

(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2017-503054

(P2017-503054A)

(43) 公表日 平成29年1月26日 (2017.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 J 5/22 (2006.01)	C O 8 J 5/22	4 F O 7 1
H O 1 M 8/18 (2006.01)	H O 1 M 8/18	4 F O 7 4
H O 1 M 8/02 (2016.01)	H O 1 M 8/02 P	5 G 3 0 1
H O 1 M 8/10 (2016.01)	H O 1 M 8/10	5 H O 2 6
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-541393 (P2016-541393)	(71) 出願人	514144021
(86) (22) 出願日	平成26年12月16日 (2014.12.16)		トレオファン・ジャーマニー・ゲゼルシャ
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月16日 (2016.8.16)		フト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/003383		グ・ウント・コンパニー・コマンデイトゲ
(87) 国際公開番号	W02015/090571		ゼルシャフト
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		ドイツ連邦共和国、66539 ノインキ
(31) 優先権主張番号	102013021292.8		ルヒェン、ベルクストラーセ
(32) 優先日	平成25年12月19日 (2013.12.19)	(74) 代理人	100069556
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 江崎 光史
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
		(74) 代理人	100139527
			弁理士 上西 克礼
		(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 二軸延伸 β 多孔質フィルムからなるイオン交換膜

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも一つの 晶核剤を含有し、そして、イオン伝導性ポリマーを含み、かつ、Gurley 値が少なくとも10,000である、二軸配向の単層型又は多層型の 多孔質フィルムからなるイオン交換膜を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二軸配向の単層型又は多層型 - 多孔質ポリプロピレンフィルムを含有するイオン交換膜であり、該フィルムは、少なくとも一つの - 晶核剤を含有し、そして、イオン伝導性ポリマーを含み、そして、少なくとも 10,000 秒、好ましくは少なくとも 15,000 秒の Gurley 値を有する、上記のイオン交換膜。

【請求項 2】

前記 多孔質フィルムの多孔性が、該フィルムの伸張時の - 結晶性ポリプロピレンの変化によって生じることを特徴とする、請求項 1 に記載のイオン交換膜。

【請求項 3】

前記 多孔質フィルムが、該フィルムの重量に基づいて、少なくとも 50 重量%の一種又は二種以上のプロピレンポリマーを含み、そして、該プロピレンポリマーが、プロピレンホモポリマー及び/又はプロピレンブロックコポリマーであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のイオン交換膜。

【請求項 4】

前記 多孔質フィルムが、50 ~ 85 重量%のプロピレンホモポリマー、15 ~ 50 重量%のプロピレンブロックコポリマー及び 50 ~ 10,000 ppm の - 晶核剤を含有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イオン交換膜。

【請求項 5】

前記 多孔質フィルムの密度が、0.35 ~ 0.55 g/cm³ であり、そして、Gurley 値が 10 ~ < 1000 秒であ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イオン交換膜。

【請求項 6】

前記イオン交換膜が、少なくとも 20%、好ましくは 25 ~ 50% の透明度を有す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イオン交換膜。

【請求項 7】

前記イオン伝導性ポリマーが、フルオロポリマー電解質、スルホン化ポリエーテルケトン、アリアルケトン又はポリベンズイミダゾールであ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イオン交換膜。

【請求項 8】

前記イオン伝導性ポリマー、特に、フルオロポリマー電解質が、1.0 ~ 3.3 meq/g のイオン交換容量を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載のイオン交換膜。

【請求項 9】

前記イオン伝導性ポリマーが、プロトン伝導性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のイオン交換膜。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のイオン交換膜の、燃料電池、直接メタノール型燃料電池、レドックス - フロー電池又はリチウム - 硫黄電池を製造するための使用。

【請求項 11】

イオン伝導性ポリマーの溶液又は分散液で、多孔質ポリプロピレンフィルムを、その多孔質フィルムの少なくとも一つの表面上をコーティングし、そして、該コーティングされたフィルムを引き続き乾燥させることを特徴とする、請求項 1 に記載のイオン交換膜を製造する方法。

【請求項 12】

イオン伝導性ポリマーの溶液又は分散液に、多孔質ポリプロピレンフィルムを含浸し、該溶液又は分散液から取り出し、そして引き続いて乾燥させることを特徴とする、請求項 1 に記載のイオン交換膜を製造する方法。

【請求項 13】

前記 多孔質フィルムを、少なくとも 30 分、好ましくは少なくとも 1 時間の期間、前

10

20

30

40

50

記溶液又は分散液に含浸することを特徴とする、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記イオン伝導性ポリマーが、フルオロポリマー電解質、スルホン化ポリエーテルケトン、アリアルケトン又はポリベンズイミダゾールであることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のイオン交換膜を含むことを特徴とする、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

従来技術において多孔質フィルムは公知であり、これは電池または蓄電池内膜又はセパレーターとして使用される。高い多孔性を有するこれらのポリオレフィンフィルムは、種々の公知の方法によって製造できる：フィラー法；冷間延伸、抽出方法及び - 結晶法。これらの方法は、孔が生成されるメカニズムの違いによって、原理的に異なる。

【背景技術】

【0002】

フィラー法の場合、延伸時の孔は、フィラーのポリマーマトリックスとの非適合性によって、延伸時に孔が生じる。フィラーの量の大きさは、40重量%以下が有効であり、これは、この多孔質フィルムの機械耐性が、延伸に拘わらず、損なわれる。また、細孔サイズ分布は非常に広い。

20

【0003】

抽出法では、原理的には、適切な溶剤によりポリマーマトリックスから成分を溶出することで細孔を生成する。これに関しては、添加物質の種類および適切な溶剤が異なる多種多様な変形形態が開発された。有機添加物質も無機添加物質も抽出することができる。この抽出は、フィルム製造での最後のプロセスステップとして行うことができるか、またはその後の延伸と組み合わせることができる。

【0004】

比較的確実であるが、費用のかかる方法は、非常に低い温度でのポリマーマトリックスの延伸に基づいている（低温延伸）。フィルムを最初は通常のやり方で押出成形し、続いて結晶質割合を増やすために数時間にわたって硬度調整する。次のプロセスステップでは、非常に小さな微細亀裂の形態の多数の欠損部を生成するため、長手方向に非常に低い温度での低温延伸を行う。続いてこの前もって延伸され、欠損部を有するフィルムを、より高い温度で、より高い延伸係数でもう一度同じ方向に延伸し、このとき欠損部が細孔へと拡大され、これらの細孔は網目状の構造を形成している。このフィルムは、高い多孔性と、その延伸方向、一般的には長手方向での優れた機械的強度とを兼ね備えている。ただしこの場合、短手方向での機械的な強度は不十分なままであり、これにより貫入抵抗は低く、かつ長手方向での高い割裂傾向が生じている。

30

【0005】

多孔質フィルムを製造するためのもう1つの公知の方法は、ポリプロピレンに - 晶核剤を混入することを基礎としている。 - 晶核剤により、ポリプロピレンは溶融の冷却時にいわゆる 晶を高い濃度で形成する。続く長手方向延伸の際、ポリプロピレンの 相が変態に転移される。これらの異なる結晶形態は密度が互いに異なるので、ここでも最初に顕微鏡でしか見えない多くの欠損部が生じ、この欠損部が延伸により細孔へと裂き開かれる。この方法に基づいて製造されたフィルムは、高い多孔性ならびに長手方向および短手方向での優れた機械的強度ならびに非常に優れた経済性を有している。これらのフィルムは以下に 多孔質フィルムと言う。

40

【0006】

多孔質セパレーターフィルムに加えて、イオン伝導性ポリマー（イオノマー）からなる膜もまた、燃料電池、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池などの現代の省エネルギー

50

ーで使用されている。これらの用途では、イオン伝導性を有する気密性のセパレーターフィルムが必須の構成部材であり、それなくして、効率的かつ安全な電池の作用を可能することはできない。

【0007】

燃料電池は、電気化学的酸化による燃料の制御された化学反応から直接電気を発生させる。低温燃料電池は、クリーンで環境を汚染しない電気エネルギー源として有効であり、これは、低温時に別の燃料電池として作動できるため、自動車代替的な電流源として、そして、電子デバイス、例えば、携帯電話などに使用される。

【0008】

燃料電池は、電池とは対照的に、連続的な燃料供給によるオープンシステムである。燃料は、例えば、水素又はメタノールである。アノードでは、水素の酸化又はその他の燃料の酸化が起こる。その際に遊離する電子は、電極材料（ガス拡散電極）を通過して導電体へ移動する。その導電体及び外部負荷を介して、電子はカソードに到達し、そこで、電子は、そこに供給された酸素を還元する。電極の間には、プロトン伝導体としての電解質があり、それを通過してプロトンがアノードからカソードに到達する。カソードでは、プロトンが酸素及び電子と反応して水が形成される。この膜電極アッセンブリー（MEA）が、高分子電解質型燃料電池（PEFC）のコア部分である。

