



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월08일

(11) 등록번호 10-1966852

(24) 등록일자 2019년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D21H 11/18 (2006.01) B32B 29/00 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)

D21H 13/08 (2006.01) H01G 11/52 (2013.01)

H01G 9/02 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D21H 11/18 (2013.01)

B32B 29/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7008049

(22) 출원일자(국제) 2015년09월25일

심사청구일자 2017년03월23일

(85) 번역문제출일자 2017년03월23일

(65) 공개번호 10-2017-0044190

(43) 공개일자 2017년04월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/077146

(87) 국제공개번호 WO 2016/047764

국제공개일자 2016년03월31일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-197548 2014년09월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP11168033 A*

JP2010232202 A*

JP2010287697 A*

JP2012036529 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아사히 가세이 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 치요다구 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

(72) 발명자

오노 히로후미

일본 1018101 도쿄도 치요다구 간다 진보쵸 1-105

다카스 슈지

일본 1018101 도쿄도 치요다구 간다 진보쵸 1-105

사이트 야마토

일본 1018101 도쿄도 치요다구 간다 진보쵸 1-105

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 유재영

(54) 발명의 명칭 셀룰로오스 미세 섬유층을 포함하는 박막 시트

(57) 요약

본 발명은 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층을 적어도 1층 포함하는 단층 또는 3층 이하의 복수층으로 구성되는 박막 시트로서, 이하의 요건:

(1) 셀룰로오스 미세 섬유층을 구성하는 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경이 $0.20 \mu\text{m}$ 이상 $2.0 \mu\text{m}$ 이하이다;

(2) 투기 저항도가 1 s/100 mL 이상 100,000 s/100 mL 이하이다; 및

(3) 막 두께가 2 μm 이상 22 μm 이하이다;

를 만족시키는 것을 특징으로 하는 열적 안정성(선열팽창률이나 고온에서의 탄성 유지)이나 시트 강도의 향상을 양립하는 박막 시트, 그 박막 시트를 포함하는 복합 시트, 복합 프리프레그 시트, 축전 디바이스용 세퍼레이터 등을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/04 (2013.01)

C08J 5/24 (2013.01)

D21H 13/08 (2013.01)

H01G 11/52 (2013.01)

H01G 9/02 (2013.01)

H01M 2/16 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층을 적어도 1층 포함하는 단층 또는 3층 이하의 복수층으로 구성되는 박막 시트로서, 이하의 요건:

- (1) 셀룰로오스 미세 섬유층을 구성하는 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경이 $0.20 \mu\text{m}$ 이상 $2.0 \mu\text{m}$ 이하이다;
- (2) 투기 저항도가 $1 \text{ s}/100 \text{ mL}$ 이상 $100,000 \text{ s}/100 \text{ mL}$ 이하이다; 및
- (3) 막 두께가 $2 \mu\text{m}$ 이상 $22 \mu\text{m}$ 이하이다;

를 만족시키는 박막 시트를 포함하는 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 박막 시트의 셀룰로오스 미세 섬유층을 구성하는 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경이 $0.20 \mu\text{m}$ 이상 $0.45 \mu\text{m}$ 이하인, 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박막 시트의 셀룰로오스 미세 섬유층의 단위 중량이 $4 \text{ g}/\text{m}^2$ 이상 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하인, 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박막 시트의 셀룰로오스 미세 섬유층에 천연 셀룰로오스 미세 섬유가 50 중량% 미만으로 포함되는, 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박막 시트의 셀룰로오스 미세 섬유층에 셀룰로오스 이외의 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유가 50 중량% 미만으로 포함되는, 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 박막 시트의 셀룰로오스 이외의 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유가 아라미드 나노파이버 및 폴리아크릴로니트릴 나노파이버 중 하나 이상인, 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박막 시트의 셀룰로오스 미세 섬유층이 반응성 가교제를 10 중량% 이하로 포함하는, 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박막 시트의 3층 이하의 복수층 구조의 1층으로서, 단위 중량이 $3 \text{ g}/\text{m}^2$ 이상 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ 이하인 부직포 또는 종이인 기재층을 포함하는, 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.

청구항 9

수계 초지 공정을 포함하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재의 제조 방법.

청구항 10

(A) 제1항 또는 제2항에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재에 (B) 수지가 함침되어 있는 복합 시트.

청구항 11

(A) 제1항 또는 제2항에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재와 (B) 열경화한 수지, 광경화한 수지 및 열가소성 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지를 포함하는 복합 시트.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 (B) 수지가 에폭시계 수지, 아크릴계 수지 또는 범용 플라스틱 중 어느 하나 이상인, 복합 시트.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 (B) 수지가 무기 미립자를 50 질량% 미만으로 포함하는, 복합 시트.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 무기 미립자가 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , ZnO 및 BaTiO_3 으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인, 복합 시트.

청구항 15

(A) 제1항 또는 제2항에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재와 (B) 열경화성 수지 및 광경화성 수지 중 하나 이상을 포함하는 복합 프리프레그 시트.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 (B) 수지가 무기 미립자를 50 질량% 미만으로 포함하는, 복합 프리프레그 시트.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재를 포함하는 섬유 강화 플라스틱 시트용 프리프레그.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재를 포함하는 섬유 강화 플라스틱 시트.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 셀룰로오스 미세 섬유가 만드는 미세한 메쉬 구조를 갖는 박막 시트, 이것을 이용한 섬유 강화 플라스틱 필름용 심재, 전자 재료용의 프린트 배선 기판용 심재, 절연 필름용 심재, 코어재용 심재, 축전 디바이스용 세퍼레이터 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근, 경량이며 고강도인 소재로서 섬유 강화 플라스틱(FRP: Fiber Reinforced Plastics)이 각종 산업 분야에서 주목받고 있다. 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유 등의 강화 섬유와, 매트릭스 수지로 이루어지는 섬유 강화 복합 재료는, 경합하는 금속 등에 비해서 경량이면서, 강도, 탄성을 등의 역학 특성이 우수하기 때문에, 항공기 부재, 우주기 부재, 자동차 부재, 선박 부재, 토목 건축재, 스포츠 용품 등의 많은 분야에 이용되고 있다. 특히 고성능이 요구되는 용도에 있어서는, 강화 섬유로서는 비강도, 비탄성률이 우수한 탄소 섬유가 많이 이용되고 있다. 또한, 매트릭스 수지로서는 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐에스테르 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 시아네이트에스테르 수지, 비스말레이미드 수지 등의 열경화성 수지가 이용되는 경우가 많고, 그 중에서도 탄소 섬유와의 접착성이 우수한 에폭시 수지가 많이 이용되고 있다. 최근에는, 비교적 대형의 섬유 강화 플라스틱 성형체를 저렴하게 제조하기 위해, 진공 흡인에 의한 감압 환경 하에서 섬유 강화 플라스틱의 성형을 행하는 진공 함침 성형법(VaRTM: Vacuum assist Resin Transfer Molding)이 채용되고 있다(예컨대, 이하의 특허 문현 1을 참조). 이를 기술은 수지의 내열성이나 강도의 향상에 알맞은 것이지만, 예컨대 최근의 전자 기기 분야에 있어서의 고기능화 등의 흐름에 따른, 전자 재료의 소형 박형화(수십 마이크론 레벨의 두께 제어)를 하기 위해서는, 해당초 섬유 자체의 섬유 직경을 작게 제어할 수 없기 때문에, 이를 기술의 응용에는 곤란을 수반한다. 또한 전자 부재에는, 박형화에 따른 기판 자체의 강성 저하에 대응하기 위해, 저열팽창성이나 저휨성이 우수한 것, 땜납 리플로우에 의해 금속장 적층판이나 프린트 배선판에 부품을 접속할 때에 치수 변형이나 흠이 작은 것이라고 하는 특성이 요구되고 있다.

[0003]

그래서, 우리는 박막성과 열적 안정성을 양립시키는 기술에 대해서 검토를 진행시킨 결과, 미세 섬유에 의해 마이크론 레벨로 두께를 제어할 수 있고, 또한 수소 결합 네트워크에 의해 열적 안정성이 매우 높은 셀룰로오스 나노파이버 시트에 주목하였다. 이 셀룰로오스 나노파이버 시트와 수지의 복합화에 의한 섬유 강화 플라스틱을 제공함으로써, 본 과제를 해결할 수 있지 않을까, 라고 하는 가설을 세워, 주변 기술을 조사하였다. 이하의 특허문현 2, 특허문현 3에는, 최대 섬유 직경이 1,000 nm 이하이며, 또한 고체 NMR법에 따라 구해지는 결정화도가 60% 이상인 셀룰로오스 미세 섬유를 이용한 축전 디바이스용 세퍼레이터가 보고되어 있다. 이를 기술은, 미다공 구조를 창출하기 쉽다고 하는 관점에서, 200 nm 이하의 수평균 섬유 직경의 미세 셀룰로오스 시트를 제공하고 있다. 그러나, 이 200 nm 이하의 수평균 섬유 직경의 미세 셀룰로오스 시트에서는, 공공률은 높지만, 하나하나의 구멍 직경이 지나치게 작기 때문에, 수지 함침성이 낮은 것을 알 수 있었다. 그 때문에, 수지와의 복합화에는 부적합하며, 해당 분야에서의 기재에 요구되는 저열팽창성이나 내열성을 가지고 있고, 또한 25 μ m 이하의 막 두께를 보유하는 시트를 안정적으로 생산하는 기술은 반드시 확립되어 있지 않은 것이 현상이었다.

[0004]

또한, 상기와 마찬가지로 시트의 박막성이 요구되는 용도로서, 축전 디바이스용 세퍼레이터가 있다. 예컨대, 축전 디바이스에는 주로 니켈·수소 전지나 리튬 2차 이온 전지와 같이 전지계의 디바이스와 알루미늄 전해 콘덴서나 전기 2중층 커패시터와 같이 커패시터계의 것이 있다. 종래, 커패시터계 디바이스의 용량은, 수 pF(피코페럿)의 오더로부터 수 mF(밀리 페럿)의 오더의 비교적 작은 용량이었지만, 최근, 전기 2중층 커패시터와 같은 대용량형 콘덴서가 출현하여, 에너지 밀도의 관점에서도 전지계 디바이스에 대하여, 손색없는 레벨에까지 도달

해 가고 있다. 이 결과, 대용량 커패시터는, (1) 전기 화학적 반응을 수반하지 않기 때문에 반복 내성이 우수하다, (2) 출력 밀도가 높고, 저축한 전기를 단숨에 출력할 수 있다, 라고 하는 종래 전지가 가지고 있지 않은 커패시터만의 특징을 살려, 하이브리드 자동차나 연료 전지차와 같은 차세대 자동차용의 탑재 축전 디바이스로서 주목을 받고 있다.

[0005] 당연히, 이러한 축전 디바이스는 그 용도에 따라 적절하게 선택되어, 각각의 디바이스에 알맞은 분야에서 사용되어 왔다. 그 중에서도, 예컨대 전술한 차세대 자동차용의 축전 디바이스는, 새로운 큰 시장을 기대할 수 있다는 점에서 많은 연구자가 개발에 참여하고 있다. 연료 전지차에 있어서의 연료 전지의 개발은 그 가장 현저한 분야라고 할 수 있다. 다른 차세대 자동차용 축전 디바이스에 관해서 말하면, 자동차에 탑재하는 축전 디바이스라는 관점에서, 종래의 용도에서는 요구되지 않은 새로운 성능(예컨대, 사용 환경으로서의 고온 내성, 추가적인 고에너지 밀도 등)이 필요로 되는 케이스가 많고, 그에 따라 축전 디바이스를 구성하는 부재 레벨에서의 개선도 적극적으로 행해지고 있다.

[0006] 많은 축전 디바이스에 있어서의 주요한 부재의 하나인 세퍼레이터에 관해서 말하면, 축전 디바이스의 종류에 따라 요구되는 성능도 당연히 상이하지만, 최근의 자동차 용도에 관해서는, 박막이어도, 반복의 충방전에 의한 단락(내ショート성)이 없는 것이 실현되어, (1) 디바이스 사용 환경에서의 장기에 걸친 성능 유지성(예컨대, 충전 환경 하에서의 고온, 장기에 걸친 안정성), (2) 한정된 스페이스 안에서, 특별히 체적을 크게 하지 않고 고용량화를 도모하는, 높은 체적 에너지 밀도화한 축전 디바이스를 형성한다(또는 동일 성능에서의 경량 소형화), 라고 하는 요구 성능이 있다.

[0007] 이상의 세퍼레이터에 대한 요구 물성을 세퍼레이터의 구조상의 특징과 관련시키면 다음과 같이 된다. 될 수 있는 한 미세한 구멍을 가지면서 통기성이 있고, 또한 내부 저항의 저감화에 기여하는 저내부 저항 세퍼레이터에 있어서, (1)에 관해서는, 세퍼레이터가 본질적으로 내열성의 재질로 구성되어 있는 것, (2)의 해결을 위해서는 종래 존재하는 세퍼레이터막과 비교하여 압도적으로 얇은 것, 이 각각 필요로 된다.

[0008] 이들 과제를 해결하기 위해, 많은 전해액에 대하여 함침성의 면에서 우수한 표면 특성을 갖는 셀룰로오스계 세퍼레이터에 관해서도 수많은 발명이 이루어지고 있다. 예컨대, 이하의 특허문헌 4에는, 전기 2중층 콘덴서에, 원료로서 고해 가능한 용제 방사 셀룰로오스 섬유의 고해 원료를 60~100 중량%의 범위에서 사용한 세퍼레이터를 사용한 기술이 보고되어 있다. 세퍼레이터의 원료로서 고해 가능한 용제 방사 셀룰로오스 섬유의 고해 원료를 사용하고 있기 때문에, 고해에 의해 얻어진 피브릴에 의해 세퍼레이터는 매우 치밀한 구조가 되어, 쇼트 불량률을 개선하기 위한 높은 조밀성을 가지며, 또한, 내부 저항을 개선하기 위해 이온이 통과하는 경로로서의 관통 구멍을 유지한 세퍼레이터를 얻을 수 있는 것이 개시되어 있다. 한편으로, 굵은 섬유가 잔존하고 있기 때문에, 얻어지는 세퍼레이터의 두께는 25 μm 까지의 실시예밖에 없고, 이 이상의 박막화는 곤란하다고 기재되어 있어, 축전의 고효율성을 만족시키고 있지 않다.

[0009] 또한, 특허문헌 2, 특허문헌 3에는, 최대 섬유 직경이 1,000 nm 이하이며, 또한 고체 NMR법에 따라 구해지는 결정화도가 60% 이상인 셀룰로오스 섬유를 이용한 축전 디바이스용 세퍼레이터가 보고되어 있다. 이들 기술은, 미다공 구조를 창출하기 쉽다고 하는 관점에서, 200 nm 이하의 수평균 섬유 직경의 미세 셀룰로오스를 이용하여 축전 디바이스용 세퍼레이터를 형성하고 있다. 셀룰로오스 섬유 직경을 매우 작게 하여 초미다공 구조를 형성시킴으로써, 저내부 저항성을 발현시킨 기술이지만, 그 세퍼레이터를 사용한 축전 디바이스에서는, 섬유가 지나치게 가늘어 표면적이 크기 때문에 전극과 접하는 세퍼레이터 주변에서 진행되는 산화 환원 반응에 대한 내성, 즉 내구성의 점에 있어서 충분한 성능을 보유하고 있다고는 할 수 없었다. 그 때문에, 자동차 용도에서 요구되는 것 같은 세퍼레이터로서의 요구 특성을 전부 만족시키고 있는 것이 아니며, 전술한 과제 (1)과 (2)의 양자를 해결하는 데는 이르러 있지 않고, 전술한 과제 (1)과 (2)의 양자를 해결할 수 있는 세퍼레이터를 현실적인 방법으로 제공할 수 있는 기술은 아직 확립되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 소화60-83826호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 제4628764호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제 공개 제2006/004012호 팜플렛

(특허문현 0004) 특허문현 4: 일본 특허 공개 제2000-3834호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 전술한 기술의 상황을 감안하여, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 박막이면서, 전자 재료용 절연 필름 등에 요구되는 열적 안정성(선열팽창률이나 고온에서의 탄성 유지)이나 시트 강도의 향상을 양립하는 박막 시트를 제공하는 것, 축전 디바이스용 세퍼레이터 등에 요구되는 내쇼트성 및 화학적·물리적 안정성이 우수하여, 디바이스로서의 저내부저항화와 같은 고유의 요구 성능을 실현하며, 또한 내열성, 장기 안정성이 우수한 박막 시트 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토하여, 실험을 거듭한 결과, 미세 셀룰로오스 섬유로 이루어지는 미다공성이며 또한 높은 공공률의 미세 셀룰로오스 시트로서, 재생 셀룰로오스 미세 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경을 0.20 μm 이상 2.0 μm 이하, 투기 저항도가 1 s/100 mL 이상 100,000 s/100 mL 이하, 막 두께가 2 μm 이상 22 μm 이하로 설계되는 것이, 전술한 과제를 해결할 수 있는 박막 시트 재료로서의 매우 높은 성능을 갖는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이른 것이다.

[0013] 즉, 본 발명은, 이하와 같은 것이다:

[0014] [1] 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층을 적어도 1층 포함하는 단층 또는 3층 이하의 복수층으로 구성되는 박막 시트로서, 이하의 요건:

[0015] (1) 셀룰로오스 미세 섬유층을 구성하는 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경이 0.20 μm 이상 2.0 μm 이하이다;

[0016] (2) 투기 저항도가 1 s/100 mL 이상 100,000 s/100 mL 이하이다; 및

[0017] (3) 막 두께가 2 μm 이상 22 μm 이하이다;

[0018] 를 만족하는 것을 특징으로 하는 박막 시트.

[0019] [2] 상기 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 60 중량% 이상 포함하는, [1]에 기재된 박막 시트.

[0020] [3] 상기 투기 저항도가 5 s/100 mL 이상 40 s/100 mL 이하인, [1] 또는 [2]에 기재된 박막 시트.

[0021] [4] 상기 막 두께가 8 μm 이상 19 μm 이하인, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트.

[0022] [5] 상기 셀룰로오스 미세 섬유층을 구성하는 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경이 0.20 μm 이상 0.45 μm 이하인, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트.

[0023] [6] 상기 셀룰로오스 미세 섬유층의 단위 중량이 4 g/m² 이상 13 g/m² 이하인, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트.

[0024] [7] 상기 셀룰로오스 미세 섬유층에 천연 셀룰로오스 미세 섬유가 50 중량% 미만으로 포함되는, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트.

[0025] [8] 상기 셀룰로오스 미세 섬유층에 천연 셀룰로오스 미세 섬유가 40 중량% 미만 포함되는, [7]에 기재된 박막 시트.

[0026] [9] 상기 셀룰로오스 미세 섬유층에 셀룰로오스 이외의 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유가 50 중량% 미만으로 포함되는, [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트.

[0027] [10] 상기 셀룰로오스 미세 섬유층에 셀룰로오스 이외의 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유가 40 중량% 미만으로 포함되는, [9]에 기재된 박막 시트.

[0028] [11] 상기 셀룰로오스 이외의 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유가 아라미드 나노파이버 및/또는 폴리아크릴로니트릴 나노파이버인, [9] 또는 [10]에 기재된 박막 시트.

[0029] [12] 상기 셀룰로오스 미세 섬유층이 반응성 가교제를 10 중량% 이하로 포함하는, [1]~[11] 중 어느 하나에

기재된 박막 시트.

