

(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5月16日(16.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/069697 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 1/26 (2006.01) *C08J 9/36* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
B32B 37/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/078871
- (22) 国際出願日: 2012年11月7日(07.11.2012)
- (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 2011-244112 2011年11月8日(08.11.2011) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 久万 琢也(KUMA, Takuya); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社
滋賀事業場内 Shiga (JP). 大倉 正寿(OHKURA, Masatoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社
滋賀事業場内 Shiga (JP). 若原 葉子(WAKAHARA, Yoko); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社
滋賀事業場内 Shiga (JP).

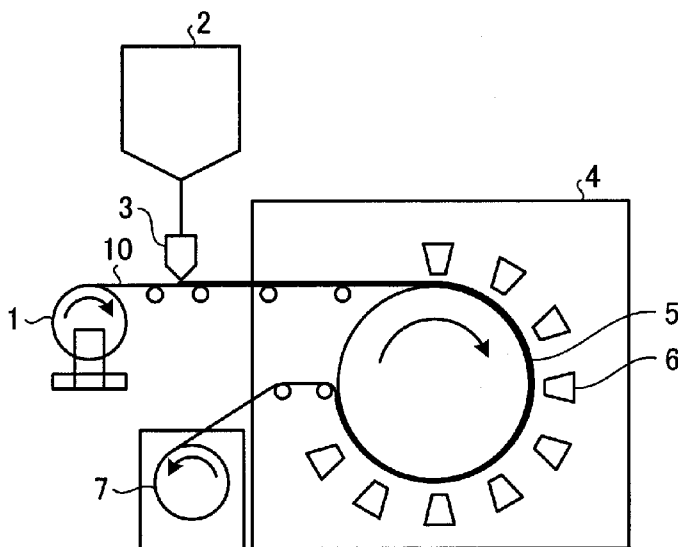
- (74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POROUS FILM LAMINATE, POROUS FILM LAMINATE, AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 多孔性フィルム積層体の製造方法、多孔性フィルム積層体および蓄電デバイス



(57) Abstract: Provided is a method for producing a porous film laminate which exhibits excellent productivity and quality when a functional layer is provided on a porous film by coating. The present invention is a method for producing a porous film laminate by forming a functional layer on a porous film, said method being characterized by comprising: a coating step wherein a coating liquid that contains a material for forming the functional layer is applied onto the porous film; and a drying step wherein the porous film, onto which the coating liquid has been applied, is brought into contact with a temperature-controlled heating body so that the solvent in the coating liquid is removed, thereby forming the functional layer.

(57) 要約: 多孔性フィルム上に機能層をコーティングする際、生産性、品位に優れた多孔性フィルム積層体の製造方法を提供する。本発明は、多孔性フィルム上に機能層を形成して多孔性フィルム積層体を製造する方法であって、前記多孔性フィルム上に前記機能層を形成する材料を含む塗液を塗布する塗布工程と、塗液が塗布された前記多孔性フィルムを、温度制御された発熱体に接触させ、塗液中

の溶媒を除去して機能層を形成する乾燥工程と、を含むことを特徴とする。

WO 2013/069697 A1

明 細 書

発明の名称：

多孔性フィルム積層体の製造方法、多孔性フィルム積層体および蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、多孔性フィルム上に機能層を形成してなる多孔性フィルム積層体の製造方法、多孔性フィルム積層体および蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 多孔性フィルムは、電池や電解コンデンサーのセパレータや各種分離膜、衣料、医療用途における透湿防水膜、フラットパネルディスプレイの反射板や感熱転写記録シートなど多岐に亘る用途への展開が検討されている。中でも、ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話、デジタルカメラなどのモバイル機器や、電気自動車、ハイブリッド車などに広く使用されているリチウムイオン電池用のセパレータとして好適である。

[0003] 近年、リチウムイオン電池が高出力・高容量化されるにつれ、セパレータへの安全性向上の要求も高まっており、多孔性フィルムの表面に無機粒子や耐熱樹脂からなる層をコーティングして、耐熱性を付与する検討が行われている。

[0004] 例えば、耐熱性、加工性に優れたポリプロピレン多孔性フィルムとして、多孔性フィルム上に180℃以上の軟化点を有する粒子が所定密度で存在する粒子層を有するものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1では、該粒子層を、未延伸シートを縦方向に延伸後、粒子層を形成する塗液を塗布し、横方向の延伸温度、例えば150℃で予熱して塗液中の溶媒を除去した後、横方向に延伸している。しかしながら、この方法では、乾燥炉長が長くなるとともに、多孔性フィルムがロールや支持体に接触していない区間が長いため、強度の低い多孔性フィルムでは、シワが入ったり、多孔性フィルムが搬送張力により伸びるなど平面性や品位が低下する場合があ

った。

[0005] また、アラミド紙上にイオン性物質、水酸基含有物質およびシリコン化合物から選ばれる少なくとも１種をコーティングしてなるセパレータが開示されている（例えば、特許文献２参照）。特許文献２では、アラミド紙上にコーティングを形成する際、１５０℃で３０分乾燥している。しかしながらこの方法では、乾燥炉長が長く、多孔性フィルムがロールや支持体に接触していない区間が長いため、強度の低い多孔性フィルムでは、シワが入ったり、多孔性フィルムが搬送張力により伸びるなど平面性や品位が低下する場合があった。また、溶媒の乾燥に長時間を要するため生産性が不十分であり、低コスト化が困難な場合があった。