【0009】

この種の高分子電解質型燃料電池は、プロトン交換膜の両側にガス拡散電極を備えた、少なくとも一つの膜電極ユニットを含む。

【0010】

プロトン交換膜は、高分子電解質型燃料電池（PEM）のベースであり、酸基、例えば、スルホン酸及び／又はカルボン酸の基を含むポリマー骨格から形成される。このPEMにより、プロトンは、選択的にカソードを通過して移動できる。この種のプロトン交換膜の例は、Nafion（登録商標）から形成される。

【0011】

プロトン交換膜は、燃料のためのバリアーを形成する、つまり、水素又はメタノールに対して低いガス透過性を有さなくてはならない。プロトン交換膜の透過性が高すぎる場合、アノード側からカソード側へ水素が逃げ、そして、カソード側からアノード側へ酸素が逃げってしまうため、化学的な短絡となってしまう場合がある。これは、十分な電圧が得られず、アノード側からの水素と、カソード側からの酸素との間の直接的な反応によって、プロトン交換膜の性能を劣化させる過酸化水素が形成されてしまうことを意味する。

【0012】

セルの内部抵抗を低減し、それにより、燃料電池の出力を高めるために、プロトン交換膜は、可能な限り薄くなければならない。これにより、厚さは低減されるが、燃料によるガス透過性がしばしばより高くなってしまふ。

【0013】

材料が薄ければ薄い程、膜の機械的強度は低くなり、それにより、膜電極ユニット製造中の取り扱いがさらに困難なものとなる。

【0014】

従来技術において公知の高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性のポリマー材料からなる。この材料は、以下で、イオノマーとも呼ばれる。酸基、特に、スルホン酸基を有するテトラフルオロエチレン-フルオロビニルエーテルコポリマーから形成される膜が知られている。この種の材料の例は、E. I. du Pont から、Nafion（登録商標）の商品名で販売されている。

【0015】

同様に、直接メタノール型燃料電池（DMFC）では、アノードでメタノールが水で酸化されて CO_2 が形成される。ここでもまた、プロトンが放出され、そのプロトンは可能な限り損失なく、膜を通過してカソードへ移動しなければならず、そこで酸素と反応して水を形成する。メタノールがアノード側からセパレーターを通過して直接カソード側へ拡散又

10

20

30

40

50

は流れた場合、カソード側でそのメタノールが酸素と直接反応してしまい、カソード側で、未使用のメタノールが直接“ 燃焼 ” してしまったことにより、効率が損失してしまうことになる。この望ましくない影響はまた、“ メタノールのクロスオーバー ” とも呼ばれる。ここでもまた、セパレーターはメタノールをアノード側に留めると同時に、良好なプロトン伝導性を備えてなければならない。

【 0 0 1 6 】

レドックスフロー電池では、セパレーターは、電解質二つの半セルを分離しなくてはならない。ここで、電解質は、溶媒中に溶解した塩からなり、その際、半セル中のカチオンが、種々の酸化状態のレドックス対を形成する。無機酸又は有機酸が溶媒として使用される。使用されるレドックス対は、例えば、チタン、鉄、クロム、バナジウム、セリウム、亜鉛又はホウ素から形成された化合物である。放電時、より高い酸化数を有する半セル 1 中の金属イオンは、より低い酸化数の金属イオンに還元され、そして、半セル 2 中では、より低い酸化状態の金属イオンが酸化されてより高い酸化状態となる。ここでもまた、セル中の電荷を平衡化する電荷キャリアはプロトンである。ここでもまた、セパレーターを通る望ましくない輸送によって起こる二つの電極の直接的な混合により、二つの金属イオンの間で、電荷が直接交換してしまったことにより、効率が損失してしまうことになる。セルを効率的に作動させるために良好なプロトン伝導性が必要である。

10

【 0 0 1 7 】

比較的最近開発されたばかりのリチウム硫黄電池では、アノードでの放電の間、金属リチウムはリチウムカチオンに酸化され、セパレーターを通してカソードへ輸送され、そこで、硫黄と反応して硫化リチウムを形成する。帯電プロセスの間、形成した化合物は再び溶解し、そしてリチウムがアノードに堆積する。カソード側にある硫黄のプロトンが、同素体形態で電解質中に存在するため、この使用においてもまた、二つの半セル中の電解質は、直接接触しないようにしなければならない。これは、金属リチウムを硫黄と直接反応させてしまい、効率を低減し、最終的に再充電できなくしてしまう。しかしながら、ここでもまた、カチオンとしてのリチウムイオンは、高いカチオン伝導性がセパレーターに望ましいため、可能な限り小さい抵抗でセパレーターを移動できなくてはならない。

20

【 0 0 1 8 】

イオン交換樹脂で充填された多孔質フィルムから製造されたプロトン交換膜は、例えば、JP - B - 5 - 7 5 8 3 5 (特許文献 1)、JP - B - 7 - 6 8 3 7 7 (特許文献 2) 又は JP - A - 2 0 0 1 (特許文献 3) から知られている。

30

【 0 0 1 9 】

しかしながら、これらの文献から知られるプロトン交換膜は、特に、高温かつ低湿度で燃料電池が運転される場合にセルの性能が乏しいことから、依然として、その出力及び性能について改善の余地がある。

【 0 0 2 0 】

定義：

本発明の意味において、“ 多孔質フィルム ” は、主にプロピレンポリマーから構成され、そして、少なくとも一つの 晶核剤を含有し、そして、その多孔性は、フィルムの製造中にポリプロピレンの 結晶が 結晶に変換することによって生じる。

40

【 0 0 2 1 】

“ イオン性伝導性ポリマー ” は、本発明の意味において、イオン性 (カチオン性またはアニオン性) の側基を含み、そして、これらの基の対イオンによってイオン伝導性であるポリマーである。イオン伝導性ポリマーはまた、イオノマー又は高分子電解質とも呼ばれる。

【 0 0 2 2 】

“ イオン交換膜 ” は、本発明の意味において、イオン伝導性ポリマーから構成された、又は、そのイオン伝導性ポリマーを充填剤又はコーティングとして含む膜である。イオン交換膜はまた、高分子電解質膜 (PEM) として知られている。

【 0 0 2 3 】

50

良好なイオン交換膜は、次の基本的な特性を有する：

- ・特に、燃料電池を高い温度及び低い湿度で運転する場合の優れた性能
- ・機械的安定材としての機能を満たす、良好な機械特性
- ・良好な寸法形状安定性
- ・高いプロトン伝導性
- ・良好な熱安定性、例えば、高温における低減された収縮性
- ・良好な機械安定性、例えば、高い弾性率及び良好な耐破壊性を有する
- ・化学的に不活性である、すなわち、イオン交換膜は、化学的に攻撃的な反応においてさえ、優れた耐久性を有し、そして、
- ・良好なセパレーター特性、すなわち、PEFCの場合のH₂及びO₂、及びDMFCの場合のメタノールに対する低い透過性を有する
- ・電極に対して良好な接触及び良好な接着が確立できる適切な表面を有する
- ・十分な湿度における燃料電池条件下で作動できる、及び／又は
- ・モバイルアプリケーションに必要な、劣化しない、約8000時間の寿命を有する

【0024】

それ故、このようなイオン交換膜のための必要条件は、多様かつ極めて要求が高い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0025】

【特許文献1】JP-B-5-75835

【特許文献2】JP-B-7-68377

【特許文献3】JP-A-2001

【特許文献4】ドイツ国4420989号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第0557721A号明細書

【特許文献6】国際公開第2011047797A1号パンフレット

【特許文献7】ドイツ国特許第10 2013 001 700 . 9号明細書

【特許文献8】国際公開第96/29359号パンフレット

【特許文献9】国際公開第96/29360号パンフレット

【特許文献10】欧州特許出願公開第1144100A1号明細書

【特許文献11】欧州特許第1 124 625 B1号明細書

【非特許文献】

【0026】

【非特許文献1】J. o. Appl. Polymer Science, Vol. 74, p.: 2357-2368, 1999 von Varga

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0027】

本発明の課題は、有利な特性、特に、ガスに対する低減された浸透性及び良好な寸法形状安定性を備えたイオン交換膜を提供することである。

【0028】

本発明の範囲において、多孔質フィルムを、イオン伝導性ポリマー、好ましくは、酸で変性されたフルオロポリマーで良好にコーティング又は充填することができ、そして、イオン交換膜として有利に使用できることが見出された。本発明のイオン交換膜は、高温かつ低湿度の場合でさえ、高い伝導性、良好な寸法安定性を示し、そして卓越した耐久性、つまり、該イオン交換膜は、使用時に曝される様々な負荷に対して化学的に不活性である。イオン伝導性ポリマーで充填又はコーティングされた後、水、酸素及びメタノールかつ金属イオンに対する透過性は驚くほど低下する。

