

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/146126 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056027
- (22) 国際出願日: 2013年3月5日(05.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-081276 2012年3月30日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社(LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森田 亘(MORITA, Wataru); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 森岡 孝至(MORIOKA, Takashi); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 田矢 直紀(TAYA, Naoki); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/146126 A1

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY SEPARATOR WITH PROCESS FILM AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ、及びその製造方法

(57) Abstract: This lithium ion secondary battery separator with a process film is provided with a process film having a cured layer of a silicone resin composition and a porous film that is provided on the cured layer and contains fine particles (A) and a resin binder (B). The modulus of elasticity of the cured layer is 0.15 GPa or greater, and the bending resistance as measured by the Gurley method is 0.3 mN or greater.

(57) 要約: 本発明の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータは、シリコーン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムと、前記硬化層の上に設けられ、かつ微粒子(A)及び樹脂バインダ(B)を含有する多孔質膜とを備え、前記硬化層の弾性率が0.15GPa以上であり、かつ前記工程フィルムのガーレー法による剛軟度が0.3mN以上である。

明 細 書

発明の名称：

工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜が工程フィルム上に形成されてなる工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から携帯機器の電源として広く用いられている。近年、携帯機器の小型化・軽量化および高性能化に伴い、リチウムイオン二次電池の高性能化および安全性向上の要請が高まっている。また、リチウムイオン二次電池は、電気自動車や家庭用蓄電システムなど大型サイズでの用途へも広がりを見せている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、正極と負極の間にセパレータが設けられて構成される。セパレータとしては、延伸により形成されたポリオレフィン系樹脂の多孔質膜が一般的に使用されている。しかし、ポリオレフィン系樹脂の多孔質膜は、電池内が高温になった際に収縮を起し、短絡のおそれがあるので、そのような短絡を防止するために、従来種々の改良がなされている。

例えば、特許文献1には、ポリオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂を主成分とする第1の多孔質層と、微粒子を主体とした第2の多孔質層とを積層してなるセパレータが開示されている。また、特許文献2、3には、多孔質膜をポリイミド樹脂や、アラミド繊維不織布を用いて形成する方法が開示されている。

しかし、これらセパレータでは、工程の増加や高価な材料の使用により、製造方法が複雑になり、また製造コストが高くなるという問題がある。

[0004] 一方で、工程を簡略化して安価に多孔質膜を得る方法として、工程フィルム上に、バインダと微粒子とを含む多孔質膜形成用スラリーを塗布して、そ

のスラリーを乾燥させて形成した多孔質膜を工程フィルムから剥離する方法が知られている（例えば、特許文献4、5参照）。工程フィルムには、多孔質膜を工程フィルムから剥離しやすくするために、シリコーンコートしたポリエステルフィルムが使用されることがある。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006-32359号公報
特許文献2：特開2000-306568号公報
特許文献3：特開2012-9165号公報
特許文献4：特開2005-276503号公報
特許文献5：特開2008-27839号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、本発明者らの検討によると、所定のバインダと微粒子とから構成される多孔質膜は、通常シリコーン剥離剤に対する剥離性が十分ではない。そのため、工程フィルムとして通常シリコーンコートフィルムを使用しても、多孔質膜を工程フィルムから良好に剥離できず、剥離時に多孔質膜が破損する等の不具合が生じることがある。特に、工業化には高速剥離が必要とされるが、多孔質膜を工程フィルムから高速剥離する際、剥離性能が悪くなりやすく、多孔質膜が破損することによって、リチウムイオン電池用セパレータとしての性能が低下しやすく、短絡などが起こりやすい。
- [0007] また、多孔質膜は、多孔質膜形成用スラリーを工程フィルム上で乾燥する際に工程フィルムとともに熱収縮して、カールが発生するという問題がある。さらに、多孔質膜が薄い場合、上記したカールや剥離時の破損が発生しやすく、そのため、工程フィルムとして通常シリコーンコートフィルムを用いた場合、多孔質膜を薄膜化しにくいことがある。

