(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
2006 年4 月27 日 (27.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/043706 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 37/10 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019640

(22) 国際出願日: 2005 年10 月19 日 (19.10.2005)

(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 2004-307247
2004 年10 月21 日 (21.10.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野殿 光紀 (NODONO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒3050005 茨城県つくば市天久保２－１３－１０－４０６ Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

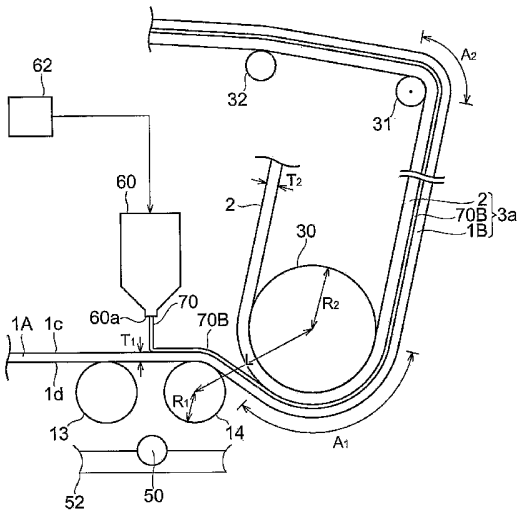
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD AND PRODUCTION EQUIPMENT OF LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法及び製造装置



(57) Abstract: A production method of a laminate in which creasing is suppressed. The production method of a laminate comprises a step for coating a porous film (1) with a coating liquid, and a step for moving the porous film (1) coated with the coating liquid along the circumferential surface of a feed roller (14), and then moving the porous film (1) along the circumferential surface of a lamination roller (30) together with a supporting substrate (2) for laminating the porous film (1) and the supporting substrate (2), thereby producing a laminate (3a). Assuming the radius of the feed roller (14) is R1 (cm), the radius of the lamination roller (30) is R2 (cm), the distance between the central axes of the feed roller (14) and the lamination roller (30) is L (cm), the thickness of the porous film (1) is T1 (cm), and the thickness of the supporting substrate (2) is T2 (cm), a condition represented by following expression (1) is satisfied. R1+R2+T1+T2≦L≦R1+R2+100 (1)

(57) 要約: シワの発生が抑制された積層体の製造方法を提供する。本発明の積層体の製造方法は、多孔膜１に塗布液を塗布する塗布工程と、塗布液が塗布された多孔膜１を供給ローラ１４の周面に沿って走行させた後、塗布液が塗布された多孔膜１を支持基材２と共に積層

[続葉有]

WO 2006/043706 A1

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ローラ３０の周面に沿って走行させ、塗布液が塗布された多孔膜１及び支持基材２を積層し積層体３ａを得る積層工程からなり、供給ローラ１４の半径をＲ１（ｃｍ）、積層ローラ３０の半径をＲ２（ｃｍ）、供給ローラ１４及び積層ローラ３０の中心軸間の距離をＬ（ｃｍ）、多孔膜１の厚みをＴ１（ｃｍ）、支持基材２の厚みをＴ２（ｃｍ）とした時に、下記式（１）の条件を満たす。　Ｒ１＋Ｒ２＋Ｔ１＋Ｔ２≦Ｌ≦Ｒ１＋Ｒ２＋１００　　（１）

明 細 書

積層体の製造方法及び製造装置

技術分野

本発明は、積層体の製造方法及び製造装置に関するものであり、より詳しくは、充填剤を含む液が空隙に含浸された多孔膜と支持基材との積層体の製造方法及び製造装置に関するものである。

背景技術

プロトン伝導性の高分子膜を電解質膜として用いる燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）は、低温で作動し出力密度が高く小型化が可能であるという特徴を有し、車載用電源等の用途に対し有力視され、その研究開発も盛んに行われている。

高分子電解質膜に機械強度、耐久性等を付与する方法として、多孔膜の空隙部に高分子電解質を含浸する高分子電解質膜の製造方法が提案されている（特開平６－２９０３２号公報）。

また、多孔膜の空隙部に高分子電解質を含浸する方法として、支持基材上と多孔膜からなる積層体の多孔膜に高分子電解質溶液を塗布し、乾燥する方法等が提案されている（特開平８－３２９９６２号公報）。

発明の開示

しかしながら、積層体の多孔膜に高分子電解質溶液を塗布すると、多孔膜の膨潤や弛みが発生し、得られる積層体、特に、多孔膜にシワが生じ、積層体の外観が損なわれる場合がある。また、本発明者は高分子電解質の溶液を多孔膜に塗布した場合に限られず、その他の液を多孔膜に塗布した場合にも多孔膜にシワが発生することを見出した。

本発明の目的は、上記課題に鑑みてなされたものであり、シワの発生を抑制する積層体の製造方法及び製造装置を提供するものである。

本発明者は、充填剤を含む液が塗布された多孔膜を、供給ローラの周面に沿って走行し、支持基材と重ねて積層ローラの周面に沿わせて走行し、支持基材と、液が塗布された多孔膜とを積層して積層体を形成する方法について鋭意検討を重ねた。

