

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-506058

(P2015-506058A)

(43) 公表日 平成27年2月26日(2015.2.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	L 5E078
HO 1 G 11/52 (2013.01)	HO 1 M 2/16	P 5H021
	HO 1 M 2/16	M
	HO 1 G 11/52	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-544686 (P2014-544686)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128
(86) (22) 出願日	平成25年4月30日 (2013. 4. 30)	(74) 代理人	230104019 弁護士 大野 聖二
(85) 翻訳文提出日	平成26年5月28日 (2014. 5. 28)	(74) 代理人	100109841 弁理士 堅田 健史
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/003723	(74) 代理人	100167933 弁理士 松野 知絃
(87) 国際公開番号	W02013/165151	(74) 代理人	100173185 弁理士 森田 裕
(87) 国際公開日	平成25年11月7日 (2013. 11. 7)	(72) 発明者	ハ、ジョン・ミン 大韓民国テジョン、ソグ、トアンドン ロ、177、114-604
(31) 優先権主張番号	10-2012-0045311		最終頁に続く
(32) 優先日	平成24年4月30日 (2012. 4. 30)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0047941		
(32) 優先日	平成25年4月30日 (2013. 4. 30)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

(54) 【発明の名称】 セパレータ及びそれを備える電気化学素子

(57) 【要約】

本発明は、セパレータ、及びそれを備える電気化学素子に関する。本発明によるセパレータは、繊維で形成され、前記繊維同士の間気孔が形成された、多数の気孔を有する不織布基材、及び前記繊維の表面のうち一部または全体に形成された高分子コーティング層を含み、前記高分子コーティング層は引張強度が80MPa以上、引張弾性率及び屈曲弾性率がそれぞれ3,000MPa以上の高分子を含む。本発明によるセパレータは、電気化学素子の製造コストを節減でき、不織布基材に存在する気孔の大きさを制御することで漏洩電流の発生を防止し、さらに、機械的強度を向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維で形成され、前記繊維同士の間気孔が形成された、多数の気孔を有する不織布基材と、

前記繊維表面のうち一部または全体に形成された高分子コーティング層と、を含み、

前記高分子コーティング層は、引張強度が 80 MPa 以上、引張弾性率及び屈曲弾性率がそれぞれ 3,000 MPa 以上の高分子を含むことを特徴とするセパレータ。

【請求項 2】

前記繊維の平均直径が 0.01 μm ないし 10 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

10

【請求項 3】

前記不織布基材は、長径が 0.05 μm ないし 70 μm である気孔を全体気孔数を基準に 50% 以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 4】

前記不織布基材は、気孔度が 30% ないし 80% であり、厚さが 10 μm ないし 30 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 5】

前記高分子が、ポリアミドエーテルケトン (PAEK)、ポリイミド (PI)、ポリアミド (PA)、ポリフェニレンスルホン (PPSU)、ポリフェニレンエーテル (PPE)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリベンゾイミダゾール (PBI)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリ(p-フェニレン2,6-ベンゾビスオキサゾール)、及びエポキシ樹脂からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

20

【請求項 6】

前記高分子コーティング層に付着した多数の無機物粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 7】

前記無機物粒子は、平均粒度が 0.001 μm ないし 10 μm であって、BaTiO₃、Pb(Zr、Ti)O₃ (PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT、0 < x < 1、0 < y < 1)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃ (PMN-PT)、ハフニア (HfO₂)、SrTiO₃、SnO₂、CeO₂、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、SiC、及びTiO₂ からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のセパレータ。

30

【請求項 8】

前記無機物粒子の含量は、前記高分子 100 重量部を基準に 100 重量部ないし 10,000 重量部であることを特徴とする請求項 6 に記載のセパレータ。

【請求項 9】

前記セパレータは、気孔度が 5% ないし 50% であることを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

40

【請求項 10】

下記数式 (1) で表される数値範囲を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

$$0.5 < (W_2 / D_2) / (W_1 / D_1) < 3.5 \dots (1)$$

[ここで、W₁ は前記不織布基材の 1 m² 当りの質量、D₁ は前記不織布基材の密度、W₂ は前記高分子の 1 m² 当りの質量、D₂ は前記高分子の密度を示す。]

【請求項 11】

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在したセパレータを含む電気化学素子において、

50

前記セパレータは、請求項 1 ないし請求項 10 のうちいずれか 1 項に記載のセパレータであることを特徴とする電気化学素子。

【請求項 12】

前記電気化学素子が、リチウム二次電池であることを特徴とする請求項 11 に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池のような電気化学素子のセパレータ、及びそれを備える電気化学素子に関し、より詳しくは、多数の気孔を有する不織布基材を含むセパレータ、及びそれを備える電気化学素子に関する。