[0006] さらに、基材膜の片面または両面に有機高分子化合物からなるコーティング層を形成する方法であって、コーティング膜を形成する塗液を塗布した後、塗液面の最表面のみを一旦凝固した後、塗布された塗液を凝固浴中で凝固させるコーティング膜の製造方法が開示されている（例えば、特許文献３参照）。特許文献３では、塗布された塗液の表面から、溶媒である水溶性有機溶媒を除去して最表層のみを凝固するために、塗工面への送風処理、加熱処理、所定の混合溶剤によるシャワー処理、または、所定の混合溶媒の蒸気またはミストでの暴露を行った後、所定の混合溶媒からなる凝固浴に浸漬させて塗工層を凝固し、水洗、乾燥を行う。しかしながら、特許文献３に記載の方法では、所定の混合溶媒と有機高分子化合物との組み合わせにしか採用できないものであり、塗液から溶媒を除去した後、水洗、乾燥を行なう必要があるため、工程が複雑であり、生産性も不十分であった。

[0007] さらにまた、多孔質膜に塗液を塗布した塗布型セパレータの製造方法であって、多孔質膜への塗液の塗布、乾燥工程を、複数の搬送ロールを含む搬送系で、多孔質膜に所定の張力を印加し、搬送することにより行なう方法が開示されている（例えば、特許文献４参照）。しかしながら、特許文献４では、塗液からの溶剤の除去を、乾燥機で行なうものであるため、乾燥炉長が長く、多孔性フィルムがロールや支持体に接触していない区間が長いため、強

度の低い多孔性フィルムでは、シワが入ったり、多孔性フィルムが搬送張力により伸びるなど平面性や品位が低下する場合があった。また、溶媒の乾燥に長時間を要するため生産性が不十分であり、低コスト化が困難な場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-227819号公報

特許文献2：特開2009-87948号公報

特許文献3：特開2010-149011号公報

特許文献4：特開2011-181459号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、上記した問題点を解決することにある。すなわち、本発明の課題は、多孔性フィルム上に機能層を形成してなる多孔性フィルム積層体の製造方法であって、生産性、品位に優れた多孔性フィルム積層体を、生産性を低下させずに提供しうる多孔性フィルム積層体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、多孔性フィルム上に機能層を形成してなる多孔性フィルム積層体を製造する方法であって、前記多孔性フィルム上に機能層を形成する材料を含む塗液を塗布する塗布工程と、塗液が塗布された前記多孔性フィルムを、温度制御された発熱体に接触させ、塗液中の溶媒を除去する乾燥工程と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、多孔性フィルム上に機能層をコーティングする際に、乾燥時間を短縮でき、更にシワなどの平面性不良

が発生しにくいため、品位に優れた多孔性フィルム積層体を低コストで提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法に使用する装置の模式図の一例である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、多孔性フィルム上に機能層を形成してなる多孔性フィルム積層体を製造する方法であって、前記多孔性フィルム上に機能層を形成する材料を含む塗液を塗布する塗布工程と、塗液が塗布された前記多孔性フィルムを、温度制御された発熱体に接触させ、塗液中の溶媒を除去する乾燥工程と、を含むことを特徴とする。

[0014] ここで本発明に用いる多孔性フィルムとしては、製法は特に限定されず、不織布、 β 晶法やラメラ延伸法など乾式法、抽出法、更にはフィルムを製膜後レーザーなどを利用して物理的に貫通孔を開けた多孔性フィルムなど種々のものを用いることができる。中でも、低コスト化が可能であることから不織布や乾式法により製造された多孔性フィルムが好ましい。適度なフィルム強度を有することから乾式法により製造された多孔性フィルムがさらに好ましい。また、多孔性フィルムに用いる樹脂の材質も特に限定されず、ポリアミド、アラミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートなど種々のものを採用することができる。特に、材料コストを低減でき多孔性フィルムを低価格で製造できるためポリオレフィンが好ましく、中でも耐熱性が高く乾燥温度を高く設定できることからポリプロピレンがさらに好ましい。

[0015] ここで多孔性フィルムは、透気性を有するフィルムを示し、透気抵抗は特に限定されないが、セパレータ用途に用いる場合、 $1 \sim 1,000$ 秒/100mlであることが好ましい。

[0016] 本発明の製造方法における機能層とは、目的や組成は特に限定されず、耐

熱性を向上させるための耐熱層、滑り性を向上させるための易滑層、他部材との接着性を向上させるための易接着層、表面の塗れ性を改善するための親水層など、何らかの機能を発現させる層をいう。

[0017] 本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法において、機能層を形成する塗液は、機能層を形成する材料成分と、該材料成分を溶解または分散する溶媒を含む。また、機能層を形成する塗液は、機能層を形成する材料成分としての有機樹脂粒子および／または無機粒子と、前記材料成分間および／または前記材料成分と前記多孔性フィルムとを固着するバインダーと、前記材料成分および前記バインダーを溶解または分散する溶媒とを含むことが好ましい。

[0018] 機能層を形成する材料成分として使用される有機樹脂粒子としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、エチレンまたはプロピレンをモノマー単位として含む共重合体、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォンや、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどの窒化芳香族化合物、ポリメトキシシラン系化合物の架橋物、ポリスチレン系化合物の架橋物、アクリル系化合物の架橋物、ポリウレタン系化合物の架橋物、ポリエステル系化合物の架橋物、フッ素系化合物の架橋物が好ましく用いられる。有機樹脂粒子は、後述する溶媒に溶解する場合は、その大きさは特に限定されないが、分散して使用する場合は、0.1～5 μm 程度の粒子径のものを使用することが好ましい。機能層が耐熱層である場合、軟化点または融点が180℃以上の有機樹脂粒子が好ましく、200℃以上の有機樹脂粒子がより好ましい。