すなわち、本発明の製造方法は、多孔膜に充填剤を含む液を塗布する塗布工程と、液が塗布された多孔膜を供給ローラの周面に沿って走行し、その後、液が塗布された多孔膜を支持基材と共に積層ローラの周面に沿って走行して、液が塗布された多孔膜と支持基材を積層し積層体を得る積層工程とからなり、供給ローラの半径をＲ１（ｃｍ）、積層ローラの半径をＲ２（ｃｍ）、供給ローラ及び積層ローラの中心軸間の距離をＬ（ｃｍ）、多孔膜の厚みをＴ１（ｃｍ）、支持基材の厚みをＴ２（ｃｍ）とした時に、下記式（１）：

Ｒ１＋Ｒ２＋Ｔ１＋Ｔ２≦Ｌ≦Ｒ１＋Ｒ２＋１００　　（１）

の条件を満たす。

また、本発明の積層体の製造装置は、多孔膜に充填剤を含む液を塗布する塗布手段と、液が塗布された多孔膜が周面に沿って走行する供給ローラと、供給ローラの周面を走行した後の多孔膜を支持基材と共に周面に沿って走行させ、液が塗布された多孔膜と支持基材を積層して積層体を形成する積層ローラからなり、供給ローラの半径をＲ１（ｃｍ）、積層ローラの半径をＲ２（ｃｍ）、供給ローラ及び積層ローラの中心軸間の距離をＬ（ｃｍ）、多孔膜の厚みをＴ１（ｃｍ）、支持基材の厚みをＴ２（ｃｍ）とした時に、下記式（１）：

Ｒ１＋Ｒ２＋Ｔ１＋Ｔ２≦Ｌ≦Ｒ１＋Ｒ２＋１００　　（１）

の条件を満たす。

本発明によれば、供給ローラと積層ローラとの間の距離が十分に短いので、二つのローラ間で、支持基材に積層される前の、液が塗布された多孔膜の弛みが生じにくい。そして、この状態で、積層ローラにおいて、液が塗布された多孔膜が支持基材に積層されるので、得られる積層体の多孔膜のシワの発生が抑制され、優れた外観の積層体を得ることができる。特にＬの上限は、Ｒ１＋Ｒ２＋２５であることが好ましく、Ｒ１＋Ｒ２＋１５であることがより好ましい。

多孔膜に塗布される、充填剤を含む液（以下、場合により「塗布液」という。）は特に限定されない。例えば、充填材を含む液は、多孔膜の空隙に充填されるべき充填剤を溶媒に溶解した液や、多孔膜の空隙に充填される充填剤が固体粒子として液中に分散されたスラリー等が挙げられる。充填剤が含浸した多孔膜を燃料電池等の用途に用いる場合には、充填剤として高分子電解質を含む液を用いると、高分子電解質が多孔膜の空隙に充填された高分子電解質膜を得ることができる。

ここで、本発明の方法において、積層工程では、積層ローラの周面上で支持基材よりも液が塗布された多孔膜が外側となるように積層体を形成することが好ましい。

また、本発明の装置において、積層ローラの周面上で支持基材よりも液が塗布された多孔膜が外側となるように積層体を形成する装置が好ましい。

これによれば、支持基材が内側に位置する積層体が積層ローラの周面を走行するので、積層ローラの周面において特に多孔膜が積層ローラの周方向に引き伸ばされるため、多孔膜のシワの抑制効果がさらに高い。

また、積層ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ１（度）が下記式（２）：

１０≦Ａ１≦１８０　　（２）

の条件を満たすことが好ましい。

上記式（２）の条件が満たされると、積層ローラでは、積層体が十分に積層ローラの周面に押し当てられることとなる。これにより、多孔膜が搬送方向に十分に引き伸ばされるので、多孔膜のシワがより低減する。特に好ましいＡ１の範囲は、３０≦Ａ１≦１５０である。

積層ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ１が１０度よりも小さいと、積層体が積層ローラに十分に押し当てられず、その結果、多孔膜のシワの低減効果が小さくなる傾向にあり、また、中心角Ａ１が１８０度を超えると、多孔膜が引き伸ばされすぎて積層ローラ通過後の多孔膜のシワの低減効果が小さくなる傾向にある。

また、本発明の方法において、積層工程の後に、積層体を、支持基材よりも多孔膜が外側となるように搬送ローラの周面に沿って走行させる搬送工程をさらに含む方法が好ましい。

また、本発明の装置において、積層ローラによって形成された積層体を、支持基材よりも多孔膜が外側となるように周面に沿って走行させる搬送ローラをさらに備える装置が好ましい。

これによれば、搬送ローラ上で、支持基材が内側に位置する積層体が搬送ローラの周面を走行するので、搬送ローラの周面において多孔膜が搬送ローラの周方向にさらに引き伸ばされ、多孔膜のシワの低減効果が一層高い。また、多孔膜が液を含浸して膨潤した場合でも、シワの低減効果が高い。