10

【0002】

本出願は、2012年4月30日出願の韓国特許出願第10-2012-0045311号及び2013年4月30日出願の韓国特許出願第10-2013-0047941号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0003】

近年、エネルギー貯蔵技術に対する関心が高まりつつある。携帯電話、カムコーダー、及びノートパソコン、さらには電気自動車のエネルギーまで適用分野が広がるとともに、電気化学素子の研究と開発に対する努力が次第に具体化されている。電気化学素子はこのような面で最も注目される分野であり、その中でも、充放電可能な二次電池の開発に関心が寄せられている。このような電池の開発において、容量密度及び比エネルギーを向上させるために、新たな電極と電池の設計に対する研究開発が行われている。

20

【0004】

1990年代の初めに開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を使用するニッケル マンガン、ニッケル カドミウム、硫酸 鉛電池などの従来型電池に比べて作動電圧が高くエネルギー密度が格段に高いという長所から、現在使用されている二次電池のうち最も脚光を浴びている。

【0005】

上記のような電気化学素子は多くのメーカーにおいて生産中であるが、それらの安全性特性は相異なる様相を呈している。電気化学素子の安全性の評価及び安全性の確保は最も重要に考慮すべき事項である。特に、電気化学素子の誤作動によりユーザが傷害を被ることはあってはならず、故に、安全規格は電気化学素子内の発火及び発煙などを厳格に規制している。電気化学素子が過熱し、熱暴走が起きるか又はセパレータが貫通される場合は、爆発が起きる恐れが大きい。特に、電気化学素子のセパレータとして多孔性の不織布基材を使用すれば、コスト節減の長所はあるものの、引張強度、引張弾性率、及び屈曲弾性率が低く、繊維状物が強く結合しておらず機械的強度が弱いという短所がある。それにより、多孔性の不織布基材を使用したセパレータは電気化学素子の製造時に破断するという問題点がある。また、不織布基材の有する気孔が大きいため、電池の作動時、漏洩電流 (leak current) が発生し、それにより、セパレータの絶縁性が低下する恐れがある。

30

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電気化学素子のセパレータを形成する不織布基材の機械的強度を向上させ、気孔の大きさを制御することで、漏洩電流の発生を防止するセパレータ、及びそれを備える電気化学素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

上記の課題を達成するため、本発明の一態様によれば、繊維で形成され、前記繊維同士の間隙に気孔が形成された、多数の気孔を有する不織布基材；及び前記繊維の表面のうち一部または全体に形成された高分子コーティング層を含み、前記高分子コーティング層は、引張強度が80MPa以上、引張弾性率及び屈曲弾性率がそれぞれ3,000MPa以上の高分子を含むことを特徴とするセパレータが提供される。

【0008】

ここで、前記繊維は、平均直径が0.01μmないし10μmであり得る。

【0009】

また、前記不織布基材は、気孔の長径が0.05μmないし70μmの気孔を全体気孔数を基準に50%以上含むことができる。また、気孔度が30%ないし80%であり、厚さが10μmないし30μmであり得る。

10

【0010】

また、前記高分子は、ポリアミドエーテルケトン(PAEK)、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、ポリフェニレンスルホン(PPSU)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリ(p-フェニレン2,6-ベンゾビスオキサゾール)、及びエポキシ樹脂からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0011】

また、前記セパレータは、前記高分子コーティング層に付着した多数の無機物粒子をさらに含むことができる。

20

【0012】

ここで、前記無機物粒子は、平均粒度が0.001μmないし10μmであって、BaTiO₃、Pb(Zr、Ti)O₃(PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT、0<x<1、0<y<1)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃(PMN-PT)、ハフニア(HfO₂)、SrTiO₃、SnO₂、CeO₂、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、SiC、及びTiO₂からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

30

【0013】

また、前記無機物粒子の含量は、前記高分子100重量部を基準に100重量部ないし10,000重量部であり得る。

【0014】

また、前記セパレータは、気孔度が5%ないし50%であり得、下記数式(1)で表される数値範囲を満たし得る。

【0015】

$$0.5 < (W_2 / D_2) / (W_1 / D_1) < 3.5 \dots (1)$$

[ここで、W₁は前記不織布基材の1m²当りの質量、D₁は前記不織布基材の密度、W₂は前記高分子の1m²当りの質量、D₂は前記高分子の密度を示す。]