[0019] 機能層を形成する材料成分として使用される無機粒子としては、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、酸化亜鉛（亜鉛華）、酸化アンチモン、酸化セリ

ウム、酸化錫、酸化ランタン、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸鉛（鉛白）、硫酸カルシウム、硫酸鉛、硫化亜鉛、マイカ、雲母チタン、タルク、クレイ、カオリン、フッ化リチウム、フッ化カルシウムが好ましく用いられる。0.1～5 μm 程度の粒子径の無機粒子を使用することが好ましい。

[0020] 有機樹脂粒子や無機粒子などの、材料成分間および／または材料成分と多孔性フィルムとを固着するバインダーとして、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、セルロースおよび／またはセルロース塩、アクリル系樹脂、ポリビニルブチラル、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリイミド、ポリアミド、ポリサルファイド、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、メラミン樹脂、ポリビニルピリジン、高級アルコール類等の樹脂およびこれらの塩を例示することができる。バインダーとして樹脂を使用する場合、軟化点または融点が、50℃～120℃のものが好ましい。

[0021] また、バインダーとして、上記に例示したものに加え、オキシラン環含有化合物および／またはその重合物を使用することが好ましい。オキシラン環含有化合物としては、各種エポキシ樹脂、グリシジル（メタ）クリレート等のエポキシ基含有（メタ）クリレート、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基含有有機ケイ素化合物が挙げられるが、耐電解液性の観点からエポキシ樹脂が好ましく使用される。エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリエチレンオキシド型エポキシ樹脂、ポリプロピレンオキシド型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上の混合物として使用できる。また、耐電解

液性の観点から、2官能以上のエポキシ樹脂を用いるのが好ましく、可撓性の観点からは、エポキシ当量100以上がよく、300以上がさらに好ましい。また、環境、作業性の観点から、水溶性エポキシ樹脂の使用が好ましく、ソルビトールポリグリシドキシエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等の2官能以上の脂肪族エポキシ樹脂が挙げられ、1種あるいは2種以上の混合物として使用できる。

[0022] さらに、これらオキシラン環含有化合物の硬化促進、低温硬化を目的として、各種硬化触媒を併用してもよい。硬化剤としては、ルイス酸等の酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸等の酸無水物、アルウミニウムアセチルアセトネート等の各種金属錯体化合物、金属アルコキシド、アルカリ金属の有機カルボン酸塩および炭酸塩、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の脂肪族アミン、変性脂肪族ポリアミン、変性芳香族ポリアミン、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリブチルアミン、トリス（ジメチルアミノ）メチルフェノール等の第三級アミン、*m*-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン等の芳香族アミン、アミノエチルピペラジン等の環状アミン、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、三フッ化硼素、三フッ化硼素-モノエチルアミンコンプレックスなどが挙げられ、単独あるいは2種以上の混合物として使用できる。これら、硬化剤の使用量、硬化条件は特に限定されず、適宜、実験的に定められるものである。本発明でいうオキシラン環含有化合物の重合物とは、重合体の繰り返しユニット中にオキシラン環含有化合物のオキシラン環開環残基が含まれていればよく、オキシラン環含有化合物単独で構成されていなくても差支えない。例えば

、オキシラン環を開環重合したり、ジオール類やジアミン類、イソシアネート類等で重付加、重縮合したものなど特に限定されない。また、活性水素を持つ樹脂の架橋成分として重合されたものでもよい。さらに、オキシラン環にアルコール、アセタール、アセチレン、アルキルハライド、2-アミノチオール、カルバミルクロライド、エチレンイミン、ハロヒドリン、ケトン、ホスフィン、オキシ塩化リン、亜硫酸ソーダ、チオイソシアネート、チオール、アセトアセテート、アシルハライド、アミド、アンモニア、アチド、二酸化炭素、シアノアセテート、ベンゼン、青酸、ニトロシルクロライド、フタルイミド、チオシアン酸、チオニールクロライド、アセトニトリル、アルデヒド、二硫化炭素、ジボラン、グリニヤ試薬、硫化水素、ホスゲン、亜リン酸、四塩化ケイ素、スルフリルクロライド、チオール酸、水等の物質を反応後、各種重合方法で重合したものでもよい。

[0023] 本発明の塗液に使用するバインダーとして、セルロースおよび／またはセルロース塩と、オキシラン環含有化合物および／またはその重合物を併用することが好ましい。セルロースおよび／またはセルロース塩としては、特に限定されるものではないが、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられる。なかでも、カルボキシメチルセルロースまたはその塩およびヒドロキシエチルセルロースまたはその塩よりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが、オキシラン環含有化合物との反応性の観点から特に好ましい。

[0024] 塗液に使用される溶媒としては、水、酢酸エチル、塩化メチレン、アセトン、エタノール、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドンなどから選ばれる少なくとも1種類の溶媒を使用することができる。

[0025] また、溶媒は、使用する多孔性フィルムを溶解しないことが好ましい。更に、溶媒は、使用する多孔性フィルムに常圧下で含浸しないことが好ましい。ここで、「溶媒が多孔性フィルムに含浸しない」とは、多孔性フィルム上に溶媒を1滴垂らしたとき、溶媒がフィルム上ではじかれ、1分以内に実質

