量）あたり3.65mmol/g以下であることが好ましく、3.50mmol/g以下であることがより好ましく、3.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。リン酸基の含有量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。なお、本明細書において、微細繊維状セルロースが有するリン酸基の含有量（リン酸基の導入量）は、後述するように微細繊維状セルロースが有するリン酸基の強酸性基量と等しい。

#### 【0063】

リン酸基の繊維原料への導入量は、伝導度滴定法により測定することができる。具体的には、解繊処理工程により微細化を行い、得られた微細繊維状セルロース含有スラリーをイオン交換樹脂で処理した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら電気伝導度の変化を求めることにより、導入量を測定することができる。

#### 【0064】

伝導度滴定では、アルカリを加えていくと、図4に示した曲線を与える。最初は、急激に電気伝導度が低下する（以下、「第1領域」という）。その後、わずかに伝導度が上昇を始める（以下、「第2領域」という）。さらにその後、伝導度の増分が増加する（以下、「第3領域」という）。すなわち、3つの領域が現れる。なお、第2領域と第3領域の境界点は、伝導度の2回微分値、すなわち伝導度の増分（傾き）の変化量が最大となる点で定義される。このうち、第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の強酸性基量と等しく、第2領域で必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の弱酸性基量と等しくなる。リン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上弱酸性基が失われ、第1領域に必要としたアルカリ量と比較して第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、強酸性基量は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致することから、単にリン酸基導入量（またはリン酸基量）、または置換基導入量（または置換基量）と言った場合は、強酸性基量のことを表す。すなわち、図4に示した曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象スラリー中の固形分（g）で除して、置換基導入量（mmol/g）とする。

#### 【0065】

リン酸基導入工程は、少なくとも1回行えば良いが、複数回繰り返すこともできる。この場合、より多くのリン酸基が導入されるので好ましい。

#### 【0066】

<カルボキシル基の導入工程>

本発明においては、微細繊維状セルロースがカルボキシル基を有するものである場合、たとえば繊維原料にTEMPO酸化処理などの酸化処理を施すことや、カルボン酸由来の基を有する化合物、その誘導体、またはその酸無水物もしくはその誘導体によって処理することで、カルボキシル基を導入することができる。

#### 【0067】

カルボキシル基を有する化合物としては特に限定されないが、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。

【0068】

カルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては特に限定されないが、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、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。

【0069】

カルボキシル基を有する化合物の誘導体としては特に限定されないが、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘導体が挙げられる。カルボキシル基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては特に限定されないが、マレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

10

【0070】

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特に限定されない。例えば、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。

【0071】

カルボキシル基の導入量は、微細繊維状セルロース1g（質量）あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましい。また、カルボキシル基の含有量は、微細繊維状セルロース1g（質量）あたり3.65mmol/g以下であることが好ましく、3.50mmol/g以下であることがより好ましく、3.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。

20

カルボキシル基の繊維原料への導入量は、伝導度滴定法により測定することができる。伝導度滴定では、アルカリを加えていくと、図5に示した曲線を与える。図5に示した曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象スラリー中の固形分（g）で除して、置換基導入量（mmol/g）とする。

【0072】

30

<アルカリ処理>

微細繊維状セルロースを製造する場合、リン酸基導入工程やカルボキシル基導入工程といったイオン性置換基導入工程と、後述する解繊処理工程との間にアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ溶液中に、イオン性置換基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、特に限定されないが、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。アルカリ溶液における溶媒としては水または有機溶媒のいずれであってもよい。溶媒は、極性溶媒（水、またはアルコール等の極性有機溶媒）が好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒がより好ましい。

また、アルカリ溶液のうちでは、汎用性が高いことから、水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液が特に好ましい。

40

【0073】

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は特に限定されないが、5℃以上80℃以下が好ましく、10℃以上60℃以下がより好ましい。

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液への浸漬時間は特に限定されないが、5分以上30分以下が好ましく、10分以上20分以下がより好ましい。

アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は特に限定されないが、イオン性置換基導入繊維の絶対乾燥質量に対して100質量%以上100000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

【0074】

50

アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液使用量を減らすために、アルカリ処理工程の前に、イオン性置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄しても構わない。アルカリ処理後には、取り扱い性を向上させるために、解繊処理工程の前に、アルカリ処理済みイオン性置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

【0075】

< 解繊処理工程 >

イオン性置換基導入繊維は、解繊処理工程で解繊処理される。解繊処理工程では、通常、解繊処理装置を用いて、繊維を解繊処理して、微細繊維状セルロース含有スラリーを得るが、処理装置、処理方法は、特に限定されない。

解繊処理装置としては、高速解繊機、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ビーズミルなどを使用できる。あるいは、解繊処理装置としては、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモキサー、超音波分散機、またはピーターなど、湿式粉碎する装置等を使用することもできる。解繊処理装置は、上記に限定されるものではない。好ましい解繊処理方法としては、粉碎メディアの影響が少なく、コンタミの心配が少ない高速解繊機、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザーが挙げられる。