40

一方、本発明の他の態様によれば、正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在したセパレータを含む電気化学素子において、前記セパレータが本発明によるセパレータであることを特徴とする。

【0016】

ここで、前記電気化学素子は、リチウム二次電池であり得る。

【発明の効果】

【0017】

本発明の一実施例によれば、比較的安価な不織布基材をセパレータの製造に使用することで、電気化学素子の製造コストを節減することができる。

【0018】

50

また、不織布基材を形成する繊維の表面に高分子コーティング層を形成することで、不織布基材の引張強度、引張弾性率及び屈曲弾性率を増加させることができ、繊維状物の交点の強度を大幅に向上させてセパレータの機械的強度を向上させることができる。

【0019】

また、高分子コーティング層によって繊維の直径が増え、これにより不織布基材が有する気孔の大きさを適切に制御することができる。したがって、漏洩電流の発生を防止でき、その結果、電気化学素子の絶縁性低下が防止できる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ずや意味及び概念で解釈されねばならない。したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

10

【0021】

本発明によるセパレータは、繊維で形成され、前記繊維同士の間隙に気孔が形成された、多数の気孔を有する不織布基材；及び前記繊維の表面のうち一部または全体に形成された高分子コーティング層を含み、前記高分子コーティング層は、引張強度が80MPa以上、引張弾性率及び屈曲弾性率がそれぞれ3,000MPa以上の高分子を含む。

20

【0022】

不織布基材を形成する繊維は、平均直径が0.01µmないし10µmであって、ナノサイズの繊維を含むことができる。または、平均直径は0.1µmないし7µmであり得る。繊維の平均直径が上記の数値範囲を満す場合、不織布基材を製造し易く、不織布基材の機械的強度を向上でき、気孔の大きさを制御し易くなる。

【0023】

前記繊維は、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、アラミドのようなポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルファイド、ポリエチレンナフタレンなどで形成できるが、これらに限定されることはない。特に、不織布基材の熱安全性を向上させるため、繊維の溶融温度が200以上のものであり得る。

30

【0024】

前記繊維で形成された不織布基材は、気孔の長径が0.05µmないし70µmの気孔を全体気孔数を基準に50%以上含むことができる。気孔の長径が上記の範囲を満す場合、不織布を製造し易く、リチウムイオンの移動を円滑にして、漏洩電流による絶縁性低下を防止することができる。また、上述した大きさの気孔が全体気孔数を基準に50%以上であるとき、不織布基材の構成及び気孔度を最適に設計して、本発明の目的を果たすことができる。

40

【0025】

また、前記不織布基材の気孔度は30%ないし80%であり得、厚さは10µmないし30µmであり得る。不織布基材の厚さが上記の範囲を満す場合、正極と負極との短絡を防止しながら、高容量の電気化学素子を具現することができる。

【0026】

本発明のセパレータにおいて、高分子コーティング層が含む高分子としては、HS-HT(High strength & High toughness)高分子を使用することができる。

【0027】

前記高分子としては、ポリアミドエーテルケトン(PAEK)、ポリイミド(PI)、

50

ポリアミド (P A)、ポリフェニレンスルホン (P P S U)、ポリフェニレンエーテル (P P E)、ポリエーテルスルホン (P E S)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリベンゾイミダゾール (P B I)、ポリエーテルイミド (P E I)、ポリアミドイミド (P A I)、ポリ (p - フェニレン 2 , 6 - ベンゾピスオキサゾール)、及びエポキシ樹脂から選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物を使用することができる。

【 0 0 2 8 】

前記高分子を含む高分子コーティング層が、不織布基材を形成する繊維の表面のうち一部または全体に形成されることで、不織布基材の引張強度、引張弾性率及び屈曲弾性率を増加させ、セパレータの機械的強度を向上させる。それにより、電気化学素子を製造するとき、セパレータが破断するという問題点を解決することができる。また、高分子コーティング層が繊維の外部面に形成されることで、繊維の直径が増え、それによって不織布基材が有する気孔の大きさが減少する。それにより、漏洩電流の発生を防止でき、その結果、電気化学素子の絶縁性低下を防止することができる。

10

【 0 0 2 9 】

また、本発明によるセパレータは、高分子コーティング層に付着した多数の無機物粒子をさらに含むことができる。

【 0 0 3 0 】

無機物粒子が高分子コーティング層に付着すれば、セパレータの気孔の大きさを一層減少させることができる。それにより、漏洩電流発生防止効果がさらに向上する。また、電気化学素子が過熱してセパレータが溶融しても、正極と負極とが短絡することを防止する。

