



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I615530 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：104131905

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : D21H11/00 (2006.01)

H01G9/02 (2006.01)

H01M2/16 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/26 日本

2014-197548

(71)申請人：旭化成纖維股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI FIBERS CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：小野博文 ONO, HIROFUMI (JP)；鷹巢修二 TAKASU, SHUJI (JP)；齋藤大和
SAITO, YAMATO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200845464A

JP 2006-316253A

JP 4869875B2

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：0 共 67 頁

(54)名稱

包含纖維素微細纖維層之薄膜片材

(57)摘要

本發明提供一種兼顧熱穩定性(線熱膨脹率或高溫下之彈性保持)及片材強度之提高之薄膜片材、包含該薄膜片材之複合片材、複合預浸片材、蓄電裝置用分隔件等，上述薄膜片材之特徵在於：其係包含至少一層之含有 50 重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層的由單層或 3 層以下之複數層所構成者，且滿足以下之必要條件：(1)構成纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為 0.20 μ m 以上且 2.0 μ m 以下；(2)氣阻度為 1s/100ml 以上且 100,000s/100ml 以下；及(3)膜厚為 2 μ m 以上且 22 μ m 以下。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

包含纖維素微細纖維層之薄膜片材

【技術領域】

本發明係關於一種纖維素微細纖維所製作之具有微細網狀結構之薄膜片材、使用其之纖維強化塑料膜用芯材、適於電子材料之印刷配線基板用芯材、絕緣膜用芯材、核心材料用芯材、蓄電裝置用分隔件等。

【先前技術】

近年來，作為輕量且高強度之原材料之纖維強化塑膠(FRP：Fiber Reinforced Plastics)於各種產業領域受到關注。包含玻璃纖維、碳纖維、芳族聚醯胺纖維等強化纖維、與基質樹脂之纖維強化複合材料較競爭對象之金屬等輕量，並且強度、彈性模數等力學特性優異，因此用於航空器構件、航天器構件、汽車構件、船舶構件、土木建築材料、運動用品等大量領域。尤其是於要求高性能之用途中，作為強化纖維，大量使用比強度、比彈性模數優異之碳纖維。又，作為基質樹脂，大多使用不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、氰酸酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂，其中多使用與碳纖維之接著性優異之環氧樹脂。最近，為了經濟地製造相對大型之纖維強化塑膠成形體，正採用於利用真空抽吸之減壓環境下進行纖維強化塑膠之成形之真空含浸成形法(VaRTM：Vacuum assist Resin Transfer Molding)(例如，參照以下之專利文獻1)。該等技術係適於提高樹脂之耐熱性或強度者，但例如於伴隨著近來之電子機器領域中之高功能化等趨勢，使電子材料小型薄型化(數十微米級之厚度控制)時，無法從

一開始將纖維本身之纖維徑控制為較小，因此該等技術之應用困難。進而對於電子構件而言，為了應對由薄型化導致之基板本身之剛性降低，而要求如下特性：低熱膨脹性或低翹曲性優異；及藉由回流焊而將零件連接於覆金屬積層板或印刷配線板時尺寸變化或翹曲較小。

因此，本發明者等人對兼顧薄膜性與熱穩定性之技術進行了研究，結果著眼於藉由微細纖維而可以微米級控制厚度，且由於氫鍵網路而熱穩定性非常高之纖維素奈米纖維片材。假定可藉由提供利用該纖維素奈米纖維片材與樹脂之複合化而獲得之纖維強化塑膠而解決本課題，而對周邊技術進行調查。於以下之專利文獻2、專利文獻3中報告有使用纖維素微細纖維之蓄電裝置用分隔件，上述纖維素微細纖維係最大纖維徑為1,000 nm以下，且藉由固體NMR法而求出之結晶度為60%以上。關於該等技術，就容易創出微多孔構造之觀點而言，提供了數量平均纖維徑200 nm以下之微細纖維素片材。然而，關於該數量平均纖維徑200 nm以下之微細纖維素片材，可知其孔隙率較高，但每個孔之孔徑過小，因此樹脂含浸性較低。正因為如此，並不適合與樹脂複合化，現狀是穩定地生產具有該領域中之基材所要求之低熱膨脹性或耐熱性，且保有25 μm 以下之膜厚之片材的技術並未確立。

又，作為與上述同樣地要求片材之薄膜性之用途，有蓄電裝置用分隔件。例如於蓄電裝置中主要存在如鎳-氫電池或鋰二次離子電池之電池系裝置與如鋁電解電容器或電雙層電容器之電容器系裝置。先前，電容器系裝置之電容係自數pF(微微法拉)之等級至數mF(毫法拉)之等級的相對小電容，但近年來，出現如電雙層電容器之大容量型電容器，即便就能量密度之觀點而言，亦正達到不遜色於電池系裝置之等級。其結果為，大容量電容器有效利用如下先前電池所不具有之電容器特有特徵：(1)不伴有電化學反應，因此反覆耐性優異；(2)輸出密度較高而可將所儲存之電力一下子輸出，而作為如油電混合車

或燃料電池汽車之下一代汽車用之搭載蓄電裝置廣受關注。

當然，上述蓄電裝置係視其用途而適當選擇，且已於各裝置所相應之領域中使用。其中，例如上述之下一代汽車用之蓄電裝置，因可期待新的較大市場，故而大量研究者參加開發。燃料電池汽車中之燃料電池之開發可謂其最顯著之領域。關於下一代汽車用蓄電裝置，就搭載於汽車之蓄電裝置之觀點而言，必需先前用途中未被要求之新穎性能(例如，作為使用環境之高溫耐性、進一步高能量密度等)之情況較多，因此，亦積極地進行構成蓄電裝置之構件等級上之改善。

關於大多蓄電裝置中之作為主要構件之一之分隔件，根據蓄電裝置之種類，所要求之性能亦當然不同，但於近年來之汽車用途中，存在如下要求性能：即便為薄膜，亦可實現沒有由反覆充放電引起之短路(耐短路性)，且(1)裝置使用環境下之持續長期之性能維持性(例如，充電環境下之高溫、持續長期之穩定性)、(2)於有限之空間中形成尤其是不使體積增大而謀求高電容化之經高度體積能量密度化之蓄電裝置(或相同性能下之輕量小型化)。

若使以上對分隔件之要求物性與分隔件之構造上之特徵相關，則成為如下情況。對於具有儘量微細之孔並且具有通氣性，且有助於內部電阻降低之低內部阻力分隔件而言，關於(1)，要求分隔件本質上由耐熱性之材質所構成；為了解決(2)而要求極薄於先前存在之分隔膜。

為了解決該等課題，完成有大量關於對大多電解液於含浸性之方面具有優異之表面特性之纖維素系分隔件的發明。例如於以下之專利文獻4中報告有於電雙層電容器中使用以60~100重量%之範圍使用可打漿之溶劑紡絲纖維素纖維之打漿原料作為原料之分隔件的技術。揭示有如下情況：因使用可打漿之溶劑紡絲纖維素纖維之打漿原料作為分隔件之原料，故而由於藉由打漿而獲得之纖維，分隔件成為非常

緻密之構造，而獲得具有用以改善短路不良率之較高緻密性，且為了改善內部電阻而維持作為通過離子之路徑之貫通孔的分隔件。另一方面，記載有如下情況：由於殘存較粗之纖維，故只有所獲得之分隔件之厚度到25 μm 為止之實施例，其以上之薄膜化困難，而未滿足蓄電之高效率性。

又，於專利文獻2、專利文獻3中報告有使用纖維素纖維之蓄電裝置用分隔件，該纖維素纖維係最大纖維徑為1,000 nm以下，且藉由固體NMR法而求出之結晶度為60%以上。關於該等技術，就容易創出微多孔構造之觀點而言，使用數量平均纖維徑200 nm以下之微細纖維素而形成蓄電裝置用分隔件。該等技術係藉由使纖維素纖維徑變得非常小並形成超微多孔構造而顯現低內部電阻性者，但於使用該分隔件之蓄電裝置中，由於纖維過細且表面積較大，故而不可謂於對在與電極接觸之分隔件周邊進行之氧化還原反應之耐性、即耐久性之方面保有充分之性能。正因為如此，並非滿足全部如汽車用途中所要求之作為分隔件之要求特性者，而未解決上述課題(1)與(2)兩者，而可以實際方法提供可解決上述課題(1)與(2)兩者之分隔件之技術尚未確立。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開昭60-83826號公報

[專利文獻2]日本專利第4628764號公報

[專利文獻3]國際公開第2006/004012號說明書

[專利文獻4]日本專利特開2000-3834號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

鑒於上述技術之狀況，本發明所欲解決之課題在於提供一種雖

為薄膜，但兼顧適於電子材料之絕緣膜等所要求之熱穩定性(線熱膨脹率或高溫下之彈性保持)及片材強度之提高之薄膜片材，及提供一種蓄電裝置用分隔件等所要求之耐短路性及化學・物理穩定性優異，實現作為裝置之如低內部電阻化之固有要求性能，進而耐熱性、長期穩定性優異之薄膜片材。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述課題而努力研究並反覆進行實驗，結果發現一種薄膜片材，其係包含微細纖維素纖維之微多孔性且高孔隙率之微細纖維素片材，且將再生纖維素微細纖維之比表面積相當纖維徑設為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下，將氣阻度設為 $1\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以上且 $100,000\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以下，將膜厚設計為 $2\ \mu\text{m}$ 以上且 $22\ \mu\text{m}$ 以下，該薄膜片材具有作為可解決上述課題之薄膜片材之極高性能，從而完成本發明。

即，本發明係如下所述者：

[1]一種薄膜片材，其特徵在於：其係包含至少一層之含有50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層的由單層或3層以下之複數層所構成，且滿足以下之必要條件：

(1)構成纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下；

(2)氣阻度為 $1\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以上且 $100,000\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以下；及

(3)膜厚為 $2\ \mu\text{m}$ 以上且 $22\ \mu\text{m}$ 以下。

[2]如[1]記載之薄膜片材，其包含60重量%以上之上述再生纖維素微細纖維。

[3]如[1]或[2]記載之薄膜片材，其中上述氣阻度為 $5\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以上且 $40\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以下。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之薄膜片材，其中上述膜厚為 $8\ \mu\text{m}$ 以

上且19 μm 以下。

[5]如[1]至[4]中任一項記載之薄膜片材，其中上述構成纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為0.20 μm 以上且0.45 μm 以下。

[6]如[1]至[5]中任一項記載之薄膜片材，其中上述纖維素微細纖維層之單位面積重量為4 g/m^2 以上且13 g/m^2 以下。

[7]如[1]至[6]中任一項記載之薄膜片材，其中於上述纖維素微細纖維層中包含未達50重量%之天然纖維素微細纖維。

[8]如[7]記載之薄膜片材，其中於上述纖維素微細纖維層中包含未達40重量%之天然纖維素微細纖維。

[9]如[1]至[8]中任一項記載之薄膜片材，其中於上述纖維素微細纖維層中包含未達50重量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。

[10]如[9]記載之薄膜片材，其中於上述纖維素微細纖維層中包含未達40重量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。

[11]如[9]或[10]記載之薄膜片材，其中上述纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維為芳族聚醯胺奈米纖維及/或聚丙烯腈奈米纖維。

[12]如[1]至[11]中任一項記載之薄膜片材，其中上述纖維素微細纖維層包含10重量%以下之反應性交聯劑。

[13]如[1]至[12]中任一項記載之薄膜片材，其包含單位面積重量為3 g/m^2 以上且20 g/m^2 以下之為不織布或紙之基材層作為上述3層以下之複數層構造的一層。

[14]如[13]記載之薄膜片材，其包含單位面積重量為3 g/m^2 以上且15 g/m^2 以下之為不織布或紙之基材層作為上述3層以下之複數層構造的一層。

[15]一種薄膜片材之製造方法，其係如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材之製造方法，其包含水系抄紙步驟。

[16]一種薄膜片材之製造方法，其係如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材之製造方法，其包含塗佈步驟。

[17]一種複合片材，其於(A)如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材中含浸有(B)樹脂。

[18]一種複合片材，其包含(A)如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材、以及(B)選自由熱硬化之樹脂、光硬化之樹脂、及熱塑性樹脂所組成之群中之1種以上之樹脂。

[19]如[18]記載之複合片材，其中上述(B)樹脂為環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂或泛用塑膠中之任意一種以上。

[20]如[17]至[19]中任一項記載之複合片材，其中上述(B)樹脂包含未達50重量%之無機微粒子。

[21]如[20]記載之複合片材，其中上述無機微粒子為選自由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、及 BaTiO_3 所組成之群中之1種以上。

[22]一種複合預浸片材，其包含(A)如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材、以及(B)熱硬化性樹脂及/或光硬化性樹脂。

[23]如[22]記載之複合預浸片材，其中上述(B)樹脂為環氧系樹脂或丙烯酸系樹脂。

[24]如[22]或[23]記載之複合預浸片材，其中上述(B)樹脂包含未達50重量%之無機微粒子。

[25]如[24]記載之複合預浸片材，其中上述無機微粒子為選自由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、及 BaTiO_3 所組成之群中之1種以上。

[26]一種纖維強化塑膠片材用芯材，其包含如[1]至[14]中任一項

記載之薄膜片材。

[27]如[26]記載之纖維強化塑膠片材用芯材，其係適於電子材料之印刷配線基板用芯材。

[28]如[26]記載之纖維強化塑膠片材用芯材，其係適於電子材料之絕緣膜用芯材。

[29]如[26]記載之纖維強化塑膠片材用芯材，其係適於電子材料之核心材料用芯材。

[30]一種纖維強化塑膠片材用預浸體，其包含如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材。

[31]如[30]記載之纖維強化塑膠片材用預浸體，其係適於電子材料之印刷配線基板用預浸體。

[32]如[30]記載之纖維強化塑膠片材用預浸體，其係適於電子材料之絕緣膜用預浸體。

[33]如[30]記載之纖維強化塑膠片材用預浸體，其係適於電子材料之核心材料用預浸體。

[34]一種纖維強化塑膠片材，其包含如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材。

[35]如[34]記載之纖維強化塑膠片材，其係適於電子材料之印刷配線基板。

[36]如[34]記載之纖維強化塑膠片材，其係適於電子材料之絕緣膜。

[37]如[34]記載之纖維強化塑膠片材，其係適於電子材料之核心材料。

[38]一種積層型薄膜片材，其於如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材之單面或兩面形成有絕緣多孔膜。

[39]如[38]記載之積層型薄膜片材，其中上述絕緣多孔膜包含無

機填料及樹脂黏合劑，且單位面積重量為 2 g/m^2 以上且 10 g/m^2 以下。

[40]一種蓄電裝置用分隔件，其包含如[1]至[14]中任一項記載之薄膜片材或者如[38]或[39]記載之積層型薄膜片材。

[41]如[40]記載之蓄電裝置用分隔件，其中上述蓄電裝置為電雙層電容器。

[42]如[40]記載之蓄電裝置用分隔件，其中上述蓄電裝置為鋰離子二次電池。

[43]如[40]記載之蓄電裝置用分隔件，其中上述蓄電裝置為液體型或固體型之鋁電解電容器。

[44]如[40]記載之蓄電裝置用分隔件，其中上述蓄電裝置為鋰離子電容器。

[發明之效果]

