

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月31日(31.03.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/047764 A1

- (51) 国際特許分類:
D21H 11/18 (2006.01) *D21H 13/08* (2006.01)
B32B 29/00 (2006.01) *H01G 9/02* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *H01G 11/52* (2013.01)
C08J 5/24 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/077146
- (22) 国際出願日: 2015年9月25日(25.09.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-197548 2014年9月26日(26.09.2014) JP
- (71) 出願人: 旭化成せんい株式会社(ASAHI KASEI FIBERS CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308205 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小野 博文(ONO, Hirofumi); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 鷹巣 修二(TAKASU, Shuji); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 齋藤 大和(SAITO, Yamato); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎

ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THIN-FILM SHEET INCLUDING CELLULOSE FINE-FIBER LAYER

(54) 発明の名称: セルロース微細繊維層を含む薄膜シート

(57) Abstract: The present invention provides a thin-film sheet configured from a single layer or a plurality of layers less than or equal to three layers including at least a cellulose fine-fiber layer that includes regenerated cellulose fine fibers by 50 wt% or more, wherein the thin-film sheet achieves improvements in both thermal stability (thermal coefficient of linear expansion and retention of elasticity at high temperature) and sheet strength, and is characterized in that the requirements: (1) the specific surface area equivalent fiber diameter of fibers constituting the cellulose fine-fiber layer is 0.20-2.0 μm inclusive; (2) the air impermeability is 1-100,000 s/100 ml inclusive; and (3) the film thickness is 2-22 μm inclusive are satisfied. The present invention also provides a composite sheet, a composite prepreg sheet, a separator for power storage devices, etc., that include the thin-film sheet.

(57) 要約: 本発明は、再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層を少なくとも一層含む単層又は3層以下の複数層から構成される薄膜シートであって、以下の要件: (1) セルロース微細繊維層を構成する繊維の比表面積相当繊維径が0.20 μm 以上2.0 μm 以下である; (2) 透気抵抗度が1 s/100 ml以上100,000 s/100 ml以下である; 及び (3) 膜厚が2 μm 以上22 μm 以下である; を満足することを特徴とする熱的安定性 (線熱膨張率や高温での弾性保持) やシート強度の向上を両立する薄膜シート、該薄膜シートを含む複合シート、複合プリプレグシート、蓄電デバイス用デパレータ等を提供する。

WO 2016/047764 A1

明 細 書

発明の名称：セルロース微細繊維層を含む薄膜シート

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース微細繊維の作る微細な網目構造を有する薄膜シート、これを用いた繊維強化プラスチックフィルム用芯材、電子材料向けのプリント配線基板用芯材、絶縁フィルム用芯材、コア材用芯材、蓄電デバイス用セパレータ等に関する。

背景技術

[0002] 近年、軽量で高強度な素材として繊維強化プラスチック（FRP：Fiber Reinforced Plastics）が各種産業分野で注目されている。ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの強化繊維と、マトリックス樹脂からなる繊維強化複合材料は、競合する金属などに比べて軽量でありながら、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材、スポーツ用品などの多くの分野に用いられている。特に高性能が要求される用途においては、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が多く用いられている。また、マトリックス樹脂としては不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられることが多く、中でも炭素繊維との接着性に優れたエポキシ樹脂が多く用いられている。最近では、比較的大形の繊維強化プラスチック成形体を安価に製造するために、真空吸引による減圧環境下で繊維強化プラスチックの成形を行う真空含浸成形法（VaRTM：Vacuum assist Resin Transfer Molding）が採用されつつある（例えば、以下の特許文献1を参照のこと）。これらの技術は樹脂の耐熱性や強度の向上に適したものであるが、例えば昨今の電子機器分野における高機能化等の流れに伴った、電子材料の小型薄型化（数十ミクロンレベルの厚み制御）をするには、そもそも繊維自体の繊維径を小さく制御することができないため、これらの技術の応用には困難を伴う

。さらに電子部材には、薄型化による基板自体の剛性低下に対応するため、低熱膨張性や低反り性に優れること、はんだリフローにより金属張積層板やプリント配線板に部品を接続する際に寸法変形や反りが小さいこと、といった特性が要求されている。

[0003] そこで、我々は薄膜性と熱的安定性を両立させる技術について検討を進めた結果、微細繊維によりミクロンレベルで厚みを制御でき、かつ水素結合ネットワークにより熱的安定性が非常に高いセルロースナノファイバーシートに着目した。このセルロースナノファイバーシートと樹脂との複合化による繊維強化プラスチックを提供することで、本課題を解決できるのではないかと、との仮説を立て、周辺技術を調査した。以下の特許文献2、特許文献3には、最大繊維径が1,000nm以下であり、かつ固体NMR法によって求められる結晶化度が60%以上であるセルロース微細繊維を用いた蓄電デバイス用セパレータが報告されている。これら技術は、微多孔構造を創出しやすいという観点から、200nm以下の数平均繊維径の微細セルロースシートを提供している。しかしながら、この200nm以下の数平均繊維径の微細セルロースシートでは、空孔率は高いものの、1つ1つの孔径が小さすぎるために、樹脂含浸性が低いことが分かった。それ故、樹脂との複合化には不向きであり、当該分野での基材に求められる低熱膨張性や耐熱性を持ち合わせ、かつ25μm以下の膜厚を保有するシートを安定に生産する技術は必ずしも確立されていないのが現状であった。

[0004] また、上記と同様にシートの薄膜性が要求される用途として、蓄電デバイス用セパレータがある。例えば、蓄電デバイスには主にニッケル・水素電池やリチウム2次イオン電池のように電池系のデバイスとアルミ電解コンデンサや電気2重層キャパシタのようにキャパシタ系のものがある。従来、キャパシタ系デバイスの容量は、数pF（ピコファラッド）のオーダーから数mF（ミリファラッド）のオーダーの比較的小さな容量であったが、近年、電気2重層キャパシタのような大容量型コンデンサが出現し、エネルギー密度の観点でも電池系デバイスに対し、遜色ないレベルにまで到達しつつある

。この結果、大容量キャパシタは、（１）電気化学的反応を伴わないため繰り返し耐性に優れる、（２）出力密度が高く、貯めた電気をいっきに出力することができる、という従来電池が持ち合わせていなかったキャパシタならではの特徴を活かし、ハイブリッド自動車や燃料電池車のような次世代自動車用の搭載蓄電デバイスとして注目を浴びている。

[0005] 当然のことながら、こうした蓄電デバイスはその用途に応じて適宜選択され、それぞれのデバイスに見合った分野で使用されてきた。その中でも、例えば上述した次世代自動車用の蓄電デバイスは、新たな大きな市場を期待することができる点で多くの研究者が開発に参入している。燃料電池車における燃料電池の開発はその最も顕著な分野と言える。こと次世代自動車用蓄電デバイスに関して言えば、自動車に搭載する蓄電デバイスという観点から、従来の用途では要求されなかった新たな性能（例えば、使用環境としての高温耐性、更なる高エネルギー密度等）が必要となるケースが多く、そのことによって蓄電デバイスを構成する部材レベルでの改善も積極的に行われている。

多くの蓄電デバイスにおける主要な部材の一つであるセパレータに関して言えば、蓄電デバイスの種類によって要求される性能も当然異なるものの、近年の自動車用途に関しては、薄膜であっても、繰り返しの充放電による短絡（耐ショート性）がないことが実現でき、（１）デバイス使用環境での長期にわたる性能維持性（例えば、充電環境下での高温、長期に渡る安定性）、（２）限られたスペースの中で、特に体積を大きくせずに高容量化を図る、高い体積エネルギー密度化した蓄電デバイスを形成する（又は同一性能での軽量小型化）、という要求性能がある。

[0006] 以上のセパレータに対する要求物性をセパレータの構造上の特徴と関連付けると次のようになる。できるだけ微細な孔をもちながら通気性があり、かつ内部抵抗の低減化に寄与する低内部抵抗セパレータにおいて、（１）に関しては、セパレータが本質的に耐熱性の材質から構成されていること、（２）の解決のためには従来存在するセパレータ膜と比して圧倒的に薄いこと、

がそれぞれ必要となる。

これらの課題を解決すべく、多くの電解液に対し含浸性の面で優れた表面特性を有するセルロース系セパレータに関しても数多くの発明がなされている。例えば、以下の特許文献4には、電気二重層コンデンサに、原料として叩解可能な溶剤紡糸セルロース繊維の叩解原料を60～100重量%の範囲で使用したセパレータを使用した技術が報告されている。セパレータの原料として叩解可能な溶剤紡糸セルロース繊維の叩解原料を使用しているため、叩解によって得られたフィブリルによりセパレータは非常に緻密な構造となり、ショート不良率を改善するための高い緻密性を有し、かつ、内部抵抗を改善するためにイオンが通る経路としての貫通孔を維持したセパレータを得られることが開示されている。一方で、太い繊維が残存しているために、得られるセパレータの厚みは25 μm までの実施例しかなく、これ以上の薄膜化は困難と記載されており、蓄電の高効率性を満足していない。

[0007] また、特許文献2、特許文献3には、最大繊維径が1,000 nm以下であり、かつ固体NMR法によって求められる結晶化度が60%以上であるセルロース繊維を用いた蓄電デバイス用セパレータが報告されている。これら技術は、微多孔構造を創出しやすいという観点から、200 nm以下の数平均繊維径の微細セルロースを用いて蓄電デバイス用セパレータを形成している。セルロース繊維径を非常に小さくし超微多孔構造を形成させることで、低内部抵抗性を発現させた技術であるものの、該セパレータを使用した蓄電デバイスでは、繊維が細過ぎて表面積が大きいが故に電極と接するセパレータ周辺で進行する酸化還元反応に対する耐性、すなわち耐久性の点において十分な性能を保有しているとは言えなかった。それ故、自動車用途で求められるようなセパレータとしての要求特性をすべて満足しているものではなく、上述した課題(1)と(2)の両者を解決するには至っていおらず、上述した課題(1)と(2)の両者を解決することができるセパレータを現実的な方法で提供できる技術は未だ確立されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭60－83826号公報

特許文献2：特許第4628764号公報

特許文献3：国際公開第2006／004012号パンフレット

特許文献4：特開2000－3834号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述の技術の状況に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、薄膜でありながら、電子材料向け絶縁フィルム等に要求される熱的安定性（線熱膨張率や高温での弾性保持）やシート強度の向上を両立する薄膜シートを提供すること、蓄電デバイス用セパレータ等に要求される耐ショート性及び化学的・物理的安定性に優れ、デバイスとしての低内部抵抗化のような固有の要求性能を実現し、さらに耐熱性、長期安定性に優れた薄膜シート材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討し、実験を重ねた結果、微細セルロース繊維からな微多孔性でかつ高空孔率の微細セルロースシートであって、再生セルロース微細繊維の比表面積相当繊維径を $0.20\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下、透気抵抗度が $1\text{ s}/100\text{ ml}$ 以上 $100,000\text{ s}/100\text{ ml}$ 以下、膜厚が $2\mu\text{m}$ 以上 $22\mu\text{m}$ 以下と設計することが、上述した課題を解決できる薄膜シート材料としての極めて高い性能を有することを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

[0011] すなわち、本発明は、以下の通りのものである：

〔1〕再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層を少なくとも一層含む単層又は3層以下の複数層から構成される薄膜シートであって、以下の要件：

（1）セルロース微細繊維層を構成する繊維の比表面積相当繊維径が $0.$

20 μm 以上2.0 μm 以下である；

(2) 透気抵抗度が1 s / 100 ml以上100,000 s / 100 ml以下である；及び

(3) 膜厚が2 μm 以上22 μm 以下である；
を満足することを特徴とする薄膜シート。

[2] 前記再生セルロース微細繊維を60重量%以上含む、[1]に記載の薄膜シート。

[3] 前記透気抵抗度が5 s / 100 ml以上40 s / 100 ml以下である、[1]又は[2]に記載の薄膜シート。

[4] 前記膜厚が8 μm 以上19 μm 以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の薄膜シート。

[5] 前記セルロース微細繊維層を構成する繊維の比表面積相当繊維径が0.20 μm 以上0.45 μm 以下である、[1]～[4]のいずれかに記載の薄膜シート。

[6] 前記セルロース微細繊維層の目付が4 g / m²以上13 g / m²以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の薄膜シート。

[7] 前記セルロース微細繊維層に天然セルロース微細繊維が50重量%未満で含まれる、[1]～[6]のいずれかに記載の薄膜シート。

[8] 前記セルロース微細繊維層に天然セルロース微細繊維が40重量%未満含まれる、[7]に記載の薄膜シート。

[9] 前記セルロース微細繊維層にセルロース以外の有機ポリマーからなる微細繊維が50重量%未満で含まれる、[1]～[8]のいずれかに記載の薄膜シート。

[10] 前記セルロース微細繊維層にセルロース以外の有機ポリマーからなる微細繊維が40重量%未満で含まれる、[9]に記載の薄膜シート。

[11] 前記セルロース以外の有機ポリマーからなる微細繊維がアラミドナノファイバー及び／又はポリアクリロニトリルナノファイバーである、[9]又は[10]に記載の薄膜シート。

[12] 前記セルロース微細繊維層が反応性架橋剤を10重量%以下を含む、[1]～[11]のいずれかに記載の薄膜シート。

[13] 前記3層以下の複数層構造の一層として、目付が3g/m²以上20g/m²以下である不織布又は紙である基材層を含む、[1]～[12]のいずれかに記載の薄膜シート。

[14] 前記3層以下の複数層構造の一層として、目付が3g/m²以上15g/m²以下である不織布又は紙である基材層を含む、[13]に記載の薄膜シート。

[0012] [15] 水系抄紙工程を含む、[1]～[14]のいずれかに記載の薄膜シートの製造方法。

[16] 塗工工程を含む、[1]～[14]のいずれかに記載の薄膜シートの製造方法。

[0013] [17] (A) [1]～[14]のいずれかに記載の薄膜シートに(B)樹脂が含浸されている複合シート。

[18] (A) [1]～[14]のいずれかに記載の薄膜シート、並びに(B)熱硬化した樹脂、光硬化した樹脂、及び熱可塑性樹脂からなる群から選ばれる1つ以上の樹脂を含む複合シート。

[19] 前記(B)樹脂が、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂又は汎用プラスチックの内のいずれか1つ以上である、[18]に記載の複合シート。

[20] 前記(B)樹脂が無機微粒子を50重量%未満で含む、[17]～[19]のいずれかに記載の複合シート。

[21] 前記無機微粒子が、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、MgO、ZnO、及びBaTiO₃からなる群から選ばれる1つ以上である、[20]に記載の複合シート。

[22] (A) [1]～[14]のいずれかに記載の薄膜シート、並びに(B)熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂を含む複合プリプレグシート。

[23] 前記(B)樹脂が、エポキシ系樹脂又はアクリル系樹脂である、[22]に記載の複合プリプレグシート。

〔24〕前記（B）樹脂が無機微粒子を50質量%未満で含む、〔22〕又は〔23〕に記載の複合プリプレグシート。

〔25〕前記無機微粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、及び BaTiO_3 からなる群から選ばれる1つ以上である、〔24〕に記載の複合合プリプレグシート。

[0014] 〔26〕〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の薄膜シートを含む繊維強化プラスチックシート用芯材。

〔27〕電子材料向けプリント配線基板用芯材である、〔26〕に記載の繊維強化プラスチックシート用芯材。

〔28〕電子材料向け絶縁フィルム用芯材である、〔26〕に記載の繊維強化プラスチックシート用基材。

〔29〕電子材料向けコア材用芯材である、〔26〕に記載の繊維強化プラスチックシート用芯材。

〔30〕〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の薄膜シートを含む繊維強化プラスチックシート用プリプレグ。