【0029】

イオン交換膜を製造するのに使用される多孔質フィルムは、少なくとも1つの多孔質層を含んでおり、この多孔質層は、プロピレンホモポリマーおよび／またはプロピレン

ロックコポリマーを主成分として構成されており、晶核剤を含有している。場合によっては追加的に別のポリオレフィン少量を含有することができるが、これはこの別のポリオレフィンが、多孔性およびその他の本質的な特性に悪影響を及ぼさない場合に限る。さらにこの多孔質層は、場合によってはこれに加えて通常の添加剤、例えば安定化剤、中和剤をそれぞれ有効な量で含有している。

【0030】

したがって多孔質フィルムの多孔性は、フィルム延伸の際に結晶性ポリプロピレンが転移することによって生成され、その際、フィルム中に少なくとも1種の晶核剤が含まれる。

【0031】

適切なプロピレンホモポリマーは、プロピレン単位を98~100重量%、好ましくは99~100重量%含有しており、融点(DSC)が150以上、好ましくは155~170であり、一般的には230および2.16kgの力(DIN53735)の場合のメルトフローインデックスが0.5~10g/10分、好ましくは2~8g/10分である。この多孔質の層のための好ましいプロピレンホモポリマーは、n-ヘプタンに可溶性の割合が15重量%未満、好ましくは1~10重量%のアイソタクチックプロピレンホモポリマーである。少なくとも96%、好ましくは97~99%の高い鎖アイソタクティシティ(Kettenisotaktizität)(¹³C-NMR; トライアド法)を有するアイソタクチックプロピレンホモポリマーも用い得ることが有利である。これらの原料は、HIP(高アイソタクチックポリプロピレン)またはHCPP(高結晶性ポリプロピレン)ポリマーとして従来技術で公知であり、ポリマー鎖の高い立体規則性、比較的高い結晶性、および比較的高い融点(¹³C-NMRアイソタクティシティが90~<96%の同様に用い得るプロピレンポリマーと比較して)を特徴とする。

【0032】

プロピレンブロックコポリマーは、融点が140超~175、好ましくは150~170、とりわけ150~165である。モノマー含有率、好ましくはエチレン含有率は、例えば1~20重量%、好ましくは1~10重量%の間である。プロピレンブロックコポリマーのメルトフローインデックスは、一般的に1~20g/10min、好ましくは1~10g/10分の範囲内にある。

【0033】

場合によってはこの多孔質層は追加的に別のポリオレフィン含有することができるが、これはこの別のポリオレフィンが、特性、とりわけ多孔性および機械的強度および透過性に悪影響を及ぼさない場合に限る。別のポリオレフィンは、例えばエチレン含有率が20重量%以下のエチレンおよびプロピレンの統計コポリマー、オレフィン含有率が20重量%以下のプロピレンおよびC₄~C₈オレフィンの統計コポリマー、エチレン含有率が10重量%以下およびブチレン含有率が15重量%以下のプロピレン、エチレン、およびブチレンのターポリマー、または別のポリエチレン、例えばLDPE、VLDPE、およびLLDPEである。

【0034】

この多孔質層には、晶核剤として、基本的に、ポリプロピレン溶融の冷却時のポリプロピレンの晶の形成を促進するすべての公知の添加物質が適している。このような晶核剤およびポリプロピレンマトリックス中でのその作用方式は、それ自体で従来技術において公知であり、以下に詳細に記載する。

【0035】

ポリプロピレンについて様々な結晶相が公知である。溶融を冷却すると、通常は主として融点が約158~165の結晶性ポリプロピレンが形成される。特定の温度操作により、冷却の際に少ない割合の結晶相を生成することができ、この結晶相は、144~150で、単斜の変態より明らかに低い融点を有している。従来技術では、ポリプロピレンの冷却時の変態の割合を上昇させる添加剤が公知であり、例えばキナクリドン、ジヒドロキナクリジン、またはフタレート酸のカルシウム塩である。

10

20

30

40

50

【0036】

本発明の目的には、40～100%の活性、好ましくは50～95%（DSC、第二の加熱曲線）を有する、高活性晶核剤を用いることが好ましい。活性は、結晶性ポリプロピレンの最大達成可能な割合であり、DSCの第二の加熱曲線から決定される。特に有利なのは、ドイツ国4420989号明細書（特許文献4）に記載されているようなジカルボン酸のカルシウム塩、例えばピメリン酸カルシウムまたはスベリン酸カルシウムであり、この特許文献も明示的に援用する。欧州特許出願公開第0557721A号明細書（特許文献5）に記載されたジカルボキシアミド、とりわけ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も適切な晶核剤である。さらに、国際公開第2011047797A1号パンフレット（特許文献6）に記載されているような粒子サイズが<500nm、好ましくは<100nmのナノスケールのジカルボン酸塩、例えばピメリン酸塩またはスベリン酸塩が特に適している。このナノスケールのジカルボン酸塩は、非水性液相および分散されたジカルボン酸塩から成る分散系から製造される。これに関しては国際公開第2011047797A1号パンフレット（特許文献6）に記載された核剤を参照するよう明示的に指示する。

10

【0037】

結晶性ポリプロピレンが高い割合に達するには、晶核剤に加えて、溶融フィルムの冷却時の特定の温度範囲およびこの温度での滞留時間を守ることが重要である。溶融フィルムの冷却は、60～140、とりわけ80～130の温度で行うのが好ましい。ゆっくり冷却することも晶の成長を促進する。したがって選択された温度での必要な滞留時間が十分であるよう、送り出し速度、つまり第一の冷却ローラーによって溶融フィルムが動く速度はゆっくりであることが望ましい、及び/又はドローフローラーの領域が、対応する大きさであるべきである。それにより、必要な滞留時間が制御でき、そして、選択された温度でフィルムをゆっくり冷却することができる。送り出し速度は、好ましくは25m/分未満、とりわけ1～20m/分である。それぞれの温度での送り出しローラー上での溶融フィルムの滞留時間は、15秒超、好ましくは、40秒超、特に、60秒超である。実際上は、一般に、最大滞留時間に制限のない技術的な理由がある場合でさえ、滞留時間は10分を超えない。

20

【0038】

本発明による多孔質フィルムの特に好ましい実施形態は、多孔質層中の晶核剤として、ピメリン酸カルシウムまたはスベリン酸カルシウムを50～10,000ppm、好ましくは50～5,000ppm、とりわけ50～2000ppm含有している。

30

【0039】

多孔質層は、一般的には多孔質層の重量に対してプロピレンホモポリマーおよび/またはプロピレンブロックコポリマーを60～<100重量%、好ましくは65～95重量%、ならびに少なくとも1種の晶核剤を0.001～5重量%、好ましくは50～10,000ppm含有している。層中にさらなるポリオレフィン、例えば上述の「別のポリオレフィン」を含有する場合には、プロピレンホモポリマーまたはブロックコポリマーの割合が相応に減少する。別のポリマーを追加的に含有している場合、一般的には、層中の追加的な別のポリマーの量は0～<40重量%、好ましくは0～35重量%、とりわけ0.5～20重量%である。同じように、最大5重量%の比較的高い量で核剤を用いる場合には、前述のプロピレンホモポリマーまたはプロピレンブロックコポリマーの割合を減少することが適用される。これに加えて層は通常安定化剤および中和剤、ならびに場合によってはさらなる添加剤を2重量%未満の通常の少ない量で含有することができる。

40

【0040】

好ましい一実施形態では、多孔質層はプロピレンホモポリマーおよびプロピレンブロックコポリマーから成る混合物から構成されている。これらの実施形態では、多孔質層は一般的に層の重量に対してプロピレンホモポリマーを50～85重量%、好ましくは60～75重量%およびプロピレンブロックコポリマーを15～50重量%、好ましくは25～40重量%および少なくとも1種の晶核剤を0.001～5重量%、好ましくは50～

50

10,000ppm含有しており、場合によっては、既に言及した安定化剤および中和剤のような添加剤を含有している。ここで、任意のさらなるポリオレフィンを0~<20重量%、好ましくは0~5重量%、とりわけ0.05~1重量%の量で含有することができる。この実施形態の場合にも、それぞれの量の晶核剤、添加剤又別のポリマーが導入される場合、プロピレンホモポリマーまたはブロックコポリマーの割合を相応に減少することが適用される。