10

【0076】

解繊処理の際には、繊維原料を水と有機溶媒を単独または組み合わせて希釈してスラリー状にすることが好ましいが、特に限定されない。分散媒としては、水の他に、極性有機溶媒を使用することができる。好ましい極性有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、またはジメチルアセトアミド（DMAc）等が挙げられるが、特に限定されない。アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、またはt-ブチルアルコール等が挙げられる。ケトン類としては、アセトンまたはメチルエチルケトン（MEK）等が挙げられる。エーテル類としては、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン（THF）等が挙げられる。分散媒は1種であってもよいし、2種以上でもよい。また、分散媒中に繊維原料以外の固形分、例えば水素結合性のある尿素などを含んでも構わない。

20

【0077】

本発明では、微細繊維状セルロースを濃縮、乾燥させた後に解繊処理を行ってもよい。この場合、濃縮、乾燥の方法は特に限定されないが、例えば、微細繊維状セルロースを含有するスラリーに濃縮剤を添加する方法、一般に用いられる脱水機、プレス、乾燥機を用いる方法等が挙げられる。また、公知の方法、例えばWO2014/024876、WO2012/107642、およびWO2013/121086に記載された方法を用いることができる。また、濃縮した微細繊維状セルロースをシート化してもよい。該シートを粉碎して解繊処理を行うこともできる。

30

【0078】

微細繊維状セルロースを粉碎する際に粉碎に用いる装置としては、高速解繊機、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモキサー、超音波分散機、ピーターなど、湿式粉碎する装置等を使用することもできるが特に限定されない。

40

【0079】

（樹脂層）

本発明のシートは、繊維層の一方の面上であって、溝部が設けられた面とは反対側の面上に、樹脂層をさらに有していてもよい。この場合、本発明のシートは積層シートとなる。図6は、繊維層12上の溝部とは反対側に樹脂層14を有するシート10（積層シート10）の構成を説明する断面図である。繊維層12上に、図6に示したような樹脂層14を設けることにより、シートの引張耐性をより効果的に高めることができる。また、樹

50

脂層 14 を設けることにより、繊維層 12 に形成される溝部の成形性（寸法安定性）をより効果的に高めることができ、流路機能性も高めることもできる。

【0080】

樹脂層を構成する樹脂成分としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコン系樹脂等を挙げることができる。なお、樹脂成分は、上述した樹脂を構成するモノマーの共重合体であってもよく、上述した樹脂の混合体であってもよい。中でも、樹脂層を構成する樹脂成分は、疎水性樹脂を含むことが好ましく、アクリル系樹脂を含むことが特に好ましい。なお、本明細書においては、疎水性樹脂とは、乾燥状態において水との接触角が60度以上の樹脂と定義する。ここで、「乾燥状態において」とは、例えば、疎水性樹脂がエマルション状態にあるときのように水と親和性を有するような状態を排除することを意味する。

10

【0081】

アクリル系樹脂を構成するアクリルモノマーとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、EO変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートプロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート等を挙げることができる。

20

30

【0082】

また、アクリルモノマーとしては、単官能のアルキル(メタ)アクリレートを上述した多官能アクリルモノマーと併用することも好ましい。単官能のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸n-ウンデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等を挙げることができる。

40

【0083】

中でも、用いられるアクリルモノマーは、単官能のアルキル(メタ)アクリレートであることが好ましい。

【0084】

樹脂層は熱硬化性樹脂層又は紫外線硬化性樹脂層であることが好ましく、熱硬化性樹脂層であることがより好ましい。また、樹脂層は単層構造であってもよいが、多層構造であってもよい。例えば、樹脂層は第1樹脂層と第2樹脂層の2層構造であってもよい。

【0085】

50

樹脂層の厚みは、1 μm以上であることが好ましく、3 μm以上であることがより好ましく、5 μm以上であることがさらに好ましく、10 μm以上であることが一層好ましい。樹脂層の厚みの上限値は特に限定されるものではないが、例えば、500 μmとすることが好ましい。

【0086】

樹脂層に含まれる樹脂成分の含有量は、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが一層好ましい。

【0087】

樹脂層には、任意成分が含まれていてもよい。任意成分としては、例えば、紫外線防御剤、ラジカル捕捉剤、上述した樹脂成分以外の水溶性高分子、ペクチンなどに例示される糖類、カップリング剤、無機化合物、レベリング剤、消泡剤、有機系粒子、潤滑剤、帯電防止剤、安定剤、磁性粉、配向促進剤、可塑剤、架橋剤等を挙げることができる。

【0088】

(シートの製造方法)

本発明のシートの製造方法は、繊維幅が1000 nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を得る工程と、繊維層の少なくとも一方の面上に溝部を形成する工程と、を含む。

【0089】

(繊維層を得る工程)