本發明之薄膜片材較薄且均勻性優異，保有有限之氣阻度範圍、即孔徑。正因為如此，例如於用作纖維強化塑膠用芯材時，可賦予與樹脂之複合化時之熱穩定性(線熱膨脹率之降低或高溫下之彈性保持)。又，於用作適於電子材料之印刷配線基板用芯材、絕緣膜用芯材、核心材料用芯材時，可兼顧薄膜時之片材強度確保與熱穩定性。進而於用作蓄電裝置用分隔件之情形時，雖為薄膜，但耐短路性、耐熱性、及化學・物理穩定性優異，使用其之蓄電裝置可實現優異之電特性(低內部電阻化、較小之洩漏電流值等)、長期穩定性。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態詳細地進行說明。

本實施形態可藉由以再生纖維素為原料而提供藉由微細化而具有特定範圍之纖維徑之纖維素奈米纖維。藉此製作之薄膜片材較薄且

均勻性優異，保有有限之氣阻度範圍、即孔徑。正因為如此，例如於用作纖維強化塑膠用芯材時，可賦予與樹脂之複合化時之熱穩定性(線熱膨脹率之降低或彈性模數保持)。又，於用作適於電子材料之印刷配線基板用芯材、絕緣膜用芯材、核心材料用芯材時，可兼顧薄膜時之絕緣性確保與熱穩定性。進而於用作蓄電裝置用分隔件之情形時，雖為薄膜，但耐短路性、耐熱性、及化學・物理穩定性優異，使用其之蓄電裝置可實現優異之電特性(低內部電阻化、較小之洩漏電流值等)、長期穩定性。

本實施形態之薄膜片材之特徵在於：其係由包含至少一層之包含50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層的單層或3層以下之複數層所構成者，且滿足以下之必要條件：

(1)構成纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下；

(2)氣阻度為 $1\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以上且 $100,000\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以下；及

(3)膜厚為 $2\ \mu\text{m}$ 以上且 $22\ \mu\text{m}$ 以下。該薄膜片材可較佳地用作纖維強化塑料膜用薄膜芯材或適於電子材料之印刷配線基板用芯材、絕緣膜用芯材、核心材料用芯材、蓄電裝置用分隔件。於以下對其原因進行說明。

例如於纖維強化塑料膜之領域、尤其是電子材料之領域中，小型化・薄膜化之需求較大。例如對於將印刷配線基板或印刷配線積層為組合型時用作獲取各配線層間之絕緣之構件的絕緣層而言，就裝置之小型性、輕量化之觀點而言，存在薄膜化之需求。該用途領域中所要求者可成為較薄且樹脂含浸性等加工步驟中之適應性優異，熱穩定性較高之纖維強化塑料膜用之芯材。

又，若蓄電裝置追求低內部電阻化，則理想而言，較理想為沒有分隔件，即存在分隔件之空間被電解液填滿之狀態。其原因在於：

原本作為非導電性固體之分隔件之構成材料對電解液具有極高之電阻。然而，若如此，則起因於正負電極之接觸之短路性產生問題，因此必需孔隙率儘量較高，即可以電解液進行置換之空間儘量較多之分隔件。

作為分隔件之種類，想到有如本發明般不織布系之分隔件與微多孔膜(通常而言，使膜多孔化而成者)系之分隔件，但本發明者發現，於假定相同程度之貫通孔尺寸與相同程度之孔隙率之情形時，尤其是纖維素系之不織布理想。纖維素作為材質理想之原因在於：纖維素具有兩親媒性之表面特性(例如，H. Ono et al., Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 26, 569 - 572 (2001))，對大多蓄電裝置中所使用之水系電解液或有機系電解液之潤濕性極為良好。實際使用纖維素不織布(紙)作為鋁電解電容器或鉛蓄電池用之分隔件。又，相對於微多孔膜，不織布系膜優異之原因在於：前者除開放孔(貫通孔或孔之兩側連接於貫通孔之孔)外還共存有閉合孔(孔之單側未連接於貫通孔之孔)，相對於此，後者在構造上基本上僅由開放孔構成，而於表面潤濕性良好之情形時，可形成孔隙基本上被電解液填滿之狀態。關於存在閉合孔之微多孔膜，尤其是若孔徑變小，則由於表面張力等各種原因，即便為含浸有電解液之狀態，亦存在孔隙。基本上空氣等氣相具有高於電解液之電阻值，因此閉合孔之存在阻礙降低內部電阻。

使內部電阻進一步降低所必須之對策係使分隔件之膜厚變薄，但若為通常之纖維(即便為較細者，纖維徑亦為數 μm 以上)，則使不織布之膜厚變薄存在極限。其原因在於：若欲用相對較粗之纖維製作較薄且孔隙率較高之分隔件，則貫通孔徑變大，而耐短路性產生問題。反過來說，若欲以高孔隙率且微小之貫通孔徑提供有助於內部電阻降低之較薄之不織布系膜，則使用具有微小纖維徑之纖維素纖維成為必須條件。

以下，對本實施形態之薄膜片材詳細地進行說明。

首先，對構成本實施形態之薄膜片材之微細纖維素纖維進行說明。

本實施形態中，所謂再生纖維素，係指使天然纖維素溶解或對其進行結晶膨潤(絲光化)處理，使之再生而獲得之物質，且係具有如藉由粒子束繞射而提供以相當於晶格面間隔0.73 nm、0.44 nm及0.40 nm之繞射角為頂點之結晶繞射圖案(纖維素II型結晶)的分子排列之 β -1,4鍵葡聚糖(葡萄糖聚合物)。又，於X射線繞射圖案中，將 2θ 之範圍設為 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之X射線繞射圖案於 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 內具有1個波峰，於 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 內具有2個波峰，且例如意指嫻縈、銅氨纖維、天絲等再生纖維素纖維。該等中，就微細化容易性之觀點而言，較佳為使用以朝向纖維軸方向之分子配向性較高之銅氨纖維或天絲為原料進行微細化而成之纖維。

再生纖維素微細纖維之最大纖維粗度較佳為15 μm 以下。更佳為10 μm 以下，進而較佳為5 μm 以下，最佳為3 μm 以下。此處，所謂最大纖維粗度為15 μm 以下，意指如下情況，即於以下之條件下進行測定之纖維素不織布之電子顯微鏡(SEM)中，圖像上超過15 μm 之纖維徑之纖維完全無法確認。

以相當於1萬倍之倍率拍攝分隔件之表面SEM圖像，該圖像中所包含之任何交絡纖維其纖維徑均為15 μm 以下，且同樣地於相同條件之SEM圖像中對鑄件表面之任意部分進行觀察，關於合計100根以上之纖維，同樣地於超過15 μm 之纖維徑之纖維無法確認之情形時，定義為最大纖維徑為15 μm 以下。其中，於圖像中可明確確認數根微細纖維束集化而成為15 μm 以上之纖維徑之情形時，將不視其為具有15 μm 以上之纖維徑之纖維。若最大纖維粗度超過15 μm ，則片材厚度變厚，因此於製造薄膜性之纖維強化塑膠或電子絕緣膜、甚至分隔件時

變得難以確保孔徑等之均勻性，故而欠佳。

作為本實施形態之薄膜片材，包含50重量%以上之再生纖維素之纖維素微細纖維層之比表面積相當纖維徑較佳為2.0 μm 以下，更佳為1.0 μm 以下，進而較佳為0.45 μm 以下，最佳為0.40 μm 以下。此處，對比表面積相當纖維徑進行說明。首先，使用利用氮吸附之BET法對比表面積進行評價，針對該比表面積：假設為圓柱模型，該圓柱模型係假設構成分隔件之纖維為纖維間之融合完全未產生之理想狀態，且表面由纖維素密度為 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ 並且 L/D (L ：纖維長度， D ：纖維直徑(單位均為： μm))為無限大之圓柱之纖維構成者，根據該圓柱模型而誘導出關於比表面積與纖維徑之下式：

$$\text{比表面積} = 4/(dD)(\text{m}^2/\text{g})。$$

代入利用BET法算出之比表面積作為上式之比表面積，並代入 $d = 1.50 \text{ g}/\text{cm}^3$ 作為纖維素密度，藉此獲得換算為纖維徑 D 之數值，將該數值定義為比表面積相當纖維徑。此處，利用BET法之比表面積測定係利用比表面積・細孔分佈測定裝置(Beckman Coulter公司製造)，依據上述裝置之程式，對相對於試樣約0.2 g之液態氮之沸點下之氮氣吸附量進行測定之後，算出比表面積。

關於本實施形態之薄膜片材，可藉由於上述範圍內選擇包含50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層之比表面積相當纖維徑，而較佳地提供具有均勻厚度分佈之薄膜片材。若包含50重量以上之再生纖維素之纖維素微細纖維層之比表面積相當纖維徑超過2.0 μm ，則纖維徑過粗，因此於上述微細纖維片材表面產生凹凸而微多孔構造之分佈變大，即散佈有較大孔徑之孔，因此變得無法提供較薄且均勻性優異之片材。又，於使用本實施形態之薄膜片材作為分隔件之情形時，若纖維素微細纖維層之比表面積相當纖維徑依舊超過2.0 μm ，則變得與一面保有耐短路性一面追求薄膜化之本發明之目的

之一不相符，故而欠佳。

作為本實施形態之薄膜片材，包含50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層之比表面積相當纖維徑較佳為0.20 μm 以上，進而較佳為0.25 μm 以上。若包含50重量%以上之再生纖維素之纖維素微細纖維層之比表面積相當纖維徑變得未達0.20 μm ，則微細纖維片材之孔徑變得過小。正因為如此，亦存在如下情況，即於纖維強化塑膠用途中將薄膜片材與樹脂進行複合化時未含浸樹脂；於組裝蓄電裝置並持續充放電而進行長期穩定性評價時，因纖維徑過細，故而成為劣化之原因，而導致內部電阻之經時增大或氣體產生，故而欠佳。

作為本實施形態之薄膜片材，再生纖維素微細纖維較佳為包含50重量%以上。更佳為60重量%，進而較佳為70重量%以上，最佳為80重量%以上。藉由使用包含50重量以上之再生纖維素之微細纖維，而可於使用水中之纖維素奈米纖維漿料並利用抄紙法、或塗佈法進行片材形成時，抑制乾燥時微細纖維層之收縮，而保持微細纖維層中之孔隙或孔徑。正因為如此，於纖維強化塑膠用途中將薄膜片材與樹脂進行複合時可容易含浸樹脂而使複合化變容易；再生纖維素微細纖維之交絡部數量變得多於通常纖維素纖維片材之交絡部數量，藉此可提高與樹脂複合化時之熱穩定性(線熱膨脹率之降低、高溫時之彈性保持)。

本實施形態之薄膜片材之特徵在於：氣阻度為1 s/100 cc以上且100,000 s/100 cc以下之範圍。此處，氣阻度意指基於JIS P 8117所記載之Gurley試驗機法而測得之數值。氣阻度更佳為2 s/100 cc以上且10,000 s/100 cc以下之範圍內，進而較佳為5 s/100 cc以上且1,000 s/100 cc以下之範圍內，最佳為8 s/100 cc以上且40 s/100 cc以下之範圍內。若為氣阻度低於1 s/100 cc之片材，則雖由微細之纖維構成，

但難以製造沒有缺陷且均勻之片材。且作為分隔件，於耐短路性與強度之方面上產生問題，而不會表現出作為分隔件之功能，故而欠佳。又，於氣阻度超過100,000 s/100 cc之情形時，孔隙率降低，或者孔徑變得過小。因此，於使用本發明之薄膜片材作為纖維強化塑膠時，未使樹脂含浸於薄膜片材中，而複合化變得不完全，從而喪失本來應表現出之複合片材之熱穩定性(線熱膨脹率之降低或高溫下之彈性保持)。除此以外，於用作分隔件時，於電解液之離子透過性之方面上亦變得不利，而發揮提高內部電阻之效果，又，於用作纖維強化塑料膜用基材之情形時，複合化之樹脂之含浸性變差，作為薄膜片材，均欠佳。

本實施形態之薄膜片材可如上述般將微細纖維素纖維加工為片材狀而獲得，但由於加工上或功能上之限制，實際上膜厚為2 μm 以上且22 μm 以下。此處，膜厚之測定係使用面接觸型之膜厚計，例如Mitutoyo製造之膜厚計(Model ID-C112XB)等，自分隔件切下10.0 cm×10.0 cm之正方形片，將5處位置之測定值之平均值設為膜厚T(μm)。又，可根據膜厚之測定中所切下之10.0 cm×10.0 cm之正方形片的膜厚T(μm)、與其重量W(g)，使用以下之式：

$$W0 = 100 \times W$$

而算出膜之單位面積重量W0(g/m²)。

本實施形態之薄膜片材之膜厚更佳為5 μm 以上且21 μm 以下，進而較佳為8 μm 以上且19 μm 以下。若膜厚為上述範圍，則於製作作為電子材料絕緣膜之複合片材時，可使厚度最小化。除此以外，於分隔件用途中成為低內部電阻等電特性(功能方面)或捲繞分隔件並組裝裝置時之操作性極為良好之分隔件。於使用本發明之薄膜片材作為纖維強化塑膠用之情形時，若膜厚處於該範圍內，則於輕量化或小型化之方面有效。若厚度薄於2 μm ，則有於裝置組裝步驟中操作變困難而不

合適之情形，就伴隨著經時劣化之短路之產生、長期穩定性之觀點而言亦欠佳。又，若厚度大於22 μm ，則亦有無法期待低內部電阻化等所需效果之情況。

本實施形態之薄膜片材所使用之纖維素微細纖維層之單位面積重量為1 g/m^2 以上且20 g/m^2 以下，更佳為3 g/m^2 以上且15 g/m^2 以下，進而較佳為4 g/m^2 以上且13 g/m^2 以下。若單位面積重量未達1 g/m^2 ，則有於向各種裝置之組裝步驟中操作變困難而不合適之情形，且就長期穩定性之觀點而言欠佳。若單位面積重量大於20 g/m^2 ，則有無法薄膜化，而且薄膜片材中之孔徑或孔隙率降低，而樹脂含浸性變差；及作為分隔件，由於絕緣體單位面積重量增大而無法期待低內部電阻化等所需效果之虞。

於本實施形態之薄膜片材所使用之包含50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層中，除再生纖維素微細纖維外，亦可進而包含未達50重量%之天然纖維素微細纖維。藉由使用天然纖維素微細纖維，根據作為其構成單元之微纖維之細度，相對容易獲得未達0.20 μm 之纖維徑之微細纖維素纖維，又可藉由更細且纖維長度/纖維徑比率較大之天然纖維素微細纖維之混合存在而使薄膜片材之強度增大。藉由包含未達50重量%之天然纖維素微細纖維，纖維素微細纖維層之強度增加，而成為組裝裝置時之操作性極為良好之薄膜片材。該含有率更佳為未達40重量%，進而較佳為30重量%。

