



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110644290 A

(43)申请公布日 2020.01.03

(21)申请号 201910846098.5 *D21F 11/08*(2006.01)

(22)申请日 2015.09.25 *C08L 63/00*(2006.01)

(30)优先权数据 *C08L 33/04*(2006.01)

2014-197548 2014.09.26 JP *C08K 3/36*(2006.01)

(62)分案原申请数据 *C08K 3/22*(2006.01)

201580051894.X 2015.09.25 *C08K 3/24*(2006.01)

(71)申请人 旭化成株式会社 *C08J 5/24*(2006.01)

地址 日本东京都 *H01G 9/02*(2006.01)

(72)发明人 小野博文 鹰巢修二 斋藤大和 *H01G 11/52*(2013.01)

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277 *H01M 2/16*(2006.01)

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
D21H 27/30(2006.01)
D21F 11/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书36页

(54)发明名称

包含纤维素微细纤维层的薄膜片

(57)摘要

本发明提供包含纤维素微细纤维层的薄膜片,即兼顾热稳定性(线热膨胀率、在高温下保持弹性)和片强度的改善的薄膜片、包含该薄膜片的复合片、复合预浸料片、蓄电设备用分隔件等,所述薄膜片的特征在于,其是包含至少一层纤维素微细纤维层的由单层或3层以下的多层构成的薄膜片,所述纤维素微细纤维层包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维,所述薄膜片满足下述条件:(1)构成纤维素微细纤维层的纤维的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下;(2)透气阻力为 $1\text{s}/100\text{ml}$ 以上且 $100000\text{s}/100\text{ml}$ 以下;以及(3)膜厚为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $22\mu\text{m}$ 以下。

1. 一种薄膜片,其特征在于,其是包含至少一层纤维素微细纤维层的由单层或3层以下的多层构成的薄膜片,所述纤维素微细纤维层包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维,所述纤维素微细纤维层包含10重量%以下的反应性交联剂,所述薄膜片满足下述条件:

(1) 构成纤维素微细纤维层的纤维的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下;

(2) 透气阻力为 $1\text{s}/100\text{ml}$ 以上且 $100000\text{s}/100\text{ml}$ 以下;以及

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

2. 根据权利要求1所述的薄膜片,其中,构成所述纤维素微细纤维层的纤维的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $0.45\mu\text{m}$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的薄膜片,其中,所述纤维素微细纤维层包含不足50重量%的天然纤维素微细纤维。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的薄膜片,其中,所述纤维素微细纤维层包含不足50重量%的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的薄膜片,其中,作为所述3层以下的多层结构中的一层,包含基材层,所述基材层是单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下的无纺布或单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下的纸。

6. 权利要求1~5中任一项所述的薄膜片的制造方法,其包括水系抄纸工序。

7. 一种层叠型薄膜片,其在权利要求1~5中任一项所述的薄膜片的单面或两面形成有绝缘多孔膜。

8. 一种蓄电设备用分隔件,其包含权利要求1~5中任一项所述的薄膜片或权利要求7所述的层叠型薄膜片。

包含纤维素微细纤维层的薄膜片

[0001] 本申请是申请日为2015年9月25日、申请号为201580051894.X、发明名称为包含纤维素微细纤维层的薄膜片的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用纤维素微细纤维制作的具有微细网络结构的薄膜片、使用了其的纤维强化塑料膜用芯材、面向电子材料的印刷电路板用芯材、绝缘膜用芯材、核材用芯材、蓄电设备用分隔件等。

背景技术

[0003] 近年来,作为质量轻且高强度的原材料,纤维强化塑料(FRP:Fiber Reinforced Plastics)在各种产业领域中备受关注。由玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等强化纤维与基质树脂形成的纤维强化复合材料与作为其竞争对象的金属等相比,虽然质量轻但强度、弹性模量等力学特性优异,因此被用于航空器部件、航天器部件、汽车部件、船舶部件、土木建筑材料、体育用品等多个领域。尤其是,在要求高性能的用途中,作为强化纤维,大多使用比强度、比模量优异的碳纤维。此外,作为基质树脂,大多使用不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂等热固化性树脂,其中,大多使用与碳纤维粘接的粘接性优异的环氧树脂。最近,为了廉价地制造体积较大的纤维强化塑料成形体,逐渐开始采用在基于真空抽吸的减压环境下进行纤维强化塑料的成形的真空浸渗成形法(VaRTM:Vacuum assist Resin Transfer Molding)(例如,参照下述专利文献1)。这些技术适合于提高树脂的耐热性、强度,例如对于伴随着以往的电子仪器领域中的高功能化等的趋势而实现电子材料的小型薄型化(控制为数十微米水平的厚度)而言,由于原本无法将纤维自身的纤维直径控制得较小,因此,这些技术的应用存在难度。进而,对于电子部件而言,为了应对由薄型化导致的基板自身的刚性降低而要求下述特性:低热膨胀性、低翘曲性优异;通过回流焊在覆金属层叠板、印刷电路板上连接部件时的尺寸变形、翘曲小。

[0004] 因而,申请人针对兼顾薄膜性和热稳定性的技术进行了研究,结果着眼于通过微细纤维能够在微米水平上控制厚度、且通过氢键网络而使热稳定性非常高的纤维素纳米纤维片。并构建了通过提高由该纤维素纳米纤维片与树脂的复合化得到的纤维强化塑料也许能够解决本课题的假设,调查了相关技术。以下的专利文献2、专利文献3中报告了使用最大纤维直径为1000nm以下、且通过固体NMR法求出的结晶度为60%以上的纤维素微细纤维而得到的蓄电设备用分隔件。这些技术从容易构筑微多孔结构的观点出发而提供了数均纤维直径为200nm以下的微细纤维素片。然而可知:该数均纤维直径为200nm以下的微细纤维素片虽然孔隙率高,但单个孔径过小,因此树脂浸渗性低。因此,不适合与树脂进行复合化,现状是尚未确立可稳定地生产兼顾对该领域中的基材要求的低热膨胀性和耐热性、且具有25 μ m以下的膜厚的片的技术。

[0005] 此外,作为与上述同样地要求片的薄膜性的用途,有蓄电设备用分隔件。例如,蓄电设备主要存在:镍/氢电池、锂离子二次电池那样的电池系设备以及铝电解电容器、双电

层电容器那样的电容器系设备。以往,电容器系设备的容量是数pF(皮法拉)数量级~数mF(毫法拉)数量级的较小容量,但近年来出现了双电层电容器之类的大容量型电容器,从能量密度的观点出发,其逐渐实现了与电池系设备相比也毫不逊色的水平。其结果,大容量电容器活用了(1)因不伴有电化学反应而耐反复充放电性能优异、(2)输出密度高、能够将存储的电一下子输出之类的现有电池所不具备且只有电容器才具备的特征,作为混合动力汽车、燃料电池汽车之类的下一代汽车用的搭载蓄电设备而备受关注。

[0006] 当然,这种蓄电设备可根据其用途来适当选择,并在与各种设备相符的领域中使用。其中,例如从能够期待崭新的广阔市场的观点出发,多数研究者参加了上述下一代汽车用蓄电设备的开发。燃料电池汽车中的燃料电池的开发可以说是其中最显著的领域。若针对下一代汽车用蓄电设备进行说明,从汽车中搭载的蓄电设备的观点出发,大多需要在以往的用途中未作要求的新性能(例如,针对作为使用环境的高温的耐性、进一步的高能量密度等),由此还积极地进行了构成蓄电设备的部件水平上的改善。

[0007] 若针对多种蓄电设备中的主要部件之一、即分隔件进行说明,要求的性能当然因蓄电设备的种类而异,针对近年来的汽车用途,存在下述要求性能:即使是薄膜也能够实现不会因反复充放电而短路(耐短路性);(1)设备使用环境下的长期的性能维持性(例如,充电环境下的高温、长期稳定性);(2)在有限的空间中,实现高容量化而不会特别明显地增加体积、形成高体积能量密度化的蓄电设备(或者相同性能下的轻量小型化)。

[0008] 以上的对于分隔件要求的物性与分隔件的结构方面的特征之间的相关性如下所示。对于尽可能具有微细孔且具备透气性、且有助于降低内部电阻的低内部电阻分隔件而言,针对(1),要求分隔件基本上由耐热性的材质构成;为了解决(2),要求与以往存在的隔膜相比压倒性地薄。

[0009] 为了解决这些课题,针对对于多种电解液在浸渗性方面具有优异表面特性的纤维素系分隔件也提出了多个发明。例如,下述专利文献4报告了在双电层电容器中使用下述分隔件的技术,所述分隔件使用了范围为60~100重量%的可吡解的溶剂纺丝纤维素纤维的吡解原料来作为原料。并公开了能够获得下述分隔件:其使用可吡解的溶剂纺丝纤维素纤维的吡解原料来作为分隔件的原料,因此,分隔件因通过吡解而得到的原纤维而呈现非常致密的结构,具有用于改善短路不良率的高致密性,并且,为了改善内部电阻而维持了作为离子穿过路径的贯穿孔。另一方面,由于残留有较粗的纤维,因此仅存在所得分隔件的厚度高达25 μ m的实施例,并记载了难以薄膜化至该程度以上,尚不满足蓄电的高效率性。

[0010] 此外,专利文献2、专利文献3报告了使用最大纤维直径为1000nm以下、且通过固体NMR法求出的结晶度为60%以上的纤维素纤维而得到的蓄电设备用分隔件。这些技术从容易构筑微多孔结构的观点出发,使用数均纤维直径为200nm以下的微细纤维素来形成蓄电设备用分隔件。其是通过尽量减小纤维素的纤维直径来形成超微多孔结构从而表现出低内部电阻性的技术,使用了该分隔件的蓄电设备由于纤维过细而表面积大,因此,对于在与电极接触的分隔件周围进行的氧化还原反应的耐性、即耐久性的方面,无法说具备充分的性能。因此,不满足在汽车用途中要求的作为分隔件的全部要求特性,尚未解决上述课题(1)和(2)这两者,尚未确立可通过现实的方法提供能够解决上述课题(1)和(2)这两者的分隔件的技术。

[0011] 现有技术方案

- [0012] 专利文献
[0013] 专利文献1:日本特开昭60-83826号公报
[0014] 专利文献2:日本特许第4628764号公报
[0015] 专利文献3:国际公开第2006/004012号小册子
[0016] 专利文献4:日本特开2000-3834号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 鉴于上述技术状况,本发明要解决的问题在于,提供虽为薄膜但兼顾对面向电子材料的绝缘膜等要求的热稳定性(线热膨胀率、在高温下保持弹性)和片强度的改善的薄片;提供对蓄电设备用分隔件等要求的耐短路性和化学稳定性/物理稳定性优异、实现作为设备的低内部电阻化之类的固有要求性能、进而耐热性、长期稳定性优异的薄片材料。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,并重复实验,结果发现:设计成由微细纤维素纤维形成的微多孔性且高孔隙率的微细纤维素片、且再生纤维素微细纤维的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下、透气阻力为 $1\text{s}/100\text{ml}$ 以上且 $100000\text{s}/100\text{ml}$ 以下、膜厚为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $22\mu\text{m}$ 以下时,具有作为能够解决上述课题的薄片材料的极高性能,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明如下所示:

[0022] [1]一种薄片,其特征在于,其是包含至少一层纤维素微细纤维层的由单层或3层以下的多层构成的薄片,所述纤维素微细纤维层包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维,所述薄片满足下述条件:

[0023] (1)构成纤维素微细纤维层的纤维的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下;

[0024] (2)透气阻力为 $1\text{s}/100\text{ml}$ 以上且 $100000\text{s}/100\text{ml}$ 以下;以及

[0025] (3)膜厚为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $22\mu\text{m}$ 以下。

[0026] [2]根据[1]所述的薄片,其包含60重量%以上的前述再生纤维素微细纤维。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的薄片,其中,前述透气阻力为 $5\text{s}/100\text{ml}$ 以上且 $40\text{s}/100\text{ml}$ 以下。

[0028] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的薄片,其中,前述膜厚为 $8\mu\text{m}$ 以上且 $19\mu\text{m}$ 以下。

[0029] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的薄片,其中,构成前述纤维素微细纤维层的纤维的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $0.45\mu\text{m}$ 以下。

[0030] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的薄片,其中,前述纤维素微细纤维层的单位面积重量为 $4\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $13\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0031] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的薄片,其中,前述纤维素微细纤维层包含不足50重量%的天然纤维素微细纤维。

[0032] [8]根据[7]所述的薄片,其中,前述纤维素微细纤维层包含不足40重量%的天然纤维素微细纤维。

[0033] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的薄片,其中,前述纤维素微细纤维层包含不足

50重量%的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。

[0034] [10]根据[9]所述的薄膜片,其中,前述纤维素微细纤维层包含不足40重量%的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。

[0035] [11]根据[9]或[10]所述的薄膜片,其中,前述由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维为芳纶纳米纤维和/或聚丙烯腈纳米纤维。

[0036] [12]根据[1]~[11]中任一项所述的薄膜片,其中,前述纤维素微细纤维层包含10重量%以下的反应性交联剂。

[0037] [13]根据[1]~[12]中任一项所述的薄膜片,其中,作为前述3层以下的多层结构中的一层,包含基材层,所述基材层是单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下的无纺布或单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下的纸。

[0038] [14]根据[13]所述的薄膜片,其中,作为前述3层以下的多层结构中的一层,包含基材层,所述基材层是单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下的无纺布或单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下的纸。

[0039] [15] [1]~[14]中任一项所述的薄膜片的制造方法,其包括水系抄纸工序。

[0040] [16] [1]~[14]中任一项所述的薄膜片的制造方法,其包括涂布工序。

[0041] [17]一种复合片,其是在(A) [1]~[14]中任一项所述的薄膜片中浸渗(B)树脂而得到的。

[0042] [18]一种复合片,其包含:(A) [1]~[14]中任一项所述的薄膜片;以及,(B)选自由热塑性树脂、经热固化的树脂和经光固化的树脂组成的组中的1种以上树脂。

[0043] [19]根据[18]所述的复合片,其中,前述(B)树脂为选自环氧系树脂、丙烯酸系树脂或通用塑料中的任一种以上。

[0044] [20]根据[17]~[19]中任一项所述的复合片,其中,前述(B)树脂包含不足50重量%的无机微粒。

[0045] [21]根据[20]所述的复合片,其中,前述无机微粒为选自由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 和 BaTiO_3 组成的组中的1种以上。

[0046] [22]一种复合预浸料片,其包含:(A) [1]~[14]中任一项所述的薄膜片;以及,(B)热固化性树脂和/或光固化性树脂。

[0047] [23]根据[22]所述的复合预浸料片,其中,前述(B)树脂为环氧系树脂或丙烯酸系树脂。

[0048] [24]根据[22]或[23]所述的复合预浸料片,其中,前述(B)树脂包含不足50质量%的无机微粒。

[0049] [25]根据[24]所述的复合预浸料片,其中,前述无机微粒为选自由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO 和 BaTiO_3 组成的组中的1种以上。