20

【 0 0 3 1 】

本発明で使用される無機物粒子は電気化学的に安定さえすれば特に制限されない。すなわち、本発明で使用できる無機物粒子は、適用する電気化学素子の作動電圧範囲 (例えば、 Li / Li^+ 基準で $0 \sim 5 V$) で酸化及び / または還元反応を起こさないものであれば、特に制限されない。特に、無機物粒子として誘電率の高い無機物粒子を使用すれば、液体電解質内の電解質塩、例えばリチウム塩の解離度増加に寄与して電解液のイオン伝導度を向上させることができる。

【 0 0 3 2 】

上述した理由から、前記無機物粒子は誘電率定数が 5 以上、または 10 以上の高誘電率無機物粒子を含むことが望ましい。誘電率定数が 5 以上の無機物粒子の非制限的な例としては、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ (P Z T)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (P L Z T、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ (P M N P T)、ハフニア (HfO_2)、 $SrTiO_3$ 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC 、及び TiO_2 からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であり得る。

30

【 0 0 3 3 】

また、無機物粒子としては、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子、すなわちリチウム元素を含有するものの、リチウムを貯蔵せず、リチウムイオンを移動させる機能を有する無機物粒子を使用することができる。リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子の非制限的な例としては、リチウムホスフェート (Li_3PO_4)、リチウムチタンホスフェート ($Li_xTi_y(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムアルミニウムチタンホスフェート ($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$)、 $14Li_2O \cdot 9Al_2O_3 \cdot 38TiO_2 \cdot 39P_2O_5$ などのような ($LiAlTiP$)_xO_y 系列ガラス ($0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$)、リチウムランタンチタネート ($Li_xLa_yTiO_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、 $Li_{3-2.5}Ge_{0.2}P_{0.75}S_4$ などのようなリチウムゲルマニウムチオホスフェート ($Li_xGe_yP_zS_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$)、 Li_3N などのようなリ

40

50

チウムナイトライド ($Li_x N_y$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$)、 $Li_3 PO_4$ 、 $Li_2 S$ 、 SiS_2 などのような SiS_2 系列ガラス ($Li_x Si_y S_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$)、 LiI 、 $Li_2 S$ 、 $P_2 S_5$ などのような $P_2 S_5$ 系列ガラス ($Li_x P_y S_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$) またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0034】

本発明のセパレータにおいて、高分子コーティング層に付着する無機物粒子の大きさは制限されないが、セパレータの適切な孔隙率のために、平均粒度が $0.001 \mu m$ ないし $10 \mu m$ 範囲であり得る。

【0035】

また、無機物粒子の含量は、高分子 100 重量部を基準に 100 重量部ないし 10,000 重量部、または 200 重量部ないし 5,000 重量部であり得る。上記の範囲を満たせば、セパレータの適切な気孔度を実現することができる。

【0036】

本発明によるセパレータの気孔度は、5% ないし 50%、または 15% ないし 40% であり得る。

【0037】

セパレータの気孔度が上記の数値範囲を満たせば、効果的にリチウムイオンを伝達できる気孔が形成され、セパレータによる抵抗増加を防止でき、漏洩電流を遮断することができる。

【0038】

また、セパレータに含まれる不織布基材及び高分子の体積比は、下記数式 (1) で表される数値範囲内であり得る。

【0039】

$$0.5 < (W_2 / D_2) / (W_1 / D_1) < 3.5 \dots (1)$$

[ここで、 W_1 は前記不織布基材の $1 m^2$ 当りの質量、 D_1 は前記不織布基材の密度、 W_2 は前記高分子の $1 m^2$ 当りの質量、 D_2 は前記高分子の密度を示す。]

上記の数値範囲を満たせば、セパレータに存在する気孔が、3次元的に相互結び付いて形成されるため、リチウムイオンの伝達効果が一層向上する。

【0040】

本発明によるセパレータの望ましい製造方法を下記するが、これによって限定されることはない。

【0041】

まず、繊維で形成され、前記繊維同士の間気孔が形成された、多数の気孔を有する不織布基材を用意する。

【0042】

次いで、引張強度が $80 MPa$ 以上、引張弾性率及び屈曲弾性率がそれぞれ $3,000 MPa$ 以上の高分子を溶媒に溶解させてコーティング溶液を製造した後、前記不織布基材にコーティング溶液をコーティングする。