なお、このような搬送ローラや搬送工程を複数設けてもよく、この場合、塗布された液を乾燥させる乾燥工程の前や、乾燥工程中にこのような搬送を行うことが好ましい。

ここで、搬送ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ２（度）が下記式（３）：

１０≦Ａ２≦１８０　　（３）

の条件を満たすことが好ましい。

上記式（３）の条件が満たされると、搬送ローラに積層体が十分に押し当てられる。これにより、搬送ローラ上で多孔膜が搬送方向に引き伸ばされるので、多孔膜のシワをより一層低減することができる。特に好ましいＡ２の範囲は、３０≦Ａ２≦１５０である。

搬送ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ２が１０度よりも小さいと、積層体が搬送ローラに十分に押し当てられなくなり、その結果、多孔膜のシワの低減効果が小さくなる傾向にあり、また、中心角Ａ１が１８０度を超えると、多孔膜が引き伸ばされすぎて積層ローラ通過の多孔膜のシワの低減効果が小さくなる傾向にある。

また、本発明の方法において、塗布工程及び積層工程では、多孔膜に対してその搬送方向に下記式（４）の条件を満たす張力Ｆ（ｋｇ／ｃｍ）を作用させることが好ましい。

また、本発明の装置において、多孔膜に対して、張力付与手段により多孔膜の搬送方向に下記式（４）の条件を満たす張力Ｆ（ｋｇ／ｃｍ）を作用させる装置が好ましい。

０．０１≦Ｆ≦１０　　（４）

液が塗布された多孔膜が、上記式（４）の条件を満たす張力で搬送方向に引張られていると、支持基材と積層させる際にシワをさらに発生しにくくすることができる。

多孔膜の搬送方向に働く張力Ｆが０．０１ｋｇ／ｃｍよりも小さいとシワの低減効果が小さい場合があり、１０ｋｇ／ｃｍを超えると多孔膜が切れやすくなる傾向にある。

また、本発明においては、塗布された液を乾燥させる乾燥工程や乾燥手段をさらに備えることが好ましく、これにより多孔体の空隙に充填剤が含浸しかつ乾燥された積層体の大量生産が好適に行える。

図面の簡単な説明

第１図　本発明の第１実施形態に係る積層体の製造装置を示す概略構成図、及び該製造装置での第一の搬送経路図である。

第２図　本発明の第１実施形態に係る積層体の製造装置の部分拡大概略図である。

第３図　本発明の第１実施形態に係る積層体の製造装置を示す概略構成図、及び該製造装置での第二の搬送経路図である。

第４図　第４図（ａ）は、第１図における積層体３ａ，３ｂを示す概略断面図である。第４図（ｂ）は、第３図における積層体３ｄ、３ｅを示す概略断面図である。

第５図　本発明の第２実施形態に係る積層体の製造装置を示す概略構成図である。

符号の説明

１…多孔膜、１ｃ…塗布面、１ｄ…反対面（塗布面とは反対の面）、２…支持基材、３ａ，３ｂ，３ｄ，３ｅ，３ｆ…積層体、１０…供給機（張力付与手段）、１３…水平ローラ（供給ローラ）、１４…供給ローラ、３０…積層ローラ、３１…ガイドローラ（搬送ローラ）、４０…乾燥ユニット（乾燥手段）、５０…グラビアコーター、５２…パン、６０…スロットダイ（塗布手段）、６１…スロットダイ、７０…塗布液（例えば高分子電解質溶液）、１００，２００…積層体の製造装置。

発明を実施するための好ましい形態

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[第１実施形態]

(積層体の製造装置)

第１図～第３図は、本実施形態に係る積層体の製造装置１００を示す模式図である。

この製造装置１００は、可撓性の多孔膜１の一方の面に塗布液（例えば高分子電解質を含む液）７０を塗布した後、この多孔膜１と、可撓性の支持基材２とを積層ローラ３０で積層して積層体３ａを形成し、この積層体３ａを乾燥させて高分子電解質を含浸した多孔膜と支持基材とが積層した複合膜としての積層体３ｂを連続的に製造する装置である。

この製造装置１００は、主として、第１図に示すように、多孔膜１を供給する供給機１０と、支持基材２を供給する供給機２０と、供給機１０から供給された多孔膜１に塗布液７０を塗布する第一塗布ユニット６５と、塗布液７０が塗布された多孔膜１を、供給機２０から供給された支持基材２と積層して積層体３ａを形成させる積層ローラ３０と、積層体３ａを乾燥させて積層体３ｂを得る乾燥ユニット４０と、積層体３ｂを巻き取る巻取機８０と、積層体３ａ又は３ｂを積層ローラ３０から乾燥ユニット４０を介して巻取機８０までガイドするガイドローラ３１～３８と、を有している。

供給機２０は、支持基材２が巻き取られたボビン２０ａを有しており、このボビン２０ａを回転させることにより、支持基材２を供給可能とする。そして、供給機２０から供給された支持基材２は、ガイドローラ２１によってガイドされて積層ローラ３０に供給される。