[0050] [26]一种纤维强化塑料片用芯材,其包含[1]~[14]中任一项所述的薄膜片。

[0051] [27]根据[26]所述的纤维强化塑料片用芯材,其为面向电子材料的印刷电路基板用芯材。

[0052] [28]根据[26]所述的纤维强化塑料片用基材,其为面向电子材料的绝缘膜用芯材。

[0053] [29]根据[26]所述的纤维强化塑料片用芯材,其为面向电子材料的核材用芯材。

- [0054] [30]一种纤维强化塑料片用预浸料,其包含[1]~[14]中任一项所述的薄膜片。
- [0055] [31]根据[30]所述的纤维强化塑料片用预浸料,其为面向电子材料的印刷电路板用预浸料。
- [0056] [32]根据[30]所述的纤维强化塑料片用预浸料,其为面向电子材料的绝缘膜用预浸料。
- [0057] [33]根据[30]所述的纤维强化塑料片用预浸料,其为面向电子材料的核材用预浸料。
- [0058] [34]一种纤维强化塑料片,其包含[1]~[14]中任一项所述的薄膜片。
- [0059] [35]根据[34]所述的纤维强化塑料片,其为面向电子材料的印刷电路板。
- [0060] [36]根据[34]所述的纤维强化塑料片,其为面向电子材料的绝缘膜。
- [0061] [37]根据[34]所述的纤维强化塑料片,其为面向电子材料的核材。
- [0062] [38]一种层叠型薄膜片,其在[1]~[14]中任一项所述的薄膜片的单面或两面形成有绝缘多孔膜。
- [0063] [39]根据[38]所述的层叠型薄膜片,其中,前述绝缘多孔膜包含无机填料和树脂粘结剂,且单位面积重量为 $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。
- [0064] [40]一种蓄电设备用分隔件,其包含[1]~[14]中任一项所述的薄膜片或者[38]或[39]所述的层叠型薄膜片。
- [0065] [41]根据[40]所述的蓄电设备用分隔件,其中,前述蓄电设备为双电层电容器。
- [0066] [42]根据[40]所述的蓄电设备用分隔件,其中,前述蓄电设备为锂离子二次电池。
- [0067] [43]根据[40]所述的蓄电设备用分隔件,其中,前述蓄电设备为液体型或固体型的铝电解电容器。
- [0068] [44]根据[40]所述的蓄电设备用分隔件,其中,前述蓄电设备为锂离子电容器。
- [0069] 发明的效果

[0070] 本发明的薄膜片的质地薄且均匀性优异,具有限定的透气阻力范围、即孔径。因此,例如用作纤维强化塑料用芯材时,能够赋予在与树脂进行复合化时的热稳定性(降低线热膨胀率、在高温下保持弹性)。此外,用作面向电子材料的印刷电路板用芯材、绝缘膜用芯材、核材用芯材时,能够兼顾热稳定性且确保薄膜状态下的片强度。进而,用作蓄电设备用分隔件时,尽管为薄膜但耐短路性、耐热性、以及化学稳定性/物理稳定性优异,使用了其的蓄电设备能够实现优异的电特性(低内部电阻化、小的漏电流值等)、长期稳定性。

具体实施方式

[0071] 以下,详细说明本发明的实施方式。

[0072] 本实施方式通过以再生纤维素作为原料,能够提供因微细化而具有特定范围的纤维直径的纤维素纳米纤维。由此制作的薄膜片的质地薄且均匀性优异,具有限定的透气阻力范围、即孔径。因此,例如用作纤维强化塑料用芯材时,能够赋予在与树脂进行复合化时的热稳定性(降低线热膨胀率、保持弹性模量)。此外,用作面向电子材料的印刷电路板用芯材、绝缘膜用芯材、核材用芯材时,能够兼顾热稳定性且确保薄膜状态下的绝缘性。进而,用作蓄电设备用分隔件时,尽管为薄膜但耐短路性、耐热性、以及化学稳定性/物理稳定性优异,使用了其的蓄电设备能够实现优异的电特性(低内部电阻化、小的漏电流值等)、长期

稳定性。

[0073] 本实施方式的薄膜片的特征在于,其是包含至少一层纤维素微细纤维层的由单层或3层以下的多层构成的薄膜片,所述纤维素微细纤维层包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维,所述薄膜片满足下述条件:

[0074] (1) 构成纤维素微细纤维层的纤维的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下;

[0075] (2) 透气阻力为 $1\text{s}/100\text{ml}$ 以上且 $100000\text{s}/100\text{ml}$ 以下;以及

[0076] (3) 膜厚为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $22\mu\text{m}$ 以下。

[0077] 所述薄膜片可适合地用作纤维强化塑料膜用薄膜芯材、面向电子材料的印刷电路基板用芯材、绝缘膜用芯材、核材用芯材、蓄电设备用分隔件。以下说明其原因。

[0078] 例如,在纤维强化塑料膜的领域、尤其是电子材料的领域中,小型化/薄膜化的需求较大。例如,使印刷电路基板、印刷电路层叠成积层型时,作为使各配线层之间绝缘的手段而使用的绝缘层从设备的紧凑性、轻量化的观点出发存在薄膜化的需求。对于该用途领域寻求的是,能够得到质地薄且树脂浸渗性等的加工工序适应性优异、热稳定性高的纤维强化塑料膜用芯材。

[0079] 此外,对于蓄电设备而言追求低内部电阻化时,理想的是,期望不存在分隔件、即分隔件所占据的空间被电解液填满的状态。这是因为,原本作为非导电性固体的分隔件的构成材料相对于电解液具有极高的电阻。但是,此时会因正负电极相接触而在短路性方面产生问题,因此,需要孔隙率尽可能高、即能够被电解液置换的空间尽可能多的分隔件。

[0080] 作为分隔件的种类,如本发明那样地可以考虑无纺布系的分隔件和微多孔膜(通常是将膜制成多孔而得到的)系的分隔件,但本发明人发现:假设了相同程度的贯通孔尺寸和相同程度的孔隙率的情况下,特别期望是纤维素系的无纺布。作为材质期望是纤维素的原因在于,纤维素具有两亲媒性的表面特性(例如,H.Ono et al., Trans.Mat.Res.Soc.Jpn., 26, 569-572 (2001)),对于多种蓄电设备中使用的水系电解液或有机系电解液的湿润性极其良好。实际上,作为铝电解电容器、铅蓄电池用的分隔件,使用纤维素无纺布(纸)。此外,无纺布系膜比微多孔膜优异的原因在于,后者除了开孔(贯通孔或者孔的两侧通入贯通孔的孔)之外还共存有闭孔(孔的单侧未通入贯通孔的孔),与此相对,前者在结构上基本上仅由开孔构成,在表面湿润性良好的情况下,能够呈现空孔基本均被电解液占据的状态。存在闭孔的微多孔膜中,尤其是孔径变小时,由于表面张力等各种原因,即使在浸渗有电解液的状态下也存在空孔。基本上,空气等气相具有比电解液高的电阻值,因此闭孔的存在会阻碍内部电阻的降低。

[0081] 进一步降低内部电阻所需的对策是减薄分隔件的膜厚,但通常的纤维(即使是细纤维,其纤维直径也为数 μm 以上)在减薄无纺布膜厚的方面存在极限。这是因为,想要利用较粗的纤维制作质地薄且孔隙率高的分隔件时,贯通孔径变大,耐短路性产生问题。反之,想要以高孔隙率且微小的贯通孔径来提供有助于降低内部电阻的薄无纺布系膜时,使用具有微小纤维直径的纤维素纤维成为必须条件。

[0082] 以下,针对本实施方式的薄膜片进行详细说明。

[0083] 首先,针对本实施方式的构成薄膜片的微细纤维素纤维进行说明。

[0084] 本实施方式中,再生纤维素是指对天然纤维素进行溶解或晶体溶胀(丝光化)处理

使其再生而得到的物质,是指具有下述分子排列的 β -1,4键葡聚糖(葡萄糖聚合物),所述分子排列通过粒子束衍射而获得以相当于晶面间距0.73nm、0.44nm和0.40nm的衍射角作为顶点的晶体衍射图案(纤维素II型晶体)。此外,在X射线衍射图案中,将 2θ 的范围设为 $0^\circ \sim 30^\circ$ 的X射线衍射图案在 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 处具有1个峰且在 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 处具有2个峰,是指例如人造丝、铜氨纤维、天丝等再生纤维素纤维。这些之中,从微细化容易度的观点出发,优选使用以沿着纤维轴向进行分子取向的分子取向性高的铜氨纤维或天丝作为原料进行微细化而得到的纤维。

[0085] 再生纤维素微细纤维的最大纤维粗度优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $3\mu\text{m}$ 以下。此处,最大纤维粗度为 $15\mu\text{m}$ 以下是指:对于利用下述条件测定的纤维素无纺布的电子显微镜(SEM)而言,在图像上完全确认不到纤维直径超过 $15\mu\text{m}$ 的纤维。

[0086] 以相当于1万倍的倍率采取分隔件的表面SEM图像,该图像中包含的任意交织纤维的纤维直径均为 $15\mu\text{m}$ 以下、且同样地在相同条件的SEM图像中观察铸造表面的任意部分,针对合计100条以上的纤维同样确认不到纤维直径超过 $15\mu\text{m}$ 的纤维时,定义为最大纤维直径在 $15\mu\text{m}$ 以下。但是,在图像中能够明确地确认到数条微细纤维形成集束而达到 $15\mu\text{m}$ 以上的纤维直径时,不视作具有 $15\mu\text{m}$ 以上的纤维直径的纤维。若最大纤维粗度超过 $15\mu\text{m}$,则片厚度变厚,因此,对于制造薄膜性的纤维强化塑料、电子绝缘膜、以及分隔件而言难以确保孔径等的均匀性,故不优选。

[0087] 作为本实施方式的薄膜片,包含50重量%以上的再生纤维素的纤维素微细纤维层的比表面积当量纤维直径优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.45\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $0.40\mu\text{m}$ 以下。此处,针对比表面积当量纤维直径进行说明。首先使用基于氮吸附的BET法来评价比表面积,针对该比表面积,通过假设为用圆柱形的纤维构成了表面的圆柱模型,推导出与比表面积和纤维直径相关的下式:

[0088] 比表面积 $=4/(dD)$ (m^2/g)。

[0089] 其中,关于上述圆柱形的纤维,假设构成分隔件的纤维是纤维间完全不发生熔接的理想状态,且纤维素密度为 d (g/cm^3)、 L/D (L :纤维长度、 D :纤维直径(单位均为 μm))为无限大。将基于BET法的比表面积作为上式的比表面积而代入,代入 $d=1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 来作为纤维素密度,将由此换算成纤维直径 D 的数值定义为比表面积当量纤维直径。此处,基于BET法的比表面积测定通过比表面积/细孔分布测定装置(Beckman Coulter公司制),按照该装置的程序测定相对于约0.2g试样的液体氮沸点下的氮气吸附量,然后算出比表面积。

[0090] 本实施方式的薄膜片通过将包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维的纤维素微细纤维层的比表面积当量纤维直径选择至上述范围,能够适合地提供具有均匀厚度分布的薄膜片。若包含50重量%以上的再生纤维素的纤维素微细纤维层的比表面积当量纤维直径超过 $2.0\mu\text{m}$,则纤维直径过粗,导致上述微细纤维片表面产生凹凸、微多孔结构的分布变宽、即分散存在有大孔径的孔,因此无法提供质地薄且均匀性优异的片。此外,将本实施方式的薄膜片用作分隔件时,若纤维素微细纤维层的比表面积当量纤维直径超过 $2.0\mu\text{m}$,则无法满足作为本发明的目的之一的保持耐短路性且追求薄膜化,故不优选。

[0091] 作为本实施方式的薄膜片,包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维的纤维素微细纤维层的比表面积当量纤维直径优选为 $0.20\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.25\mu\text{m}$ 以上。若包含

50重量%以上的再生纤维素的纤维素微细纤维层的比表面积当量纤维直径低于 $0.20\mu\text{m}$,则微细纤维片的孔径变得过小。因此,在纤维强化塑料用途中将薄膜片与树脂进行复合化时树脂不会浸渗,组装蓄电设备并持续充放电来进行长期稳定性评价时,纤维直径过细,从而成为劣化的原因,有时还会导致内部电阻的经时增加、产生气体,故不优选。

[0092] 作为本实施方式的薄膜片,优选包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维。更优选为60重量%、进一步优选为70重量%以上、最优选为80重量%以上。通过使用包含50重量%以上的再生纤维素的微细纤维,在使用水中的纤维素纳米纤维浆料通过抄纸法或涂布法来形成片时,能够在干燥时抑制微细纤维层的收缩,保持微细纤维层中的空孔、孔径。因此,在纤维强化塑料用途中将薄膜片与树脂进行复合时,树脂容易浸渗而容易复合化,再生纤维素微细纤维的交织点数比通常的纤维素纤维片的交织点数变多,从而能够提高其与树脂进行复合化时的热稳定性(降低线热膨胀率、在高温时保持弹性)。

[0093] 本实施方式的薄膜片的特征在于,透气阻力为 $1\text{s}/100\text{cc}$ 以上 $100000\text{s}/100\text{cc}$ 以下的范围。此处,透气阻力是指基于JIS P 8117记载的Gurley试验机法测定的数值。透气阻力更优选为 $2\text{s}/100\text{cc}$ 以上且 $10000\text{s}/100\text{cc}$ 以下、进一步优选为 $5\text{s}/100\text{cc}$ 以上且 $1000\text{s}/100\text{cc}$ 以下、最优选为 $8\text{s}/100\text{cc}$ 以上且 $40\text{s}/100\text{cc}$ 以下的范围内。片的透气阻力低于 $1\text{s}/100\text{cc}$ 时,难以在用微细纤维构成的同时无缺陷且均匀地制造成片。并且,作为分隔件,在耐短路性和强度方面产生问题,不会表现出作为分隔件的功能,故不优选。此外,超过 $100000\text{s}/100\text{cc}$ 时,或者孔隙率降低、或者孔径变得过小。因此,将本发明的薄膜片用作纤维强化塑料时,树脂不会浸渗至薄膜片,复合化变得不完全,丧失原本应该表现出的复合片的热稳定性(降低线热膨胀率、在高温下保持弹性)。除此之外,用作分隔件时从电解液的离子透过性的观点出发是不利的,作为提高内部电阻的效果而发挥作用,此外,用作纤维强化塑料膜用基材时,要进行复合化的树脂的浸渗性变差,作为薄膜片同样是不优选的。