【0041】

多孔質膜フィルムは、一層または多層であることができる。多孔質フィルムの厚さは、一般的に10~150 μ m、好ましくは15~100 μ mの範囲内にある。多孔質フィルムには、イオン伝導性ポリマーの充填又はそれによるコーティングを改善するため、コロ

10

【0042】

単層型の実施形態では、フィルムは、上述の多孔質層だけを含む。多層型の一実施形態では、フィルムは、上述のように構成されたさらなる多孔質層を含んでおり、その際、幾つかの多孔質層の組成は必ずしも同一でなくてよく、そして、上述の組成の範囲で可変である。

【0043】

多孔質フィルムの密度は、一般的に少なくとも0.35g/cm³~0.6g/cm³、好ましくは0.35~0.55g/cm³の範囲内にある。本発明の使用のためには、フィルムのGurley値は10~<1000秒、好ましくは50~500秒であることが望ましい。フィルムのバブルポイントは350nm以下、好ましくは20~300nmであることが望ましく、平均細孔直径は30~100nmの範囲内、好ましくは40~80nmの範囲内にあることが望ましい。

20

【0044】

フィルムは、好ましくは、長手方向では100 および1時間での長手方向収縮が10%、好ましくは5%、短手方向では100 および1時間での収縮が10%、好ましくは5%、とりわけ>0~<2%である。

【0045】

多孔質フィルムは、それ自体で公知のフラットフィルム押出成形法又は共押出成形法に基づいて製造される。この方法の枠内では、その時々層の、プロピレンホモポリマーおよび/またはプロピレンブロックコポリマー、場合によっては、及び更なる添加剤は、晶核剤が混合され、押出機内で融解され、場合によっては一緒におよび同時にフラットノズルにより送り出しローラー上に押出成形または共押出成形される。冷却の間、一層または多層の溶融フィルムが、晶を形成しながら固体化する。冷却温度および冷却時間は、プレフィルム中に結晶性ポリプロピレンができるだけ高い割合で生じるように選択する。一般的には、プレフィルム中の晶の割合は30~80%、好ましくは40~70%(DSC、第一の加熱曲線)である。結晶性ポリプロピレンの割合が高いこのプレフィルムをその後、延伸の際に晶がポリプロピレンに転移するように、および網目状の多孔質構造が形成されるように二軸延伸する。二軸延伸されたフィルムを続いて熱固定し、場合によってはコロナ処理、プラズマ処理、または火炎処理する。

30

40

【0046】

二軸延伸(配向)は、一般的には相次いで実施され、好ましくは最初に長手方向に(機械方向に)、その後で短手方向に(機械方向に垂直に)延伸する。

【0047】

1つまたは複数の送り出しローラーは、一つ又は二つ以上の層中での高い割合の結晶性ポリプロピレンの形成を促進するため、60~135、好ましくは100~130の温度に保たれる。これらの温度での滞留時間は、一般的に、少なくとも10秒、好ましくは40秒であり、その際、特に、60秒から5分以下の範囲の期間であるべきである。

【0048】

長手方向での延伸の際、温度(T_L)は140未満、好ましくは70~120であ

50

る。長手方向の延伸比は 2 : 1 ~ 5 : 1、好ましくは 3 : 1 ~ 4 . 5 : 1 の範囲内にある。短手方向での延伸は 1 2 0 ~ 1 5 0 の温度 (T_Q) で行われる。短手方向延伸比は 2 : 1 ~ 9 : 1、好ましくは 3 : 1 ~ 8 : 1 の範囲内にある。

【 0 0 4 9 】

長手方向延伸は、目標の延伸比に対応した異なる速度で動く二つ以上のローラーにより、短手方向延伸は、対応する把持フレームにより実施されるのが有用である。

【 0 0 5 0 】

これに関しフィルムは長手方向延伸後に場合によっては再び、相応に温度調節されたローラーによって冷却される。続いていわゆる加熱エリアにおいて再び一般的には 1 2 0 ~ 1 5 0 の温度の短手方向延伸温度 (T_Q) への加熱が行われる。その後、短手方向延伸が対応する把持フレームによって行われ、その際、短手方向延伸比は 2 : 1 ~ 9 : 1、好ましくは 3 : 1 ~ 8 : 1 の範囲内にある。好ましい、高い多孔性を達成するため、短手方向延伸は、中程度 ~ ゆっくりの短手方向延伸速度、 $> 0 \sim 40\%$ / 秒、好ましくは $0.5 \sim 30\%$ / 秒の範囲内、とりわけ $1 \sim 15\%$ / 秒で行うことができる。

【 0 0 5 1 】

場合によっては上で言及したように、二軸延伸後にフィルムの表面を公知の方法の 1 つに基づいてコロナ処理、プラズマ処理、または火炎処理する。

【 0 0 5 2 】

フィルムの二軸延伸後に、場合によっては熱処理 (熱固定) が行われる。一般に、この熱固定は、20 秒、好ましくは 25 秒の期間、100 ~ 150、好ましくは、12 ~ 160 の範囲の温度で遂行される。この熱後処理は、例えば、ローラー又は高温空気ボックス、又は代替的に、別途、分離したプロセスで行うことができる。好ましく高い耐穿孔性を達成するための熱固定時の特別な条件の詳細は、ドイツ国特許第 10 2013 001 700 . 9 号明細書 (特許文献 7) に記載されており、これを特に参照する。

【 0 0 5 3 】

場合によっては、フィルムは熱固定の直前または最中に収斂しながら移動し、この収斂は、好ましくは $5 \sim 25\%$ 、とりわけ $8 \sim 20\%$ 、特に好ましくは $10 \sim 15\%$ である。収斂とは、短手方向延伸フレームが少し近寄ることであり、よって短手方向延伸プロセスの最後に生じているフレーム最大幅は、熱固定の最後での幅より大きい。もちろんこれに対応することがフィルムシートの幅に当てはまる。短手方向延伸フレームの近寄りの度合いは、短手方向延伸フレームの最大幅 $B_{最大}$ および最終フィルム幅 $B_{フィルム}$ から下式に基づいて算出される収斂として提示される。

$$\text{収縮} [\%] = 100 \times (B_{最大} - B_{最大}) / B_{最大}$$

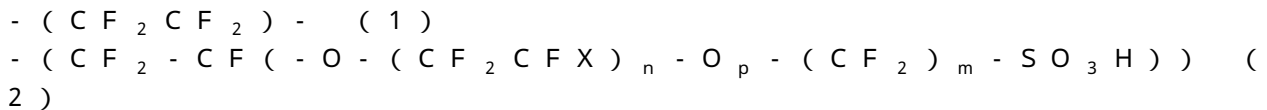
【 0 0 5 4 】

上述の多孔質フィルムは、本発明により、イオン交換膜を製造するのに使用される。この場合、多孔質フィルムは、イオン伝導性ポリマー、特に、プロトン伝導性ポリマーでコーティング又は部分的もしくは完全に充填される。プロトン / イオン伝導性ポリマーは、イオノマーとも呼ばれる。多孔質フィルムからイオン交換膜を製造するのに適したイオン伝導性ポリマーは、酸変性ポリマー、例えば、それ自体公知の、酸官能基、特にスルホン酸基を有するテトラフルオロエチレン - フルオロビニルエーテルコポリマーであり、例えば、E . I . du Pont から、N a f i o n (登録商標) の商品名で販売されているもの、並びに、その他の、特に、フッ素不含のイオノマー、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン又はアリールケトン又はポリベンズイミダゾールである。

【 0 0 5 5 】

イオン伝導性ポリマー、好ましくは、フルオロポリマー電解質は、本発明のイオン交換膜を製造するのに使用される。多孔質フィルムをコーティングするのに適したフルオロポリマー電解質は、例えば、C - F - 結合及びスルホン酸基を有するパーフルオロスルホン酸ポリマー、好ましくはコポリマーであり、次の一般式 (1) の繰り返し単位及び一般式 (2) の繰り返し単位から構成され、式 (1) 及び式 (2) は次の通りである。

【 0 0 5 6 】



(式(2)中、

Xは、フッ素原子又は CF_3 -基であり、

Nは、0～5の整数であり、

Mは、0～12の整数であり、及び

Pは0又は1であり

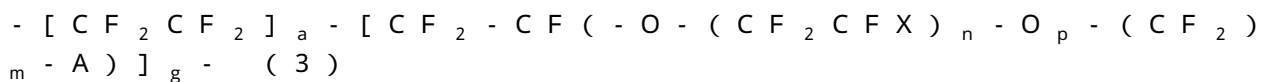
($n=0$ と $m=0$ の組合せを除く。)である。)