【0043】

ここで、前記高分子を溶解させるための溶媒としては、使用しようとする高分子と溶解度指数が類似であり、沸点が低いものを使用することができる。これは、以降の溶媒の除去が容易であるためである。使用可能な溶媒の非制限的な例としては、アセトン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン (NMP)、シクロヘキサン、ジメチルアセトアミド (DMAC)、水またはこれらの混合体などが挙げられる。

【0044】

コーティング方法としては、当業界で周知の通常のコーティング方法を使用することができる。例えば、ディップ (dip) コーティング、ダイ (die) コーティング、ロール (roll) コーティング、コンマ (comma) コーティング、またはこれらの混合

10

20

30

40

50

方式など多様な方式を用いることができる。また、コーティング溶液は不織布基材の両面共にまたは片面のみに選択的に形成することができる。このようなコーティング方法によって、形成されたコーティング溶液は不織布基材の表面は勿論、不織布基材の特性上、その内部にも存在するようになる。

【0045】

一方、前記コーティング溶液を製造するとき、前記高分子及び溶媒の外に、上述した無機物粒子をさらに含むことができる。無機物粒子が含まれたコーティング溶液を使用すれば、気孔の大きさをより効果的に制御でき、電気化学素子が過熱してセパレータが溶融しても電極の短絡を防止することができる。

【0046】

前記コーティング段階の次に、コーティング溶液がコーティングされた不織布基材を乾燥する。これにより、溶媒が除去され、高分子コーティング層が形成されたセパレータが得られる。

【0047】

このような本発明のセパレータを正極と負極との間に介在させて電気化学素子を製造することができる。

【0048】

本発明の電気化学素子は電気化学反応を行うあらゆる素子を含み、具体的には、あらゆる種類の一次、二次電池、燃料電池、太陽電池またはスーパーキャパシタ素子のようなキャパシタなどが挙げられる。特に、前記二次電池のうちリチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池またはリチウムイオンポリマー二次電池などを含むリチウム二次電池が望ましい。

【0049】

本発明のセパレータと共に適用される電極としては、特に制限されず、当業界で周知の通常の方法で電極活物質を電極電流集電体に結着した形態で製造することができる。前記電極活物質のうち正極活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子の正極に使用される通常の前極活物質が使用でき、特にリチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウム鉄酸化物、またはこれらを組み合わせたリチウム複合酸化物を使用することができる。負極活物質の非制限的な例としては、従来電気化学素子の負極に使用される通常の前極活物質が使用でき、特にリチウム金属またはリチウム合金、炭素、石油コーク（petroleum coke）、活性炭素、グラファイトまたはその他炭素類などのようなリチウム吸着物質などを使用することができる。正極電流集電体の非制限的な例としては、アルミニウム、ニッケル、またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがあり、負極電流集電体の非制限的な例としては、銅、金、ニッケル、銅合金、またはこれらの組合せによって製造されるホイルなどがある。

【0050】

本発明で使用できる電解液は、 A^+B^- のような構造の塩であり、 A^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属陽イオンまたはこれらの組合せからなるイオンを含み、 B^- は PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ のような陰イオンまたはこれらの組合せからなるイオンを含む塩を、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ブチロラクトンまたはこれらの混合物からなる有機溶媒に溶解または解離したものであるが、これらに限定されることはない。

【0051】

前記電解液の注入は、最終製品の製造工程及び求められる物性に依じて、電池製造工程のうち適宜な段階において行えばよい。すなわち、電池組立ての前または電池組立ての最

10

20

30

40

50

終段階などにおいて注入すればよい。

【0052】

本発明のセパレータを電池に適用する工程は、一般的な工程である巻取(winding)の外、セパレータと電極との積層(lamination、stack)及び折り畳み(folding)工程を用いることができる。

【実施例】

【0053】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形され得、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

10

【0054】

実施例 1

(1) コーティング溶液の製造

メチレンクロライド溶媒に、高分子として引張強度が120MPa、引張弾性率が3,300MPa、屈曲弾性率が3,500MPaであるポリエーテルイミド(PEI、sabic 1010-1010R)を添加してPEI 5重量%のコーティング溶液を製造した。