的に多孔性フィルム内部に浸透しないことを意味する。例えば、多孔性フィルムとして、多孔性ポリプロピレンフィルムや、多孔性ポリエチレンフィルムを用いる場合、水はこれらの多孔性フィルムに含浸しないが、アセトンは含浸する。多孔性フィルムに含浸する溶媒を用いると、塗液中のバインダーが多孔性フィルム内部で固化し、得られる多孔性フィルム積層体の透気抵抗が悪化する場合がある。上記観点から多孔性フィルムとして、多孔性ポリプロピレンフィルムや、多孔性ポリエチレンフィルムを用いる場合、水が溶媒として好適に用いられ、更には、水を85質量%以上の割合で含む混合溶媒であることが好ましい。

[0026] また、特に耐熱性を向上させたセパレータ用の多孔性フィルム積層体を製造する場合には、無機粒子と溶媒とを含む塗液を用いると、生産性良く耐熱性に優れた多孔性フィルム積層体を得ることができるため好ましい。なお、本願において溶媒とは、乾燥工程でその少なくとも一部が乾燥除去されるものを意味する。従って、そのような機能を有する限り、塗液中の成分が溶媒に溶解していても、溶解していなくてもよく、溶質を溶解させる溶剤が使用可能であり、無機粒子などを分散させてスラリー状の塗液を形成させるための分散媒も使用可能である。

[0027] 本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、塗布工程において多孔性フィルム上に上記した材料粒子を含む塗液を塗布した後、乾燥工程において、前記塗布工程で塗液が塗布された多孔性フィルムを、温度制御された発熱体に接触させ、塗液中の溶媒を除去して機能層を形成することを特徴とする。塗液が塗布された多孔性フィルムを発熱体に直接接触させることにより、熱伝導による溶媒の加熱・乾燥が可能となり、熱風による従来のコーティングにおける乾燥方法に比べ乾燥効率が高く、飛躍的に乾燥時間を短縮可能である。また、乾燥中、塗液が塗布された多孔性フィルムが発熱体と直接接触しているため、発熱体を支持体として多孔性フィルムを搬送することが可能であり、強度の低い多孔性フィルムを用いても、搬送時のシワの発生や平面性の悪化を抑制することが可能である。

[0028] また、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、塗布工程において、多孔性フィルムの片面に塗液を塗布し、乾燥工程において、多孔性フィルムの塗液を塗布した面（以下「塗工面」という）の裏面に発熱体を接触させることがより好ましい。塗工面の裏面、すなわち塗液が塗布されていない多孔性フィルム面に発熱体を接触させることにより、多孔性フィルム面と塗工面の表層の両方から溶媒を乾燥させることができるため、高い乾燥効率を得ることができる。塗工面を発熱体に接触させると、塗工面から溶媒が乾燥しないため乾燥時間が長くなったり、塗工面が発熱体に転写してしまう場合がある。また、片面からのみ溶媒の乾燥が進む場合、使用する塗液によっては、塗液中のバインダーなどの成分が表層側や多孔性フィルム側に偏在する、いわゆるマイグレーションが発生する場合があった。塗液を塗布した面の裏面に発熱体を接触させることにより、多孔性フィルム面と塗工面の表層の両方から溶媒を短時間で乾燥させることができるため、マイグレーションが発生しにくく、塗工層（機能層）の厚み方向の組成分布を均一化することができる。なお、塗工面に残存する溶媒量のある程度低減した後は、第2の発熱体に塗工面を接触させて更に乾燥を進めてもよい。

[0029] 本発明の多孔性フィルム積層体は、上述した観点から、機能層中の厚み方向のバインダー量が均一である。ここで、「厚み方向のバインダー量が均一」とは、機能層中の厚み方向の表層側のバインダー量を b_1 、多孔性フィルム側のバインダー量を b_2 としたとき、バインダー量の比 b_1/b_2 の値が $0.9 \sim 1.1$ であることをいう。機能層中の厚み方向のバインダー量の比が $0.9 \sim 1.1$ であることで、少ないバインダー量でも機能層中の粒子を結着させることが出来る。バインダー量の比 b_1/b_2 の値が $0.9 \sim 1.1$ である多孔性フィルム積層体は、耐熱安定性、高透気性、電氣的安定性の観点から好ましい。バインダー量の比 b_1/b_2 は $0.95 \sim 1.05$ であることがより好ましい。上記バインダー量の比は、多孔性フィルムに塗液を塗布後、加熱ロールなどの発熱体に接触させて塗液中の溶媒を短時間で乾燥させることにより達成可能である。この時の乾燥時間は $1 \sim 10$ 秒であるこ

とが好ましい。

[0030] 以下に本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法を具体的な一例をもとに説明する。なお、本発明の製造方法はこれに限定されるものではない。

[0031] 図1は本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法において使用する装置の模式図の一例である。図1において、巻出機1から巻き出された多孔性フィルム10には、塗液用ホッパー2に蓄えられた塗液がスリットダイ3により塗布され、乾燥オーブン4により乾燥される。乾燥オーブン4内では、塗液が塗布された多孔性フィルム10は加熱ロール5（発熱体）との接触により加熱され、塗液中に含まれる溶媒が除去されると共に、加熱ロール5の周囲に配された熱風ノズル6によっても溶媒が除去されて、機能層が形成された多孔性フィルム積層体が製造される。多孔性フィルム積層体は、最終的に巻取機7により巻取られる。上記した加熱ロール5（発熱体）は、図示しない制御装置により、その温度が制御されている。