特に、高い耐久性や電気絶縁性が要求される用途では、バインダとしてフ

フッ素系樹脂バインダを使用することが望まれることがあるが、フッ素樹脂バインダを使用した多孔質膜は、カールが発生しやすく、多孔質膜を薄膜化することは難しかった。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、多孔質膜を工程フィルムから破損させることなく剥離することができ、かつ多孔質膜乾燥時等に発生するカールを抑制し得る工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、工程フィルムのシリコン樹脂組成物の硬化層の弾性率や、工程フィルムの剛軟度を所定の値に設定することにより、多孔質膜を工程フィルムから剥離する際の破断が防止できるとともに、樹脂バインダの多孔質膜を有する工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータにカールが発生しにくくなることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(12)を提供するものである。

(1) シリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムと、前記硬化層の上に設けられ、かつ微粒子(A)及び樹脂バインダ(B)を含有する多孔質膜からなるリチウムイオン二次電池用セパレータとを備え、

前記硬化層の弾性率が0.15GPa以上であり、かつ前記工程フィルムのガーレ法による剛軟度が0.3mN以上である工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(2) 前記多孔質膜が、微粒子(A)、樹脂バインダ(B)及び溶媒(C)を含有する多孔質膜形成用組成物を、前記硬化層上に塗布し、乾燥することにより形成したものである上記(1)に記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(3) 前記工程フィルムの硬化層の前記溶媒(C)に対する接触角が55°以上75°以下である上記(2)に記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(4) 前記工程フィルムの硬化層表面の算術平均粗さが15.0nm以下である上記(1)～(3)のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(5) 前記工程フィルムの硬化層表面の最大断面高さが、200.0nm以下である上記(1)～(4)のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(6) 微粒子(A)がベーマイトである上記(1)～(5)のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(7) 微粒子(A)の平均粒径が0.1 μ m以上5 μ m以下である上記(1)～(6)のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(8) バインダ(B)の重量平均分子量が100,000以上2,000,000以下である上記(1)～(7)のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(9) 多孔質膜中の微粒子(A)が40体積%以上85体積%以下である上記(1)～(8)のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(10) 樹脂バインダ(B)が、フッ素系樹脂バインダである上記(1)～(9)のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(11) 前記フッ素系樹脂バインダが、ポリフッ化ビニリデンである上記(10)に記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

(12) 微粒子(A)と、樹脂バインダ(B)とを含有する多孔質膜形成用組成物を、シリコーン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムの前記硬化層上に塗布し、乾燥して工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータを得る工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法であって、前記硬化層の弾性率が0.15GPa以上であり、かつ前記工程フィルムのガーレ法による剛軟度が0.3mN以上である工程フィルム付

きリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明では、多孔質膜形成時に発生するカールや、多孔質膜を工程フィルムから剥離する際に生じる多孔質膜の破損を防止する工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ（以下、「工程フィルム付きセパレータ」と略す）の実施形態について詳細に説明をする。

本発明の工程フィルム付きセパレータは、基材フィルム、及びその基材フィルムの一方向の面上に設けられたシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムと、この硬化層の上に設けられ、微粒子（A）と樹脂バイнда（B）を含有する多孔質膜からなるリチウムイオン二次電池用セパレータとを備えるものである。

[0012] 微粒子（A）としては耐熱性および電気絶縁性を有し、化学的および電気化学的に安定であれば特に制限なく使用できる。なお、本明細書において「耐熱性」とは、少なくとも150℃で軟化などによる実質的な寸法変化、化学的な組成変化が生じないことを意味する。また、本明細書において「化学的に安定」とは、電解液中での形態変化、化学反応による組成変化を生じないことを意味する。また、本明細書において「電気化学的に安定」とは、リチウムイオン二次電池中で電気化学的な酸化還元反応による副反応が生じないことを意味する。

[0013] 微粒子（A）としては、特に制限はないが、例えばベーマイト、シリカ、酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミナなどが挙げられ、好ましくはベーマイトを使用する。また、微粒子（A）には電気絶縁性の向上や溶媒への分散性の向上を目的とした修飾を施してもよい。これらの微粒子は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0014] 微粒子（A）のサイズとしては、平均粒径0.1 μm以上5 μm以下が望

ましい。平均粒径を $0.1\ \mu\text{m}$ 以上とすると、多孔質膜の孔径が適切な大きさとなり、多孔質膜中のイオン伝導度が向上し、リチウムイオン二次電池の電池特性を良好とすることができる。また、平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ 以下とすると、多孔質膜の孔径が大きくなりすぎることが防止され、リチウムデンドライドによる短絡が起こりにくくなる。