繊維幅が1000 nm以下の繊維状セルロースを含む繊維層を得る工程は、微細繊維状セルロース含有スラリーを基材上に塗工する工程又は、微細繊維状セルロース含有スラリーを抄紙する工程を含む。中でも、微細繊維状セルロースを含む繊維層を得る工程は微細繊維状セルロース含有スラリーを基材上に塗工する工程を含むことが好ましい。

【0090】

<塗工工程>

塗工工程は、微細繊維状セルロース含有スラリーを基材上に塗工し、これを乾燥して形成された微細繊維状セルロース含有シートを基材から剥離することにより、シート(繊維層)を得る工程である。塗工装置と長尺の基材を用いることで、シートを連続的に生産することができる。塗工するスラリーの濃度は特に限定されないが、0.05質量%以上5質量%以下が好ましい。

【0091】

塗工工程で用いる基材の質は、特に限定されないが、微細繊維状セルロース含有スラリーに対する濡れ性が高いものの方が乾燥時のシートの収縮等を抑制することができて良いが、乾燥後に形成されたシートが容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂板または金属板が好ましいが、特に限定されない。例えばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜鉛版、銅版、鉄板等の金属板および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を用いることができる。

【0092】

塗工工程において、微細繊維状セルロース含有スラリーの粘度が低く、基材上で展開してしまう場合、所定の厚み、坪量の微細繊維状セルロース含有シートを得るため、基材上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠の質は特に限定されないが、乾燥後に付着するシートの端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。中でも樹脂板または金属板を成形したものが好ましいが、特に限定されない。例えばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミ板、亜鉛版、銅版、鉄板等の金属板および、それらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を成形したものの用いることができる。

【0093】

微細繊維状セルロース含有スラリーを塗工する塗工機としては、例えば、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使

10

20

30

40

50



用することができる。厚みをより均一にできることから、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターが好ましい。

【0094】

塗工温度は特に限定されないが、20 以上45 以下であることが好ましく、25 以上40 以下であることがより好ましく、27 以上35 以下であることがさらに好ましい。塗工温度が上記下限値以上であれば、微細繊維状セルロース含有スラリーを容易に塗工でき、上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発を抑制できる。

【0095】

塗工工程においては、シートの仕上がり坪量が10 g/m<sup>2</sup>以上100 g/m<sup>2</sup>以下になるようにスラリーを塗工することが好ましい。坪量が上記範囲内となるように塗工することで、強度に優れた繊維層が得られる。

10

【0096】

微細繊維状セルロースを含む繊維層を得る工程は、基材上に塗工した微細繊維状セルロース含有スラリーを乾燥させる工程を含むことが好ましい。乾燥方法としては、特に限定されないが、非接触の乾燥方法でも、シートを拘束しながら乾燥する方法の何れでもよく、これらを組み合わせてもよい。

【0097】

非接触の乾燥方法としては、特に限定されないが、熱風、赤外線、遠赤外線または近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線または近赤外線による乾燥は、赤外線装置、遠赤外線装置または近赤外線装置を用いて行うことができるが、特に限定されない。加熱乾燥法における加熱温度は特に限定されないが、20 以上120 以下とすることが好ましく、25 以上105 以下とすることがより好ましい。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができ、上記上限値以下であれば、加熱に要するコストの抑制及び微細繊維状セルロースが熱によって変色することを抑制できる。

20

【0098】

乾燥後に、得られた微細繊維状セルロース含有シートを基材から剥離するが、基材がシートの場合には、微細繊維状セルロース含有シートと基材とを積層したまま巻き取って、微細繊維状セルロース含有シートの使用直前に微細繊維状セルロース含有シートを工程基材から剥離してもよい。

30

【0099】

<抄紙工程>

微細繊維状セルロースを含む繊維層を得る工程は、微細繊維状セルロース含有スラリーを抄紙する工程を含んでもよい。抄紙工程で抄紙機としては、長網式、円網式、傾斜式等の連続抄紙機、これらを組み合わせた多層抄き合わせ抄紙機等が挙げられる。抄紙工程では、手抄き等公知の抄紙を行ってもよい。

【0100】

抄紙工程では、微細繊維状セルロース含有スラリーをワイヤー上で濾過、脱水して湿紙状態のシートを得た後、プレス、乾燥することでシートを得る。スラリーの濃度は特に限定されないが、0.05 質量%以上5 質量%以下が好ましい。スラリーを濾過、脱水する場合、濾過時の濾布としては特に限定されないが、微細繊維状セルロースは通過せず、かつ濾過速度が遅くなりすぎないことが重要である。このような濾布としては特に限定されないが、有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしては特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。具体的には孔径0.1 μm以上20 μm以下、例えば1 μmのポリテトラフルオロエチレンの多孔膜、孔径0.1 μm以上20 μm以下、例えば1 μmのポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられるが、特に限定されない。