- [0030] [13] 상기 3층 이하의 복수층 구조의 1층으로서, 단위 중량이 3 g/m² 이상 20 g/m² 이하인 부직포 또는 종이인 기재층을 포함하는, [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트.
- [0031] [14] 상기 3층 이하의 복수층 구조의 1층으로서, 단위 중량이 3 g/m² 이상 15 g/m² 이하인 부직포 또는 종이인 기재층을 포함하는, [13]에 기재된 박막 시트.
- [0032] [15] 수제 초지 공정을 포함하는, [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트의 제조 방법.
- [0033] [16] 코팅 공정을 포함하는, [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트의 제조 방법.
- [0034] [17] (A) [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트에 (B) 수지가 함침되어 있는 복합 시트.
- [0035] [18] (A) [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트와 (B) 열경화한 수지, 광경화한 수지 및 열가소성 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 수지를 포함하는 복합 시트.
- [0036] [19] 상기 (B) 수지가, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지 또는 범용 플라스틱 중 어느 하나 이상인, [18]에 기재된 복합 시트.
- [0037] [20] 상기 (B) 수지가 무기 미립자를 50 중량% 미만으로 포함하는, [17]~[19] 중 어느 하나에 기재된 복합 시트.
- [0038] [21] 상기 무기 미립자가, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, ZnO 및 BaTiO₃으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인, [20]에 기재된 복합 시트.
- [0039] [22] (A) [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트와 (B) 열경화성 수지 및/또는 광경화성 수지를 포함하는 복합 프리프레그 시트.
- [0040] [23] 상기 (B) 수지가, 에폭시계 수지 또는 아크릴계 수지인, [22]에 기재된 복합 프리프레그 시트.
- [0041] [24] 상기 (B) 수지가 무기 미립자를 50 질량% 미만으로 포함하는, [22] 또는 [23]에 기재된 복합 프리프레그 시트.
- [0042] [25] 상기 무기 미립자가, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, ZnO 및 BaTiO₃으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상인, [24]에 기재된 복합 프리프레그 시트.
- [0043] [26] [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트를 포함하는 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.
- [0044] [27] 전자 재료용 프린트 배선 기판용 심재인, [26]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.
- [0045] [28] 전자 재료용 절연 필름용 심재인, [26]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.
- [0046] [29] 전자 재료용 코어재용 심재인, [26]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 심재.
- [0047] [30] [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트를 포함하는 섬유 강화 플라스틱 시트용 프리프레그.
- [0048] [31] 전자 재료용 프린트 배선 기판용 프리프레그인, [30]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 프리프레그.
- [0049] [32] 전자 재료용 절연 필름용 프리프레그인, [30]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 프리프레그.
- [0050] [33] 전자 재료용 코어재용 프리프레그인, [30]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트용 프리프레그.
- [0051] [34] [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트를 포함하는 섬유 강화 플라스틱 시트.
- [0052] [35] 전자 재료용 프린트 배선 기판인, [34]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트.
- [0053] [36] 전자 재료용 절연 필름인, [34]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트.
- [0054] [37] 전자 재료용 코어재인, [34]에 기재된 섬유 강화 플라스틱 시트.
- [0055] [38] [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트의 편면 또는 양면에 절연 다공막이 형성되어 있는 적층형 박막 시트.
- [0056] [39] 상기 절연 다공막은, 무기 필러 및 수지 바인더를 포함하고, 또한, 단위 중량이 2 g/m² 이상 10 g/m² 이하인, [38]에 기재된 적층형 박막 시트.

- [0057] [40] [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 박막 시트 또는 [38] 또는 [39]에 기재된 적층형 박막 시트를 포함하는 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0058] [41] 상기 축전 디바이스가 전기 2중층 커패시터인, [40]에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0059] [42] 상기 축전 디바이스가 리튬 이온 2차 전지인, [40]에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0060] [43] 상기 축전 디바이스가 액체형 또는 고체형의 알루미늄 전해 콘덴서인, [40]에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.
- [0061] [44] 상기 축전 디바이스가 리튬 이온 커패시터인, [40]에 기재된 축전 디바이스용 세퍼레이터.

발명의 효과

- [0062] 본 발명의 박막 시트는, 얇고 또한 균일성이 우수하며, 한정된 투기 저항도 범위, 즉 구멍 직경을 보유하고 있다. 그 때문에, 예컨대 섬유 강화 플라스틱용 심재로서 이용하였을 때에는, 수지와의 복합화 시의 열적 안정성(선열팽창률의 저감이나 고온에서의 탄성 유지)을 부여할 수 있다. 또한, 전자 재료용의 프린트 배선 기판용 심재, 절연 필름용 심재, 코어재용 심재로서 이용하였을 때에는, 박막에서의 시트 강도 확보와 열적 안정성의 양립을 할 수 있다. 또한 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용한 경우에는, 박막이면서 내쇼트성, 내열성 및 화학적·물리적 안정성이 우수하여, 이것을 사용한 축전 디바이스는 우수한 전기 특성(저내부저항화, 작은 누설 전류값 등), 장기 안정성을 실현할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 이하, 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다.
- [0064] 본 실시형태는, 재생 셀룰로오스를 원료로 함으로써, 미세화에 의해 소정의 범위의 섬유 직경을 갖는 셀룰로오스 나노파이버를 제공할 수 있다. 이에 의해 제작한 박막 시트는 얇고 또한 균일성에서 우수하며, 한정된 투기 저항도 범위, 즉 구멍 직경을 보유하고 있다. 그 때문에, 예컨대 섬유 강화 플라스틱용 심재로서 이용하였을 때에는, 수지와의 복합화 시의 열적 안정성(선열팽창률의 저감이나 탄성을 유지)을 부여할 수 있다. 또한, 전자 재료용의 프린트 배선 기판용 심재, 절연 필름용 심재, 코어재용 심재로서 이용하였을 때에는, 박막에서의 절연성 확보와 열적 안정성의 양립을 할 수 있다. 또한 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용한 경우에는, 박막이면서 내쇼트성, 내열성 및 화학적·물리적 안정성이 우수하여, 이것을 사용한 축전 디바이스는 우수한 전기 특성(저내부저항화, 작은 누설 전류값 등), 장기 안정성을 실현할 수 있다.

- [0065] 본 실시형태의 박막 시트는, 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층을 적어도 1층 포함하는 단층 또는 3층 이하의 복수층으로 구성되는 박막 시트로서, 이하의 요건:

- [0066] (1) 셀룰로오스 미세 섬유층을 구성하는 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경이 $0.20 \mu\text{m}$ 이상 $2.0 \mu\text{m}$ 이하이다;
- [0067] (2) 투기 저항도가 $1 \text{ s}/100 \text{ m}\ell$ 이상 $100,000 \text{ s}/100 \text{ m}\ell$ 이하이다; 및
- [0068] (3) 막 두께가 $2 \mu\text{m}$ 이상 $22 \mu\text{m}$ 이하이다;

- [0069] 를 만족하는 것을 특정으로 하는 박막 시트이다. 이러한 박막 시트는, 섬유 강화 플라스틱 필름용 박막 심재나 전자 재료용의 프린트 배선 기판용 심재, 절연 필름용 심재, 코어재용 심재, 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 적합하게 사용 가능하다. 그 이유를 이하에 설명한다.

- [0070] 예컨대, 섬유 강화 플라스틱 필름의 분야, 특히 전자 재료의 분야에서는 소형화·박막화의 필요성은 크다. 예컨대, 프린트 배선 기판이나 프린트 배선을 빌드업형으로 적층화시킬 때에 각 배선층 사이의 절연을 취하는 수단으로서 이용하는 절연층에는 디바이스의 컴팩트성, 경량화의 관점에서 박막화의 필요성이 있다. 그 용도 분야에 요구되는 것은 얇고 또한, 수지 함침성 등의 가공 공정에서의 적성이 우수하며, 열적 안정성이 높은, 섬유 강화 플라스틱 필름용의 심재가 될 수 있다.

- [0071] 또한, 축전 디바이스에 있어서 저내부저항화를 추구하면, 이상적으로는 세퍼레이터가 없는, 즉 세퍼레이터가 존재하는 공간이 전해액으로 채워진 상태가 요구된다. 이것은, 전해액에 대하여, 원래 비도전성 고체인 세퍼레이터의 구성 재료가 매우 높은 전기적 저항을 갖기 때문이다. 그러나, 그러면 정부 전극의 접촉에 기초한 쇼트성에 문제가 생기기 때문에, 공공률이 가능한 한 높은, 즉, 전해액으로 치환할 수 있는 공간이 가능한 한 많은 세퍼레이터가 필요로 된다.

- [0072] 세퍼레이터의 종류로서, 본 발명과 같이 부직포계의 세퍼레이터와 미다공막(일반적으로는 막을 다공화한 것)계의 세퍼레이터가 생각되지만, 본 발명자는, 같은 정도의 관통 구멍 사이즈와 같은 정도의 공공률을 가정한 경우에 특히 셀룰로오스계의 부직포가 바람직한 것을 발견하였다. 재질로서 셀룰로오스가 바람직한 이유는, 셀룰로오스가 양친매성의 표면 특성을 가지며(예컨대, H. Ono et al., Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 26, 569-572(2001)), 대부분의 축전 디바이스에서 사용되는 수계 전해액 또는 유기계 전해액에 대한 습윤성이 매우 양호하기 때문이다. 실제, 알루미늄 전해 콘덴서이나 납 축전지용의 세퍼레이터로서 셀룰로오스 부직포(종이)가 사용되고 있다. 또한, 미다공막에 대하여 부직포계 막이 우수한 이유는, 전자가 오픈 포어(관통 구멍 또는 구멍의 양측이 관통 구멍에 통하고 있는 구멍) 외에 클로즈드 포어(구멍의 편측이 관통 구멍에 통하지 않는 구멍)가 공존하는 데 대하여, 후자에서는 구조상, 거의 오픈 포어만으로 구성되며, 표면 습윤성이 좋은 경우에는, 공공의 대부분이 전해액으로 차지되는 상태를 만들 수 있기 때문이다. 클로즈드 포어가 존재하는 미다공막에서는, 특히 구멍 직경이 작아지면, 표면 장력 등 여러가지 이유에 의해 전해액을 함침시킨 상태라도 공공이 존재한다. 기본적으로 공기 등의 기상은 전해액에 비해서 높은 저항값을 갖기 때문에, 클로즈드 포어의 존재는 내부 저항을 저감시키는 것을 저해한다.
- [0073] 또한 내부 저항을 저감시키는 데 필요한 방책은 세퍼레이터의 막 두께를 얇게 하는 것이지만, 통상의 섬유(가는 것이어도 섬유 직경은 수 μm 이상)로는 부직포의 막 두께를 얇게 하는 데 한계가 있다. 왜냐하면, 비교적 굵은 섬유로 얇고 공공률이 높은 세퍼레이터를 만들고자 하면 관통 구멍 직경은 커져 버려, 내쇼트성에 문제가 생기기 때문이다. 반대로 말하면, 내부 저항의 저감화에 기여하는 얇은 부직포계 막을 높은 공공률 또한 미소한 관통 구멍 직경으로 제공하고자 하면 미소한 섬유 직경을 갖는 셀룰로오스 섬유를 사용하는 것이 필수 조건이 된다.
- [0074] 이하, 본 실시형태의 박막 시트에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0075] 먼저, 본 실시형태의 박막 시트를 구성하는 미세 셀룰로오스 섬유에 대해서 설명한다.
- [0076] 본 실시형태에 있어서, 재생 셀룰로오스란, 천연 셀룰로오스를 용해 또는 결정 팽윤(머서리화) 처리하여 재생하여 얻어지는 물질로서, 입자선 회절에 의해 격자면 간격 0.73 nm, 0.44 nm 및 0.40 nm에 상당하는 회절각을 정점으로 하는 결정 회절 패턴(셀룰로오스 II형 결정)을 부여하는 것 같은 분자 배열을 갖는 β -1,4 결합 글루칸(글루코오스 중합체)을 말한다. 또한, X선 회절 패턴에 있어서, 2θ 의 범위를 $0^\circ \sim 30^\circ$ 로 하는 X선 회절 패턴이, $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 에 하나의 피크와, $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 에 2개의 피크를 가지고, 예컨대 레이온, 큐프라, 텐셀 등의 재생 셀룰로오스 섬유인 것을 의미한다. 이들 중에서도 미세화의 용이함의 관점에서, 섬유축 방향으로의 분자 배향성이 높은 큐프라 또는 텐셀을 원료로 하여 미세화한 섬유를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 재생 셀룰로오스 미세 섬유의 최대 섬유 굵기는 $15 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직하게는 $3 \mu\text{m}$ 이하이다. 여기서, 최대 섬유 굵기가 $15 \mu\text{m}$ 이하란, 이하의 조건에서 측정되는 셀룰로오스 부직포의 전자 현미경(SEM)에 있어서, 화상상에서 $15 \mu\text{m}$ 의 섬유 직경을 넘는 섬유를 전혀 확인할 수 없는 것을 의미한다.
- [0078] 세퍼레이터의 표면 SEM 화상을 1만배 상당의 배율로 채취하여, 이 화상 중에 포함되는 어느 하나의 체결 섬유에 대해서도 섬유 직경이 $15 \mu\text{m}$ 이하이고, 또한 마찬가지로 캐스트 표면의 임의의 부분을 동일 조건의 SEM 화상으로 관찰하여, 합계 100개 이상의 섬유에 대해서 마찬가지로 $15 \mu\text{m}$ 의 섬유 직경을 넘는 섬유를 확인할 수 없는 경우, 최대 섬유 직경이 $15 \mu\text{m}$ 이하라고 정의한다. 단, 화상에 있어서 수개의 미세 섬유가 다(多)발화하여 $15 \mu\text{m}$ 이상의 섬유 직경으로 되어 있는 것을 명확하게 확인할 수 있는 경우에는 $15 \mu\text{m}$ 이상의 섬유 직경을 갖는 섬유라고는 하지 않는 것으로 한다. 최대 섬유 굵기가 $15 \mu\text{m}$ 를 넘으면, 시트 두께가 두꺼워져 버리기 때문에, 박막성의 섬유 강화 플라스틱이나 전자 절연 필름, 또한 세퍼레이터를 제조하는 데 구멍 직경 등의 균일성을 확보하기 어려워지기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0079] 본 실시형태의 박막 시트로서, 재생 셀룰로오스를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층의 비표면적 상당 섬유 직경은, 바람직하게는 $2.0 \mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1.0 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $0.45 \mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직하게는 $0.40 \mu\text{m}$ 이하이다. 여기서, 비표면적 상당 섬유 직경에 대해서 설명한다. 질소 흡착에 의한 BET법을 이용하여 비표면적을 먼저 평가하고, 그 비표면적에 대하여, 세퍼레이터를 구성하는 섬유가 가상적으로, 섬유 사이의 융착이 전혀 일어나지 않은 이상 상태이며, 또한 셀룰로오스 밀도가 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ 이며 $L/D[\text{L}: \text{섬유 길이}, D: \text{섬유 직경}(모두 단위: \mu\text{m})]$ 가 무한대인 원기둥인 섬유에 의해 표면이 구성된다고 가정한 원기둥 모델에 의해, 비표면적과 섬유 직경에 관한 다음 식:

[0080] 비표면적=4/(dD) (m²/g)

[0081] 을 유도하였다. BET법에 따른 비표면적을 상기 식의 비표면적으로서 대입하고, 셀룰로오스 밀도로서 d=1.50 g/cm³를 대입함으로써 섬유 직경(D)으로 환산한 수치를, 비표면적 상당 섬유 직경으로 정의한다. 여기서, BET법에 따른 비표면적 측정은, 비표면적 · 세공 분포 측정 장치(베크만 · 쿨터사 제조)로, 시료 약 0.2 g에 대한 액체 질소의 비점에 있어서의 질소 가스의 흡착량을 동장치의 프로그램에 준하여 측정한 후, 비표면적을 산출하였다.

[0082] 본 실시형태의 박막 시트는, 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층의 비표면적 상당 섬유 직경을 상기 범위로 선택함으로써, 균일한 두께 분포를 갖는 박막 시트를 적합하게 제공할 수 있다. 재생 셀룰로오스를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층의 비표면적 상당 섬유 직경이 2.0 μm를 넘으면, 섬유 직경이 지나치게 굵기 때문에, 전술한 미세 섬유 시트 표면의 요철이 발생하여 미다공 구조의 분포가 커지는, 즉 큰 구멍 직경의 구멍이 산재하기 때문에, 얇고 균일성이 우수한 시트를 제공할 수 없게 된다. 또한, 본 실시형태의 박막 시트를 세퍼레이터로서 사용하는 경우에는, 역시 셀룰로오스 미세 섬유층의 비표면적 상당 섬유 직경이 2.0 μm를 넘으면, 내쇼트성을 보유하면서 박막화를 추구한다고 하는 본 발명의 목적의 하나에 걸맞지 않아, 바람직하지 못하다.

[0083] 본 실시형태의 박막 시트로서 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층의 비표면적 상당 섬유 직경은, 바람직하게는 0.20 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.25 μm 이상이다. 재생 셀룰로오스를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층의 비표면적 상당 섬유 직경이 0.20 μm 미만이 되면, 미세 섬유 시트의 구멍 직경이 지나치게 작아져 버린다. 그 때문에, 섬유 강화 플라스틱 용도로 박막 시트와 수지를 복합화할 때에 수지가 함침하지 않는 경우, 축전 디바이스를 조직하여 충방전을 계속하여 장기 안정성 평가를 하였을 때, 섬유 직경이 지나치게 가늘기 때문에, 열화의 원인이 되어, 내부 저항의 경시적 증대나 가스 발생으로 연결되는 경우도 있기 때문에, 바람직하지 못하다.

[0084] 본 실시형태의 박막 시트로서 재생 셀룰로오스 미세 섬유는, 50 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60 중량%, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상, 가장 바람직하게는 80 중량% 이상이다. 재생 셀룰로오스를 50 중량% 이상 포함하는 미세 섬유를 사용함으로써, 물 속의 셀룰로오스 나노파이버 슬러리를 이용하여 초지법, 또는 코팅법에 따라 시트 형성을 할 때, 건조 시에 미세 섬유층의 수축을 억제하여, 미세 섬유층 중의 공공이나 구멍 직경을 유지하는 것이 가능해진다. 그 때문에, 섬유 강화 플라스틱 용도로 박막 시트와 수지를 복합할 때에 수지가 함침하기 쉬워져 복합화하기 쉬운 것, 재생 셀룰로오스 미세 섬유의 체결 개수가 통상의 셀룰로오스 섬유 시트의 것에 비해서 많아지는 것으로부터 수지와 복합화하였을 때의 열적 안정성(선열팽창률의 저감, 고온 시의 탄성 유지)을 높일 수 있다.

[0085] 본 실시형태의 박막 시트는, 투기 저항도가 1 s/100 cc 이상 100,000 s/100 cc 이하의 범위인 것을 특징으로 한다. 여기서, 투기 저항도는 JIS P 8117에 기재된 거열리 시험 기법에 기초하여 측정되는 수치를 의미한다. 보다 바람직하게는, 투기 저항도가 2 s/100 cc 이상 10,000 s/100 cc 이하, 더욱 바람직하게는 5 s/100 cc 이상 1,000 s/100 cc 이하, 가장 바람직하게는 8 s/100 cc 이상 40 s/100 cc 이하의 범위 내이다. 투기 저항도가 1 s/100 cc보다 낮은 시트에서는, 미세한 섬유로 구성되어 있으면서 결점 없이 균일하게 시트 제조하는 것은 곤란하다. 또한 세퍼레이터로서는, 내쇼트성과 강도의 면에서 문제가 생겨, 세퍼레이터로서의 기능을 발현하지 않게 되기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 100,000 s/100 cc를 넘는 경우에는, 공공률이 저하하거나, 혹은 구멍 직경이 지나치게 작아진다. 따라서, 본 발명의 박막 시트를 섬유 강화 플라스틱으로서 사용할 때에, 박막 시트에 수지가 함침하지 않고, 복합화가 불완전해져, 본래 발현하여야 하는 복합 시트의 열적 안정성(선열팽창률의 저감이나 고온에서의 탄성 유지)을 잃어 버린다. 그 외에도 세퍼레이터로서 사용할 때에 전해액의 이온 투과성의 점에서 불리해져, 내부 저항을 높이는 효과로서 작용하고, 또한 섬유 강화 플라스틱 필름용 기재로서 적용하는 경우에는 복합화하는 수지의 함침성이 나빠지기 때문에, 모두 박막 시트로서는 바람직하지 못하다.