供給機１０は、多孔膜１が巻き取られたボビン１０ａが装着されていても良く、このボビン１０ａを回転させることにより、多孔膜１を供給可能とする。供給機１０から巻き出された多孔膜１は、ガイドローラ１１，１２によってガイドされ、第一塗布ユニット６５内を通過し、支持基材２と重ねられて積層ローラ３０に供給される。

第一塗布ユニット６５は、水平方向に離間されかつ互いに平行な一対の水平軸回りに各々回転可能である円筒状の水平ローラ１３及び供給ローラ１４を有しており、塗布対象である多孔膜１を各々の水平ローラ１３、供給ローラ１４の両上端に掛け渡し、多孔膜１をこの水平ローラ１３、供給ローラ１４間において水平に走行させる。また、第一塗布ユニット６５は、この水平ローラ１３、供給ローラ１４によって水平に搬送される多孔膜１に対して、上方から高分子電解質溶液７０を塗布する塗布手段（図中ではスロットダイ）６０を有している。なおスロットダイ６０は、第２図に示すように、水平ローラ１３、供給ローラ１４と接触する多孔膜１の表面１ｄの反対面１ｃが塗布面（上面）となるよう、１ｃの上方に離間して配置されていることが好ましい。多孔膜１の下面（非塗布面）が供給ローラ１４と直接接触することにより、塗布液である例えば高分子電解質溶液７０が供給ローラ１４に付着することを防ぐことができる。

スロットダイ６０は、第１図及び第２図に示すように、多孔膜１に面する下端部に、多孔膜１の幅方向に延びる所定の矩形形状の開口部６０ａを有している。そして、このスロ

ットダイ６０は、高分子電解質等の塗布液供給装置６２から供給される塗布液７０を所定量ずつ開口部６０ａから押し出して多孔膜１の塗布面１ｃ上に帯状に塗布する。これにより、第２図に示すように、多孔膜１の塗布面１ｃに塗布液層７０Ｂが形成される。供給圧力や開口部６０ａの形状等は、塗布液７０の乾燥後の厚みが所定の値になるように設定されている。なお、塗布液として高分子電解質溶液を用いた場合、高分子電解質溶液層７０Ｂは、多孔膜１への浸透に従いその厚みが薄くなり、また、乾燥後の高分子電解質層７０Ｃ（後述）では、さらに厚み薄くなるのでこの点を配慮して塗布することが好ましい。

多孔膜１に塗布する高分子電解質溶液層７０Ｂの量は、例えば、多孔膜１中の空隙体積に相当する高分子電解質の量を少なくとも含む塗布液の量とすることができる。多孔膜１の空隙体積は、例えば該膜の厚み、塗布面積、見かけの密度、該膜を構成する原料の密度等から算出し得る。

スロットダイ６０により多孔膜１に塗布液７０を塗布した後、供給ローラ１４上で、塗布液７０が塗布された多孔膜１を周面に沿って走行させて積層ローラ３０に供給する。多孔膜１に塗布液を塗布する前後で、水平ローラは複数個設けてもよい。なお本発明において、供給ローラとは塗布工程の最後に位置し、後述する積層ローラにと塗布液が塗布された多孔膜１を供給するローラであり、積層ローラの直前に位置するローラである。

積層ローラ３０は、円筒形状を有し水平軸回りに回転する回転体であり、ガイドローラ２１から供給された支持基材２と、供給ローラ１４から供給された塗布液が塗布された多孔膜１とを重ねてその周面上を沿わせて走行させ、支持基材２上に多孔膜１を積層して積層体３ａを形成する。

このとき、積層ローラ３０の周面上において、支持基材２及び多孔膜１は、多孔膜１における塗布液７０の塗布面１ｃが支持基材２と向かい合い、かつ、支持基材２よりも多孔膜１が積層ローラ３０の回転軸に対して外側となるように重ねられるのが好ましい。ここでは、塗布液層７０Ｂが支持基材２と接触し、かつ、支持基材２が積層ローラ３０の周面と接触する。

そして、本発明においては、第２図に示すように、供給ローラ１４の半径をＲ１（ｃｍ）、積層ローラ３０の半径をＲ２（ｃｍ）、供給ローラ１４及び積層ローラ３０の中心軸間距離をＬ（ｃｍ）、多孔膜１の厚みをＴ１（ｃｍ）、支持基材２の厚みをＴ２（ｃｍ）とし

た時に、下記式（1）を満たす。

Ｒ１＋Ｒ２＋Ｔ１＋Ｔ２≦Ｌ≦Ｒ１＋Ｒ２＋１００　　（1）

特にＬの上限は、Ｒ１＋Ｒ２＋２５が好ましく、Ｒ１＋Ｒ２＋１５がより好ましい。なおＴ１は塗布液を塗布する前の多孔膜１の厚みであり、Ｔ２は多孔膜１と積層される前の厚みである。