40

【0101】

50

微細繊維状セルロース含有スラリーからシートを製造する方法としては、特に限定されないが、例えばW02011/013567に記載の製造装置を用いる方法等が挙げられる。この製造装置は、微細繊維状セルロースを含むスラリーを無端ベルトの上面に吐出し、吐出されたスラリーから分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させて繊維シートを生成する乾燥セクションとを備えている。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

#### 【0102】

本発明において使用できる脱水方法としては特に限定されないが、紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられ、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、ロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、乾燥方法としては特に限定されないが、紙の製造で用いられている方法が挙げられ、例えば、シリンドラドライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどの方法が好ましい。

10

#### 【0103】

(溝部を形成する工程)

溝部を形成する工程では、上述した方法で得られた繊維層の少なくとも一方の面上に溝部を形成する。

#### 【0104】

溝部を形成する工程では、溝部を形成したい箇所にプラズマエッチング処理を施すことが好ましい。具体的には、繊維層上に、溝部を形成した部分が空隙となったプラズマ加工用マスクを積層する。その後、プラズマエッチング処理を施すことで、プラズマ加工用マスクの空隙部分にのみプラズマエッチング処理が施される。プラズマエッチング処理は溝部の深さが所望の深さに達するまで複数回繰り返してもよい。

20

#### 【0105】

溝部を形成する方法としては、上述した方法以外に下記の方法を採用することもできる。例えば、溝部を形成したい箇所を鋭利な金属等により切削する方法や、レーザー加工により切削する方法、短波長紫外線によるエッチングする方法等が挙げられる。また、繊維層を得る工程において凸部を有する金型を押し当て、その状態で繊維層を乾燥させる方法を採用することもできる。

#### 【0106】

(樹脂層を形成する工程)

本発明のシートが樹脂層を有するものである場合、シート製造方法は、さらに樹脂層を形成する工程を含む。この場合、樹脂層を形成する工程は、溝部を形成する工程の前に設けられてもよく、溝部を形成する工程の後に設けられてもよい。

30

#### 【0107】

樹脂層を形成する工程では、繊維層の一方の面上であって、溝部が設けられた面とは反対側の面上に樹脂組成物を塗工することが好ましい。樹脂組成物には、上述したような樹脂成分が含まれる。

#### 【0108】

また、樹脂組成物には、重合開始剤が含まれることが好ましい。樹脂層にも重合開始剤の少なくとも一部が残存することとなるため、樹脂層は重合開始剤を含むものであることが好ましい。なお、樹脂組成物に添加される重合開始剤としては、熱重合開始剤や光重合開始剤を例示することができる。

40

#### 【0109】

熱重合開始剤としては、例えば、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキシド、パーオキシカーボネート、パーオキシケタール、またはケトンパーオキシド等が挙げられる。具体的には、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)ジクミルパーオキシド、ジ*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイド

50

ロパーオキサイド、または1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等を用いることができる。これらの重合開始剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0110】

光重合開始剤としては、光ラジカル発生剤または光カチオン重合開始剤が挙げられる。光重合開始剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

光ラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、または2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。これら

10

の中でも、ベンゾフェノン、または2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドを挙げるができる。

光カチオン重合開始剤とは、紫外線や電子線などの放射線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物であり、例えば、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族アンモニウム塩等を挙げるができる。

【0111】

重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。また、重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、10質量%以下であることが好ましい。

【0112】

樹脂組成物には、さらにイソシアネート化合物が含まれることが好ましい。イソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。イソシアネート化合物には、ビウレット型、ヌレート型、アダクト型等のポリイソシアネートが含まれ、このようなポリイソシアネートも使用可能である。

20

【0113】

イソシアネート化合物の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、イソシアネート化合物の含有量は、樹脂組成物の全質量に対して、50質量%以下であることが好ましい。

【0114】

なお、上述したような熱重合開始剤や光重合開始剤、イソシアネート化合物の一部は、未反応の状態に残存するため、硬化後の樹脂層中にも含まれる。

樹脂層中における重合開始剤の含有量は、樹脂層の全質量に対して、0.5質量%以上10質量%以下であることが好ましく、1質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

30

また、樹脂層中におけるイソシアネート化合物の含有量は、樹脂層の全質量に対して、20質量%以上90質量%以下であることが好ましく、30質量%以上70質量%以下であることがより好ましい。

【0115】

樹脂組成物は、さらに溶媒を含んでもよい。溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチル、ジブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサンなどの芳香族類および炭化水素類、1-プロパノールなどのアルコール類といった有機溶媒が挙げられる。

40

【0116】

樹脂組成物を塗工する工程において使用できる塗工機としては、例えば、パーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。

【0117】

樹脂組成物を硬化する工程における硬化方法としては、例えば、熱硬化や、紫外線硬化を採用することができる。熱硬化と紫外線硬化を同時に行うこともできる。中でも、樹脂

50

組成物は、熱硬化により硬化させることが好ましい。

【0118】

樹脂組成物を熱硬化により硬化させる場合は、樹脂組成物の塗布膜を70以上200以下の温度範囲で加熱を行うことが好ましい。加熱時間は、10分以上10時間以下とすることができる。