[0094] 本实施方式的薄膜片可以通过如上述那样地将微细纤维素纤维加工成片状来获得,但由于加工方面、功能方面的制约,膜厚实质上为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $22\mu\text{m}$ 以下。此处,关于膜厚的测定,使用表面接触型的膜厚计、例如Mitutoyo公司制造的膜厚计(Model ID-C112XB)等,从分隔件上切取 $10.0\text{cm}\times 10.0\text{cm}$ 的正方形片,并针对各种位置进行测定,将5处测定值的平均值记作膜厚 $T(\mu\text{m})$ 。此外,根据在膜厚的测定中切取的 $10.0\text{cm}\times 10.0\text{cm}$ 的正方形片的膜厚 $T(\mu\text{m})$ 及其重量 $W(\text{g})$,可以使用下式来算出膜的单位面积重量 $W0(\text{g}/\text{m}^2)$ 。

[0095] $W0=100\times W$

[0096] 本实施方式的薄膜片的膜厚更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $21\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $8\mu\text{m}$ 以上且 $19\mu\text{m}$ 以下。若膜厚为上述的范围,则作为电子材料绝缘膜来制作复合片时能够使厚度实现最小化。此外,在分隔件用途中形成低内部电阻等电特性(功能方面)、卷绕分隔件并组装设备时的处理性极其良好的分隔件。将本发明的薄膜片用于纤维强化塑料用途时,若膜厚也处于该范围,则从轻量化、紧凑化的观点出发是有效的。若厚度薄于 $2\mu\text{m}$,则有时在设备组装工序中难以处理、不适合,从与经时劣化相伴发生短路、长期稳定性的观点出发也不优选。此外,若厚度大于 $22\mu\text{m}$,则有时也无法期待低内部电阻化等期望的效果。

[0097] 本实施方式的薄膜片中使用的纤维素微细纤维层的单位面积重量为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下、进一步优选为 $4\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $13\text{g}/\text{m}^2$ 以下。若单位面积重量小于 $1\text{g}/\text{m}^2$,则在组装成各种设备的工序中有时难以处理、不适合,从长期稳定

性的观点出发并不优选。若单位面积重量大于 $20\text{g}/\text{m}^2$,则不仅无法制成薄膜,薄膜片中的孔径、孔隙率也降低、树脂浸渗性恶化、作为分隔件时的绝缘体单位面积重量增大,导致有可能无法期待低内部电阻化等期望的效果。

[0098] 本实施方式的薄膜片所使用的包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维的纤维素微细纤维层中,除了再生纤维素微细纤维之外还可以包含低于50重量%的天然纤维素微细纤维。通过使用天然纤维素微细纤维,由作为其结构单元的微原纤维的细度可比较容易地制造纤维直径小于 $0.20\mu\text{m}$ 的微细纤维素纤维,此外,通过更细且纤维长度/纤维直径比率更大的天然纤维素微细纤维的混合存在,能够增加薄膜片的强度。通过包含小于50重量%的天然纤维素微细纤维,从而形成纤维素微细纤维层的强度增加、组装设备时的处理性极其良好的薄膜片。该含有率更优选低于40重量%、进一步优选为30重量%。

[0099] 本实施方式的薄膜片所使用的纤维素微细纤维层中的天然纤维素微细纤维直径的最大纤维粗度优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。最大纤维直径过粗时,无法满足作为本发明的目的之一的利用基于由上述微细纤维带来的微多孔结构的高均匀性来追求薄膜化,故有时不优选。

[0100] 作为纤维素的最大纤维直径不超过 $15\mu\text{m}$ 的天然纤维素微细纤维,除了将由阔叶树或针叶树得到的木浆、精制棉籽绒、或者源自各种植物种(竹、麻系纤维、甘蔗渣、洋麻、棉籽绒等)的精制浆等高度地进行微细化处理而得到的纤维之外,还包括由纤维素生产菌(细菌)制作的细菌纤维素(BC)之类的不干燥(Never Dry)且属于微细纤维集合体的天然纤维素微细纤维。

[0101] 此外,本实施方式的薄膜片所使用的包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维的纤维素微细纤维层中,除了再生纤维素微细纤维之外,还可以包含不足50重量%的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维,更优选不足40重量%、进一步优选不足30重量%。作为该有机聚合物,只要是能够制造微细纤维的有机聚合物则均可以使用,可列举出例如芳香族系或脂肪族系的聚酯、尼龙、聚丙烯腈、纤维素乙酸酯、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酮、芳香族系聚酰胺、聚酰亚胺、丝绸、羊毛等除了纤维素之外的天然有机聚合物,但限定于它们。该由有机聚合物形成的微细纤维可列举出:将有机纤维通过叩解、基于高压均质器等的微细化处理来高度地进行原纤化或微细化而得到的微细纤维;以各种聚合物作为原料并通过静电纺丝法得到的微细纤维;以各种聚合物作为原料并通过熔喷法得到的微细纤维等,但限定于它们。这些之中,尤其是聚丙烯腈纳米纤维、全芳香族聚酰胺即芳纶纤维通过高压均质器进行微细化而得到的微小纤维状芳纶与芳纶纤维的高耐热性、高化学稳定性相辅相成,因此可适合地使用。这些有机聚合物的微细纤维直径的最大纤维粗度优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。最大纤维直径过粗时,无法满足作为本发明的目的之一的利用基于由上述微细纤维带来的微多孔结构的高均匀性来追求薄膜化,因此有时不优选。

[0102] 以下针对纤维素微细纤维的制造方法进行记载。

[0103] 关于再生纤维素纤维、天然纤维素纤维,纤维素纤维的微细化均优选经过前处理工序、叩解处理工序和微细化工序。尤其是,将再生纤维素纤维进行微细化时,为了去除油剂,有时通过使用表面活性剂的水洗工序来实施前处理工序,在天然纤维素纤维的前处理工序中,通过在温度为 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 的水中浸渗下的高压釜处理、酶处理等、或者它们的组合,将原料浆预先制成在后续工序中容易微细化的状态是有效的。在该前处理工序时,添加浓度为1重量%以下的无机酸(盐酸、硫酸、磷酸、硼酸等)和/或有机酸(醋酸、柠檬酸等)来

进行高压釜处理有时也是有效的。这些前处理不仅会降低微细化处理的负荷,还会将构成纤维素纤维的微原纤维的表面、间隙中存在的木质素、半纤维素等杂质成分排出至水相中,其结果,还具有提高经微细化的纤维的 α -纤维素纯度的效果,因此对于提高微细纤维素纤维无纺布的耐热性而言有时也是非常有效的。

[0104] 关于叩解处理工序及其后续工序,再生纤维素纤维、天然纤维素纤维均按照下述内容来制造。在叩解处理工序中,使原料浆以固体成分浓度达到0.5重量%以上且4重量%以下、优选达到0.8重量%以上且3重量%以下、更优选达到1.0重量%以上且2.5重量%以下的方式分散在水中,利用打浆机、盘磨机(双盘磨浆机)之类的叩解装置彻底地促进原纤化。使用盘磨机时,若将盘之间的间隙尽量设定得狭窄(例如为0.1mm以下)并进行处理,则会进行极其高水准的叩解(原纤化),因此能够缓和利用高压均质器等进行微细化处理的条件,有时是有效的。

[0105] 微细纤维素纤维的制造过程中,在上述叩解工序之后,优选利用高压均质器、超高压均质器、研磨机等实施微细化处理。此时的水分散体中的固体成分浓度以上述叩解处理为准,为0.5重量%以上且4重量%以下、优选为0.8重量%以上且3重量%以下、更优选为1.0重量%以上且2.5重量%以下。在该范围的固体成分浓度的情况下,不会发生堵塞,而且能够实现有效的微细化处理。

[0106] 作为要使用的高压均质器,可列举出例如Niro Soavi公司(意大利)的NS型高压均质器、SMT公司的Lannier Type (R型)压力式均质器、三和机械株式会社的高压式均质器等,若是利用与这些装置大致相同的机理来实施微细化的装置,则也可以是这些装置之外的装置。作为超高压均质器,是指MIZUHO工业公司的微射流均质机、吉田机械兴业株式会社的Nanomizer、SUGINO MACHINE的ALTI-MIZER等高压碰撞型的微细化处理机,若是利用与这些装置大致相同的机理来实施微细化的装置,则也可以是这些装置之外的装置。作为研磨机型微细化装置,可列举出栗田机械制作所的Pure Fine Mill、增幸产业株式会社的Super Masscolloder所代表的石臼式磨碎型,若是利用与这些装置大致相同的机理来实施微细化的装置,则也可以是这些装置之外的装置。

[0107] 微细纤维素纤维的纤维直径可通过基于高压均质器等的微细化处理的条件(装置的选择、操作压力和处理次数)或者该微细化处理前的前处理条件(例如高压釜处理、酶处理、叩解处理等)来控制。

[0108] 进而,作为天然纤维素微细纤维,也可以使用:施加了表面化学处理的纤维素系微细纤维、以及6位的羟基被TEMPO氧化催化剂氧化而形成羧基(包括酸型、盐型)的纤维素系微细纤维。在前者的情况下,通过根据目的来实施各种表面化学处理,可适合地制备例如微细纤维素纤维的表面存在的一部分或大部分的羟基进行了包括醋酸酯、硝酸酯、硫酸酯在内的酯化而得到的纤维;进行了包括以甲醚为代表的烷基醚、以羧基甲醚为代表的羧基醚、氰基乙醚在内的醚化而得到的纤维,并加以使用。此外,在制备后者、即6位的羟基被TEMPO氧化催化剂氧化而形成的微细纤维素纤维时,不一定需要使用高压均质器之类的需要高能量的微细化装置,能够得到微细纤维素的分散体。例如,如文献(A.Isogai et al., Biomacromolecules, 7, 1687-1691 (2006))记载的那样,通过使2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基自由基之类的被称为TEMPO的催化剂与卤代烷基共存在天然纤维素的水分散体中,并向其中添加次氯酸之类的氧化剂,使反应进行一定时间,从而在水洗等精制处理后,通过实施通

常的混合处理而能够极其容易地获得微细纤维素纤维的分散体。

[0109] 此外,本实施方式中,将上述原料不同的再生纤维素或天然纤维素系微细纤维、原纤化度不同的天然纤维素的微细纤维、表面经化学处理的天然纤维素的微细纤维、有机聚合物的微细纤维等以特定量混合2种以上来形成纤维素微细纤维层有时也是有效的。

[0110] 本实施方式的薄膜片所使用的纤维素微细纤维层中包含10重量%以下的反应性交联剂对于增加强度而言有时也是有效的。反应性交联剂是指源自多官能性异氰酸酯的反应体,是通过多官能性异氰酸酯化合物与含活性氢的化合物的加成反应而生成的树脂。通过包含10重量%以下的反应性交联剂,会形成纤维素微细纤维层的强度增加、组装设备时的处理性极其良好的薄膜片。更优选为6重量%以下。

[0111] 作为用于形成本实施方式的薄膜片所使用的纤维素微细纤维层中的反应性交联剂的反应性交联剂多官能性异氰酸酯化合物,可列举出例如芳香族多官能性异氰酸酯、芳香脂肪族多官能性异氰酸酯、脂环族多官能性异氰酸酯、脂肪族多官能性异氰酸酯等。从黄变性少的观点出发,更优选为脂环族多官能性异氰酸酯和脂肪族多官能性异氰酸酯。此外,可以包含1种或2种以上的多官能性异氰酸酯化合物。

[0112] 作为芳香族多官能性异氰酸酯,可列举出例如2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯及其混合物(TDI)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、萘-1,5-二异氰酸酯、3,3-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、粗制TDI、聚亚甲基聚苯基二异氰酸酯、粗制MDI、苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等芳香族多官能性异氰酸酯。

[0113] 作为脂环族多官能性异氰酸酯,可列举出例如1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,3-环戊烯二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯等脂环族多官能性异氰酸酯。

[0114] 作为脂肪族多官能性异氰酸酯,可列举出例如三亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、亚丁基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多官能性异氰酸酯等。

[0115] 作为含活性氢的化合物,可列举出例如包括一元醇、多元醇和酚类的含羟基化合物、含氨基化合物、含硫醇基化合物、含羧基化合物等。此外,还包括空气中或反应场内存在的水、二氧化碳等。可以包含1种或2种以上的含活性氢的化合物。

[0116] 作为一元醇,可列举出例如碳原子数为1~20的烷醇(甲醇、乙醇、丁醇、辛醇、癸醇、十二烷基醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇和硬脂醇等)、碳原子数为2~20的烯醇(油醇和亚油醇等)、以及碳原子数为7~20的芳香脂肪族醇(苧醇和萘基乙醇等)等。

[0117] 作为多元醇,可列举出例如碳原子数为2~20的二元醇[脂肪族二醇(乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇或1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇和1,10-癸二醇等);脂环式二醇(环己烷二醇和环己烷二甲醇等)和芳香脂肪族二醇{1,4-双(羟基乙基)苯等}等]、碳原子数为3~20的三元醇[脂肪族三醇(甘油和三羟甲基丙烷等)等]和碳原子数为5~20的4~8元醇[脂肪族多元醇(季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇、脱水山梨糖醇、二甘油和二季戊四醇等)和糖类(蔗糖、葡萄糖、甘露糖、果糖、甲基葡萄糖苷及其衍生物)]等。

[0118] 作为酚类,可列举出例如一元酚(苯酚、1-羟基萘、蒽酚和1-羟基茈等)、多元酚[间苯三酚、连苯三酚、邻苯二酚、对苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、1,3,6,8-四羟基萘、1,4,5,8-四羟基蒽、苯酚与甲醛的缩合物(酚醛清漆)、美国专利3265641号说明书中记载的多酚等]等。

[0119] 作为含氨基的化合物,可列举出例如碳原子数为1~20的单烷基胺[烷基胺(丁胺等)、苄胺和苯胺等]、碳原子数为2~20的脂肪族多胺(乙二胺、六亚甲基二胺和二乙烯三胺等)、碳原子数为6~20的脂环式多胺(二氨基环己烷、二环己基甲烷二胺和异佛尔酮二胺等)、碳原子数为2~20的芳香族多胺(苯二胺、甲苯二胺和二苯基甲烷二胺等)、碳原子数为2~20的杂环式多胺(哌嗪和N-氨基乙基哌嗪等)、烷醇胺(单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺等)、通过二羧酸与过量的多胺进行缩合而得到的聚酰胺多胺、聚醚多胺、肼(肼和单烷基肼等)、二酰肼(琥珀酸二酰肼和对苯二甲酸二酰肼等)、胍(丁基胍和1-氰基胍等)和双氰胺等。

[0120] 作为含硫醇基的化合物,可列举出例如碳原子数为1~20的一元硫醇化合物(乙硫醇等烷基硫醇、苯硫醇和苄硫醇)、多元硫醇化合物(乙二硫醇和1,6-己二硫醇等)等。

[0121] 作为含羧基的化合物,可列举出一元羧酸化合物(醋酸等烷基羧酸、苯甲酸等芳香族羧酸)、多元羧酸化合物(草酸、丙二酸等烷基二羧酸和对苯二甲酸等芳香族二羧酸等)等。