〔31〕電子材料向けプリント配線基板用プリプレグである、〔30〕に記載の繊維強化プラスチックシート用プリプレグ。

〔32〕電子材料向け絶縁フィルム用プリプレグである、〔30〕に記載の繊維強化プラスチックシート用プリプレグ。

〔33〕電子材料向けコア材用プリプレグである、〔30〕に記載の繊維強化プラスチックシート用プリプレグ。

〔34〕〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の薄膜シートを含む繊維強化プラスチックシート。

〔35〕電子材料向けプリント配線基板である、〔34〕に記載の繊維強化プラスチックシート。

〔36〕電子材料向け絶縁フィルムである、〔34〕に記載の繊維強化プラスチックシート。

〔37〕電子材料向けコア材である、〔34〕に記載の繊維強化プラスチック

ックシート。

[0015] [38] [1] ~ [14] のいずれかに記載の薄膜シートの片面又は両面に絶縁多孔膜が形成されている積層型薄膜シート。

[39] 前記絶縁多孔膜は、無機フィラー及び樹脂バインダーを含み、かつ、目付が 2 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下である、[38]に記載の積層型薄膜シート。

[40] [1] ~ [14] のいずれかに記載の薄膜シート又は[38]若しくは[39]に記載の積層型薄膜シートを含む蓄電デバイス用セパレータ。

[41] 前記蓄電デバイスが電気2重層キャパシタである、[40]に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[42] 前記蓄電デバイスがリチウムイオン2次電池である、[40]に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[43] 前記蓄電デバイスが液体型又は固体型のアルミ電解コンデンサである、[40]に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

[44] 前記蓄電デバイスがリチウムイオンキャパシタである、[40]に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

発明の効果

[0016] 本発明の薄膜シートは、薄くてかつ均一性に優れ、限定された透気抵抗度範囲、すなわち孔径を保有している。それ故、例えば繊維強化プラスチック用芯材として用いた際には、樹脂との複合化時の熱的安定性（線熱膨張率の低減や高温での弾性保持）を付与できる。また、電子材料向けのプリント配線基板用芯材、絶縁フィルム用芯材、コア材用芯材として用いた際には、薄膜でのシート強度確保と熱的安定性の両立をすることができる。さらには蓄電デバイス用セパレータとして使用した場合には、薄膜でありながら耐ショート性、耐熱性、及び化学的・物理的安定性に優れており、これを使用した蓄電デバイスは優れた電気特性（低内部抵抗化、小さな漏れ電流値等）、長期安定性を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

本実施形態は、再生セルロースを原料とすることで、微細化により所定の範囲の繊維径を有するセルロースナノファイバーを提供することができる。これにより作製した薄膜シートは薄くてかつ均一性に優れ、限定された透気抵抗度範囲、すなわち孔径を保有している。それ故、例えば繊維強化プラスチック用芯材として用いた際には、樹脂との複合化時の熱的安定性（線熱膨張率の低減や弾性率保持）を付与できる。また、電子材料向けのプリント配線基板用芯材、絶縁フィルム用芯材、コア材用芯材として用いた際には、薄膜での絶縁性確保と熱的安定性の両立をすることができる。さらには蓄電デバイス用セパレータとして使用した場合には、薄膜でありながら耐ショート性、耐熱性、及び化学的・物理的安定性に優れており、これを使用した蓄電デバイスは優れた電気特性（低内部抵抗化、小さな漏れ電流値等）、長期安定性を実現することができる。

[0018] 本実施形態の薄膜シートは、再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層を少なくとも一層含む単層又は3層以下の複数層から構成される薄膜シートであって、以下の要件：

（1）セルロース微細繊維層を構成する繊維の比表面積相当繊維径が0.

20 μm 以上2.0 μm 以下である；

（2）透気抵抗度が1 s / 100 ml以上100,000 s / 100 ml以下である；及び

（3）膜厚が2 μm 以上22 μm 以下である；

を満足することを特徴とする薄膜シートである。かかる薄膜シートは、繊維強化プラスチックフィルム用薄膜芯材や電子材料向けのプリント配線基板用芯材、絶縁フィルム用芯材、コア材用芯材、蓄電デバイス用セパレータとして好適に使用可能である。その理由を以下に説明する。

[0019] 例えば、繊維強化プラスチックフィルムの分野、特に電子材料の分野では小型化・薄膜化のニーズは大きい。例えば、プリント配線基板やプリント配

線をビルドアップ型に積層化させる際に各配線層の間の絶縁をとる手段として用いる絶縁層にはデバイスのコンパクト性、軽量化の観点から薄膜化のニーズがある。該用途分野に求められるものは薄くてかつ、樹脂含浸性等の加工工程での適性に優れ、熱的安定性の高い、繊維強化プラスチックフィルム用の芯材となり得る。

[0020] また、蓄電デバイスにおいて低内部抵抗化を追求すると、理想的にはセパレータがない、すなわちセパレータの存在する空間が電解液で満たされた状態が望まれる。これは、電解液に対して、元来非導電性固体であるセパレータの構成材料が極めて高い電氣的抵抗を有するためである。しかし、それでは正負電極の接触に基づくショート性に問題が生じるため、空孔率ができるだけ高い、すなわち、電解液で置換できる空間ができるだけ多いセパレータが必要となる。

[0021] セパレータの種類として、本発明のように不織布系のセパレータと微多孔膜（一般的には膜を多孔化したもの）系のセパレータが考えられるが、本発明者は、同程度の貫通孔サイズと同程度の空孔率を仮定した場合に特にセルロース系の不織布が望ましいことを見出した。材質としてセルロースが望ましい理由は、セルロースが両親媒性の表面特性を有し（例えば、H. Ono et al., Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 26, 569-572 (2001)）、多くの蓄電デバイスで使用される水系電解液又は有機系電解液に対する濡れ性が極めて良好であるからである。実際、アルミ電解コンデンサや鉛蓄電池用のセパレータとしてセルロース不織布（紙）が使用されている。また、微多孔膜に対し不織布系膜が優れる理由は、前者がオープンポア（貫通孔又は孔の両側が貫通孔に通じている孔）の他にクローズドポア（孔の片側が貫通孔に通じていない孔）が共存するのに対し、後者では構造上、ほぼオープンポアのみから構成され、表面濡れ性が良い場合には、空孔のほとんどが電解液で占められる状態を作ることができるためである。クローズドポアの存在する微多孔膜では、特に孔径が小さくなると、表面張力等種々の理由により電解液を含浸させた状態でも空孔が存在する。基本的に空気等の気相は電解液に比べ高い抵

抗値を有するため、クローズドポアの存在は内部抵抗を低減させるのを阻害する。

さらに内部抵抗を低減させるのに必要な方策はセパレータの膜厚を薄くすることであるが、通常の繊維（細いものでも繊維径は数 μm 以上）では不織布の膜厚を薄くするのに限界がある。何故ならば、比較的太い繊維で薄くて空孔率が高いセパレータを作ろうとすると貫通孔径は大きくなってしまい、耐ショート性に問題が生じるためである。逆に言えば、内部抵抗の低減化に寄与する薄い不織布系膜を高空孔率かつ微小な貫通孔径で提供しようとする微小な繊維径を有するセルロース繊維を使用することが必須条件となる。

[0022] 以下、本実施形態の薄膜シートについて詳細に説明する。

まず、本実施形態の薄膜シートを構成する微細セルロース繊維について説明する。

本実施形態において、再生セルロースとは、天然セルロースを溶解又は結晶膨潤（マーセル化）処理し再生して得られる物質であって、粒子線回折によって格子面間隔 0.73 nm 、 0.44 nm 及び 0.40 nm に相当する回折角を頂点とする結晶回折パターン（セルロースII型結晶）を与えるような分子配列を有する $\beta-1,4$ 結合グルカン（グルコース重合体）を言う。また、X線回折パターンにおいて、 2θ の範囲を $0^\circ \sim 30^\circ$ とするX線回折パターンが、 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ に1つのピークと、 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ に2つのピークとを有し、例えばレーヨン、キュプラ、テンセル等の再生セルロース繊維のことを意味する。これらの中でも微細化のし易さの観点から、繊維軸方向への分子配向性の高いキュプラ又はテンセルを原料として微細化した繊維を用いることが好ましい。

[0023] 再生セルロース微細繊維の最大繊維太さは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ここで、最大繊維太さが $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとは、以下の条件で測定されるセルロース不織布の電子顕微鏡（SEM）において、画像上で $15\text{ }\mu\text{m}$ の繊維径を超える繊維が全く確認できないことを意

味する。

セパレータの表面SEM画像を1万倍相当の倍率にて採取し、この画像中に含まれるいずれの交絡繊維についても繊維径が $15\mu\text{m}$ 以下であり、かつ同様にキャスト表面の任意の部分を同一条件のSEM画像で観察し、合計100本以上の繊維について同じように $15\mu\text{m}$ の繊維径を超える繊維が確認できない場合、最大繊維径が $15\mu\text{m}$ 以下であると定義する。但し、画像において数本の微細繊維が多束化して $15\mu\text{m}$ 以上の繊維径となっていることが明確に確認できる場合には $15\mu\text{m}$ 以上の繊維径をもつ繊維とはしないものとする。最大繊維太さが $15\mu\text{m}$ を超えると、シート厚みが厚くなってしまいうため、薄膜性の繊維強化プラスチックや電子絶縁フィルム、さらにはセパレータを製造するのに孔径等の均一性が確保し難くなるため好ましくない。

[0024] 本実施形態の薄膜シートとして、再生セルロースを50重量%以上含むセルロース微細繊維層の比表面積相当繊維径は、好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.40\mu\text{m}$ 以下である。ここで、比表面積相当繊維径について説明する。窒素吸着によるBET法を用いて比表面積をまず評価し、該比表面積に対し、セパレータを構成する繊維が仮想的に、繊維間の融着が全く起こっていない理想状態であり、かつセルロース密度が $d\text{ (g/cm}^3\text{)}$ であり L/D (L : 繊維長, D : 繊維径 (共に単位: μm)) が無限大である円柱である繊維によって表面が構成されると仮定した円柱モデルによって、比表面積と繊維径に関する次式:

$$\text{比表面積} = 4 / (d D) \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

を誘導した。BET法による比表面積を上式の比表面積として代入し、セルロース密度として $d = 1.50\text{ g/cm}^3$ を代入することにより繊維径 D に換算した数値を、比表面積相当繊維径と定義する。ここで、BET法による比表面積測定は、比表面積・細孔分布測定装置 (ベックマン・コールター社製) にて、試料約 0.2 g に対する液体窒素の沸点における窒素ガスの吸着量

を同装置のプログラムに則り測定した後、比表面積を算出した。

[0025] 本実施形態の薄膜シートは、再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層の比表面積相当繊維径を上記範囲に選択することにより、均一な厚み分布をもつ薄膜シートを好適に提供することができる。再生セルロースを50重量%以上含むセルロース微細繊維層の比表面積相当繊維径が $2.0\mu\text{m}$ を超えると、繊維径が太すぎるために、上述した微細繊維シート表面の凹凸が発生し微多孔構造の分布が大きくなる、すなわち大きな孔径の孔が散在するため、薄くて均一性に優れたシートを提供できなくなる。また、本実施形態の薄膜シートをセパレータとして使用する場合には、やはりセルロース微細繊維層の比表面積相当繊維径が $2.0\mu\text{m}$ を超えると、耐ショート性を保有しつつ薄膜化を追求するという本発明の目的の一つにそぐわなくなり、好ましくない。

[0026] 本実施形態の薄膜シートとして再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層の比表面積相当繊維径は、好ましくは $0.20\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 以上である。再生セルロースを50重量%以上含むセルロース微細繊維層の比表面積相当繊維径が $0.20\mu\text{m}$ 未満となると、微細繊維シートの孔径が小さくなりすぎてしまう。それ故、繊維強化プラスチック用途で薄膜シートと樹脂を複合化する際に樹脂が含浸しないこと、蓄電デバイスを組み充放電を続けて長期安定性評価をした際、繊維径が細すぎるために、劣化の原因となり、内部抵抗の経時的増大やガス発生に繋がることもあるため、好ましくない。

[0027] 本実施形態の薄膜シートとして再生セルロース微細繊維は、50重量%以上含むことが好ましい。より好ましくは60重量%、さらに好ましくは70重量%以上、最も好ましくは80重量%以上である。再生セルロースを50重量%以上含む微細繊維を使用することで、水中のセルロースナノファイバースラリーを用いて抄紙法、又は塗工法によりシート形成をする際、乾燥時に微細繊維層の収縮を抑制し、微細繊維層中の空孔や孔径を保持することが可能となる。それ故、繊維強化プラスチック用途で薄膜シートと樹脂とを複

合する際に樹脂が含浸しやすくなり複合化しやすいこと、再生セルロース微細繊維の交絡点数が通常のセルロース繊維シートのそれと比して多くなることで樹脂と複合化した際の熱的安定性（線熱膨張率の低減、高温時の弾性保持）を高めることができる。

[0028] 本実施形態の薄膜シートは、透気抵抗度が $1\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以上 $100,000\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以下の範囲であることを特徴としている。ここで、透気抵抗度はJIS P 8117に記載のガーレー試験機法に基づき測定される数値を意味する。より好ましくは、透気抵抗度が $2\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以上 $10,000\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以下、さらに好ましくは、 $5\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以上 $1,000\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以下、最も好ましくは $8\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以上 $40\text{ s} / 100\text{ cc}$ 以下の範囲内である。透気抵抗度が $1\text{ s} / 100\text{ cc}$ より低いシートでは、微細な繊維で構成されていながら欠点なく均一にシート製造することは困難である。かつセパレータとしては、耐ショート性と強度の面で問題が生じ、セパレータとしての機能を発現しなくなるため好ましくない。また、 $100,000\text{ s} / 100\text{ cc}$ を超える場合には、空孔率が低下するか、あるいは孔径が小さくなり過ぎる。故に、本発明の薄膜シートを繊維強化プラスチックとして使用する際に、薄膜シートに樹脂が含浸せず、複合化が不完全となり、本来発現すべき複合シートの熱的安定性（線熱膨張率の低減や高温での弾性保持）を失ってしまう。他にもセパレータとして使用する際に電解液のイオン透過性の点で不利となり、内部抵抗を高める効果として作用し、また繊維強化プラスチックフィルム用基材として適用する場合には複合化する樹脂の含浸性が悪くなるため、共に薄膜シートとしては好ましくない。

[0029] 本実施形態の薄膜シートは、上述したように微細セルロース繊維をシート状に加工して得ることができるが、加工上や機能上の制約により実質的に膜厚は $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $22\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ここで、膜厚の測定は、面接触型の膜厚計、例えばMitutoyo製の膜厚計（Model ID-C112XB）等を用い、セパレータから $10.0\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$ の正方形片を切り