【0119】

樹脂組成物を紫外線硬化により硬化させる場合は、照射する紫外線の量は、特に限定されるものではないが、例えば、300nm以上450nm以下の紫外線を、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下の範囲で照射することが好ましい。また、放射線を2回以上に分割して照射することも好ましい。放射線照射に使用するランプの具体例としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯ランプ、紫外線LEDランプ、または無電極水銀ランプ等を挙げることができる。

10

【0120】

(用途)

本発明のシートは、例えば、分析測定用シートとして用いることができる。具体的には、本発明のシートの溝部に流体等を滴下して、流体の物性や含有物の種類、含有物の量などを分析することができる。この場合は、溝部の内壁には、各測定に適した試薬等を接合させておいてもよい。中でも、本発明のシートは、バイオセンサーとして用いることが好ましい。この場合、例えば、溝部の内壁に各測定に適した抗体等を接合させておき、血液等の生体液状試料を溝部に滴下することで生体液状試料中に含まれる物質の特定や物質の定量を行うことができる。

20

【0121】

また、本発明のシートは、微生物や生物組織の培養シートとして用いることもできる。本発明のシートは、繊維層の表面に溝部を有しており、その溝部に培養液等を充填し一部を繊維層に染み込ませることで、微生物や生物組織の培養に適した環境を作り出すこともできる。

【0122】

さらに、本発明のシートは、上記用途以外にも、電子機器の基板、電子機器部材、光学部材、各種の乗り物や建物の窓材、内装材、外装材、包装用資材等に用いることができる。

30

【実施例】

【0123】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0124】

[実施例1]

<リン酸基導入セルロース繊維の作製>

針葉樹クラフトパルプとして、王子製紙製のパルプ(固形分93質量%、坪量 $208\text{ g}/\text{m}^2$ のシート状、離解してJIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度(CSF)が700ml)を原料として使用した。上記針葉樹クラフトパルプ100質量部(絶乾質量)を、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液に含浸させ、リン酸二水素アンモニウム49質量部、尿素130質量部となるように圧搾し、薬液含浸パルプを得た。得られた薬液含浸パルプを105の乾燥機で乾燥し、水分を蒸発させてプレ乾燥させた。その後、140に設定した送風乾燥機で10分間加熱し、パルプ中のセルロースにリン酸基を導入し、リン酸化パルプを得た。

40

【0125】

得られたリン酸化パルプをパルプ質量で100g分取し、10Lのイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水して、脱水シートを得る工程を2回繰り返した

50

。次いで、得られた脱水シートを10Lのイオン交換水で希釈し、攪拌しながら、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加し、pHが12以上13以下のパルプスラリーを得た。その後、このパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、10Lのイオン交換水を添加した。攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水して、脱水シートを得る工程を2回繰り返した。

#### 【0126】

得られた脱水シートに対し、先と同様にして、リン酸基を導入する工程、濾過脱水する工程を繰り返し、二回リン酸化セルロースの脱水シートを得た。得られた脱水シートの赤外線吸収スペクトルをFT-IRで測定した。その結果、 $1230\text{ cm}^{-1}$ 以上 $1290\text{ cm}^{-1}$ 以下にリン酸基に基づく吸収が観察され、リン酸基の付加が確認された。

10

#### 【0127】

##### < 解繊処理 >

得られた二回リン酸化セルロースの脱水シートにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（スギノマシン社製、アルティマイザー）で245MPaの圧力にて3回処理し、微細繊維状セルロース分散液を得た。

#### 【0128】

##### < 置換基量の測定 >

置換基導入量は、繊維原料へのリン酸基の導入量であり、この値が大きいほど、多くのリン酸基が導入されている。置換基導入量は、対象となる微細繊維状セルロースをイオン交換水で含有量が0.2質量%となるように希釈した後、イオン交換樹脂による処理、アルカリを用いた滴定によって測定した。イオン交換樹脂による処理では、0.2質量%の繊維状セルロース含有スラリーに体積で1/10の強酸性イオン交換樹脂（アンバージェット1024；オルガノ株式会社、コンディショング済）を加え、1時間振とう処理を行った。その後、目開き90 $\mu\text{m}$ のメッシュ上に注ぎ、樹脂とスラリーを分離した。アルカリを用いた滴定では、イオン交換後の繊維状セルロース含有スラリーに、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、スラリーが示す電気伝導度の値の変化を計測した。すなわち、図5（リン酸基）に示した曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象スラリー中の固形分（g）で除して、置換基導入量（mmol/g）とした。算出した結果、0.98mmol/gであった。