【0057】

10

フルオロポリマー電解質は、例えば、ポリマー前駆体から、アルカリ性の加水分解、又は酸分解により製造される。例えば、一般式(3)の繰り返し単位を重合することにより、ポリマー前駆体を製造し、そして該ポリマー前駆体を引き続き、アルカリ性の加水分解、酸処理又は類似の処理に供する。その際、式(3)は次の通りである。

【0058】



(式(3)中、

Xは、フッ素原子又は CF_3 -基であり、

Nは、0～5の整数であり、

Mは、0～12の整数であり、及び

Pは、0～1であり、

($n=0$ と $m=0$ の組合せを除く。)

Aは、 $COOR_1$ 、 COR_2 又は SO_2R_2 であり、その際、 R_1 は、1～3個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして R_2 は、ハロゲン原子である。)

【0059】

式(3)のポリマー前駆体は、例えば、フッ素化オレフィン性化合物と、フッ素化ビニル化合物との共重合によって得られる。

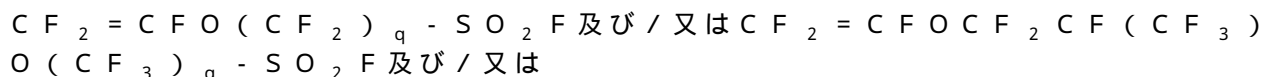
【0060】

30

フッ素化オレフィン性化合物としては、例えば、テトラヒドロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン、パーフルオロブチルエチレン($C_4F_9CH=CH_2$)、パーフルオロヘキサエチレン($C_6F_{13}CH=CH_2$)及びパーフルオロオクタエチレン($C_8F_{17}CH=CH_2$)が挙げられる。これらの単位は、単独又はそれら単位の二種以上の組合せで利用できる。

【0061】

フッ素化ビニル化合物としては、例えば、次の一般式(4)の化合物が挙げられる：



40

【0062】

式(3)のポリマー前駆体は、公知の共重合方法により、上述の単位から製造される。

【0063】

このポリマー前駆体は、引き続いて、反応可能な塩基性溶液中で加水分解に供され、そして、それから、温水で洗浄される。酸処理時に、ポリマー前駆体はプロトン化され、そ

50

して、パーフルオロカーボン化合物、例えば、プロトン化パーフルオロカーボン - スルホン酸が得られる。

【0064】

イオン伝導性ポリマーは、好ましくは、ポリマーの全質量に基づいて100質量%の含有量を有し、化学的な観点から、フルオロポリマー電解質として使用されるが、その際、該ポリマーは、任意の割合で炭化水素ポリマー電解質を含有していてもよい。炭化水素ポリマー電解質には、例えば、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリチオエーテルエーテルスルホン、ポリチオエーテルケトン、ポリチオエーテルエーテルケトン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリベンズオキサジノン、ポリキシレン、ポリフェニレン、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセン、ポリシアノゲン、ポリナフチリジン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリアリーレート、芳香族ポリアミド、ポリスチレン、ポリエステル及びポリカーボネートが挙げられる。該炭化水素ポリマー電解質は、ポリマー電解質の全質量に対して、好ましくは50質量%以下、特に、20質量%以下、就中、10質量%以下を占める。

10

【0065】

本発明による、多孔質フィルムのコーティング又は充填に適したフルオロポリマー電解質は、好ましくは、1.0 ~ 3.3 meq / g のイオン交換容量を有する。3.3 meq / g 未満のイオン交換容量は、高温かつ低湿度で燃料電池を作動させた場合でさえ、イオン交換膜の膨張が少なく、好ましい。イオン交換膜の膨張が少ないということは、耐久性に有利であり、かつ、電極及び/又は触媒層への接着性が改善されるということである。他方、1.0 meq / g 以下のイオン交換容量は、高温かつ低湿度でさえも、膜の高性能を可能にする。それ故、特に、フルオロポリマー電解質のイオン交換容量は、1.2 ~ 3.0 meq / g、特に、1.5 ~ 2.9 meq / g、就中、1.7 ~ 2.5 meq / g であるのが好ましい。

20

【0066】

イオン交換膜又はポリマー電解質のイオン交換容量は、以下に説明するように決定される。最初に、ポリマー電解質又はイオン交換膜をプロトン化された形態に変換する。このために、膜又は電解質を、1モルのHCl溶液中に周囲温度(25)で24時間放置する。次に、これを蒸留水で、例えば、浸漬又はすすぎにより洗浄する。

30

【0067】

この方法でプロトン化されたイオン交換膜、又はポリマー電解質を、次いで、NaClの飽和水溶液中に浸漬し、25で攪拌する。次に、0.01N NaOHの水溶液に対して中和するまで滴定する。中和後、イオン交換膜又はポリマー電解質を、例えばろ過によって取り出す。それからポリマー電解質又はイオン交換膜をイオン交換基の対イオンがナトリウムイオンである条件にする。それからポリマー電解質又はイオン交換膜を純水で洗浄し、真空下で乾燥して計量する。中和に使用した水酸化ナトリウムの量がM (mmol / L) で表され、そして、イオン交換基の対イオンとしてナトリウムイオンを有するポリマー電解質又はイオン交換膜の重量をW (mg) で表される場合、等量EW (g / 等量) は、次の等式を使って決定できる。

40

$$EW = (W / M) \cdot 22$$

【0068】

次に、EW値の相反を形成することによってイオン交換容量 (meq / g) が計算され、そして、この相反を1000倍する。

【0069】

1gのフルオロポリマー電解質中の存在するイオン交換基の数を特に調節することにより、上記の範囲になるようイオン交換容量が調節される。

50

【0070】

好ましくは、フルオロポリマー電解質は、80 で30質量%～330質量%、特に、70質量%～280質量%、特に好ましくは、120質量%～255質量%、就中、160質量%～220質量%の含水量を有する。上記の範囲に、フルオロポリマー電解質の含水量を調節することは、イオン交換膜のより良好な寸法形状安定性並びにより高温かつより低湿度でのより高いセル出力が得られることを意味する。80 において含水量が30質量%以下であれば、本発明のイオン交換膜から製造される塩量電池が、高いセル出力を発現する。というのも、プロトンの輸送に十分な量の水が利用できるからである。

【0071】

フルオロポリマー電解質の80 における含水量は、ポリマー電解質、並びに、上述の多孔質フィルムの親水的に処理された表面の分子量、MFI、結晶度及びイオン交換容量を特に調節することによって、イオン交換膜の熱処理の温度及び期間を調節することによって上述の範囲に調節することができる。80 での含水量を増大させるための方法の例には、ポリマー電解質中のイオン交換容量を増大させること、ポリマー電解質のためのポリマー前駆体のMFIを増大させること、ポリマー電解質の結晶化を制限するための熱処理の温度及び/又は期間を低減すること、そして、上述の多孔質フィルムの表面の親水的な改質、例えば、コロナ表面処理、フレイム表面処理又はプラズマ表面処理が包含される。一方で、80 での含水量を低減するための方法の例には、ポリマー電解質のイオン交換容量を減少させること、及び、ポリマー電解質のためのポリマー前駆体のMFIを減少させること、又は類似の方法が包含される。

【0072】

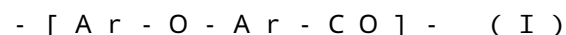
Nafion (登録商標)のようなフルオロポリマー電解質の代わりに、それ自体公知のスルホン化ポリエーテルケトンも、多孔質フィルムをコーティング又は充填するためのイオン伝導性ポリマーとして使用できる。これらのポリマーは、イオノマー単独からイオン交換膜を製造するのにしばしば使用される。適切なスルホン化ポリエーテルケトンは、国際公開第96/29359号パンフレット(特許文献8)及び国際公開第96/29360号パンフレット(特許文献9)に開示されている。

【0073】

本発明の範囲で使用される“芳香族ポリエーテルケトン”という語は、構造単位-Ar-O-及び-Ar-CO-を含む全てのポリマーであり、その際、Ar残基は、芳香族残基である。これらの構造単位は、様々な方法で、特に、p位で一緒に結合することができる。通常、第一の単位は、“E”(エーテル)と説明され、そして、第二の単位は“K”(ケトン)と説明される。エーテル単位とケトン単位のシーケンスに依存して区別することができ、例えば、PEK、PEEK、PEKK又はPEEKK種の間が区別できる。ポリマーのこれらの種類全てが、本発明の意味においてポリエーテルケトンである。本発明により使用されるスルホン化芳香族ポリエーテルケトンにおいて、上述のイオン交換容量を示す限り、例えば、PEEK、PEKK、PEEKK又は特に、PEKが使用できる。