取り種々な位置について5点の測定値の平均値を膜厚 T (μm)とする。また、膜厚の測定で切り取った $10.0\text{cm} \times 10.0\text{cm}$ の正方形片の膜厚 T (μm)と、その重さ W (g)から、以下の式：

$$WO = 100 \times W$$

を用いて膜の目付 WO (g/m^2)を算出することができる。

[0030] 本実施形態の薄膜シートは、より好ましくは、膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $21\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $8\mu\text{m}$ 以上 $19\mu\text{m}$ 以下である。膜厚が上記の範囲であると、電子材料絶縁フィルムとして複合シートを作製した際に厚みを最小化することができる。他にも、セパレータ用途で低内部抵抗等の電気特性（機能面）やセパレータを捲回してデバイスを組み立てる際の取り扱い性が極めて良好なセパレータとなる。本発明の薄膜シートを繊維強化プラスチック用として用いる場合にも膜厚が該範囲にあると軽量化やコンパクト化の点で有効である。厚みが $2\mu\text{m}$ より薄いとデバイス組み立て工程において取り扱い難くなり不適切な場合があり、経時的劣化に伴うショートの発生長期安定性の観点からも好ましくない。また、厚みが $22\mu\text{m}$ よりも大きいと、低内部抵抗化等の望ましい効果が期待できなくなることもある。

[0031] 本実施形態の薄膜シートに用いられるセルロース微細繊維層の目付は、 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $4\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $13\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。目付が $1\text{g}/\text{m}^2$ 未満だと、各種デバイスへの組み立て工程において取り扱い難くなり不適切な場合があり、長期安定性の観点から好ましくない。目付が $20\text{g}/\text{m}^2$ より大きいと、薄膜化できないうえに、薄膜シート中の孔径や空孔率が低下し、樹脂含浸性が悪化してしまうこと、セパレータとしては絶縁体目付が増大することにより低内部抵抗化等の望ましい効果が期待できなくなるおそれがある。

[0032] 本実施形態の薄膜シートに用いられる、再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層には、さらに再生セルロース微細繊維の他に天然セルロース微細繊維が50重量%未満含まれていてもよい。天然セ

ルコース微細繊維を使用することで、その構成単位であるマイクロフィブリルの細さから、 $0.20\mu\text{m}$ 未満の繊維径の微細セルコース繊維の製造が比較的容易に得られ、またより細く繊維長／繊維径比率の大きな天然セルコース微細繊維の混在により薄膜シートの強度を増大させることができる。これを50重量%未満含むことで、セルコース微細繊維層の強度が増加し、デバイスを組み立てる際の取り扱い性が極めて良好な薄膜シートとなる。該含有率は、より好ましくは40重量%未満、さらに好ましくは30重量%である。

[0033] 本実施形態の薄膜シートに用いられる、セルコース微細繊維層中の天然セルコース微細繊維径は、最大繊維太さが $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。最大繊維径が太すぎる場合、上述した微細繊維による微多孔構造に基づいた高い均一性を利用して薄膜化を追求するという本発明の目的の一つにそぐわなくなるため、好ましくない場合がある。

セルコースの最大繊維径が $15\mu\text{m}$ を越えない天然セルコース微細繊維としては、広葉樹又は針葉樹から得られる木材パルプ、精製リントーあるいは各種植物種（竹、麻系繊維、バガス、ケナフ、リントー等）からの精製パルプ等を高度に微細化処理したものの他に、セルコース生産菌（バクテリア）の作るバクテリアセルコース（BC）のようなネバードライで微細繊維の集合体である天然セルコース微細繊維も含まれる。

[0034] また、本実施形態の薄膜シートに用いられる、再生セルコース微細繊維を50重量%以上含むセルコース微細繊維層には、さらに再生セルコース微細繊維の他にセルコース以外の有機ポリマーからなる微細繊維が50重量%未満含まれていてもよく、より好ましくは40重量%未満、さらに好ましくは30重量%未満である。該有機ポリマーとしては微細繊維を製造し得る有機ポリマーであれば何でも使用することができ、例えば芳香族系又は脂肪族系のポリエステル、ナイロン、ポリアクリロニトリル、セルコースアセテート、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリケトン、芳香族系ポリアミド、ポリイミド、絹、羊毛等のセルコース以外の天然有機ポリマーを挙げることができるがこれらに限定されない。該有機ポリマーからなる微細

繊維は、有機繊維を叩解、高圧ホモジナイザー等による微細化処理により高度にフィブリル化又は微細化させた微細繊維、各種ポリマーを原料としてエレクトロスピニング法によって得られる微細繊維、各種ポリマーを原料としてメルトブローン法によって得られる微細繊維等を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの中でも、特にポリアクリロニトリルナノファイバーや全芳香族ポリアミドであるアラミド繊維を高圧ホモジナイザーにより微細化した微小繊維状アラミドは、アラミド繊維の高耐熱性、高い化学的安定性も相まって、好適に使用することができる。これら有機ポリマーの微細繊維径は、最大繊維太さが $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。最大繊維径が太すぎる場合、上述した微細繊維による微多孔構造に基づいた高い均一性を利用して薄膜化を追求するという本発明の目的の一つにそぐわなくなるため、好ましくない場合がある。

[0035] 次にセルロース微細繊維の製造方法について記載する。

セルロース繊維の微細化は、再生セルロース繊維、天然セルロース繊維共に、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。特に再生セルロース繊維を微細化する場合には前処理工程は油剤を除去するための、場合によって界面活性剤を使用する水洗工程にて実施できるが、天然セルロース繊維の前処理工程においては、 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 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、原料パルプが以降の工程で微細化し易い状態にしておくことは有効である。該前処理工程の際に、 1 重量%以下の濃度の無機酸（塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸など）ないしは有機酸（酢酸、クエン酸など）を添加してオートクレーブ処理を行うことも場合によっては有効である。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等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。

叩解処理工程以降については、再生セルロース繊維、天然セルロース繊維共に以下の内容で製造する。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徹底的に促進させる。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。

[0036] 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。この範囲の固形分濃度の場合、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。

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等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）スギノマシンのアルティマイザー等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。

[0037] 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、天然セルロース微細繊維として、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繊維の調製においては、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、通常のみ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。

[0038] 尚、本実施形態では、上記の原料の異なる再生セルロース又は天然セルロース系の微細繊維やフィブリル化度の異なる天然セルロースの微細繊維、表

面を化学処理された天然セルロースの微細繊維、有機ポリマーの微細繊維などを2種類以上、所定量混合させてセルロース微細繊維層を形成させることも有効である場合がある。

[0039] 本実施形態の薄膜シートに用いられるセルロース微細繊維層は、反応性架橋剤を10重量%以下含んでいても強度補強のために有効であることがある。反応性架橋剤とは、多官能性イソシアネートに由来する反応体のことを言い、多官能性イソシアネート化合物と活性水素含有化合物との付加反応により生成した樹脂をいう。反応性架橋剤を10重量%以下含んでいることで、セルロース微細繊維層の強度が増加し、デバイスを組み立てる際の取り扱い性が極めて良好な薄膜シートとなる。より好ましくは6重量%以下である。

本実施形態の薄膜シートに用いられるセルロース微細繊維層中の反応性架橋剤を形成する、反応性架橋剤多官能性イソシアネート化合物としては、例えば、芳香族多官能性イソシアネート、芳香脂肪族多官能性イソシアネート、脂環族多官能性イソシアネート、脂肪族多官能性イソシアネート等が挙げられる。黄変性が少ないという観点から脂環族多官能性イソシアネート及び脂肪族多官能性イソシアネートがより好ましい。また、多官能性イソシアネート化合物は1種類又は2種類以上含まれていてもよい。

[0040] 芳香族多官能性イソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート及びその混合物(TDI)、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、粗製TDI、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、粗製MDI、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族多官能性イソシアネートが挙げられる。

脂環族多官能性イソシアネートとしては、例えば、1,3-シクロペンタレンジイソシアネート、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート等の脂環族多官能性イソシアネートが挙げられる。

脂肪族多官能性イソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシ

アネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ペンタメチ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等の脂肪族多官能性イソシアネート等が挙げられる。

活性水素含有化合物としては、例えば、1価アルコール、多価アルコール及びフェノール類を含む水酸基含有化合物、アミノ基含有化合物、チオール基含有化合物、カルボキシル基含有化合物等が挙げられる。また、空気中あるいは反応場に存在する水や二酸化炭素なども含まれる。活性水素含有化合物は、1種類又は2種類以上が含まれていてもよい。

[0041] 1価アルコールとしては、例えば、炭素数1～20のアルカノール（メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、デカノール、ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール及びステアリルアルコール等）、炭素数2～20のアルケノール（オレイルアルコール及びリノリルアルコール等）及び炭素数7～20の芳香脂肪族アルコール（ベンジルアルコール及びナフチルエタノール等）等が挙げられる。

多価アルコールとしては、例えば、炭素数2～20の2価アルコール〔脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-又は1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール及び1, 10-デカンジオール、等）、脂環式ジオール（シクロヘキサジオール及びシクロヘキサジメタノール等）及び芳香脂肪族ジオール〔1, 4-ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼン等〕等〕、炭素数3～20の3価アルコール〔脂肪族トリオール（グリセリン及びトリメチロールプロパン等）等〕及び炭素数5～20の4～8価アルコール〔脂肪族ポリオール（ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリン及びジペンタエリスリトール等）及び糖類（ショ糖、グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシド及びその誘導体）〕等が挙げられる。

[0042] フェノール類としては、例えば、1価のフェノール（フェノール、1-ヒドロキシナフタレン、アントロール及び1-ヒドロキシピレン等）、多価フ

ェノール〔フロログルシン、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシナフタレン、1, 4, 5, 8-テトラヒドロキシアントラセン、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物（ノボラック）、米国特許3 2 6 5 6 4 1号明細書に記載のポリフェノール等〕等が挙げられる。

アミノ基含有化合物としては、例えば、炭素数1～20のモノハイドロカルビルアミン〔アルキルアミン（ブチルアミン等）、ベンジルアミン及びアニリン等〕、炭素数2～20の脂肪族ポリアミン（エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びジエチレントリアミン等）、炭素数6～20の脂環式ポリアミン（ジアミノシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジアミン及びイソホロンジアミン等）、炭素数2～20の芳香族ポリアミン（フェニレンジアミン、トリレンジアミン及びジフェニルメタンジアミン等）、炭素数2～20の複素環式ポリアミン（ピペラジン及びN-アミノエチルピペラジン等）、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等）、ジカルボン酸と過剰のポリアミンとの縮合により得られるポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ヒドラジン（ヒドラジン及びモノアルキルヒドラジン等）、ジヒドラジッド（コハク酸ジヒドラジッド及びテレフタル酸ジヒドラジッド等）、グアニジン（ブチルグアニジン及び1-シアノグアニジン等）及びジシアンジアミド等が挙げられる。

[0043] チオール基含有化合物としては、例えば、炭素数1～20の1価のチオール化合物（エチルチオール等のアルキルチオール、フェニルチオール及びベンジルチオール）、多価のチオール化合物（エチレンジチオール及び1, 6-ヘキサンジチオール等）等が挙げられる。

カルボキシル基含有化合物としては、1価のカルボン酸化合物（酢酸等のアルキルカルボン酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸）、多価のカルボン酸化合物（シュウ酸やマロン酸等のアルキルジカルボン酸及びテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等）等が挙げられる。

- [0044] 本実施形態の薄膜シートに用いられるセルロース微細繊維層は、3層以下の複数層構造の一層として目付が 3 g/m^2 以上 20 g/m^2 以下、より好ましくは 15 g/m^2 以下である不織布又は紙である基材層を含んでいてもよい。目付が 3 g/m^2 以上 20 g/m^2 以下である不織布又は紙である基材層を含むことで、薄膜のセルロース微細繊維層自体の強度が不足していたとしても、基材層が強度を補うために、薄膜シートとしての機能を保持しながら、部材や部品を作製する際の取り扱い性が極めて良好な薄膜シートとなる。
- [0045] 本実施形態の薄膜シートに用いられる基材層としては、例えば、6-ナイロンや6, 6-ナイロン等のポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレートやポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、木材パルプやコットンリントー等の天然セルロース繊維、ビスコースレーヨンや銅アンモニアレーヨン等の再生セルロース繊維及びリヨセルやテンセル等の精製セルロース繊維の群から選ばれる少なくとも1種からなる不織布又は紙である。電解液や複合化する樹脂の含浸性の観点から、セルロースやナイロン、ポリプロピレンであることが好ましい。また上記基材層は、本発明で規定する膜厚範囲からメルトブローン又はエレクトロスピンニング系の不織布であると好適に使用でき、更にカレンダー処理により薄膜化した基材を用いることがより好ましい。
- [0046] 本実施形態の薄膜シートには、片面又は両面に絶縁多孔膜を形成していてもよい。特に薄膜シートを蓄電デバイス用セパレータとして利用する場合に、蓄電デバイスは内部短絡等の原因により電池内部で局所的な発熱が生じた場合、発熱部位周辺のセパレータが収縮して内部短絡がさらに拡大し、暴走的に発熱して発火・破裂等の重大な事象に至ることがある。薄膜シートの片面又は両面に絶縁多孔膜を形成する積層型構造をもたせることで、短絡の発生や拡大を防ぎ、安全性の高い蓄電デバイスを提供できる。
- [0047] 本実施形態の積層型薄膜シートに形成される、片面又は両面に絶縁多孔膜は、無機フィラーと熱硬化性樹脂からなり、熱硬化性樹脂が無機フィラーを

埋没させることなく、無機フィラー間の空隙を保持していることが好ましい。無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化ジルコニウムなどの無機酸化物や無機水酸化物、窒化アルミニウムや窒化珪素などの無機窒化物、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウム、シリコン、アルミニウム化合物、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、マイカ、モンモリロナイトの群から選ばれる少なくとも1種である。

[0048] 本実施形態に用いられる熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、オキセタン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、ノボラック系樹脂、レゾール系樹脂、ウレア系樹脂、メラミン系樹脂などが挙げられ、これらを単独で使用することもでき、2種以上を併用することもできる。これらの熱硬化性樹脂は、取り扱いやすさと安全性の点で水分散体が好ましい。水分散体には必要に応じて分散剤、乳化剤、有機溶剤などを含有してもよい。エポキシ系樹脂としては、例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸ブチル、スチレンなどの共重合体が挙げられる。アクリル系樹脂としては、例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、スチレンなどの共重合体が挙げられる。

[0049] 本実施形態の薄膜シートに形成される、片面又は両面に絶縁多孔膜は、無機フィラーと熱硬化性樹脂の混合スラリーを不織布基材に接触させ、乾燥させることによって作製され、セルロース微細繊維層に固着する。混合スラリーには、必要に応じて増粘剤、消泡剤、有機溶剤を添加してもよい。

本実施形態の積層型薄膜シートに形成される、片面又は両面に絶縁多孔膜は、目付が 2 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下であることが好ましい。目付が 2 g/m^2 であると、ピンホールが生成する場合があります。他方、目付が 10 g/m^2 より大きいと、絶縁層が厚くなりすぎて内部抵抗の上昇や、折り曲げ加工時に無機フィラーの粉落ちや、剥離が生じる場合がある。積層型薄膜シート

中の無機フィラーの含有率は15.0～50.0重量%が好ましい。セパレータ中の熱硬化性樹脂の固形分含有率は、1.0～15.0重量%がさらに好ましい。無機フィラーの含有率が10.0重量%未満で、熱硬化性樹脂の固形分含有率が20.0重量%超だと、ピンホールが生成する場合がある。無機フィラーの含有率が70.0重量%超で、熱硬化性樹脂の固形分含有率が0.1重量%未満だと、無機フィラーの粉落ちや剥離が生じる場合がある。