微粒子（A）の形状としては特に制限はなく、針状や板状、球状などでもよい。

なお、本明細書において微粒子（A）の平均粒径とは、レーザー回折式粒度分布計で測定した数平均粒子径である。

[0015] 樹脂バインダ（B）としては耐熱性および電気絶縁性を有し、化学的および電気化学的安定で、上記微粒子（A）を好適に接着することができる樹脂であればよい。

樹脂バインダ（B）としては、特に制限はなく、様々なものを用いることができ、例えば、ポリフッ化フルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）などのフッ素系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、フッ素系ゴム、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

樹脂バインダ（B）としては、これらの中では、ポリフッ化フルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニルなどのフッ素系樹脂が好ましく、ポリフッ化ビニリデンがより好ましく使用される。本発明では、フッ素系樹脂を使用することで、多孔質膜に高い耐久性と電気絶縁性を付与することができる。また、フッ素系樹脂を使

用した場合には、多孔質膜にカールが発生しやすく、工程フィルムからの剥離時に破損がより生じやすいが、本発明では、そのようなカールの発生や、剥離時の破損を適切に防止できる。

[0016] 樹脂バインダ（B）の分子量としては重量平均分子量100,000以上2,000,000以下が好ましく、より好ましくは500,000以上1,500,000以下である。重量平均分子量を上記下限値以上とすることにより、多孔質膜の強度を良好にすることができ、例えば、リチウムデンドライドが発生しても、そのリチウムデンドライドにより多孔質膜が破られることが防止され、短絡が生じにくくなる。また、上記上限値以下とすることにより、多孔質膜形成用組成物の粘度を適切なものにでき、工程フィルムの硬化層の上に多孔質膜形成用組成物を均一に塗布しやすくなる。

なお、本明細書において重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した標準ポリスチレン換算値である。

[0017] 多孔質膜中の微粒子（A）は40体積%以上85体積%以下が好ましく、より好ましくは60体積%以上80体積%以下である。この体積比率範囲内の多孔質膜は、工程フィルムの硬化層に対して良好な剥離力を有する。また、体積比率を上記下限値以上とすることで、多孔質膜の空孔率が適切なものとなり、多孔質膜中のイオン伝導率を向上させて、リチウムイオン二次電池の電池特性を良好にすることができる。また、体積比率を上記上限値以下とすることで、樹脂バインダ（B）の体積比率を所定値以上とすることができる、多孔質膜の強度を良好に保つことができる。

[0018] 多孔質膜の膜厚は特に制限されないが、10 μ m以上30 μ m以下が好ましい。膜厚を10 μ m以上とすることで、多孔質膜の強度を十分なものとすることができる。また膜厚を30 μ m以下とすることで、イオン伝導パスを適切な長さとし、リチウムイオン二次電池の電池特性を良好にすることができる。

多孔質膜の空孔率は特に制限されないが、30%以上80%以下が好まし

い。空孔率を30%以上とすることで、イオン伝導率が減少することを防止できる。また空孔率を80%以下とすることで、多孔質膜の強度が低下することを防止できる。

[0019] シリコーン樹脂組成物の硬化層は、多孔質膜形成用組成物に対して安定であり、多孔質膜を適切に剥離できるものであれば良い。本明細書中における「多孔質膜形成用組成物に対して安定」とは、多孔質膜の製造工程中に、多孔質膜形成用組成物中において、形態変化が生じたり、化学反応による組成変化が生じたりしないことを意味する。シリコーン樹脂組成物としては、硬化層を後述するように所定の弾性率とすることができるものならば、特に制限はなく、様々なものを用いることができる。例えば付加反応型シリコーン樹脂、架橋剤、及び触媒を含有する付加反応型シリコーン樹脂組成物が挙げられるがこの限りではない。また所望により光増感剤、付加反応抑制剤、シリコーンガムやシリコーンワニスなどの剥離調整剤、密着向上剤などを加えてもよい。

[0020] 付加反応型シリコーン樹脂としては特に制限はなく、様々なものを使用することができる。例えば分子中に官能基としてアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。