本實施形態之薄膜片材所使用之纖維素微細纖維層中之天然纖維素微細纖維徑較佳為最大纖維粗度為15 μm 以下。於最大纖維徑過粗之情形時，有變得與本發明之目的之一不相符，故而欠佳之情形，上述本發明之目的之一係利用較高之均勻性而追求薄膜化，該較高之均勻性係基於利用上述之微細纖維之微多孔構造。

作為纖維素之最大纖維徑未超過15 μm 之天然纖維素微細纖維，

除將自闊葉樹或針葉樹獲得之木漿、精製棉絨或來自各種植物種(竹、麻系纖維、甘蔗渣、洋麻、棉絨等)之精製紙漿等進行高度微細化處理而成者外，亦包含如纖維素產生菌(細菌)所製作之細菌纖維素(BC)之從不乾燥(Never Dry)且作為微細纖維之集合體之天然纖維素微細纖維。

又，於本實施形態之薄膜片材所使用之包含50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層中，除再生纖維素微細纖維外，亦可進而包含未達50重量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維，更佳為未達40重量%，進而較佳為未達30重量%。作為該有機聚合物，只要為可製造微細纖維之有機聚合物，則可使用任意者，例如可列舉：芳香族系或脂肪族系之聚酯、尼龍、聚丙烯腈、纖維素乙酸酯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酮、芳香族系聚醯胺、聚醯亞胺、絹、羊毛等纖維素以外之天然有機聚合物，但並不限定於該等。包含該有機聚合物之微細纖維可列舉：藉由打漿、利用高壓均質器等之微細化處理而使有機纖維高度原纖化或微細化而成之微細纖維；以各種聚合物為原料並藉由電紡法而獲得之微細纖維；以各種聚合物為原料並藉由熔噴法而獲得之微細纖維等，但並不限定於該等。該等中，尤其是藉由高壓均質器使聚丙烯腈奈米纖維或作為全芳香族聚醯胺之芳族聚醯胺纖維微細化而成之微小纖維狀芳族聚醯胺亦可與芳族聚醯胺纖維之高耐熱性、較高之化學穩定性相互結合而較佳地使用。該等有機聚合物之微細纖維徑較佳為最大纖維粗度為15 μm 以下。於最大纖維徑過粗之情形時，有變得與本發明之目的之一不相符，故而欠佳之情形，上述本發明之目的之一係利用較高之均勻性而追求薄膜化，該較高之均勻性係基於利用上述之微細纖維之微多孔構造。

繼而，記載纖維素微細纖維之製造方法。

關於纖維素纖維之微細化，較佳為再生纖維素纖維、天然纖維素纖維一起經預處理步驟、打漿處理步驟及微細化步驟。尤其是於使再生纖維素纖維微細化之情形時，預處理步驟可利用用以去除油劑之視情形使用界面活性劑之水洗步驟而實施，但於天然纖維素纖維之預處理步驟中，有效的是藉由100~150℃溫度下之水中含浸下之高壓釜處理、酵素處理等、或者該等之組合而預先使原料漿料成為於以後之步驟中容易微細化之狀態。於該預處理步驟時，添加1重量%以下之濃度之無機酸(鹽酸、硫酸、磷酸、硼酸等)或有機酸(乙酸、檸檬酸等)而進行高壓釜處理之情況亦視情形而有效。該等預處理不僅減輕微細化處理之負荷，亦將存在於構成纖維素纖維之微纖維之表面或間隙之木質素或半纖維素等雜質成分向水相排出，其結果為，亦有提高經微細化之纖維之 α -纖維素純度之效果，因此亦有對微細纖維素纖維不織布之耐熱性提高非常有效之情況。

關於打漿處理步驟以後，再生纖維素纖維、天然纖維素纖維一起以下述內容進行製造。於打漿處理步驟中，使原料漿料以成為0.5重量%以上且4重量%以下、較佳為0.8重量%以上且3重量%以下、更佳為1.0重量%以上且2.5重量%以下之固形物成分濃度之方式分散於水中，利用如攪拌器或圓盤提純器(雙圓盤提純器)之打漿裝置澈底促進原纖化。於使用圓盤提純器之情形時，若將圓盤間之間隙設定為極窄(例如，0.1 mm以下)而進行處理，則進行極高度之打漿(原纖化)，因此有可緩和利用高壓均質器等之微細化處理之條件、且有效之情形。

於微細纖維素纖維之製造中，較佳為繼上述之打漿步驟後，利用高壓均質器、超高壓均質器、研磨機等實施微細化處理。此時之水分散體中之固形物成分濃度依據上述之打漿處理，為0.5重量%以上且4重量%以下，較佳為0.8重量%以上且3重量%以下，更佳為1.0重量%

以上且2.5重量%以下。於該範圍之固形物成分濃度之情形時，不會產生堵塞，且可實現有效率之微細化處理。

作為所使用之高壓均質器，例如可列舉：Niro Soavi公司(意大利)之NS型高壓均質器、SMT(股)之Lannier Type(R型號)壓力式均質器、三和機械(股)之高壓式均質機等，若為以與上述裝置大致相同之機制實施微細化之裝置，則亦可為上述以外之裝置。作為超高壓均質器，意指MIZUHO工業(股)之微噴均質機、吉田機械興業(股)之Nanomizer、SUGINO MACHINE(股)之ALTI-MIZER等高壓碰撞型微細化處理機，若為以與上述裝置大致相同之機制實施微細化之裝置，則亦可為上述以外之裝置。作為研磨機型微細化裝置，可列舉：栗田機械製作所(股)之Pure Fine Mill、增幸產業(股)之Super Masscolloder所代表之石磨式磨碎型微細化裝置，若為以與上述裝置大致相同之機制實施微細化之裝置，則亦可為該等以外之裝置。

微細纖維素纖維之纖維徑可根據利用高壓均質器等之微細化處理之條件(裝置之選定或操作壓力及行程次數)或該微細化處理前之預處理之條件(例如，高壓釜處理、酵素處理、打漿處理等)而進行控制。

進而，亦可使用實施過表面化學處理之纖維素系微細纖維、及藉由TEMPO氧化觸媒而6位之羥基被氧化而成為羧基(包括酸型、鹼型)之纖維素系微細纖維作為天然纖維素微細纖維。於前者之情形時，可視目的實施各種表面化學處理，藉此適當製備例如存在於微細纖維素纖維之表面之一部分或大部分羥基被酯化者、被醚化者而使用，上述酯化包括乙酸酯、硝酸酯、硫酸酯之酯化，上述醚化包括以甲醚為代表之烷基醚、以羧基甲醚為代表之羧基醚、氰乙基醚之醚化。又，於後者、即藉由TEMPO氧化觸媒而6位之羥基被氧化之微細纖維素纖維之製備中，不一定必須使用如高壓均質器之需要高能量之

微細化裝置，可獲得微細纖維素之分散體。例如，如文獻(A. Isogai et al., *Biomacromolecules*, 7, 1687 - 1691(2006))所記載般，使如2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基自由基之被稱為TEMPO之觸媒與鹵化烷基共存於天然纖維素之水分散體中，向其中添加如次氯酸之氧化劑，並使反應進行一定時間，藉此可藉由於水洗等精製處理後實施通常之攪拌處理而極為容易地獲得微細纖維素纖維之分散體。

再者，於本實施形態中，有如下情形：使與上述原料不同之再生纖維素或天然纖維素系之微細纖維或原纖化度不同之天然纖維素微細纖維、表面經化學處理之天然纖維素微細纖維、有機聚合物之微細纖維等2種以上以特定量混合而形成纖維素微細纖維層亦有效。

關於本實施形態之薄膜片材所使用之纖維素微細纖維層，有含有10重量%以下之反應性交聯劑對增強強度亦有效之情況。所謂反應性交聯劑，係指來自多官能性異氰酸酯之反應體，指藉由多官能性異氰酸酯化合物與含活性氫之化合物之加成反應而產生之樹脂。藉由含有10重量%以下之反應性交聯劑，纖維素微細纖維層之強度增加，而成為組裝裝置時之操作性極為良好之薄膜片材。更佳為6重量%以下。

作為形成本實施形態之薄膜片材所使用之纖維素微細纖維層中之反應性交聯劑的反應性交聯劑多官能性異氰酸酯化合物，例如可列舉：芳香族多官能性異氰酸酯、芳香脂肪族多官能性異氰酸酯、脂環族多官能性異氰酸酯、脂肪族多官能性異氰酸酯等。就黃變性較少之觀點而言，更佳為脂環族多官能性異氰酸酯及脂肪族多官能性異氰酸酯。又，多官能性異氰酸酯化合物可包含1種或2種以上。

作為芳香族多官能性異氰酸酯，例如可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯及其混合物(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、萘-1,5-二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-伸聯苯基二異氰酸

酯、粗製TDI、聚亞甲基聚苯二異氰酸酯、粗製MDI、苯二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯等芳香族多官能性異氰酸酯。

作為脂環族多官能性異氰酸酯，例如可列舉：1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,3-環戊烯二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯等脂環族多官能性異氰酸酯。

作為脂肪族多官能性異氰酸酯，例如可列舉：三亞甲基二異氰酸酯、1,2-伸丙基二異氰酸酯、伸丁基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族多官能性異氰酸酯等。

作為含活性氫之化合物，例如可列舉包含一元醇、多元醇及酚類之含羥基化合物、含胺基化合物、含硫醇基化合物、含羧基化合物等。又，亦包含存在於空氣中或反應場所之水或二氧化碳等。含活性氫之化合物亦可包含1種或2種以上。

作為一元醇，例如可列舉：碳數1～20之烷醇(甲醇、乙醇、丁醇、辛醇、癸醇、十二醇、肉豆蔻醇、鯨蠟醇及硬脂醇等)、碳數2～20之烯醇(油醇及亞麻醇等)及碳數7～20之芳香脂肪族醇(苧醇及蔡乙醇等)等。

作為多元醇，例如可列舉：碳數2～20之二元醇[脂肪族二醇(乙二醇、丙二醇、1,3-或1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇及1,10-癸二醇等)、脂環式二醇(環己二醇及環己烷二甲醇等)及芳香脂肪族二醇{1,4-雙(羥乙基)苯等}等]、碳數3～20之三元醇[脂肪族三醇(甘油及三羥甲基丙烷等)等]及碳數5～20之4～8元醇[脂肪族多元醇(季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇酐、雙甘油及二季戊四醇等)及糖類(蔗糖、葡萄糖、甘露糖、果糖、甲基葡萄糖苷及其衍生物)]等。

作為酚類，例如可列舉：一元酚(苯酚、1-羥基萘、蒽酚及1-羥基芘等)、多酚[間苯三酚、鄰苯三酚、鄰苯二酚、對苯二酚、雙酚A、雙酚F、雙酚S、1,3,6,8-四羥基萘、1,4,5,8-四羥基蒽、苯酚與甲

醛之縮合物(酚醛)、美國專利3265641號說明書所記載之多酚等]等。

作為含胺基化合物，例如可列舉：碳數1~20之單烴胺[烷基胺(丁胺等)、苳胺及苯胺等]、碳數2~20之脂肪族聚胺(乙二胺、己二胺及二伸乙基三胺等)、碳數6~20之脂環式聚胺(二胺基環己烷、二環己基甲烷二胺及異佛爾酮二胺等)、碳數2~20之芳香族聚胺(苯二胺、甲苯二胺及二苯基甲烷二胺等)、碳數2~20之雜環式聚胺(哌啶及N-胺基乙基哌啶等)、烷醇胺(單乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺等)、藉由二羧酸與過量聚胺之縮合而獲得之聚醯胺聚胺、聚醚聚胺、胍(胍及單烷基胍等)、二醯胍(琥珀酸二醯胍及對苯二甲酸二醯胍等)、胍(丁基胍及1-氰基胍等)及雙氰胺等。

作為含硫醇基化合物，例如可列舉：碳數1~20之一元之硫醇化合物(乙硫醇等烷基硫醇、苯基硫醇及苳基硫醇)、多元硫醇化合物(乙二硫醇及1,6-己二硫醇等)等。

作為含羧基化合物，可列舉：一元羧酸化合物(乙酸等烷基羧酸、苯甲酸等芳香族羧酸)、多元羧酸化合物(草酸或丙二酸等烷基二羧酸及對苯二甲酸等芳香族二羧酸等)等。

本實施形態之薄膜片材所使用之纖維素微細纖維層亦可包含單位面積重量為3 g/m²以上且20 g/m²以下、更佳為15 g/m²以下之為不織布或紙之基材層作為3層以下之複數層構造的一層。藉由包含單位面積重量為3 g/m²以上且20 g/m²以下之為不織布或紙之基材層，即便薄膜之纖維素微細纖維層本身之強度不足，亦由於基材層增強強度，因此成為保持作為薄膜片材之功能，並且製作構件或零件時之操作性極為良好之薄膜片材。

作為本實施形態之薄膜片材所使用之基材層，例如為包含選自6-尼龍或6,6-尼龍等聚醯胺纖維、聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯纖維、聚乙烯纖維、聚丙烯纖

維、木漿或棉絨等天然纖維素纖維、黏液螺螄或銅氨螺螄等再生纖維素纖維及Lyocell或天絲等精製纖維素纖維之群中之至少一種的不織布或紙。就電解液或進行複合化之樹脂之含浸性之觀點而言，較佳為纖維素或尼龍、聚丙烯。又，上述基材層可根據本發明所規定之膜厚範圍，較佳地使用熔噴或電紡系之不織布，更佳為使用進而藉由壓延處理而薄膜化之基材。

於本實施形態之薄膜片材之單面或兩面亦可形成絕緣多孔膜。尤其是應用薄膜片材作為蓄電裝置用分隔件之情形時，蓄電裝置有於由於內部短路等原因而於電池內部產生局部發熱之情形時，發熱部位周邊之分隔件收縮而內部短路進一步擴大，發熱失去控制而導致著火・破裂等重大事故之情況。藉由具有於薄膜片材之單面或兩面形成絕緣多孔膜之積層型構造，可提供防止短路之產生或擴大而安全性較高之蓄電裝置。

形成於本實施形態之積層型薄膜片材之單面或兩面之絕緣多孔膜包含無機填料與熱硬化性樹脂，較佳為熱硬化性樹脂未埋沒無機填料而保持無機填料間之空隙。作為無機填料，例如為選自碳酸鈣、碳酸鈉、氧化鋁、三水鋁石、水鋁土、氧化鎂、氫氧化鎂、二氧化矽、氧化鈦、鈦酸鋇、氧化鋯等無機氧化物或無機氫氧化物、氮化鋁或氮化矽等無機氮化物、氟化鈣、氟化鋇、硫酸鋇、矽、鋁化合物、沸石、磷灰石、高嶺土、富鋁紅柱石、尖晶石、橄欖石、雲母、蒙脫石之群中之至少1種。

作為本實施形態所使用之熱硬化性樹脂，例如可列舉：環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、氧雜環丁烷系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、醇酸系樹脂、酚醛清漆系樹脂、可溶酚醛系樹脂、脲系樹脂、三聚氰胺系樹脂等，可單獨使用該等，亦可併用2種以上。該等熱硬化性樹脂就操作容易性與安全性之方面而言較佳為水分散體。於水分散體中亦可