[0050] さらに本実施形態の薄膜シートにおいては、用途によっては、含有金属イオン量の一つの尺度となる塩素イオン含有濃度が40ppm以下が好ましい。塩素イオン含有濃度が40ppm以下であると、Na, Ca等の金属イオン類も相対的に低い濃度で含まれることとなり、その結果、例えばセパレータの耐熱性および該セパレータが組み込まれた蓄電デバイスの電気特性の阻害を抑制することができるためである。さらに好ましくは30ppm以下、最も好ましくは25ppm以下であると、より好適に耐熱性が発現される。塩素イオン濃度の評価はイオンクロマトグラフィー法で行うことができる。

[0051] 本実施形態の薄膜シートの主な製造方法としては、再生セルロース微細繊維を水等の分散媒体へ高度に分散させた分散液を抄紙法や塗工法により製膜するが、乾燥工程における負荷等の製膜法の効率性の視点から抄紙法により製膜するのが好ましい。従来は、本発明のようなセルロースの微細繊維から空孔率の高い薄膜シートを製造するためには、乾燥時の繊維間の融着、凝集を抑えるために抄紙によって形成される湿紙中の水を有機溶媒に置換した後に乾燥させるか、ないしは有機溶媒を含有した分散液を塗布用の塗工液として使用する必要があった（例えば、特許第4753874号を参照のこと）。しかしながら、本実施形態では、比表面積相当径が0.20 μ m以上2.0 μ m以下の再生セルロース微細繊維を所定量含有させることにより、有機溶媒を使用することなく抄紙法あるいは塗工法により薄膜シートとして必要な空孔を乾燥時に保持することが可能であることが見い出された。ここで、比表面積相当径が0.20 μ m以上2.0 μ m以下の再生セルロース微細繊維

維とは、該当する再生セルロース微細繊維のみを含む水分散体から単層の抄紙（目付：10 g/m²）を行い、製膜した際に得られる単層シートのBET法による比表面積測定から先に示した数式により算出した比表面積相当繊維径が0.20 μm以上2.0 μm以下である再生セルロース微細繊維を意味する。該比表面積相当繊維径は、好ましくは0.25 μm以上であることが好ましい。また、該比表面積相当繊維径は、好ましくは1.0 μm以下、さらに好ましくは0.45 μm以下、最も好ましくは0.40 μm以下である。該比表面積相当繊維径が0.20 μmよりも小さくなると水系湿紙からの乾燥からは本発明の薄膜シートとして相応しい空孔を保つのが難しくなり、また、該比表面積相当繊維径が2.0 μmよりも大きくなると薄膜化と均一性を両立できなくなる問題が発生し易くなる。

[0052] 本実施形態の薄膜シートを製造する場合には、抄紙用又は塗工用の水分散液としてセルロース微細繊維を高度に分散させる際の分散法も重要であり、その選択は、後述する薄膜シートの厚みの均一性に大きく影響を及ぼす。

上述した製造方法によりフィブリル処理又は微細化処理によって得られた再生セルロース微細繊維を含有する分散液はそのままで又は水で希釈し、適当な分散処理により分散させて本実施形態のセパレータを調製するための抄紙用又は塗布用の分散液とすることができる。再生セルロース微細繊維以外の成分、例えば天然セルロース微細繊維やセルロース以外の有機ポリマーからなる微細繊維、又は反応性架橋剤などは上述した分散液製造の各工程のどのタイミングで混合してもよいが、抄紙用又は塗布用の分散液を製造する段階で加えるのが望ましいこともある。該成分を混入後適当な分散処理により分散し、抄紙用又は塗工用の分散液とする。特に再生セルロース微細繊維以外の微細繊維を混合するタイミングに関しては、パルプ又はカット糸の段階から叩解工程で再生セルロース原料（カット糸）と混合し、叩解してもよいし、叩解処理した原料を高圧ホモジナイザー等による微細化処理を行う工程で混合してもよい。抄紙用あるいは塗工用の分散液の希釈後、又は原料混合後の希釈処理はどのような分散方法を用いてもよいが、混入している原料

成分の内容に応じて適宜に選択する。例えば、ディスパー型の攪拌機、各種ホモミキサー、各種ラインミキサー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。

[0053] 以下、主に抄紙法による製膜方法について記載する。

抄紙方法は、バッチ式の抄紙機は勿論、工業的に利用可能なすべての連続抄紙機を用いて実施することができる。特に、傾斜ワイヤー型抄紙機、長網式抄紙機、丸網式抄紙機によって好適に本実施形態の複合シート材料を製造することができる。膜質均一性を高めるために、一機又は二機以上（例えば、下地層抄紙は傾斜ワイヤー型抄紙機、上地層抄紙では丸網式抄紙機を用いる等）の抄紙機を用いて多段式の抄紙を施すのも場合によっては有効である。多段式の抄紙とは、例えば、1段目で 5 g/m^2 の目付で抄紙を行い、そこで得られた湿紙上で2段目の 5 g/m^2 の抄紙を行って、合計 10 g/m^2 の目付の本発明の複合シート材料を得るという技術である。多段抄紙の場合は、上層と下層を同じ分散体から製膜する場合には単層の本発明の複合シート材料となるが、下層として第1段で例えば、フィブリル化繊維を用いて目の細かな湿紙の層を形成させ、その上から第2段で前述した分散体による抄紙を行い、下層である湿紙を後述するフィルターとして機能させることもできる。

[0054] 本実施形態の薄膜シートは微細繊維を使用するため、抄紙法で製膜する際には抄紙時に微細繊維が抜けることのない微細な構造を有する濾布やプラスチックワイヤーを用いることが好ましい。このような微細な構造を有する濾布またはプラスチックワイヤーとして、基本的には、抄紙用の分散液中の固形分が湿紙として歩止まる、すなわち抄紙工程における固形分の収率として、90重量%以上、好ましくは95重量%以上、より好ましくは99重量%以上である濾布やプラスチックワイヤーを選択すると工業的に好適な生産が可能となる。該収率が高いことは、フィルター内部への食い込みが低いことも意味し、抄紙製膜後の剥離性が良好になる点でも好ましい。また、フィルターの目のサイズが細くなると上記収率は向上するので望ましいが、その

ため濾水性が悪くなると、湿紙の生産速度が遅くなるため好ましくない。すなわち、大気圧下25℃でのワイヤーメッシュ又は濾布の水透過量が、好ましくは $0.005 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上、より好ましくは $0.01 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上であると、生産性の観点からも好適な抄紙が可能となる。実際には、固形分の収率が高く、濾水性も良好な濾布やプラスチックワイヤーを選ぶことが好ましい。上記の条件を満たす濾布やプラスチックワイヤーは限定されるが、例えば、SEFAR社（スイス）製のTETEXMONODLW07-8435-SK010（PET製）、濾布として敷島カンバス社製NT20（PET／ナイロン混紡）、日本フィルコン社製のプラスチックワイヤーLTT-9FE、さらには特開2011-42903に記載の多層化ワイヤーを挙げることができるが、これらに限定されない。

- [0055] 微細セルロース繊維の濃度が0.01重量%以上0.5重量%以下、より好ましくは0.05重量%以上0.3重量%以下に調製した抄紙用分散液を上述した条件を満足する濾布上でサクシヨンの稼働等により濾過することによって該濾布上に堆積させ、該セルロース繊維の固形分4重量%以上の湿紙を製造することができる。この際の固形分率は、できるだけ高い方が好ましく、好ましくは8重量%以上、さらに好ましくは12重量%以上である。この湿紙に対して、さらにプレス処理することにより、抄紙用分散体中の分散媒体を高効率で除去し、得られる湿膜中の固形分率を高めることができ、より強度の高い湿紙を得ることが可能となる。この後にドラムドライヤー等の乾燥設備によって乾燥処理を行い、薄膜シートとして巻き取る。乾燥工程では湿紙を乾燥させることにより本発明のセパレータを得ることができる。乾燥は、ドラムドライヤーやピンテンター式熱風乾燥室での大気圧下での乾燥を通常行うが、場合によっては加圧下又は真空下での乾燥を実施しても構わない。この際、物性の均一性を確保し、幅方向の収縮を抑える目的により、湿紙は有効に定長乾燥させることができるドラムドライヤーにより乾燥させることがより好ましい。乾燥温度は、60℃～150℃の範囲で適宜選択すればよい。場合によっては、60～80℃程度の低い温度で粗乾燥して湿紙

に自立性を与え、100℃以上での本乾燥工程とするような多段式の乾燥も操作上、有効であることもある。

[0056] 本実施形態の薄膜シートを連続的に製膜するためには、上述したような抄紙工程と乾燥工程、場合によってはカレンダー処理による平滑化工程を連続的に実施すると有効である場合が多い。カレンダー装置による平滑化処理を施すことにより、上述した薄膜化が可能となり、広範囲の、膜厚／透気抵抗度／強度の組み合わせの本発明の薄膜シートを提供することが可能となる。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、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、多種の物性バランスをもつ本発明の薄膜シートを得ることができる。

また、上述した抄紙による製膜プロセスにおいて、使用する抄紙用の濾布又はプラスチックワイヤーは、エンドレス仕様のものを用いて全工程を一つのワイヤーで行うか、あるいは途中で次工程のエンドレスフィルター又はエンドレスのフェルト布にピックアップして渡すか又は転写させて渡すか、あるいは連続製膜の全工程又は一部の工程を、濾布を使用するロール to ロールの工程にするかのいずれかをとり得る。もっとも、本実施形態のセパレータの製法はこれに限定されるものではない。

[0057] 次に、（A）本実施形態の薄膜シートと（B）樹脂との複合化について説明する。

再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層は、比表面積相当繊維径が0.20μm以上2.0μm以下と設計するため、ナノファイバーの特徴である単位体積当たりの交絡点は多いものの、シート形成時のセルロース水酸基由来の乾燥収縮を防ぎ、空孔率及び孔径を保持することができる。孔径を保持できるが故に、セルロース微細繊維層へ樹脂を容易に含浸させることができ、セルロース微細繊維層と樹脂を複合化することができる。

再生セルロース微細繊維層に含浸できる樹脂としては、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂、またこれらの樹脂を熱硬化又は光硬化した樹脂、さらには熱可塑性樹脂が挙げられる。

再生セルロース微細繊維層に含浸できる熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、オキセタン系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、ノボラック系樹脂、レゾール系樹脂、ウレア系樹脂、メラミン系樹脂などが挙げられ、これらを単独で使用することもでき、2種以上を併用することもできる。

[0058] 熱硬化性樹脂には、屈折率の向上、硬化性の向上、密着性の向上、硬化成形物の柔軟性の向上及び、熱硬化性樹脂組成物の低粘度化によるハンドリング性向上に優れた特性を有する熱硬化性樹脂組成物を提供する目的で、それぞれの目的に適した熱硬化性化合物を添加することが好ましい。これらの使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でも構わない。熱硬化性化合物の添加量は再生微細セルロース繊維層100重量部に対して、10～1,000質量部とするのが好ましく、50～500質量部とするのがより好ましい。添加量が10質量部以上で、熱安定性（線熱膨張率の低減、高温時の弾性保持）を発揮するのに有効であり、添加量が1,000質量部以下であれば、熱硬化性樹脂組物及び硬化成形物の高透過性、及び高耐熱性を維持することが可能である。

[0059] 熱硬化性樹脂として添加が可能なエポキシ化合物は、例えば高温時に熱安定性を有する芳香族基を含有したエポキシ化合物である。例としては2官能以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラブプロモビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-тетрамethylбифенил、1,6-ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、トリス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタンとエビ

クロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。また、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル骨格を有するエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートが挙げられる。また、 T_g の著しい低下を引き起こさない範囲で脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂を配合することもできる。

[0060] 熱硬化性樹脂として添加が可能なエポキシ化合物の他には、硬化剤として液状芳香族ジアミン硬化剤を添加することが好ましい。ここで液状とは25℃、0.1MPaの状態で液体であることを指す。また、芳香族ジアミン硬化剤とは、分子内に芳香環に直結した2個のアミン性窒素原子を有し、かつ複数の活性水素を有する化合物を意味する。また、ここで「活性水素」とはアミン性窒素原子に結合した水素原子をいう。強化繊維への含浸性を確保するために液状であることが必要であり、高 T_g の硬化物を得るために芳香族ジアミン硬化剤であることが必要である。例えば、4,4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-イソプロピルアニリン)、4,4'-メチレンビス(N-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(N-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(N-sec-ブチルアニリン)、N,N'-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジエチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、4,6-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、2,4-ジエチル-6-メチル-1,3-フェニレンジアミン、4,6-ジエチル-2-メチル-1,3-フェニレンジアミンなどの液状芳香族ジアミン硬化剤が挙げられる。これらの液状芳香族ジアミン硬化剤は単体で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

[0061] さらに、本開発の熱硬化性を有する樹脂としてエポキシ化合物の他に添加が可能なものとしては、潜在性硬化剤を添加してもよい。潜在性硬化剤とは、室温ではエポキシ樹脂に不溶の固体で、加熱することにより可溶化し硬化促進剤として機能する化合物であり、常温で固体のイミダゾール化合物や、

固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤、例えば、アミン化合物とエポキシ化合物との反応生成物（アミン-エポキシアダクト系）、アミン化合物とイソシアネート化合物または尿素化合物との反応生成物（尿素型アダクト系）等が挙げられる。

[0062] 常温で固体のイミダゾール化合物としては、例えば、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2-メチルイミダゾリル-(1))-エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1)')-エチル-S-トリアジン・イソシアヌール酸付加物、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテイト、N-(2-メチルイミダゾリル-1-エチル)-尿素、N,N'-(2-メチルイミダゾリル-(1)-エチル)-アジボイルジアミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0063] 固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤（アミン-エポキシアダクト系）の製造原料の一つとして用いられるエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシノールなど多価フェノール、グリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールとエピクロロヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；p-ヒドロキシ安息香酸、 β -ヒドロキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエーテルエステル；フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエステル；4,4'-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノールなどとエピクロロヒドリンと

を反応させて得られるグリシジルアミン化合物；更にはエポキシ化フェノールノボラック樹脂、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂、エポキシ化ポリオレフィンなどの多官能性エポキシ化合物やブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートなどの単官能性エポキシ化合物；等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0064] 上記固体分散型アミンアダクト系潜在性硬化促進剤のもう一つの製造原料として用いられるアミン化合物は、エポキシ基と付加反応しうる活性水素を分子内に1個以上有し、かつ1級アミノ基、2級アミノ基および3級アミノ基の中から選ばれた官能基を少なくとも分子内に1個以上有するものであればよい。このような、アミン化合物の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。すなわち、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、*n*-プロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンのような脂肪族アミン類；4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-メチルアニリンなどの芳香族アミン化合物；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、ピペリジン、ピペラジンなどの窒素原子が含有された複素環化合物；等が挙げられる。

[0065] さらに、本開発の熱硬化性を有する樹脂としてエポキシ化合物の他に添加が可能なものとしては、光酸発生剤を添加してもよい。光酸発生剤としては、紫外線照射によりカチオン重合可能な酸を発生するものが用いられる。このような光酸発生剤としては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等のアニオン成分と、カチオン成分とからなるオニウム塩（ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、セレニウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム塩、ホスホニウム塩等）が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上併せて用いられる。具体的には、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、芳香族スルホキシニウム塩等を用いることができる。その

中でも、光硬化性と透明性の観点より、ヘキサフルオロリン酸塩、あるいはヘキサフルオロアンチモネートをアニオン成分とする光酸発生剤が好ましい。

光酸発生剤の含有量は、エポキシ化合物の総重量100重量部に対し、0.5～2.0重量部の範囲に設定する必要がある。より好ましくは0.5～1.5重量部の範囲である。光酸発生剤の含有量が少なすぎると、硬化性が悪化したり耐熱性が低下する恐れがあり、含有量が多すぎると、硬化性は向上する一方で透明性が損なわれることとなる。