架橋剤は、シリコーン樹脂組成物を硬化させるためのものであって、例えば1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を有する官能基を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンが挙げられる。架橋剤の使用量は、付加反応型シリコーン樹脂100質量部に対し、0.3質量部以上50質量部以下が好ましい。

触媒としては通常白金系触媒が用いられる。この白金系触媒の例としては、微粒子状白金、炭素粉担体上に吸着された微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、パラジウム、ロジウム触媒などが挙げられる。触媒の使用量は、付加反応型シリコーン樹脂と架橋剤の合計量中に、白金系金属として1質量ppm以上、1000質量ppm以下程度である。

[0021] 光増感剤としては特に制限はなく、様々なものを使用することができる。例えばベンゾイン類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、 α -ジケトン類、 α -ジケトンアルキルアセタール類、アントラキノン類、チオキサントン類などが挙げられる。これら光増感剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、その使用量は付加反応型シリコーン樹脂と架橋剤の合計量に対し、0.05質量部以上20質量部以下が好ましい。

付加反応抑制剤は、シリコーン樹脂組成物の室温における保存安定性を付与するために用いられる成分である。付加反応抑制剤としては特に制限はなく、様々なものを使用することができる。例えば3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、テトラビニルシロキサン環状体、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

剥離調整剤としては特に制限はなく、様々なものを使用することができる。例えばケイ素原子に結合したアルケニル基及び水素原子を有しないポリオルガノシロキサンなどが挙げられる。

[0022] シリコーン樹脂組成物の硬化層の膜厚は特に制限されないが、40nm以上300nm以下が好ましい。膜厚を40nm以上とすることで、シリコーン樹脂組成物を工程フィルムに塗布する際に塗工ムラが生じにくくし、均一な厚みの硬化層を形成することが可能になる。また、膜厚を300nm以下とすることで、硬化層にタックが生じたりすることを防止し、多孔質膜に対して十分な離型性を得ることができるようになる。

[0023] 本発明では、工程フィルムにおけるシリコーン樹脂組成物の硬化層は、その弾性率が0.15GPa以上となるものである。弾性率は好ましくは0.20GPa以上、より好ましくは0.25GPa以上である。弾性率を0.15GPa未満とすると、シリコーン樹脂組成物の硬化層に多孔質膜形成用組成物中の樹脂バインダが浸み込み、工程フィルムが多孔質膜に対して十分な離型性を得ることができないおそれがある。また、弾性率を0.25GPa

a以上とすることにより、剥離性能がさらに良好になり、特に高速剥離時の剥離性能を良好にすることができる。

また、シリコーン樹脂組成物の硬化層の弾性率は、特に限定されないが、一般的には組成の観点から官能基を有するポリオルガノシロキサンではおよそ1.0 GPa以下、好ましくは0.5 GPa以下である。

なお、硬化層の弾性率は、公知の方法で測定することができるが、本明細書においては、硬化層の表面からナノインデントにより測定される弾性率であり、実施例で説明する方法で求めることができる。

[0024] 工程フィルムで使用される基材フィルムは、所定の乾燥温度に対して、軟化などによる実質的な寸法変化、化学的な組成変化が生じないものが使用される。基材フィルムとしては特に制限はなく、様々なものを使用することができる。例えばポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリプロピレンやポリメチルペンテンなどのポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ酢酸ビニルフィルムなどを挙げることができるが、好ましくはポリエステルフィルム、特に二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

また、基材フィルムの厚さは、後述するように所定の剛軟度を得ることができるものならば特に限定されないが、例えば50 μm 以上150 μm 以下、好ましくは60 μm 以上120 μm 以下である。基材フィルムの厚さが上記範囲であれば、後述する所定の剛軟度を容易に得ることができる。

[0025] 工程フィルムの硬化層側の離型性は、多孔質膜形成後のスリット工程、巻き取り工程などで多孔質膜が工程フィルムから剥離することがなく、また、多孔質膜を工程フィルムから剥離する剥離工程において、多孔質膜が形状変化したり、破損が生じたりしない程度であればよい。具体的には、剥離速度0.3 m/分および1.0 m/分にて剥離角度180°で、多孔質膜を工程フィルムから剥離した際の剥離力が、それぞれの剥離速度において共に10 mN/50 mm以上400 mN/50 mm以下であることが好ましく、より好ましくは40 mN/50 mm以上100 mN/50 mm以下である。剥離力