視需要而含有分散劑、乳化劑、有機溶劑等。作為環氧系樹脂，例如可列舉：丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯等共聚物。作為丙烯酸系樹脂，例如可列舉：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羥基乙酯、苯乙烯等共聚物。

形成於本實施形態之薄膜片材之單面或兩面之絕緣多孔膜係藉由使無機填料與熱硬化性樹脂之混合漿料與不織布基材進行接觸並進行乾燥而製作，且黏著於纖維素微細纖維層。於混合漿料中亦可視需要而添加增黏劑、消泡劑、有機溶劑。

形成於本實施形態之積層型薄膜片材之單面或兩面之絕緣多孔膜較佳為單位面積重量為 2 g/m^2 以上且 10 g/m^2 以下。若單位面積重量為 2 g/m^2 ，則有產生針孔之情形，另一方面，若單位面積重量大於 10 g/m^2 ，則有絕緣層變得過厚而內部電阻上升、或者彎折加工時無機填料呈粉狀掉落、或產生剝離之情形。積層型薄膜片材中之無機填料之含有率較佳為 $15.0\sim 50.0$ 重量%。分隔件中之熱硬化性樹脂之固形物成分含有率進而較佳為 $1.0\sim 15.0$ 重量%。若無機填料之含有率未達 10.0 重量%且熱硬化性樹脂之固形物成分含有率超過 20.0 重量%，則有產生針孔之情形。若無機填料之含有率超過 70.0 重量%且熱硬化性樹脂之固形物成分含有率未達 0.1 重量%，則有無機填料呈粉狀掉落或產生剝離之情形。

進而於本實施形態之薄膜片材中，根據用途，成為含有金屬離子量之一個標準之氯離子含有濃度較佳為 40 ppm 以下。其原因在於：若氯離子含有濃度為 40 ppm 以下，則亦以相對較低之濃度含有Na、Ca等金屬離子類，其結果為，例如可抑制對分隔件之耐熱性及裝有該分隔件之蓄電裝置之電特性之阻礙。若進而較佳為 30 ppm 以下、最佳為 25 ppm 以下，則更佳地顯現耐熱性。氯離子濃度之評價可利用離子

層析法進行。

作為本實施形態之薄膜片材之主要製造方法，藉由抄紙法或塗佈法，將使再生纖維素微細纖維向水等分散介質高度分散而獲得之分散液進行製膜，但就乾燥步驟中之負荷等製膜法之效率性之觀點而言，較佳為藉由抄紙法進行製膜。先前，為了自如本發明之纖維素微細纖維製造孔隙率較高之薄膜片材，必須為了抑制乾燥時之纖維間之融合、凝集而將藉由抄紙而形成之濕紙中的水置換為有機溶劑後進行乾燥，或者將含有有機溶劑之分散液用作塗佈用之塗佈液(例如，參照專利第4753874號)。然而，於本實施形態中，發現藉由含有特定量之比表面積相當徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之再生纖維素微細纖維，可不使用有機溶劑，藉由抄紙法或塗佈法而於乾燥時保持作為薄膜片材所必需之孔隙。此處，所謂比表面積相當徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之再生纖維素微細纖維，意指自僅包含上述再生纖維素微細纖維之水分散體進行單層之抄紙(單位面積重量： $10\ \text{g/m}^2$)並製膜時所獲得之單層片材的根據利用BET法之比表面積測定並利用先前所示之數式而算出之比表面積相當纖維徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下的再生纖維素微細纖維。該比表面積相當纖維徑較佳為 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上。又，該比表面積相當纖維徑較佳為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.45\ \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $0.40\ \mu\text{m}$ 以下。若該比表面積相當纖維徑變得小於 $0.20\ \mu\text{m}$ ，則由於水系濕紙之乾燥，而變得難以保持本發明之薄膜片材所相稱之孔隙，又，若該比表面積相當纖維徑變得大於 $2.0\ \mu\text{m}$ ，則容易產生無法兼顧薄膜化與均勻性之問題。

於製造本實施形態之薄膜片材之情形時，使纖維素微細纖維高度分散於抄紙用或塗佈用之水分散液時之分散法亦重要，該分散法之選擇對下述之薄膜片材之厚度之均勻性產生較大影響。

藉由上述之製造方法，含有藉由原纖化處理或微細化處理而獲

得之再生纖維素微細纖維之分散液可直接、或者利用水進行稀釋，藉由適當之分散處理進行分散而製成用以製備本實施形態之分隔件的抄紙用或塗佈用之分散液。再生纖維素微細纖維以外之成分、例如天然纖維素微細纖維或纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維、或反應性交聯劑等亦可於上述分散液製造之各步驟之任意時點進行混合，但亦有於製造抄紙用或塗佈用之分散液之階段進行添加較為理想之情況。混入該成分後藉由適當之分散處理進行分散而製成抄紙用或塗佈用之分散液。尤其是關於混合再生纖維素微細纖維以外之微細纖維之時點，可自漿料或切紗之階段於打漿步驟中與再生纖維素原料(切紗)進行混合而打漿，亦可將經打漿處理之原料於進行利用高壓均質器等之微細化處理之步驟中進行混合。抄紙用或塗佈用之分散液之稀釋後、或原料混合後之稀釋處理可使用任意分散方法，但視所混入之原料成分之內容而適當進行選擇。例如，可列舉：分散機型之攪拌機、各種均質攪拌機、各種管線攪拌器等，但並不限定於該等。

以下，主要記載利用抄紙法之製膜方法。

關於抄紙方法，批次式之抄紙機自不必說，亦可使用工業上可應用之全部之連續抄紙機而實施。尤其是可藉由傾斜線型抄紙機、長網式抄紙機、圓網式抄紙機而適當製造本實施形態之複合片材。為了提高膜質均勻性，使用一機或二機以上(例如，下底層抄紙使用傾斜線型抄紙機，上底層抄紙使用圓網式抄紙機等)之抄紙機而實施多段式抄紙亦視情形而有效。所謂多段式抄紙，係如下技術，即例如於第1階段以 5 g/m^2 之單位面積重量進行抄紙，於此處所獲得之濕紙上，進行第2階段之 5 g/m^2 之抄紙，而獲得合計 10 g/m^2 之單位面積重量之本發明之複合片材。於多段抄紙之情形時，於自相同分散體將上層與下層進行製膜之情形時，成為單層之本發明之複合片材，但可於第1階段中例如使用原纖化纖維而形成孔較細之濕紙之層作為下層，於其

上，於第2階段進行利用上述分散體之抄紙，而使作為下層之濕紙作為下述之過濾器發揮功能。

本實施形態之薄膜片材係使用微細纖維，因此於利用抄紙法進行製膜時，較佳為使用於抄紙時微細纖維不會脫落之具有微細構造之濾布或塑膠線。作為此種具有微細構造之濾布或塑膠線，若選擇基本上抄紙用之分散液中之固形物成分以濕紙之形式產生，即抄紙步驟中之固形物成分之產率為90重量%以上、較佳為95重量%以上、更佳為99重量%以上之濾布或塑膠線，則變得可於工業上較佳地生產。該產率較高意指向過濾器內部之滲入度較低，就抄紙製膜後之剝離性變良好之方面上亦較佳。又，若過濾器之孔尺寸變細，則上述產率提高，故而較為理想，但若因此濾水性變差，則濕紙之生產速度變慢，故而欠佳。即，若大氣壓下25℃下之金屬絲網或濾布之水透過量較佳為 $0.005 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上，更佳為 $0.01 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上，則就生產性之觀點而言，亦可進行較佳之抄紙。實際上，較佳為選擇固形物成分之產率較高，濾水性亦良好之濾布或塑膠線。滿足上述條件之濾布或塑膠線並無限定，例如可列舉：SEFAR公司(瑞士)製造之TETEXMONODLW07-8435-SK010(PET製)、作為濾布之Shikishima Canvas公司製造之NT20(PET/尼龍混織)、Nippon Filcon公司製造之塑膠線LTT-9FE、進而日本專利特開2011-42903所記載之多層化線，但並不限定於該等。

於滿足上述條件之濾布上藉由抽吸泵之運轉等而將製備成微細纖維素纖維之濃度為0.01重量%以上且0.5重量%以下、更佳為0.05重量%以上且0.3重量%以下之抄紙用分散液進行過濾，藉此於該濾布上堆積，可製造該纖維素纖維之固形物成分4重量%以上之濕紙。此時之固形物成分率較佳為儘量高者，較佳為8重量%以上、進而較佳為12重量%以上。針對該濕紙，進而進行加壓處理，藉此以高效率將抄

紙用分散體中之分散介質去除，可提高所獲得之濕膜中之固形物成分率，而可獲得強度更高之濕紙。其後藉由轉筒乾燥機等乾燥設備進行乾燥處理，以薄膜片材之形式進行捲取。可藉由於乾燥步驟中使濕紙乾燥而獲得本發明之分隔件。關於乾燥，通常進行利用轉筒乾燥機或針梳拉幅機式熱風乾燥室之大氣壓下之乾燥，但視情形，亦可於加壓下或真空下實施乾燥。此時，為了確保物性之均勻性，抑制寬度方向之收縮，濕紙更佳為藉由可有效定長乾燥之轉筒乾燥機進行乾燥。乾燥溫度只要於 $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之範圍內適當選擇即可。視情形，如於 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 左右之較低溫度下進行粗乾燥而向濕紙賦予自支撐性，於 100°C 以上之溫度下進行正式乾燥步驟之多段式乾燥亦於操作上有效。

為了連續地將本實施形態之薄膜片材進行製膜，若連續地實施如上述之抄紙步驟與乾燥步驟，且視情形實施利用壓延處理之平滑化步驟，則大多有效。藉由實施利用壓延裝置之平滑化處理，上述之薄膜化成為可能，而可提供廣範圍之膜厚/氣阻度/強度之組合之本發明的薄膜片材。作為壓延裝置，除利用單一壓輥之通常壓延裝置外，亦可使用具有將該等多段式設置之構造之超級壓延裝置。可視目的而選擇該等裝置、壓延處理時之輥兩側各自之材質(材質硬度)或線壓，藉此可獲得具有多種之物性平衡性之本發明之薄膜片材。

又，於上述之利用抄紙之製膜製程中，可採用下述中之任一者：所使用之抄紙用之濾布或塑膠線使用環形者而以一根線進行全部步驟；或者於途中進行取紙或進行轉印並供給至下一步驟之環形過濾器或環形毛氈布上；或者將連續製膜之全部步驟或一部分步驟設為使用濾布之輥對輥之步驟。不過，本實施形態之分隔件之製法並不限定於其。

繼而，對(A)本實施形態之薄膜片材與(B)樹脂之複合化進行說明。

關於包含50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層，因將比表面積相當纖維徑設計為0.20 μm 以上且2.0 μm 以下，故而作為奈米纖維之特徵之每單位體積之交絡部較多，但可防止片材形成時之源自纖維素羥基之乾燥收縮，保持孔隙率及孔徑。因可保持孔徑，故而可容易使樹脂向纖維素微細纖維層含浸，而可使纖維素微細纖維層與樹脂進行複合化。

作為可含浸於再生纖維素微細纖維層之樹脂，可列舉：熱硬化性樹脂或光硬化性樹脂、又使該等樹脂熱硬化或光硬化而成之樹脂、進而熱塑性樹脂。

作為可含浸於再生纖維素微細纖維層之熱硬化性樹脂，例如可列舉：環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、氧雜環丁烷系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、醇酸系樹脂、酚醛清漆系樹脂、可溶酚醛系樹脂、脲系樹脂、三聚氰胺系樹脂等，可單獨使用該等，亦可併用2種以上。

於熱硬化性樹脂中，為了提供於折射率之提高、硬化性之提高、密接性之提高、硬化成形物之柔軟性之提高、及基於熱硬化性樹脂組合物之低黏度化之處理性提高方面具有優異特性的熱硬化性樹脂組合物，較佳為添加適合各目的之熱硬化性化合物。使用該等時，可單獨使用，亦可為2種以上之混合物。關於熱硬化性化合物之添加量，相對於再生微細纖維素纖維層100重量份，較佳為設為10~1,000質量份，更佳為設為50~500質量份。添加量為10質量份以上時，對發揮熱穩定性(線熱膨脹率之降低、高溫時之彈性保持)有效，若添加量為1,000質量份以下，則可維持熱硬化性樹脂組合物及硬化成形物之高透過性、及高耐熱性。

可作為熱硬化性樹脂進行添加之環氧化合物例如為於高溫時具有熱穩定性的含芳香族基之環氧化合物。作為例，可列舉：2官能以上之縮水甘油醚型環氧樹脂。例如可列舉：藉由雙酚A、雙酚F、雙

酚AD、雙酚S、四溴雙酚A、酚系酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、對苯二酚、間苯二酚、4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基聯苯、1,6-二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)蒽、三(對羥基苯基)甲烷、四(對羥基苯基)乙烷與表氯醇之反應而獲得之縮水甘油醚型環氧樹脂。又，可列舉：具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂、具有聯苯芳烷基骨架之環氧樹脂、三縮水甘油基異氰尿酸酯。又，亦可於不會引起T_g明顯降低之範圍內調配脂肪族環氧樹脂、脂環式環氧樹脂。

除可作為熱硬化性樹脂進行添加之環氧化合物外，較佳為添加液狀芳香族二胺硬化劑作為硬化劑。此處，所謂液狀，係指於25℃、0.1 MPa之狀態下為液體。又，所謂芳香族二胺硬化劑，意指於分子內具有直接鍵結於芳香環之2個胺性氮原子，且具有複數個活性氫之化合物。又，此處所謂「活性氫」，係指鍵結於胺性氮原子之氫原子。為了確保向強化纖維之含浸性，而必須為液狀，為了獲得高T_g之硬化物，而必須為芳香族二胺硬化劑。例如可列舉：4,4'-亞甲基雙(2-乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-異丙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-第二丁基苯胺)、N,N'-二甲基-對苯二胺、N,N'-二乙基-對苯二胺、N,N'-二-第二丁基-對苯二胺、2,4-二乙基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-1,3-苯二胺、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺等液狀芳香族二胺硬化劑。該等液狀芳香族二胺硬化劑可單獨使用，亦可混合複數種使用。

進而，關於除環氧化合物外之可作為本開發之具有熱硬化性之樹脂進行添加者，亦可添加潛伏性硬化劑。所謂潛伏性硬化劑，係室溫下為不溶於環氧樹脂之固體，且係藉由進行加熱而溶解並作為硬化促進劑發揮功能之化合物，可列舉：常溫下為固體之咪唑化合物、或固體分散型胺加成物系潛伏性硬化促進劑、例如胺化合物與環氧化合

物之反應生成物(胺-環氧加成物系)、胺化合物與異氰酸酯化合物或脲化合物之反應生成物(脲型加成物系)等。

作為常溫下為固體之咪唑化合物，例如可列舉：2-十七烷基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羥基甲基咪唑、2,4-二胺基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基-均三吡、異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑-偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-苯基咪唑-偏苯三酸酯、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)-脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)-己二醯基二醯胺等，但並不限定於該等。