[0086] 본 실시형태의 박막 시트는, 전술한 바와 같이 미세 셀룰로오스 섬유를 시트형으로 가공하여 얻을 수 있지만, 가공상이나 기능상의 제약에 의해 실질적으로 막 두께는 2 μm 이상 22 μm 이하이다. 여기서, 막 두께의 측정은, 면 접촉형의 막후계, 예컨대 Mitutoyo 제조의 막후계(Model ID-C112XB) 등을 이용하여, 세퍼레이터로부터 10.0 cm×10.0 cm의 정사각형편을 절취하여 여러 가지 위치에 대해서 5점의 측정값의 평균값을 막 두께 T(μm)로 한다. 또한, 막 두께의 측정으로 절취한 10.0 cm×10.0 cm의 정사각형편의 막 두께 T(μm)와, 그 무게 W(g)로부터, 이하의 식:

$$W_0=100 \times W$$

- [0088] 을 이용하여 막의 단위 중량 $W_0(g/m^2)$ 를 산출할 수 있다.
- [0089] 본 실시형태의 박막 시트는, 보다 바람직하게는, 막 두께가 $5 \mu m$ 이상 $21 \mu m$ 이하, 더욱 바람직하게는 $8 \mu m$ 이상 $19 \mu m$ 이하이다. 막 두께가 상기 범위이면, 전자 재료 절연 필름으로서 복합 시트를 제작하였을 때에 두께를 최소화할 수 있다. 그 외에도, 세퍼레이터 용도로 저내부저항 등의 전기 특성(기능면)이나 세퍼레이터를 권회하여 디바이스를 조립할 때의 취급성이 매우 양호한 세퍼레이터가 된다. 본 발명의 박막 시트를 섬유 강화 플라스틱용으로서 이용하는 경우에도 막 두께가 상기 범위에 있으면 경량화나 컴팩트화의 점에서 유효하다. 두께가 $2 \mu m$ 보다 얇으면 디바이스 조립 공정에 있어서 취급하기 어려워져 부적절한 경우가 있고, 경시적 열화에 따른 쇼트의 발생 장기 안정성의 관점에서도 바람직하지 못하다. 또한, 두께가 $22 \mu m$ 보다 크면, 저내부저항화 등의 바람직한 효과를 기대할 수 없어지는 경우도 있다.
- [0090] 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는 셀룰로오스 미세 섬유층의 단위 중량은, $1 g/m^2$ 이상 $20 g/m^2$ 이하, 보다 바람직하게는 $3 g/m^2$ 이상 $15 g/m^2$ 이하, 더욱 바람직하게는 $4 g/m^2$ 이상 $13 g/m^2$ 이하이다. 단위 중량이 $1 g/m^2$ 미만이면, 각종 디바이스에의 조립 공정에 있어서 취급하기 어려워져 부적절한 경우가 있고, 장기 안정성의 관점에서 바람직하지 못하다. 단위 중량이 $20 g/m^2$ 보다 크면, 박막화할 수 없는 데다가, 박막 시트 중의 구멍 직경이나 공공률이 저하하여, 수지 함침성이 악화하여 버리는 것, 세퍼레이터로서는 절연체 단위 중량이 증대함으로써 저내부저항화 등의 바람직한 효과를 기대할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0091] 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는, 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층에는, 재생 셀룰로오스 미세 섬유 외에 천연 셀룰로오스 미세 섬유가 50 중량% 미만 더 포함되어 있어도 좋다. 천연 셀룰로오스 미세 섬유를 사용함으로써, 그 구성 단위인 마이크로 피브릴의 가늘으로부터, $0.20 \mu m$ 미만의 섬유 직경의 미세 셀룰로오스 섬유의 제조가 비교적 용이하게 얻어지고, 또한 보다 가늘고 섬유 길이/섬유 직경 비율이 큰 천연 셀룰로오스 미세 섬유의 혼재에 의해 박막 시트의 강도를 증대시킬 수 있다. 이것을 50 중량% 미만 포함함으로써, 셀룰로오스 미세 섬유층의 강도가 증가하여, 디바이스를 조립할 때의 취급성이 매우 양호한 박막 시트가 된다. 그 함유율은, 보다 바람직하게는 40 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 30 중량%이다.
- [0092] 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는, 셀룰로오스 미세 섬유층 중의 천연 셀룰로오스 미세 섬유 직경은, 최대 섬유 굵기가 $15 \mu m$ 이하인 것이 바람직하다. 최대 섬유 직경이 지나치게 굵은 경우, 전술한 미세 섬유에 의한 미다공 구조에 기초한 높은 균일성을 이용하여 박막화를 추구한다고 하는 본 발명의 목적의 하나에 걸맞지 않게 되기 때문에, 바람직하지 못한 경우가 있다.
- [0093] 셀룰로오스의 최대 섬유 직경이 $15 \mu m$ 를 넘지 않는 천연 셀룰로오스 미세 섬유로서는, 활엽수 또는 침엽수로부터 얻어지는 목재 펠프, 정제 린터 혹은 각종 식물종(대나무, 마계 섬유, 바가스, 케나프, 린터 등)으로부터의 정제 펠프 등을 고도로 미세화 처리한 것 외에, 셀룰로오스 생산균(박테리아)이 만드는 박테리아 셀룰로오스(BC)와 같은 네버 드라이이며 미세 섬유의 집합체인 천연 셀룰로오스 미세 섬유도 포함된다.
- [0094] 또한, 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는, 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층에는, 재생 셀룰로오스 미세 섬유 외에 셀룰로오스 이외의 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유가 50 중량% 미만 더 포함되어 있어도 좋고, 보다 바람직하게는 40 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 30 중량% 미만이다. 그 유기 폴리머로서는 미세 섬유를 제조할 수 있는 유기 폴리머이면 무엇이든지 사용할 수 있고, 예컨대 방향족계 또는 지방족계의 폴리에스테르, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스아세테이트, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리케톤, 방향족계 폴리아미드, 폴리이미드, 비단, 양모 등의 셀룰로오스 이외의 천연 유기 폴리머를 들 수 있지만 이들에 한정되지 않는다. 그 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유는, 유기 섬유를 고해, 고압 호모게나이저 등에 의한 미세화 처리에 의해 고도로 피브릴화 또는 미세화시킨 미세 섬유, 각종 폴리머를 원료로 하여 일렉트로 스페닝법에 따라 얻어지는 미세 섬유, 각종 폴리머를 원료로 하여 멜트 블로운법에 따라 얻어지는 미세 섬유 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 중에서도, 특히 폴리아크릴로니트릴 나노파이버나 전방향족 폴리아미드인 아라미드 섬유를 고압 호모게나이저에 의해 미세화한 미소 섬유형 아라미드는, 아라미드 섬유의 고내열성, 높은 화학적 안정성도 더불어, 적합하게 사용할 수 있다. 이를 유기 폴리머의 미세 섬유 직경은, 최대 섬유 굵기가 $15 \mu m$ 이하인 것이 바람직하다. 최대 섬유 직경이 지나치게 굵은 경우, 전술한 미세 섬유에 의한 미다공 구조에 기초한 높은 균일성을 이용하여 박막화를 추구한다고 하는 본 발명의 목적의 하나에 걸맞지 않게 되기 때문에, 바람직하지 못한 경우가 있다.
- [0095] 다음에 셀룰로오스 미세 섬유의 제조 방법에 대해서 기재한다.
- [0096] 셀룰로오스 섬유의 미세화는, 재생 셀룰로오스 섬유, 천연 셀룰로오스 섬유 모두, 전처리 공정, 고해 처리 공정

및 미세화 공정을 거치는 것이 바람직하다. 특히 재생 셀룰로오스 섬유를 미세화하는 경우에는 전처리 공정은 오일제를 제거하기 위한, 경우에 따라 계면 활성제를 사용하는 수세 공정에서 실시할 수 있지만, 천연 셀룰로오스 섬유의 전처리 공정에 있어서는, 100~150°C의 온도에서의 수중 향침 하에서의 오토크레이브 처리, 효소 처리 등, 또는 이들의 조합에 의해, 원료 펄프가 이후의 공정에서 미세화하기 쉬운 상태로 해 두는 것은 유효하다. 그 전처리 공정 시에, 1 중량% 이하의 농도의 무기산(염산, 황산, 인산, 봉산 등) 내지는 유기산(초산, 시트르산 등)을 첨가하여 오토크레이브 처리를 행하는 것도 경우에 따라서는 유효하다. 이를 전처리는, 미세화 처리의 부하를 경감할 뿐만 아니라, 셀룰로오스 섬유를 구성하는 마이크로 피브릴의 표면이나 간극에 존재하는 리그닌이나 헤미셀룰로오스 등의 불순물 성분을 수상으로 배출하고, 그 결과, 미세화된 섬유의 α -셀룰로오스 순도를 높이는 효과도 있기 때문에, 미세 셀룰로오스 섬유 부직포의 내열성의 향상에 매우 유효한 경우도 있다.

[0097] 고해 처리 공정 이후에 대해서는, 재생 셀룰로오스 섬유, 천연 셀룰로오스 섬유 모두 이하의 내용으로 제조한다. 고해 처리 공정에 있어서는, 원료 펄프를 0.5 중량% 이상 4 중량% 이하, 바람직하게는 0.8 중량% 이상 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1.0 중량% 이상 2.5 중량% 이하의 고형분 농도가 되도록 물에 분산시켜, 비터나 디스크 리파이너(더블 디스크 리파이너)와 같은 고해 장치로 피브릴화를 철저하게 촉진시킨다. 디스크 리파이너를 이용하는 경우에는, 디스크 사이의 클리어런스를 극력 좁게(예컨대, 0.1 mm 이하) 설정하여, 처리를 행하면, 매우 고도의 고해(피브릴화)가 진행되기 때문에, 고압 호모게나이저 등에 의한 미세화 처리의 조건을 완화할 수 있어, 유효한 경우가 있다.

[0098] 미세 셀룰로오스 섬유의 제조에는, 전술한 고해 공정에 이어서, 고압 호모게나이저, 초고압 호모게나이저, 그라인더 등에 의한 미세화 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이때의 수분산체 내의 고형분 농도는, 전술한 고해 처리에 준하여, 0.5 중량% 이상 4 중량% 이하, 바람직하게는 0.8 중량% 이상 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1.0 중량% 이상 2.5 중량% 이하이다. 이 범위의 고형분 농도의 경우, 막힘이 발생하지 않고, 더구나 효율적인 미세화 처리를 달성할 수 있다.

[0099] 사용하는 고압 호모게나이저로서는, 예컨대, 니로·소아비사(이태리)의 NS형 고압 호모게나이저, (주)에스эм티의 라니에 타입(R 모델) 압력식 호모게나이저, 산와키카이(주)의 고압식 호모게나이저 등을 들 수 있고, 이를 장치와 거의 같은 기구로 미세화를 실시하는 장치이면, 이를 이외의 장치여도 상관없다. 초고압 호모게나이저로서는, 미즈호코교(주)의 마이크로플루이디이저, 요시다키카이코교(주) 나노마이저, (주)스기노머신의 알티마이저 등의 고압 충돌형의 미세화 처리기를 의미하고, 이를 장치와 거의 같은 기구로 미세화를 실시하는 장치이면, 이를 이외의 장치여도 상관없다. 그라인더형 미세화 장치로서는, (주)쿠리타키카이세이사쿠쇼의 퓨어파인밀, 마스코산교(주)의 슈퍼마스콜로이더로 대표되는 석구식 마쇄형을 들 수 있지만, 이를 장치와 거의 같은 기구로 미세화를 실시하는 장치이면, 이를 이외의 장치여도 상관없다.

[0100] 미세 셀룰로오스 섬유의 섬유 직경은, 고압 호모게나이저 등에 의한 미세화 처리의 조건(장치의 선정이나 조작 압력 및 패스 횟수) 또는 그 미세화 처리 전의 전처리의 조건(예컨대, 오토크레이브 처리, 효소 처리, 고해 처리 등)에 의해 제어할 수 있다.

[0101] 또한, 천연 셀룰로오스 미세 섬유로서, 표면의 화학 처리를 가한 셀룰로오스계의 미세 섬유 및 TEMPO 산화 촉매에 의해 6위의 수산기가 산화되어, 카르복실기(산형, 염형을 포함함)가 된 셀룰로오스계의 미세 섬유를 사용할 수도 있다. 전자의 경우는, 목적에 따라 여러 가지의 표면 화학 처리를 실시함으로써, 예컨대, 미세 셀룰로오스 섬유의 표면에 존재하는 일부 또는 대부분의 수산기가 초산에스테르, 질산에스테르, 황산에스테르를 포함하는 에스테르화된 것, 메틸에테르를 대표로 하는 알킬에테르, 카르복시메틸에테르를 대표로 하는 카르복시에테르, 시아노에틸에테르를 포함하는 에테르화된 것을, 적절하게 조제하여 사용할 수 있다. 또한, 후자, 즉, TEMPO 산화 촉매에 의해 6위의 수산기가 산화된 미세 셀룰로오스 섬유의 조제에 있어서는, 반드시 고압 호모게나이저와 같은 고에너지로 요하는 미세화 장치를 사용할 필요없이, 미세 셀룰로오스의 분산체를 얻을 수 있다. 예컨대, 문현(A. Isogai et al., Biomacromolecules, 7, 1687-1691(2006))에 기재된 바와 같이, 천연 셀룰로오스의 수분산체에 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥시라디칼과 같은 TEMPO라고 불리는 촉매와 할로겐화 알킬을 공존시키고, 이것에 차아 염소산과 같은 산화제를 첨가하여, 일정 시간 반응을 진행시킴으로써, 수세 등의 정제 처리 후에, 통상의 럭서 처리를 실시함으로써 매우 용이하게 미세 셀룰로오스 섬유의 분산체를 얻을 수 있다.

[0102] 또한, 본 실시형태에서는, 상기 원료가 상이한 재생 셀룰로오스 또는 천연 셀룰로오스계의 미세 섬유나 피브릴화도가 상이한 천연 셀룰로오스의 미세 섬유, 표면이 화학 처리된 천연 셀룰로오스의 미세 섬유, 유기 폴리머의 미세 섬유 등을 2종류 이상, 소정량 혼합시켜 셀룰로오스 미세 섬유층을 형성시키는 것도 유효한 경우가 있다.

- [0103] 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는 셀룰로오스 미세 섬유층은, 반응성 가교제를 10 중량% 이하 포함하고 있어도 강도 보강을 위해 유효한 경우가 있다. 반응성 가교제란, 다작용성 이소시아네이트에 유래하는 반응체를 말하며, 다작용성 이소시아네이트 화합물과 활성 수소 함유 화합물의 부가 반응에 의해 생성한 수지를 말한다. 반응성 가교제를 10 중량% 이하 포함하고 있음으로써, 셀룰로오스 미세 섬유층의 강도가 증가하여, 디바이스를 조립할 때의 취급성이 매우 양호한 박막 시트가 된다. 보다 바람직하게는 6 중량% 이하이다.
- [0104] 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는 셀룰로오스 미세 섬유층 중의 반응성 가교제를 형성하는, 반응성 가교제 다작용성 이소시아네이트 화합물로서는, 예컨대, 방향족 다작용성 이소시아네이트, 방향 지방족 다작용성 이소시아네이트, 지환족 다작용성 이소시아네이트, 지방족 다작용성 이소시아네이트 등을 들 수 있다. 황변성이 적다고 하는 관점에서 지환족 다작용성 이소시아네이트 및 지방족 다작용성 이소시아네이트가 보다 바람직하다. 또한, 다작용성 이소시아네이트 화합물은 1종류 또는 2종류 이상 포함되어 있어도 좋다.
- [0105] 방향족 다작용성 이소시아네이트로서는, 예컨대, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트 및 그 혼합물(TDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 3,3-디메틸-4,4-비페닐렌디이소시아네이트, 조제 TDI, 폴리메틸렌폴리페닐디이소시아네이트, 조제 MDI, 폐닐렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트 등의 방향족 다작용성 이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0106] 지환족 다작용성 이소시아네이트로서는, 예컨대, 1,3-시클로펜타디이소시아네이트, 1,3-시클로펜텐디이소시아네이트, 시클로헥산디이소시아네이트 등의 지환족 다작용성 이소시아네이트를 들 수 있다.
- [0107] 지방족 다작용성 이소시아네이트로서는, 예컨대, 트리메틸렌디이소시아네이트, 1,2-프로필렌디이소시아네이트, 부틸렌디이소시아네이트, 웬타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 다작용성 이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0108] 활성 수소 함유 화합물로서는, 예컨대, 1가 알코올, 다가 알코올 및 페놀류를 포함하는 수산기 함유 화합물, 아미노기 함유 화합물, 티올기 함유 화합물, 카르복실기 함유 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 공기 중 혹은 반응장에 존재하는 물이나 이산화탄소 등도 포함된다. 활성 수소 함유 화합물은, 1종류 또는 2종류 이상이 포함되어 있어도 좋다.
- [0109] 1가 알코올로서는, 예컨대, 탄소수 1~20의 알칸올(메탄올, 에탄올, 부탄올, 옥탄올, 데칸올, 도데실알코올, 미리스틸알코올, 세틸알코올 및 스테아릴알코올 등), 탄소수 2~20의 알케놀(올레일알코올 및 리놀레일알코올 등) 및 탄소수 7~20의 방향 지방족 알코올(벤질알코올 및 나프틸에탄올 등) 등을 들 수 있다.
- [0110] 다가 알코올로서는, 예컨대, 탄소수 2~20의 2가 알코올[지방족 디올(에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 및 1,10-데칸디올 등), 지환식 디올(시클로헥산디올 및 시클로헥산디메탄올 등) 및 방향 지방족 디올{1,4-비스(히드록시에틸)벤젠 등} 등], 탄소수 3~20의 3가 알코올[지방족 트리올(글리세린 및 트리메틸올프로판 등) 등] 및 탄소수 5~20의 4~8가 알코올[지방족 폴리올(웬타에리스리톨, 소르비톨, 만니톨, 소르비탄, 디글리세린 및 디펜타에리스리톨 등) 및 당류(자당, 글루코오스, 만노오스, 프룩토오스, 메틸글루코시드 및 그 유도체)] 등을 들 수 있다.
- [0111] 페놀류로서는, 예컨대, 1가의 페놀(페놀, 1-히드록시나프탈렌, 안트롤 및 1-히드록시페렌 등), 다가 페놀[플로로글루신, 피로갈롤, 카테콜, 히드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 1,3,6,8-테트라히드록시나프탈렌, 1,4,5,8-테트라히드록시안트라센, 페놀과 포름알데히드의 축합물(노볼락), 미국 특허 제3265641호 명세서에 기재된 폴리페놀 등] 등을 들 수 있다.
- [0112] 아미노기 함유 화합물로서는, 예컨대, 탄소수 1~20의 모노하이드로카르복실아민[알킬아민(부틸아민 등), 벤질아민 및 아닐린 등], 탄소수 2~20의 지방족 폴리아민(에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 및 디에틸렌트리아민 등), 탄소수 6~20의 지환식 폴리아민(디아미노시클로헥산, 디시클로헥실메탄디아민 및 이소포론디아민 등), 탄소수 2~20의 방향족 폴리아민(페닐렌디아민, 툴렌디아민 및 디페닐메탄디아민 등), 탄소수 2~20의 복소 고리식 폴리아민(피페라진 및 N-아미노에틸피페라진 등), 알칸올아민(모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민 등), 디카르복실산과 과잉의 폴리아민의 축합에 의해 얻어지는 폴리아미드폴리아민, 폴리에테르폴리아민, 히드라진(히드라진 및 모노알킬히드라진 등), 디히드라자이드(호박산디히드라자이드 및 테레프탈산디히드라자이드 등), 구아니딘(부틸구아니딘 및 1-시아노구아니딘 등) 및 디시안디아미드 등을 들 수 있다.
- [0113] 티올기 함유 화합물로서는, 예컨대, 탄소수 1~20의 1가의 티올 화합물(에틸티올 등의 알킬티올, 폐닐티올 및 벤질티올), 다가의 티올 화합물(에틸렌디티올 및 1,6-헥산디티올 등) 등을 들 수 있다.