[0122] 本实施方式的薄膜片所使用的纤维素微细纤维层中,作为3层以下的多层结构的一层,可以包含基材层,所述基材层是单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下的无纺布或纸。通过包含属于单位面积重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下的无纺布或纸的基材层,即使薄膜的纤维素微细纤维层自身的强度不足,由于基材层会弥补强度,因此,会形成保持作为薄膜片的功能且制作部件、构件时的处理性极其良好的薄膜片。

[0123] 作为本实施方式的薄膜片中使用的基材层,例如为由选自6-尼龙、6,6-尼龙等聚酰胺纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸1,3-丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、木浆、棉花棉籽绒等天然纤维素纤维、粘胶人造丝、铜氨人造丝等再生纤维素纤维和莱赛尔纤维(Lyocell)、天丝(Tencel)等精制纤维素纤维的组中的至少1种形成的无纺布或纸。从电解液、要进行复合化的树脂的浸渗性的观点出发,优选为纤维素、尼龙、聚丙烯。此外,从本发明中规定的膜厚范围出发,上述基材层为熔喷或静电纺丝系的无纺布时可适合地使用,进而,更优选使用通过压延处理而进行了薄膜化的基材。

[0124] 本实施方式的薄膜片可以在单面或两面形成有绝缘多孔膜。尤其是将薄膜片用作蓄电设备用分隔件时,在蓄电设备因内部短路等原因而在电池内部产生局部放热的情况下,有时放热部位周围的分隔件收缩而导致内部短路进一步扩大,爆发性地放热而导致起火/破裂等重大情况。通过使薄膜片的单面或两面具备用于形成绝缘多孔膜的层叠型结构,能够防止短路的发生、加剧,能够提供安全性高的蓄电设备。

[0125] 在本实施方式的层叠型薄膜片的单面或两面形成的绝缘多孔膜优选包含无机填料和热固化性树脂,且热固化性树脂不埋没无机填料地保持无机填料间的空隙。作为无机填料,例如为选自碳酸钙、碳酸钠、氧化铝、三水铝矿、勃姆石、氧化镁、氢氧化镁、二氧化硅、氧化钛、钛酸钡、氧化锆等无机氧化物、无机氢氧化物、氮化铝、氮化硅等无机氮化物、氟化钙、氟化钡、硫酸钡、硅、铝化合物、沸石、磷灰石、高岭土、多铝红柱石、尖晶石、橄榄石、云母、蒙脱石的组中的至少1种。

[0126] 作为本实施方式中使用的热固化性树脂,可列举出例如环氧系树脂、丙烯酸系树脂、氧杂环丁烷系树脂、不饱和聚酯系树脂、醇酸系树脂、酚醛清漆系树脂、甲阶酚醛系树

脂、脲基系树脂、三聚氰胺系树脂等，它们可以单独使用，也可以组合使用2种以上。从处理容易度和安全性的观点出发，这些热固化性树脂优选为水分散体。水分散体中根据需要可以含有分散剂、乳化剂、有机溶剂等。作为环氧系树脂，可列举出例如丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯等的共聚物。作为丙烯酸系树脂，可列举出例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟基乙酯、苯乙烯等的共聚物。

[0127] 本实施方式的薄膜片的单面或两面形成的绝缘多孔膜通过使无机填料与热固化性树脂的混合浆料接触无纺布基材并干燥来制作，并固定至纤维素微细纤维层。混合浆料中根据需要可以添加增稠剂、消泡剂、有机溶剂。

[0128] 本实施方式的层叠型薄膜片的单面或两面形成的绝缘多孔膜的单位面积重量优选为 $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。若单位面积重量为 $2\text{g}/\text{m}^2$ ，则有时会生成针孔，另一方面，若单位面积重量大于 $10\text{g}/\text{m}^2$ ，则有时绝缘层变得过厚而导致内部电阻上升，在弯曲加工时产生无机填料的掉粉、剥离。层叠型薄膜片中的无机填料的含有率优选为15.0~50.0重量%。分隔件中的热固化性树脂的固体成分含有率进一步优选为1.0~15.0重量%。若无机填料的含有率低于10.0重量%且热固化性树脂的固体成分含有率超过20.0重量%，则有时产生针孔。若无机填料的含有率超过70.0重量%且热固化性树脂的固体成分含有率低于0.1重量%，则有时产生无机填料的掉粉、剥离。

[0129] 进而，本实施方式的薄膜片中，根据用途，作为含有金属离子量的一个指标的、氯离子含有浓度优选为40ppm以下。这是因为：若氯离子含有浓度为40ppm以下，则Na、Ca等金属离子类也相对地以低浓度进行包含，其结果，例如能够抑制分隔件的耐热性和组装有该分隔件的蓄电设备的电特性受损。若进一步优选为30ppm以下、最优选为25ppm以下，则可更适合地表现出耐热性。氯离子浓度的评价可通过离子色谱法来进行。

[0130] 作为本实施方式的薄膜片的主要制造方法，通过抄纸法、涂布法对使再生纤维素微细纤维高度分散于水等分散介质而得到的分散液进行制膜，从干燥工序中的负荷等制膜法的效率性的角度出发，优选通过抄纸法来制膜。以往，对于由本发明这样的纤维素的微细纤维制造孔隙率高的薄膜片而言，为了抑制干燥时的纤维间的熔接、聚集，需要将通过抄纸而形成的湿纸中的水置换成有机溶剂后再使其干燥、或者将含有有机溶剂的分散液用作涂布用涂布液（例如参照日本特许第4753874号）。然而发现：本实施方式中，通过含有特定量的比表面积相当直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下的再生纤维素微细纤维，能够通过抄纸法或涂布法制成薄膜片并在干燥时保持必要的空孔而不使用有机溶剂。此处，比表面积相当直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下的再生纤维素微细纤维是指：由仅包含该再生纤维素微细纤维的水分散体进行单层的抄纸（单位面积重量： $10\text{g}/\text{m}^2$ ），并根据制膜时得到的单层片的基于BET法的比表面积测定，利用先前示出的数学式算出的比表面积当量纤维直径为 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下的再生纤维素微细纤维。该比表面积当量纤维直径优选为 $0.25\mu\text{m}$ 以上。此外，该比表面积当量纤维直径优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.45\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $0.40\mu\text{m}$ 以下。若该比表面积当量纤维直径小于 $0.20\mu\text{m}$ ，则由水系湿纸进行干燥时难以保持作为本发明的薄膜片而言适合的空孔，此外，若该比表面积当量纤维直径大于 $2.0\mu\text{m}$ ，则容易发生无法兼顾薄膜化和均匀性的问题。

[0131] 制造本实施方式的薄膜片时，作为抄纸用或涂布用的水分散液，使纤维素微细纤

维高度分散时的分散法也是重要的,其选择会明显影响后述薄膜片的厚度均匀性。

[0132] 含有通过上述制造方法进行原纤化处理或微细化处理而得到的再生纤维素微细纤维的分散液可以直接作为用于制备本实施方式的分隔件的抄纸用或涂布用的分散液,或者用水稀释后再通过适当的分散处理使其分散,从而制成用于制备本实施方式的分隔件的抄纸用或涂布用的分散液。除了再生纤维素微细纤维之外的成分、例如天然纤维素微细纤维、由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维、或者反应性交联剂等可以在制造上述分散液的各工序的任意时机进行混合,但有时也期望在制造抄纸用或涂布用分散液的阶段进行添加。在混入该成分后通过适当的分散处理进行分散,从而制成抄纸用或涂布用的分散液。尤其是,关于除了再生纤维素微细纤维之外的微细纤维的混合时机,可以自纸浆或切割丝的阶段通过叩解工序与再生纤维素原料(切割丝)混合并进行叩解,也可以在利用高压均质器等对叩解处理过的原料进行微细化处理的工序中混合。将抄纸用或涂布用的分散液稀释后、或者原料混合后的稀释处理可以使用任意的分散方法,可根据所混入的原料成分的内容来适当选择。可列举出例如分散器型的搅拌机、各种均质搅拌机、各种管线搅拌机等,但不限于于它们。

[0133] 以下,主要针对基于抄纸法的制膜方法进行说明。

[0134] 抄纸方法中,自不必说可以使用间歇式的抄纸机,也可以使用工业上可利用的所有连续抄纸机来实施抄纸。尤其是,通过倾斜线型抄纸机、长网式抄纸机、圆网式抄纸机能够适合地制造本实施方式的复合片材料。为了提高膜质均匀性,使用一台或二台以上(例如,基底层抄纸使用倾斜线型抄纸机、上底层抄纸使用圆网式抄纸机等)的抄纸机实施多阶段式的抄纸有时也是有效的。多阶段式的抄纸是指如下技术:例如,在第一阶段以 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的单位面积重量进行抄纸,在由此得到的湿纸上进行第二阶段的 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的抄纸,从而得到单位面积重量合计为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的本发明的复合片材料。在多阶段抄纸的情况下,上层和下层由相同的分散体进行制膜时会形成单层的本发明的复合片材料,但作为下层在第一阶段例如使用原纤化纤维来形成网眼较细的湿纸层,并在其上在第二阶段利用前述分散体进行抄纸,也能够使成为下层的湿纸作为后述过滤器而发挥功能。

[0135] 本实施方式的薄膜片使用微细纤维,因此,在通过抄纸法进行制膜时,优选使用具有在抄纸时不会漏掉微细纤维的微细结构的滤布、塑料网。作为这种具有微细结构的滤布或塑料网,基本上若选择抄纸用的分散液中的固体成分以湿纸的形式滞留、即抄纸工序中的固体成分的收率为90重量%以上、优选为95重量%以上、更优选为99重量%以上的滤布、塑料网,则可在工业上适合地生产。该收率高意味着咬入过滤器内部的部分少,从抄纸制膜后的剥离性良好的观点出发也是优选的。此外,若过滤器的网眼尺寸变细,则上述收率会提高,故而优选,但由此导致滤水性变差时,湿纸的生产速度会变慢,故不优选。即,若大气压下、 25°C 下的丝网或滤布的透水量优选为 $0.005\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上、更优选为 $0.01\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上,从生产率的观点出发也能够适合地抄纸。实际上,优选选择固体成分的收率高、滤水性也良好的滤布、塑料网。满足上述条件的滤布、塑料网是有限的,可列举出例如SEFAR公司(瑞士)制造的TETEXMONODLW07-8435-SK010(PET制),作为滤布,可列举出Shikishima Canvas公司制造的NT20(PET/尼龙混纺)、Nippon Filcon公司制造的塑料网LTT-9FE、以及日本特开2011-42903中记载的多层化丝网,但不限于于此。

[0136] 通过将以微细纤维素纤维的浓度为0.01重量%以上且0.5重量%以下、更优选为

0.05重量%以上且0.3重量%以下的方式制备的抄纸用分散液在满足上述条件的滤布上借助抽吸的作用等进行过滤,从而使其堆积在该滤布上,能够制造该纤维素纤维的固体成分为4重量%以上的湿纸。此时的固体成分率优选尽可能高,优选为8重量%以上、进一步优选为12重量%以上。通过对该湿纸进一步进行压制处理,能够高效率地去除抄纸用分散体中的分散介质,能够提高所得湿膜中的固体成分率,能够得到强度更高的湿纸。其后,通过转鼓干燥器等干燥设备进行干燥处理,并以薄膜片的形式进行卷取。通过在干燥工序中使湿纸干燥而能够得到本发明的分隔件。关于干燥,通常利用转鼓干燥器、针板拉幅机式热风干燥室在大气压下进行干燥,有时也可以在加压下或真空下实施干燥。此时,为了确保物性的均匀性、抑制宽度方向的收缩,更优选通过能够使湿纸有效地定长干燥的转鼓干燥器来进行干燥。干燥温度可以在60℃~150℃的范围内适当选择。根据情况,在60~80℃左右的低温下进行预干燥而对湿纸赋予自支撑性,并以100℃以上进行主干燥工序那样的多阶段式的干燥在操作方面有时也是有效的。

[0137] 为了连续地制造本实施方式的薄膜片,连续地实施上述那样的抄纸工序和干燥工序、根据情况再连续地实施基于压延处理的平滑化工序时,大多情况下是有效的。通过利用压延装置来实施平滑化处理,能够进行上述薄膜化,能够提供宽范围的膜厚/透气阻力/强度的组合的本发明的薄膜片。作为压延装置,除了基于单一压辊的普通压延装置之外,还可以使用具备将它们多阶段设置而成的结构的超级压延装置。通过根据目的来选择这些装置、压延处理时的辊两侧各自的材质(材质硬度)、线压,能够得到多种物性呈现平衡的本发明薄膜片。

[0138] 此外,在上述基于抄纸的制膜工艺中,可以采用下述中的任一者:要使用的抄纸用滤布或塑料网使用环形物,用一个网来进行全部工序;或者,在过程中拾取并传递或者转印并传递到后续工序的环形过滤器或环形毡布上;或者,将连续制膜的全部工序或一部分工序设为使用滤布的辊对辊工序。不过,本实施方式的分隔件的制法不限于于此。

[0139] 接着,针对(A)本实施方式的薄膜片与(B)树脂的复合化进行说明。

[0140] 关于包含50重量%以上的再生纤维素微细纤维的纤维素微细纤维层,由于将比表面积当量纤维直径设计为0.20μm以上且2.0μm以下,作为纳米纤维的特征的单位体积的交织点多,但能够防止形成片时由纤维素羟基导致的干燥收缩,能够保持孔隙率和孔径。由于能够保持孔径,因此能够使树脂容易地浸渗至纤维素微细纤维层,能够将纤维素微细纤维层与树脂进行复合化。

[0141] 作为能够浸渗至再生纤维素微细纤维层的树脂,可列举出热固化性树脂、光固化性树脂、以及将这些树脂进行热固化或光固化而得到的树脂、以及热塑性树脂。

[0142] 作为能够浸渗至再生纤维素微细纤维层的热固化性树脂,可列举出例如环氧系树脂、丙烯酸系树脂、氧杂环丁烷系树脂、不饱和聚酯系树脂、醇酸系树脂、酚醛清漆系树脂、甲阶酚醛系树脂、脲基系树脂、三聚氰胺系树脂等,它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0143] 为了提供对于提高折射率、提高固化性、提高密合性、提高固化成形物的柔软性、以及通过热固化性树脂组合物的低粘度化来提高操作性而言具有优异特性的热固化性树脂组合物,优选向热固化性树脂中添加适合于各种目的的热固化性化合物。使用它们时,可以单独使用,也可以是2种以上的混合物。热固化性化合物的添加量相对于再生微细纤维素

纤维层100重量份优选设为10~1000质量份、更优选设为50~500质量份。添加量为10质量份以上时,对于发挥热稳定性(降低线热膨胀率、在高温时保持弹性)而言是有效的,若添加量为1000质量份以下,则能够维持热固化性树脂组物和固化成形物的高透过性、以及高耐热性。