作為可用作固體分散型胺加成物系潛伏性硬化促進劑(胺-環氧加成物系)之製造原料之一的環氧化合物，例如可列舉：使雙酚A、雙酚F、鄰苯二酚、間苯二酚等多酚、甘油或聚乙二醇之類之多元醇與表氯醇進行反應而獲得之聚縮水甘油醚；使對羥基苯甲酸、 β -羥基萘甲酸之類之羥基羧酸與表氯醇進行反應而獲得之縮水甘油醚酯；使鄰苯二甲酸、對苯二甲酸之類之多羧酸與表氯醇進行反應而獲得之聚縮水甘油酯；使4,4'-二胺基二苯基甲烷或間胺基苯酚等與表氯醇進行反應而獲得之縮水甘油胺化合物；進而環氧化酚系酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、環氧化聚烯烴等多官能性環氧化合物或丁基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、甲基丙烯酸縮水甘油酯等單官能性環氧化合物；等，但並不限定於該等。

關於可用作上述固體分散型胺加成物系潛伏性硬化促進劑之另一製造原料之胺化合物，只要為於分子內具有1個以上之可與環氧基進行加成反應之活性氫，且至少於分子內具有1個以上之選自一級胺基、二級胺基及三級胺基中之官能基者即可。將此種胺化合物之例示於以下，但並不限定於該等。即，例如可列舉：二伸乙基三胺、三伸

乙基四胺、正丙基胺、2-羥乙基胺基丙基胺、環己胺、4,4'-二胺基-二環己基甲烷之類之脂肪族胺類；4,4'-二胺基二苯基甲烷、2-甲基苯胺等芳香族胺化合物；2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌啶等含有氮原子之雜環化合物；等。

進而，關於除環氧化合物外之可作為本開發之具有熱硬化性之樹脂進行添加者，亦可添加光酸產生劑。作為光酸產生劑，可使用藉由紫外線照射而產生可陽離子聚合之酸者。作為此種光酸產生劑，例如可列舉：包含 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等陰離子成分、與陽離子成分之鎔鹽(重鎔鹽、鎔鹽、碘鹽、硒鹽、吡啶鎔鹽、二茂鐵鹽、鎘鹽等)。該等可單獨使用，或併用2種以上。具體而言，可使用芳香族鎔鹽、芳香族碘鹽、芳香族鎘鹽、芳香族硫氧鹽等。其中，就光硬化性與透明性之觀點而言，較佳為以六氟磷酸根、或六氟鎘酸根為陰離子成分之光酸產生劑。

關於光酸產生劑之含量，相對於環氧化合物之總重量100重量份，必須設定為0.5~2.0重量份之範圍。更佳為0.5~1.5重量份之範圍。若光酸產生劑之含量過少，則有硬化性變差或耐熱性降低之虞，若含量過多，則硬化性提高，但有損透明性。

又，於除環氧化合物外之可作為本發明之具有熱硬化性之樹脂進行添加者中，除上述各成分外，亦可視需要而適當調配其他添加劑。例如，為了提高硬化性，可視需要而調配蔥等光敏劑或酸增殖劑等。又，為了於玻璃等基材上製作硬化物之用途中提高與基材之接著性，亦可添加矽烷系或鈦系等偶合劑。進而，亦可適當調配抗氧化劑、消泡劑等。該等可單獨使用，或併用2種以上。並且，就不抑制本發明之作用效果之觀點而言，該等其他添加劑較佳為於硬化性樹脂組合物整體之5重量%以下之範圍內使用。

作為可含浸於再生纖維素微細纖維層之具有光硬化性之樹脂，

可列舉於1分子內具有1個或2個以上之(甲基)丙烯酸酯基之化合物。

於光硬化性樹脂中，為了提供於折射率之提高、硬化性之提高、密接性之提高、硬化成形物之柔軟性之提高、及基於感光性樹脂組合物之低黏度化之處理性提高方面具有優異特性的感光性樹脂組合物，較佳為添加適合各目的之1分子內具有1個或2個以上之(甲基)丙烯酸酯基之化合物。使用該等時，可單獨使用，亦可為2種以上之混合物。關於1分子內具有1個或2個以上之(甲基)丙烯酸酯基之化合物之添加量，相對於再生微細纖維素纖維層100重量份，較佳為設為10～1,000質量份，更佳為設為50～500質量份。添加量為10質量份以上時，對發揮熱穩定性(線熱膨脹率之降低、高溫時之彈性保持)有效，若添加量為1,000質量份以下，則可維持感光性樹脂組合物及硬化成形物之高透過性、及高耐熱性。

可作為光硬化性樹脂進行添加之(甲基)丙烯酸酯化合物例如為高溫時具有熱穩定性之含有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯化合物。作為例，可較佳地列舉：丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸對苯基苯氧基乙酯(東亞合成股份有限公司製造之ARONIX TO-1463)、丙烯酸對苯基苯酯(東亞合成股份有限公司製造之ARONIX TO-2344)、苯基縮水甘油醚丙烯酸酯(以下，亦稱為「PGEA」)、(甲基)丙烯酸苄酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、經3～15莫耳之環氧乙烷改性之苯酚(甲基)丙烯酸酯、經1～15莫耳之環氧乙烷改性之甲酚(甲基)丙烯酸酯、經1～20莫耳之環氧乙烷改性之王基酚(甲基)丙烯酸酯、經1～15莫耳之環氧丙烷改性之王基酚(甲基)丙烯酸酯、經1～30莫耳之環氧乙烷改性之雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、經1～30莫耳之環氧丙烷改性之雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、經1～30莫耳之環氧乙烷改性之雙酚F二(甲基)丙烯酸酯、及經1～30莫耳之環氧丙烷改性之雙酚F二(甲基)丙烯酸酯等。使用該等時，可單獨使用，亦可為2種以上之混合物。

為了賦予感光性圖案形成，重要的是向光硬化性樹脂添加光聚合起始劑。

作為光聚合起始劑(C)，可列舉下述(1)～(10)之光聚合起始劑：

(1)二苯甲酮衍生物：例如二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、茚酮；

(2)苯乙酮衍生物：例如2,2'-二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮(BASF公司製造 IRGACURE651)、1-羥基環己基苯基酮(BASF公司製造 IRGACURE184)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮(BASF公司製造 IRGACURE907)、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]-苯基}-2-甲基丙烷-1-酮(BASF公司製造 IRGACURE127)、苯基乙醛酸甲酯；

(3)9-氧硫吡啶衍生物：例如，9-氧硫吡啶、2-甲基9-氧硫吡啶、2-異丙基9-氧硫吡啶、二乙基9-氧硫吡啶；

(4)苄基衍生物：例如苄基、苄基二甲基縮酮、苄基-β-甲氧基乙基縮醛；

(5)安息香衍生物：例如安息香、安息香甲醚、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(BASF公司製造，DAROCURE1173)；

(6)脞系化合物：例如1-苯基-1,2-丁烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-苯甲醯基)脞、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(O-乙氧基羰基)脞、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(O-苯甲醯基)脞、1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基脞)](BASF公司製造 IRGACURE OXE01)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基-9H-吡啶-3-基)],1-(O-乙醯基脞)(BASF公司製造 IRGACURE OXE02)；

(7) α -羥基酮系化合物：例如2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷；

(8) α -胺基烷基苯酮系化合物：例如2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1(BASF公司製造 IRGACURE369)、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-咪啉基-4-基-苯基)丁烷-1-酮(BASF公司製造 IRGACURE379)；

(9)氧化膦系化合物：例如雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(BASF公司製造 IRGACURE819)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦(BASF公司製造、LUCIRIN TPO)；

(10)二茂鈦化合物：例如雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦(BASF公司製造 IRGACURE784)。

上述(1)~(10)之光聚合起始劑可分別單獨使用，亦可組合2種以上使用。

關於光聚合起始劑之含量，以感光性樹脂組合物中之溶劑以外之全部成分之質量基準計，就獲得充分之感度之觀點而言，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.1質量%，另一方面，就使感光性樹脂層之底之部分充分硬化之觀點而言，較佳為15質量%以下，更佳為10質量%以下。

於光硬化性樹脂中，可視需要而添加用以提高光感度之增感劑。作為此種增感劑，例如可列舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)環戊酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4'-二甲基胺基亞苄基)-4-甲基環己酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙基胺基)查耳酮、2-(4'-二甲基胺基苯亞烯丙基)二氫

茚酮、2-(4'-二甲基胺基亞苳基)二氫茚酮、2-(對4'-二甲基胺基聯苯)苯并噻唑、1,3-雙(4-二甲基胺基亞苳基)丙酮、1,3-雙(4-二乙基胺基亞苳基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-苳氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、N-苳基-N-乙基乙醇胺、N-苳基二乙醇胺、N-對甲苳基二乙醇胺、N-苳基乙醇胺、N,N-雙(2-羥乙基)苳胺、4-咪啉基二苳甲酮、4-二甲基胺基苳甲酸異戊酯、4-二乙基胺基苳甲酸異戊酯、苳并三唑、2-硫醇基苳并咪唑、1-苳基-5-巰基-1,2,3,4-四唑、1-環己基-5-巰基-1,2,3,4-四唑、1-(第三丁基)-5-巰基-1,2,3,4-四唑、2-巰基苳并噻唑、2-(對二甲基胺基苳乙烯基)苳并呋唑、2-(對二甲基胺基苳乙烯基)苳并噻唑、2-(對二甲基胺基苳乙烯基)萘并(1,2-對)噻唑、2-(對二甲基胺基苳甲醯基)苳乙烯等。又，於使用時，該等可單獨使用，亦可為2種以上之混合物。

於感光性樹脂組合物中，為了提高保存時之黏度或光感度之穩定性，可視需要而添加聚合抑制劑。作為此種聚合抑制劑，例如可使用對苳二酚、N-亞硝基二苳胺、對第三丁基兒茶酚、酚噻嗪、N-苳基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-對甲苳基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基胺基)苳基苯酚、N-亞硝基-N-苳基羥基胺銨鹽、N-亞硝基-N-苳基羥基胺銨鹽、N-亞硝基-N-(1-萘基)羥基胺銨鹽、雙(4-羥基-3,5-二-第三丁基)苳基甲烷等。

除上述以外，於感光性樹脂組合物中，只要不抑制感光性樹脂組合物之各種特性，亦可視需要，適當調配以紫外線吸收劑或塗膜平滑性賦予劑等為首之各種添加劑。

可含浸於再生纖維素微細纖維層之樹脂亦可使用熱硬化性樹脂

或光硬化性樹脂，就藉由射出成形等而使樹脂以短時間含浸於片狀基材並供於量產品等之成形的方面、且容易對應各種成形形狀之方面而言，較佳為使用熱塑性樹脂。作為所使用之熱塑性樹脂，並沒有特別限定，例如可使用如泛用塑膠之聚烯烴(聚乙烯、聚丙烯等)、ABS、聚醯胺、聚酯、聚苯醚、聚縮醛、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚酮、聚醚醚酮、該等之組合等。

進而於向再生纖維素微細纖維層含浸之樹脂中，就樹脂之熱穩定性(線熱膨脹率或高溫時之彈性保持)提高之觀點而言，亦可添加無機微粒子。作為無機微粒子，例如作為耐熱性優異者，為氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化鋯、二氧化矽(石英、熏矽、沈澱二氧化矽、矽酸酐、熔融矽石、晶質二氧化矽、超微粉無定型二氧化矽等)等；作為導熱性優異者，為氮化硼、氮化鋁、氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅、氧化矽等；作為導電性優異者，為使用金屬單獨成分或合金(例如，鐵、銅、鎂、鋁、金、銀、鉑、鋅、錳、不鏽鋼等)之金屬填料及/或金屬被覆填料；作為阻隔性優異者，為雲母、黏土、高嶺土、滑石、沸石、矽灰石、膨潤石等礦物等或鈦酸鉀、硫酸鎂、海泡石、硬矽鈣石、硼酸鋁、酸鈣、氧化鈦、硫酸鋇、氧化鋅、氫氧化鎂；作為折射率較高者，為鈦酸鋇、氧化鋯、氧化鈦等；作為顯示光觸媒性者，為鈦、鈷、鋅、銅、鋁、錫、銮、磷、碳、硫、Delium、鎳、鐵、鈷、銀、鉬、鋇、鉻、鋇、鉛等光觸媒金屬、上述金屬之複合物、該等之氧化物等；作為耐磨性優異者，為二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、鎂等金屬、及該等之複合物及氧化物等；作為導電性優異者，為銀、銅等金屬、氧化錫、氧化銮等；作為絕緣性優異者，為二氧化矽等；作為紫外線遮蔽優異者，為氧化鈦、氧化鋅等。該等無機微粒子只要視用途適時選擇即可，可單獨使用，亦可組合複數種使用。又，上述無機微粒子除例如所列舉之特性以外，可具有各種特

性，因此只要適時根據用途而選擇即可。

例如於使用二氧化矽作為無機微粒子之情形時，並無特別限定，可使用粉末狀之二氧化矽或膠體二氧化矽等公知之二氧化矽微粒子。作為市售之粉末狀之二氧化矽微粒子，例如可列舉：日本Aerosil(股)製造之Aerosil 50、200；旭硝子(股)製造之SILDEX H31、H32、H51、H52、H121、H122；Nihon silica工業(股)製造之E220A、E220；Fuji Silysia(股)製造之SYLYSIA470；Nippon Sheet Glass(股)製造之SG Flake等。又，作為市售之膠體二氧化矽，例如可列舉：日產化學工業(股)製造之甲醇矽溶膠、IPA-ST、PGM-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等。

亦可使用經表面修飾之二氧化矽微粒子，例如可列舉：上述二氧化矽微粒子經具有疏水性基之反應性矽烷偶合劑表面處理者、或經具有(甲基)丙烯醯基之化合物修飾者。作為經具有(甲基)丙烯醯基之化合物修飾之市售之粉末狀二氧化矽，可列舉日本Aerosil(股)製造之Aerosil RM50、R7200、R711等，作為經具有(甲基)丙烯醯基之化合物修飾之市售之膠體二氧化矽，可列舉日產化學工業(股)製造之MIBK-SD、MEK-SD等，作為經具有疏水性基之反應性矽烷偶合劑表面處理之膠體二氧化矽，可列舉日產化學工業(股)製造之MIBK-ST、MEK-ST等。

上述二氧化矽微粒子之形狀並無特別限定，可使用球狀、中空狀、多孔質狀、棒狀、板狀、纖維狀、或不定形狀者。例如，作為市售之中空狀二氧化矽微粒子，可使用日鐵礦業(股)製造之SiliNax等。

無機微粒子之一次粒徑較佳為5~2,000 nm之範圍。若無機微粒子之一次粒徑為5 nm以上，則分散體中之無機微粒子變得分散良好，若無機微粒子之一次粒徑為2,000 nm以內之粒徑，則硬化物之強度變良好。更佳為10 nm~1,000 nm。再者，此處所謂「粒徑」，係使用掃