を上記下限値以上とすることで、多孔質膜形成後のスリット工程、巻き取り工程等の意図しないときに、多孔質膜が工程フィルムから浮き上がって多孔質膜が剥離することを防止できる。また上記上限値以下とすることで、多孔質膜を工程フィルムから剥離する際に多孔質膜に形状変化が生じたり、破損が生じたりすることを防止できる。

[0026] 工程フィルムの硬化層表面の算術平均粗さは、15.0nm以下であることが好ましい。算術平均粗さを15.0nm以下とすることで、工程フィルムの硬化層上に形成された多孔質膜が硬化層に食い込むことが抑制され、多孔質膜を剥離する際に形状変化が生じたり、破損が生じたりすることが防止される。

また、工程フィルムの硬化層表面の最大断面高さは、200.0nm以下であることが好ましい。最大断面高さを200.0nm以下とすることで、工程フィルムの硬化層上に形成された多孔質膜が硬化層に食い込むことが抑制され、多孔質膜を剥離する際に形状変化が生じたり、破損が生じたりすることが防止される。

[0027] 本発明の工程フィルムは、ガーレ法による剛軟度が0.3mN以上となるものである。本発明では、後述するように工程フィルムに多孔質膜形成用組成物を塗布・乾燥することにより多孔質膜が形成される。この乾燥工程において多孔質膜には、熱収縮が生じようとするが、上記剛軟度が0.3mN未満となると、工程フィルムはその熱収縮に対して十分に抵抗することができず、工程フィルム付きセパレータに大きなカールが生じることになる。上記剛軟度を有した工程フィルムは、多孔質膜の熱収縮に対して十分に耐性があり、カールをより良好に抑制できるようにするために、剛軟度は、0.5mN以上であることが好ましく、0.75mN以上であることがより好ましい。また、剛軟度は、得られる工程フィルム付きセパレータをロール状に巻けるようにするために4.0mN以下であることが好ましく、2.0mN以下であることがより好ましい。

なお、本発明におけるガーレ法による剛軟度とは、JIS L-1096

A法（ガーレ法）に準拠して、測定したものをいう。

- [0028] 本発明の工程フィルム付きセパレータは、微粒子（A）と、樹脂バイнда（B）とを含有する多孔質膜形成用組成物を、工程フィルムの硬化層の上に公知の方法で塗布し、所定の温度で乾燥することで製造することができる。このとき、乾燥温度は120～180℃、乾燥時間は例えば60～300秒である。また、塗布方法としては、特に限定されないが、ディップコート、ダイコート、バーコート、ドクターブレード等が挙げられる。
- [0029] 多孔質膜形成用組成物は、微粒子（A）及び樹脂バイнда（B）に加え、溶媒（C）を含有し、溶媒（C）に微粒子（A）を分散させ、樹脂バイнда（B）を分散もしくは溶解させたものである。溶媒（C）は微粒子（A）を均一に分散させ、樹脂バイнда（B）を均一に分散もしくは溶解させることができるものであればよく、特に制限はなく様々なものを使用することができる。例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、トリエチルフォスフェート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられるが、好ましくはN-メチルピロリドン（NMP）を使用する。
- [0030] 工程フィルムの硬化層は、多孔質膜を形成するために使用した溶媒（C）に対する接触角が、55°以上75°以下であることが好ましい。接触角を55°以上とすることで、シリコーン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムが多孔質膜に対して十分な離型性を得ることができるようになる。また接触角を75°以下とすることで、多孔質膜形成用組成物を工程フィルムの硬化層に塗布した際にはじきが生じることが防止され、均一な多孔質膜を得ることができるようになる。
- [0031] 多孔質膜形成用組成物の固形分濃度は特に制限しないが、20質量%以上60質量%以下が好ましい。固形分濃度を上記範囲内とすることで、多孔質膜形成用組成物の粘度が適切な値となり、所定の膜厚を得るための必要な塗布量を得ることができるとともに、多孔質膜形成用組成物を均一に塗布できるようになる。