[0144] 可作为热固化性树脂添加的环氧化合物例如是在高温时具有热稳定性且含有芳香族基团的环氧化合物。作为例子,可列举出2官能以上的缩水甘油醚型环氧树脂。可列举出例如通过双酚A、双酚F、双酚AD、双酚S、四溴双酚A、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯、1,6-二羟基萘、9,9-双(4-羟基苯基)芴、三(对羟基苯基)甲烷、四(对羟基苯基)乙烷与环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油醚型环氧树脂。此外,可列举出具有二环戊二烯骨架的环氧树脂、具有联苯芳烷基骨架的环氧树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯。此外,也可以在不导致T_g显著降低的范围内配混脂肪族环氧树脂、脂环式环氧树脂。

[0145] 除了可作为热固化性树脂添加的环氧化合物之外,优选添加作为固化剂的液状芳香族二胺固化剂。此处,液状是指在25℃、0.1MPa的状态下为液体。此外,芳香族二胺固化剂是指分子内具有2个直接键合于芳香环的胺性氮原子、且具有多个活性氢的化合物。此外,此处“活性氢”是指键合于胺性氮原子的氢原子。为了确保向强化纤维浸渗的浸渗性而需要为液状,为了获得高T_g的固化物,需要为芳香族二胺固化剂。可列举出例如4,4'-亚甲基双(2-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2-异丙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-仲丁基苯胺)、N,N'-二甲基对苯二胺、N,N'-二乙基对苯二胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、2,4-二乙基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-1,3-苯二胺、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺等液状芳香族二胺固化剂。这些液状芳香族二胺固化剂可以单独使用,也可以混合多种来使用。

[0146] 进而,关于除了环氧化合物之外的可作为本发明的具有热固化性的树脂添加的物质,也可以添加潜在性固化剂。潜在性固化剂是指:在室温下是不溶于环氧树脂的固体、且通过加热而变得可溶从而作为固化促进剂发挥功能的化合物,可列举出在常温下为固体的咪唑化合物、固体分散型胺加合物系潜在性固化促进剂、例如胺化合物与环氧化合物的反应产物(胺-环氧加合物系)、胺化合物与异氰酸酯化合物或脲化合物的反应产物(脲型加合物系)等。

[0147] 作为在常温下为固体的咪唑化合物,可列举出例如2-十七烷基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基均三嗪·异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑偏苯三酸酯、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)己二酰二胺等,但不限于它们。

[0148] 作为被用作固体分散型胺加合物系潜在性固化促进剂(胺-环氧加合物系)的制造原料之一的环氧化合物,可列举出例如使双酚A、双酚F、邻苯二酚、间苯二酚等多元酚、甘油、聚乙二醇之类的多元醇与环氧氯丙烷发生反应而得到的多缩水甘油醚;使对羟基苯甲酸、β-羟基萘甲酸之类的羟基羧酸与环氧氯丙烷发生反应而得到的缩水甘油醚酯;使邻苯

二甲酸、对苯二甲酸之类的多元羧酸与环氧氯丙烷发生反应而得到的多缩水甘油酯；使4,4'-二氨基二苯基甲烷、间氨基苯酚等与环氧氯丙烷发生反应而得到的缩水甘油胺化合物；进而，环氧化苯酚酚醛清漆树脂、环氧化甲酚酚醛清漆树脂、环氧化聚烯烃等多官能性环氧化合物、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等单官能性环氧化合物等，但不限于于它们。

[0149] 被用作上述固体分散型胺加合物系潜在性固化促进剂的另一种制造原料的胺化合物只要在分子内具有1个以上能够与环氧基发生加成反应的活性氢，且至少在分子内具有1个以上选自伯氨基、仲氨基和叔氨基中的官能团即可。以下示出这种胺化合物的例子，但不限于于它们。即，可列举出例如二乙烯三胺、三乙烯四胺、正丙胺、2-羟基乙氨基丙胺、环己胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷之类的脂肪族胺类；4,4'-二氨基二苯基甲烷、2-甲基苯胺等芳香族胺化合物；2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌嗪等含有氮原子的杂环化合物等。

[0150] 进而，关于除了环氧化合物之外的可作为本发明的具有热固化性的树脂添加的物质，也可以添加光产酸剂。作为光产酸剂，可以使用通过紫外线照射而产生可进行阳离子聚合的酸的物质。作为这种光产酸剂，可列举出例如由 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等阴离子成分与阳离子成分构成的鎓盐（重氮鎓盐、铈盐、碘鎓盐、硒鎓盐、吡啶鎓盐、二茂铁鎓盐、磷盐等）。它们单独使用或者组合使用2种以上。具体而言，可以使用芳香族铈盐、芳香族碘鎓盐、芳香族磷盐、芳香族氧铈盐等。其中，从光固化性和透明性的观点出发，优选为以六氟磷酸盐或六氟锑酸盐作为阴离子成分的光产酸剂。

[0151] 光产酸剂的含量相对于环氧化合物的总重量100重量份需要设定为0.5~2.0重量份的范围。更优选为0.5~1.5重量份的范围。若光产酸剂的含量过少，则有可能固化性恶化或耐热性降低，若含量过多，则固化性提高但透明性受损。

[0152] 此外，除了环氧化合物之外的可作为本发明的具有热固化性的树脂添加的物质中，除了上述各成分之外，根据需要可适当配混其它添加剂。例如，出于提高固化性的目的，可以根据需要配混葱等光敏剂、酸增殖剂等。此外，在玻璃等基材上制作固化物的用途中，为了提高其与基材的粘接性，也可以添加硅烷系或者钛系等的偶联剂。进而，还可以适当配混抗氧化剂、消泡剂等。它们可以单独使用或者组合使用2种以上。并且，从不损害本发明的作用效果的观点出发，这些其它添加剂优选在固化性树脂组合物整体的5重量%以下的范围内使用。

[0153] 作为能够浸渗至再生纤维素微细纤维层中且具有光固化性的树脂，可列举出在1分子内具有1个或2个以上(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0154] 为了提供对于提高折射率、提高固化性、提高密合性、提高固化成形物的柔软性、以及通过感光性树脂组合物的低粘度化来提高操作性而言具有优异特性的感光性树脂组合物，优选向光固化性树脂中添加适合于各种目的的1分子内具有1个或2个以上(甲基)丙烯酰基的化合物。使用它们时，可以单独使用，也可以是2种以上的混合物。1分子内具有1个或2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物的添加量相对于再生微细纤维素纤维层100重量份优选设为10~1000质量份、更优选设为50~500质量份。添加量为10质量份以上时，对于发挥热稳定性（降低线热膨胀率、在高温时保持弹性）而言是有效的，若添加量为1000质量份以下，则能够维持感光性树脂组合物和固化成形物的高透过性、以及高耐热性。

[0155] 可作为光固化性树脂添加的(甲基)丙烯酸酯化合物例如是在高温时具有热稳定性且含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯化合物。作为例子,可优选地列举出丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸对苯基苯氧基乙酯(东亚合成株式会社制造的ARONIX T0-1463)、丙烯酸对苯基苯酯(东亚合成株式会社制造的ARONIX T0-2344)、苯基缩水甘油醚丙烯酸酯(以下也称为“PGEA”)、(甲基)丙烯酸苄酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、用3~15摩尔的环氧乙烷进行了改性的苯酚(甲基)丙烯酸酯、用1~15摩尔的环氧乙烷进行了改性的甲酚(甲基)丙烯酸酯、用1~20摩尔的环氧乙烷进行了改性的壬基酚(甲基)丙烯酸酯、用1~15摩尔的环氧丙烷进行了改性的壬基酚(甲基)丙烯酸酯、用1~30摩尔的环氧乙烷进行了改性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、用1~30摩尔的环氧丙烷进行了改性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、用1~30摩尔的环氧乙烷进行了改性的双酚F二(甲基)丙烯酸酯、以及用1~30摩尔的环氧丙烷进行了改性的双酚F二(甲基)丙烯酸酯等。使用它们时,可以单独使用,也可以为2种以上的混合物。

[0156] 为了形成感光性图案,重要的是向光固化性树脂中添加光聚合引发剂。

[0157] 作为光聚合引发剂(C),可列举出下述(1)~(10)的光聚合引发剂:

[0158] (1) 二苯甲酮衍生物:例如,二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、茚酮;

[0159] (2) 苯乙酮衍生物:例如,2,2'-二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(BASF公司制IRGACURE651)、1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制IRGACURE184)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮(BASF公司制IRGACURE907)、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮(BASF公司制IRGACURE127)、苯基乙醛酸甲酯;

[0160] (3) 噻吨酮衍生物:例如,噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮;

[0161] (4) 苯偶酰衍生物:例如,苯偶酰、苯偶酰二甲基缩酮、苯偶酰-β-甲氧基乙缩醛;

[0162] (5) 苯偶姻衍生物:例如,苯偶姻、苯偶姻甲醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(BASF公司制、DAROCURE1173);

[0163] (6) 脞系化合物:例如,1-苯基-1,2-丁烷二酮-2-(0-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(0-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(0-乙氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(0-苯甲酰基)脞、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(0-乙氧基羰基)脞、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(0-苯甲酰基)脞、1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(0-苯甲酰脞)](BASF公司制IRGACURE OXE01)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(0-乙酰脞)(BASF公司制IRGACURE OXE02);

[0164] (7) α-羟基酮系化合物:例如,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷;

[0165] (8) α-氨基烷基苯酮系化合物:例如,2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1(BASF公司制IRGACURE369)、2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)丁烷-1-酮(BASF公司制IRGACURE379);

[0166] (9) 氧化膦系化合物:例如,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(BASF公司制IRGACURE819)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲

酰基二苯基氧化膦(BASF公司制、LUCIRIN TPO)；

[0167] (10) 二茂钛化合物：例如，双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛(BASF公司制IRGACURE784)。

[0168] 上述(1)～(10)的光聚合引发剂可以分别单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0169] 从获得充分的灵敏度的观点出发，光聚合引发剂的含量以感光性树脂组合物中的除溶剂之外的全部成分的质量基准计优选为0.01质量%以上、更优选为0.1质量%，另一方面，从使感光性树脂层的底部充分固化的观点出发，优选为15质量%以下、更优选为10质量%以下。

[0170] 可以根据期望向光固化性树脂中添加用于提高光灵敏度的敏化剂。作为这种敏化剂，可列举出例如米蚩酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基苯甲叉基)环戊酮、2,6-双(4'-二乙氨基苯甲叉基)环己酮、2,6-双(4'-二甲氨基苯甲叉基)-4-甲基环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基苯甲叉基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲氨基)查尔酮、4,4'-双(二乙氨基)查尔酮、2-(4'-二甲氨基肉桂叉基)二氢茛酮、2-(4'-二甲氨基苯甲叉基)二氢茛酮、2-(对-4'-二甲氨基联苯基)苯并噻唑、1,3-双(4-二甲氨基苯甲叉基)丙酮、1,3-双(4-二乙氨基苯甲叉基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-苯氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、N-苯基-N-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、N,N-双(2-羟基乙基)苯胺、4-吗啉基二苯甲酮、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯、4-二乙氨基苯甲酸异戊酯、苯并三唑、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基-1,2,3,4-四唑、1-环己基-5-巯基-1,2,3,4-四唑、1-叔丁基-5-巯基-1,2,3,4-四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙炔基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙炔基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙炔基)萘并(1,2-对)噻唑、2-(对二甲氨基苯甲酰基)苯乙烯等。此外，使用时可以单独使用，也可以为2种以上的混合物。

[0171] 为了提高保存时的粘度、光灵敏度的稳定性，可以根据期望向感光性树脂组合物中添加阻聚剂。作为这种阻聚剂，可以使用例如对苯二酚、N-亚硝基二苯基胺、对叔丁基邻苯二酚、吩噻嗪、N-苯基萘胺、乙二胺四醋酸、1,2-环己烷二胺四醋酸、二醇醚二胺四醋酸、2,6-二叔丁基对甲基苯酚、5-亚硝基-8-羟基喹啉、1-亚硝基-2-萘酚、2-亚硝基-1-萘酚、2-亚硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基氨基)苯酚、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐、N-亚硝基-N-(1-萘基)羟胺铵盐、双(4-羟基-3,5-二叔丁基)苯基甲烷等。

[0172] 除上述之外，只要不损害感光性树脂组合物的各特性，则可以根据需要向感光性树脂组合物中适当配混以紫外线吸收剂、涂膜平滑性赋予剂等为首的各种添加剂。

[0173] 能够浸渗至再生纤维素微细纤维层的树脂还可以使用热固化性树脂、光固化性树脂，从通过注射成形等使树脂在短时间内浸渗至片状基材中并供于量产品等的成形的方面出发，并且从能够更容易地应对各种成形形状的方面出发，优选使用热塑性树脂。作为要使用的热塑性树脂，没有特别限定，可以使用例如通用塑料之类的聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)、ABS、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚酮、聚醚醚酮、它们的组合等。

[0174] 进而，从提高树脂的热稳定性(线热膨胀率、在高温时保持弹性)的观点出发，可以向要浸渗至再生纤维素微细纤维层的树脂中添加无机微粒。作为无机微粒，例如作为耐热

性优异的微粒,为氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锆、二氧化硅(石英、锻制二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅酸酐、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、超微粉无定型二氧化硅等)等;作为导热性优异的微粒,为氮化硼、氮化铝、氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锌、氧化硅等;作为导电性优异的微粒,为使用了金属单质或合金(例如,铁、铜、镁、铝、金、银、铂、锌、锰、不锈钢等)的金属填料和/或金属覆盖填料;作为隔绝性优异的微粒,为云母、粘土、高岭土、滑石、沸石、硅灰石、蒙脱石等矿物等、钛酸钾、硫酸镁、海泡石、硬硅钙石、硼酸铝、氧化钙、氧化钛、硫酸钡、氧化锌、氢氧化镁;作为折射率高的微粒,为钛酸钡、氧化锆、氧化钛等;作为显示出光催化性的微粒,为钛、钽、铌、铜、铝、锡、铟、磷、碳、硫、碲、镍、铁、钴、银、钼、铈、铬、钡、铅等光催化金属、前述金属的复合物、它们的氧化物等;作为耐磨耗性优异的微粒,为二氧化硅、氧化铝、氧化锆、镁等金属、以及它们的复合物和氧化物等;作为导电性优异的微粒,为银、铜等金属、氧化锡、氧化铟等;作为绝缘性优异的微粒,为二氧化硅等;作为紫外线遮蔽优异的微粒,为氧化钛、氧化锌等。这些无机微粒可根据用途适当选择即可,可以单独使用,也可以组合多种来使用。此外,上述无机微粒除了列举出的特性之外还具有各种特性,因此根据用途适当选择即可。