[0032] なお、塗布方式（塗工方式）は特に限定されず、ドクターブレード方式、グラビア方式、ダイ方式、ナイフ方式、リバーズ方式、ディップ方式など既存の塗工方式を採用することができる。

[0033] また、発熱体としては、特に限定されず、上記した加熱ロールの他にも、エンドレスベルトなどを用いることができるが、装置が簡略化できることから加熱ロールであることが好ましく、中でも乾燥効率が高いことから金属製の加熱ロールであることが好ましい。

[0034] 本発明の乾燥工程において、多孔性フィルムの軟化温度を T_m （℃）としたとき、発熱体の温度（図1においては加熱ロールの温度）を、 $(T_m - 5)$ ℃以下に制御して多孔性フィルムと接触させることが好ましい。発熱体の温度が $(T_m - 5)$ ℃を超えると、搬送中に多孔性フィルムが軟化して伸びたり平面性が悪化する場合がある。

[0035] また、乾燥工程において、塗液に含まれる溶媒の沸点を T_b （℃）としたとき、発熱体（加熱ロール）の温度は、 $(T_b - 30)$ ℃以上、 $(T_b + 30)$ ℃以下に制御して多孔性フィルムと接触させることが好ましい。発熱体

の温度が $(T_b - 30)^\circ\text{C}$ 未満では乾燥温度が低く、乾燥に長時間を要するため生産性が低下する場合がある。一方、 $(T_b + 30)^\circ\text{C}$ を超えると、溶媒の乾燥速度が速すぎて機能層の表面が粗れる場合がある。発熱体（加熱ロール）の温度は、 $(T_b - 20)^\circ\text{C}$ 以上、 $(T_b + 20)^\circ\text{C}$ 以下であるとより好ましく、 $(T_b - 10)^\circ\text{C}$ 以上、 $(T_b + 10)^\circ\text{C}$ 以下が更に好ましい。

[0036] また、塗液を塗布した多孔性フィルム（片面に塗布する場合は多孔性フィルム面となる）と、発熱体（加熱ロール）との接触時間は、0.5～20秒であることが好ましい。0.5秒未満であると、溶媒の乾燥が不十分である場合があり、20秒を超えると生産性が悪くなり、多孔性フィルム積層体のコストが高くなる場合がある。接触時間は、0.5～15秒であればより好ましく、1～10秒であれば更に好ましい。

[0037] また、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、塗液を塗布した多孔性フィルムと発熱体との接触による熱伝導に加え、熱風による対流伝熱を用いて溶媒を除去すると、溶媒の乾燥効率を一層高めることができるため好ましい。ただし、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法においては、対流伝熱などを併用する場合においても、塗液中の溶媒の90%以上を熱伝導からの熱量により乾燥することが、乾燥時間短縮及び生産性向上の観点から好ましい。

[0038] なお、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法においては、塗布工程および乾燥工程を多孔性フィルムの製膜工程中に適用し、インラインのコーティング方法としてもよい。本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、従来のコーティング装置を用いた場合に比べ乾燥時間を大幅に短縮できることから、設備を小型化でき、インラインのコーティング方法として好適に用いることができる。

[0039] また、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法においては、複数の塗布工程や乾燥工程を用いて、両面塗布や多層塗布を行ってもよい。

[0040] 本発明の多孔性フィルム積層体は、透気抵抗が1～1,000秒/100

mlであることが好ましい。透気抵抗が1, 000秒/100mlを超えると、蓄電デバイス用セパレータとして用いたときに電池の抵抗が大きすぎる場合がある。多孔性フィルム積層体の透気抵抗は、より好ましくは50~500秒/100ml、更に好ましくは80~300秒/100mlである。

[0041] 本発明の多孔性フィルム積層体、および本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法により製造した多孔性フィルム積層体は、生産性や品位に優れることから、包装用品、衛生用品、農業用品、建築用品、医療用品、分離膜、光拡散板、反射シート用途で用いることができるが、特に蓄電デバイス用のセパレータとして好ましく用いることができる。本発明の多孔性フィルム積層体、および本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法により製造した多孔性フィルム積層体からなるセパレータは、蓄電デバイスの正極と負極の間に設けられ、該電極の接触を防止しつつ、電解液中のイオンを効率よく透過できる。ここで、蓄電デバイスとしては、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池や、リチウムイオンキャパシタなどの電気二重層キャパシタなどを挙げることができる。このような蓄電デバイスは充放電することで繰り返し使用することができるので、産業装置や生活機器、電気自動車やハイブリッド電気自動車などの電源装置として使用することができる。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、特性は以下の方法により測定、評価を行った。

[0043] (1) 厚み

接触式の膜厚計ミットヨ社製ライトマチックVL-50A(10.5mmφ超硬球面測定子、測定荷重0.06N)にて測定した。測定は場所を替えて10回行い、その平均値を多孔性フィルムまたは多孔性フィルム積層体の厚みとした。

[0044] (2) 透気抵抗

多孔性フィルムまたは多孔性フィルム積層体から100mm×100mmの大きさの正方形を切取り試料とした。JIS P 8117(1998)

のB形ガーレー試験器を用いて、23℃、相対湿度65%にて、100mlの空気の透過時間の測定を行った。測定は試料を替えて3回行い、透過時間の平均値をそのフィルムの透気抵抗とした。