20

30

#### 【0129】

##### < 繊維幅の測定 >

微細繊維状セルロースの繊維幅を下記の方法で測定した。

微細繊維状セルロース分散液の上澄み液を濃度が0.01質量%以上0.1質量%以下となるように水で希釈し、親水化処理したカーボングリッド膜に滴下した。乾燥後、酢酸ウラニルで染色し、透過型電子顕微鏡（日本電子社製、JEOL-2000EX）により観察した。これにより、幅4nm程度の微細繊維状セルロースになっていることを確認した。

#### 【0130】

##### < シート化 >

微細繊維状セルロース分散液に、ポリエチレングリコール（和光純薬社製、分子量400万）を微細繊維状セルロース100質量部に対し、20質量部になるように添加した。その後、固形分濃度が0.6質量%となるよう濃度調整を行った。シートの仕上がり坪量が $68\text{ g/m}^2$ になるように分散液を計量して、市販のアクリル板に展開し、70 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機で24時間乾燥した。なお、所定の坪量となるようアクリル板上には堰止用の板を配置した。以上の手順により、後に繊維層となるシート（A）得られ、その厚みは45 $\mu\text{m}$ であった。

40

#### 【0131】

##### < 樹脂層の積層 >

アクリロイル基がグラフト重合したアクリル樹脂（大成ファインケミカル社製、アクリ

50

ット 8 K X - 0 1 2 C : アクリル樹脂成分 39.0 質量%、1 - プロパノール 30.5 質量%、酢酸ブチル 30.5 質量%) 100 質量部、ポリイソシアネート化合物(旭化成ケミカルズ社製、TPA - 100) 38 質量部、ラジカル重合開始剤(BASF社製、イルガキュア 184) 2 質量部を混合して樹脂組成物を得た。次いで、樹脂組成物を、シート(A)の一方の面に、パーコーターにて塗布した後、100 で 1 時間加熱して硬化させて樹脂層を形成した。以上の手順により繊維層上に樹脂層が形成されたシート(B)が形成され、樹脂層の厚みは 10 μm であった。

【0132】

< 溝部の形成 >

シート(B)の繊維層が露出した側の面の上に、幅 2000 μm × 長さ 7 cm の線形の空隙(欠損部)が面内に均等に 10 本形成された、ステンレス製のプラズマ加工用マスクを静置した。そして、シート(B)をプラズマエッチング装置(アルバック社製、NE - 550X)のチャンバー内に静置し、プラズマエッチング処理を行い、表 1 に記載の溝部を形成した(シート(C))。その後、シート(C)のプラズマ加工用マスクを静置した部分(7 cm 角部分)を切り出し、繊維層に溝部を有する評価用シートを得た。

10

【0133】

[ 実施例 2 ]

実施例 1 の溝部の形成において、プラズマエッチング処理を 3 回を行い、表 1 に記載の溝部を形成した以外は実施例 1 と同様にし、繊維層に溝部を有するシート(C)及び評価用シートを得た。

20

【0134】

[ 実施例 3 ]

実施例 1 において、溝部の形成の際に使用したプラズマ加工用マスクの代わりに、幅 50 μm × 長さ 7 cm の線形の空隙(欠損部)が面内に均等に 10 本形成された、ステンレス製のプラズマ加工用マスクを静置した。上記以外は実施例 1 と同様にし、繊維層に溝部を有するシート(C)及び評価用シートを得た。

【0135】

[ 実施例 4 ]

実施例 1 において、溝部の形成の際に使用したプラズマ加工用マスクの代わりに、幅 5 μm × 長さ 7 cm の線形の空隙(欠損部)が面内に均等に 10 本形成された、ステンレス製のプラズマ加工用マスクを静置した。上記以外は実施例 1 と同様にし、繊維層に溝部を有するシート(C)及び評価用シートを得た。

30

【0136】

[ 実施例 5 ]

実施例 1 において、樹脂層の積層を行わなかった以外は実施例 1 と同様にし、繊維層に溝部を有するシート及び評価用シートを得た。

【0137】

[ 実施例 6 ]

実施例 5 において、プラズマエッチング処理を 3 回行った以外は実施例 5 と同様にし、繊維層に溝部を有するシート及び評価用シートを得た。

40

【0138】

[ 比較例 1 ]

実施例 1 において、シート(A)を使用せず、PETフィルム上にシリコンはく離層が形成された軽剥離セパレーター上に樹脂層を形成した。樹脂層の形成を 4 回繰り返し、厚み 45 μm の樹脂シートを形成した。この樹脂シートに実施例 1 と同様に溝部の形成を行い、シート及び評価用シートを得た。

【0139】

[ 比較例 2 ]

実施例 1 の<シート化>において、微細繊維状セルローズ分散液の代わりに、繊維状セルローズ懸濁液を使用した。なお、上記繊維状セルローズ懸濁液は以下のように製造した