[0032] 一般的に上記のように製造した工程フィルム付きセパレータは、適当な幅長さを有するように必要に応じてスリットされ、その後、ロール状に巻き取られる。

また、本発明の工程フィルム付きセパレータを用いて、多孔質膜に正極および負極を積層して、リチウムイオン二次電池に使用される積層電極体を得る方法は、特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。ロール状にされた工程フィルム付きセパレータを、巻き出しながら、かつ工程フィルムを巻き取りロールに巻き取らせることにより多孔質膜を工程フィルムから剥離し、その剥離した多孔質膜に正極および負極を積層する。このとき、正極および負極は、ロールから巻き出したものであってもよいし、なくてもよい。

[0033] 以上のように、本発明では、シリコン樹脂組成物の硬化層の弾性率を0.15 GPa以上とするとともに、工程フィルムの剛軟度を0.3 mN以上とすることにより、工程フィルム付きセパレータにカールが発生せず、さらには多孔質膜を工程フィルムから剥離する際に生じる多孔質膜の破損も防止することができる。このように、本発明の多孔質膜は、破損やカール等が生じにくいから、取り扱い性に優れ、薄層化もしやすくなる。

実施例

[0034] 以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって制限されるものではない。

[0035] 本発明における各物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) 硬化層の弾性率

シリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムを温度23℃、相対湿度50%の条件下に24時間放置後、硬化層の弾性率を測定した。このとき、工程フィルムをコニシ株式会社製ボンドクイック5を用いてガラス板上に固定し、硬化層の表面からNTS社製Nano Indenter SA2を用いて、温度23℃、相対湿度50%の下で測定を行った。硬化層の弾性率は、硬化層の表面から5～10 nmの深度の範囲内で測定した20点の値

の平均値で算出した。

(2) 剛軟度

J I S - L 1 0 9 6 A法に規定されるガーレ法に準拠して、工程フィルムを長さ38mm、幅25mmの試験片とし、ガーレ式剛軟度測定器（株式会社安田精機製作所）を使用し、荷重5gにて測定した。n=5の試験片の表裏を測定し、平均値を算出した。

(3) 工程フィルムの硬化層の溶媒（NMP）に対する接触角

シリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムを温度23℃、相対湿度50%の条件下に24時間放置後、硬化層のNMPに対する接触角を測定した。測定はKRUSS社製DSA100Sを用いて行った。

(4) 工程フィルムの硬化層の算術平均表面粗さ、最大断面高さ

シリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムを温度23℃、相対湿度50%の条件下に24時間放置後、工程フィルムの硬化層が設けられた面について、450μm×600μmの範囲にて算術平均粗さと最大断面高さを測定した。測定はVeeco社製Wyko NT1100を用いて行った。

(5) 工程フィルムの多孔質膜に対する剥離力

工程フィルム付きセパレータを温度23℃、相対湿度50%の条件下に24時間放置後、50mm幅、150mm長さに裁断し、工程フィルムを固定し、引張試験機を用いて180°の角度で0.3m/分および10m/分の速度で多孔質膜を剥がし、そのときの剥離に要する力（剥離力）を測定した。

(6) カール量

工程フィルム付きセパレータについて、20×20cmに裁断し、シートサンプルを作成した。次いで、温度23℃、相対湿度50%の環境下で、シートの端辺の中心部を摘んで吊るし、ハンギングカール量を測定することにより評価した。なお、表欄の括弧内は、カール軸の方向を示す。なお、本明細書において、CD方向とは、工程フィルム及び工程フィルム付きセパレー

タの製造ラインの流れ方向と直交する方向をいう。

(7) 平均粒径

レーザー回折式粒度分布測定により微粒子(A)の数平均粒子径を算出した。測定は株式会社堀場製作所製LA-920を用いた。微粒子(A)を水に分散させた後に、532nmでの透過率が70~90%となるように希釈し、溶媒と微粒子(A)の屈折率より算出した数平均粒子径である。

(8) 重量平均分子量

樹脂バインダ(B)をテトラヒドロフランに溶解させ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて温度40℃で測定し、標準ポリスチレン換算値を算出した。測定は東ソー社製HLC-8020を用い、東ソー社製GPCカラムであるTSK guard column HXL-H、TSK gel GMHXL(×2)、TSK gel G2000HXLを順に通過させた。