[0045] (3) 機能層中のバインダー量の比

ミクロトーム法にて多孔性フィルム積層体の断面試料を作成し、カーボン蒸着した後、EPMA法により以下の条件で機能層中の厚み方向のNa分布状態を確認した。Naは、バインダーとして使用するカルボキシメチルセルロース由来の成分である。得られた厚み方向のラインプロファイルについて、機能層中の表層側半分の領域のNa量の平均値をNa1、多孔性フィルム側半分の領域のNa量の平均値をNa2としたとき、Na1/Na2の値を、機能層中の厚み方向のバインダー量の比b1/b2の値とした。

元素分布分析（波長分散法：検出可能元素 $_{5}\text{B} \sim _{92}\text{U}$ ）

a) 装置 島津製作所 電子線マイクロアナライザー（EPMA） EPM A-1610

b) 加速電圧 15 kV

c) 照射電流 30 nA

d) 計測時間 20 msec

e) ビームサイズ $1\ \mu\text{m}$

f) データポイント $240 \times 240\ \text{point}$

g) エリアサイズ $22.66 \times 22.66\ \mu\text{m}$

h) 分析X線・分光結晶 $\text{NaK}\alpha\ (11.9087\ [\text{\AA}]) \cdot \text{RAP}$

[0046] <多孔性フィルムの準備>

多孔性フィルムの原料樹脂として、住友化学（株）製ホモポリプロピレンFLX80E4（融点：165℃）を94質量部、高溶融張力ポリプロピレン樹脂であるBase11製ポリプロピレンPF-814を1質量部、エチレン-オクテン-1共重合体であるダウ・ケミカル製Engage8411（メルトインデックス：18g/10分）を5質量部に加えて、 β 晶核剤であるN,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキシアミ

ド（新日本理化（株）製、Nu-100、以下、単に β 晶核剤と表記）を0.2質量部、さらに酸化防止剤であるチバ・スペシャリティ・ケミカルズ製IRGANOX 1010、IRGAFOS 168を各々0.15、0.1質量部、この比率で混合されるように計量ホッパーから二軸押出機に原料供給し、300℃で熔融混練を行い、ストランド状にダイから吐出して、25℃の水槽にて冷却固化し、チップ状にカットしてチップ原料とした。

[0047] このチップを単軸押出機に供給して220℃で熔融押出を行い、25 μ mカットの焼結フィルターで異物を除去後、Tダイから120℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出し、ドラムに15秒間接するようにキャストして未延伸シートを得た。ついで、100℃に加熱したセラミックロールを用いて予熱を行いフィルムの長手方向に5倍延伸を行った。一旦冷却後、次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持させて導入し、145℃で8倍に延伸した。そのまま、幅方向に8%のリラックスを掛けながら155℃で6秒間の熱処理を行い、クリップで把持したフィルムの端部をスリットして除去し、コアに巻き取り、厚み20 μ mの多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルムの透気抵抗は180秒/100mlであった。

[0048] <塗液の準備>

下記に示す材料を試薬瓶に入れ、攪拌翼を用いて1時間攪拌し塗液を準備した。

シリカ粒子（電気化学工業（株）製“SFP20”） 15質量部

ポリエチレン粒子（三井化学（株）製ケミパール“W100”） 10質量部

オキシラン環含有化合物（ナガセケムテックス（株）製デナコール“EX-861”） 2.0質量部

カルボキシメチルセルロース（ダイセル化学工業（株）製“CMCダイセル2240”） 2.0質量部

イオン交換水（溶媒） 71質量部

[0049] （実施例1）

上記多孔性フィルムを巻出機から巻き出し、ドクターブレード方式により上記塗液を多孔性フィルムの片面に塗工し、続いて100℃に加熱した金属ロールに、塗工面の裏面を接触させて塗液中の溶媒を除去した。その後、巻取機で多孔性フィルム積層体を巻き取った。フィルムの搬送速度は10m／分であり、搬送張力は幅1mあたり5kg、フィルムと金属ロールとの接触時間は7秒であった。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが25μm、透気抵抗が200秒であり、目視による評価で未乾燥部分は確認されず、また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

また、得られた多孔性フィルム積層体の任意の3カ所について、機能層中のバインダ量の比 b_1 / b_2 を測定した結果、1.02、1.05、0.98であった。

[0050] (比較例1)

上記多孔性フィルムを巻出機から巻き出し、スリットダイ方式により上記塗液を多孔性フィルムの片面に塗工し、続いて100℃に加熱したフローティング方式の熱風オーブンに導入して塗液中の溶媒を除去した。その後、巻取機で多孔性フィルム積層体を巻き取った。熱風オーブン内での乾燥時間は60秒間であり、搬送張力は幅1mあたり5kgであった。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが25μm、透気抵抗が200秒であり、目視による評価で未乾燥部分は確認されなかった。平面性は良好であったが、フィルムの搬送方向に平行にスジ上のシワが確認された。

また、得られた多孔性フィルム積層体の任意の3カ所について、機能層中のバインダ量の比 b_1 / b_2 を測定した結果、1.20、1.18、1.21であった。

[0051] (比較例2)

比較例1において、フィルムの搬送速度を変更して乾燥時間を25秒間とする以外は、比較例1と同様の方法で多孔性フィルム積層体を得た。得られた多孔性フィルム積層体は、溶媒の除去が不十分であり、溶媒が残存する部

分が確認された。

[0052] (実施例 2)