50

。針葉樹晒クラフトパルプ（水分50質量%、JIS P 8121に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）700ml）に、イオン交換水を添加して、1.0質量%のパルプ懸濁液にした。このパルプ懸濁液を、ラボリファイナー機（相川鉄工社製）で、1万回転/分で5時間処理し、繊維状セルロース懸濁液を得た。この繊維状セルロース懸濁液が含有する繊維状セルロースの平均繊維幅は、3 $\mu$ mであった。シートの仕上がり坪量は45g/m<sup>2</sup>であり、得られたシートの厚みは45 $\mu$ mであった。上記以外は実施例1と同様にし、繊維層に溝部を有するシート及び評価用シートを得た。

#### 【0140】

<測定>

実施例1～6並びに比較例1及び2で得られた評価用シートを、以下の方法に従って測定した。

10

#### 【0141】

[シート全体の厚み]

評価用シートの溝部を有さない部位の厚みを触針式厚さ計（マール社製、ミリトン1202D）で10点測定し、その平均値をシート全体の厚みとした。

#### 【0142】

[溝部の深さ]

評価用シートの断面を、ウルトラマイクロトームUC-7（JEOL社製）によって切り出し、当該断面を光学顕微鏡で観察した。当該断面に存在する10点の溝部の深さの平均値を、溝部の深さとした。

20

#### 【0143】

[深さ・厚み比T/Q]

溝部の深さをシート全体の厚みで除し、深さと厚みの比（T/Q）を算出した。

#### 【0144】

[溝部の幅]

評価用シートの断面の溝部を光学顕微鏡で観察し、最大幅を測定した。なお、溝部の最大幅は、溝部における任意の10点の最大幅を測定し、その平均値を溝部の最大幅とした。

#### 【0145】

[溝部のアスペクト比]

溝部の最大幅を溝部の深さで除し、溝部のアスペクト比（W/T）とした。

30

#### 【0146】

<評価>

実施例1～6並びに比較例1及び2で得られた評価用シートを、以下の方法に従って評価した。

#### 【0147】

[溝部の流路としての機能]

イソプロピルアルコール95質量部、染料（東京化成工業社製、C.I.アシッドレッド52）5質量部を混合し、試験液を調製した。次いで、評価用シートの溝部の端部の一方に、マイクロピペットで試験液を50 $\mu$ L滴下した。さらに、評価用シートを20°傾け、1分後に評価用シートを観察し、下記の基準に従って評価を行った。

40

：溝部にのみ試験液が観察され、端部のもう一方に試験液が到達する。

：溝部とその周辺にのみ試験液が観察され、端部のもう一方に試験液が到達する。

：繊維層の裏面に試験液が観察されるが、端部のもう一方に試験液が到達する。

×：繊維層の裏面に試験液が観察され、端部のもう一方に試験液が到達しない。

#### 【0148】

[引張耐性]

評価用シートを、溝部の延在方向と評価用シートの長手方向が直交するよう15mm幅に裁断し、試験片とした。この試験片を用い、チャック間距離を50mmとした以外はJIS P 8113に準拠し、引張試験機（L&W社製、Tensile Tester

50

CODE SE - 064) を用いて、温度 23、相対湿度 50% における引張強さ (単位は N/m) を測定した。引張強さを試験片の厚み (溝部が存在しない領域で測定した厚み) で除し、引張強度 (単位は MPa) とした。算出した引張強度を元に、下記の基準に従って評価を行った。

：引張強度が 80 MPa 以上である。

：引張強度が 65 MPa 以上 80 MPa 未満である。

：引張強度が 50 MPa 以上 65 MPa 未満である。

x：引張強度が 50 MPa 未満である。

【 0 1 4 9 】



【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
微細繊維状セルロースの繊維幅	4	4	4	4	4	4	-	3000
樹脂層の樹脂種	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	なし	なし	アクリル樹脂	アクリル樹脂
繊維層の厚み	45	45	45	45	45	45	-	45
樹脂層の厚み	10	10	10	10	-	-	45	10
シートの厚み Q	55	55	55	55	45	45	45	55
溝部の深さ T	10	35	10	10	10	35	10	10
深さ・厚み比 T/Q	0.18	0.64	0.18	0.18	0.22	0.78	0.22	0.18
溝部の最大幅	2000	2000	50	5	2000	2000	2000	2000
溝部のアスペクト比 (W/T)	200	57	5.0	0.5	200	57	200	200
流路としての機能	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
引張耐性	◎	○	◎	◎	◎	○	×	△

10

20

30

40

【0150】

表 1 から明らかなように、微細繊維状セルロースを含む繊維層を備える実施例では、溝部は流路として良好に機能しており、かつシートの引張耐性が優れていた。

50

一方、繊維層を有しない比較例 1 では、溝部の流路としての機能は良好であったものの、引張耐性が著しく劣る結果となった。また、微細繊維状セルローズを含まず、繊維状セルローズによって構成される繊維層を有する比較例 2 では、溝部の流路としての機能が劣り、引張耐性も低下する結果となった。