[0036] 実施例1

微粒子(A)である密度 2.96 g/cm^3 、平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のベーマイト微粒子、樹脂バインダ(B)である密度 1.78 g/cm^3 、重量平均分子量1,000,000のポリフッ化ビニリデンを、全固形分中の微粒子(A)が70体積%となるように配合し、溶媒(C)であるN-メチルピロリドン、全固形分濃度が30質量%となるように容器に入れ、メカニカルスターラーで2時間攪拌することで、均一に分散したスラリー状の多孔質膜形成用組成物を調製した。次いで、基材フィルムである厚さ $75\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上に、シリコーン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム(リンテック株式会社製、商品名「PDS752160」)の硬化層上に、上記多孔質膜形成用組成物を、乾燥後の膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ となるようにコンマコーターを用いて均一に塗工し、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ で150秒間乾燥させることで工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0037] 実施例2

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン

テレフタレートフィルムの一方向の面上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PDS1002160」）を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0038] 実施例3

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向の面上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PLD752060」）を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0039] 実施例4

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向の面上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PLD1002060」）を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0040] 実施例5

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向の面上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PLS75T161」）を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0041] 実施例6

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向の面上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PLS100T161」）を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0042] 比較例 1

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PDS382160」）を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0043] 比較例 2

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ 25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PDS252160」）を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0044] 比較例 3

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ 31 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PLD312060」）を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0045] 比較例 4

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ 31 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「PLS31T161」）を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0046] 比較例 5

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム（リンテック株式会社製、商品名「NFSP-PET38

1031」)を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0047] 比較例6

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム(リンテック株式会社製、商品名「NF SP-PET251031」)を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0048] 比較例7

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にシリコン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム(リンテック株式会社製、商品名「NF SP-PET38T103-1」)を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0049] 比較例8

工程フィルムとして、基材フィルムである厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面の上にアルキド樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルム(リンテック株式会社製、商品名「SP-PFS50AL-5」)を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0050] 比較例9

工程フィルムとして、硬化層を有さない厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱樹脂株式会社製、商品名「PET38T-100」)を用いた点以外は、実施例1と同様にして工程フィルム付きセパレータを製造した。

[0051] 上記各実施例、比較例の工程フィルム、及び工程フィルム付きセパレータを上記の測定方法により評価した。その結果を表1に示す。

[表1]

	弾性率 [GPa]	剛軟度 [mN]	接触角 [°]	算術平均 表面粗さ [nm]	最大断面 高さ [nm]	剥離力		カール [mm]
						0.3m/分 [mN/50mm]	10m/分 [mN/50mm]	
実施例 1	0.28	0.8	70.3	5.1	69.4	60	60	35(CD)
実施例 2	0.28	1.7	70.1	5.4	73.7	60	60	20(CD)
実施例 3	0.47	0.8	69.8	9.9	156.2	60	80	35(CD)
実施例 4	0.47	1.7	69.9	10.4	160.1	60	80	20(CD)
実施例 5	0.21	0.8	59.6	10.1	154.3	380	—注2)	35(CD)
実施例 6	0.21	1.7	59.5	10.6	148.4	380	—注2)	20(CD)
比較例 1	0.28	0.1	70.1	6.0	78.9	60	60	62(CD)
比較例 2	0.28	0.1	70.2	5.3	72.8	60	60	69(CD)
比較例 3	0.47	0.1	69.9	10.4	73.7	60	80	66(CD)
比較例 4	0.21	0.1	59.5	10.6	148.4	380	—注2)	66(CD)
比較例 5	0.14	0.1	79.6	26.3	577	—注2)	—注2)	62(CD)
比較例 6	0.14	0.1	79.4	25.5	561	—注2)	—注2)	69(CD)
比較例 7	0.08	0.1	79.1	26.9	456.4	—注2)	—注2)	62(CD)
比較例 8	1.7	0.2	40.9	10.9	221.4	—注2)	—注2)	57(CD)
比較例 9	4.2	0.1	—注1)	25.5	617.7	—注2)	—注2)	62(CD)