【0074】

スルホン化ポリエーテルケトンが次の式(I)の繰り返し単位を含む組成物が特に好ましい。



(式中、Arは二価の芳香族残基であり、任意に、使用条件下で不活性な一つ又は二つ以上の一価の有機基で置換されており、その際、残基Arは少なくとも一部が、式SO₃Hで置換されている。)

【0075】

特に好ましい組成物は、スルホン化ポリエーテルケトンが、1.6～2.9 meq(-SO₃H)/ポリマー1gのイオン交換容量を有する。

【0076】

より詳細には、これらのスルホン化ポリエーテルケトンは、欧州特許出願公開第1144100A1号明細書(特許文献10)の第16～55段落に記載されており、これらを

具体的に参照する。

【0077】

例として、式(I)の繰り返し単位により厳密に交互するスルホン化ポリエーテルケトン(A)も適している。

【0078】

-Ar-O-Ar'-CO- (式中、Ar及びAr'は、互いに独立して、二価の芳香族残基であり、Arは、好ましくは、パラ結合及び/又はメタ結合を有するフェニレン残基であり、Ar'は、好ましくはフェニレン又はナフチレン残基である。

【0079】

これらのポリマーは、欧州特許第1 124 625 B1号明細書(特許文献11)に記載されており、特にこれを参照する。

【0080】

本発明のイオン交換膜は、上述のイオン伝導性ポリマーでコーティング及び/又は充填された多孔質フィルムを含む。

【0081】

イオン伝導性ポリマーの溶液又は分散液は、そのイオン伝導性ポリマー及び適切な溶媒から製造される。溶媒は、イオン伝導性ポリマーに対して良好な溶解性を有さなくてはならない。イオン伝導性ポリマーは、溶液の全重量に対して1重量%~3重量%の濃度で溶媒中に溶解させる。溶媒の選択は、コーティング又は充填に使用すべきイオン伝導性ポリマーに依存する。可能な溶媒に関する次の情報は、イオン伝導性ポリマーが、酸で改質されたフルオロポリマー、例えば、酸基を有するテトラフルオロエチレン-フルオロビニルコポリマー、例えば、Nafion(登録商標)の場合の情報である。適切な溶媒の例は、モノアルコール及びポリアルコール、グリコール並びにグリコエーテルアルコール及びグリコールエーテル、例えば、600超、好ましくは800超の蒸発数(EN)を有する複素環、脂肪族又は芳香族の溶媒である。蒸発数は、DIN 5317に従って決定される。これは相対値である。対照はジエチルエーテルである。600超の蒸発数は、溶媒が、スクリーン印刷法に適することを意味する。適切な溶媒の例は、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン及びヘキシレングリコール等である。イオン伝導性ポリマーの分散液又は溶液はまた、市場から入手することもできる。

【0082】

上述のイオノマー分散液又は溶液は、多孔質フィルムに施用される。このコーティングは、公知の方法、例えば、ドクターブレード又は噴霧又は印刷を使って行われる。

【0083】

このために、イオン伝導性ポリマーの分散液又は溶液は、上述の多孔質フィルムの表面に直接施用され、その際、一般に、フィルムを結合剤で予備処理したり、結合剤を分散液に使用したりする必要がない。さらに、特に、多孔質フィルムに対して、フィルムの表面、特に、実質的にコーティングされるフィルムの側を、公知のコロナ処理、プラズマ処理又は火炎処理を使って予備処理する必要がなく、イオン伝導性ポリマーは、溶液又は分散液で直接多孔質フィルムに施用することができる。

【0084】

適用される分散液の量は、好ましくは、 $1\text{ g/m}^2 \sim 80\text{ g/m}^2$ である。次いで、新たにコーティングされた多孔質フィルムを、商用の乾燥機を用いて乾燥する。乾燥は、通常、50~140の温度で行われる。この場合、乾燥時間は30秒~600分である。

【0085】

あるいはまた、フィルムの孔をイオン伝導性ポリマーで実質的に充填するために、多孔質フィルムを分散液に浸漬することもできる。その場合、フィルムは、例えば、全部で30秒から600分の間分散液中に放置され、それからその分散液から取り出して、通常の乾燥工程に供される。

【0086】

イオン伝導性ポリマーでコーティング又は充填した後、本発明のイオン交換膜の厚さは、好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 、特に、 $15\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ である。本発明のイオン交換膜は、燃料電池の製造時、又は燃料電池の運転時に生じる圧力差又はその他の種類の応力が生じる場合であってさえも、水素と酸素との間の直接反応を効果的に防止する。

【0087】

コーティングされていない多孔質フィルムは、非常に透明度の低い白色不透明のフィルムであり、一般に、せいぜい 15%、好ましくは 3% ~ 13% である。任意に性能は、ポリマー - 空気の境界における光の反射及び拡散によって得られる。イオン伝導性ポリマーで孔が充填された後（乾燥後）、これらの境界面は減少するため、透明度が著しく増大する。増大したその透明度は、イオン伝導性ポリマーによる孔の少なくとも部分的な充填の指標になる。

10

【0088】

それ故、本発明のイオン交換膜は、多孔質フィルムに対して高められ、そして、一般に少なくとも 20%、好ましくは 25 ~ 50% の透明度によって特徴付けられる。

【0089】

驚くべきことに、イオン交換膜は、水素、酸素、及びメタノールに対して優れた透過性を有することを特徴とする。そのイオン交換膜の Gurley 値は（コーティング及び乾燥後で、浸漬前）、少なくとも 10,000 s、好ましくは、少なくとも 15,000 s、特に、少なくとも 30,000 s である。Gurley 値は、理想的には無限であるため、この Gurley 値は、範囲に制限がない。

20

【0090】

原料およびフィルムを特徴づけるため、以下の測定法を利用した。

【0091】

メルトフローインデックス

プロピレンポリマーのメルトフローインデックスは、DIN 53735 に基づき 2.16 kg の負荷および 230 で測定した。

【0092】

融点

融点は、本発明の意味においては DSC 曲線の極大値である。融点を決定するため、20 ~ 200 の範囲内で、10 K / 1 分の加熱速度および冷却速度で、DSC 曲線を記録する。融点を決定するには、通常どおり 200 ~ 20 の範囲内で 10 K / 1 min で冷却した後、第 2 の加熱曲線を評価する。

30

【0093】

割合及び 活性

未延伸のプレフィルム又は代替試料片中の - 結晶性ポリプロピレンの割合又は含有量を、DSC を使って測定する。この特徴化は、J. o. Appl. Polymer Science, Vol. 74, p.: 2357 - 2368, 1999 von Varga (非特許文献 1) 中に記載されており、それに従って遂行される。 - 晶核剤を添加した試料又はプレフィルムを、DSC 中で、最初に 10 / 分の加熱速度で 220 に加熱して溶融した（第一の加熱）。それから、該試料又はプレフィルムを、10 / 分の加熱速度（第二の加熱）での二回目の加熱により溶融する前に、10 / 分の冷却速度で 50 に冷却する。

40

【0094】

割合

第一の加熱の DSC 曲線から、結晶相の融解エンタルピー (H_c) と、結晶相および結晶相の融解エンタルピーの合計 ($H_c + H_a$) との比として、測定した試料又はプレフィルム中に存在する結晶化度 K_{DSC} を決定する。パーセンテージ値を次のように算出する：

$$K_{DSC} [\%] = 100 \times (H_c) / (H_c + H_a)$$

50

【 0 0 9 5 】

活性：

第二の加熱の D S C 曲線から、結晶相の融解エンタルピー（ H ）と、結晶相および結晶相の融解エンタルピーの合計（ $H + H$ ）との比として、第二の K - 最大値を決定し、これは、それぞれの試料において最大得られる割合を与える。この最大活性 K - 最大は、それぞれ使用した晶核剤の効率も特徴付ける。

【 0 0 9 6 】

プレフィルムの含有率の決定も、プレフィルムに対して次のように実施される D S C 測定によって行われる。すなわちプレフィルムを D S C において最初は 1 0 K / 分の加熱率で 2 2 0 へと加熱および融解し、1 0 K / 分の冷却率で再び冷却する。第 1 の加熱曲線から、結晶相の融解エンタルピー（ H ）と、結晶相および結晶相の融解エンタルピーの合計（ $H + H$ ）との比として結晶化度 K , D S C を決定する。

【 0 0 9 7 】

【数 1】

$$\beta \text{ 含有率 } [\%] = -\frac{H\beta}{H\alpha + H\beta} * 100$$

【 0 0 9 8 】

厚さ

多孔質フィルム、コーティングされたフィルム、そして、含浸されたフィルムの厚さは、Twing Albert 社の “ProGage Thickness Tester” の厚さ測定装置を使って測定した。