- [0114] 카르복실기 함유 화합물로서는, 1가의 카르복실산 화합물(초산 등의 알킬카르복실산, 안식향산 등의 방향족 카르복실산), 다가의 카르복실산 화합물(옥살산이나 말론산 등의 알킬디카르복실산 및 테레프탈산 등의 방향족 디카르복실산 등) 등을 들 수 있다.
- [0115] 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는 셀룰로오스 미세 섬유층은, 3층 이하의 복수층 구조의 1층으로서 단위 중량이 3 g/m^2 이상 20 g/m^2 이하, 보다 바람직하게는 15 g/m^2 이하인 부직포 또는 종이인 기재층을 포함하고 있어도 좋다. 단위 중량이 3 g/m^2 이상 20 g/m^2 이하인 부직포 또는 종이인 기재층을 포함함으로써, 박막의 셀룰로오스 미세 섬유층 자체의 강도가 부족하다고 해도, 기재층이 강도를 보충하기 때문에, 박막 시트로서의 기능을 유지하면서, 부재나 부품을 제작할 때의 취급성이 매우 양호한 박막 시트가 된다.
- [0116] 본 실시형태의 박막 시트에 이용되는 기재층으로서는, 예컨대, 6-나일론이나 6,6-나일론 등의 폴리아미드 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 목재 월프나 코튼 린터 등의 천연 셀룰로오스 섬유, 비스코스 레이온이나 구리 암모니아 레이온 등의 재생 셀룰로오스 섬유 및 라이오셀이나 텐셀 등의 정제 셀룰로오스 섬유의 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 부직포 또는 종이이다. 전해액이나 복합화하는 수지의 함침성의 관점에서, 셀룰로오스나 나일론, 폴리프로필렌인 것이 바람직하다. 또한 상기 기재층은, 본 발명에서 규정하는 막 두께 범위로부터 멜트 블로운 또는 일렉트로 스피닝계의 부직포이면 적합하게 사용할 수 있고, 또한 캘린더 처리에 의해 박막화한 기재를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0117] 본 실시형태의 박막 시트에는, 편면 또는 양면에 절연 다공막을 형성하고 있어도 좋다. 특히 박막 시트를 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 이용하는 경우에, 축전 디바이스는 내부 단락 등의 원인에 의해 전지 내부에서 국부적인 발열이 생긴 경우, 발열 부위 주변의 세퍼레이터가 수축하여 내부 단락이 더욱 확대되어, 폭주적으로 발열하여 발화·파열 등의 중대한 사상에 이르는 경우가 있다. 박막 시트의 편면 또는 양면에 절연 다공막을 형성하는 적층형 구조를 갖게 함으로써, 단락의 발생이나 확대를 막고, 안정성이 높은 축전 디바이스를 제공할 수 있다.
- [0118] 본 실시형태의 적층형 박막 시트에 형성되는, 편면 또는 양면에 절연 다공막은, 무기 필러와 열경화성 수지로 이루어지며, 열경화성 수지가 무기 필러를 매몰시키는 일없이, 무기 필러 사이의 공극을 유지하고 있는 것이 바람직하다. 무기 필러로서는, 예컨대, 탄산칼슘, 탄산나트륨, 알루미나, 키파이트, 베마이트, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 실리카, 산화티탄, 티탄산바륨, 산화지르코늄 등의 무기 산화물이나 무기 수산화물, 질화알루미늄이나 질화규소 등의 무기 질화물, 불화칼슘, 불화바륨, 횡산바륨, 실리콘, 알루미늄 화합물, 제올라이트, 아파타이트, 카올린, 멜라이트, 스피넬, 올리빈, 마이카, 몬모릴로나이트의 군에서 선택되는 적어도 1종이다.
- [0119] 본 실시형태에 이용되는 열경화성 수지로서는, 예컨대, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지, 옥세탄계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 알카드계 수지, 노볼락계 수지, 레졸계 수지, 우레아계 수지, 멜라민계 수지 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 사용할 수도 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 열경화성 수지는, 취급 용이와 안전성의 점에서 수분산체가 바람직하다. 수분산체에는 필요에 따라 분산제, 유화제, 유기 용제 등을 함유하여도 좋다. 에폭시계 수지로서는, 예컨대, 아크릴산글리시딜, 아크릴산, 메타크릴산메틸, 메타크릴산, 메타크릴산부틸, 스티렌 등의 공중합체를 들 수 있다. 아크릴계 수지로서는, 예컨대 메타크릴산메틸, 아크릴산부틸, 메타크릴산, 히드록시에틸메타크릴레이트, 스티렌 등의 공중합체를 들 수 있다.
- [0120] 본 실시형태의 박막 시트에 형성되는, 편면 또는 양면에 절연 다공막은, 무기 필러와 열경화성 수지의 혼합 슬러리를 부직포 기재에 접촉시켜, 건조시킴으로써 제작되어, 셀룰로오스 미세 섬유층에 고착한다. 혼합 슬러리에는, 필요에 따라 증점제, 소포제, 유기 용제를 첨가하여도 좋다.
- [0121] 본 실시형태의 적층형 박막 시트에 형성되는, 편면 또는 양면에 절연 다공막은, 단위 중량이 2 g/m^2 이상 10 g/m^2 이하인 것이 바람직하다. 단위 중량이 2 g/m^2 미만이면, 편 훌이 생성되는 경우가 있고, 한편, 단위 중량이 10 g/m^2 보다 크면, 절연층이 두꺼워져 내부 저항의 상승이나, 절곡 가공 시에 무기 필러의 가루 떨어짐이나, 박리가 생기는 경우가 있다. 적층형 박막 시트 중의 무기 필러의 함유율은 $15.0\sim50.0$ 중량%가 바람직하다. 세퍼레이터 중의 열경화성 수지의 고형분 함유율은, $1.0\sim15.0$ 중량%가 더욱 바람직하다. 무기 필러의 함유율이 10.0 중량% 미만이며, 열경화성 수지의 고형분 함유율이 20.0 중량% 초과이면, 편 훌이 생성되는 경우가 있다. 무기 필러의 함유율이 70.0 중량% 초과이며, 열경화성 수지의 고형분 함유율이 0.1 중량% 미만이면, 무기 필러의 가루 떨어짐이나 박리가 생기는 경우가 있다.
- [0122] 또한 본 실시형태의 박막 시트에 있어서는, 용도에 따라서는, 함유 금속 이온량의 하나의 척도가 되는 염소 이

온 함유 농도가 40 ppm 이하가 바람직하다. 염소 이온 함유 농도가 40 ppm 이하이면, Na, Ca 등의 금속 이온류도 상대적으로 낮은 농도로 포함되게 되고, 그 결과, 예컨대 세페레이터의 내열성 및 그 세페레이터가 편입된 축전 디바이스의 전기 특성의 저해를 억제할 수 있기 때문이다. 더욱 바람직하게는 30 ppm 이하, 가장 바람직하게는 25 ppm 이하이면, 보다 적합하게 내열성이 발현된다. 염소 이온 농도의 평가는 이온 크로마토그래피법으로 행할 수 있다.

[0123]

본 실시형태의 박막 시트의 주된 제조 방법으로서는, 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 물 등의 분산 매체로 고도로 분산시킨 분산액을 초지법이나 코팅법에 따라 막 제조하는데, 건조 공정에 있어서의 부하 등의 막 제조법의 효율성의 시점에서 초지법에 따라 막 제조하는 것이 바람직하다. 종래는, 본 발명과 같은 셀룰로오스의 미세 섬유로부터 공공률이 높은 박막 시트를 제조하기 위해서는, 건조 시의 섬유간의 융착, 응집을 억제하기 위해 초지에 의해 형성되는 습지 중의 물을 유기 용매로 치환한 후에 건조시키거나, 내지는 유기 용매를 함유한 분산액을 도포용의 코팅액으로서 사용할 필요가 있었다(예컨대, 일본 특허 제4753874호를 참조한 것). 그러나, 본 실시형태에서는, 비표면적 상당 직경이 0.20 μm 이상 2.0 μm 이하인 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 소정량 함유시킴으로써, 유기 용매를 사용하는 일없이 초지법 혹은 코팅법에 따라 박막 시트로서 필요한 공공을 건조 시에 유지하는 것이 가능한 것이 발견되었다. 여기서, 비표면적 상당 직경이 0.20 μm 이상 2.0 μm 이하인 재생 셀룰로오스 미세 섬유란, 해당하는 재생 셀룰로오스 미세 섬유만을 포함하는 수분산체로부터 단층의 초지(단위 중량: 10 g/m²)를 행하고, 막 제조하였을 때에 얻어지는 단층 시트의 BET법에 따른 비표면적 측정으로부터 먼저 나타낸 수식에 따라 산출한 비표면적 상당 섬유 직경이 0.20 μm 이상 2.0 μm 이하인 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 의미한다. 그 비표면적 상당 섬유 직경은, 바람직하게는 0.25 μm 이상인 것이 바람직하다. 또한, 그 비표면적 상당 섬유 직경은, 바람직하게는 1.0 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.45 μm 이하, 가장 바람직하게는 0.40 μm 이하이다. 그 비표면적 상당 섬유 직경이 0.20 μm 보다 작아지면 수계 습지에서의 건조로부터는 본 발명의 박막 시트로서 상응하는 공공을 유지하기 어려워지고, 또한, 그 비표면적 상당 섬유 직경이 2.0 μm 보다 커지면 박막화와 균일성을 양립할 수 없게 되는 문제가 발생하기 쉬워진다.

[0124]

본 실시형태의 박막 시트를 제조하는 경우에는, 초지용 또는 코팅용의 수분산액으로서 셀룰로오스 미세 섬유를 고도로 분산시킬 때의 분산법도 중요하고, 그 선택은, 후술하는 박막 시트의 두께의 균일성에 크게 영향을 미친다.

[0125]

전술한 제조 방법에 따라 피브릴화 처리 또는 미세화 처리에 의해 얻어진 재생 셀룰로오스 미세 섬유를 함유하는 분산액은 그대로 또는 물로 희석하여, 적당한 분산 처리에 의해 분산시켜 본 실시형태의 세페레이터를 조제하기 위한 초지용 또는 도포용의 분산액으로 할 수 있다. 재생 셀룰로오스 미세 섬유 이외의 성분, 예컨대 천연 셀룰로오스 미세 섬유나 셀룰로오스 이외의 유기 폴리머로 이루어지는 미세 섬유, 또는 반응성 가교제 등은 전술한 분산액 제조의 각 공정의 어느 타이밍에 혼합하여도 좋지만, 초지용 또는 도포용의 분산액을 제조하는 단계에서 부가하는 것이 바람직한 경우도 있다. 상기 성분을 혼입 후 적당한 분산 처리에 의해 분산하여, 초지용 또는 코팅용의 분산액으로 한다. 특히 재생 셀룰로오스 미세 섬유 이외의 미세 섬유를 혼합하는 타이밍에 관해서는, 펄프 또는 컷트사의 단계로부터 고해 공정으로 재생 셀룰로오스 원료(컷트사)와 혼합하고, 고해하여도 좋고, 고해 처리한 원료를 고압 호모게나이저 등에 의한 미세화 처리를 행하는 공정에서 혼합하여도 좋다. 초지용 혹은 코팅용의 분산액의 희석 후, 또는 원료 혼합 뒤의 희석 처리는 어떠한 분산 방법을 이용하여도 좋지만, 혼입하고 있는 원료 성분의 내용에 따라 적당하게 선택한다. 예컨대, 디스퍼터의 교반기, 각종 호모 믹서, 각종 라인 믹서 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0126]

이하, 주로 초지법에 따른 막 제조 방법에 대해서 기재한다.

[0127]

초지 방법은, 배지식의 초지기는 물론, 공업적으로 이용 가능한 모든 연속 초지기를 이용하여 실시할 수 있다. 특히, 경사 와이어형 초지기, 장망식 초지기, 환망식 초지기에 의해 적합하게 본 실시형태의 복합 시트 재료를 제조할 수 있다. 막질 균일성을 높이기 위해, 1기 또는 2기 이상(예컨대, 하지층 초지는 경사 와이어형 초지기, 상지층 초지로는 환망식 초지기를 이용하는 등)의 초지기를 이용하여 다단식의 초지를 실시하는 것도 경우에 따라서는 유효하다. 다단식의 초지란, 예컨대, 1단계에서 5 g/m²의 단위 중량으로 초지를 행하고, 거기서 얻어진 습지 상에서 2단계의 5 g/m²의 초지를 행하여, 합계 10 g/m²의 단위 중량의 본 발명의 복합 시트 재료를 얻는다고 하는 기술이다. 다단 초지의 경우는, 상층과 하층을 동일한 분산체로 막 제조하는 경우에는 단층의 본 발명의 복합 시트 재료가 되지만, 하층으로서 제1 단에서 예컨대, 피브릴화 섬유를 이용하여 눈이 미세한 습지의 층을 형성시키고, 그 위로부터 제2 단에서 전술한 분산체에 의한 초지를 행하여, 하층인 습지를 후술하는 필터로서 기능시킬 수도 있다.

[0128]

본 실시형태의 박막 시트는 미세 섬유를 사용하기 때문에, 초지법으로 막 제조할 때에는 초지 시에 미세 섬유가 빠지는 일이 없는 미세한 구조를 갖는 여포나 플라스틱 와이어를 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 미세한 구조를 갖는 여포 또는 플라스틱 와이어로서, 기본적으로는, 초지용의 분산액 중의 고형분이 습지로서 수율을 내는, 즉 초지 공정에 있어서의 고형분의 수율로서, 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상인 여포나 플라스틱 와이어를 선택하면 공업적으로 적합한 생산이 가능해진다. 그 수율이 높은 것은, 필터 내부에의 잡식이 낮은 것도 의미하며, 초지 막 제조 후의 박리성이 양호해지는 점에서도 바람직하다. 또한, 필터의 눈의 사이즈가 미세해지면 상기 수율은 향상하기 때문에 바람직하지만, 그 때문에 여수성이 나빠지면, 습지의 생산 속도가 늦어지기 때문에 바람직하지 못하다. 즉, 대기압 하 25°C에서의 와이어 메쉬 또는 여포의 수투과량이, 바람직하게는 $0.005 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$ 이상, 보다 바람직하게는 $0.01 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{s}$ 이상이면, 생산성의 관점에서도 적합한 초지가 가능해진다. 실제로는, 고형분의 수율이 높고, 여수성도 양호한 여포나 플라스틱 와이어를 선택하는 것이 바람직하다. 상기 조건을 만족시키는 여포나 플라스틱 와이어는 한정되는데, 예컨대, SEFAR사(스위스) 제조의 TETEXMONODLW07-8435-SK010(PET제), 여포로서 시키시마캔버스사 제조 NT20(PET/나일론 혼방), 니혼팔콘사 제조의 플라스틱 와이어 LTT-9 FE, 또한 일본 특허 공개 제2011-42903호에 기재된 다층화 와이어를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0129]

미세 셀룰로오스 섬유의 농도가 0.01 중량% 이상 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.05 중량% 이상 0.3 중량% 이하로 조제된 초지용 분산액을 전술한 조건을 만족시키는 여포 상에서 석션의 가동 등에 의해 여과함으로써 그 여포 상에 퇴적시켜, 그 셀룰로오스 섬유의 고형분 4 중량% 이상의 습지를 제조할 수 있다. 이때의 고형분율은, 될 수 있는 한 높은 편이 바람직하고, 바람직하게는 8 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 12 중량% 이상이다. 이 습지에 대하여, 더욱 프레스 처리함으로써, 초지용 분산체 중의 분산 매체를 고효율로 제거하여, 얻어지는 습막(濕膜) 중의 고형분율을 높일 수 있어, 보다 강도가 높은 습지를 얻는 것이 가능해진다. 이 후에 드럼 드라이어 등의 건조 설비에 의해 건조 처리를 행하고, 박막 시트로서 권취한다. 건조 공정에서는 습지를 건조시킴으로써 본 발명의 세퍼레이터를 얻을 수 있다. 건조는, 드럼 드라이어나 편 텐터식 열풍 건조실에서의 대기압 하에서의 건조를 통상 행하지만, 경우에 따라서는 가압 하 또는 진공 하에서의 건조를 실시하여도 상관없다. 이때, 물성의 균일성을 확보하고, 폭 방향의 수축을 억제하는 목적에 의해, 습지는 유효하게 정장(定長) 건조시킬 수 있는 드럼 드라이어에 의해 건조시키는 것이 보다 바람직하다. 건조 온도는, 60°C~150°C의 범위에서 적절하게 선택하면 좋다. 경우에 따라서는, 60~80°C 정도의 낮은 온도로 애벌 건조하여 습지에 자립성을 부여하고, 100°C 이상에서의 본 건조 공정으로 하는 것 같은 다단식의 건조도 조작상, 유효한 경우도 있다.

[0130]

본 실시형태의 박막 시트를 연속적으로 막 제조하기 위해서는, 전술한 바와 같은 초지 공정과 건조 공정, 경우에 따라서는 캘린더 처리에 의한 평활화 공정을 연속적으로 실시하면 유효한 경우가 많다. 캘린더 장치에 의한 평활화 처리를 실시함으로써, 전술한 박막화가 가능해져, 광범위한, 막 두께/투기 저항도/강도의 조합의 본 발명의 박막 시트를 제공하는 것이 가능해진다. 캘린더 장치로서는 단일 프레스 롤에 의한 통상의 캘린더 장치 외에, 이들이 다단식으로 설치된 구조를 갖는 슈퍼 캘린더 장치를 이용하여도 좋다. 이들 장치, 캘린더 처리 시에 있어서의 률 양측 각각의 재질(재질 경도)이나 선압을 목적에 따라 선정함으로써, 다종의 물성 밸런스를 갖는 본 발명의 박막 시트를 얻을 수 있다.

[0131]

또한, 전술한 초지에 의한 막 제조 프로세스에 있어서, 사용하는 초지용의 여포 또는 플라스틱 와이어는, 엔드리스 사양의 것을 이용하여 전체 공정을 하나의 와이어로 행할지, 혹은 도중에 다음 공정의 엔드리스 필터 또는 엔드리스의 펠트천으로 꾹입하여 건넬지 또는 전사시켜 건넬지, 혹은 연속 막 제조의 전체 공정 또는 일부의 공정을, 여포를 사용하는 률 투 률의 공정으로 할지 중 어느 하나를 취할 수 있다. 무엇보다도, 본 실시형태의 세퍼레이터의 제조법은 이것에 한정되는 것이 아니다.