[0066] また、本発明の熱硬化性を有する樹脂としてエポキシ化合物の他に添加が可能なものには、上記各成分に加え、必要に応じて他の添加剤を適宜配合することができる。例えば、硬化性を高める目的で、アントラセン等の光増感剤や酸増殖剤等を必要に応じて配合することができる。また、ガラス等の基材上に硬化物を作製する用途においては基材との接着性を高めるために、シラン系あるいはチタン系等のカップリング剤を添加してもよい。さらには、酸化防止剤、消泡剤等も適宜配合することができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。そして、これら他の添加剤は、硬化性樹脂組成物全体の5重量%以下の範囲内で用いることが、本発明の作用効果を阻害しない観点から、好ましい。

[0067] 再生セルロース微細繊維層に含浸できる光硬化性を有する樹脂としては、1分子内に1つ又は2つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。

光硬化性樹脂には、屈折率の向上、硬化性の向上、密着性の向上、硬化成形物の柔軟性の向上及び、感光性樹脂組成物の低粘度化によるハンドリング性向上に優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する目的で、それぞれの目的に適した1分子内に1つ又は2つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物を添加することが好ましい。これらの使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でも構わない。1分子内に1つ又は2つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物の添加量は再生微細セルロース繊維層100

重量部に対して、10～1,000質量部とするのが好ましく、50～500質量部とするのがより好ましい。添加量が10質量部以上で、熱安定性（線熱膨張率の低減、高温時の弾性保持）を発揮するのに有効であり、添加量が1,000質量部以下であれば、感光性樹脂組物及び硬化成形物の高透過性、及び高耐熱性を維持することが可能である。

[0068] 光硬化性樹脂として添加が可能な（メタ）アクリレート化合物は、例えば、高温時に熱安定性を有する芳香族基を含有した（メタ）アクリレート化合物である。例として、フェノキシエチルアクリレート、パラフェニルフェノキシエチルアクリレート（東亜合成株式会社製アロニックスTO-1463）、パラフェニルフェニルアクリレート（東亜合成株式会社製アロニックスTO-2344）、フェニルグリシジルエーテルアクリレート（以下、「PGEA」ともいう。）、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、3～15モルのエチレンオキサイドで変性させたフェノール（メタ）アクリレート、1～15モルのエチレンオキサイドで変性させたクレゾール（メタ）アクリレート、1～20モルのエチレンオキサイドで変性させたノニルフェノール（メタ）アクリレート、1～15モルのプロピレンオキサイドで変性させたノニルフェノール（メタ）アクリレート、1～30モルのエチレンオキサイドで変性させたビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1～30モルのプロピレンオキサイドで変性させたビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、1～30モルのエチレンオキサイドで変性させたビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、及び1～30モルのプロピレンオキサイドで変性させたビスフェノールFジ（メタ）アクリレートなどが好ましく挙げられる。これらの使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でも構わない。

[0069] 光硬化性樹脂には光重合開始剤を添加することが、感光性パターン形成を付与する目的で、添加されることが重要である。

光重合開始剤（C）としては、下記（1）～（10）の光重合開始剤が挙げられる：

(1) ベンゾフェノン誘導体：例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、

(2) アセトフェノン誘導体：例えば、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (BASF社製 IRGACURE 651)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASF社製 IRGACURE 184)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン (BASF社製 IRGACURE 907)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン (BASF社製 IRGACURE 127)、フェニルグリオキシル酸メチル、

(3) チオキサントン誘導体：例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、

(4) ベンジル誘導体：例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、

(5) ベンゾイン誘導体：例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1フェニルプロパン-1-オン (BASF社製、DAROCURE 1173)、

(6) オキシム系化合物：例えば、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(*O*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*O*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*O*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(*O*-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2-(*O*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(*O*-ベンゾイル)オキシム、1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(

Ｏ－ベンゾイルオキシム）]（ＢＡＳＦ社製 ＩＲＧＡＣＵＲＥ ＯＸＥ０１）、エタノン、１－[９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル]－，１－（Ｏ－アセチルオキシム）（ＢＡＳＦ社製 ＩＲＧＡＣＵＲＥ ＯＸＥ０２）、

（７） α －ヒドロキシケトン系化合物：例えば、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－[４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル]－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２－ヒドロキシ－１－{４－[４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオニル）－ベンジル]フェニル}－２－メチルプロパン、

（８） α －アミノアルキルフェノン系化合物：例えば、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１（ＢＡＳＦ社製 ＩＲＧＡＣＵＲＥ ３６９）、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチルベンジル）－１－（４－モルフォリン－４－イル－フェニル）ブタン－１－オン（ＢＡＳＦ社製 ＩＲＧＡＣＵＲＥ ３７９）、

（９）フォスフィンオキサイド系化合物：例えば、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド（ＢＡＳＦ社製 ＩＲＧＡＣＵＲＥ ８１９）、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフォスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド（ＢＡＳＦ社製、ＬＵＣＩＲＩＮ ＴＰＯ）、

（１０）チタノセン化合物：例えば、ビス（ η^5 －２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）フェニル）チタニウム（ＢＡＳＦ社製 ＩＲＧＡＣＵＲＥ ７８４）。

上記（１）～（１０）の光重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0070] 光重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の溶剤以外の全成分の質量基準で、十分な感度を得る観点から、０．０１質量％以上が好ましく、より

好ましくは0.1質量%であり、一方で、感光性樹脂層の底の部分を十分に硬化させる観点から、15質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下である。

光硬化性樹脂には、所望により、光感度向上のための増感剤を添加することができる。このような増感剤としては、例えば、ミヒラズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,5-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、2-(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)インダノン、2-(4'-ジメチルアミノベンジリデン)インダノン、2-(p-4'-ジメチルアミノビフェニル)ベンゾチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)アセトン、1,3-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)アセトン、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、ベンズトリアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、1-シクロヘキシル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、1-(tert-ブチル)-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、2-メルカプトベ

ンゾチアゾール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）ベンズオキサゾール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）ベンズチアゾール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）ナフト（1，2-p）チアゾール、2-（p-ジメチルアミノベンゾイル）スチレンなどが挙げられる。また、使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でも構わない。

[0071] 感光性樹脂組成物には、所望により、保存時の粘度や光感度の安定性を向上させる目的で、重合禁止剤を添加することができる。このような重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1，2-シクロヘキサジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2，6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-（N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ）フェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N-（1-ナフチル）ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジ-tert-ブチル）フェニルメタンなどを用いることができる。

以上の他にも、感光性樹脂組成物には、紫外線吸収剤や塗膜平滑性付与剤などをはじめ、感光性樹脂組成物の諸特性を阻害するものでない限り、必要に応じて、種々の添加剤を適宜配合することができる。

[0072] 再生セルロース微細繊維層に含浸できる樹脂は、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂も使用可能であるが、シート状基材に射出成形等により樹脂を短時間で含浸させて量産品等の成形に供するという面、かつ種々の成形形状により容易に対応できるという面から、熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。使用される熱可塑性樹脂としてはとくに限定されないが、例えば、汎用プラスチックのようなポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ABS、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール

、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、それらの組み合わせ等を用いることができる。

[0073] さらに再生セルロース微細繊維層へ含浸させる樹脂中には、樹脂の熱的安定性（線熱膨張率や高温時の弾性保持）向上の観点で、無機微粒子を添加してもよい。無機微粒子としては、例えば、耐熱性に優れるものとしては、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、シリカ（石英、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、熔融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等）等；熱伝導性に優れるものとしては、窒化ホウ素、窒化アルミ、酸化アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素等；導電性に優れるものとしては、金属単体又は合金（例えば、鉄、銅、マグネシウム、アルミニウム、金、銀、白金、亜鉛、マンガン、ステンレスなど）を用いた金属フィラー及び／又は金属被覆フィラー、；バリア性に優れるものとしては、マイカ、クレイ、カオリン、タルク、ゼオライト、ウォラストナイト、スメクタイト等の鉱物等やチタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム；屈折率が高いものとしては、チタン酸バリウム、酸化ジルコニア、酸化チタン等；光触媒性を示すものとしては、チタン、セリウム、亜鉛、銅、アルミニウム、錫、インジウム、リン、炭素、イオウ、テリウム、ニッケル、鉄、コバルト、銀、モリブデン、ストロンチウム、クロム、バリウム、鉛等の光触媒金属、前記金属の複合物、それらの酸化物等；耐摩耗性に優れるものとしては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシウム等の金属、及びそれらの複合物及び酸化物等；導電性に優れるものとしては、銀、銅などの金属、酸化錫、酸化インジウム等；絶縁性に優れるものとしては、シリカ等；紫外線遮蔽に優れるものとしては、酸化チタン、酸化亜鉛等である。これらの無機微粒子は、用途によって適時選択すればよく、単独で使用しても、複数種組み合わせて使用してもよい。また、上記無機微粒子は、例に挙げた特製以外にも様々な特性

を有することから、適時用途に合わせて選択すればよい。

[0074] 例えば無機微粒子としてシリカを用いる場合、特に限定はなく粉末状のシリカやコロイダルシリカなど公知のシリカ微粒子を使用することができる。市販の粉末状のシリカ微粒子としては、例えば、日本アエロジル（株）製アエロジル50、200、旭硝子（株）製シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業（株）製E220A、E220、富士シリシア（株）製SYLYSIA470、日本板硝子（株）製SGフレーク等を挙げることができる。また、市販のコロイダルシリカとしては、例えば、日産化学工業（株）製メタノールシリカゾル、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等を挙げることができる。

[0075] 表面修飾をしたシリカ微粒子を用いてもよく、例えば、前記シリカ微粒子を、疎水性基を有する反応性シランカップリング剤で表面処理したものや、（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾したものがあげられる。（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾した市販の粉末状のシリカとしては、日本アエロジル（株）製アエロジルRM50、R7200、R711等、（メタ）アクリロイル基を有する化合物で修飾した市販のコロイダルシリカとしては、日産化学工業（株）製MIBK-SD、MEK-SD、等、疎水性基を有する反応性シランカップリング剤で表面処理したコロイダルシリカとしては、日産化学工業（株）製MIBK-ST、MEK-ST等が挙げられる。

[0076] 前記シリカ微粒子の形状は特に限定はなく、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、または不定形状のものを用いることができる。例えば、市販の中空状シリカ微粒子としては、日鉄鉱業（株）製シリナックス等を用いることができる。

無機微粒子の一次粒子径は、5～2,000nmの範囲が好ましい。5nm以上であると、分散体中の無機微粒子が分散良好となり、2,000nm

以内の径であれば、硬化物の強度が良好となる。より好ましくは10nm～1,000nmである。尚、ここでいう「粒径」とは、走査型電子顕微鏡（TEM）などを用いて測定される。

無機微粒子は樹脂複合体の固形分全量に対して、5～50重量%の割合で配合することが好ましい。例えば耐熱材料の場合、低線膨張率と硬化物の高強度を両立させるためには、前記シリカ微粒子は5～50重量%であることが好ましく、線膨張係数をより低下させるためには20～50重量%の割合で添加することがより好ましく、更に好ましくは30～50重量%である。

[0077] 再生セルロース微細繊維層への樹脂含浸には、必要に応じて溶媒を添加して粘度を調整することができる。好適な溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、1，3-ジメチル-2-イミダゾリノン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アニソール、酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどが挙げられ、これらは単独又は二種以上の組合せで用いることができる。これらの中でも、N-メチル-2-ピロリドンや γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが、特に好ましい。これらの溶媒は、塗工膜厚、粘度に応じて、再生セルロース微細繊維層への樹脂含浸の際に適宜加えることができる。

[0078] 再生セルロース微細繊維層への樹脂含浸する製造方法は、特に限定されるものではないが、薄膜シートに熱硬化樹脂組成物を含浸させたプリプレグを賦形及び／又は積層後、賦形物及び／又は積層物に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させるプリプレグ積層成形法、薄膜シートに直接液状の熱硬化樹脂組成物を含浸させた後、硬化させるレジントランスファーモールドディング

法、薄膜シートを液状の熱硬化樹脂組成物の満たされた含浸槽に連続的に通して熱硬化樹脂組成物を含浸させた後、スクイズダイ、加熱金型を通して引張機によって連続的に引き抜きつつ、成形、硬化させるプルトルージョン法などにより製造することができる。

[0079] 樹脂を含浸させる方法としては、ウェット法とホットメルト法（ドライ法）等を挙げることができる。

ウェット法は、メチルエチルケトン等の溶媒にエポキシ樹脂組成物や光硬化性樹脂組成物、熱可塑性樹脂を溶解させた溶液に薄膜シートを浸漬した後、薄膜シートを引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させ、樹脂を含浸させる方法である。ホットメルト法は、加熱により低粘度化したエポキシ樹脂組成物や光硬化性樹脂組成物、熱可塑性樹脂を直接薄膜シートに含浸させる方法、離型紙等の上にエポキシ樹脂組成物をコーティングしたフィルムを作製しておき、次いで強化繊維の両側または片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂を含浸させる方法である。このとき、真空脱泡工程を入れて、空気を脱気することが好ましい。また、プリプレグ中に残留する溶媒がないため、ホットメルト法を用いることが好ましい。

[0080] プリプレグ又はその硬化樹脂や熱可塑性樹脂中のセルロース微細繊維層の含有率は、好ましくは1～80重量%であり、より好ましくは5～50重量%であり、さらに好ましくは10～30重量%である。セルロース微細繊維層の重量含有率が1重量%未満では、樹脂の比率が高すぎるため、複合化した際に線熱膨張率や弾性率に優れる複合材料の利点が得られにくい。また、強化繊維の質量含有率が80重量%を超える場合、樹脂の含浸量が不足することから、得られる複合材料はボイドが多く、シートとして必要な強度も低くなってしまう。

[0081] 本実施形態の薄膜シートは、繊維強化プラスチック用芯材、より具体的には、電子材料向けのプリント配線基板用芯材、絶縁フィルム用芯材、コア材用芯材として、あるいは電子材料向けのプリント配線基板用プリプレグ、絶縁フィルム用プリプレグ、コア材用プリプレグとして、さらにはプリント配

線基板、絶縁フィルム、コア材として、好適に使用することができる。さらには、半導体デバイス等の基板、低線膨張率材料のフレキシブル基材等広範囲の分野で利用することもできる。すなわち、特に電子材料の分野で薄膜性が要求されるニーズのあるプリント配線用基板やプリント配線をビルドアップ型に積層化させる際に各配線層の間の絶縁をとる手段として用いる絶縁層にはデバイスのコンパクト性、軽量化の観点で本発明の薄膜シートは極めて好適に使用し得る。該用途分野においては、所定の透気抵抗度に制御することにより、薄くてかつ、樹脂含浸性等の加工工程でも適性に優れた繊維強化プラスチックフィルム用の芯材となり得る。