描式電子顯微鏡(TEM)等而進行測定。

無機微粒子較佳為相對於樹脂複合體之固形物成分總量，以5～50重量%之比率進行調配。例如於耐熱材料之情形時，為了兼顧低線膨脹率與硬化物之高強度，上述二氧化矽微粒子較佳為5～50重量%，為了使線膨脹係數更為降低，更佳為以20～50重量%之比率進行添加，進而較佳為30～50重量%。

於對再生纖維素微細纖維層之樹脂含浸中，可視需要添加溶劑以調整黏度。作為較佳之溶劑，可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、四氫呋喃、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷醯胺、吡啶、環戊酮、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯甲醚、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等，該等可單獨使用，或者以兩種以上之組合使用。該等中，尤佳為N-甲基-2-吡咯啉酮或 γ -丁內酯、丙二醇單甲醚乙酸酯。該等溶劑可視塗佈膜厚、黏度而於向再生纖維素微細纖維層之樹脂含浸時適當添加。

向再生纖維素微細纖維層之樹脂含浸之製造方法並無特別限定，可藉由如下方法進行製造：將使熱硬化樹脂組合物含浸於薄膜片材而成之預浸體進行賦形及/或積層後，一面向賦形物及/或積層物賦予壓力一面使樹脂加熱硬化之預浸體積層成形法；直接使液狀之熱硬化樹脂組合物含浸於薄膜片材後使之硬化之樹脂轉注成型(Resin transfer molding)法；將薄膜片材連續地通過填滿液狀之熱硬化樹脂組合物之含浸槽而使熱硬化樹脂組合物含浸於薄膜片材後，通過壓縮模具、加熱模具並藉由拉伸機連續地進行引伸，並且進行成形、硬化之拉擠成形法等。

作為使樹脂含浸之方法，可列舉：濕式法與熱熔法(乾式法)等。

濕式法係將薄膜片材浸漬於使環氧樹脂組合物或光硬化性樹脂組合物、熱塑性樹脂溶解於甲基乙基酮等溶劑中而成之溶液後，提拉薄膜片材，使用烘箱等使溶劑蒸發而含浸樹脂之方法。熱熔法係直接使由於加熱而低黏度化之環氧樹脂組合物或光硬化性樹脂組合物、熱塑性樹脂含浸於薄膜片材之方法；預先製作於脫模紙等上塗佈有環氧樹脂組合物之薄膜，繼而自強化纖維之兩側或單側重疊上述薄膜，進行加熱加壓，藉此使樹脂含浸於強化纖維之方法。此時，較佳為加入真空脫泡步驟，將空氣進行脫氣。又，因於預浸體中沒有殘留之溶劑，故而較佳為使用熱熔法。

預浸體或其硬化樹脂或熱塑性樹脂中之纖維素微細纖維層之含有率較佳為1～80重量%，更佳為5～50重量%，進而較佳為10～30重量%。若纖維素微細纖維層之重量含有率未達1重量%，則樹脂之比率過高，因此難以獲得複合化時線熱膨脹率或彈性模數優異之複合材料之優點。又，於強化纖維之質量含有率超過80重量%之情形時，因樹脂之含浸量不足，故而所獲得之複合材料之孔隙較多，而作為片材所必需之強度亦變低。

本實施形態之薄膜片材可較佳地用作纖維強化塑膠用芯材，更具體而言，用作適於電子材料之印刷配線基板用芯材、絕緣膜用芯材、核心材料用芯材；或用作適於電子材料之印刷配線基板用預浸體、絕緣膜用預浸體、核心材料用預浸體；進而用作印刷配線基板、絕緣膜、核心材料。進而，亦可於廣範圍之領域中應用半導體裝置等之基板、低線膨脹率材料之柔性基材等。即，尤其是就於電子材料之領域中用作將有要求薄膜性之需求之印刷配線用基板或印刷配線積層化為組合型時獲取各配線層間之絕緣的構件之絕緣層而言，就裝置之小型性、輕量化之觀點而言，本發明之薄膜片材可極佳地使用。於該用途領域中，可藉由控制為特定之氣阻度，而成為較薄，且樹脂含浸

性等於加工步驟中亦適應性優異之纖維強化塑料膜用之芯材。

又，本實施形態之薄膜片材藉由與樹脂之複合化而變得高強度且輕量，因此可代替鋼板、碳纖維強化塑膠。作為其例，例如可成為產業用機械零件(例如電磁機器殼體、輥材、搬送用支臂、醫療機器構件等)、一般機械零件、汽車・鐵道・車輛等零件(例如外板、底盤、空力構件、座席等)、船舶構件(例如船體、座席等)、航空相關零件(例如機身、主翼、尾翼、可動翼、整流裝置、整流罩、機艙門、座席、內飾材料等)、航天器、人工衛星構件(馬達外殼、主翼、本體、天線等)、電子・電氣零件(例如個人電腦殼體、行動電話殼體、OA機器、AV機器、電話機、傳真機、家電製品、玩具用品等)、建築・土木材料(例如鐵筋代替材料、桁架構造物、吊橋用纜線等)、生活用品、運動・娛樂用品(例如高爾夫球桿、釣竿、網球或羽毛球之球拍等)、風力發電用殼體構件等、又，容器・包裝構件、例如如用於燃料電池之填充氫氣等之高壓力容器用之材料。

除上述之用途以外，亦可用作各種功能紙、吸收材料、醫療材料用之支持體等材料。

進而，本實施形態之薄膜片材亦可較佳地用作蓄電裝置用之分隔件。此處，薄膜片材可用作蓄電裝置用分隔件，本質上可用作全部之一次電池、二次電池(例如，鋰二次離子電池)、電解電容器(鋁電解電容器)、電雙層電容器、或必需以分隔件為構成構件之新穎之蓄電裝置類(例如，日本專利特開2004-079321號公報所記載之裝置類)，且即便對於蓄電裝置之電極樣式而言，可應用於捲繞型、硬幣型、積層型等泛用之幾乎全部樣式。又，蓄電裝置用分隔件尤其是於電雙層電容器或者液體型或固體型之鋁電解電容器、鋰離子二次電池、或鋰離子電容器中較佳地發揮其性能。其原因在於以下之理由。

例如，通常之蓄電裝置包含電極/電解液/分隔件/電解液/電極之

構造，相對於此，電雙層電容器具有如下構造，即上述通常之蓄電裝置之構造中之電解液的部分均被置換為含浸有數 μm 至十數 μm 之粒子系電解液的活性碳層。活性碳之層實質上作為電極發揮功能，因此電極層接近至分隔件旁邊，而且電極具有微粒子積層構造，因此容易穿透分隔件而引起所謂短路。又，電雙層電容器因電解液之耐久性問題，故其於製造步驟中極易吸濕而必需將活性碳中之水分完全去除。通常電雙層之組裝步驟係製作電解液以外之積層構造後將水分去除，最後注入電解液，因此於以去除水分為目的之乾燥步驟中，包含分隔件之活性碳層被暴露於高溫中。於乾燥步驟中，為了將活性碳中之水分完全去除，大多於 150°C 以上之條件下進行乾燥。即，針對分隔件，要求可僅承受該條件之耐熱性。蓄電裝置用分隔件係如上述般於耐短路性、耐熱性之方面具有尤其優異之性能，因此尤其是於電雙層電容器中較佳地發揮功能。進而，本發明之分隔件係與電雙層電容器同樣地，於使用有機系電解液之鋰二次離子電池等其他蓄電裝置中亦極佳地發揮作用。

於使用薄膜片材作為蓄電裝置用分隔件之情形時，雖亦取決於裝置之種類，但若尤其是構成纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $0.45\ \mu\text{m}$ 以下，且氣阻度處於 $5\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以上且 $40\ \text{s}/100\ \text{ml}$ 以下之範圍內，則就耐短路性之觀點而言，可較佳地使用。然而，並不限定於上述條件。

於使用本實施形態之蓄電裝置用分隔件之電雙層電容器等蓄電裝置中，可期待以下之效果。

即，因可滿足耐短路性等作為分隔件之基本條件並且可使分隔件厚度變薄至 $22\ \mu\text{m}$ 以下，而且亦可較高地設定分隔件內之孔隙率，故而與使用先前之分隔件之情形相比，可低內部電阻化。於電雙層電容器之情形時，可使由於充電時產生之活性碳片段等所謂活性物質於

分隔件內移動而引起之洩漏電流降低。可謂其係基於如下情況之效果：本實施形態之分隔件由微細網絡構成，與先前之分隔件相比具有微小之孔徑。又，於電雙層電容器之製造步驟中，可藉由提高乾燥溫度而縮短乾燥步驟所需要之時間，因此亦導致生產性之提高。關於鋰二次離子電池，尤其是於車載用中，有對分隔件其本身要求高於用於民生用用途中時之耐熱性之情形，因此有效地幫助本實施形態之分隔件之較高耐熱性。與電雙層電容器之情形時同樣地，於其他蓄電裝置中亦有助於低內部電阻化。

[實施例]

以下，藉由實施例對本發明更具體地進行說明，但本發明之範圍並不限定於下述之實施例。

[薄膜片材之製作]

[實施例1]

將自雙日(股)獲取之作為再生纖維素纖維之天絲切紗(3 mm長度)放入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中進行多次水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙設為1 mm對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於降低至間隙接近幾位為零之程度的條件下澈底地進行打漿，而獲得打漿水分散體(固形物成分濃度：1.5重量%)。直接使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，對所獲得之打漿水分散體實施5次微細化處理，而獲得微細纖維素纖維之水分散體M1(固形物成分濃度：均為1.5重量%)。

繼而，將上述水分散體M1稀釋至固形物成分濃度0.1重量%，利用攪拌器進行分散後，以單位面積重量10 g/m²之微細纖維素片材為

標準，將上述經調整之抄紙漿料投入安裝有PET/尼龍混織製之平紋織物(Shikishima Canvas公司製造，NT20，大氣下25℃下之水透過量： $0.03 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$ ，有利用大氣壓下25℃下之過濾對99%以上之微細纖維素纖維進行過濾分離的能力)之批次式抄紙機(熊谷理機工業公司製造，自動方型片材機 25 cm×25 cm，80目)中，其後，將相對於大氣壓之減壓度設為4 KPa而實施抄紙(脫水)。

包含置於所獲得之濾布上之濕潤狀態之濃縮組合物的濕紙自線上進行剝離，以 1 kg/cm^2 之壓力加壓1分鐘後，以使濕紙面與轉筒面接觸之方式，於濕紙/濾布之2層狀態下，依舊以濕紙與將表面溫度設定為130℃之轉筒乾燥機之轉筒面接觸之方式，乾燥約120秒鐘，自所獲得之已乾燥之2層體，自纖維素之片狀構造剝離濾布，而獲得由白色之均勻纖維素微細纖維構成之片材(25 cm×25 cm)。

進而，藉由壓延機(Yuri-roll公司製造)，對所獲得之微細纖維素片材實施 $150^\circ\text{C} \times 1.55 \text{ t}/20 \text{ cm}$ 之熱壓處理，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素所製作之薄膜片材S1。

[實施例2]

向利用水對實施例1之M1進行稀釋而調整之抄紙漿料，投入以成為單位面積重量 5 g/m^2 之微細纖維素片材之方式經調整之抄紙漿料，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S2。

[實施例3]

使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，直接對實施例1中所獲得之打漿水分散體(固形物成分濃度：1.5重量%)進行10次處理，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S3。

[實施例4]

使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，直接對實施例1中所獲得之打漿水分散體(固形物成分濃度：1.5重量%)進行30次處理，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S4。

[實施例5]

向利用水對實施例1之M1進行稀釋而調整之抄紙漿料，添加纖維素微細纖維重量之5重量%量之Meikaneto WEB(明成化學公司製造)，並投入以成為總單位面積重量11 g/m²之微細纖維素片材之方式經調整之抄紙漿料，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S5。

[實施例6]

使用自Asahi Kasei Fibers(股)取得之作為再生纖維素纖維之Bemberg作為原料，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S6。

[實施例7]

使作為原料之為天然纖維素之棉絨漿料以成為4重量%之方式浸液於水中，於高壓釜內以130℃進行4小時熱處理，對所獲得之膨潤漿料進行多次水洗，而獲得含浸有水之狀態之膨潤漿料。以與實施例1相同之要領，對其澈底地繼續打漿處理，接著於利用高壓均質器之操作壓力100 MPa下進行5次微細化處理，而獲得固形物成分濃度為1.5 wt%之水分散體M2。繼而，作為固形物成分重量組成，以成為水分散體M1固形物成分：水分散體M2固形物成分=70：25、固形物成分濃度0.1重量%之方式進行混合，利用水進行稀釋後，添加纖維素微細纖維重量之5重量%量之Meikaneto WEB(明成化學公司製造)，除此以

外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S7。

[實施例8]

作為固形物成分重量組成，以成為水分散體M1固形物成分：水分散體M2固形物成分 = 50：45、固形物成分濃度0.1重量%之方式進行混合，利用水進行稀釋後，添加纖維素微細纖維重量之5重量%量之Meikaneto WEB(明成化學公司製造)，除此以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S8。

[實施例9]

使作為原料之為天然纖維素之馬尼拉麻漿料以成為4重量%之方式浸液於水中，於高壓釜內以130℃進行4小時熱處理，對所獲得之膨潤漿料進行多次水洗，而獲得含浸有水之狀態之膨潤漿料。以與實施例1相同之要領，對其澈底地繼續打漿處理，接著於利用高壓均質器之操作壓力100 MPa下進行5次微細化處理，而獲得固形物成分濃度為1.5 wt%之水分散體M2。繼而，作為固形物成分重量組成，以成為水分散體M1固形物成分：水分散體M2固形物成分 = 90：10、固形物成分濃度0.1重量%之方式進行混合，利用水進行稀釋，除此以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S9。

[實施例10-1]

將作為原料之為有機聚合物之芳族聚醯胺漿料放入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中多次進行水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙

設為1 mm，對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於降低至間隙接近幾位為零之程度的條件下澈底地進行打漿，而獲得打漿水分散體(固形物成分濃度：1.5重量%)。使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，直接對所獲得之打漿水分散體實施微細化處理，而獲得芳族聚醯胺奈米纖維之水分散體M4(固形物成分濃度：均為1.5重量%)。繼而，作為固形物成分重量組成，以成為水分散體M1固形物成分：水分散體M4固形物成分=80：15、固形物成分濃度0.1重量%之方式進行混合，利用水進行稀釋後，添加微細纖維重量之5重量%量之Meikaneto WEB(明成化學公司製造)，除此以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S10-1。

[實施例10-2]

將作為原料之為有機聚合物之芳族聚醯胺漿料放入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中多次進行水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙設為1 mm，對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於降低至間隙接近幾位為零之程度的條件下澈底地進行打漿，而獲得打漿水分散體(固形物成分濃度：1.5重量%)。使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，直接對所獲得之打漿水分散體實施微細化處理，而獲得芳族聚醯胺奈米纖維之水分散體M4(固形物成分濃度：均為1.5重量%)。繼而，作為固形物成分重量組成，以成為水分散體M1固形物成分：水分散體M4固形物成分=60：35、固形物成分濃度0.1重量%之方式進行混合，利用水進行稀釋後，添加微細纖維重量之5重量%量之Meikaneto WEB(明成