[0132]

다음에, (A) 본 실시형태의 박막 시트와 (B) 수지의 복합화에 대해서 설명한다.

[0133]

재생 셀룰로오스 미세 섬유를 50 중량% 이상 포함하는 셀룰로오스 미세 섬유층은, 비표면적 상당 섬유 직경이 $0.20 \mu\text{m}$ 이상 $2.0 \mu\text{m}$ 이하로 설계되기 때문에, 나노파이버의 특징인 단위 체적당의 체결점은 많지만, 시트 형성 시의 셀룰로오스 수산기 유래의 건조 수축을 막아, 공공률 및 구멍 직경을 유지할 수 있다. 구멍 직경을 유지할 수 있기 때문에, 셀룰로오스 미세 섬유층에 수지를 용이하게 함침시킬 수 있어, 셀룰로오스 미세 섬유층과 수지를 복합화할 수 있다.

[0134]

재생 셀룰로오스 미세 섬유층에 함침할 수 있는 수지로서는, 열경화성 수지나 광경화성 수지, 또한 이를 수지를 열경화 또는 광경화한 수지, 또한 열가소성 수지를 들 수 있다.

[0135]

재생 셀룰로오스 미세 섬유층에 함침할 수 있는 열경화성 수지로서는, 예컨대, 에폭시계 수지, 아크릴계 수지,

옥세탄계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 알키드계 수지, 노볼락계 수지, 레졸계 수지, 우레아계 수지, 멜라민계 수지 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0136]

열경화성 수지에는, 굴절률의 향상, 경화성의 향상, 밀착성의 향상, 경화 성형물의 유연성의 향상 및 열경화성 수지 조성물의 저점도화에 따른 핸들링성 향상에 우수한 특성을 갖는 열경화성 수지 조성물을 제공할 목적으로, 각각의 목적에 알맞은 열경화성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 이들의 사용에 있어서는, 단독이어도 2종 이상의 혼합물이어도 상관없다. 열경화성 화합물의 첨가량은 재생 미세 셀룰로오스 섬유총 100 중량부에 대하여, 10~1,000 질량부로 하는 것이 바람직하고, 50~500 질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 첨가량이 10 질량부 이상이면, 열안정성(선열팽창률의 저감, 고온 시의 탄성 유지)을 발휘하는 데 유효하고, 첨가량이 1,000 질량부 이하이면, 열경화성 수지 조성물 및 경화 성형물의 고투과성 및 고내열성을 유지하는 것이 가능하다.

[0137]

열경화성 수지로서 첨가가 가능한 에폭시 화합물은, 예컨대 고온 시에 열안정성을 갖는 방향족기를 함유한 에폭시 화합물이다. 예로서는 2작용 이상의 글리시딜에테르형 에폭시 수지를 들 수 있다. 예컨대, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 AD, 비스페놀 S, 테트라브로모비스페놀 A, 폐놀노볼락, 크레졸노볼락, 히드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-디히드록시-3,3', 5,5'-테트라메틸비페닐, 1,6-디히드록시나프탈렌, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 트리스(p-히드록시페닐)메탄, 테트라키스(p-히드록시페닐)에탄과 에피크릴히드린의 반응에 의해 얻어지는 글리시딜에테르형 에폭시 수지를 들 수 있다. 또한, 디시클로펜타디엔 골격을 갖는 에폭시 수지, 비페닐아랄킬골격을 갖는 에폭시 수지, 트리글리시딜이소시아누레이트를 들 수 있다. 또한, Tg의 현저한 저하를 야기하지 않는 범위에서 지방족 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지를 배합할 수도 있다.

[0138]

열경화성 수지로서 첨가가 가능한 에폭시 화합물 외에는, 경화제로서 액형 방향족 디아민 경화제를 첨가하는 것이 바람직하다. 여기서 액형이란 25°C, 0.1 MPa의 상태에서 액체인 것을 가리킨다. 또한, 방향족 디아민 경화제란, 분자 내에 방향 고리에 직결한 2개의 아민성 질소 원자를 가지고, 또한 복수의 활성 수소를 갖는 화합물을 의미한다. 또한, 여기서 「활성 수소」란 아민성 질소 원자에 결합한 수소 원자를 말한다. 강화 섬유에의 함침성을 확보하기 위해 액형인 것이 필요하고, 고Tg의 경화물을 얻기 위해 방향족 디아민 경화제인 것이 필요하다. 예컨대, 4,4'-메틸렌비스(2-에틸아닐린), 4,4'-메틸렌비스(2-이소프로필아닐린), 4,4'-메틸렌비스(N-메틸아닐린), 4,4'-메틸렌비스(N-에틸아닐린), 4,4'-메틸렌비스(N-sec-부틸아닐린), N,N'-디메틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디에틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, 2,4-디에틸-1,3-페닐렌디아민, 4,6-디에틸-1,3-페닐렌디아민, 2,4-디에틸-6-메틸-1,3-페닐렌디아민, 4,6-디에틸-2-메틸-1,3-페닐렌디아민 등의 액형 방향족 디아민 경화제를 들 수 있다. 이들 액형 방향족 디아민 경화제는 단체로 이용하여도 좋고, 복수를 혼합하여 이용하여도 좋다.

[0139]

또한, 본 개발의 열경화성을 갖는 수지로서 에폭시 화합물 외에 첨가가 가능한 것으로서는, 잠재성 경화제를 첨가하여도 좋다. 잠재성 경화제란, 실온에서는 에폭시 수지에 불용의 고체이며, 가열함으로써 가용화하여 경화촉진제로서 기능하는 화합물이고, 상온에서 고체의 이미다졸 화합물이나, 고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화촉진제, 예컨대, 아민 화합물과 에폭시 화합물의 반응 생성물(아민-에폭시 어덕트계), 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물 또는 요소 화합물과의 반응 생성물(요소형 어덕트계) 등을 들 수 있다.

[0140]

상온에서 고체의 이미다졸 화합물로서는, 예컨대, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-벤질-5-히드록시메틸이미다졸, 2,4-디아미노-6-(2-메틸이미다졸릴-(1))-에틸-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸릴-(1'))-에틸-S-트리아진·이소시아눌산 부가물, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸-트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸-트리멜리테이트, N-(2-메틸이미다졸릴-1-에틸)-요소, N,N'-(2-메틸이미다졸릴-(1)-에틸)-아디포일디아미드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0141]

고체 분산형 아민 어덕트계 잠재성 경화촉진제(아민-에폭시 어덕트계)의 제조 원료의 하나로서 이용되는 에폭시 화합물로서는, 예컨대, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 카테콜, 레조르시놀 등 다가 폐놀, 글리세린이나 폴리에틸렌글리콜과 같은 다가 알코올과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에테르; p-히드록시 안식향산, β -히드록시나프토산과 같은 히드록시카르복실산과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 글리시딜에테르에스테르; 프탈산, 테레프탈산과 같은 폴리카르복실산과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에스테르; 4,4'-디아미노디페닐메탄이나 m-아미노페놀 등과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 글리시딜아민화합물; 또한 에폭시화폐놀노볼락 수지, 에폭시화크레졸노볼락 수지, 에폭시화폴리올레핀 등의 다작용성 에폭시화합물이나 부틸글리시딜에테르, 폐닐글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트 등의 단작용성 에폭시화합물;

등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것이 아니다.

[0142] 상기 고체 분산형 아민 어덕트제 잠재성 경화 촉진제의 다른 하나의 제조 원료로서 이용되는 아민 화합물은, 예폭시기와 부가 반응할 수 있는 활성 수소를 분자 내에 1개 이상 가지고, 또한 1급 아미노기, 2급 아미노기 및 3급 아미노기 중에서 선택된 작용기를 적어도 분자 내에 1개 이상 갖는 것이면 좋다. 이러한, 아민 화합물의 예를 이하에 나타내는데, 이들에 한정되는 것이 아니다. 즉, 예컨대, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌트리아민, n-프로필아민, 2-히드록시에틸아미노프로필아민, 시클로헥실아민, 4,4' -디아미노-디시클로헥실메탄과 같은 지방족 아민류; 4,4' -디아미노디페닐메탄, 2-메틸아닐린 등의 방향족 아민 화합물; 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸린, 2,4-디메틸이미다졸린, 피페리딘, 피페라진 등의 질소 원자가 함유된 복소 고리 화합물; 등을 들 수 있다.

[0143] 또한, 본 개발의 열경화성을 갖는 수지로서 에폭시 화합물 외에 첨가가 가능한 것으로서는, 광산 발생제를 첨가하여도 좋다. 광산 발생제로서는, 자외선 조사에 의해 양이온 중합 가능한 산을 발생하는 것이 이용된다. 이러한 광산 발생제로서는, 예컨대, SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , $(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 등의 음이온 성분과, 양이온 성분으로 이루어지는 오늄염(디아조늄염, 술포늄염, 요오드늄염, 셀레늄염, 페리디늄염, 폐로세늄염, 포스포늄염 등)을 들 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2종 이상 더불어 이용된다. 구체적으로는, 방향족 술포늄염, 방향족 요오드늄염, 방향족 포스포늄염, 방향족 술폴소늄염 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 광경화성과 투명성의 관점에서, 헥사플루오로인산염, 혹은 헥사플루오로안티모네이트를 음이온 성분으로 하는 광산 발생제가 바람직하다.

[0144] 광산 발생제의 함유량은, 에폭시 화합물의 총중량 100 중량부에 대하여, 0.5~2.0 중량부의 범위로 설정할 필요가 있다. 보다 바람직하게는 0.5~1.5 중량부의 범위이다. 광산 발생제의 함유량이 지나치게 적으면, 경화성이 악화하거나 내열성이 저하할 우려가 있고, 함유량이 지나치게 많으면, 경화성은 향상하는 한편으로 투명성이 손상되게 된다.

[0145] 또한, 본 발명의 열경화성을 갖는 수지로서 에폭시 화합물 외에 첨가가 가능한 것에는, 상기 각 성분에 더하여, 필요에 따라 다른 첨가제를 적절하게 배합할 수 있다. 예컨대, 경화성을 높일 목적으로, 안트라센 등의 광증감제나 산증식제 등을 필요에 따라 배합할 수 있다. 또한, 유리 등의 기재 상에 경화물을 제작하는 용도에 있어서는 기재와의 접착성을 높이기 위해, 실란계 혹은 티탄계 등의 커플링제를 첨가하여도 좋다. 또한, 산화 방지제, 소포제 등도 적절하게 배합할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2종 이상 더불어 이용된다. 그리고, 이들 다른 첨가제는, 경화성 수지 조성물 전체의 5 중량% 이하의 범위 내에서 이용하는 것이, 본 발명의 작용 효과를 저해하지 않는 관점에서, 바람직하다.

[0146] 재생 셀룰로오스 미세 섬유층에 험침할 수 있는 광경화성을 갖는 수지로서는, 1분자 내에 1개 또는 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0147] 광경화성 수지에는, 굴절률의 향상, 경화성의 향상, 밀착성의 향상, 경화성형물의 유연성의 향상 및 감광성 수지 조성물의 저점도화에 따른 헨들링성 향상에 우수한 특성을 갖는 감광성 수지 조성물을 제공할 목적으로, 각각의 목적에 알맞은 1분자 내에 1개 또는 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 이들의 사용에 있어서는, 단독이어도 2종 이상의 혼합물이어도 상관없다. 1분자 내에 1개 또는 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물의 첨가량은 재생 미세 셀룰로오스 섬유층 100 중량부에 대하여, 10~1,000 질량부로 하는 것이 바람직하고, 50~500 질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 첨가량이 10 질량부 이상이면, 열안정성(선열팽창률의 저감, 고온시의 탄성 유지)을 발휘하는 데 유효하고, 첨가량이 1,000 질량부 이하이면, 감광성 수지 조성물 및 경화 성형물의 고투과성 및 고내열성을 유지하는 것이 가능하다.

[0148] 광경화성 수지로서 첨가가 가능한 (메타)아크릴레이트 화합물은, 예컨대, 고온 시에 열안정성을 갖는 방향족기를 함유한 (메타)아크릴레이트 화합물이다. 예로서, 폐녹시에틸아크릴레이트, 파라페닐페녹시에틸아크릴레이트(토아고세이 가부시키가이샤 제조 아로닉스 T0-1463), 파라페닐페닐아크릴레이트(토아고세이 가부시키가이샤 제조 아로닉스 T0-2344), 페닐글리시딜에테르아크릴레이트(이하, 「PGEA」라고도 함), 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 3~15 몰의 에틸렌옥사이드로 변성시킨 페놀(메타)아크릴레이트, 1~15 몰의 에틸렌옥사이드로 변성시킨 크레졸(메타)아크릴레이트, 1~20 몰의 에틸렌옥사이드로 변성시킨 노닐페놀(메타)아크릴레이트, 1~15 몰의 프로필렌옥사이드로 변성시킨 노닐페놀(메타)아크릴레이트, 1~30 몰의 에틸렌옥사이드로 변성시킨 비스페놀 A 디(메타)아크릴레이트, 1~30 몰의 프로필렌옥사이드로 변성시킨 비스페놀 A 디(메타)아크릴레이트, 1~30 몰의 에틸렌옥사이드로 변성시킨 비스페놀 F 디(메타)아크릴레이트 및 1~30 몰의

프로필렌옥사이드로 변성시킨 비스페놀 F 디(메타)아크릴레이트 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들의 사용에 있어서는, 단독이어도 2종 이상의 혼합물이어도 상관없다.

[0149] 광경화성 수지에는 광중합 개시제를 첨가하는 것이, 감광성 패턴 형성을 부여할 목적으로, 첨가되는 것이 중요하다.

[0150] 광중합 개시제(C)로서는, 하기 (1)~(10)의 광중합 개시제를 들 수 있다:

[0151] (1) 벤조페논 유도체: 예컨대, 벤조페논, o-벤조일 안식향산 메틸, 4-벤조일-4'-메틸디페닐케톤, 디벤질케톤, 플루오레논,

[0152] (2) 아세토페논 유도체: 예컨대, 2,2'-디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로페오페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(BASF사 제조 IRGACURE651), 1-히드록시시클로헥실페닐케톤(BASF사 제조 IRGACURE184), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(BASF사 제조 IRGACURE907), 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로페오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸프로판-1-온(BASF사 제조 IRGACURE127), 페닐글리옥실산메틸,

[0153] (3) 티오크산톤 유도체: 예컨대, 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 디에틸티오크산톤,

[0154] (4) 벤질 유도체: 예컨대, 벤질, 벤질디메틸케탈, 벤질- β -메톡시에틸아세탈,

[0155] (5) 벤조인 유도체: 예컨대, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(BASF사 제조, DAROCURE1173),

[0156] (6) 옥심계 화합물: 예컨대, 1-페닐-1,2-부탄디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-벤조일)옥심, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-3-에톡시프로판트리온-2-(0-벤조일)옥심, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)](BASF사 제조 IRGACURE OXE01), 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심)(BASF사 제조 IRGACURE OXE02),

[0157] (7) α -히드록시케톤계 화합물: 예컨대, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로페오닐)-벤질]페닐}-2-메틸프로판,

[0158] (8) α -아미노알킬페논계 화합물: 예컨대, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1(BASF사 제조 IRGACURE369), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)부탄-1-온(BASF사 제조 IRGACURE379),

[0159] (9) 포스핀옥사이드계 화합물: 예컨대, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(BASF사 제조 IRGACURE819), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드(BASF사 제조, LUCIRIN TPO),

[0160] (10) 티타노센 화합물: 예컨대, 비스(η 5-2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-페롤-1-일)페닐)티탄(BASF사 제조 IRGACURE784).

[0161] 상기 (1)~(10)의 광중합 개시제는, 각각 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.

[0162] 광중합 개시제의 함유량은, 감광성 수지 조성물 중의 용제 이외의 전체 성분의 질량 기준으로, 충분한 감도를 얻는 관점에서, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 질량%이며, 한편으로, 감광성 수지층의 바닥의 부분을 충분히 경화시키는 관점에서, 15 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하이다.

[0163] 광경화성 수지에는, 원하는 바에 따라, 광 감도 향상을 위한 증감제를 첨가할 수 있다. 이러한 증감제로서는, 예컨대, 미힐러 케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-디에틸아미노벤질리덴)시클로펜탄온, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤질리덴)시클로헥사논, 2,6-비스(4'-디메틸아미노벤질리덴)-4-메틸시클로헥사논, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤질리덴)-4-메틸시클로헥사논, 4,4'-비스(디메틸아미노)칼콘, 4,4'-비스(디에틸아미노)칼콘, 2-(4'-디메틸아미노신나밀리덴)인다논, 2-(4'-디메틸아미노벤질리덴)인다논, 2-(p-4'-디메틸아미노페닐)벤조티아졸, 1,3-비스(4-디메틸아미노벤질리덴)아세톤, 1,3-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)아세톤, 3,3'-카르보닐-비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-디메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-메톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디에

틸아미노쿠마린, N-페닐-N-에틸에탄올아민, N-페닐디에탄올아민, N-p-톨릴디에탄올아민, N-페닐에탄올아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린, 4-모르폴리노벤조페논, 4-디메틸아미노벤조산이소아밀, 4-디에틸아미노벤조산이소아밀, 벤즈트리아졸, 2-머캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-시클로헥실-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(tert-부틸)-5-머캅토-1,2,3,4-테트라졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈옥사졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)나프트(1,2-p)티아졸, 2-(p-디메틸아미노벤조일)스티렌 등을 들 수 있다. 또한, 사용에서는, 단독이어도 2종 이상의 혼합물이어도 상관없다.

[0164] 감광성 수지 조성물에는, 원하는 바에 따라, 보존 시의 점도나 광 감도의 안정성을 향상시킬 목적으로, 중합 금지제를 첨가할 수 있다. 이러한 중합 금지제로서는, 예컨대, 히드로퀴논, N-니트로소디페닐아민, p-tert-부틸카페롤, 폐노티아진, N-페닐나프틸아민, 에틸렌디아민4초산, 1,2-시클로헥산디아민4초산, 글리콜에테르디아민4초산, 2,6-디-tert-부틸-p-메틸페놀, 5-니트로소-8-히드록시퀴놀린, 1-니트로소-2-나프톨, 2-니트로소-1-나프톨, 2-니트로소-5-(N-에틸-N-술포프로필아미노)페놀, N-니트로소-N-페닐히드록시아민암모늄염, N-니트로소-N-페닐히드록실아민암모늄염, N-니트로소-N-(1-나프틸)히드록실아민암모늄염, 비스(4-히드록시-3,5-디tert-부틸)페닐메탄 등을 이용할 수 있다.

[0165] 이상의 것 외에도, 감광성 수지 조성물에는, 자외선 흡수제나 도포막 평활성 부여제 등을 비롯하여, 감광성 수지 조성물의 여러 가지 특성을 저해하는 것이 아닌 한, 필요에 따라, 여러 가지의 첨가제를 적절하게 배합할 수 있다.

[0166] 재생 셀룰로오스 미세 섬유층에 함침할 수 있는 수지는, 열경화성 수지나 광경화성 수지도 사용 가능하지만, 시트형 기재에 사출 성형 등에 의해 수지를 단시간에 함침시켜 양산품 등의 성형에 제공한다고 하는 면, 또한 여러 가지의 성형 형상에 따라 용이하게 대응할 수 있다고 하는 면에서, 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 열가소성 수지로서는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 범용 플라스틱과 같은 폴리올레핀(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), ABS, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리페닐렌에테르, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌설파이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르솔폰, 폴리케톤, 폴리에테르에테르케톤, 이들의 조합 등을 이용할 수 있다.