[0175] 例如,使用二氧化硅作为无机微粒时,没有特别限定,可以使用粉末状二氧化硅、胶体二氧化硅等公知的二氧化硅微粒。作为市售的粉末状二氧化硅微粒,可列举出例如日本AEROSIL公司制造的AEROSIL 50、200;旭硝子株式会社制造的SILDEX H31、H32、H51、H52、H121、H122;NIHON SILICA INDUSTRY公司制造的E220A、E220;FUJI SILYSIA公司制造的SYLYSIA470;日本板硝子株式会社制造的SG FLAKE等。此外,作为市售的胶体二氧化硅,可列举出例如日产化学工业株式会社制造的甲醇二氧化硅溶胶、IPA-ST、PGM-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUT、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等。

[0176] 可以使用经表面修饰的二氧化硅微粒,可列举出例如将前述二氧化硅微粒用具有疏水性基团的反应性硅烷偶联剂进行表面处理而得到的微粒、用具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行了修饰的微粒。作为用具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行了修饰的市售的粉末状二氧化硅,可列举出日本AEROSIL公司制造的AEROSIL RM50、R7200、R711等;作为用具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行了修饰的市售的胶体二氧化硅,可列举出日产化学工业株式会社制造的MIBK-SD、MEK-SD等;作为用具有疏水性基团的反应性硅烷偶联剂进行了表面处理的胶体二氧化硅,可列举出日产化学工业株式会社制造的MIBK-ST、MEK-ST等。

[0177] 前述二氧化硅微粒的形状没有特别限定,可以使用球状、中空状、多孔质状、棒状、板状、纤维状或不定形状的微粒。例如,作为市售的中空状二氧化硅微粒,可以使用日铁矿业株式会社制造的SILINAX等。

[0178] 无机微粒的一次粒径优选为5~2000nm的范围。为5nm以上时,分散体中的无机微粒的分散变得良好,若直径为2000nm以内,则固化物的强度变得良好。更优选为10nm~1000nm。另外,此处提及的“粒径”使用扫描型电子显微镜(TEM)等进行测定。

[0179] 无机微粒优选以相对于树脂复合体的固体成分总量为5~50重量%的比例来配混。例如,在耐热材料的情况下,为了兼顾低线膨胀率和固化物的高强度,前述二氧化硅微粒优选为5~50重量%,为了进一步降低线膨胀系数,更优选以20~50重量%的比例进行添加、进一步优选为30~50重量%。

[0180] 关于树脂在再生纤维素微细纤维层中的浸渗,根据需要可以添加溶剂来调整粘

度。作为适合的溶剂,可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰胺、吡啶、环戊酮、 γ -丁内酯、 α -乙酰基- γ -丁内酯、四甲基脒、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、苯甲醚、醋酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等,它们可以单独使用,或者以两种以上的组合来使用。这些之中,特别优选为N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、丙二醇单甲醚乙酸酯。这些溶剂可以根据涂布膜厚、粘度而在向再生纤维素微细纤维层中浸渗树脂时适当添加。

[0181] 向再生纤维素微细纤维层中浸渗树脂的制造方法没有特别限定,可通过下述方法进行制造:将使热固化树脂组合物浸渗于薄膜片而得到的预浸料进行赋形和/或层叠后,一边对赋形物和/或层叠物施加压力一边使树脂进行加热固化的预浸料层叠成型法;使液状的热固化树脂组合物直接浸渗于薄膜片后,使其固化的树脂传递成型法;将薄膜片连续地通入至装满液状热固化树脂组合物的浸渗槽中,从而热固化树脂组合物浸渗至薄膜片后,利用拉伸机连续地通过挤压模具、加热模具拉出,并且使其成形、固化的拉挤成型法等。

[0182] 作为使树脂浸渗的方法,可列举出湿法和热熔法(干法)等。

[0183] 湿法是将薄膜片浸渍在使环氧树脂组合物、光固化性树脂组合物、热塑性树脂溶解于甲乙酮等溶剂而得到的溶液后,提拉薄膜片,并使用烘箱等使溶剂蒸发,从而使树脂浸渗的方法。热熔法是使通过加热而进行了低粘度化的环氧树脂组合物、光固化性树脂组合物、热塑性树脂直接浸渗至薄膜片的方法;是预先制作在脱模纸等上涂布环氧树脂组合物而得到的膜,接着,从强化纤维的两侧或单侧重叠前述膜,并进行加热加压,从而使树脂浸渗至强化纤维的方法。此时,优选实施真空脱泡工序来去除空气。此外,由于预浸料中不残留溶剂,因此优选使用热熔法。

[0184] 预浸料或其固化树脂、热塑性树脂中的纤维素微细纤维层的含有率优选为1~80重量%、更优选为5~50重量%、进一步优选为10~30重量%。纤维素微细纤维层的重量含有率低于1重量%时,由于树脂的比率过高,因此,难以获得进行复合化时的线热膨胀率、弹性模量优异的复合材料这一优点。此外,强化纤维的质量含有率超过80重量%时,树脂的浸渗量不足,因此,所得复合材料的空孔较多,作为片而需要的强度也变低。

[0185] 本实施方式的薄膜片可适合地用作纤维强化塑料用芯材,更具体而言,可适合地用作面向电子材料的印刷电路板用芯材、绝缘膜用芯材、核材用芯材,或者,可适合地用作面向电子材料的印刷电路板用预浸料、绝缘膜用预浸料、核材用预浸料,进而,可适合地用作印刷电路板、绝缘膜、核材。进而,也可以在半导体设备等的基板、低线膨胀率材料的柔性基材等广泛的领域内利用。即,尤其是电子材料的领域中具有要求薄膜性的需求的印刷电路用基板、使印刷电路层叠成积层型时用作使各配线层之间绝缘的手段的绝缘层中,从设备的紧凑性、轻量化的观点出发,可极其适合地使用本发明的薄膜片。该用途领域中,通过控制为特定的透气阻力,能够形成质地薄且树脂浸渗性等加工工序中的适应性优异的纤维强化塑料膜用芯材。

[0186] 此外,本实施方式的薄膜片通过与树脂进行复合化而成为高强度且轻质量,因此可以替代钢板、替代碳纤维强化塑料。作为其例子,例如可成为产业用机械构件(例如,电磁机器壳体、辊材料、运送用机械臂、医疗机器部件等)、一般机械构件、汽车/铁路/车辆等构件(例如,外板、底盘、空气动力部件、座椅等)、船舶部件(例如,船体、座椅等)、航空相关构

件(例如,机身、主翼、尾翼、可动翼、整流罩、整流片、机舱门、座椅、内饰材料等)、航天器、人工卫星部件(发动机壳、主翼、本体、天线等)、电子/电气构件(例如,个人电脑壳体、手机壳体、OA机器、AV机器、座机、传真机、家电制品、玩具用品等)、建筑/土木材料(例如,钢筋替代材料、桁架结构体、吊桥用缆线等)、生活用品、体育/娱乐用品(例如,高尔夫球杆、钓鱼竿、网球、羽毛球的球拍等)、风力发电用壳体部件等、以及容器/包装部件、例如用于填充燃料电池中使用的氢气等的高压力容器用材料。

[0187] 除了上述用途之外,还可适用作各种功能纸、吸收材料、医疗材料用的支承体等材料。

[0188] 进而,本实施方式的薄膜片还可适合地用作蓄电设备用的分隔件。此处,薄膜片作为蓄电设备用分隔件,基本上可应用于所有一次电池、二次电池(例如,锂二次离子电池)、电解电容器(铝电解电容器)、双电层电容器、或者需要以分隔件作为构成部件的新型蓄电设备类(例如日本特开2004-079321号公报中记载的设备类),对于蓄电设备的电极形式而言,也可以应用于卷绕型、硬币型、层叠型等通常使用的基本全部形式。此外,蓄电设备用分隔件尤其是在双电层电容器、液体型或固体型的铝电解电容器、锂离子二次电池、或者锂离子电容器中可适合地发挥其性能。其原因如下所示。

[0189] 例如,通常的蓄电设备包含电极/电解液/分隔件/电解液/电极的结构,与此相对,双电层电容器具有该结构中的电解液部分均被置换成数 μm ~十数 μm 的颗粒系的浸渗有电解液的活性炭层而成的结构。活性炭层实质上作为电极而发挥功能,因此,电极层接近至分隔件附近,而且,电极具有微粒层叠结构,因此,容易穿透分隔件而发生所谓的短路。此外,由于电解液的耐久性问题,双电层电容器在其制造工序中极其容易吸湿,因此需要完全去除活性炭中的水分。通常,双电层的组装工序中,在制作除电解液之外的层叠结构后,去除水分,最后注入电解液,因此在以去除水分作为目的的干燥工序中,包含分隔件的活性炭层被暴露于高温。在干燥工序中,为了完全地去除活性炭中的水分,大多在 150°C 以上的条件下进行干燥。即,对于分隔件要求能够耐受该条件的耐热性。蓄电设备用分隔件如上所述,在耐短路性、耐热性方面具有特别优异的性能,因此尤其是在双电层电容器中会适合地发挥功能。进而,本发明的分隔件与双电层电容器同样地在使用有机系电解液的锂二次离子电池等其它蓄电设备中也可极其适合地发挥作用。

[0190] 将薄膜片用作蓄电设备用分隔件时,还取决于设备的种类,尤其是构成纤维素微细纤维层的纤维的比表面积当量纤维直径处于 $0.20\mu\text{m}$ 以上且 $0.45\mu\text{m}$ 以下、且透气阻力处于 $5\text{s}/100\text{ml}$ 以上且 $40\text{s}/100\text{ml}$ 以下的范围时,从耐短路性的观点出发可适合地使用。但是,不限于该条件。

[0191] 使用了本实施方式的蓄电设备用分隔件的双电层电容器等蓄电设备可以期待以下的效果。

[0192] 即,由于满足耐短路性等作为分隔件而言的基本条件且能够将分隔件厚度减薄至 $22\mu\text{m}$ 以下,而且能够将分隔件内的孔隙率设定得较高,从而与使用了现有的分隔件时相比能够实现低内部电阻化。在双电层电容器的情况下,能够降低因充电时发生的活性炭碎片等所谓的活性物质在分隔件内移动而产生的漏电流。这可以说是由本实施方式的分隔件由微细的网络构成从而与现有的分隔件相比具有微小孔径所带来的效果。此外,双电层电容器的制造工序中,通过提高干燥温度能够缩短干燥工序所需的时间,因此还有助于提高生

产率。锂二次离子电池中,尤其是车载用途中,有时对于分隔件自身要求比民生用途中使用的分隔件更高的耐热性,因此,本实施方式的分隔件的高耐热性会有效地发挥作用。与双电层电容器的情况同样地,在其它蓄电设备中也有助于低内部电阻化。

[0193] 实施例

[0194] 以下,通过实施例来具体说明本发明,但本发明的范围不限于下述的实施例。

[0195] [薄膜片的制作]

[0196] [实施例1]

[0197] 将购自双日株式会社的属于再生纤维素纤维的天丝切割丝(3mm长)投入至清洗用网中,添加表面活性剂,并用洗衣机水洗几次,从而去除纤维表面的油剂。使所得精制天丝纤维(切割丝)以固体成分达到1.5重量%的方式分散在水中(400L),作为盘磨机装置,使用相川铁工株式会社制造的SDR14型LAB REFINER(加压型DISK式),将盘间的间隙设为1mm,对400L的该水分散体进行20分钟的叩解处理。其后,在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下彻底地进行叩解,从而得到叩解水分散体(固体成分浓度:1.5重量%)。使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H),在100MPa的操作压力下,对所得叩解水分散体直接实施5次微细化处理,从而得到微细纤维素纤维的水分散体M1(固体成分浓度:均为1.5重量%)。

[0198] 接着,将前述水分散体M1稀释至固体成分浓度为0.1重量%为止,用掺混器进行分散后,以单位面积重量为10g/m²的微细纤维素片作为基准,向设置有PET/尼龙混纺制的平纹织物(SHIKISHIMA CANVAS公司制造的NT20,大气下、25℃下的透水量:0.03ml/cm²·s、具有通过大气压下、25℃的过滤滤取99%以上的微细纤维素纤维的能力)的间歇式抄纸机(熊谷理机工业公司制、自动方型片材机25cm×25cm、80目)中投入上述经调整的抄纸浆料,其后,将相对于大气压的减压度设为4KPa来实施抄纸(脱水)。

[0199] 将所得滤布上承载的由湿润状态的浓缩组合物形成的湿纸从网上剥离,在1kg/cm²的压力下进行1分钟压制后,使湿纸面接触转鼓表面,在湿纸/滤布的双层状态下,在表面温度设定为130℃的转鼓干燥器中仍然以湿纸接触转鼓表面的方式干燥约120秒钟,自所得干燥的双层体上使滤布从纤维素的片状结构物上剥离,从而得到由白色均匀的纤维素微细纤维构成的片(25cm×25cm)。

[0200] 进而,将所得微细纤维素片用压延机(YURI-ROLL公司制)实施150℃×1.55t/20cm的热压处理,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S1。

[0201] [实施例2]

[0202] 对于用水稀释实施例1的M1而制备的抄纸浆料,以形成单位面积重量为5g/m²的微细纤维素片的方式进行调整,投入由此得到的抄纸浆料,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S2。

[0203] [实施例3]

[0204] 使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H),在100MPa的操作压力下对实施例1中得到的叩解水分散体(固体成分浓度:1.5重量%)直接进行10次处理,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S3。

[0205] [实施例4]

[0206] 使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H),在100MPa的操作压力下对实施例1中得到的叩解水分散体(固体成分浓度:1.5重量%)直接进行30次处理,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S4。

[0207] [实施例5]

[0208] 对于用水稀释实施例1的M1而制备的抄纸浆料,添加为纤维素微细纤维重量的5重量%量的Meikanate WEB(明成化学公司制),以形成总单位面积重量为11g/m²的微细纤维素片的方式进行调整,投入由此得到的抄纸浆料,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S5。

[0209] [实施例6]

[0210] 作为原料,使用购自旭化成纤维株式会社的属于再生纤维素纤维的本伯格铜铵丝(bemberg),除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S6。

[0211] [实施例7]

[0212] 作为原料,将属于天然纤维素的棉籽绒浆以达到4重量%的方式浸渍在水中,并在高压釜内以130℃进行4小时的热处理,将所得溶胀浆水洗几次,得到浸渗有水的状态的溶胀浆。按照与实施例1相同的要领,对其彻底地持续进行叩解处理,接着利用高压均质器在100MPa的操作压力下进行5次微细化处理,得到固体成分浓度为1.5wt%的水分散体M2。接着,作为固体成分重量组成,以水分散体M1固体成分:水分散体M2固体成分=70:25、固体成分浓度达到0.1重量%的方式进行混合,用水稀释后,添加为纤维素微细纤维重量的5重量%量的Meikanate WEB(明成化学公司制),除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S7。