化學公司製造)，除此以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S10-2。

[實施例11]

將作為原料之為有機聚合物之聚丙烯腈纖維投入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中多次進行水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙設為1 mm，對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於降低至間隙接近幾位為零之程度的條件下澈底地進行打漿，而獲得打漿水分散體(固形物成分濃度：1.5重量%)。使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，直接對所獲得之打漿水分散體實施微細化處理，而獲得聚丙烯腈奈米纖維之水分散體M5(固形物成分濃度：均為1.5重量%)。繼而，作為固形物成分重量組成，以成為水分散體M1固形物成分：水分散體M5固形物成分＝80：15、固形物成分濃度0.1重量%之方式進行混合，利用水進行稀釋後，添加微細纖維重量之5重量%量之Meikaneto WEB(明成化學公司製造)，除此以外，進行與實施例1相同之操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S11。

[實施例12]

向利用水對實施例1之M1進行稀釋而調整之抄紙漿料，添加纖維素微細纖維重量之5重量%量之Meikaneto WEB(明成化學公司製造)，將以成為總單位面積重量5 g/m²之微細纖維素片材之方式經調整之抄紙漿料投入自Asahi Kasei Fibers(股)獲取的單位面積重量14 g/m²之纖維素長纖維不織布上，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S12。

[實施例13]

準備市售之環氧系熱硬化性樹脂之水分散體(固形物成分濃度20重量%)、 α -氧化鋁粉末(平均粒徑：0.9 μm)、蒸餾水，以使組成成為環氧系熱硬化性樹脂/ α -氧化鋁/水 = 1/20/79之方式調整塗佈液。其後，藉由凹版輥式塗佈法，將上述塗佈液以環氧系熱硬化性樹脂/ α -氧化鋁單位面積重量成為4 g/m^2 之方式向實施例1中所製作之薄膜片材S1之單面進行塗佈。利用恆溫器，以160℃對其進行10分鐘熱處理，使環氧系熱硬化性樹脂硬化，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S13。

[實施例14]

藉由凹版輥式塗佈法，將上述塗佈液以環氧系熱硬化性樹脂/ α -氧化鋁單位面積重量成為3 g/m^2 之方式向實施例1中所製作之薄膜片材S1進行塗佈，除此以外，以與實施例13相同之方式進行處理後，進而藉由凹版輥式塗佈法，將上述塗佈液以環氧系熱硬化性樹脂/ α -氧化鋁單位面積重量成為3 g/m^2 之方式向背面側進行塗佈，除此以外，以與實施例13相同之方式進行處理，於薄膜片材S1之正面及背面分別以環氧系熱硬化性樹脂/ α -氧化鋁單位面積重量為3 g/m^2 之方式進行積層，藉此獲得以下之表1所示之由白色微細纖維素製作之薄膜片材S14。

[比較例1]

向利用水對實施例1之M1進行稀釋而調整之抄紙漿料，投入以成為單位面積重量30 g/m^2 之微細纖維素片材之方式經調整之抄紙漿料，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之參考片材R1。

[比較例2]

向利用水對實施例1之M1進行稀釋而調整之抄紙漿料，投入以成為單位面積重量3 g/m^2 之微細纖維素片材之方式經調整之抄紙漿料，

除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之參考片材R2。

[比較例3]

向利用水對實施例7中所製作之為天然纖維素之棉絨漿料之水分散體M2進行稀釋而調整之抄紙漿料，投入以成為單位面積重量12 g/m²之微細纖維素片材之方式經調整之抄紙漿料，除此以外，以與實施例1相同之方式進行操作，藉此獲得以下之表1所示之參考片材R3。

[比較例4]

將自Asahi Kasei Fibers(股)獲取之單位面積重量14 g/m²之纖維素長纖維不織布設為以下之表1所示的參考片材R4。

[表1]

表1.薄膜片材之構造參數及物性

片材 樣品	(1)組成						(2)厚 度 (μm)	(3)單位面 積重量 (g/m ²)	(4)孔 隙率 (%)	(5)比表 面積相當 纖維徑 (μm)	(6)氣阻 度 (s/100 cc)
	再生纖 維素含 量 (%)	天然纖 維素含 量 (%)	有機聚 合物含 量 (%)	反應性交 聯劑含量 (%)	基材 層有 無	絕緣 層有 無					
S1	100	0	0	0	無	無	16	10	62	0.44	13
S2	100	0	0	0	無	無	8	5	58	0.43	7
S3	100	0	0	0	無	無	14	10	53	0.38	2,500
S4	100	0	0	0	無	無	10	7	49	0.32	45,000
S5	95	0	0	5	無	無	18	11	58	0.41	16
S6	100	0	0	0	無	無	22	10	54	0.96	5
S7	70	25	0	5	無	無	15	10	58	0.37	16
S8	50	45	0	5	無	無	21	13	61	0.38	392
S9	90	10	0	0	無	無	16	10	60	0.21	39
S10-1	80	0	15	5	無	無	20	11	58	0.41	25
S10-2	60	0	35	5	無	無	20	11	65	0.42	14
S11	80	0	15	5	無	無	20	11	59	0.42	26
S12	95	0	0	5	有	無	22	19	62	0.42	11
S13	100	0	0	0	無	有	19	10	63	0.41	35
S14	100	0	0	0	無	有	22	14	56	0.39	80
R1	100	0	0	0	無	無	40	30	59	0.44	5,200
R2	100	0	0	0	無	無	1	3	58	0.43	0
R3	0	100	0	0	無	無	15	12	48	0.13	120,000
R4	100	0	0	0	無	無	45	14	80	10	0

[薄膜片材評價]

(1)組成

將實施例1～14、比較例1～4中所製作之薄膜片材之原材料及含量比集中記載於表1。

(2)樣品厚度之測定

使用Mitutoyo製造之膜厚計(Model ID-C112XB)，自薄膜片材中切下10 cm×10 cm之正方形片，將5處位置之測定值之平均值設為膜厚 $d(\mu\text{m})$ 。

(3)微細纖維素片材之單位面積重量測定

自上述(2)中所切下之10.0 cm×10.0 cm之正方形片之重量 $W(\text{g})$ 5次算出每1 m^2 之重量，自其平均值進行計算。

(4)成形體之孔隙率之算出

自上述(2)中所切下之10.0 cm×10.0 cm之正方形片之膜厚 $d(\mu\text{m})$ 與其重量 $W(\text{g})$ ，對膜之孔隙率 $\text{Pr}(\%)$ 進行5次評價，自其平均值算出)成形體之孔隙率。

(5)比表面積相當纖維徑測定

利用比表面積・細孔分佈測定裝置(Beckman Coulter公司製造)，對相對於薄膜片材試樣約0.2 g之於液態氮之沸點下之氮氣吸附量進行測定後，利用上述裝置程式算出比表面積(m^2/g)，基於自假定為纖維間之融合完全未產生之理想狀態且纖維素密度為1.50 g/ml時之圓柱模型(將纖維之截面看作圓形之圓柱，長度為 ∞)之表面積/體積比導入的式(纖維徑 = $2.67/\text{比表面積}$)，根據基於比表面積之3次評價之平均值計算比表面積相當纖維徑。

(6)膜之氣阻度測定

使用Gurley式透氣度測定儀(東洋精機(股)製造，型式G-B2C)，於室溫下對薄膜片材之100 cc之空氣之透過時間(單位；s/100 cc)進行

測定。作為膜之均勻性之指標，膜之氣阻度測定係對膜之各位置測定5處。

[複合預浸片材之製作]

[實施例15、16、17]

藉由使樹脂成分向薄膜片材S1含浸而製作複合預浸片材。於塗佈有脫模劑之PET薄膜上放置10 cm見方之薄膜片材、與50 μm 厚之間隔件。將預先攪拌・混合之以表2所記載之組成調製之混合液向薄膜片材進行滴下，自其上載置塗佈有脫模劑之PET薄膜。自PET薄膜上以10 kg/cm^2 向該片材進行加壓，並且進行真空脫泡，於室溫下靜置數日，藉此獲得以下之表2所記載之於白色微細纖維素含浸有環氧樹脂之複合預浸片材C1、C2、C3。

[用作表2所記載之組合物之化合物名稱]

實施例15：C1

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例16：C2

環氧系樹脂：環氧樹脂JER825(三菱化學公司製造)

硬化劑：潛伏性硬化劑Fujicure FXE1000(富士化成公司製造)

無機微粒子：膠體二氧化矽(日產化學公司製造)

實施例17：C3

丙烯酸系樹脂：乙氧化雙酚A二甲基丙烯酸脂“BPE500”(新中村化學工業公司製造)/Cyclomer P 230AA(Daicel-Cytac公司製造)=60/40

起始劑：Irgacure 819

[複合片材之製作]

[實施例18-29、比較例5～8]

藉由使樹脂成分向薄膜片材含浸而製作複合片材。於塗佈有脫模劑之PET薄膜上設置10 cm見方之薄膜片材、與成為特定厚度之間隔件。將預先攪拌・混合之表2所記載之組合物與薄膜片材貼合，自其上載置塗佈有脫模劑之PET薄膜。自PET薄膜上以10 kg/cm²對該片材進行加壓，並且進行真空脫泡。將其放入乾燥機，進行利用熱或紫外線照射之硬化或熔融處理，藉此獲得以下之表2所記載之於白色微細纖維素中含浸有樹脂之複合片材C4～C15、參考片材RC1～4。

[用作表2所記載之組合物之化合物名稱]

實施例18：C4

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例19：C5

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例20：C6

環氧系樹脂：環氧樹脂JER825(三菱化學公司製造)

硬化劑：潛伏性硬化劑Fujicure FXE1000(富士化成公司製造)

無機微粒子：氧化鋯(日產化學公司製造)

實施例21：C7

丙烯酸系樹脂：乙氧化雙酚A二甲基丙烯酸脂“BPE500”(新中村化學工業公司製造)/Cyclomer P 230AA(Daicel-Cytec公司製造)=60/40

起始劑：Irgacure819

實施例22：C8

熱塑性樹脂：聚丙烯片材

實施例23：C9

熱塑性樹脂：聚醯胺(尼龍6,6)

實施例24：C10

環氧系樹脂：環氧樹脂JER825(三菱化學公司製造)

硬化劑：潛伏性硬化劑Fujicure FXE1000(富士化成公司製造)

無機微粒子：膠體二氧化矽(日產化學公司製造)

實施例25：C11

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例26：C12

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例27：C13

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例28-1：C14-1

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例28-2：C14-2

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

實施例29：C15

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

比較例5：RC1

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

比較例6：RC2

熱塑性樹脂：聚丙烯片材

比較例7：RC3

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

比較例8：RC4

環氧系樹脂：環氧樹脂JER828(三菱化學公司製造)

硬化劑：ST12(三菱化學公司製造)

[表2]

表2.樹脂複合片材之構造參數及物性

複合 樣品	(1)組成							(2)厚 度 (μm)	(3)透 過率 (%)	(4)線熱 膨脹率 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	(5)彈 性模 數提 高
	片材 樣品 種類	環氧系樹脂		丙烯酸系樹脂		熱塑性 樹脂	無機微 粒子				
		單體種 類 (%)	硬化劑 種類 (%)	單體種 類 (%)	起始劑 種類 (%)	樹脂 (%)	粒子 (%)				
C1	S1	80	20	0	0	0	0	50	77	-	-
C2	S1	55	25	0	0	0	20	51	52	-	-
C3	S1	0	0	95	5	0	0	53	69	-	-
C4	S1	80	20	0	0	0	0	50	77	35	○
C5	S3	70	30	0	0	0	0	32	81	26	○
C6	S1	55	25	0	0	0	20	51	61	29	○
C7	S4	0	0	95	5	0	0	52	78	42	○
C8	S1	0	0	0	0	100	0	46	62	41	○
C9	S1	0	0	0	0	100	0	49	67	39	○
C10	S2	55	25	0	0	0	20	26	71	19	○
C11	S5	70	30	0	0	0	0	52	78	34	○
C12	S6	70	30	0	0	0	0	63	63	48	○
C13	S7	70	30	0	0	0	0	53	76	32	○
C14-1	S10-1	70	30	0	0	0	0	51	77	31	○
C14-2	S10-2	70	30	0	0	0	0	53	74	28	○
C15	S12	70	30	0	0	0	0	60	75	45	○
RC1	無	70	30	0	0	0	0	50	88	95	參考
RC2	無	0	0	0	0	100	0	50	90	80	參考
RC3	R3	70	30	0	0	0	0	50	43	82	×
RC4	R4	70	30	0	0	0	0	50	40	83	×

[複合預浸片材評價]

(1)組成

將實施例15～17中用於複合預浸片材之製作之原材料及含量比集中記載於表2。

(2)樣品厚度之測定

使用Mitutoyo製造之膜厚計(Model ID-C112XB)，自複合預浸片材切下10 cm×10 cm之正方形片，將對5處位置之測定值之平均值設為膜厚 $d(\mu\text{m})$ 。

(3)透過率之測定

使用分光光度計UV-1600PC(島津公司製造)，將參考部沒有塗膜之玻璃基板置於上述(2)中所切下之複合預浸片材上，對1,000 nm～300 nm之光透過率進行測定，對800 nm之光透過率進行測定。算出5個透過率，自其平均值進行計算。

「複合片材評價」

(1)組合

將實施例18～29、比較例5～8中用於複合片材之製作之原材料及含量比集中記載於表2。

(2)樣品厚度之測定

使用Mitutoyo製造之膜厚計(Model ID-C112XB)，自複合片材切下10 cm×10 cm之正方形片，將對5處位置之測定值之平均值設為膜厚 $d(\mu\text{m})$ 。

(3)透過率之測定

使用分光光度計UV-1600PC(島津公司製造)，將參考部沒有塗膜之玻璃基板置於上述(2)中所切下之複合片材上，對1,000 nm～300 nm之光透過率進行測定，對800 nm之光透過率進行測定。算出5個透過率，自其平均值進行計算。

(4)線熱膨脹率評價

使用上述(2)中所切下之複合片材，並使用Seiko Instruments股份有限公司製造之TMA/SS6100，以1度10℃/min之速度進行升溫・降溫後，對再次以10℃/min之速度升溫時之50～200℃之平均線膨脹係數進行測定。

(5)彈性模數提高評價

使用以實施例18～29、比較例5～8之組成且以複合片材厚度2 mm之方式製作之片材，自該樹脂硬化物切下寬度10 mm、長度60 mm之試片，使用Instron萬能試驗機(Instron公司製造)，依據JIS K7171(1994)實施3處彎曲，對彈性模數進行測定。將樣品數 $n=3$ 下所測得之值之平均值設為彈性模數之值，向與不存在薄膜片材之參考片材之彈性模數相比，顯現1.2倍以上之彈性模數提高效果者附上○記號，向顯示未達1.2倍之彈性模數提高效果者附上×記號。

[電雙層電容器之製造]

[實施例30]

製作將薄膜片材S1用作分隔件之電雙層電容器。作為電極，將活性碳層之組成設為活性碳：導電劑：黏合劑=85：5：10(活性碳；比表面積2040 m²/g 活性碳，導電劑；科琴黑，黏合劑；PVDF(#9305：KUREHA公司製造KF聚合物))，利用小型混練機，添加活性碳、導電劑、黏合劑、N-甲基吡咯啉酮(和光純藥製造)並進行混練，而獲得漿料。利用塗佈裝置(敷料器)，將所獲得之漿料塗佈於集電箔(附增黏層之Al箔)上，利用加熱板以120℃乾燥10分鐘。乾燥後，利用壓延機，製作83 μm厚且導電度 2.5×10^{-2} S/cm之電極。使用上述中所製作之電極(正極、負極均為14 mm×20 mm，對向面積2.8 cm²)，而製作將分隔件設為S1(乾燥條件：150℃×12 hr)、將電解液設為1,4M-TEMA・BF₄/PC之單層層壓單元DC1(鋁層壓板外裝)。

[實施例31～36、比較例9～12]

使用以下之表3所記載之組成，以與實施例30相同之要領，獲得單層層壓單元DC2～DC7、參考單元DCR1～DCR4。

[表3]

表3.