[0167] 또한 재생 셀룰로오스 미세 섬유층에 함침시키는 수지 중에는, 수지의 열적 안정성(선열팽창률이나 고온 시의 탄성 유지) 향상의 관점에서, 무기 미립자를 첨가하여도 좋다. 무기 미립자로서는, 예컨대, 내열성이 우수한 것으로서는, 알루미나, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 실리카(석영, 흡드 실리카, 침강성 실리카, 무수규산, 용융 실리카, 결정성 실리카, 초미분 무정형 실리카 등) 등; 열전성이 우수한 것으로서는, 질화붕소, 질화알루미늄, 산화알루미나, 산화티탄, 산화마그네슘, 산화아연, 산화규소 등; 도전성이 우수한 것으로서는, 금속 단체 또는 합금(예컨대, 철, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 금, 은, 백금, 아연, 망간, 스테인레스 등)을 이용한 금속 필러 및/또는 금속 피복 필러; 배리어성이 우수한 것으로서는, 마이카, 클레이, 카올린, 탈크, 제올라이트, 월라스토나이트, 스멕타이트 등의 광물 등이나 티탄산칼륨, 황산마그네슘, 세피오라이트, 조노라이트, 봉산알루미늄, 산화칼슘, 산화티탄, 황산바륨, 산화아연, 수산화마그네슘; 굴절률이 높은 것으로서는, 티탄산바륨, 산화지르코니아, 산화티탄 등; 광촉매성을 나타내는 것으로서는, 티탄, 세륨, 아연, 구리, 알루미늄, 주석, 인듐, 인, 탄소, 황, 텔륨, 니켈, 철, 코발트, 은, 몰리브덴, 스트론튬, 크롬, 바륨, 납 등의 광촉매 금속, 상기 금속의 복합물, 이들의 산화물 등; 내마모성이 우수한 것으로서는, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 마그네슘 등의 금속 및 이들의 복합물 및 산화물 등; 도전성이 우수한 것으로서는, 은, 구리 등의 금속, 산화주석, 산화인듐 등; 절연성이 우수한 것으로서는, 실리카 등; 자외선 차폐에 우수한 것으로서는, 산화티탄, 산화아연 등이다. 이들 무기 미립자는, 용도에 따라 적시 선택하면 좋고, 단독으로 사용하여도, 복수종 조합하여 사용하여도 좋다. 또한, 상기 무기 미립자는, 예로 든 특제 이외에도 여러 가지 특성을 갖기 때문에, 적시 용도에 맞추어 선택하면 좋다.

[0168] 예컨대 무기 미립자로서 실리카를 이용하는 경우, 특별히 한정은 없고 분말형의 실리카나 콜로이달 실리카 등 공자의 실리카 미립자를 사용할 수 있다. 시판의 분말형의 실리카 미립자로서는, 예컨대, 니혼아에로질(주) 제조 아에로질 50, 200, 아사히가라스(주) 제조 실넥스 H31, H32, H51, H52, H121, H122, 니혼실리카코교(주) 제조 E220A, E220, 후지실리시아(주) 제조 SYLYSIA470, 니혼이타가라스(주) 제조 SG 플레이크 등을 들 수 있다. 또한, 시판의 콜로이달 실리카로서는, 예컨대, 닛산카가쿠코교(주) 제조 메탄올실리카졸, 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 등을 들 수 있다.

[0169] 표면 수식을 한 실리카 미립자를 이용하여도 좋고, 예컨대, 상기 실리카 미립자를, 소수성기를 갖는 반응성 실란 커플링제로 표면 처리한 것이나, (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 것을 들 수 있다. (메타)아크

릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판의 분말형의 실리카로서는, 니혼아에로질(주) 제조 아에로질 RM50, R7200, R711 등, (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물로 수식한 시판의 콜로이달 실리카로서는, 낫산카가쿠코교(주) 제조 MIBK-SD, MEK-SD 등, 소수성기를 갖는 반응성 실란 커플링제로 표면 처리한 콜로이달 실리카로서는, 낫산카가쿠코교(주) 제조 MIBK-ST, MEK-ST 등을 들 수 있다.

[0170] 상기 실리카 미립자의 형상은 특별히 한정은 없고, 구형, 중공형, 다공질형, 봉형, 판형, 섬유형, 또는 부정 형상의 것을 이용할 수 있다. 예컨대, 시판의 중공형 실리카 미립자로서는, 낫테츠코교(주) 제조 실리낙스 등을 이용할 수 있다.

[0171] 무기 미립자의 1차 입자경은, 5~2,000 nm의 범위가 바람직하다. 5 nm 이상이면, 분산체 내의 무기 미립자가 분산 양호해지고, 2,000 nm 이내의 직경이면, 경화물의 강도가 양호해진다. 보다 바람직하게는 10 nm~1,000 nm이다. 또한, 여기서 말하는 「입경」이란, 주사형 전자 현미경(TEM) 등을 이용하여 측정된다.

[0172] 무기 미립자는 수지 복합체의 고형분 전체량에 대하여, 5~50 중량%의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 예컨대 내열 재료의 경우, 저선팽창률과 경화물의 고강도를 양립시키기 위해서는, 상기 실리카 미립자는 5~50 중량%인 것이 바람직하고, 선팽창 계수를 보다 저하시키기 위해서는 20~50 중량%의 비율로 첨가하는 것이 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는 30~50 중량%이다.

[0173] 재생 셀룰로오스 미세 섬유층에의 수지 함침에는, 필요에 따라 용매를 첨가하여 점도를 조정할 수 있다. 적합한 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폐시드, 헥사메틸포스폴아미드, 피리딘, 시클로펜탄온, γ-부티로락톤, α-아세틸-γ-부티로락톤, 테트라메틸요소, 1,3-디메틸-2-이미다졸리논, N-시클로헥실-2-피롤리돈, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아니솔, 초산에틸, 젖산에틸, 젖산부틸 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 1종 이상의 조합으로 이용할 수 있다. 이들 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈이나 γ-부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가, 특히 바람직하다. 이를 용매는, 코팅 막 두께, 점도에 따라, 재생 셀룰로오스 미세 섬유층에의 수지 함침 시에 적절하게 부가할 수 있다.

[0174] 재생 셀룰로오스 미세 섬유층에의 수지 함침하는 제조 방법은, 특별히 한정되는 것이 아니지만, 박막 시트에 열경화 수지 조성물을 함침시킨 프리프레그를 부형 및/또는 적층 후, 부형물 및/또는 적층물에 압력을 부여하면서 수지를 가열 경화시키는 프리프레그 적층 성형법, 박막 시트에 직접 액형의 열경화 수지 조성물을 함침시킨 후, 경화시키는 레진 트랜스퍼 몰딩법, 박막 시트를 액형의 열경화 수지 조성물이 채워진 함침조에 연속적으로 통과시켜 열경화 수지 조성물을 함침시킨 후, 스퀴즈 다이, 가열 금형을 통하여 인장기에 의해 연속적으로 발출하면서, 성형, 경화시키는 폴트루전법 등에 따라 제조할 수 있다.

[0175] 수지를 함침시키는 방법으로서는, 웨트법과 핫 멜트법(드라이법) 등을 들 수 있다.

[0176] 웨트법은, 메틸에틸케톤 등의 용매에 에폭시 수지 조성물이나 광경화성 수지 조성물, 열가소성 수지를 용해시킨 용액에 박막 시트를 침지한 후, 박막 시트를 끌어올려, 오븐 등을 이용하여 용매를 증발시키고, 수지를 함침시키는 방법이다. 핫 멜트법은, 가열에 의해 저점도화한 에폭시 수지 조성물이나 광경화성 수지 조성물, 열가소성 수지를 직접 박막 시트에 함침시키는 방법, 이형지 등의 위에 에폭시 수지 조성물을 코팅한 필름을 제작해 두고, 계속해서 강화 섬유의 양측 또는 편측으로부터 상기 필름을 중첩하여, 가열 가압함으로써 강화 섬유에 수지를 함침시키는 방법이다. 이때, 진공 탈포 공정을 넣어, 공기를 탈기하는 것이 바람직하다. 또한, 프리프레그 중에 잔류하는 용매가 없기 때문에, 핫 멜트법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0177] 프리프레그 또는 그 경화 수지나 열가소성 수지 중의 셀룰로오스 미세 섬유층의 함유율은, 바람직하게는 1~80 중량%이며, 보다 바람직하게는 5~50 중량%이고, 더욱 바람직하게는 10~30 중량%이다. 셀룰로오스 미세 섬유층의 중량 함유율이 1 중량% 미만에서는, 수지의 비율이 너무 높기 때문에, 복합화하였을 때에 선선팽창률이나 탄성률이 우수한 복합 재료의 이점이 얻어지기 어렵다. 또한, 강화 섬유의 질량 함유율이 80 중량%를 넘는 경우, 수지의 함침량이 부족하기 때문에, 얻어지는 복합 재료는 보이드가 많아, 시트로서 필요한 강도도 낮아져 버린다.

[0178] 본 실시형태의 박막 시트는, 섬유 강화 플라스틱용 심재, 보다 구체적으로는, 전자 재료용의 프린트 배선 기판용 심재, 절연 필름용 심재, 코어재용 심재로서, 혹은 전자 재료용의 프린트 배선 기판용 프리프레그, 절연 필름용 프리프레그, 코어재용 프리프레그로서, 또한 프린트 배선 기판, 절연 필름, 코어재로서, 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 반도체 디바이스 등의 기판, 저선팽창률 재료의 플렉시블 기재 등 광범위한 분야에서 이용할 수도 있다. 즉, 특히 전자 재료의 분야에서 박막성이 요구될 필요가 있는 프린트 배선용 기판이나 프린트 배선을

빌드업형으로 적층화시킬 때에 각 배선층 사이의 절연을 취하는 수단으로서 이용하는 절연층에는 디바이스의 컴팩트성, 경량화의 관점에서 본 발명의 박막 시트는 매우 적합하게 사용할 수 있다. 그 용도 분야에 있어서는, 소정의 투기 저항도로 제어함으로써, 얇고 또한, 수지 함침성 등의 가공 공정에서도 적성이 우수한 섬유 강화 플라스틱 필름용의 심재가 될 수 있다.

[0179] 또한, 본 실시형태의 박막 시트는, 수지와의 복합화에 따라 고강도 또한 경량이 되기 때문에, 강판의 대체, 탄소 섬유 강화 플라스틱의 대체를 할 수 있다. 그 예로서는, 예컨대, 산업용 기계 부품(예컨대 전자 기기 케이스, 롤재, 반송용 아암, 의료 기기 부재 등), 일반 기계 부품, 자동차·철도·차량 등 부품(예컨대 외판, 샐시, 공력 부재, 좌석 등), 선박 부재(예컨대 선체, 좌석 등), 항공 관련 부품(예컨대, 동체, 주날개, 꼬리 날개, 움직 날개, 페어링, 카울, 도어, 좌석, 내장재 등), 우주기, 인공 위성 부재(모터 케이스, 주날개, 구조체, 안테나 등), 전자·전기 부품(예컨대 퍼스널 컴퓨터 케이스, 휴대 전화 케이스, OA 기기, AV 기기, 전화기, 팩시밀리, 가전 제품, 완구 용품 등), 건축·토목 재료(예컨대, 철근 대체 재료, 트러스 구조체, 현수교용 케이블 등), 생활 용품, 스포츠·레저 용품(예컨대, 골프 클럽 샤프트, 낚싯대, 테니스나 배드민턴의 라켓 등), 풍력 발전용 케이스 부재 등, 또한 용기·포장 부재, 예컨대, 연료 전지에 사용되는 것 같은 수소 가스 등을 충전하는 고압력 용기용의 재료가 될 수 있다.

[0180] 전술한 용도 이외에도, 각종 기능지, 흡수 재료, 의료 재료용의 지지체 등의 재료로서 적용할 수 있다.

[0181] 또한, 본 실시형태의 박막 시트는 축전 디바이스용의 세퍼레이터로서도 적합하게 사용할 수 있다. 여기서 박막 시트는 축전 디바이스용 세퍼레이터로서, 본질적으로 모든 1차 전지, 2차 전지(예컨대, 리튬 2차 이온 전지), 전해 콘덴서(알루미늄 전해 콘덴서), 전기 2중층 커패시터, 혹은 세퍼레이터를 구성 부재로서 필요로 하는 신규의 축전 디바이스류(예컨대, 일본 특허 공개 제2004-079321호 공보에 기재된 디바이스류)에 적용할 수 있고, 축전 디바이스의 전극 양식에 있어서도 권회형, 코인형, 적층형 등, 범용적으로 사용되고 있는 거의 모든 양식에서 적용할 수 있다. 또한, 축전 디바이스용 세퍼레이터는, 특히 전기 2중층 커패시터나 액체형 또는 고체형의 알루미늄 전해 콘덴서, 리튬 이온 2차 전지, 혹은 리튬 이온 커패시터에 있어서 적합하게 그 성능이 발휘된다. 그것은, 이하의 이유에 의한 것이다.

[0182] 예컨대, 전기 2중층 커패시터는, 일반적인 축전 디바이스가 전극/전해액/세퍼레이터/전해액/전극의 구조로 이루어지는 데 대하여, 그 구조 중의 전해액의 부분이 모두 수 μm 내지 십수 μm 의 입자계의 전해액을 함침한 활성탄층으로 교체된 구조를 가지고 있다. 활성탄의 층은 실질적으로 전극으로서 기능하기 때문에, 세퍼레이터의 바로 앞까지 전극층이 접근하고 있고, 더구나 전극이 미립자 적층 구조를 갖기 때문에, 세퍼레이터를 관통하여 소위 쇼트를 일으키기 쉽다. 또한, 전기 2중층 커패시터는 전해액의 내구성의 문제로부터, 그 제조 공정에 있어서는, 매우 흡습하기 쉬운 활성탄 중의 수분을 완전히 제거할 필요가 있다. 통상, 전기 2중층의 조립 공정은, 전해액 이외의 적층 구조를 만든 후에 수분을 제거하고, 마지막에 전해액을 주입하기 때문에, 수분 제거를 목적으로 하는 건조 공정에 있어서는, 세퍼레이터를 포함하는 활성탄층이 고온에 노출되게 된다. 건조 공정에서는, 활성탄 중의 수분 제거를 완전하게 행하기 위해 150°C 이상의 조건에서 건조시키는 경우가 많다. 즉, 세퍼레이터에는 이 조건에 견딜 수 있을 만큼의 내열성이 요구된다. 축전 디바이스용 세퍼레이터는 전술한 바와 같이, 내쇼트성, 내열성의 면에서 특히 우수한 성능을 갖기 때문에, 특히 전기 2중층 커패시터로서는 적합하게 기능한다. 또한, 본 발명의 세퍼레이터는 전기 2중층 커패시터와 마찬가지로, 유기계 전해액을 사용하는 리튬 2차 이온 전지 등 다른 축전 디바이스에 있어서도 매우 적합하게 작용한다.

[0183] 박막 시트를 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용하는 경우, 디바이스의 종류에도 의존하지만, 특히 셀룰로오스 미세 섬유층을 구성하는 섬유의 비표면적 상당 섬유 직경이 0.20 μm 이상 0.45 μm 이하, 또한 투기 저항도가 5 s/100 mL 이상 40 s/100 mL 이하의 범위에 있으면 내쇼트성의 관점에서 적합하게 사용할 수 있다. 그러나, 상기 조건에 한정되는 것이 아니다.

[0184] 본 실시형태의 축전 디바이스용 세퍼레이터를 이용한 전기 2중층 커패시터 등의 축전 디바이스로서는, 이하의 효과를 기대할 수 있다.

[0185] 즉, 내쇼트성 등, 세퍼레이터로서의 기본 조건을 만족시키면서 세퍼레이터 두께를 22 μm 이하로까지 얇게 할 수 있고, 더구나 세퍼레이터 내의 공공률도 높게 설정할 수 있기 때문에, 종래의 세퍼레이터를 사용한 경우와 비교하여 저내부저항화가 가능해진다. 전기 2중층 커패시터의 경우에는, 충전 시에 발생하는, 활성탄 단편 등의 소위 활물질이 세퍼레이터 내를 이동함으로써 발생하는 누설 전류를 저하시킬 수 있다. 이것도 본 실시형태의 세퍼레이터가 미세한 네트워크로 구성되어, 종래의 세퍼레이터에 비해서 미소한 구멍 직경을 갖는 것에 기초한 효과라고 할 수 있다. 또한, 전기 2중층 커패시터의 제조 공정에 있어서 건조 공정에 요하는 시간을, 건조 온도를

높이는 것으로 단축 가능하기 때문에, 생산성의 향상으로도 이어진다. 리튬 2차 이온 전지에 있어서는, 특히 차재용에서는, 세퍼레이터 그 자체에 민간용 용도로 이용되는 것보다 보다 높은 내열성이 요구되는 경우가 있기 때문에, 본 실시형태의 세퍼레이터의 높은 내열성이 유효하게 기여한다. 전기 2중층 커패시터의 경우와 마찬가지로, 다른 축전 디바이스에 있어서도 저내부저항화에도 기여한다.

[0186] **실시예**

[0187] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 하기의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0188] **[박막 시트의 제작]**

[0189] **[실시예 1]**

[0190] 소지츠(주)로부터 입수한 재생 셀룰로오스 섬유인 텐셀 컫트사(3 mm 길이)를 세정용 네트에 넣어 계면 활성제를 부가하고, 세탁기로 몇 번이나 수세함으로써, 섬유 표면의 오일제를 제거하였다. 얻어진 정제 텐셀 섬유(컷트사)를 고형분 1.5 중량%가 되도록 수중에 분산시키고(400 L), 디스크 리파이너 장치로서 아이카와텍 코(주) 제조 SDR14형 라보리파이너(가압형 DISK식)를 이용하여, 디스크 사이의 클리어런스를 1 mm로 400 L의 상기 수분산체를 20분간 고해 처리하였다. 그에 이어서, 클리어런스를 거의 제로에 가까운 레벨로까지 저감시킨 조건 하에서 철저하게 고해를 행하여, 고해 수분산체(고형분 농도: 1.5 중량%)를 얻었다. 얻어진 고해 수분산체를, 그대로 고압 호모게나이저(니로·소아비사(이태리) 제조 NS015H)를 이용하여 조작 압력 100 MPa 하에서 5 회의 미세화 처리를 실시하고, 미세 셀룰로오스 섬유의 수분산체 M1(고형분 농도: 모두 1.5 중량%)을 얻었다.

[0191] 계속해서, 상기 수분산체 M1을 고형분 농도 0.1 중량%까지 희석하여, 블렌더로 분산시킨 후, PET/나일론 혼방제의 평직물(시키시마캔버스사 제조, NT20, 대기 하 25°C에서의 수투과량: 0.03 mL/cm² · s, 미세 셀룰로오스 섬유를 대기압 하 25°C에 있어서의 여과로 99% 이상 여과 분별할 능력 있음)을 셋트한 배치식 초지기(쿠마가이리 키코교사 제조, 자동 각형 시트 머신 25 cm × 25 cm, 80메쉬)에 단위 중량 10 g/m²의 미세 셀룰로오스 시트를 기준으로, 상기 조정한 초지 슬러리를 투입하고, 그 후 대기압에 대한 감압도를 4 KPa로 하여 초지(탈수)를 실시하였다.