また、積層ローラ３０の周面上において、積層ローラ３０と積層体３ａとが接触する円弧の中心角（抱き角度）Ａ１（度）が下記式（2）で表される条件を満たすことが好ましい。

１０≦Ａ１≦１８０　　（2）

積層ローラ３０と積層体３ａとが接触する円弧の中心角Ａ１（度）とは、積層ローラ３０の周面を走行する支持基材２に、塗布液層７０Ｂを有する多孔膜１が接触して積層体３ａとなる点から、この積層体３ａが積層ローラ３０から離れる点までの積層ローラ３０の円弧に対応する中心角Ａ１（度）である。特に好ましいＡ１の範囲は、３０≦Ａ１≦１５０である。

通常、積層体3a は積層ローラからガイドローラに供給される。第１図ではガイドローラとして３１～３８を図示した。ガイドローラ３１～３８は、第１図に示すように、円筒形状を有し水平軸回りに回転する回転体であり、積層ローラ３０から供給された積層体３ａはこの順に各周面上に沿って走行する。積層体３ａは、積層体３ａの支持基材２が内側、すなわち、支持基材２が各ガイドローラ３１～３８の周面と接触するように走行する。これにより、塗布液層７０Ｂが各ローラに付着することが防止されている。

本発明では、積層ローラ３０から供給された積層体３ａが最初に走行するガイドローラ３１を搬送ローラとする場合がある。ガイドローラ３１の周面と積層体３ａとが接触する円弧の中心角（抱き角度）Ａ２（度）が下記式（3）：

１０≦Ａ２≦１８０　　（3）

を満たすことが好ましい。特に好ましいＡ２の範囲は、３０≦Ａ２≦１５０である。

本実施形態においては、供給ローラ１４、積層ローラ３０及びガイドローラ３１～３８は、積層体の走行方向（X方向）とそれに垂直なY方向に移動可能となっており、各ローラの回転軸の位置を調節することにより、上述の式（1）～（3）の各条件を満足するこ

とできる。

乾燥ユニット４０は、第１図に示すように、ガイドローラ３１～３８によってガイドされる積層体３ａの多孔膜１側から熱風を吹き付ける複数の乾燥機４０ａと、この積層体３ａの支持基材２側から熱風を吹き付ける複数の乾燥機４０ｂとを有しており、積層体３ａを乾燥して積層体３ｂを形成する。乾燥ユニット４０内における搬送長さは、例えば、５～２０m程度である。

なお、乾燥ユニット４０は、積層体３ａから溶媒を十分除去し得る方法であれば特に制限はなく、例えばマイクロ波、高周波、遠赤外線、スチーム、加熱炉等を用いた間接加熱方式や、熱転写ロール等を用いた直接加熱方式を用いても良い。特に、熱風ヒータや加熱炉による間接加熱方式が設備上安価に作製できるため好ましい。乾燥は、通常、溶媒が十分除去でき、多孔質膜１や支持基材２が変形しない温度で実施される。

巻取機８０は、乾燥した積層体３ｂを巻き取るボビン８０ａを有しており、このボビン８０ａを所定の速度で回転させて積層体３ｂを巻き取る。巻き取り速度は、使用する溶媒にもよるが、通常、１m／ｍｉｎ程度である。

上述の供給機１０及び供給機２０は、このような巻取機８０の巻き取り動作に伴って、ボビン１０ａ，２０ａを回転させて各々多孔膜１、支持基材２を送り出す。ここで、供給機１０及び供給機２０は、これらのボビン１０ａ，２０ａを回転させるのに要する回転トルクを調整することで、塗布工程および／または積層工程で、多孔膜１に対して、好ましくは多孔膜１及び支持基材２の両方に各々それらの搬送方向に所望の張力Ｆを付与させることが好ましい。本実施形態においては、供給機１０、２０が張力付与手段の機能を果たしているが、塗布工程および／または積層工程において周速度の異なる２以上のローラをさらに配置して、上記張力を付与してもよい。

多孔膜１に対する張力Ｆは好ましくは０．０１≦Ｆ（ｋｇ／ｃｍ）≦１０ｋｇ／ｃｍであり、より好ましくは０．０５≦Ｆ≦２、さらに好ましくは０．１≦Ｆ≦１の範囲である。ここで、張力Ｆが、０．０１より低い場合や、１０より高い場合は、得られる積層体のシワ等の外観不良の抑制効果が低い場合がある。

支持基材への張力Ｆは支持基材が弛まない程度の張力以上であれば良く、破断に至らない張力以下で高分子電解質溶液を塗布した多孔膜に積層すれば良い。

また、本実施形態の製造装置１００は、第３図に示すように、乾燥された積層体３ｂを巻き取ったボビン８０ａを、供給機１０に装着可能となっていてもよい。そして、供給機１０は、乾燥済の積層体３ｂを、第二塗布ユニット５５を介して積層ローラ３０に搬送可能である。