上記多孔性フィルムを巻出機から巻き出し、バーコーターにより上記塗液を多孔性フィルムの片面に塗工し、続いて 100℃に加熱した金属ロール（加熱ロール）に、塗工面の裏面を 5 秒間接触させて塗液中の溶媒を除去して多孔性フィルム積層体を得た。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが 25 μm 、透気抵抗が 190 秒であり、目視による評価で溶媒が残存する部分は確認されなかった。また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

[0053] (実施例 3)

実施例 2 において、加熱ロールとの接触時間を 2 秒とした以外は実施例 2 と同じ方法で多孔性フィルム積層体を得た。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが 25 μm 、透気抵抗が 190 秒であり、目視による評価で溶媒が残存する部分は確認されなかった。また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

[0054] (実施例 4)

上記多孔性フィルムを巻出機から巻き出し、バーコーターにより上記塗液を多孔性フィルムの片面に塗工し、続いて 100℃に加熱した金属ロールに、塗工面の裏面を 1 秒間接触させて塗液中の溶媒を除去し、さらに、金属ロール上でノズルから 80℃の熱風を塗工面に吹き付けて、多孔性フィルム積層体を得た。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが 25 μm 、透気抵抗が 190 秒であり、目視による評価で溶剤が残存する部分は確認されず、また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

[0055] (実施例 5)

実施例 2 において、加熱ロールの温度を 65℃とし、加熱ロールとの接触時間を 30 秒とした以外は実施例 2 と同じ方法で多孔性フィルム積層体を得た。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ 、透気抵抗が 190 秒であり、目視による評価で溶媒が残存する部分は確認されなかった。また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

[0056] (実施例6)

実施例2において、加熱ロールの温度を 80°C とし、加熱ロールとの接触時間を 10 秒とした以外は実施例2と同じ方法で多孔性フィルム積層体を得た。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ 、透気抵抗が 190 秒であり、目視による評価で溶媒が残存する部分は確認されなかった。また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

[0057] (実施例7)

実施例2において、加熱ロールの温度を 120°C とし、加熱ロールとの接触時間を 2 秒とした以外は実施例2と同じ方法で多孔性フィルム積層体を得た。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ 、透気抵抗が 190 秒であり、目視による評価で溶媒が残存する部分は確認されなかった。また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

[0058] (実施例8)

実施例2で得られた多孔性フィルム積層体を巻出機から巻き出し、実施例2での未塗工面側に、バーコーターにより上記塗液を塗工し、続いて 100°C に加熱した金属ロール（加熱ロール）に、塗工面の裏面を 5 秒間接触させて塗液中の溶媒を除去して多孔性フィルム積層体を得た。

得られた多孔性フィルム積層体は、厚みが $30\text{ }\mu\text{m}$ 、透気抵抗が 200 秒であり、目視による評価で溶媒が残存する部分は確認されなかった。また、シワの発生は見られず、平面性は良好であった。

[0059] (実施例9)

実施例2において、溶媒としてイオン交換水 71 質量部の代わりに、イオン交換水 59 質量部とイソプロピルアルコール 12 質量部の混合溶液を使用

した以外は実施例 2 と同じ方法で多孔性フィルム積層体を得た。

塗工後に、塗液が基材に浸透し、得られた多孔性フィルム積層体は透気抵抗が 650 秒と大きくなった。厚みは 23 μm であった。

[0060] (比較例 3)

実施例 2 において、多孔性フィルムの代わりに厚み 10 μm の PET フィルム（無孔）を使用した以外は実施例 2 と同じ方法でコーティングを実施したが、加熱ロール上で塗液中の溶媒が突沸して発泡し、品位の良い機能層を得ることが出来なかった。

[0061] 上記実施例によれば、本発明にかかる多孔性フィルム積層体の製造方法は、乾燥時間が短く生産性に優れることが確認された。また、本発明にかかる多孔性フィルム積層体、および多孔性フィルム積層体の製造方法により製造された多孔性フィルム積層体は、シワの発生が見られず平面性も良好など品位にも優れることが確認された。一方、比較例により得られた多孔性フィルム積層体はシワが入りやすく、また、乾燥に長時間を要するため、比較例による方法では、品位に優れた多孔性フィルム積層体を生産性良く得ることは困難であった。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、多孔性フィルム上に機能層を形成する際に、乾燥時間を短縮でき、更にシワなどの平面性不良が発生しにくいため、品位に優れた多孔性フィルム積層体を低コストで提供することができる。また、本発明の多孔性フィルム積層体の製造方法は、透気性、機械特性、耐熱性等の機能を備える機能層を、生産性よく形成できるため、蓄電デバイスのセパレータ用途に有用である。