[0213] [实施例8]

[0214] 作为固体成分重量组成,以水分散体M1固体成分:水分散体M2固体成分=50:45、固体成分浓度达到0.1重量%的方式进行混合,用水稀释后,添加为纤维素微细纤维重量的5重量%量的Meikanate WEB(明成化学公司制),除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S8。

[0215] [实施例9]

[0216] 作为原料,将属于天然纤维素的马尼拉麻浆以达到4重量%的方式浸渍在水中,并在高压釜内以130℃进行4小时的热处理,将所得溶胀浆水洗几次,得到浸渗有水的状态的溶胀浆。按照与实施例1相同的要领,对其彻底地持续进行叩解处理,接着利用高压均质器在100MPa的操作压力下进行5次微细化处理,得到固体成分浓度为1.5wt%的水分散体M2。接着,作为固体成分重量组成,以水分散体M1固体成分:水分散体M2固体成分=90:10、固体成分浓度达到0.1重量%的方式进行混合,并用水稀释,除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S9。

[0217] [实施例10-1]

[0218] 作为原料,将属于有机聚合物的芳纶浆投入至清洗用网中,添加表面活性剂,并用洗衣机水洗几次,从而去除纤维表面的油剂。使所得精制天丝纤维(切割丝)以固体成分达到1.5重量%的方式分散在水中(400L),作为盘磨机装置,使用相川铁工株式会社制造的

SDR14型LAB REFINER (加压型DISK式), 将盘间的间隙设为1mm, 对400L的该水分散体进行20分钟的叩解处理。其后, 在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下彻底地进行叩解, 从而得到叩解水分散体 (固体成分浓度: 1.5重量%)。使用高压均质器 (Niro Soavi公司 (意大利) 制造的NS015H), 在100MPa的操作压力下, 对所得叩解水分散体直接实施微细化处理, 从而得到芳纶纳米纤维的水分散体M4 (固体成分浓度: 均为1.5重量%)。接着, 作为固体成分重量组成, 以水分散体M1固体成分: 水分散体M4固体成分=80:15、固体成分浓度达到0.1重量%的方式进行混合, 用水稀释后, 添加为微细纤维重量的5重量%量的Meikanate WEB (明成化学公司制), 除此之外, 进行与实施例1相同的操作, 从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S10-1。

[0219] [实施例10-2]

[0220] 作为原料, 将属于有机聚合物的芳纶浆投入至清洗用网中, 添加表面活性剂, 并用洗衣机水洗几次, 从而去除纤维表面的油剂。使所得精制天丝纤维 (切割丝) 以固体成分达到1.5重量%的方式分散在水中 (400L), 作为盘磨机装置, 使用相川铁工株式会社制造的SDR14型LAB REFINER (加压型DISK式), 将盘间的间隙设为1mm, 对400L的该水分散体进行20分钟的叩解处理。其后, 在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下彻底地进行叩解, 从而得到叩解水分散体 (固体成分浓度: 1.5重量%)。使用高压均质器 (Niro Soavi公司 (意大利) 制造的NS015H), 在100MPa的操作压力下, 对所得叩解水分散体直接实施微细化处理, 从而得到芳纶纳米纤维的水分散体M4 (固体成分浓度: 均为1.5重量%)。接着, 作为固体成分重量组成, 以水分散体M1固体成分: 水分散体M4固体成分=60:35、固体成分浓度达到0.1重量%的方式进行混合, 用水稀释后, 添加为微细纤维重量的5重量%量的Meikanate WEB (明成化学公司制), 除此之外, 进行与实施例1相同的操作, 从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S10-2。

[0221] [实施例11]

[0222] 作为原料, 将属于有机聚合物的聚丙烯腈纤维投入至清洗用网中, 添加表面活性剂, 并用洗衣机水洗几次, 从而去除纤维表面的油剂。使所得精制天丝纤维 (切割丝) 以固体成分达到1.5重量%的方式分散在水中 (400L), 作为盘磨机装置, 使用相川铁工株式会社制造的SDR14型LAB REFINER (加压型DISK式), 将盘间的间隙设为1mm, 对400L的该水分散体进行20分钟的叩解处理。其后, 在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下彻底地进行叩解, 从而得到叩解水分散体 (固体成分浓度: 1.5重量%)。使用高压均质器 (Niro Soavi公司 (意大利) 制造的NS015H), 在100MPa的操作压力下, 对所得叩解水分散体直接实施微细化处理, 从而得到聚丙烯腈纳米纤维的水分散体M5 (固体成分浓度: 均为1.5重量%)。接着, 作为固体成分重量组成, 以水分散体M1固体成分: 水分散体M5固体成分=80:15、固体成分浓度达到0.1重量%的方式进行混合, 用水稀释后, 添加为微细纤维重量的5重量%量的Meikanate WEB (明成化学公司制), 除此之外, 进行与实施例1相同的操作, 从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S11。

[0223] [实施例12]

[0224] 对于用水稀释实施例1的M1而制备的抄纸浆料, 添加为纤维素微细纤维重量的5重量%量的Meikanate WEB (明成化学公司制), 以形成总单位面积重量为5g/m²的微细纤维素片的方式进行调整, 将所得抄纸浆料投入在购自旭化成纤维株式会社的单位面积重量为

14g/m²的纤维素长纤维无纺布上,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S12。

[0225] [实施例13]

[0226] 准备市售的环氧系热固化性树脂的水分散体(固体成分浓度为20重量%)、 α -氧化铝粉末(平均粒径:0.9 μ m)、蒸馏水,以组成达到环氧系热固化性树脂/ α -氧化铝/水=1/20/79的方式来调整涂布液。其后,利用凹版辊法,将上述涂布液以环氧系热固化性树脂/ α -氧化铝单位面积重量达到的4g/m²的方式涂布在通过实施例1制作的薄膜片S1的单面。将其用恒温器以160℃进行10分钟的热处理,使环氧系热固化性树脂进行固化,从而得到下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S13。

[0227] [实施例14]

[0228] 利用凹版辊法,将上述涂布液以环氧系热固化性树脂/ α -氧化铝单位面积重量达到3g/m²的方式涂布在通过实施例1制作的薄膜片S1上,除此之外,与实施例13同样地进行处理,然后,进一步利用凹版辊法,将上述涂布液以环氧系热固化性树脂/ α -氧化铝单位面积重量达到3g/m²的方式涂布在背侧,除此之外,与实施例13同样地进行处理,从而得到在薄膜片S1的表面和背面分别以环氧系热固化性树脂/ α -氧化铝单位面积重量为3g/m²的方式进行了层叠的下述表1中示出的由白色微细纤维素制作的薄膜片S14。

[0229] [比较例1]

[0230] 对于用水稀释实施例1的M1而制备的抄纸浆料,以形成单位面积重量为30g/m²的微细纤维素片的方式进行调整,投入由此得到的抄纸浆料,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的对照片R1。

[0231] [比较例2]

[0232] 对于用水稀释实施例1的M1而制备的抄纸浆料,以形成单位面积重量为3g/m²的微细纤维素片的方式进行调整,投入由此得到的抄纸浆料,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的对照片R2。

[0233] [比较例3]

[0234] 对于将实施例7中制作的属于天然纤维素的棉籽绒浆的水分散体M2用水稀释而制备的抄纸浆料,以形成单位面积重量为12g/m²的微细纤维素片的方式进行调整,投入由此得到的抄纸浆料,除此之外,与实施例1进行相同的操作,从而得到下述表1中示出的对照片R3。

[0235] [比较例4]

[0236] 将购自旭化成纤维株式会社的单位面积重量为14g/m²的纤维素长纤维无纺布作为下述表1中示出的对照片R4。

[0237] [表1]

[0238]

表1. 薄膜片的结构参数和物性

片样品	(1) 组成						(2) 厚度 (μm)	(3) 单位面积重量 (g/m^2)	(4) 孔隙率 (%)	(5) 比表面积 当量纤维直径 (μm)	(6) 透气 阻力 ($\text{s}/100\text{cc}$)
	再生纤维素 含量 (%)	天然纤维素 含量 (%)	有机聚合物 含量 (%)	反应性交联剂 含量 (%)	有无 基材料层	有无 绝缘层					
S1	100	0	0	0	无	无	16	10	62	0.44	13
S2	100	0	0	0	无	无	8	5	58	0.43	7
S3	100	0	0	0	无	无	14	10	53	0.38	2,500
S4	100	0	0	0	无	无	10	7	49	0.32	45,000
S5	95	0	0	5	无	无	18	11	58	0.41	16
S6	100	0	0	0	无	无	22	10	54	0.96	5
S7	70	25	0	5	无	无	15	10	58	0.37	16
S8	50	45	0	5	无	无	21	13	61	0.38	392
S9	90	10	0	0	无	无	16	10	60	0.21	39
S10-1	80	0	15	5	无	无	20	11	58	0.41	25
S10-2	60	0	35	5	无	无	20	11	65	0.42	14
S11	80	0	15	5	无	无	20	11	59	0.42	26
S12	95	0	0	5	有	无	22	19	62	0.42	11
S13	100	0	0	0	无	有	19	10	63	0.41	35
S14	100	0	0	0	无	有	22	14	56	0.39	80
R1	100	0	0	0	无	无	40	30	59	0.44	5,200
R2	100	0	0	0	无	无	1	3	58	0.43	0
R3	0	100	0	0	无	无	15	12	48	0.13	120,000
R4	100	0	0	0	无	无	45	14	80	10	0

[0239] [薄膜片评价]

[0240] (1) 组成

- [0241] 将实施例1~14、比较例1~4中制作的薄膜片的原材料和含量比总结示于表1。
- [0242] (2) 样品厚度的测定
- [0243] 使用Mitutoyo公司制造的膜厚计(Model ID-C112XB),从薄膜片中切取10cm×10cm的正方形片,针对各种位置进行测定,将5处测定值的平均值记作膜厚d(μm)。
- [0244] (3) 微细纤维素片的单位面积重量测定
- [0245] 根据上述(2)中切取的10.0cm×10.0cm的正方形片的重量W(g),算出5处的平均1m²的重量,由其平均值进行计算。
- [0246] (4) 成形体的孔隙率的计算
- [0247] 根据上述(2)中切取的10.0cm×10.0cm的正方形片的膜厚d(μm)及其重量W(g),针对5处的膜的孔隙率Pr(%)进行评价,由其平均值进行计算。
- [0248] (5) 比表面积当量纤维直径测定
- [0249] 利用比表面积/细孔分布测定装置(Beckman Coulter公司制),测定相对于约0.2g薄膜片试样的液态氮沸点下的氮气吸附量,然后利用该装置的程序算出比表面积(m²/g),基于由假设处于纤维之间完全未发生熔接的理想状态且纤维素密度为1.50g/ml时的圆柱模型(将纤维看成截面为圆形的圆柱,长度为∞)下的表面积/体积比导入的式子(纤维直径=2.67/比表面积),利用比表面积的3次评价所得的平均值,计算比表面积当量纤维直径。
- [0250] (6) 膜的透气阻力测定
- [0251] 使用Gurley式透气度测定仪(株式会社东洋精机制、型号G-B2C),在室温下测定100cc空气透过薄膜片的时间(单位:s/100cc)。作为膜均匀性的指标,测定针对膜的各种位置进行5处测定。
- [0252] [复合预浸料片的制作]
- [0253] [实施例15、16、17]
- [0254] 通过使树脂成分浸渗至薄膜片S1来制作复合预浸料片。在涂布有脱模剂的PET膜上放置10cm见方的薄膜片和50μm厚的间隔物。向薄膜片上滴加预先经搅拌/混合且根据表2记载的组成调配的混合液,在其上承载涂布有脱模剂的PET膜。将该片从PET膜上以10kg/cm²进行压制,同时进行真空脱泡并在室温下静置数天,从而得到在下述表2记载的白色微细纤维素中浸渗有环氧树脂的复合预浸料片C1、C2、C3。
- [0255] [作为表2记载的组合物而使用的化合物名称]
- [0256] 实施例15:C1
- [0257] 环氧系树脂:环氧树脂JER828(三菱化学公司制)
- [0258] 固化剂:ST12(三菱化学公司制)
- [0259] 实施例16:C2
- [0260] 环氧系树脂:环氧树脂JER825(三菱化学公司制)
- [0261] 固化剂:潜在性固化剂FUJICURE FXE1000(富士化成株式会社制)
- [0262] 无机微粒:胶体二氧化硅(日产化学株式会社制)
- [0263] 实施例17:C3
- [0264] 丙烯酸系树脂:乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯“BPE500”(新中村化学工业公司制)/Cyclomer P 230AA(DAICEL-CYTEC公司制)=60/40
- [0265] 引发剂:Irgacure 819

- [0266] [复合片的制作]
- [0267] [实施例18-29、比较例5~8]
- [0268] 通过使树脂成分浸渗至薄膜片来制作复合片。在涂布有脱模剂的PET膜上放置10cm见方的薄膜片和达到特定厚度的间隔物。将预先经搅拌/混合的表2记载的组合物与薄膜片重叠,在其上承载涂布有脱模剂的PET膜。将该片从PET膜上以10kg/cm²进行压制,同时进行真空脱泡。将其投入至干燥机中,或者通过紫外线照射进行固化或熔融处理,从而得到下述表2记载的在白色微细纤维素中浸渗有树脂的复合片C4~C15、对照片RC1~4。
- [0269] [作为表2记载的组合物而使用的化合物名称]
- [0270] 实施例18:C4
- [0271] 环氧系树脂:环氧树脂JER828(三菱化学公司制)
- [0272] 固化剂:ST12(三菱化学公司制)
- [0273] 实施例19:C5
- [0274] 环氧系树脂:环氧树脂JER828(三菱化学公司制)
- [0275] 固化剂:ST12(三菱化学公司制)
- [0276] 实施例20:C6
- [0277] 环氧系树脂:环氧树脂JER825(三菱化学公司制)
- [0278] 固化剂:潜在性固化剂FUJICURE FXE1000(富士化成株式会社制)
- [0279] 无机微粒:氧化锆(日产化学株式会社制)
- [0280] 实施例21:C7
- [0281] 丙烯酸系树脂:乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯“BPE500”(新中村化学工业公司制)/Cyclomer P 230AA(DAICEL-CYTEC公司制)=60/40
- [0282] 引发剂:Irgacure819
- [0283] 实施例22:C8
- [0284] 热塑性树脂:聚丙烯片
- [0285] 实施例23:C9
- [0286] 热塑性树脂:聚酰胺(尼龙6,6)
- [0287] 实施例24:C10
- [0288] 环氧系树脂:环氧树脂JER825(三菱化学公司制)
- [0289] 固化剂:潜在性固化剂FUJICURE FXE1000(富士化成株式会社制)
- [0290] 无机微粒:胶体二氧化硅(日产化学株式会社制)
- [0291] 实施例25:C11
- [0292] 环氧系树脂:环氧树脂JER828(三菱化学公司制)
- [0293] 固化剂:ST12(三菱化学公司制)
- [0294] 实施例26:C12
- [0295] 环氧系树脂:环氧树脂JER828(三菱化学公司制)
- [0296] 固化剂:ST12(三菱化学公司制)
- [0297] 实施例27:C13
- [0298] 环氧系树脂:环氧树脂JER828(三菱化学公司制)
- [0299] 固化剂:ST12(三菱化学公司制)