【 0 0 9 9 】

密度

密度（Sep）は、D I N 5 3 4 7 9、方法 A に基づいて決定する。

【 0 1 0 0 】

面重量：

多孔質フィルム又はイオン交換膜から、1 0 * 1 0 c m ² の試料片を切り出して計量する。計量結果を 1 0 0 で乗算すると、1 m ² の大きさのフィルム試料の重量が得られ、そしてこれが g / m ² で示されるフィルムの面重量に相当する。

【 0 1 0 1 】

多孔性

多孔性として、セパレーターフィルムにおける電解質の出入りが自由な容積を % 単位で以下のように算出する。

【 0 1 0 2 】

【数 2】

$$\text{多孔性 } [\%] = -\frac{\delta \text{Sep} - 0.925}{0.925} * 100 [\%]$$

【 0 1 0 3 】

これに関しては、0 . 9 2 5 g / c m ³ のポリプロピレン密度に基づいて行った。

【 0 1 0 4 】

浸透性（Gurley 値）

フィルムの浸透性は、Gurley Tester 4 1 1 0 により、A S T M D 7 2 6 - 5 8 に基づいて測定した。これに関しては 1 0 0 c m ³ の空気が 1 I n c h ²（6 . 4 5 2 c m ²）のラベル面を通して浸透するのに必要な時間（秒単位）を決定する。その際、フィルム又はイオン交換膜の向こう側の圧力差は、高さ 1 2 . 4 c m の水柱の圧力に相当する。この場合、必要な時間が Gurley 値に相当する。1 0 0 % 濃度のガス密度の膜の場合、Gurley 値は無限である。

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

寸法形状の変化：

含浸プロセス前のイオン交換膜の線膨張は、長手方向を L_0 、そして、短手方向を Q_0 とする。長手方向は機械方向であり、短手方向は、機械の走行に垂直な方向と定義する。イオン交換膜から、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の試料片を切り出して測定する。引き続いて、蒸留水中での含浸挙動を調べるために、室温で 1 時間、そのイオン交換膜を、フィルムが完全に水で覆われるよう、蒸留水に漬ける。その後、該イオン交換膜を水から取り出し、そして、過剰な水を拭き取る。

【0106】

引き続いて、試料片の線膨張を、長手方向及び短手方向で新たに決定する (L_1 及び Q_1)。それから、%で示す寸法形状の変化として、元の長さ L_0 と Q_0 と比較した、測定した線膨張の差に 100 を乗ずる。

面重量、面重量、透明度、厚さ (又は含浸前のフィルムに対する厚さの変化)、(含浸前のフィルムに対する) 長手方向及び短手方向における寸法形状の変化を測定する。

【0107】

【数 3】

$$\text{寸法形状の変化—長手 方向 } [\%] = \frac{L_0 - L_1}{L_0} * 100 [\%]$$

$$\text{寸法形状の変化—短手方向 } [\%] = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} * 100 [\%]$$

【0108】

透明度

透明度は、ドイツ国 Pausch Messtechnik 社の Haze TC、又は米国 Byk - Gardner 社の Hazegard - plus を使って、ASTM D 1003 - 61 に準拠して測定した。

【実施例】

【0109】

本発明を以下の例によってより詳細に説明する。

【0110】

多孔質フィルムの製造

フィルム例 1：

核形成剤としてカルシウムピメレート、アイソタクチックポリプロピレンホモポリマー (融点、 162°C 、MFI $3 \text{ g} / 10 \text{ 分}$) 及びプロピレンブロックコポリマーからなる粒状物と、0.04 重量%の濃度の混合物中で混合し、そして、二軸延伸機中で溶解した (240°C のハウジング温度)。延伸プロセス後、延伸温度 245°C でスロットダイから溶融物を単層フィルムに押し出した。このフィルムは、以下の組成を有していた。

約 80 重量%：プロピレンホモポリマー (PP)：4.5 重量% (100% PP に対する) の n-ヘプタン溶解性部分及び 165°C の融点；230 及び 2.16 kg の荷重 (DIN 53 735) において $3.2 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のメルトフローインデックスを有する、及び

約 20 重量%：プロピレン-エチレン-ブロックコポリマー：ブロックコポリマーに対して約 5 重量%のエチレン割合、及び $6 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ のメルトフローインデックス (230 及び 2.16 kg)

0.04 重量%：Ca-ピメリン酸塩、-晶核剤として

【0111】

該フィルムは、さらに、通常量で安定剤及び中和剤を含有する。

【0112】

ポリマー混合物を、延伸後、最初の引っ張りローラー及び更なるローラートリオにより冷却し、そして固体化し、引き続いて、長手方向に延伸、短手方向に延伸、そして固定し、その際、具体的に、以下の条件を選択した：

10

20

30

40

50

【0113】

延伸温度：245

冷却ローラー：温度125，

引っ張り速度：1.5m/分（引っ張りローラー上の滞留時間：55秒）

長手方向の延伸：延伸ローラーT=90

長手方向の延伸：4倍で延伸

短手方向の延伸：加熱ゾーンT=145

延伸ゾーン：T=145

短手方向の延伸：4倍

【0114】

そのようにして製造した多孔質フィルムは、約25 μ mの厚さ及び0.30g/cm³の密度を有し、そして、均一な、白色不透明な外観、すなわち、非常に低い透明度（約15%）を有するものであった。多孔度は66%であり、そしてGurley値は200秒であり、面重量は8g/m²であった。

【0115】

Nafion溶液：

Nafion溶液として、Ion Power社の、以下の組成を有する製品（LIQUION（商標）LQ-1115-1100EW）を使用した：15重量%のNafion、エタノール：40重量%、及び45%重量%の水。Nafionのイオン交換料は1meq/gであった。

【0116】

Nafionコーティング

例1

フィルム例1による多孔質フィルム上に、回転ドクターブレード（回転径：0.4mm）を使って手で、多数回（三回）施用することにより、Nafion溶液を塗工した（試料の大きさは、DINA4マスターに対応する。）。該Nafion溶液によるフィルムの湿潤は、均一であった。そのようにしてコーティングされたフィルムを、引き続いて、90で1時間、乾燥棚で乾燥させる。引き続いて、そのコーティングされたフィルム、つまり、イオン交換膜の面重量、透明度、厚さ及びGurley値を測定した。

【0117】

白色不透明な多孔質フィルムの透明度は、Nafion溶液でコーティングした後（乾燥後）には、非常に高くなった。これは、イオン伝導性ポリマーによる少なくとも部分的な孔の充填に関連する。それ故、ポリマーマトリックスと空気との間の境界面積が減少し、そして、透明度が高まる。そのように、高められた透明度は、イオン伝導性ポリマーによる孔の成功した充填の尺度である。

【0118】

引き続いて、蒸留水中での含浸挙動を調べるために、室温で1時間、そのイオン交換膜を、フィルムが完全に水で覆われるよう、蒸留水に漬けた。その後、該フィルムを水から取り出し、そして、過剰な水を拭き取る。引き続いて、面重量、面重量、透明度、厚さ（又は含浸前のフィルムに対する厚さの変化）、（含浸前のフィルムに対する）長手方向及び短手方向における寸法形状の変化を測定する。

【0119】

例2

例1で説明したように、ローラーを使ってNafion溶液を塗工し、その際、例1とは異なって、Nafion溶液を最初に多孔質フィルムの表面に施用し、それから、多孔質フィルムの対向する表面に施用した（それぞれ一回の回転ローラー、回転径：0.4mm）。その他の点では、例で説明した方法のように、膜を同じ条件下で水中に漬けた。引き続いて、上述の測定を行った（表参照）。

【0120】

例3～6：

10

20

30

40

50

フィルム例 1 による 多孔質フィルムを、それぞれ、0.5 時間、3.5 時間及び 8 時間、上述の N a f i o n 溶液に漬けた。その後、フィルムを溶液から取り出し、そして、90 で 1 時間、乾燥棚で乾燥させた。引き続いて、コーティングされたフィルム、つまり、膜の面重量、透明度、厚さ及び G u r l e y 値を測定した。

【0121】

引き続いて、蒸留水中での含浸挙動を調べるために、室温で 1 時間、そのイオン交換膜を、フィルムが完全に水で覆われるよう、蒸留水に漬けた。その後、該フィルムを水から取り出し、そして、過剰な水を拭き取る。引き続いて、面重量、面重量、透明度、厚さ（又は含浸前のフィルムに対する厚さの変化）、（含浸前のフィルムに対する）長手方向及び短手方向における寸法形状の変化を測定する。