【0055】

(2) セパレータの製造

前記コーティング溶液を用いて不織布(三菱製紙社製、LP1540)にディップコーティングした後、常温で12時間乾燥してセパレータを製造した。

20

【0056】

実施例 2

実施例1で製造したコーティング溶液を用いて実施例1で製造したセパレータにさらに一回ディップコーティングし、その後、常温で12時間乾燥してセパレータを製造した。

【0057】

実施例 3

メチレンクロライドの代わりにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶媒として使用し、ポリエーテルイミド(PEI)の代わりに引張強度が133MPa、引張弾性率が7,800MPa、屈曲弾性率が7,300MPaであるポリアミドイミド(PAI、tarlon 4275)を高分子として使用し、常温で48時間乾燥することを除いて、実施例1と同様の方法でセパレータを製造した。

30

【0058】

実施例 4

実施例3で製造したコーティング溶液を用いて実施例3で製造したセパレータにさらに一回ディップコーティングし、その後、常温で48時間乾燥してセパレータを製造した。

【0059】

比較例 1

コーティング溶液でコーティングしていない不織布(三菱製紙社製、LP1540)でセパレータを製造した。

40

【0060】

比較例 2

メチレンクロライドの代わりにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶媒として使用し、ポリエーテルイミド(PEI)の代わりに引張強度が21MPa、引張弾性率が250MPa、屈曲弾性率が271MPaであるポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)を高分子として使用することを除いて、実施例1と同様の方法でセパレータを製造した。

【0061】

比較例 3

50

比較例 2 で製造したコーティング溶液を用いて比較例 2 で製造したセパレータにさらに一回ディップコーティングし、その後、常温で 12 時間乾燥してセパレータを製造した。

【0062】

試験例 1：セパレータの引張強度測定

実施例 1 ないし 4、及び比較例 1 ないし 3 で製造したセパレータを 15 mm × 100 mm に裁断して試料を用意した。その後、用意した試料を用いて ASTM - D 882 に従って引張強度を測定して下記表 1 に示した。このとき、試料の引張速度は 50 mm / min に設定した。

【0063】

試験例 2：セパレータの穿孔強度測定

実施例 1 ないし 4、及び比較例 1 ないし 3 で製造したセパレータを 50 mm × 50 mm に裁断して試料を用意した。1 mm のラウンドチップ (round tip) が 120 mm / min の速度で作動するように設定した後、用意した試料を用いて ASTM - D 2852 に従って穿孔強度を測定し、下記表 1 に示した。

【表 1】

[表 1]

種類	厚さ (μm)	重量 (g/m^2)	気孔度 (%)	引張強度 (at break、 Mpa)	穿孔強度 (at break、 N)
実施例 1	16.1	15.02	52	88	2.1
実施例 2	16.5	16.29	44	92	3.2
実施例 3	15.8	14.22	55	91	2.2
実施例 4	16.3	16.12	49	101	3.4
比較例 1	15.5	12.37	63	68	1.3
比較例 2	16.1	15.40	49	69	1.2
比較例 3	16.9	16.01	42	72	1.4

【0064】

表 1 に示したように、実施例によれば、比較例に比べて引張強度と穿孔強度が高く測定されたことを確認できる。これは不織布基材を形成する繊維上に引張強度、引張弾性率及び屈曲弾性率の高い高分子がコーティングされることで、セパレータの強度が向上したことを意味する。

【0065】

以上の説明は、本発明の技術思想の例示的な説明に過ぎず、本発明が属する技術分野で通常の知識を持つ者であれば本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で多様な修正及び変形が可能であろう。したがって、本発明に開示された実施例は本発明の技術思想を説明するためのものであって、実施例によって本発明の技術思想の範囲が限定されることはない。本発明の保護範囲は請求範囲によって解釈すべきであり、同等な範囲内にある全ての技術思想は本発明の権利範囲に含まれると解釈せねばならない。

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 6 月 6 日 (2014.6.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

10

20

30

40

【請求項 1】

繊維で形成され、前記繊維同士の間気孔が形成された、多数の気孔を有する不織布基材と、

前記繊維表面のうち一部または全体に形成された高分子コーティング層と、を含み、

前記高分子コーティング層は、引張強度が 80 MPa 以上、引張弾性率及び屈曲弾性率がそれぞれ 3,000 MPa 以上の高分子を含むことを特徴とするセパレータ。

【請求項 2】

前記繊維の平均直径が 0.01 μm ないし 10 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載のセパレータ。

【請求項 3】

前記不織布基材は、長径が 0.05 μm ないし 70 μm である気孔を全体気孔数を基準に 50% 以上含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のセパレータ。

【請求項 4】

前記不織布基材は、気孔度が 30% ないし 80% であり、厚さが 10 μm ないし 30 μm であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のうちのいずれか 1 項に記載のセパレータ。