この第二塗布ユニット５５は、上述の水平ローラ１３、供給ローラ１４を第一塗布ユニット６５と共有している。水平ローラ１３、供給ローラ１４は、塗布対象である乾燥済の積層体３ｂを各々のローラの両下端に掛け渡して水平に搬送可能である。ここで、供給機１０は、乾燥済の積層体３ｂを、その支持基材２側が水平ローラ１３、供給ローラ１４と接触するように、すなわち、図示下面側に多孔膜１が面するように、乾燥済の積層体３ａを第二塗布ユニット５５に供給することができる。

そして、第二塗布ユニット５５は、水平ローラ１３、供給ローラ１４により水平に搬送される乾燥済の積層体３ｂの多孔膜１に対して、下方から高分子電解質溶液７０を塗布するグラビアロール５０と、このグラビアロール５０に対して塗布液７０を供給するパン５２と、を備えている。ここで、第二塗布ユニット５５に代えてスロットダイ６１を使用して高分子電解質溶液７０を多孔膜１に塗布することもできる（第３図参照）。

そして、この第二塗布ユニット５５によって塗布液７０がさらに塗布された積層体３ｄは、積層ローラ３０、ガイドローラ３１～３８にガイドされ、乾燥ユニット４０を経て巻取機８０にて巻き取られる。

ここで、積層体３ｄに接触する、積層ローラ３０、ガイドローラ３１～３８は、積層体３ｄの支持基材２側に接触するようになっており、乾燥前の塗布液層７０Ｂが各ローラに付着することが防止されている。

続いて、このような積層体の製造装置において用いられる、多孔膜、高分子電解質溶液、支持基材等について説明する。

（多孔膜）

本実施形態で使用する多孔膜は、充填剤を含有する塗布液を塗布するための基材であり、塗布液として高分子電解質を含有する液を用いる場合は、高分子電解質を含浸するための基材となるものであり、高分子電解質膜としての強度や柔軟性、耐久性の向上のために使

用される。

多孔膜は多孔質状の膜であれば特に限定はなく、例えば織布、不織布等が挙げられ、その形状や材質によらず用いることができる。

特に、固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、多孔膜の膜厚は１～１００μmが好ましく、３～３０μmがより好ましく、５～２０μmがさらに好ましい。この場合、多孔膜の孔径は０．０１～１００μmが好ましく、０．０２～１０μmがより好ましい。多孔膜の空隙率は２０～９８％が好ましく、４０～９５％がより好ましい。

多孔膜の膜厚が薄すぎると強度、柔軟性や耐久性を付与するといった補強効果が不十分となり、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなる。また膜厚が厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた高分子電解質含浸多孔膜が固体高分子型燃料電池の隔膜として不十分なものとなる。孔径が小さすぎると高分子固体電解質の充填が困難となり、大きすぎると高分子固体電解質への補強効果が弱くなる。空隙率が小さすぎると固体電解質膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔膜自体の強度が弱くなり補強効果が低減する。

多孔膜としては、耐熱性、物理的強度の補強効果の観点から、脂肪族系高分子、芳香族系高分子または含フッ素高分子から形成された膜が好ましく使用される。

ここで、脂肪族系高分子としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なおここで言うポリエチレンとはエチレンから誘導される繰り返し単位を含むポリマーの総称であり、例えば直鎖状高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）や低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）の他に、エチレンと他のモノマーとの共重合体をも含み、具体的には直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）と称されるエチレン―α－オレフィン共重合体や超高分子量ポリエチレンなどを含む。またここでいうポリプロピレンはプロピレンから誘導される繰り返し単位を含むポリマーの総称であり、プロピレンブロック共重合体、ランダム共重合体など（これらはエチレンや１－ブテンなどとの共重合体である）を含むものである。芳香族系高分子としては、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン等が挙げられる。

また、含フッ素高分子としては、分子内に炭素－フッ素結合を少なくとも１個有する熱

可塑性樹脂が挙げられるが、脂肪族系高分子の水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された構造のものが好適に使用される。その例としては、例えばポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルエーテル）、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、これらのフッ素系樹脂は、機械的強度の良好さから平均分子量が１０万以上のものが好ましい。

（充填剤及びその塗布液）

本実施形態で使用する充填剤は得られる積層体の使用目的、求められる物性等により適宜選択される。固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、充填剤は高分子電解質であることが好ましい。高分子電解質としては、イオン交換基、例えば、$-SO_3H$、$-COOH$、$-PO(OH)_2$、$-POH(OH)$、$-SO_2NHSO_2-$、$-Ph(OH)$（Phはフェニル基を表す）等の陽イオン交換基、$-NH_2$、$-NHR$、$-NRR'$、$-NRR'R''^+$、$-NH_3^+$等（Rはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を表す）等の陰イオン交換基を有し、溶媒に可溶な高分子が通常使用される。これらの基は、その一部または全部が対イオンとの塩を形成していても良い。