裝置 樣品	片材 樣品	充電容 量(mAh)	放電容量 (mAh)	效率 (%)	交流電 阻(Ω)	耐久測試 後之膜之 狀態	耐久測 試前之 氣阻度	耐久測 試後之 氣阻度	初期 短路	短路之有 無(長期 穩定性)
DC1	S1	0.500	0.473	94.6	0.33	未變化	13	13	○ 無	○ 無
DC2	S2	0.512	0.487	95.1	0.29	未變化	7	6	○ 無	○ 無
DC3	S7	0.499	0.470	94.2	0.35	未變化	16	18	○ 無	○ 無
DC4	S9	0.497	0.465	93.6	0.37	未變化	39	39	○ 無	○ 無
DC5	S5	0.481	0.454	94.4	0.34	未變化	15	17	○ 無	○ 無
DC6	S13	0.478	0.450	94.1	0.39	未變化	80	86	○ 無	○ 無
DC7	S14	0.469	0.441	94.0	0.42	未變化	250	260	○ 無	○ 無
DCR1	R1	0.427	0.390	91.3	0.59	未變化	28	32	○ 無	○ 無
DCR2	R2	無法測 定	無法測定	-	無法測 定	-	5	-	× 有	-
DCR3	R3	0.534	0.450	84.3	0.37	變色	142	320	○ 無	× 有※1
DCR4	R4	無法測 定	無法測定	-	無法測 定	-	5	-	× 有	-

※1 進行過評價之5個樣品中，耐久測試後，於4個樣品中產生短路

[電雙層電容器性能評價]

使用實施例30～36、比較例9～12中所製作之單層層壓單元，進行10個循環之充放電，確認容量、效果、內部電阻、耐久測試、短路有無(長期穩定性)。將其結果集中於表3。

充放電條件：基於0.5 mA/2.5 V之定電流-定電壓之充電(2小時)後，以0.5 mA/0 V之定電流進行放電。

效率：以效率(%)=放電容量/充電容量×100進行計算。

交流電阻：於頻率20 kHz、振幅10 mV、溫度25℃條件下，於充電最後對交流電阻值進行測定。

耐久測試：將所製作之單層單元於50℃下進行1,000 hr之充電操作後，將單層單元分解，取出分隔件膜並進行洗淨，對5個樣品測定



其外觀與氣阻度。基於其結果，對平均值進行計算。

短路有無：第1個循環之充電最後(2小時充電時)與第200個循環之充電最後(2小時充電時)，對5個樣品之充電電流推移差進行評價，自其平均值判定有無短路。

[鋰離子電池之製作]

[實施例37]

製作將薄膜片材S1用作分隔件之鋰離子電池。作為電極，將正極之組成設為正極材料：導電劑：黏合劑=89：6：5(正極材料：Co氧化物，導電劑：乙炔黑，黏合劑：PVDF(#1320：KUREHA公司製造KF聚合物))，將負極之組成設為負極材料：導電劑：黏合劑=93：2：5(負極材料：石墨，導電劑：乙炔黑，黏合劑：PVDF(#1320：KUREHA公司製造KF聚合物))，利用小型混練機，分別添加電極材料、導電劑、黏合劑、N-甲基吡咯啉酮(和光純藥製造)並進行混練，而獲得漿料。利用塗佈裝置(敷料器)，於集電箔(Al箔、Cu箔)上塗佈所獲得之漿料，利用加熱板以120℃乾燥10分鐘。乾燥後，利用壓延機，製作正極材料：77 μm厚、導電度 2.1×10^{-2} S/cm、負極材料：83 μm厚、導電度 2.0×10^{-1} 。

使用上述中所製作之電極(正極14 mm×20 mm、負極15 mm×21 mm、對向面積 2.8 cm^2)，將分隔件設為S1(乾燥條件：150℃×12 hr)、將電解液設為1M-LiPF₆(3EC/7MEC)，而製作單層層壓單元LD1(鋁層壓板外裝)。

[實施例38～43、比較例13～16]

使用表4所記載之組成，以與實施例35相同之要領獲得單層層壓單元LD2～LD7、參考單元LDR1～LDR4。

[表4]

表4.

裝置樣品	片材樣品	充電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)	效率(%)	交流電阻 (Ω)	初期短路	短路之有無 (長期穩定性)
LD1	S1	9.95	9.10	91.5	0.54	○ 無	○ 無
LD2	S2	10.15	9.27	91.3	0.49	○ 無	○ 無
LD3	S7	9.97	8.99	90.2	0.54	○ 無	○ 無
LD4	S9	9.99	8.99	90.0	0.54	○ 無	○ 無
LD5	S5	9.94	9.07	91.2	0.55	○ 無	○ 無
LD6	S13	9.81	8.77	89.4	0.60	○ 無	○ 無
LD7	S14	9.72	8.66	89.1	0.65	○ 無	○ 無
LDR1	R1	9.71	8.79	90.5	0.76	○ 無	○ 無
LDR2	R2	無法測定	無法測定	無法測定	無法測定	× 有	-
LDR3	R3	10.02	8.93	89.1	1.64	○ 無	× 有※1
LDR4	R4	無法測定	無法測定	無法測定	無法測定	× 有	-

※1 進行過評價之5個樣品中，耐久測試後，於2個樣品中產生短路

[鋰離子電池性能評價]

使用實施例37～43、比較例13～16中所製作之單層層壓單元，進行1個循環之充放電，確認容量、效率、內部電阻、短路有無。將該結果集中於表4。

充放電條件：0.2 mA/4.2 V之定電流-定電壓之充電(2小時)後，以0.2 mA/2.7 V之定電流進行放電。

效率：以效率(%)=放電容量/充電容量×100進行計算。

交流電阻：於頻率20 kHz、振幅10 mV、溫度25℃條件下，於充電最後對交流電阻值進行測定。

短路有無：於第1個循環之充電最後(2小時充電時)與第200個循環之充電最後(2小時充電時)，對5個樣品之充電電流推移差進行評價，並根據該平均值判定有無短路。

[評價]

關於藉由實施例1～14中所獲得之薄膜片材與各樹脂之複合化而製作之實施例15～17之複合預浸片材、實施例18～29之複合片材，藉

由使用比表面積相當纖維徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之再生纖維素，而可設計孔徑較大且孔隙率較大之薄膜片材，因此向薄膜片材之樹脂含浸性較高，而變得容易複合化。又，藉由使用奈米纖維，而與樹脂複合化時之透明化或樹脂之熱穩定性提高，尤其是與比較例5或6相比，顯現線熱膨脹率之降低、彈性模數之提高效果。

進而，於包含芳族聚醯胺奈米纖維之薄膜片材，可見如下傾向：孔隙率變得更高而容易含浸樹脂，於此同時，製成複合片材時熱穩定性提高。

與之相反，關於藉由比較例1～4中所獲得之參考片材與各樹脂之複合化而製作之比較例7、8之複合片材，可知：因比表面積相當纖維徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ 直徑，故而即便複合化亦難以含浸樹脂，且因比表面積相當徑為 $10\ \mu\text{m}$ ，故而即便複合化，纖維素纖維之交絡部亦較少，因此無法降低線熱膨脹率。

又，於將實施例1～14中所獲得之薄膜片材用作分隔件之電雙層電容器性能評價及鋰離子電池性能評價中，藉由使用比表面積相當纖維徑為 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上且 $0.45\ \mu\text{m}$ 以下之再生纖維素，而可設計孔徑較大且孔隙率較大之薄膜片材，就初期性能、長期耐久性方面而言，判明保有作為蓄電裝置用分隔件之充分性能。

另一方面，於將比較例1～4中所獲得之薄膜片材用作分隔件之電雙層電容器性能評價及鋰離子電池性能評價中，確認：均自初期階段產生短路，而未作為分隔件發揮功能，或者雖未引起短路且電阻亦相對較低而作為分隔件發揮功能，但若與實施例進行比較，則於長期耐久性方面較差。

[產業上之可利用性]

本發明之薄膜片材較薄且均勻性優異，保有有限之氣阻度範圍、即孔徑。正因如此，例如於用作纖維強化塑膠用基材時，可賦予

與樹脂之複合化時之熱穩定性(線熱膨脹率之降低或高溫下之彈性保持)。又，於用作電子材料用絕緣膜用基材時，可兼顧薄膜時之片材強度確保與熱穩定性。進而，於用作蓄電裝置用分隔件之情形時，儘管為薄膜，但耐短路性、耐熱性、及化學・物理穩定性優異，使用其之蓄電裝置可實現優異之電特性(低內部電阻化，較小之洩漏電流值等)、長期穩定性。因此，本發明之薄膜片材可較佳地用於上述技術領域。

【符號說明】

無。

公告本

發明摘要

※ 申請案號：104131905

D21H 11/00 (2006.01)

※ 申請日：104/09/25

※IPC 分類：**H01G 9/02** (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

【發明名稱】

包含纖維素微細纖維層之薄膜片材

【中文】

本發明提供一種兼顧熱穩定性(線熱膨脹率或高溫下之彈性保持)及片材強度之提高之薄膜片材、包含該薄膜片材之複合片材、複合預浸片材、蓄電裝置用分隔件等，上述薄膜片材之特徵在於：其係包含至少一層之含有50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層的由單層或3層以下之複數層所構成者，且滿足以下之必要條件：(1)構成纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為0.20 μm 以上且2.0 μm 以下；(2)氣阻度為1 s/100 ml以上且100,000 s/100 ml以下；及(3)膜厚為2 μm 以上且22 μm 以下。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種薄膜片材，其特徵在於：其係包含至少一層之含有50重量%以上之再生纖維素微細纖維之纖維素微細纖維層之由單層或3層以下之複數層構成者，且滿足以下之必要條件：
 - (1)構成纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為0.20 μm 以上且2.0 μm 以下；
 - (2)氣阻度為1 s/100 ml以上且100,000 s/100 ml以下；及
 - (3)膜厚為2 μm 以上且22 μm 以下。
2. 如請求項1之薄膜片材，其中構成上述纖維素微細纖維層之纖維之比表面積相當纖維徑為0.20 μm 以上且0.45 μm 以下。
3. 如請求項1或2之薄膜片材，其中上述膜厚為8 μm 以上且19 μm 以下。
4. 如請求項1或2之薄膜片材，其中上述纖維素微細纖維層之單位面積重量為4 g/m²以上且20 g/m²以下。
5. 如請求項1或2之薄膜片材，其中於上述纖維素微細纖維層中包含未達50重量%之天然纖維素微細纖維。
6. 如請求項1或2之薄膜片材，其中於上述纖維素微細纖維層中包含未達50重量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。
7. 如請求項6之薄膜片材，其中上述纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維為芳族聚醯胺奈米纖維及/或聚丙烯腈奈米纖維。
8. 如請求項1或2之薄膜片材，其中上述纖維素微細纖維層包含10重量%以下之反應性交聯劑。
9. 如請求項1或2之薄膜片材，其包含單位面積重量為3 g/m²以上且20 g/m²以下之為不織布或紙之基材層作為上述3層以下之複數層構造的一層。

10. 一種薄膜片材之製造方法，其係如請求項1至9中任一項之薄膜片材之製造方法，其包含水系抄紙步驟。
11. 一種薄膜片材之製造方法，其係如請求項1至9中任一項之薄膜片材之製造方法，其包含塗佈步驟。
12. 一種複合片材，其係於(A)如請求項1至9中任一項之薄膜片材中含浸有(B)樹脂。
13. 一種複合片材，其包含(A)如請求項1至9中任一項之薄膜片材、以及(B)選自由熱硬化之樹脂、光硬化之樹脂、及熱塑性樹脂所組成之群中之1種以上之樹脂。
14. 如請求項13之複合片材，其中上述(B)樹脂為環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂或泛用塑膠中之任意一者以上。
15. 如請求項12至14中任一項之複合片材，其中上述(B)樹脂包含未達50質量%之無機微粒子。
16. 如請求項15之複合片材，其中上述無機微粒子為選自由SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、MgO、ZnO、及BaTiO₃所組成之群中之1種以上。
17. 一種複合預浸片材，其包含(A)如請求項1至9中任一項之薄膜片材、以及(B)熱硬化性樹脂及/或光硬化性樹脂。
18. 如請求項17之複合預浸片材，其中上述(B)樹脂為環氧系樹脂或丙烯酸系樹脂。
19. 如請求項17或18之複合預浸片材，其中上述(B)樹脂包含未達50質量%之無機微粒子。
20. 如請求項19之複合預浸片材，其中上述無機微粒子為選自由SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、MgO、ZnO、及BaTiO₃所組成之群中之1種以上。
21. 一種纖維強化塑膠片材用芯材，其包含如請求項1至9中任一項

之薄膜片材。

22. 如請求項21之纖維強化塑膠片材用芯材，其係適於電子材料之印刷配線基板用芯材。
23. 如請求項21之纖維強化塑膠片材用芯材，其係適於電子材料之絕緣膜用芯材。
24. 一種纖維強化塑膠片材用預浸體，其包含如請求項1至9中任一項之薄膜片材。
25. 如請求項24之纖維強化塑膠片材用預浸體，其係適於電子材料之印刷配線基板用預浸體。
26. 如請求項24之纖維強化塑膠片材用預浸體，其係適於電子材料之絕緣膜用預浸體。
27. 一種纖維強化塑膠片材，其包含如請求項1至9中任一項之薄膜片材。
28. 如請求項27之纖維強化塑膠片材，其係適於電子材料之印刷配線基板。
29. 如請求項27之纖維強化塑膠片材，其係適於電子材料之絕緣膜。
30. 一種積層型薄膜片材，其係於如請求項1至9中任一項之薄膜片材之單面或兩面形成有絕緣多孔膜。
31. 如請求項30之積層型薄膜片材，其中上述絕緣多孔膜包含無機填料及樹脂黏合劑，且單位面積重量為2 g/m²以上且10 g/m²以下。
32. 一種蓄電裝置用分隔件，其包含如請求項1至9中任一項之薄膜片材或如請求項30或31之積層型薄膜片材。