また、本実施形態の薄膜シートは、樹脂との複合化によって高強度かつ軽量となることから、鋼板の代替、炭素繊維強化プラスチックの代替ができる。その例としては、例えば、産業用機械部品（例えば電磁機器筐体、ロール材、搬送用アーム、医療機器部材など）、一般機械部品、自動車・鉄道・車両等部品（例えば外板、シャシー、空力部材、座席など）、船舶部材（例えば船体、座席など）、航空関連部品（例えば、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席、内装材など）、宇宙機、人工衛星部材（モーターケース、主翼、構体、アンテナなど）、電子・電気部品（例えばパーソナルコンピュータ筐体、携帯電話筐体、OA機器、AV機器、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品など）、建築・土木材料（例えば、鉄筋代替材料、トラス構造体、つり橋用ケーブルなど）、生活用品、スポーツ・レジャー用品（例えば、ゴルフクラブシャフト、釣り竿、テニスやバドミントンのラケットなど）、風力発電用筐体部材等、また容器・包装部材、例えば、燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器用の材料となり得る。

上述した用途以外にも、各種機能紙、吸収材料、医療材料用の支持体等の材料として適用できる。

[0082] さらに、本実施形態の薄膜シートは蓄電デバイス用のセパレータとしても好適に使用できる。ここで薄膜シートは蓄電デバイス用セパレータとして、

本質的にすべての一次電池、二次電池（例えば、リチウム２次イオン電池）、電解コンデンサ（アルミ電解コンデンサ）、電気２重層キャパシタ、あるいはセパレータを構成部材として必要とする新規な蓄電デバイス類（例えば、特開２００４－０７９３２１号公報に記載されたデバイス類）に適用でき、蓄電デバイスの電極様式においても捲回型、コイン型、積層型等、汎用的に使われているほとんどすべての様式にて適用することができる。また、蓄電デバイス用セパレータは、特に電気２重層キャパシターや液体型又は固体型のアルミ電解コンデンサ、リチウムイオン２次電池、あるいはリチウムイオンキャパシタにおいて好適にその性能が発揮される。それは、以下の理由による。

[0083] 例えば、電気２重層キャパシタは、一般的な蓄電デバイスが電極／電解液／セパレータ／電解液／電極の構造からなるのに対し、該構造中の電解液の部分がいずれも数 μm ないし十数 μm の粒子系の電解液を含浸した活性炭層に置き換わった構造を有している。活性炭の層は実質的に電極として機能するため、セパレータの間際まで電極層が接近しており、しかも電極が微粒子積層構造をもつため、セパレータを突き抜けていわゆるショートを起こし易い。また、電気２重層キャパシタは電解液の耐久性の問題から、その製造工程においては、極めて吸湿し易い活性炭中の水分を完全に除去する必要がある。通常、電気２重層の組み立て工程は、電解液以外の積層構造を作った後に水分を除去し、最後に電解液を注入するので、水分除去を目的とする乾燥工程においては、セパレータを含む活性炭層が高温にさらされることになる。乾燥工程では、活性炭中の水分除去を完全に行うために１５０℃以上の条件で乾燥させることが多い。すなわち、セパレータにはこの条件に耐えられるだけの耐熱性が要求される。蓄電デバイス用セパレータは上述したように、耐ショート性、耐熱性の面で特に優れた性能を有するため、特に電気２重層キャパシタでは好適に機能する。さらに、本発明のセパレータは電気２重層キャパシタと同様、有機系電解液を使用するリチウム２次イオン電池等他の蓄電デバイスにおいても極めて好適に作用する。

[0084] 薄膜シートを蓄電デバイス用セパレータとして使用する場合、デバイスの種類にも依存するが、特にセルロース微細繊維層を構成する繊維の比表面積相当繊維径が $0.20\mu\text{m}$ 以上 $0.45\mu\text{m}$ 以下、かつ透気抵抗度が $5\text{ s}/100\text{ ml}$ 以上 $40\text{ s}/100\text{ ml}$ 以下の範囲にあると耐ショート性の観点から好適に使用できる。しかし、該条件に限定されるものではない。

本実施形態の蓄電デバイス用セパレータを用いた電気2重層キャパシタ等の蓄電デバイスでは、以下の効果が期待できる。

すなわち、耐ショート性等、セパレータとしての基本条件を満たしつつセパレータ厚みを $22\mu\text{m}$ 以下にまで薄くすることができ、しかもセパレータ内の空孔率も高く設定できるため、従来のセパレータを使用した場合と比較して低内部抵抗化が可能となる。電気2重層キャパシタの場合には、充電時に発生する、活性炭断片などのいわゆる活物質がセパレータ内を移動することによって起こる漏れ電流を低下させることができる。これも本実施形態のセパレータが微細なネットワークから構成され、従来のセパレータに比べ微小な孔径を有することに基づく効果と言える。また、電気2重層キャパシタの製造工程において乾燥工程に要する時間を、乾燥温度を高めることで短縮できるため、生産性の向上にもつながる。リチウム2次イオン電池においては、特に車載用では、セパレータそのものに民生用用途で用いられるよりもより高い耐熱性が要求される場合があるため、本実施形態のセパレータの高い耐熱性が有効に寄与する。電気2重層キャパシタの場合と同様、他の蓄電デバイスにおいても低内部抵抗化にも寄与する。

実施例

[0085] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲は下記の実施例に限定されるものではない。

[薄膜シートの作製]

[実施例1]

双日（株）より入手した再生セルロース繊維であるテンセルカット糸（ 3 mm 長）を洗浄用ネットに入れて界面活性剤を加え、洗濯機で何度も水洗す

ることにより、繊維表面の油剤を除去した。得られた精製テンセル繊維（カット糸）を固形分 1.5 重量%となるように水中に分散させて（400L）、ディスクレ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 で 400L の該水分散体を 20 分間叩解処理した。それに引き続き、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徹底的に叩解を行い、叩解水分散体（固形分濃度：1.5 重量%）を得た。得られた叩解水分散体を、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製 NSO15H）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分散体 M1（固形分濃度：共に 1.5 重量%）を得た。

[0086] 続いて、前記水分散体 M1 を固形分濃度 0.1 重量%まで希釈し、ブレンダーで分散した後、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/cm²・s、微細セルロース繊維を大気圧下 25℃における濾過で 99%以上濾別する能力あり）をセットしたバッチ式抄紙機（熊谷理機工業社製、自動角型シートマシン 25cm×25cm、80メッシュ）に目付 10g/m²の微細セルロースシートを目安に、上記調整した抄紙スラリーを投入し、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。

得られた濾布上に乗った湿潤状態の濃縮組成物からなる湿紙を、ワイヤー上から剥がし、1kg/cm²の圧力で 1 分間プレスした後、湿紙面をドラム面に接触させるようにして、湿紙/濾布の 2 層の状態では表面温度が 130℃に設定されたドラムドライヤーにやはり湿紙がドラム面に接触するようにして約 120 秒間乾燥させ、得られた乾燥した 2 層体からセルロースのシート状構造物から濾布を剥離させて、白色の均一なセルロース微細繊維から構成されるシート（25cm×25cm）を得た。

さらに、得られた微細セルロースシートをカレンダー機（由利ロール社製）により、150℃×1.55t/20cm の熱プレス処理を実施すること

で、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 1 を得た。

[0087] [実施例 2]

実施例 1 の M 1 を水で希釈して調整した抄紙スラリーに対し、目付 5 g / m² の微細セルロースシートとなるように調整した抄紙スラリーを投入した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 2 を得た。

[0088] [実施例 3]

実施例 1 で得られた叩解水分散体（固形分濃度：1.5 重量%）を、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製 NSO15H）を用いて操作圧力 100 MPa 下で 10 回処理した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 3 を得た。

[0089] [実施例 4]

実施例 1 で得られた叩解水分散体（固形分濃度：1.5 重量%）を、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製 NSO15H）を用いて操作圧力 100 MPa 下で 30 回処理した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 4 を得た。

[0090] [実施例 5]

実施例 1 の M 1 を水で希釈して調整した抄紙スラリーに対し、メイカネート WEB（明成化学社製）をセルロース微細繊維重量の 5 重量%分添加し、総目付 11 g / m² の微細セルロースシートとなるように調整した抄紙スラリーを投入した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 5 を得た。

[0091] [実施例 6]

原料として、旭化成せんい（株）より入手した再生セルロース繊維であるベンベルグを使用した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の

表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 6 を得た。

[0092] [実施例 7]

原料として天然セルロースであるリンターパルプを 4 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。これを実施例 1 と同じ要領で徹底的に叩解処理を続け、引き続いて高圧ホモジナイザーによる操作圧力 100 MPa で 5 回の微細化処理を行い、固形分濃度が 1.5 wt % の水分散体 M 2 を得た。続いて、固形分重量組成として水分散体 M 1 固形分：水分散体 M 2 固形分 = 70 : 25、固形分濃度 0.1 重量%となるように混合し、水で希釈後、メイカネート WEB（明成化学社製）をセルロース微細繊維重量の 5 重量%分添加した以外は、実施例 1 と同じ操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 7 を得た。

[0093] [実施例 8]

固形分重量組成として水分散体 M 1 固形分：水分散体 M 2 固形分 = 50 : 45、固形分濃度 0.1 重量%となるように混合し、水で希釈後、メイカネート WEB（明成化学社製）をセルロース微細繊維重量の 5 重量%分添加した以外は、実施例 1 と同じ操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 8 を得た。

[0094] [実施例 9]

原料として天然セルロースであるアバカパルプを 4 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。これを実施例 1 と同じ要領で徹底的に叩解処理を続け、引き続いて高圧ホモジナイザーによる操作圧力 100 MPa で 5 回の微細化処理を行い、固形分濃度が 1.5 wt % の水分散体 M 2 を得た。続いて、固形分重量組成として水分散体 M 1 固形分：水分散体 M 2 固形分 = 90 : 10、固形分濃度 0.1 重量%となるように混合し、水で希釈した以外は、実施例 1 と同じ操作をするこ

とで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 9 を得た。

[0095] [実施例 10-1]

原料として有機ポリマーであるアラミドパルプを洗浄用ネットに入れて界面活性剤を加え、洗濯機で何度も水洗することにより、繊維表面の油剤を除去した。得られた精製テンセル繊維（カット糸）を固形分 1.5 重量%となるように水中に分散させて（400L）、ディスクレ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 で 400L の該水分散体を 20 分間叩解処理した。それに引き続き、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徹底的に叩解を行い、叩解水分散体（固形分濃度：1.5 重量%）を得た。得られた叩解水分散体を、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製 NSO15H）を用いて操作圧力 100MPa 下で微細化処理を実施し、アラミドナノファイバーの水分散体 M4（固形分濃度：共に 1.5 重量%）を得た。続いて、固形分重量組成として水分散体 M1 固形分：水分散体 M4 固形分 = 80 : 15、固形分濃度 0.1 重量%となるように混合し、水で希釈後、メイカネート WEB（明成化学社製）を微細繊維重量の 5 重量%分添加した以外は、実施例 1 と同じ操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S10-1 を得た。

[実施例 10-2]

原料として有機ポリマーであるアラミドパルプを洗浄用ネットに入れて界面活性剤を加え、洗濯機で何度も水洗することにより、繊維表面の油剤を除去した。得られた精製テンセル繊維（カット糸）を固形分 1.5 重量%となるように水中に分散させて（400L）、ディスクレ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 で 400L の該水分散体を 20 分間叩解処理した。それに引き続き、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徹底的に叩解を行い、叩解水分散体（固形分濃度：1.5重量%）を得た。得られた叩解水分散体を、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製NSO15H）を用いて操作圧力100MPa下で微細化処理を実施し、アラミドナノファイバーの水分散体M4（固形分濃度：共に1.5重量%）を得た。続いて、固形分重量組成として水分散体M1固形分：水分散体M4固形分＝60：35、固形分濃度0.1重量%となるように混合し、水で希釈後、メイカネートWEB（明成化学社製）を微細繊維重量の5重量%分添加した以外は、実施例1と同じ操作をすることで、以下の表1に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シートS10-2を得た。

[0096] [実施例11]

原料として有機ポリマーであるポリアクリロニトリルファイバーを洗浄用ネットに入れて界面活性剤を加え、洗濯機で何度も水洗することにより、繊維表面の油剤を除去した。得られた精製テンセル繊維（カット糸）を固形分1.5重量%となるように水中に分散させて（400L）、ディスクレ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で400Lの該水分散体を20分間叩解処理した。それに引き続き、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徹底的に叩解を行い、叩解水分散体（固形分濃度：1.5重量%）を得た。得られた叩解水分散体を、そのまま高圧ホモジナイザー（ニロ・ソアビ社（伊）製NSO15H）を用いて操作圧力100MPa下で微細化処理を実施し、ポリアクリロニトリルナノファイバーの水分散体M5（固形分濃度：共に1.5重量%）を得た。続いて、固形分重量組成として水分散体M1固形分：水分散体M5固形分＝80：15、固形分濃度0.1重量%となるように混合し、水で希釈後、メイカネートWEB（明成化学社製）を微細繊維重量の5重量%分添加した以外は、実施例1と同じ操作をすることで、以下の表1に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シートS11を得た。

[0097] [実施例 1 2]

実施例 1 の M 1 を水で希釈して調整した抄紙スラリーに対し、メイカネート W E B（明成化学社製）をセルロース微細繊維重量の 5 重量%分添加し、総目付 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ の微細セルロースシートとなるように調整した抄紙スラリーを旭化成せんい（株）より入手した目付 $14 \text{ g} / \text{m}^2$ のセルロース長繊維不織布上に投入した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 1 2 を得た。

[0098] [実施例 1 3]

市販のエポキシ系熱硬化性樹脂の水分散体（固形分濃度 20 重量%）、 α -アルミナ粉末（平均粒径： $0.9 \mu\text{m}$ ）、蒸留水を準備し、組成を、エポキシ系熱硬化性樹脂/ α -アルミナ/水 = 1 / 20 / 79 となるように塗工液を調整した。その後、実施例 1 で作製した薄膜シート S 1 へ、グラビアロール法により、上記塗工液をエポキシ系熱硬化性樹脂/ α -アルミナ目付が $4 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように片面へ塗工した。これを恒温器で 160°C 、10 分間の熱処理をし、エポキシ系熱硬化性樹脂を硬化させることで、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 1 3 を得た。

[0099] [実施例 1 4]

実施例 1 で作製した薄膜シート S 1 へ、グラビアロール法により、上記塗工液をエポキシ系熱硬化性樹脂/ α -アルミナ目付が $3 \text{ g} / \text{m}^2$ となること以外は実施例 1 3 と同様に処理した後、さらに裏側へグラビアロール法により、上記塗工液をエポキシ系熱硬化性樹脂/ α -アルミナ目付が $3 \text{ g} / \text{m}^2$ となること以外は実施例 1 3 と同様に処理し、薄膜シート S 1 の表裏面にそれぞれエポキシ系熱硬化性樹脂/ α -アルミナ目付が $3 \text{ g} / \text{m}^2$ ずつ積層された、以下の表 1 に示す白色微細セルロースで作製された薄膜シート S 1 4 を得た。

[0100] [比較例 1]

実施例 1 の M 1 を水で希釈して調整した抄紙スラリーに対し、目付 $30 \text{ g} / \text{m}^2$ の微細セルロースシートとなるように調整した抄紙スラリーを投入した

以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示すリファレンスシート R 1 を得た。

[0101] [比較例 2]

実施例 1 の M 1 を水で希釈して調整した抄紙スラリーに対し、目付 3 g / m² の微細セルロースシートとなるように調整した抄紙スラリーを投入した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示すリファレンスシート R 2 を得た。

[0102] [比較例 3]

実施例 7 で作製した天然セルロースであるリントーパルプの水分散体 M 2 を水で希釈して調整した抄紙スラリーに対し、目付 12 g / m² の微細セルロースシートとなるように調整した抄紙スラリーを投入した以外は、実施例 1 と同様に操作をすることで、以下の表 1 に示すリファレンスシート R 3 を得た。