- [0300] 实施例28-1:C14-1
- [0301] 环氧系树脂:环氧树脂JER828 (三菱化学公司制)
- [0302] 固化剂:ST12 (三菱化学公司制)
- [0303] 实施例28-2:C14-2
- [0304] 环氧系树脂:环氧树脂JER828 (三菱化学公司制)
- [0305] 固化剂:ST12 (三菱化学公司制)
- [0306] 实施例29:C15
- [0307] 环氧系树脂:环氧树脂JER828 (三菱化学公司制)
- [0308] 固化剂:ST12 (三菱化学公司制)
- [0309] 比较例5:RC1
- [0310] 环氧系树脂:环氧树脂JER828 (三菱化学公司制)
- [0311] 固化剂:ST12 (三菱化学公司制)
- [0312] 比较例6:RC2
- [0313] 热塑性树脂:聚丙烯片
- [0314] 比较例7:RC3
- [0315] 环氧系树脂:环氧树脂JER828 (三菱化学公司制)
- [0316] 固化剂:ST12 (三菱化学公司制)
- [0317] 比较例8:RC4
- [0318] 环氧系树脂:环氧树脂JER828 (三菱化学公司制)
- [0319] 固化剂:ST12 (三菱化学公司制)
- [0320] [表2]

[0321]

表2. 树脂复合片的结构参数和物性

复合样品	(1) 组成							(2) 厚度 (μm)	(3)透射率 ($\%$)	(4) 热线 膨胀率 ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)	(5)弹性模 量的提高
	片样品 的种类	环氧系树脂		丙烯酸系树脂		热塑性树脂	无机微粒				
		单体种类 ($\%$)	固化剂种类 ($\%$)	单体种类 ($\%$)	引发剂种类 ($\%$)						
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	无	70	30	0	0	0	0	50	88	95	对照
RC2	无	0	0	0	0	100	0	50	90	80	对照
RC3	R3	70	30	0	0	0	0	50	43	82	×
RC4	R4	70	30	0	0	0	0	50	40	83	×

[0322] [复合预浸料片评价]

[0323] (1) 组成

[0324] 将实施例15~17中用于制作复合预浸料片的原材料和含量比总结示于表2。

[0325] (2) 样品厚度的测定

[0326] 使用Mitutoyo制造的膜厚计(Model ID-C112XB),从复合预浸料片中切取10cm×10cm的正方形片,针对各种位置进行测定,将5处测定值的平均值记作膜厚d(μm)。

[0327] (3) 透射率的测定

[0328] 针对上述(2)中切取的复合预浸料片,使用分光光度计UV-1600PC(岛津制作所制),放置对照部没有涂膜的玻璃基板,测定1000nm~300nm的透光率,并测定800nm的透光率。针对5处进行计算,并根据其平均值来计算。

[0329] “复合片评价”

[0330] (1) 组成

[0331] 将实施例18~29、比较例5~8中用于制作复合片的原材料和含量比总结示于表2。

[0332] (2) 样品厚度的测定

[0333] 使用Mitutoyo公司制造的膜厚计(Model ID-C112XB),从复合片中切取10cm×10cm的正方形片,针对各种位置进行测定,将5处测定值的平均值记作膜厚d(μm)。

[0334] (3) 透射率的测定

[0335] 针对上述(2)中切取的复合片,使用分光光度计UV-1600PC(岛津制作所制),放置对照部没有涂膜的玻璃基板,测定1000nm~300nm的透光率,并测定800nm的透光率。针对5处进行计算,并根据其平均值来计算。

[0336] (4) 线热膨胀率评价

[0337] 使用上述(2)中切取的复合片,使用Seiko Instruments Inc.制造的TMA/SS6100,先以10℃/分钟的速度进行1次升温/降温后,再次以10℃/分钟的速度进行升温,测定此时的50~200℃的平均线膨胀系数。

[0338] (5) 弹性模量提高的评价

[0339] 使用根据实施例18~29、比较例5~8的组成以复合片厚度为2mm的形式制作的片,从该树脂固化物中切出宽度为10mm、长度为60mm的试验片,使用INSTRON万能试验机(INSTRON公司制),按照JIS K7171(1994)实施3点弯曲,测定弹性模量。将以n=3的样品数测定的数值的平均值作为弹性模量值,与不存在薄膜片的对照片的弹性模量相比,显示出弹性模量提高1.2倍以上的效果时标注为○符号,显示出弹性模量的提高不足1.2倍的效果时标注为×符号。

[0340] [双电层电容器的制作]

[0341] [实施例30]

[0342] 制作将薄膜片S1用作分隔件的双电层电容器。作为电极,将活性炭层的组成设为活性炭:导电剂:粘结剂=85:5:10(活性炭:比表面积为2040m²/g的活性炭,导电剂:科琴黑,粘结剂:PVDF(#9305:KUREHA公司制造的KF聚合物)),向小型混炼机中添加活性炭、导电剂、粘结剂、N-甲基吡咯烷酮(和光纯药工业株式会社制)进行混炼,从而得到浆料。将所得浆料用涂布装置(涂抹器)涂布在集电箔(带锚固层的Al箔)上,用热板以120℃干燥10分钟。干燥后,用压延机制作厚度为83μm、电导率为 2.5×10^{-2} S/cm的电极。使用上述制作的电极(正极、负极均为14mm×20mm、对向面积为2.8cm²),制作以分隔件作为S1(干燥条件:150℃×12hr)、以1,4M-TEMA·BF₄/PC作为电解液的单层层压电池单元DC1(铝层压外包装)。

[0343] [实施例31~36、比较例9~12]

[0344] 使用下述表3记载的组成,按照与实施例30相同的要领,得到单层层压电池单元DC2~DC7、对照电池单元DCR1~DCR4。

[0345] [表3]

[0346]

表3.

设备 样品	片样品	充电容量 (mAh)	放电容量 (mAh)	效率 (%)	交流电阻 (Ω)	耐久试验后 的膜的状态	耐久试验前 的透气阻力	耐久试验后 的透气阻力	初期短路	有无短路 (长期稳定性)
DC1	S1	0.500	0.473	94.6	0.33	无变化	13	13	○ 无	○ 无
DC2	S2	0.512	0.487	95.1	0.29	无变化	7	6	○ 无	○ 无
DC3	S7	0.499	0.470	94.2	0.35	无变化	16	18	○ 无	○ 无
DC4	S9	0.497	0.465	93.6	0.37	无变化	39	39	○ 无	○ 无
DC5	S5	0.481	0.454	94.4	0.34	无变化	15	17	○ 无	○ 无
DC6	S13	0.478	0.450	94.1	0.39	无变化	80	86	○ 无	○ 无
DC7	S14	0.469	0.441	94.0	0.42	无变化	250	260	○ 无	○ 无
DCR1	R1	0.427	0.390	91.3	0.59	无变化	28	32	○ 无	○ 无
DCR2	R2	无法测定	无法测定	---	无法测定	---	5	---	× 有	---
DCR3	R3	0.534	0.450	84.3	0.37	变色	142	320	○ 无	× 有※1
DCR4	R4	无法测定	无法测定	---	无法测定	---	5	---	× 有	---

※1 进行评价的5处样品中,在耐久试验后,有4处产生短路

[0347] [双电层电容器性能评价]

[0348] 使用实施例30~36、比较例9~12中制作的单层层压电池单元,进行10个周期的充放电,确认容量、效率、内部电阻、耐久试验、有无短路(长期稳定性)。将其结果总结于表3。

[0349] 充放电条件:利用0.5mA/2.5V的恒定电流-恒定电压进行充电(2小时)后,利用0.5mA/0V的恒定电流进行放电。

[0350] 效率:根据效率(%)=放电容量/充电容量 \times 100进行计算。

[0351] 交流电阻:在频率为20kHz、振幅为10mV、温度为25℃的条件下,在充电后测定交流电阻值。

[0352] 耐久试验:将制作的单层电池单元在50℃下进行1000hr的充电操作后,拆解单层电池单元,取出隔膜并清洗,针对5处样品测定其外观和透气阻力。基于其结果来计算平均值。

[0353] 有无短路:评价5处样品在第1个周期的充电末尾(充电2小时)和第200个周期的充电末尾(充电2小时)的充电电流推移差异,根据其平均值判断有无短路。

[0354] [锂离子电池的制作]

[0355] [实施例37]

[0356] 制作将薄膜片S1用作分隔件的锂离子电池。作为电极,将正极的组成设为正极材料:导电剂:粘结剂=89:6:5(正极材料:Co氧化物,导电剂:乙炔黑,粘结剂:PVDF(#1320:KUREHA公司制造的KF聚合物)),将负极的组成设为负极材料:导电剂:粘结剂=93:2:5(负极材料:石墨,导电剂:乙炔黑,粘结剂:PVDF(#1320:KUREHA公司制造的KF聚合物)),向小型混炼机中分别添加电极材料、导电剂、粘结剂、N-甲基吡咯烷酮(和光纯药工业株式会社制)并进行混炼,从而得到浆料。将所得浆料用涂布装置(涂抹器)涂布在集电箔(Al箔、Cu箔)上,用热板以120℃干燥10分钟。干燥后,用压延机制作正极材料:厚度为77 μ m、电导率为 2.1×10^{-2} S/cm、负极材料:厚度为83 μ m、电导率为 2.0×10^{-1} 。

[0357] 使用上述制作的电极(正极为14mm \times 20mm、负极为15mm \times 21mm、对向面积为2.8cm²),制作以S1(干燥条件:150℃ \times 12hr)作为分隔件、以1M-LiPF₆(3EC/7MEC)作为电解液的单层层压电池单元LD1(铝层压外包装)。

[0358] [实施例38~43、比较例13~16]

[0359] 使用表4记载的组成,按照与实施例35相同的要领,得到单层层压电池单元LD2~LD7、对照电池单元LDR1~LDR4。

[0360] [表4]

[0361]

表4.

设备 样品	片样品	充电容量 (mAh)	放电容量 (mAh)	效率 (%)	交流电阻 (Ω)	初期短路	有无短路 (长期稳定性)
LD 1	S 1	9.95	9.10	91.5	0.54	○ 无	○ 无
LD 2	S 2	10.15	9.27	91.3	0.49	○ 无	○ 无
LD 3	S 7	9.97	8.99	90.2	0.54	○ 无	○ 无
LD 4	S 9	9.99	8.99	90.0	0.54	○ 无	○ 无
LD 5	S 5	9.94	9.07	91.2	0.55	○ 无	○ 无
LD 6	S 1 3	9.81	8.77	89.4	0.60	○ 无	○ 无
LD 7	S 1 4	9.72	8.66	89.1	0.65	○ 无	○ 无
LDR 1	R 1	9.71	8.79	90.5	0.76	○ 无	○ 无
LDR 2	R 2	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	× 有	---
LDR 3	R 3	10.02	8.93	89.1	1.64	○ 无	× 有※1
LDR 4	R 4	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	× 有	---

※1 进行评价的5处样品中，在耐久试验后，有2处产生短路

[0362] [锂离子电池性能评价]

[0363] 使用实施例37~43、比较例13~16中制作的单层层压电池单元，进行1个周期的充

放电,确认容量、效率、内部电阻、有无短路。将其结果总结于表4。

[0364] 充放电条件:利用0.2mA/4.2V的恒定电流-恒定电压进行充电(2小时)后,利用0.2mA/2.7V的恒定电流进行放电。

[0365] 效率:根据效率(%)=放电容量/充电容量 \times 100进行计算。

[0366] 交流电阻:在频率为20kHz、振幅为10mV、温度为25℃的条件下,在充电后测定交流电阻值。

[0367] 有无短路:评价5处样品在第1个周期的充电末尾(充电2小时)和第200个周期的充电末尾(充电2小时)的充电电流推移差异,根据其平均值判断有无短路。

[0368] [评价]

[0369] 通过实施例1~14中得到的薄膜片与各树脂进行复合化而制作的实施例15~17的复合预浸料片、实施例18~29的复合片通过使用比表面积当量纤维直径为0.20 μ m以上且2.0 μ m以下的再生纤维素,能够设计成孔径大且孔隙率大的薄膜片,树脂在薄膜片中的浸渗性高,容易进行复合化。此外,通过使用纳米纤维,表现出与树脂进行复合化时的透明化、树脂的热稳定性提高的效果,尤其是与比较例5或6相比,表现出线热膨胀率降低、弹性模量提高的效果。

[0370] 进而,包含芳纶纳米纤维的薄膜片中,孔隙率更高、树脂更容易浸渗,同时在制成复合片时可观察到热稳定性提高的倾向。

[0371] 与其相反可知:通过比较例1~4中得到的对照片与各树脂进行复合化而制作的比较例7、8的复合片中,由于比表面积当量纤维直径为0.1 μ m,因此即使进行复合化,树脂也难以浸渗;由于比表面积当量直径为10 μ m,因此即使进行复合化,纤维素纤维的交织点也少,从而导致无法降低线热膨胀率。

[0372] 此外,将实施例1~14中得到的薄膜片用作分隔件的双电层电容器性能评价和锂离子电池性能评价中,通过使用比表面积当量纤维直径为0.20 μ m以上且0.45 μ m以下的再生纤维素,能够设计成孔径大且孔隙率大的薄膜片,从初期性能、长期耐久性的观点出发,可以判定其作为蓄电设备用分隔件而言具有充分的性能。

[0373] 另一方面可以确认:将比较例1~4中得到的薄膜片用作分隔件的双电层电容器性能评价和锂离子电池性能评价中,自初期阶段起均发生短路,不会作为分隔件而发挥功能、或者虽然电阻较低且不发生短路,作为分隔件而发挥功能,但与实施例相比在长期耐久性的方面较差。

[0374] 产业上的可利用性

[0375] 本发明的薄膜片的质地薄且均匀性优异,具有限定的透气阻力范围、即孔径。因此,在用作例如纤维强化塑料用基材时,与树脂进行复合化时能够赋予热稳定性(降低线热膨胀率、在高温下保持弹性)。此外,用作电子材料用绝缘膜用基材时,能够兼顾热稳定性并确保薄膜状态下的片强度。进而,用作蓄电设备用分隔件时,虽然为薄膜,但耐短路性、耐热性、以及化学稳定性/物理稳定性优异,使用了其的蓄电设备能够实现优异的电特性(低内部电阻化、小的漏电流值等)、长期稳定性。因此,本发明的薄膜片可适合地用于这些技术领域。