注1)濡れ性が非常に高く、接触角を測定できなかった。

注2)剥離試験中に多孔質膜が破れ、剥離力を測定できなかった。

[0052] 表1から分かるように、実施例1～4に係る工程フィルム付きセパレータは、硬化層が良好な弾性率を有し、かつ工程フィルムが好適な剛軟度を有していたため、工程フィルムから剥離する際多孔質膜に形状変化や破損が生じず、また、工程フィルム付きセパレータに生じるカールの発生量を抑えることができた。また、実施例5、6では、硬化層の弾性率が若干低く、工程フィルムの高速での離型性は良好ではなかったものの、低速での離型性が良好であり多孔質膜を破損や形状変化をすることなく剥離することができ、また、剛軟度が良好であったためカールの発生量も抑えることができた。

一方で、比較例1～9に係る工程フィルム付きセパレータは、工程フィルムの剛軟度が低かったため、多孔質膜に大きなカールが生じ、実施例1～6に比べ性能が劣るものであった。また、比較例5～9は、硬化層の弾性率が低く、或いはシリコン硬化層を有していないため、離型性が悪く、剥離時に多孔質膜に破損が生じた。

請求の範囲

- [請求項1] シリコーン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムと、前記硬化層の上に設けられ、かつ微粒子（A）及び樹脂バインダ（B）を含有する多孔質膜からなるリチウムイオン二次電池用セパレータとを備え、
- 前記硬化層の弾性率が0.15 GPa以上であり、かつ前記工程フィルムのガーレ法による剛軟度が0.3 mN以上である工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。
- [請求項2] 前記多孔質膜が、微粒子（A）、樹脂バインダ（B）及び溶媒（C）を含有する多孔質膜形成用組成物を、前記硬化層上に塗布し、乾燥することにより形成したものである請求項1に記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。
- [請求項3] 前記工程フィルムの硬化層の前記溶媒（C）に対する接触角が55°以上75°以下である請求項2に記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。
- [請求項4] 前記工程フィルムの硬化層表面の算術平均粗さが15.0 nm以下である請求項1～3のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。
- [請求項5] 前記工程フィルムの硬化層表面の最大断面高さが、200.0 nm以下である請求項1～4のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。
- [請求項6] 微粒子（A）がベーマイトである請求項1～5のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。
- [請求項7] 微粒子（A）の平均粒径が0.1 μm以上5 μm以下である請求項1～6のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。
- [請求項8] バインダ（B）の重量平均分子量が100,000以上2,000,000以下である請求項1～7のいずれかに記載の工程フィルム付

きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

[請求項9] 多孔質膜中の微粒子 (A) が40体積%以上85体積%以下である請求項1～8のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

[請求項10] 樹脂バインダ (B) が、フッ素系樹脂バインダである請求項1～9のいずれかに記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

[請求項11] 前記フッ素系樹脂バインダが、ポリフッ化ビニリデンである請求項10に記載の工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータ。

[請求項12] 微粒子 (A) と、樹脂バインダ (B) とを含有する多孔質膜形成用組成物を、シリコーン樹脂組成物の硬化層を有する工程フィルムの前記硬化層上に塗布し、乾燥して工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータを得る工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法であって、

前記硬化層の弾性率が0.15GPa以上であり、かつ前記工程フィルムのガーレ法による剛軟度が0.3mN以上である工程フィルム付きリチウムイオン二次電池用セパレータの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M2/16(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M2/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-224341 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0131], [0132], [0164] & US 2011/0003209 A1 & WO 2008/029922 A1	1-9, 12 10, 11
A	JP 2006-338917 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 14 December 2006 (14.12.2006), claim 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2010-157521 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 15 July 2010 (15.07.2010), claim 5 & US 2011/0003209 A1 & WO 2008/029922 A1	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2013 (02.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M2/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-224341 A (日立マクセル株式会社) 2009. 10. 01, 0131, 0132, 0164 段落 & US 2011/0003209 A1 & WO 2008/029922 A1	1-9, 12 10, 11
A	JP 2006-338917 A (株式会社巴川製紙所) 2006. 12. 14, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-157521 A (日立マクセル株式会社) 2010. 07. 15, 請求項 5 & US 2011/0003209 A1 & WO 2008/029922 A1	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.04.2013	国際調査報告の発送日 16.04.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 赤樫 祐樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3438