[0103] [比較例 4]

旭化成せんい（株）より入手した目付 14 g / m² のセルロース長繊維不織布を以下の表 1 に示すリファレンスシート R 4 とした。

[0104]

[表1]

表 1. 薄膜シートの構造パラメータ及び物性

シート サンプル	(1) 組成					(2) 厚み (μm)	(3) 目付 (g/m^2)	(4) 空隙率 (%)	(5) 比表面積 相当繊維径 (μm)	(6) 透気 抵抗度 ($\text{s}/100\text{cc}$)
	再生セルロース 含量 (%)	天然セルロース 含量 (%)	有機ポリマー 含量 (%)	反応性架橋 剤含量 (%)	基材層 有無					
S1	100	0	0	0	なし	16	10	62	0.44	13
S2	100	0	0	0	なし	8	5	58	0.43	7
S3	100	0	0	0	なし	14	10	53	0.38	2,500
S4	100	0	0	0	なし	10	7	49	0.32	45,000
S5	95	0	0	5	なし	18	11	58	0.41	16
S6	100	0	0	0	なし	22	10	54	0.96	5
S7	70	25	0	5	なし	15	10	58	0.37	16
S8	50	45	0	5	なし	21	13	61	0.38	392
S9	90	10	0	0	なし	16	10	60	0.21	39
S10-1	80	0	15	5	なし	20	11	58	0.41	25
S10-2	60	0	35	5	なし	20	11	65	0.42	14
S11	80	0	15	5	なし	20	11	59	0.42	26
S12	95	0	0	5	あり	22	19	62	0.42	11
S13	100	0	0	0	なし	19	10	63	0.41	35
S14	100	0	0	0	なし	22	14	56	0.39	80
R1	100	0	0	0	なし	40	30	59	0.44	5,200
R2	100	0	0	0	なし	1	3	58	0.43	0
R3	0	100	0	0	なし	15	12	48	0.13	120,000
R4	100	0	0	0	なし	45	14	80	10	0

[0105] [薄膜シート評価]

(1) 組成

実施例1～14、比較例1～4で作製した薄膜シートの原材料及び含有量比を表1にまとめ、記載した。

(2) サンプル厚みの測定

Mitutoyo製の膜厚計 (Model ID-C112XB) を用い、薄膜シート中から10cm×10cmの正方形片を切り取り、種々の位置について5点の測定値の平均値を膜厚 d (μm) とした。

(3) 微細セルロースシートの目付測定

上記(2)で切り取った10.0cm×10.0cmの正方形片の重さ W (g) から1 m^2 あたりの重量を5点算出しその平均値から計算した。

(4) 成形体の空孔率の算出

上記(2)で切り取った10.0cm×10.0cmの正方形片の膜厚 d (μm) とその重さ W (g) から、膜の空孔率 Pr (%) を5点評価しその平均値から算出した。

(5) 比表面積相当繊維径測定

比表面積・細孔分布測定装置 (ベックマン・コールター社製) にて、薄膜シート試料約0.2gに対する液体窒素の沸点における窒素ガスの吸着量を測定した後、同装置プログラムにより比表面積 (m^2/g) を算出、繊維間の融着が全く起こっていない理想状態かつセルロース密度1.50 g/ml と仮定した際の円柱モデル (繊維を断面が円形の円柱に見立て、長さが ∞) での表面積/体積比から導入した式 (繊維径 = 2.67 / 比表面積) に基づき、比表面積の3回評価による平均値から比表面積相当繊維径を計算した。

(6) 膜の透気抵抗度測定

ガーレー式デンソメータ ((株) 東洋精機製、型式G-B2C) を用いて、薄膜シートの100ccの空気の透過時間 (単位; $\text{s}/100\text{cc}$) の測定を室温で行った。膜の均一性の指標として、測定は、膜の種々な位置について5点の測定を行った。

[0106] [複合プリプレグシートの作製]

[実施例15、16、17]

薄膜シートS1へ樹脂成分を含浸させることで、複合プリプレグシートを作製した。離型剤を塗布したPETフィルム上に10cm角の薄膜シートと、50 μ m厚のスペーサーを置いた。予め攪拌・混合しておいた表2に記載の組成にて調合した混合液を薄膜シートに滴下し、その上から離型剤を塗布したPETフィルムを乗せた。このシートをPETフィルム上から10kg/cm²でプレスしながら、真空脱泡、室温にて数日間静置することで、以下の表2に記載の白色微細セルローズにエポキシ樹脂が含浸された複合プリプレグシートC1、C2、C3を得た。

[0107] [表2に記載の組成物として使用した化合物名称]

実施例15 : C1

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂JER828 (三菱化学社製)

硬化剤 : ST12 (三菱化学社製)

実施例16 : C2

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂JER825 (三菱化学社製)

硬化剤 : 潜在性硬化剤フジキュア FXE1000 (富士化成社製)

無機微粒子 : コロイダルシリカ (日産化学社製)

実施例17 : C3

アクリル系樹脂 : エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート”BPE500” (新中村化学工業社製) / サイクロマーP 230AA (ダイセル・サイテック社製) = 60 / 40

開始剤 : Irgacure 819

[0108] [複合シートの作製]

[実施例18-29、比較例5-8]

薄膜シートへ樹脂成分を含浸させることで、複合シートを作製した。離型剤を塗布したPETフィルム上に10cm角の薄膜シートと、所定厚みとなるスペーサーを置いた。予め攪拌・混合しておいた表2に記載の組成物と薄膜シートを合わせ、その上から離型剤を塗布したPETフィルムを乗せた。

このシートをPETフィルム上から10kg/cm²でプレスしながら、真空脱泡した。これを乾燥機に入れ、熱または紫外線照射による硬化または熔融処理をすることで、以下の表2に記載の白色微細セルローズに樹脂が含浸された複合シートC4～C15、リファレンスシートRC1～4を得た。

[0109] [表2に記載の組成物として使用した化合物名称]

実施例18 : C4

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂JER828 (三菱化学社製)

硬化剤 : ST12 (三菱化学社製)

実施例19 : C5

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂JER828 (三菱化学社製)

硬化剤 : ST12 (三菱化学社製)

実施例20 : C6

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂JER825 (三菱化学社製)

硬化剤 : 潜在性硬化剤フジキュア FXE1000 (富士化成社製)

無機微粒子 : ジルコニア (日産化学社製)

実施例21 : C7

アクリル系樹脂 : エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート”BPE500” (新中村化学工業社製) / サイクロマーP 230AA (ダイセル・サイテック社製) = 60 / 40

開始剤 : Irgacure 819

実施例22 : C8

熱可塑性樹脂 : ポリプロピレンシート

実施例23 : C9

熱可塑性樹脂 : ポリアミド (ナイロン6, 6)

実施例24 : C10

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂JER825 (三菱化学社製)

硬化剤 : 潜在性硬化剤フジキュア FXE1000 (富士化成社製)

製)

無機微粒子 : コロイダルシリカ (日産化学社製)

実施例 25 : C 1 1

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

実施例 26 : C 1 2

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

実施例 27 : C 1 3

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

実施例 28-1 : C 1 4-1

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

実施例 28-2 : C 1 4-2

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

実施例 29 : C 1 5

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

比較例 5 : R C 1

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

比較例 6 : R C 2

熱可塑性樹脂 : ポリプロピレンシート

比較例 7 : R C 3

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

比較例 8 : R C 4

エポキシ系樹脂 : エポキシ樹脂 J E R 8 2 8 (三菱化学社製)

硬化剤 : S T 1 2 (三菱化学社製)

[0110] [表2]

表 2. 樹脂複合シートの構造パラメータ及び物性											
複合 サンプル	シート サンプル種	(1) 組成					(2) 厚み (μ m)	(3) 透過率 (%)	(4) 線熱 膨張率 (ppm/ $^{\circ}$ C)	(5) 弾性率 向上	
		エポキシ系樹脂		アクリル系樹脂		熱可塑性樹脂 樹脂 (%)					無機微粒子 粒子 (%)
		モノマー種 (%)	硬化剤種 (%)	モノマー種 (%)	開始剤種 (%)						
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	なし	70	30	0	0	0	0	50	88	95	リフレックス
RC2	なし	0	0	0	0	100	0	50	90	80	リフレックス
RC3	R3	70	30	0	0	0	0	50	43	82	×
RC4	R4	70	30	0	0	0	0	50	40	83	×

表 2. 樹脂複合シートの構造パラメータ及び物性

[0111] 「複合プリプレグシート評価」

(1) 組成

実施例15～17で、複合プリプレグシートの作製に使用した原材料及び含有量比を表2にまとめ、記載した。

(2) サンプル厚みの測定

Mitutoyo製の膜厚計 (Model ID-C112XB) を用い、複合プリプレグシートから10cm×10cmの正方形片を切り取り、種々の位置について5点の測定値の平均値を膜厚d (μm) とした。

(3) 透過率の測定

上記(2)で切り取った、複合プリプレグシートを分光光度計UV-1600PC (島津社製) を用い、リファレンス部に塗膜のないガラス基板を置き、1,000nm～300nmの光透過率を測定し、800nmの光透過率を測定した。これを5点算出しその平均値から計算した。

[0112] 「複合シート評価」

(1) 組成

実施例18～29、比較例5～8で、複合シートの作製に使用した原材料及び含有量比を表2にまとめ、記載した。

(2) サンプル厚みの測定

Mitutoyo製の膜厚計 (Model ID-C112XB) を用い、複合シートから10cm×10cmの正方形片を切り取り、種々の位置について5点の測定値の平均値を膜厚d (μm) とした。

(3) 透過率の測定

上記(2)で切り取った、複合シートを分光光度計UV-1600PC (島津社製) を用い、リファレンス部に塗膜のないガラス基板を置き、1,000nm～300nmの光透過率を測定し、800nmの光透過率を測定した。これを5点算出しその平均値から計算した。

(4) 線熱膨張率評価

上記(2)で切り取った複合シートを用いて、セイコーインスツル株式会

社製のTMA／SS6100を使用して、1度10℃／分の速度で昇温・降温した後、再度10℃／分の速度で昇温した時の50～200℃の平均線膨張係数を測定した。

(5) 弾性率向上評価

実施例18～29、比較例5～8の組成にて、複合シート厚み2mmとして作製したシートを用いて、この樹脂硬化物から、幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、JIS K7171（1994）に従って3点曲げを実施し、弾性率を測定した。サンプル数 $n=3$ で測定した値の平均値を弾性率の値とし、薄膜シートが存在しないリファレンスシートの弾性率と比して、1.2倍以上の弾性率向上効果を示したものには、○印を、1.2倍未満の弾性率向上効果を示したものには、×印をつけた。

[0113] [電気二重層キャパシタの作製]

[実施例30]

薄膜シートS1をセパレータとして用いた電気二重層キャパシタを作製した。電極として、活性炭層の組成を、活性炭：導電剤：バインダー＝85：5：10（活性炭；比表面積 $2040\text{ m}^2/\text{g}$ 活性炭，導電剤；ケッチェンブラック，バインダー；PVDF（#9305：クレハ社製KFポリマー））とし、小型混練機にて活性炭、導電剤、バインダー、N-メチルピロリドン（和光純薬製）とを加え混練し、スラリーを得た。得られたスラリーを塗工装置（アプリケータ）にて集電箔（アンカー付きA1箔）上に塗工し、ホットプレートにて120℃、10分間乾燥した。乾燥後、カレンダー機にて $83\text{ }\mu\text{m}$ 厚み、電気伝導度 $2.5 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ の電極を作製した。上記にて作製した電極（正極、負極共に $14\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 、対向面積 2.8 cm^2 ）を用いて、セパレータをS1（乾燥条件：150℃×12hr）、電解液を1,4M-TEMA・BF₄/PCとした、単層ラミネートセルDC1（アルミラミネート外装）を作製した。

[0114] [実施例31～36、比較例9～12]

以下の表3に記載の組成を用いて、実施例30と同じ要領で単層ラミネートセルDC2～DC7、リファレンスセルDCR1～DCR4を得た。

[0115] [表3]

表3.

デバイス サンプル	シート サンプル	充電容量 (mA h)	放電容量 (mA h)	効率 (%)	交流抵抗 (Ω)	耐久テスト 後の膜の状態	耐久テスト 前の透気抵抗度	耐久テスト 後の透気抵抗度	初期シート	シートの有無 (長期安定性)
DC1	S1	0.500	0.473	94.6	0.33	変化なし	13	13	○ 無し	○ 無し
DC2	S2	0.512	0.487	95.1	0.29	変化なし	7	6	○ 無し	○ 無し
DC3	S7	0.499	0.470	94.2	0.35	変化なし	16	18	○ 無し	○ 無し
DC4	S9	0.497	0.465	93.6	0.37	変化なし	39	39	○ 無し	○ 無し
DC5	S5	0.481	0.454	94.4	0.34	変化なし	15	17	○ 無し	○ 無し
DC6	S13	0.478	0.450	94.1	0.39	変化なし	80	86	○ 無し	○ 無し
DC7	S14	0.469	0.441	94.0	0.42	変化なし	250	260	○ 無し	○ 無し
DCR1	R1	0.427	0.390	91.3	0.59	変化なし	28	32	○ 無し	○ 無し
DCR2	R2	測定できず	測定できず	---	測定できず	---	5	---	× 有り	---
DCR3	R3	0.534	0.450	84.3	0.37	変色	142	320	○ 無し	× 有り※1
DCR4	R4	測定できず	測定できず	---	測定できず	---	5	---	× 有り	---

※1 評価を行った5点サンプル中耐久テスト後、4点でシートが発生

[0116] [電気二重層キャパシタ性能評価]

実施例30～36、比較例9～12で作製した単層ラミネートセルを用いて、10サイクルの充放電を行い、容量、効率、内部抵抗、耐久テスト、ショート有無（長期安定性）を確認した。この結果を表3にまとめた。

充放電条件：0.5 mA / 2.5 Vの定電流一定電圧による充電（2時間）後、0.5 mA / 0 Vの定電流にて放電。

効率：効率（%）＝放電容量 / 充電容量 × 100で計算した。

交流抵抗：周波数20 kHz、振幅10 mV、温度25℃条件にて、充電最後に交流抵抗値を測定した。

耐久テスト：作製した単層セルを50℃下、1,000 h rの充電操作をした後、単層セルを分解し、セパレータ膜を取り出して洗浄し、その外観と透気抵抗度をサンプル5点について測定した。その結果を基に平均値を計算した。

ショート有無：1サイクル目の充電末（2時間充電時）と200サイクル目の充電末（2時間充電時）サンプル5点における充電電流推移差を評価し、その平均値から有無を判定した。

[0117] [リチウムイオン電池の作製]

[実施例37]

薄膜シートS1をセパレータとして用いたリチウムイオン電池を作製した。電極として、正極の組成を、正極材料：導電剤：バインダー＝89：6：5（正極材料；Co酸化物，導電剤；アセチレンブラック，バインダー；PVDF（#1320：クレハ社製KFポリマー））、負極の組成を、負極材料：導電剤：バインダー＝93：2：5（負極材料；黒鉛，導電剤；アセチレンブラック，バインダー；PVDF（#1320：クレハ社製KFポリマー））とし、小型混練機にてそれぞれ電極材料、導電剤、バインダー、N-メチルピロリドン（和光純薬製）とを加え混練し、スラリーを得た。得られたスラリーを塗工装置（アプリケーション）にて集電箔（Al箔、Cu箔）上に塗工し、ホットプレートにて120℃、10分間乾燥した。乾燥後、カレン

ダー機にて正極材料：77 μm 厚み、電気伝導度 $2.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、負極材料：83 μm 厚み、電気伝導度 2.0×10^{-1} を作製した。

上記にて作製した電極（正極 14 mm $\times$ 20 mm、負極 15 mm $\times$ 21 mm、対向面積 2.8 cm^2 ）を用いて、セパレータを S1（乾燥条件：150 $^{\circ}\text{C} \times 12 \text{ hr}$ ）、電解液を 1 M-LiPF₆（3 EC / 7 MEC）とした、単層ラミネートセル LD1（アルミラミネート外装）を作製した。

[0118] [実施例 38～43、比較例 13～16]

表 4 に記載の組成を用いて、実施例 35 と同じ要領で単層ラミネートセル LD2～LD7、リファレンスセル LDR1～LDR4 を得た。

[0119]

[表4]

表 4.