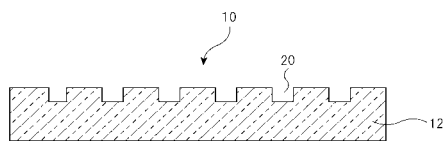
なお、実施例において得られたシートは、溝部領域の繊維層の密度と非溝部領域の繊維層の密度の差 D 1、および、上部分の密度と下部分の密度の差 D 2 が、いずれも ± 10 % 以内であった。

【符号の説明】

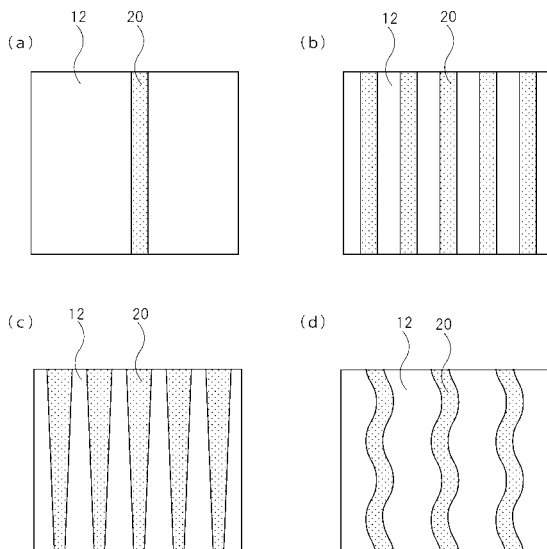
【 0 1 5 1 】

- 1 0 シート
- 1 2 繊維層
- 1 4 樹脂層
- 2 0 溝部

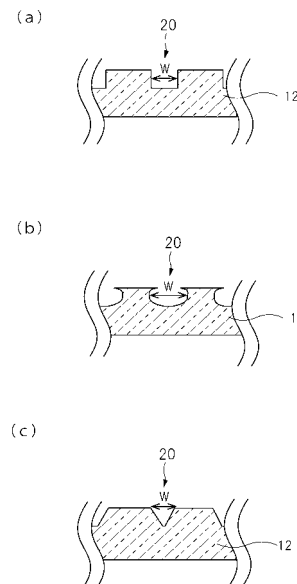
【 図 1 】



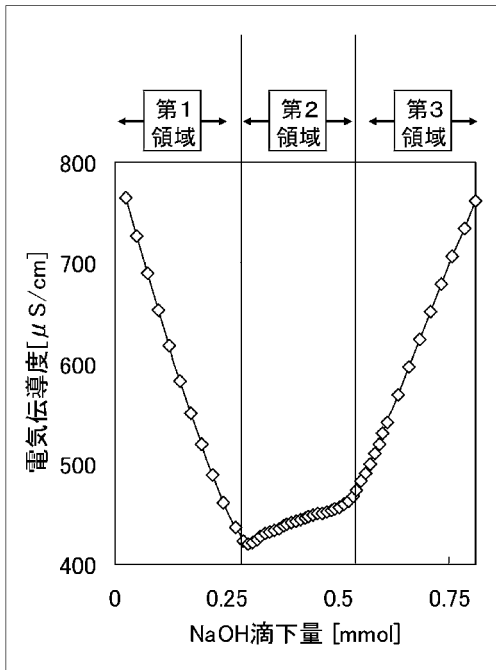
【 図 2 】



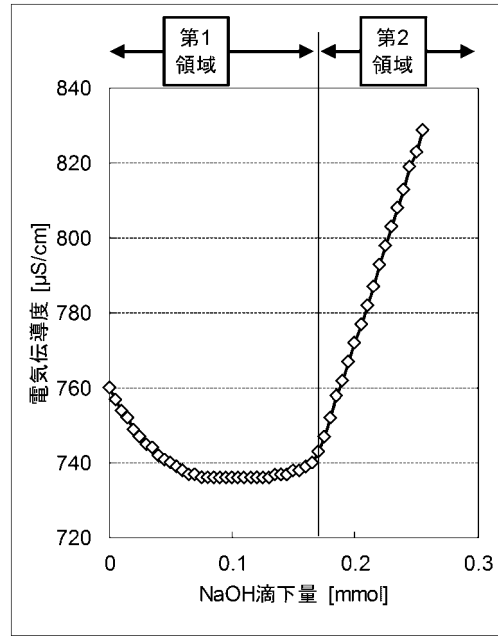
【 図 3 】



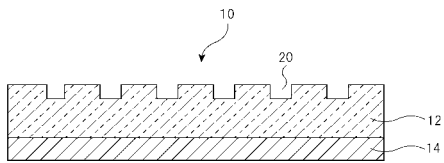
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AJ04A AK01B AK25B AK54 BA02 DD05A DG01A EH46 EJ08 EJ42  
EJ61 GB07 GB15 GB31 GB41 GB61 GB90 JA13A JK02 YY00  
YY00A  
4L055 AA02 AC06 AF09 AF46 AG06 AG71 BE08 CA16 EA07 EA08  
EA15 EA16 FA13 FA19