[0192] 얻어진 여포 상에 실린 습윤 상태의 농축 조성물로 이루어지는 습지를, 와이어 상으로부터 박리하고, 1 kg/cm²의 압력으로 1분간 프레스한 후, 습지면을 드럼면에 접촉시키도록 하여, 습지/여포의 2층의 상태에서 표면 온도가 130°C로 설정된 드럼 드라이어에 역시 습지가 드럼면에 접촉하도록 하여 약 120초간 건조시키고, 얻어진 건조한 2층체로부터 셀룰로오스의 시트형 구조물로부터 여포를 박리시켜, 백색의 균일한 셀룰로오스 미세 섬유로 구성되는 시트(25 cm × 25 cm)를 얻었다.

[0193] 또한, 얻어진 미세 셀룰로오스 시트를 캘린더기(유리롤사 제조)에 의해, 150°C × 1.55 t/20 cm의 열 프레스 처리를 실시함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S1을 얻었다.

[0194] **[실시예 2]**

[0195] 실시예 1의 M1을 물로 희석하여 조정한 초지 슬러리에 대하여, 단위 중량 5 g/m²의 미세 셀룰로오스 시트가 되도록 조정한 초지 슬러리를 투입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S2를 얻었다.

[0196] **[실시예 3]**

[0197] 실시예 1에서 얻어진 고해 수분산체(고형분 농도: 1.5 중량%)를, 그대로 고압 호모게나이저(니로·소아비사(이태리) 제조 NS015H)를 이용하여 조작 압력 100 MPa 하에서 10회 처리한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S3를 얻었다.

[0198] **[실시예 4]**

[0199] 실시예 1에서 얻어진 고해 수분산체(고형분 농도: 1.5 중량%)를, 그대로 고압 호모게나이저(니로·소아비사(이태리) 제조 NS015H)를 이용하여 조작 압력 100 MPa 하에서 30회 처리한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S4를 얻었다.

[0200] **[실시예 5]**

[0201] 실시예 1의 M1을 물로 희석하여 조정한 초지 슬러리에 대하여, 메이카네이트 WEB(메이세이카가쿠사 제조)를 셀

룰로오스 미세 섬유 중량의 5 중량% 분량 첨가하고, 총 단위 중량 11 g/m^2 의 미세 셀룰로오스 시트가 되도록 조정한 초지 슬러리를 투입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S5를 얻었다.

[0202] [실시예 6]

원료로서, 아사히카세이센이(주)로부터 입수한 재생 셀룰로오스 섬유인 베베르그를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S6을 얻었다.

[0204] [실시예 7]

원료로서 천연 셀룰로오스인 린터 펄프를 4 중량%가 되도록 물에 침액시켜 오토크레이브 내에서 130°C , 4시간의 열 처리를 행하고, 얻어진 팽윤 펄프를 몇 번이나 수세하여, 물을 함침한 상태의 팽윤 펄프를 얻었다. 이것을 실시예 1과 동일한 요령으로 철저하게 고해 처리를 계속하고, 이어서 고압 호모게나이저에 의한 조작 압력 100 MPa 에서 5회의 미세화 처리를 행하여, 고형분 농도가 1.5 wt%인 수분산체 M2를 얻었다. 계속해서, 고형분 중량 조성으로서 수분산체 M1 고형분:수분산체 M2 고형분=70:25, 고형분 농도 0.1 중량%가 되도록 혼합하여, 물로 희석 후, 메이카네이트 WEB(메이세이카가쿠사 제조)를 셀룰로오스 미세 섬유 중량의 5 중량% 분량 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S7을 얻었다.

[0206] [실시예 8]

고형분 중량 조성으로서 수분산체 M1 고형분:수분산체 M2 고형분=50:45, 고형분 농도 0.1 중량%가 되도록 혼합하여, 물로 희석 후, 메이카네이트 WEB(메이세이카가쿠사 제조)를 셀룰로오스 미세 섬유 중량의 5 중량% 분량 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S8을 얻었다.

[0208] [실시예 9]

원료로서 천연 셀룰로오스인 아바카 펄프를 4 중량%가 되도록 물에 침액시켜 오토크레이브 내에서 130°C , 4시간의 열 처리를 행하고, 얻어진 팽윤 펄프를 몇 번이나 수세하여, 물을 함침한 상태의 팽윤 펄프를 얻었다. 이것을 실시예 1과 동일한 요령으로 철저하게 고해 처리를 계속하고, 이어서 고압 호모게나이저에 의한 조작 압력 100 MPa 에서 5회의 미세화 처리를 행하여, 고형분 농도가 1.5 wt%인 수분산체 M2를 얻었다. 계속해서, 고형분 중량 조성으로서 수분산체 M1 고형분:수분산체 M2 고형분=90:10, 고형분 농도 0.1 중량%가 되도록 혼합하여, 물로 희석한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S9를 얻었다.

[0210] [실시예 10-1]

원료로서 유기 폴리머인 아라미드 펄프를 세정용 네트에 넣어 계면 활성제를 부가하고, 세탁기로 몇 번이나 수세함으로써, 섬유 표면의 오일제를 제거하였다. 얻어진 정제 텐셀 섬유(컷트사)를 고형분 1.5 중량%가 되도록 수중에 분산시키고(400 L), 디스크 리파이너 장치로서 아이카와텍코(주) 제조 SDR14형 라보리파이너(가압형 DISK식)를 이용하여, 디스크 사이의 클리어런스를 1 mm 로 400 L의 해당 수분산체를 20분간 고해 처리하였다. 그에 이어서, 클리어런스를 거의 제로에 가까운 레벨로까지 저감시킨 조건 하에서 철저히 고해를 행하여, 고해 수분산체(고형분 농도: 1.5 중량%)를 얻었다. 얻어진 고해 수분산체를, 그대로 고압 호모게나이저(니로·소아비사(이태리) 제조 NS015H)를 이용하여 조작 압력 100 MPa 하에서 미세화 처리를 실시하여, 아라미드 나노파이버의 수분산체 M4(고형분 농도: 모두 1.5 중량%)를 얻었다. 계속해서, 고형분 중량 조성으로서 수분산체 M1 고형분:수분산체 M4 고형분=80:15, 고형분 농도 0.1 중량%가 되도록 혼합하여, 물로 희석 후, 메이카네이트 WEB(메이세이카가쿠사 제조)를 미세 섬유 중량의 5 중량% 분량 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S10-1을 얻었다.

[0212] [실시예 10-2]

원료로서 유기 폴리머인 아라미드 펄프를 세정용 네트에 넣어 계면 활성제를 부가하고, 세탁기로 몇 번이나 수세함으로써, 섬유 표면의 오일제를 제거하였다. 얻어진 정제 텐셀 섬유(컷트사)를 고형분 1.5 중량%가 되도록 수중에 분산시키고(400 L), 디스크 리파이너 장치로서 아이카와텍코(주) 제조 SDR14형 라보리파이너(가압형 DISK식)를 이용하여, 디스크 사이의 클리어런스를 1 mm 로 400 L의 해당 수분산체를 20분간 고해 처리하였다. 그

에 이어서, 클리어런스를 거의 제로에 가까운 레벨로까지 저감시킨 조건 하에서 철저하게 고해를 행하여, 고해 수분산체(고형분 농도: 1.5 중량%)를 얻었다. 얻어진 고해 수분산체를, 그대로 고압 호모게나이저(니로·소아비사(이태리) 제조 NS015H)를 이용하여 조작 압력 100 MPa 하에서 미세화 처리를 실시하여, 아라미드 나노파이버의 수분산체 M4(고형분 농도: 모두 1.5 중량%)를 얻었다. 계속해서, 고형분 중량 조성으로서 수분산체 M1 고형분:수분산체 M4 고형분=60:35, 고형분 농도 0.1 중량%가 되도록 혼합하여, 물로 희석 후, 메이카네이트 WEB(메이세이카가쿠사 제조)를 미세 섬유 중량의 5 중량% 분량 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S10-2를 얻었다.

[0214] [실시예 11]

원료로서 유기 폴리머인 폴리아크릴로니트릴 파이버를 세정용 네트에 넣어 계면 활성제를 부가하고, 세탁기로 몇 번이나 수세함으로써, 섬유 표면의 오일제를 제거하였다. 얻어진 정제 텐셀 섬유(컷트사)를 고형분 1.5 중량%가 되도록 수중에 분산시키고(400 L), 디스크 리파이너 장치로서 아이카와텍코(주) 제조 SDR14형 라보리파이너(가압형 DISK식)를 이용하여, 디스크 사이의 클리어런스를 1 mm로 400 L의 해당 수분산체를 20분간 고해 처리하였다. 그에 이어서, 클리어런스를 거의 제로에 가까운 레벨로까지 저감시킨 조건하에서 철저하게 고해를 행하여, 고해 수분산체(고형분 농도: 1.5 중량%)를 얻었다. 얻어진 고해 수분산체를, 그대로 고압 호모게나이저(니로·소아비사(이태리) 제조 NS015H)를 이용하여 조작 압력 100 MPa 하에서 미세화 처리를 실시하여, 폴리아크릴로니트릴 나노파이버의 수분산체 M5(고형분 농도: 모두 1.5 중량%)를 얻었다. 계속해서, 고형분 중량 조성으로서 수분산체 M1 고형분:수분산체 M5 고형분=80:15, 고형분 농도 0.1 중량%가 되도록 혼합하여, 물로 희석 후, 메이카네이트 WEB(메이세이카가쿠사 제조)를 미세 섬유 중량의 5 중량% 분량 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S11을 얻었다.

[0215] [실시예 12]

실시예 1의 M1을 물로 희석하여 조정한 초지 슬러리에 대하여, 메이카네이트 WEB(메이세이카가쿠사 제조)를 셀룰로오스 미세 섬유 중량의 5 중량% 분량 첨가하여, 총 단위 중량 5 g/m²의 미세 셀룰로오스 시트가 되도록 조정한 초지 슬러리를 아사히카세이센이(주)로부터 입수한 단위 중량 14 g/m²의 셀룰로오스 장섬유 부직포 상에 투입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S12를 얻었다.

[0216] [실시예 13]

시판의 에폭시계 열경화성 수지의 수분산체(고형분 농도 20 중량%), α -알루미나 분말(평균 입자경: 0.9 μm), 중류수를 준비하고, 조성을, 에폭시계 열경화성 수지/ α -알루미나/물=1/20/79가 되도록 코팅액을 조정하였다. 그 후, 실시예 1에서 제작한 박막 시트 S1에, 그라비어 롤법에 따라, 상기 코팅액을 에폭시계 열경화성 수지/ α -알루미나 단위 중량이 4 g/m²가 되도록 편면에 코팅하였다. 이것을 항온기로 160°C, 10분간의 열 처리를 하여, 에폭시계 열경화성 수지를 경화시킴으로써, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S13을 얻었다.

[0217] [실시예 14]

실시예 1에서 제작한 박막 시트 S1에, 그라비어 롤법에 따라, 상기 코팅액을 에폭시계 열경화성 수지/ α -알루미나 단위 중량이 3 g/m²로 되는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 처리한 후, 더욱 이면에 그라비어 롤법에 따라, 상기 코팅액을 에폭시계 열경화성 수지/ α -알루미나 단위 중량이 3 g/m²로 되는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 처리하여, 박막 시트 S1의 표면에 각각 에폭시계 열경화성 수지/ α -알루미나 단위 중량이 3 g/m²씩 적층된, 이하의 표 1에 나타내는 백색 미세 셀룰로오스로 제작된 박막 시트 S14를 얻었다.

[0218] [비교예 1]

실시예 1의 M1을 물로 희석하여 조정한 초지 슬러리에 대하여, 단위 중량 30 g/m²의 미세 셀룰로오스 시트가 되도록 조정한 초지 슬러리를 투입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 레퍼런스 시트 R1을 얻었다.

[0219] [비교예 2]

실시예 1의 M1을 물로 희석하여 조정한 초지 슬러리에 대하여, 단위 중량 3 g/m²의 미세 셀룰로오스 시트가 되도록 조정한 초지 슬러리를 투입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내

는 레퍼런스 시트 R2를 얻었다.

[0226] [비]교예 3]

[0227] 실시예 7에서 제작한 천연 셀룰로오스인 린터 펄프의 수분산체 M2를 물로 희석하여 조정한 초지 슬러리에 대하여, 단위 중량 12 g/m^2 의 미세 셀룰로오스 시트가 되도록 조정한 초지 슬러리를 투입한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 조작을 함으로써, 이하의 표 1에 나타내는 레퍼런스 시트 R3을 얻었다.

[0228] [비]교예 4]

[0229] 아사히카세이센이(주)로부터 입수한 단위 중량 14 g/m^2 의 셀룰로오스 장섬유 부직포를 이하의 표 1에 나타내는 레퍼런스 시트 R4로 하였다.

표 1

시트 샘플	(1) 조성					(2) 두께 (μm)	(3) 단위 중량 (g/m^2)	(4) 공공률 (%)	(5) 비표면적 상당 섬유 직경 (μm)	(6) 특기 저항도 ($\text{s}/100\text{cc}$)
	재생 셀룰로오스 (% 합성)	천연 셀룰로오스 (% 합성)	폴리머 유기 합성 (%)	기재 유무	질연총 유무					
S1	100	0	0	0	무	16	10	62	0.44	13
S2	100	0	0	0	무	8	5	58	0.43	7
S3	100	0	0	0	무	14	10	53	0.38	2,500
S4	100	0	0	0	무	10	7	49	0.32	45,000
S5	95	0	0	5	무	18	11	58	0.41	16
S6	100	0	0	0	무	22	10	54	0.96	5
S7	70	25	0	5	무	15	10	58	0.37	16
S8	50	45	0	5	무	21	13	61	0.38	392
S9	90	10	0	0	무	16	10	60	0.21	39
S10-1	80	0	15	5	무	20	11	58	0.41	25
S10-2	60	0	35	5	무	20	11	65	0.42	14
S11	80	0	15	5	무	20	11	59	0.42	26
S12	95	0	0	5	무	22	19	62	0.42	11
S13	100	0	0	0	무	19	10	63	0.41	35
S14	100	0	0	0	무	22	14	56	0.39	80
R1	100	0	0	0	무	40	30	59	0.44	5,200
R2	100	0	0	0	무	1	3	58	0.43	0
R3	0	100	0	0	무	15	12	48	0.13	120,000
R4	100	0	0	0	무	45	14	80	10	0

[0230]

[0231] [박막 시트 평가]

[0232] (1) 조성

- [0233] 실시예 1~14, 비교예 1~4에서 제작한 박막 시트의 원재료 및 함유량비를 표 1에 정리하여, 기재하였다.
- [0234] (2) 샘플 두께의 측정
- [0235] Mitutoyo 제조의 막후계(Model ID-C112XB)를 이용하여, 박막 시트 중으로부터 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 의 정사각형편을 절취하고, 여러 가지의 위치에 대해서 5점의 측정값의 평균값을 막 두께 $d(\mu\text{m})$ 로 하였다.
- [0236] (3) 미세 셀룰로오스 시트의 단위 중량 측정
- [0237] 상기 (2)에서 절취한 $10.0\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$ 의 정사각형편의 무게 $W(\text{g})$ 로부터 1 m^2 당의 중량을 5점 산출하여 그 평균값으로부터 계산하였다.
- [0238] (4) 성형체의 공공률의 산출
- [0239] 상기 (2)에서 절취한 $10.0\text{ cm} \times 10.0\text{ cm}$ 의 정사각형편의 막 두께 $d(\mu\text{m})$ 과 그 무게 $W(\text{g})$ 로부터, 막의 공공률 Pr (%)을 5점 평가하여 그 평균값으로부터 산출하였다.
- [0240] (5) 비표면적 상당 섬유 직경 측정
- [0241] 비표면적 · 세공 분포 측정 장치(베크만 · 쿨터사 제조)로, 박막 시트 시료 약 0.2 g 에 대한 액체 질소의 비점에 있어서의 질소 가스의 흡착량을 측정한 후, 동장치 프로그램에 의해 비표면적(m^2/g)을 산출, 섬유 사이의 융착이 전혀 일어나지 않은 이상 상태 또한 셀룰로오스 밀도 $1.50\text{ g}/\text{mL}$ 로 가정하였을 때의 원기둥 모델(섬유를 단면이 원형인 원기둥으로 보아, 길이가 ∞)에서의 표면적/체적비로부터 도입한 식(섬유 직경= $2.67/\text{비표면적}$)에 기초하여, 비표면적의 3회 평가에 의한 평균값으로부터 비표면적 상당 섬유 직경을 계산하였다.
- [0242] (6) 막의 투기 저항도 측정
- [0243] 거열리식 덴소미터((주)토요세이키 제조, 형식 G-B2C)를 이용하여, 박막 시트의 100 cc 의 공기의 투과 시간(단위: $\text{s}/100\text{ cc}$)의 측정을 실온에서 행하였다. 막의 균일성의 지표로서, 측정은, 막의 갖가지의 위치에 대해서 5점의 측정을 행하였다.
- [0244] [복합 프리프레그 시트의 제작]
- [0245] [실시예 15, 16, 17]
- [0246] 박막 시트 S1에 수지 성분을 함침시킴으로써, 복합 프리프레그 시트를 제작하였다. 이형제를 도포한 PET 필름 상에 한 변이 10 cm 인 정사각형의 박막 시트와, $50\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 스페이서를 두었다. 미리 교반 · 혼합해 둔 표 2에 기재된 조성으로 조합한 혼합액을 박막 시트에 적하고, 그 위로부터 이형제를 도포한 PET 필름을 실었다. 이 시트를 PET 필름 상으로부터 $10\text{ kg}/\text{cm}^2$ 로 프레스하면서, 진공 탈포, 실온에서 수일간 정치함으로써, 이하의 표 2에 기재된 백색 미세 셀룰로오스에 애피시 수지가 함침된 복합 프리프레그 시트 C1, C2, C3을 얻었다.
- [0247] [표 2에 기재된 조성물로서 사용한 화합물 명칭]
- [0248] 실시예 15: C1
- [0249] 애피시계 수지: 애피시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0250] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0251] 실시예 16: C2
- [0252] 애피시계 수지: 애피시 수지 JER825(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0253] 경화제: 잠재성 경화제 후지큐어 FXE1000(후지카세이사 제조)
- [0254] 무기 미립자: 콜로이달 실리카(닛산카가쿠사 제조)
- [0255] 실시예 17: C3
- [0256] 아크릴계 수지: 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트 "BPE500"(신나카무라카가쿠코교사 제조)/사이클로머 P 230AA(다이셀 · 사이테크사 제조)=60/40
- [0257] 개시제: Irgacure819
- [0258] [복합 시트의 제작]

[0259] [실시예 18-29, 비교예 5~8]

박막 시트에 수지 성분을 함침시킴으로써, 복합 시트를 제작하였다. 이형제를 도포한 PET 필름 상에 한 변이 10 cm인 정사각형의 박막 시트와, 소정 두께가 되는 스페이서를 두었다. 미리 교반·혼합해 둔 표 2에 기재의 조성물과 박막 시트를 합치고, 그 위에서 이형제를 도포한 PET 필름을 실었다. 이 시트를 PET 필름 상으로부터 10 kg/cm²로 프레스하면서, 진공 탈포하였다. 이것을 건조기에 넣고, 열 또는 자외선 조사에 의한 경화 또는 용융처리를 함으로써, 이하의 표 2에 기재된 백색 미세 셀룰로오스에 수지가 함침된 복합 시트 C4~C15, 레퍼런스 시트 RC1~4를 얻었다.