符号の説明

- [0063] 1 巻出機
2 塗液用ホッパー
3 スリットダイ
4 乾燥オーブン

- 5 加熱ロール
- 6 熱風ノズル
- 7 巻取機
- 10 多孔性フィルム

請求の範囲

- [請求項1] 多孔性フィルム上に機能層を形成してなる多孔性フィルム積層体を製造する方法であって、
- 前記多孔性フィルム上に前記機能層を形成する材料を含む塗液を塗布する塗布工程と、
- 塗液が塗布された前記多孔性フィルムを、温度制御された発熱体に接触させ、塗液中の溶媒を除去して機能層を形成する乾燥工程と、を含むことを特徴とする多孔性フィルム積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記塗布工程は、前記多孔性フィルムの片面に塗液を塗布し、
- 前記乾燥工程は、前記多孔性フィルムの塗液を塗布した面の裏面に前記発熱体を接触させることを特徴とする、請求項1に記載の多孔性フィルム積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記乾燥工程は、前記多孔性フィルムと前記発熱体とを、0.5～20秒間接触させることを特徴とする、請求項1または2に記載の多孔性フィルム積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記乾燥工程は、前記発熱体として加熱ロールを使用することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載の多孔性フィルム積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記乾燥工程は、前記塗液に含まれる溶媒の沸点を T_b (°C)としたとき、前記発熱体の温度を、 $(T_b - 30)$ °C以上、 $(T_b + 30)$ °C以下に制御して前記多孔性フィルムと接触させることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つに記載の多孔性フィルム積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記乾燥工程は、前記多孔性フィルムの軟化温度を T_m (°C)としたとき、前記発熱体の温度を $(T_m - 5)$ °C以下に制御して前記多孔性フィルムと接触させることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つに記載の多孔性フィルム積層体の製造方法。
- [請求項7] 前記乾燥工程は、前記多孔性フィルムを、前記発熱体との接触によ

る熱伝導に加え、熱風による対流伝熱を利用して溶媒を除去することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一つに記載の多孔性フィルム積層体の製造方法。

[請求項8] 前記塗液は、機能層を形成する材料成分である有機樹脂粒子および／または無機粒子と、前記材料成分間および／または前記材料成分と前記多孔性フィルムとを固着するバインダーと、前記機能成分および前記バインダーを溶解または分散する溶媒とを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一つに記載の多孔性フィルム積層体の製造方法。

[請求項9] 多孔性フィルム上に無機粒子及びバインダーを含む機能層を設けた多孔性フィルム積層体であって、

前記機能層中の厚み方向の表層側のバインダー量を b_1 、前記多孔性フィルム側のバインダー量を b_2 としたとき、バインダー量の比 b_1 / b_2 の値が $0.9 \sim 1.1$ であることを特徴とする、多孔性フィルム積層体。

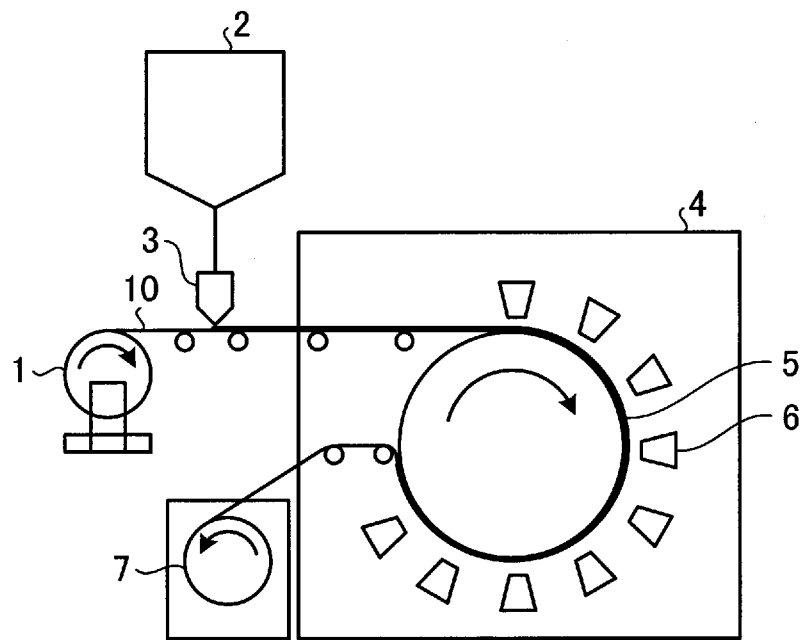
[請求項10] 多孔性フィルム上に機能層を形成してなる多孔性フィルム積層体であって、

請求項 1 ～ 8 のいずれか一つに記載の製造方法により製造されたことを特徴とする多孔性フィルム積層体。

[請求項11] 正極と負極の間に設けられ、両者の接触を防止しつつ、電解液中のイオンを透過させるセパレータを備えた蓄電デバイスにおいて、

請求項 9 または 10 に記載の多孔性フィルム積層体を、前記セパレータとして用いたことを特徴とする蓄電デバイス。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D1/26(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B37/06(2006.01)i, C08J9/36
(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D1/26, B32B5/18, B32B37/06, C08J9/36, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2010-149011 A (Teijin Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraphs [0014], [0016], [0021], [0022], [0027] (Family: none)	1-11
A	JP 61-227872 A (Nordson Kabushiki Kaisha), 09 October 1986 (09.10.1986), entire text; fig. 2A (Family: none)	1-11
A	JP 1-180279 A (Nordson Kabushiki Kaisha), 18 July 1989 (18.07.1989), entire text; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-11



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
21 November, 2012 (21.11.12)

Date of mailing of the international search report
04 December, 2012 (04.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/078871

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-76952 A (Fujifilm Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), paragraph [0030] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B05D1/26(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B37/06(2006.01)i, C08J9/36(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B05D1/26, B32B5/18, B32B37/06, C08J9/36, H01M2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2010-149011 A (帝人株式会社) 2010.07.08, 【0014】, 【0016】, 【0021】, 【0022】, 【0027】 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 61-227872 A (ノードソン株式会社) 1986.10.09, 全文, 第 2A 図 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 1-180279 A (ノードソン株式会社) 1989.07.18, 全文, 第 1-3 図 (ファミリーなし)	1 - 1 1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

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

4 S

2 9 3 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-76952 A (富士フイルム株式会社) 2008. 04. 03, 【0030】 (ファミリーなし)	1 - 1 1