かかる高分子電解質の代表例としては、例えば（A）主鎖が脂肪族炭化水素からなる高分子にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入された高分子電解質；（B）主鎖の一部または全部の水素原子がフッ素で置換された脂肪族炭化水素からなる高分子にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入された高分子電解質；（C）主鎖が芳香環を有する高分子にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入された高分子電解質；（D）主鎖に実質的に炭素原子を含まないポリシロキサン、ポリホスファゼンなどの高分子にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入された高分子電解質；（E）上記（A）～（D）のスルホン酸基及び／又はホスホン酸基導入前の高分子を構成する繰り返し単位から選ばれるいずれか２種以上の繰り返し単位からなる共重合体にスルホン酸基及び／又はホスホ

ン酸基が導入された高分子電解質；（F）主鎖あるいは側鎖に窒素原子を含み、硫酸やリン酸等の酸性化合物がイオン結合により導入された高分子電解質等が挙げられる。

ここで、上記（A）の高分子電解質としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（α－メチルスチレン）スルホン酸、等が挙げられる。

また上記（B）の高分子電解質としては、Ｎａｆｉｏｎ（デュポン社の登録商標、以下同様）に代表される側鎖にパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖がパーフルオロアルカンである高分子、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されるスルホン酸型ポリスチレン－グラフト－エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ、例えば特開平９－１０２３２２号公報）や、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、α，β，β－トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜とした、スルホン酸型ポリ（トリフルオロスチレン）－グラフト－ＥＴＦＥ膜（例えば、米国特許第４，０１２，３０３号及び米国特許第４，６０５，６８５号）等が挙げられる。 上記（C）の高分子電解質としては、主鎖が酸素原子等のヘテロ原子で中断されているものであってもよく、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ（アリーレンエーテル）、ポリイミド、ポリ（（４－フェノキシベンゾイル）－１，４－フェニレン）、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニルキノキサレン等の単独重合体のそれぞれにスルホン酸基が導入されたもの、スルホアリール化ポリベンズイミダゾール、スルホアルキル化ポリベンズイミダゾール、ホスホアルキル化ポリベンズイミダゾール（例えば、特開平９－１１０９８２号公報）、ホスホン化ポリ（フェニレンエーテル）（例えば、J. Ａｐｐｌ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，１８，１９６９（１９７４））等が挙げられる。

また上記（D）の高分子電解質としては例えば、ポリホスファゼンにスルホン酸基が導入されたもの、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｐｒｅｐ．，４１，Ｎｏ．１，７０（２０００）に記載の、ホスホン酸基を有するポリシロキサン等が挙げられる。

上記（E）の高分子電解質としては、ランダム共重合体にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入されたものでも、交互共重合体にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入されたものでも、ブロック共重合体にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入さ

れたものでもよい。ランダム共重合体にスルホン酸基が導入されたものとしては、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホンージヒドロキシビフェニル共重合体が挙げられる（例えば、特開平１１－１１６６７９号公報。）。

また上記（F）の高分子電解質としては例えば、特表平１１－５０３２６２号公報に記載の、リン酸を含有せしめたポリベンズイミダゾール等が挙げられる。上記（E）の高分子電解質に含まれるブロック共重合体において、スルホン酸基及び／又はホスホン酸基を持つブロックの具体例としては、例えば特開２００１－２５０５６７号公報に記載のスルホン酸基及び／又はホスホン酸基を持つブロックが挙げられる。本発明に使用される高分子電解質の重量平均分子量は、通常１０００～１０００００程度であり、イオン交換基当量重量は、通常５００～５０００ｇ／モル程度である。

上記（A）～（F）の高分子電解質の中でも、上記（C）の主鎖が芳香環を有する高分子にスルホン酸基及び／又はホスホン酸基が導入された高分子電解質が好ましく用いられる。また高分子電解質は、高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で含有できる。

本発明においては、上記のような高分子電解質を溶媒と混合した溶液すなわち高分子電解質溶液が塗布液として用いられる。

かかる溶媒としては、高分子電解質を溶解可能であり、その後に除去し得るものであれば特に制限はなく、例えばN，Ｎ－ジメチルホルムアミド、N，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルなどが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて２種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン・メタノール混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドは、溶解性が高く好ましい。

本実施形態における塗布液としては、粘度η（ｃｐｓ：センチポイズ）が$5 \leqq \eta \leqq 50$

００の範囲のものが通常使用される。

ここで、粘度ηは、ＢＬ型粘度計（株式会社　東京計器製）を用いて、相対湿度５０％下に測定した値であり、５未満の場合、５０００を超える場合はいずれも厚み精度が低下する。ここで、厚み精度が十分でないと、厚みの薄い部分に応力集中し破膜しやすくなる等の問題が生じるので、粘度は上記の範囲であることが好ましい。

塗布液の粘度ηは好ましくは３０≦η≦５０００、いっそう好ましくは１００≦η≦３０００、最も好ましくは３００≦η≦２５００の範囲である。

また塗布液は、高分子電解質の濃度Ｃ（重量％）が１≦Ｃ≦５０程度であることが好ましい。上記濃度以下では乾燥した際、多孔膜空隙内部への含浸が不十分となりやすく、上記濃度以上では粘度が高くなりやすく塗布厚みをコントロールしにくくなる場合がある。濃度Ｃは、６≦Ｃ≦３５程度であることがさらに好ましい。