デバイス サンプル	シートサンプル	充電容量 (mA h)	放電容量 (mA h)	効率 (%)	交流抵抗 (Ω)	初期ショート	ショートの有無 (長期安定性)
LD 1	S 1	9.95	9.10	91.5	0.54	○ 無し	○ 無し
LD 2	S 2	10.15	9.27	91.3	0.49	○ 無し	○ 無し
LD 3	S 7	9.97	8.99	90.2	0.54	○ 無し	○ 無し
LD 4	S 9	9.99	8.99	90.0	0.54	○ 無し	○ 無し
LD 5	S 5	9.94	9.07	91.2	0.55	○ 無し	○ 無し
LD 6	S 13	9.81	8.77	89.4	0.60	○ 無し	○ 無し
LD 7	S 14	9.72	8.66	89.1	0.65	○ 無し	○ 無し
LDR 1	R 1	9.71	8.79	90.5	0.76	○ 無し	○ 無し
LDR 2	R 2	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	× 有り	---
LDR 3	R 3	10.02	8.93	89.1	1.64	○ 無し	× 有り※1
LDR 4	R 4	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	× 有り	---

※1 評価を行った5点サンプル中耐久テスト後、2点でショートが発生

[0120] [リチウムイオン電池性能評価]

実施例 37～43、比較例 13～16 で作製した単層ラミネートセルを用いて、1 サイクルの充放電を行い、容量、効率、内部抵抗、ショート有無を確認した。この結果を表 4 にまとめた。

充放電条件 : 0.2 mA / 4.2 V の定電流一定電圧による充電（2 時間）後、0.2 mA / 2.7 V の定電流にて放電した。

効率 : 効率（%）＝放電容量 / 充電容量 × 100 で計算した。

交流抵抗 : 周波数 20 kHz、振幅 10 mV、温度 25℃ 条件にて、充電最後に交流抵抗値を測定した。

ショート有無 : 1 サイクル目の充電末（2 時間充電時）と 200 サイクル目の充電末（2 時間充電時）サンプル 5 点における充電電流推移差を評価し、その平均値から有無を判定した。

[0121] [評価]

実施例 1～14 で得られた薄膜シートと、各樹脂との複合化によって作製された、実施例 15～17 の複合プリプレグシート、実施例 18～29 の複合シートは、比表面積相当繊維径が 0.20 μm 以上 2.0 μm 以下の再生セルロースを用いることで、孔径が大きくかつ空孔率の大きな薄膜シートが設計できるため、薄膜シートへの樹脂含浸性が高く、複合化が容易となった。また、ナノファイバーを用いることで、樹脂と複合化した際の透明化や樹脂の熱的安定性の向上、特に比較例 5 若しくは 6 と比して、線熱膨張率の低減、弾性率の向上効果が発現した。

さらに、アラミドナノファイバーを含んだ薄膜シートでは、より高空孔率となり、樹脂が含浸しやすくなると同時に、複合シートとした際に熱的安定性が向上する傾向が見られた。

これに反し、比較例 1～4 で得られたリファレンスシートと、各樹脂との複合化によって作製された、比較例 7、8 の複合シートは、比表面積相当繊維径が 0.1 μm 径であったため、複合化しても樹脂が含浸されにくいこと、比表面積相当径が 10 μm であったため、複合化してもセルロース繊維の交絡点が少ないことが原因で、線熱膨張率を低減できないことが分かった。

また、実施例 1～14 で得られた薄膜シートをセパレータとして用いた電気 2 重層キャパシタ性能評価及びリチウムイオン電池性能評価では、比表面積相当繊維径が 0.20 μm 以上 0.45 μm 以下の再生セルロースを用い

ることで、孔径が大きくかつ空孔率の大きな薄膜シートが設計でき、初期性能、長期耐久性の点で蓄電デバイス用セパレータとして十分な性能を保有していることが判明した。

他方、比較例 1～4 で得られた薄膜シートをセパレータとして用いた電気 2 重層キャパシタ性能評価及びリチウムイオン電池性能評価では、共に初期段階からショートが発生し、セパレータとして機能しなかったり、ショートは起こらず抵抗も比較的低くセパレータとして機能するものの、実施例と比較すると長期耐久性の面で劣ることが確認された。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の薄膜シートは、薄くてかつ均一性に優れ、限定された透気抵抗度範囲、すなわち孔径を保有している。それ故、例えば繊維強化プラスチック用基材として用いた際には、樹脂との複合化時の熱的安定性（線熱膨張率の低減や高温での弾性保持）を付与できる。また、電子材料用絶縁フィルム用基材として用いた際には、薄膜でのシート強度確保と熱的安定性の両立をすることができる。さらには蓄電デバイス用セパレータとして使用した場合には、薄膜でありながら耐ショート性、耐熱性、及び化学的・物理的安定性に優れており、これを使用した蓄電デバイスは優れた電気特性（低内部抵抗化、小さな漏れ電流値等）、長期安定性を実現することができる。したがって、本発明の薄膜シートは、これらの技術分野に好適に利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 再生セルロース微細繊維を50重量%以上含むセルロース微細繊維層を少なくとも一層含む単層又は3層以下の複数層から構成される薄膜シートであって、以下の要件：
- (1) セルロース微細繊維層を構成する繊維の比表面積相当繊維径が $0.20\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下である；
 - (2) 透気抵抗度が $1\text{ s}/100\text{ ml}$ 以上 $100,000\text{ s}/100\text{ ml}$ 以下である；及び
 - (3) 膜厚が $2\mu\text{m}$ 以上 $22\mu\text{m}$ 以下である；
- を満足することを特徴とする薄膜シート。
- [請求項2] 前記再生セルロース微細繊維を60重量%以上含む、請求項1に記載の薄膜シート。
- [請求項3] 前記透気抵抗度が $5\text{ s}/100\text{ ml}$ 以上 $40\text{ s}/100\text{ ml}$ 以下である、請求項1又は2に記載の薄膜シート。
- [請求項4] 前記膜厚が $8\mu\text{m}$ 以上 $19\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の薄膜シート。
- [請求項5] 前記セルロース微細繊維層を構成する繊維の比表面積相当繊維径が $0.20\mu\text{m}$ 以上 $0.45\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の薄膜シート。
- [請求項6] 前記セルロース微細繊維層の目付が $4\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{ g}/\text{m}^2$ 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の薄膜シート。
- [請求項7] 前記セルロース微細繊維層に天然セルロース微細繊維が50重量%未満で含まれる、請求項1～6のいずれか1項に記載の薄膜シート。
- [請求項8] 前記セルロース微細繊維層に天然セルロース微細繊維が40重量%未満含まれる、請求項7に記載の薄膜シート。
- [請求項9] 前記セルロース微細繊維層にセルロース以外の有機ポリマーからなる微細繊維が50重量%未満で含まれる、請求項1～8のいずれか1項に記載の薄膜シート。

- [請求項10] 前記セルロース微細繊維層にセルロース以外の有機ポリマーからなる微細繊維が40重量%未満で含まれる、請求項9に記載の薄膜シート。
- [請求項11] 前記セルロース以外の有機ポリマーからなる微細繊維がアラミドナノファイバー及び／又はポリアクリロニトリルナノファイバーである、請求項9又は10に記載の薄膜シート。
- [請求項12] 前記セルロース微細繊維層が反応性架橋剤を10重量%以下で含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の薄膜シート。
- [請求項13] 前記3層以下の複数層構造の一層として、目付が3 g / m²以上20 g / m²以下である不織布又は紙である基材層を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の薄膜シート。
- [請求項14] 前記3層以下の複数層構造の一層として、目付が3 g / m²以上15 g / m²以下である不織布又は紙である基材層を含む、請求項13に記載の薄膜シート。
- [請求項15] 水系抄紙工程を含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シートの製造方法。
- [請求項16] 塗工工程を含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シートの製造方法。
- [請求項17] (A) 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シートに (B) 樹脂が含浸されている複合シート。
- [請求項18] (A) 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シート、並びに (B) 熱硬化した樹脂、光硬化した樹脂、及び熱可塑性樹脂からなる群から選ばれる1つ以上の樹脂を含む複合シート。
- [請求項19] 前記 (B) 樹脂が、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂又は汎用プラスチックの内のいずれか1つ以上である、請求項18に記載の複合シート。
- [請求項20] 前記 (B) 樹脂が無機微粒子を50質量%未満で含む、請求項17～19のいずれか1項に記載の複合シート。

- [請求項21] 前記無機微粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、及び BaTiO_3 からなる群から選ばれる1つ以上である、請求項20に記載の複合シート。
- [請求項22] (A) 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シート、並びに
(B) 熱硬化性樹脂及び／又は光硬化性樹脂を含む複合プリプレグシート。
- [請求項23] 前記(B)樹脂が、エポキシ系樹脂又はアクリル系樹脂である、請求項22に記載の複合プリプレグシート。
- [請求項24] 前記(B)樹脂が無機微粒子を50質量%未満で含む、請求項22又は23に記載の複合プリプレグシート。
- [請求項25] 前記無機微粒子が、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 、及び BaTiO_3 からなる群から選ばれる1つ以上である、請求項24に記載の複合プリプレグシート。
- [請求項26] 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シートを含む繊維強化プラスチックシート用芯材。
- [請求項27] 電子材料向けプリント配線基板用芯材である、請求項26に記載の繊維強化プラスチックシート用芯材。
- [請求項28] 電子材料向け絶縁フィルム用芯材である、請求項26に記載の繊維強化プラスチックシート用芯材。
- [請求項29] 電子材料向けコア材用芯材である、請求項26に記載の繊維強化プラスチックシート用芯材。
- [請求項30] 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シートを含む繊維強化プラスチックシート用プリプレグ。
- [請求項31] 電子材料向けプリント配線基板用プリプレグである、請求項30に記載の繊維強化プラスチックシート用プリプレグ。
- [請求項32] 電子材料向け絶縁フィルム用プリプレグである、請求項30に記載の繊維強化プラスチックシート用プリプレグ。
- [請求項33] 電子材料向けコア材用プリプレグである、請求項30に記載の繊維

強化プラスチックシート用プリプレグ。

- [請求項34] 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シートを含む繊維強化プラスチックシート。
- [請求項35] 電子材料向けプリント配線基板である、請求項34に記載の繊維強化プラスチックシート。
- [請求項36] 電子材料向け絶縁フィルムである、請求項34に記載の繊維強化プラスチックシート。
- [請求項37] 電子材料向けコア材である、請求項34に記載の繊維強化プラスチックシート。
- [請求項38] 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シートの片面又は両面に絶縁多孔膜が形成されている積層型薄膜シート。
- [請求項39] 前記絶縁多孔膜は、無機フィラー及び樹脂バインダーを含み、かつ、目付が 2 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下である、請求項38に記載の積層型薄膜シート。
- [請求項40] 請求項1～14のいずれか1項に記載の薄膜シート又は請求項38若しくは39に記載の積層型薄膜シートを含む蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項41] 前記蓄電デバイスが電気2重層キャパシタである、請求項40に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項42] 前記蓄電デバイスがリチウムイオン2次電池である、請求項40に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項43] 前記蓄電デバイスが液体型又は固体型のアルミ電解コンデンサである、請求項40に記載の蓄電デバイス用セパレータ。
- [請求項44] 前記蓄電デバイスがリチウムイオンキャパシタである、請求項40に記載の蓄電デバイス用セパレータ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21H11/18(2006.01)i, B32B29/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, D21H13/08(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01M2/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H11/18, B32B29/00, C08J5/04, C08J5/24, D21H13/08, H01G9/02, H01G11/52, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-287697 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), claims; paragraphs [0014], [0017], [0027] to [0029], [0035], [0042]	1-6, 9-11, 15-19, 38-42, 44
Y	& US 2010/0316912 A1	7-8, 12-14, 20-21, 43
A	claims; paragraphs [0039], [0045], [0061] to [0063], [0073], [0080]	22-37
Y	& CN 101923957 A	
	JP 11-168033 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 June 1999 (22.06.1999), claims; paragraph [0012]	7-8, 12-14, 20-21, 43
	& US 6310763 B1	
	claims; column 2, lines 40 to 44	
	& US 2002/0004973 A1	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 December 2015 (11.12.15)

Date of mailing of the international search report
22 December 2015 (22.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/077146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-36529 A (Asahi Kasei Fibers Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), paragraphs [0018], [0033], [0051] (Family: none)	12-14, 20-21, 43
Y	JP 2008-186707 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; paragraph [0029] (Family: none)	43
A	JP 2010-232202 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; paragraphs [0022], [0028], [0035] (Family: none)	1-44
A	JP 2008-106152 A (Asahi Kasei Corp.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims (Family: none)	1-44
A	JP 2000-3834 A (Nippon Kodoshi Corp.), 07 January 2000 (07.01.2000), claims; paragraph [0020] (Family: none)	1-44

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D21H11/18(2006.01)i, B32B29/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i,
D21H13/08(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D21H11/18, B32B29/00, C08J5/04, C08J5/24, D21H13/08, H01G9/02, H01G11/52, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-287697 A（株式会社巴川製紙所） 2010. 12. 24 [特許請求の範囲]、[0014]、[0017]、 [0027] 乃至 [0029]、[0035]、[0042] & US 2010/0316912 A1	1-6, 9-11, 15-19, 38-42, 44
Y	Claims, [0039], [0045], [0061]-[0063], [0073] and [0080] & CN 101923957 A	7-8, 12-14, 20-21, 43
A		22-37

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中山 基志

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

5 0 8 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-168033 A (旭硝子株式会社) 1999. 06. 22 [特許請求の範囲]、[0 0 1 2] & US 6310763 B1 Claims and column 2 line 40-44 & US 2002/0004973 A1	7-8, 12-14, 20-21, 43
Y	JP 2012-36529 A (旭化成せんい株式会社) 2012. 02. 23 [0 0 1 8]、[0 0 3 3]、[0 0 5 1] (ファミリーなし)	12-14, 20-21, 43
Y	JP 2008-186707 A (株式会社巴川製紙所) 2008. 08. 14 [特許請求の範囲]、[0 0 2 9] (ファミリーなし)	43
A	JP 2010-232202 A (株式会社巴川製紙所) 2010. 10. 14 [特許請求の範囲]、[0 0 2 2]、[0 0 2 8]、[0 0 3 5] (ファミリーなし)	1-44
A	JP 2008-106152 A (旭化成株式会社) 2008. 05. 08 [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-44
A	JP 2000-3834 A (ニッポン高度紙工業株式会社) 2000. 01. 07 [特許請求の範囲]、[0 0 2 0] (ファミリーなし)	1-44