[0261] [표 2에 기재된 조성물로서 사용한 화합물 명칭]

[0262] 실시예 18: C4

[0263] 예폭시계 수지: 예폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)

[0264] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)

[0265] 실시예 19: C5

[0266] 예폭시계 수지: 예폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)

[0267] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)

[0268] 실시예 20: C6

[0269] 예폭시계 수지: 예폭시 수지 JER825(미츠비시카가쿠사 제조)

[0270] 경화제: 잠재성 경화제 후지큐어 FXE1000(후지카세이사 제조)

[0271] 무기 미립자: 지르코니아(낫산카가쿠사 제조)

[0272] 실시예 21: C7

[0273] 아크릴계 수지: 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트 "BPE500"(신나카무라카가쿠코교사 제조)/사이클로미 P 230AA(다이셀·사이테크사 제조)=60/40

[0274] 개시제: Irgacure819

[0275] 실시예 22: C8

[0276] 열가소성 수지: 폴리프로필렌 시트

[0277] 실시예 23: C9

[0278] 열가소성 수지: 폴리아미드(나일론 6,6)

[0279] 실시예 24: C10

[0280] 예폭시계 수지: 예폭시 수지 JER825(미츠비시카가쿠사 제조)

[0281] 경화제: 잠재성 경화제 후지큐어 FXE1000(후지카세이사 제조)

[0282] 무기 미립자: 콜로이달 실리카(낫산카가쿠사 제조)

[0283] 실시예 25: C11

[0284] 예폭시계 수지: 예폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)

[0285] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)

[0286] 실시예 26: C12

[0287] 예폭시계 수지: 예폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)

[0288] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)

[0289] 실시예 27: C13

- [0290] 에폭시계 수지: 에폭시 수지 JER 828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0291] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0292] 실시예 28-1: C14-1
- [0293] 에폭시계 수지: 에폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0294] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0295] 실시예 28-2: C14-2
- [0296] 에폭시계 수지: 에폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0297] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0298] 실시예 29: C15
- [0299] 에폭시계 수지: 에폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0300] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0301] 비교예 5: RC1
- [0302] 에폭시계 수지: 에폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0303] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0304] 비교예6: RC2
- [0305] 열가소성 수지: 폴리프로필렌 시트
- [0306] 비교예7: RC3
- [0307] 에폭시계 수지: 에폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0308] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0309] 비교예8: RC4
- [0310] 에폭시계 수지: 에폭시 수지 JER828(미츠비시카가쿠사 제조)
- [0311] 경화제: ST12(미츠비시카가쿠사 제조)

표 2

복합 샘플 시트 샘플종	(1) 조성						(2) 두께 (μm)	(3) 투과율 (%)	(4) 선열 팽창률 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	(5) 탄성률 황설	
	에폭시계 수지	아크릴계 수지	열가소성 수지	무기 미립자 (%)	일자 (%)	모노머종 (%)					
모노머종 (%)	경화제종 (%)	모노머종 (%)	개시제종 (%)	수지 (%)	일자 (%)	모노머종 (%)	경화제종 (%)	모노머종 (%)	경화제종 (%)	모노머종 (%)	
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	O
C5	S3	70	30	0	0	0	0	32	81	26	O
C6	S1	55	25	0	0	0	0	20	51	61	29
C7	S4	0	0	95	5	0	0	52	78	42	O
C8	S1	0	0	0	0	100	0	46	62	41	O
C9	S1	0	0	0	0	100	0	49	67	39	O
C10	S2	55	25	0	0	0	20	26	71	19	O
C11	S5	70	30	0	0	0	0	52	78	34	O
C12	S6	70	30	0	0	0	0	63	63	48	O
C13	S7	70	30	0	0	0	0	53	76	32	O
C14-1	S10-1	70	30	0	0	0	0	51	77	31	O
C14-2	S10-2	70	30	0	0	0	0	53	74	28	O
C15	S12	70	30	0	0	0	0	60	75	45	O
RC1	없음	70	30	0	0	0	0	50	88	95	레퍼런스
RC2	없음	0	0	0	0	100	0	50	90	80	레퍼런스
RC3	R3	70	30	0	0	0	0	50	43	82	x
RC4	R4	70	30	0	0	0	0	50	40	83	x

[0312]

[복합 프리프레그 시트 평가]

[0314]

(1) 조성

[0315]

실시예 15~17에서, 복합 프리프레그 시트의 제작에 사용한 원재료 및 함유량비를 표 2에 정리하여, 기재하였다.

[0316]

(2) 샘플 두께의 측정

[0317]

Mitutoyo 제조의 막후계(Model ID-C112XB)를 이용하여, 복합 프리프레그 시트로부터 10 cm×10 cm의 정사각형편을 절취하여, 여러 가지의 위치에 대해서 5점의 측정값의 평균값을 막 두께 $d(\mu\text{m})$ 로 하였다.

[0318]

(3) 투과율의 측정

[0319]

상기 (2)에서 절취한, 복합 프리프레그 시트를 분광 광도계 UV-1600PC(시마즈사 제조)를 이용하여, 레퍼런스부에 도포막이 없는 유리 기판을 두고, 1,000 nm~300 nm의 광 투과율을 측정하고, 800 nm의 광 투과율을 측정하였다. 이것을 5점 산출하여 그 평균값으로부터 계산하였다.

[0320] 「복합 시트 평가」

(1) 조성

[0322] 실시예 18~29, 비교예 5~8에서, 복합 시트의 제작에 사용한 원재료 및 함유량비를 표 2에 정리하여, 기재하였다.

(2) 샘플 두께의 측정

[0324] Mitutoyo 제조의 막후계(Model ID-C112XB)를 이용하여, 복합 시트로부터 10 cm×10 cm의 정사각형편을 절취하여, 여러 가지의 위치에 대해서 5점의 측정값의 평균값을 막 두께 $d(\mu\text{m})$ 로 하였다.

(3) 투과율의 측정

[0326] 상기 (2)에서 절취한, 복합 시트를 분광 광도계 UV-1600PC(시마즈사 제조)를 이용하여, 레퍼런스부에 도포막이 없는 유리 기판을 두고, 1,000 nm~300 nm의 광 투과율을 측정하여, 800 nm의 광 투과율을 측정하였다. 이것을 5점 산출하여 그 평균값으로부터 계산하였다.

(4) 선열팽창률 평가

[0328] 상기 (2)에서 베어낸 복합 시트를 이용하여, 세이코 인스트루 가부시키가이샤 제조의 TMA/SS6100을 사용하여, 1회 10°C/분의 속도로 승온·강온한 후, 재차 10°C/분의 속도로 승온하였을 때의 50~200°C의 평균 선팽창 계수를 측정하였다.

(5) 탄성률 향상 평가

[0330] 실시예 18~29, 비교예 5~8의 조성으로, 복합 시트 두께 2 mm로 하여 제작한 시트를 이용하여, 이 수지 경화물로부터, 폭 10 mm, 길이 60 mm의 시험편을 절취하고, 인스트론 만능 시험기(인스트론사 제조)를 이용하여, JIS K7171(1994)에 따라 3점 굽힘을 실시하여, 탄성률을 측정하였다. 샘플수($n=3$)로 측정한 값의 평균값을 탄성률의 값으로 하고, 박막 시트가 존재하지 않는 레퍼런스 시트의 탄성률과 비교하여, 1.2배 이상의 탄성률 향상 효과를 나타낸 것에는, ○ 표시를, 1.2배 미만의 탄성률 향상 효과를 나타낸 것에는, × 표시를 하였다.

[0331] [전기 2중층 커패시터의 제작]

[0332] [실시예 30]

[0333] 박막 시트 S1을 세퍼레이터로서 이용한 전기 2중층 커패시터를 제작하였다. 전극으로서, 활성탄층의 조성을, 활성탄:도전제:바인더=85:5:10(활성탄; 비표면적 2040 m²/g 활성탄, 도전제; 케친 블랙, 바인더; PVDF (#9305: 쿠레하사 제조 KF 폴리머))으로 하고, 소형 혼련기로 활성탄, 도전제, 바인더, N-메틸피롤리돈(와코준야쿠 제조)을 부가하여 혼련하여, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 코팅 장치(어플리케이터)로 접전박(앵커를 갖는 A1박) 상에 코팅하고, 핫 플레이트로 120°C, 10분간 건조하였다. 건조 후, 캘린더기로 83 μm 두께, 전기 전도도 2.5×10⁻² S/cm의 전극을 제작하였다. 상기에서 제작한 전극(정극, 부극 모두 14 mm×20 mm, 대향 면적 2.8 cm²)을 이용하여, 세퍼레이터를 S1(건조 조건: 150°C×12 hr), 전해액을 1,4M-TEMA·BF4/PC로 한, 단층 라미네이트 셀 DC1(알루미늄 라미네이트 외장)을 제작하였다.

[0334] [실시예 31~36, 비교예 9~12]

[0335] 이하의 표 3에 기재된 조성을 이용하여, 실시예 30과 동일한 요령으로 단층 라미네이트 셀 DC2~DC7, 레퍼런스 셀 DCR1~DCR4를 얻었다.

표 3

디바이스 사이트 샘플	충전 용량 (mA h)	방전 용량 (mA h)	효율 (%)	교류 저항 (Ω)	내구 테스트 후의 막의 상태	내구 테스트 전의 특기 점	내구 테스트 후의 투기 점	초기 쇼트 (쇼트의 유무 (장기 안정성))
DC1	S 1	0.500	0.473	94.6	0.33	변화 없음	13	○ 무 ○ 무
DC2	S 2	0.512	0.487	95.1	0.29	변화 없음	7	○ ○ 무 ○ 무
DC3	S 7	0.499	0.470	94.2	0.35	변화 없음	16	○ ○ 무 ○ 무
DC4	S 9	0.497	0.465	93.6	0.37	변화 없음	39	○ ○ 무 ○ 무
DC5	S 5	0.481	0.454	94.4	0.34	변화 없음	15	○ 무 ○ 무
DC6	S 13	0.478	0.450	94.1	0.39	변화 없음	80	○ 무 ○ 무
DC7	S 14	0.469	0.441	94.0	0.42	변화 없음	250	○ 무 ○ 무
DCR1	R 1	0.427	0.390	91.3	0.59	변화 없음	28	○ ○ 무 ○ 무
DCR2	R 2	0.534	0.450	84.3	0.37	충전할 수 없음	5	× × ○ 무 ○ 무
DCR3	R 3	0.534	0.450	84.3	0.37	변색	142	○ 무 × 유
DCR4	R 4	충전할 수 없음	충전할 수 없음	—	—	충전할 수 없음	5	—

※ 1 평가를 행한 5점 샘플 중 내구 테스트 후, 4점에서 쇼트가 발생

[0336]

[전기 2중층 커패시터 성능 평가]

[0338]

실시예 30~36, 비교예 9~12에서 제작한 단층 라미네이트 셀을 이용하여, 10 사이클의 충방전을 행하여, 용량, 효율, 내부 저항, 내구 테스트, 쇼트 유무(장기 안정성)를 확인하였다. 이 결과를 표 3에 정리하였다.

[0339]

충방전 조건 : 0.5 mA/2.5 V의 정전류-정전압에 의한 충전(2시간) 후, 0.5 mA/0 V의 정전류로 방전.

[0340]

효율: 효율(%)=방전 용량/충전 용량×100으로 계산하였다.

[0341]

교류 저항: 주파수 20 kHz, 진폭 10 mV, 온도 25°C 조건에서, 완전 충전 후에 교류 저항값을 측정하였다.

[0342]

내구 테스트: 제작한 단층 셀을 50°C 하, 1,000 hr의 충전 조작을 한 후, 단층 셀을 분해하여, 세퍼레이터막을 취출하여 세정하고, 그 외관과 투기 저항도를 샘플 5점에 대해서 측정하였다. 그 결과를 기초로 평균값을 계산하였다.

[0343]

쇼트 유무: 1 사이클째의 완전 충전(2시간 충전 시)과 200 사이클째의 완전 충전(2시간 충전 시) 샘플 5점에 있

어서의 충전 전류 추이차를 평가하고, 그 평균값으로부터 유무를 판정하였다.

[0344] [리튬 이온 전지의 제작]

[0345] [실시예 37]

박막 시트 S1을 세퍼레이터로서 이용한 리튬 이온 전지를 제작하였다. 전극으로서, 정극의 조성을, 정극 재료: 도전제:바인더=89:6:5(정극 재료; Co 산화물, 도전제; 아세틸렌 블랙, 바인더; PVDF (#1320: 쿠레하사 제조 KF 폴리머)), 부극의 조성을, 부극 재료:도전제:바인더=93:2:5(부극 재료; 흑연, 도전제; 아세틸렌 블랙, 바인더; PVDF (# 1320: 쿠레하사 제조 KF 폴리머))로 하여, 소형 혼련기로 각각 전극 재료, 도전제, 바인더, N-메틸페롤리돈(와코준야쿠 제조)을 부가하여 혼련하여, 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 코팅 장치(어플리케이터)로 접전박(Al박, Cu박) 상에 코팅하여, 핫 플레이트로 120°C, 10분간 건조하였다. 건조 후, 캘린더기로 정극 재료: 77 μm 두께, 전기 전도도 $2.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 부극 재료: 83 μm 두께, 전기 전도도 2.0×10^{-1} 을 제작하였다.

[0347] 상기에서 제작한 전극(정극 14 $\text{mm} \times 20 \text{ mm}$, 부극 15 $\text{mm} \times 21 \text{ mm}$, 대향 면적 2.8 cm^2)을 이용하여, 세퍼레이터를 S1(건조 조건: 150°C \times 12 hr), 전해액을 1M-LiPF6(3EC/7MEC)으로 한, 단층 라미네이트 셀 LD1(알루미늄 라미네이트 외장)을 제작하였다.

[0348] [실시예 38~43, 비교예 13~16]

표 4에 기재된 조성을 이용하여, 실시예 35와 동일한 요령으로 단층 라미네이트 셀 LD2~LD7, 레퍼런스 셀 LDR1~LDR4를 얻었다.

표 4

디바이스 샘플	시트 샘플	총전 용량 (mA h)	방전 용량 (mA h)	효율 (%)	교류 저항 (Ω)	초기 쇼트	쇼트의 유무 (정기 안정성)
LD1	S 1	9.95	9.10	91.5	0.54	○ 무	○ 무
LD2	S 2	10.15	9.27	91.3	0.49	○ 무	○ 무
LD3	S 7	9.97	8.99	90.2	0.54	○ 무	○ 무
LD4	S 9	9.99	8.99	90.0	0.54	○ 무	○ 무
LD5	S 5	9.94	9.07	91.2	0.55	○ 무	○ 무
LD6	S 13	9.81	8.77	89.4	0.60	○ 무	○ 무
LD7	S 14	9.72	8.66	89.1	0.65	○ 무	○ 무
LDR1	R 1	9.71	8.79	90.5	0.76	○ 무	○ 무
LDR2	R 2	9.71	8.79	90.5	0.76	○ 무	○ 무
LDR3	R 3	10.02	8.93	89.1	1.64	○ 무	× 무 ※1
LDR4	R 4	9.71	8.79	90.5	0.76	○ 무	—

※1 평가를 행한 5점 샘플 중 내구 테스트 후, 2점에서 쇼트가 발생

[0350]

[리튬 이온 전지 성능 평가]

[0351] 실시예 37~43, 비교예 13~16에서 제작한 단층 라미네이트 셀을 이용하여, 1 사이클의 충방전을 행하여, 용량, 효율, 내부 저항, 쇼트 유무를 확인하였다. 이 결과를 표 4에 정리하였다.

[0352] 충방전 조건: 0.2 mA/4.2 V의 정전류-정전압에 의한 충전(2시간) 후, 0.2 mA/2.7 V의 정전류로 방전하였다.

[0353] 효율: 효율(%)=방전 용량/총전 용량×100으로 계산하였다.

[0354] 교류 저항: 주파수 20 kHz, 진폭 10 mV, 온도 25°C 조건에서, 완전 충전 후에 교류 저항값을 측정하였다.

[0355] 쇼트 유무: 1 사이클째의 완전 충전(2시간 충전 시)과 200 사이클째의 완전 충전(2시간 충전 시) 샘플 5점에 있어서의 충전 전류 추이차를 평가하고, 그 평균값으로부터 유무를 판정하였다.

[0356] [평가]

[0357] 실시예 1~14에서 얻어진 박막 시트와, 각 수지의 복합화에 따라 제작된, 실시예 15~17의 복합 프리프레그 시트, 실시예 18~29의 복합 시트는, 비표면적 상당 섬유 직경이 0.20 μ m 이상 2.0 μ m 이하인 재생 셀룰로오스를 이용함으로써, 구멍 직경이 크며 또한 공공률이 큰 박막 시트를 설계할 수 있기 때문에, 박막 시트에의 수지 함침성이 높고, 복합화가 용이해졌다. 또한, 나노파이버를 이용함으로써, 수지와 복합화하였을 때의 투명화나 수

지의 열적 안정성의 향상, 특히 비교예 5 혹은 6과 비하여, 선열팽창률의 저감, 탄성률의 향상 효과가 발현되었다.

[0359] 또한, 아라미드 나노파이버를 포함한 박막 시트에서는, 보다 높은 공공률이 되어, 수지가 함침하기 쉬워짐과 동시에, 복합 시트로 하였을 때에 열적 안정성이 향상하는 경향이 보여졌다.

[0360] 이에 반하여, 비교예 1~4에서 얻어진 레페린스 시트와, 각 수지의 복합화에 따라 제작된, 비교예 7, 8의 복합 시트는, 비표면적 상당 섬유 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 직경이었기 때문에, 복합화하여도 수지가 함침되기 어려운 것, 비표면적 상당 직경이 $10 \mu\text{m}$ 이기 때문에, 복합화하여도 셀룰로오스 섬유의 체결점이 적은 것이 원인으로, 선열팽창률을 저감할 수 없는 것을 알 수 있었다.

[0361] 또한, 실시예 1~14에서 얻어진 박막 시트를 세퍼레이터로서 이용한 전기 2중층 커패시터 성능 평가 및 리튬 이온 전지 성능 평가에서는, 비표면적 상당 섬유 직경이 $0.20 \mu\text{m}$ 이상 $0.45 \mu\text{m}$ 이하인 재생 셀룰로오스를 이용함으로써, 구멍 직경이 크며 또한 공공률이 큰 박막 시트를 설계할 수 있어, 초기 성능, 장기 내구성의 점에서 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 충분한 성능을 보유하고 있는 것이 판명되었다.

[0362] 한편, 비교예 1~4에서 얻어진 박막 시트를 세퍼레이터로서 이용한 전기 2중층 커패시터 성능 평가 및 리튬 이온 전지 성능 평가에서는, 모두 초기 단계에서 쇼트가 발생하여, 세퍼레이터로서 기능하지 않거나, 쇼트는 일어나지 않고 저항도 비교적 낮아 세퍼레이터로서 기능하지만, 실시예와 비교하면 장기 내구성의 면에서 뒤떨어지는 것이 확인되었다.

산업상 이용가능성

[0363] 본 발명의 박막 시트는, 얇고 또한 균일성이 우수하며, 한정된 투기 저항도 범위, 즉 구멍 직경을 보유하고 있다. 그 때문에, 예컨대 섬유 강화 플라스틱용 기재로서 이용할 때에는, 수지와의 복합화 시의 열적 안정성(선열팽창률의 저감이나 고온에서의 탄성 유지)을 부여할 수 있다. 또한, 전자 재료용 절연 필름용 기재로서 이용하였을 때에는, 박막에서의 시트 강도 확보와 열적 안정성의 양립을 할 수 있다. 또한 축전 디바이스용 세퍼레이터로서 사용한 경우에는, 박막이면서 내쇼트성, 내열성 및 화학적·물리적 안정성이 우수하여, 이것을 사용한 축전 디바이스는 우수한 전기 특성(저내부저항화, 작은 누설 전류값 등), 장기 안정성을 실현할 수 있다. 따라서, 본 발명의 박막 시트는, 이들 기술분야에 적합하게 이용 가능하다.