【請求項 5】

前記高分子が、ポリアミドエーテルケトン (PAEK)、ポリイミド (PI)、ポリアミド (PA)、ポリフェニレンスルホン (PPSU)、ポリフェニレンエーテル (PPE)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリベンゾイミダゾール (PBI)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリ(p-フェニレン2,6-ベンゾビスオキサゾール)、及びエポキシ樹脂からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のうちのいずれか 1 項に記載のセパレータ。

【請求項 6】

前記高分子コーティング層に付着した多数の無機物粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のうちのいずれか 1 項に記載のセパレータ。

【請求項 7】

前記無機物粒子は、平均粒度が 0.001 μm ないし 10 μm であって、BaTiO₃、Pb(Zr、Ti)O₃ (PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT、0 < x < 1、0 < y < 1)、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃ (PMN-PT)、ハフニア (HfO₂)、SrTiO₃、SnO₂、CeO₂、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO₂、Y₂O₃、Al₂O₃、SiC、及びTiO₂ からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のセパレータ。

【請求項 8】

前記無機物粒子の含量は、前記高分子 100 重量部を基準に 100 重量部ないし 10,000 重量部であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載のセパレータ。

【請求項 9】

前記セパレータは、気孔度が 5% ないし 50% であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 8 のうちのいずれか 1 項に記載のセパレータ。

【請求項 10】

下記数式 (1) で表される数値範囲を満たすことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 9 のうちのいずれか 1 項に記載のセパレータ。

$$0.5 < (W_2 / D_2) / (W_1 / D_1) < 3.5 \dots (1)$$

[ここで、W₁ は前記不織布基材の 1 m² 当りの質量、D₁ は前記不織布基材の密度、W₂ は前記高分子の 1 m² 当りの質量、D₂ は前記高分子の密度を示す。]

【請求項 11】

正極、負極、及び前記正極と前記負極との間に介在したセパレータを含む電気化学素子において、

前記セパレータは、請求項 1 ないし請求項 10 のうちいずれか 1 項に記載のセパレータであることを特徴とする電気化学素子。

【請求項 12】


前記電気化学素子が、リチウム二次電池であることを特徴とする請求項 11 に記載の電気化学素子。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003723


A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/04(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) H01M 2/14; B01D 69/08; D06M 15/00; H01M 10/40; H01M 2/16; H01M 10/05; H01M 8/02; B82Y 30/00; H01M 10/02; H01M 10/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: tensile strength, coating, separator, secondary battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2010-0092988 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 23 August 2010 See abstract, paragraphs [0094], [0112] and claims 1, 4 and 10.	1-12
Y	KR 10-2006-0097755 A (SHOWA DENKO K.K.) 15 September 2006 See page 4, line 10, claim 1 and figures 1-2.	1-12
A	KR 10-2003-0068017 A (PARK, Hun Hwee) 19 August 2003 See page 2, lines 30-51, claims 1-6 and figure 2.	1-12
A	KR 10-0546031 B1 (HITACHI MAXELL, LTD.) 24 January 2006 See page 4, lines 42-44, claims 1, 7-8 and figures 1-2.	1-12
A	KR 10-0877161 B1 (KOLONGLOTECH, INC et al.) 07 January 2009 See abstract, claims 6, 11-12 and figures 1a-1b.	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 03 SEPTEMBER 2013 (03.09.2013)		Date of mailing of the international search report 05 SEPTEMBER 2013 (05.09.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003723

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2010-0092988 A	23/08/2010	AU 2003-246379 A1	19/03/2004		
		EP 1535358 A2	01/06/2005		
		JP 04800618 B2	26/10/2011		
		JP 2005-536658 A	02/12/2005		
		KR 10-0988449 B1	18/10/2010		
		US 2005-0255769 A1	17/11/2005		
		US 2010-0291292 A1	18/11/2010		
		US 7807286 B2	05/10/2010		
		US 7892673 B2	22/02/2011		
		WO 2004-021499 A2	11/03/2004		
		KR 10-2006-0097755 A	15/09/2006	CN 1898827 A	17/01/2007
				CN 1898827 C	10/09/2008
EP 1698009 A2	06/09/2006				
JP 05013670 B2	29/08/2012				
JP 2005-209641 A	04/08/2005				
US 2007-0178349 A1	02/08/2007				
US 7521142 B2	21/04/2009				
WO 2005-062407 A2	07/07/2005				
KR 10-2003-0068017 A	19/08/2003	KR 20-0284132 Y1	27/07/2002		
KR 10-0546031 B1	24/01/2006	AU 2003-211881 A1	02/09/2003		
		CN 100559632 C	11/11/2009		
		CN 1275339 C	13/09/2006		
		CN 1543683 A	03/11/2004		
		CN 1543683 C	13/09/2006		
		CN 1828978 A	06/09/2006		
		JP 04036832 B2	23/01/2008		
		JP 04652984 B2	16/03/2011		
		JP 2006-156412 A	15/06/2006		
		US 2004-0142245 A1	22/07/2004		
		WO 03-063269 A1	31/07/2003		
KR 10-0877161 B1	07/01/2009	NONE			