10

【0122】

比較例 1

フィルム例 1 による多孔質フィルム上に、回転ブレード（回転径：0.4 mm）を使って手動で、一回施用することにより、N a f i o n 溶液を塗工した（試料の大きさは、D I N A 4 マスターに対応する。）。該 N a f i o n 溶液によるフィルムの湿潤は、均一であった。そのようにしてコーティングされたフィルムを、引き続いて、90 で 1 時間、乾燥棚で乾燥させる。引き続いて、そのコーティングされたフィルムの面重量、透明度、厚さ及び G u r l e y 値を測定した。

【0123】

引き続いて、蒸留水中での含浸挙動を調べるために、室温で 1 時間、そのフィルムを、フィルムが完全に水で覆われるよう、蒸留水に漬けた。その後、該フィルムを水から取り出し、そして、過剰な水を拭き取る。引き続いて、面重量、面重量、透明度、厚さ（又は含浸前のフィルムに対する厚さの変化）、（含浸前のフィルムに対する）長手方向及び短手方向における寸法形状の変化を測定する。

20

【0124】

比較例 2：（純粋なイオノマーからなる、未延伸フィルム）

フィルム N a f i o n（T y p N - 115）を、24 時間、真空のデシケーター中で乾燥させた。引き続いて、該フィルムの面重量、透明度、厚さを測定した。

【0125】

引き続いて、含浸挙動を調べるために、N a f i o n フィルムを、室温で 1 時間蒸留水に、該フィルムが完全に水で覆われるように漬けた。その後、該フィルムを水から取り出し、そして、過剰な水を拭き取る。引き続いて、面重量、面重量、透明度、厚さ（又は含浸前のフィルムに対する厚さの変化）、長手方向及び短手方向における寸法形状の変化（含浸前のフィルムに対する）を測定する。

30

【0126】

【表 1】

	含浸時間	コーティングされていないフィルムのガーリー	コーティング後のガーリー	コーティング後の面重量 (g/m ²)	含浸後の面密度 (g/m ²)	コーティング後の透明度	含浸後の透明度
例 1	ドクタージブレードで 3回施用	200	>30,000	17.8	32	33.5	54.5
例 2	ドクタージブレードで 前面及び背面に施用	200	>30,000	18.2	38	33.5	58.5
例 3	溶液中に30分含浸	200	>30,000	22.88	41	32.5	61.9
例 4	1時間含浸	200	>30,000	25.4	53	32	64.8
例 5	5時間含浸	200	>30,000	32.3	66	34.2	68.6
例 6	8時間含浸	200	>30,000	38.2	89	36.7	72.5
比較例 1	ドクタージブレードで1回施用	200	2189	12.4	17.3	25.6	27.8
比較例 2	Nafionフィルム115	>30,000		239*	298	82**	84
*面重量 Nafionフィルム115 **透明度 Nafionフィルム115							

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		コーティング後の厚さ	含浸後の厚さ	厚さの変化%	長手方向の 寸法形状の変化%	短手方向の 寸法形状の変化%
例 1	ドクターブレードで 3 回施用	30.7	48.3	57.3	-0.9	-0.4
例 2	ドクターブレードで前面及び背面に施用	32.4	47	45.1	-4.2	1.7
例 3	溶液中に 30 分含浸	32	48	50.0	2.5	3.0
例 4	1 時間含浸	31.6	50	58.2	-0.5	0.6
例 5	5 時間含浸	32.3	56	73.4	-2.0	0.5
例 6	8 時間含浸	34	72	111.8	-3.7	1.2
比較例 1	ドクターブレードで 1 回施用	28	34	21.4	-3.7	1.2
比較例 2	Na fion フイルム 115	122	148	21.3	8.0	9.2

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/003383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J5/22 B01D71/00 H01M8/10
ADD.

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)

C08J B01D H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 381 522 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 26 October 2011 (2011-10-26) claims 11, 12 paragraph [0105] - paragraph [0106] paragraph [0113] - paragraph [0115] paragraph [0118] - paragraph [0119] -----	1-15
X	JP 2013 076072 A (TORAY INDUSTRIES) 25 April 2013 (2013-04-25) claims 9, 10 paragraph [0118] - paragraph [0120] paragraph [0125] - paragraph [0127] paragraph [0130] - paragraph [0134] ----- -/--	1-15

☒ 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

19 March 2015

Date of mailing of the international search report

27/03/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alevizopoulou, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/003383

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 12 029 A1 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]) 7 October 2004 (2004-10-07) paragraph [0018] paragraph [0031] - paragraph [0032] paragraph [0037] paragraph [0039] paragraph [0047]	1-15
A	EP 2 337 114 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC [JP]) 22 June 2011 (2011-06-22) claims 1-10	3-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/003383

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2381522	A1	26-10-2011	CN 102282709 A	14-12-2011
			EP 2381522 A1	26-10-2011
			KR 20110117089 A	26-10-2011
			TW 201036242 A	01-10-2010
			US 2012003564 A1	05-01-2012
			WO 2010082623 A1	22-07-2010

JP 2013076072	A	25-04-2013	NONE	

DE 10312029	A1	07-10-2004	DE 10312029 A1	07-10-2004
			EP 1603661 A2	14-12-2005
			JP 2006520521 A	07-09-2006
			US 2006234097 A1	19-10-2006
			WO 2004082813 A2	30-09-2004

EP 2337114	A1	22-06-2011	CN 102171855 A	31-08-2011
			CN 103311484 A	18-09-2013
			EP 2337114 A1	22-06-2011
			KR 20110063656 A	13-06-2011
			US 2011159346 A1	30-06-2011
			WO 2010026954 A1	11-03-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/003383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08J5/22 B01D71/00 H01M8/10
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J B01D H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 381 522 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 26. Oktober 2011 (2011-10-26) Ansprüche 11, 12 Absatz [0105] - Absatz [0106] Absatz [0113] - Absatz [0115] Absatz [0118] - Absatz [0119] -----	1-15
X	JP 2013 076072 A (TORAY INDUSTRIES) 25. April 2013 (2013-04-25) Ansprüche 9, 10 Absatz [0118] - Absatz [0120] Absatz [0125] - Absatz [0127] Absatz [0130] - Absatz [0134] ----- -/--	1-15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 2015

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alevizopoulou, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/003383

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 103 12 029 A1 (DAIMLER CHRYSLER AG [DE]) 7. Oktober 2004 (2004-10-07) Absatz [0018] Absatz [0031] - Absatz [0032] Absatz [0037] Absatz [0039] Absatz [0047] -----	1-15
A	EP 2 337 114 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC [JP]) 22. Juni 2011 (2011-06-22) Ansprüche 1-10 -----	3-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/003383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2381522	A1	26-10-2011	CN 102282709 A	14-12-2011
			EP 2381522 A1	26-10-2011
			KR 20110117089 A	26-10-2011
			TW 201036242 A	01-10-2010
			US 2012003564 A1	05-01-2012
			WO 2010082623 A1	22-07-2010

JP 2013076072	A	25-04-2013	KEINE	

DE 10312029	A1	07-10-2004	DE 10312029 A1	07-10-2004
			EP 1603661 A2	14-12-2005
			JP 2006520521 A	07-09-2006
			US 2006234097 A1	19-10-2006
			WO 2004082813 A2	30-09-2004

EP 2337114	A1	22-06-2011	CN 102171855 A	31-08-2011
			CN 103311484 A	18-09-2013
			EP 2337114 A1	22-06-2011
			KR 20110063656 A	13-06-2011
			US 2011159346 A1	30-06-2011
			WO 2010026954 A1	11-03-2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H 0 1 B	1/12	(2006.01)	H 0 1 B	1/12	Z	
C 0 8 J	9/00	(2006.01)	C 0 8 J	9/00	C E S A	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 シュミッツ・ベルトラム
ドイツ連邦共和国、 6 6 1 3 3 ザールブリュッケン、ブルンネンヴェーク、 1 6

(72)発明者 ブッシュ・デートレフ
ドイツ連邦共和国、 6 6 7 4 0 ザールルイ、 1 ・ガルテンライエ、 1 6

(72)発明者 ヴィスニーフスキー・メラニエ
ドイツ連邦共和国、 6 6 4 2 4 ホムブルク、ポツダム・ストラーセ、 3

F ターム(参考) 4F071 AA06C AA20C AA51C AA58C AA84C AA88C AA89C AC09C AE22C AF07C
AF10C AF10Y AF11C AF30C AF30Y AF54C AF54Y AG34 AH15 FA04
FA05 FA08 FB01 FB02 FC02 FC04 FD03
4F074 AA24 AA25B AB03 AB05 AD10 AG20 CA03 CC02Z CC05Z CE16
CE43 CE50 CE94 CE98 DA02 DA20 DA24 DA49
5G301 CD01
5H026 AA06 AA08 AA10 BB00 BB03 BB04 CX04 CX05 EE18 EE19
HH00 HH05