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2013/003723
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 2/14(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류틀 기재) H01M 2/14; B01D 69/08; D06M 15/00; H01M 10/40; H01M 2/16; H01M 10/05; H01M 8/02; B82Y 30/00; H01M 10/02; H01M 10/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 인장강도, 코팅, 세퍼레이터, 2차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2010-0092988 A (에보닉 테구사 게엠베하) 2010.08.23 요약, 문단번호 [0094], [0112] 및 청구항 1, 4, 10 참조.	1-12
Y	KR 10-2006-0097755 A (쇼와 덴코 가부시카이가이사) 2006.09.15 페이지 4, 라인 10, 청구항 1 및 도면 1-2 참조.	1-12
A	KR 10-2003-0068017 A (박현희) 2003.08.19 페이지 2, 라인 30-51, 청구항 1-6 및 도면 2 참조.	1-12
A	KR 10-0546031 B1 (히다치 막셀 가부시카이가이사) 2006.01.24 페이지 4, 라인 42-44, 청구항 1, 7-8 및 도면 1-2 참조.	1-12
A	KR 10-0877161 B1 (코오롱글로벌주식회사 외 2명) 2009.01.07 요약, 청구항 6, 11-12 및 도면 1a-1b 참조.	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 복제 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 09월 03일 (03.09.2013)	국제조사보고서 발췌일 2013년 09월 05일 (05.09.2013)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김태훈 전화번호 +82-42-481-8407	

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2013/003723	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0092988 A	2010/08/23	AU 2003-246379 A1	2004/03/19
		EP 1535358 A2	2005/06/01
		JP 04800618 B2	2011/10/26
		JP 2005-536658 A	2005/12/02
		KR 10-0988449 B1	2010/10/18
		US 2005-0255769 A1	2005/11/17
		US 2010-0291292 A1	2010/11/18
		US 7807286 B2	2010/10/05
		US 7892673 B2	2011/02/22
		WO 2004-021499 A2	2004/03/11
		KR 10-2006-0097755 A	2006/09/15
CN 1898827 C	2008/09/10		
EP 1698009 A2	2006/09/06		
JP 05013670 B2	2012/08/29		
JP 2005-209641 A	2005/08/04		
US 2007-0178349 A1	2007/08/02		
US 7521142 B2	2009/04/21		
WO 2005-062407 A2	2005/07/07		
KR 10-2003-0068017 A	2003/08/19	KR 20-0284132 Y1	2002/07/27
KR 10-0546031 B1	2006/01/24	AU 2003-211881 A1	2003/09/02
		CN 100559632 C	2009/11/11
		CN 1275339 C	2006/09/13
		CN 1543683 A	2004/11/03
		CN 1543683 C	2006/09/13
		CN 1828978 A	2006/09/06
		JP 04036832 B2	2008/01/23
		JP 04652984 B2	2011/03/16
		JP 2006-156412 A	2006/06/15
		US 2004-0142245 A1	2004/07/22
		WO 03-063269 A1	2003/07/31
KR 10-0877161 B1	2009/01/07	없음	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72)発明者 キム、ジョン - フン

大韓民国テジョン、ソ - グ、チョンサ - 口、281、218 - 1002

(72)発明者 ユン、ス - ジン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、エキスポ - 口、501、106 - 201

(72)発明者 チョ、ピョン - ギュ

大韓民国テジョン、ユソン - グ、ガジョン - 口、295、9 - 201

(72)発明者 ホン、ジャン - ヒョク

大韓民国テジョン、ソ - グ、トゥンサン - 口、201、204 - 503

(72)発明者 ハン、ダ - キョン

大韓民国テジョン、ユソン - グ、テクノ、1 - 口、12 - 22、エイ - 247

Fターム(参考) 5E078 AB01 CA06 CA07 CA08 CA09 CA17 CA18

5H021 BB12 CC02 CC04 EE02 EE07 EE09 EE21 EE22 EE23 HH01

HH02 HH03 HH06