また、多孔膜の塗布面に対する塗布液の接触角が９０°以下であると、それにより高分子電解質溶液が毛細管現象により吸い込まれる効果が生じるため、多孔膜の空隙内に塗布液がほぼ完全に充填された状態となりやすい。従って、この場合には少なくとも必要量の塗布液を用いて、多孔膜に塗布し乾燥することにより、多孔膜の空隙内に高分子電解質がほぼ完全に含浸された状態での、多孔膜と高分子電解質の複合体を容易に得ることができる。

（支持基材）

多孔膜に積層す支持基材としては、上記塗布液により膨潤或いは溶解することないものであれば特に制限は無く、用途によっては積層後に得られる積層体から多孔膜を剥離し得るものが好ましい。、より好ましくは多孔膜に追随して変形し得るものが良く、固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、上述した高分子電解質以外のイオン交換基を有さない高分子からなるシートが好ましい。上記イオン交換基を有さない高分子からなるシートとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン系樹脂や、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリカーボネート（ＰＣ）やポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）からなるシート等が好適に用いられる。該支持基材は必要に応じ離型処理、鏡面処理、エンボス処理、或いは艶消し処理等が施されていても良い。

また、高分子電解質多孔膜を、電極と接合された燃料電池用電解質膜（ＭＥＡ）として使用する場合には、支持基材として、あらかじめ電極として使用される触媒が塗布されたカーボン織布やカーボンペーパーを用いると、支持基材と多層高分子電解質とを剥離する工程や電極接合等の工程が省ける観点から好ましい態様である。

本発明に使用する支持基材の厚みは、例えば、２０～３００μｍ程度である。

（製造方法）

次に、本実施形態の製造装置１００を用いた積層体の製造方法の好適な一実施例について説明する。なお以下の製造方法において、塗布液として高分子電解質溶液を用いた場合について説明するが、塗布液として他の充填剤を含有する液を用いた場合も同様である。

本実施形態では、第１図に示すように、多孔膜や支持基材に所定の張力を掛けた上で、塗布工程、積層工程、搬送工程、乾燥工程を連続的にこの順に行って乾燥した積層体３ｂを製造した後、この乾燥した積層体３ｂを巻き取ったボビン８０ａを、供給機１０に装着して、第３図に示すように乾燥した積層体３ｅを製造する。

まず、第２図に示すように、供給機１０から供給される多孔膜１の塗布面１ｃ上に高分子電解質溶液７０を塗布し、多孔膜１上に高分子電解質溶液層７０Ｂを形成する（塗布工程）。

続いて、積層工程では、支持基材２を積層ローラ３０に供給すると共に、高分子電解質溶液７０が塗布された多孔膜１を供給ローラ１４の周面を走行させて積層ローラ３０に供給する。積層ローラ３０では、高分子電解質溶液７０が塗布された多孔膜１と支持基材２とが積層されて積層体３ａとなる（積層工程）。この積層体３ａは、［支持基材２／高分子電解質溶液層７０Ｂ／多孔膜１］の構造を有する高分子電解質複合膜である（第４図（ａ）参照）。多孔膜１の空隙内に高分子電解質溶液７０が含浸している。

その後、積層ローラ３０で積層された積層体３ａを、ガイドローラ３１等の周面に沿って走行させることによりガイドし、乾燥ユニット４０へ搬送する（搬送工程）。

続いて、ガイドローラ３１，３２で搬送された積層体３ａをさらにガイドローラ３３～３６で搬送する間、積層体３ａを乾燥ユニット４０の中へ通し、積層体３ａを乾燥させる（乾燥工程）。

積層工程で、高分子電解質溶液７０の溶媒が除去される。したがって、高分子電解質溶液層７０Ｂは高分子電解質層７０Ｃとなり、また、多孔膜１の空隙内の高分子電解質溶液も高分子電解質となる。したがって、乾燥された積層体３ｂが形成される。この積層体３ｂは、支持基材２上に、乾燥した高分子電解質層７０Ｃと、空隙内に高分子電解質が含浸しかつ乾燥した多孔膜１とがこの順に積層された、［支持基材２／高分子電解質層７０Ｃ／多孔膜１］の構造を有する高分子電解質複合膜である（第４図（ａ）参照）。このような乾燥された積層体３ｂが巻取機８０のボビン８０ａに巻き取られる。

続いて、第３図に示すように、この積層体３ｂが巻き取られたボビン８０ａを供給機１０に装着し、乾燥された積層体３ｂに所望の張力を加えつつ、乾燥された多孔膜の層１Ｂが下面となるように水平ローラ１３、供給ローラ１４の両下端に掛け渡し、さらに積層ローラ３０を介して後段に搬送する。ここで、乾燥された積層体３ｂの多孔膜１の表面に、第二塗布ユニット５５のグラビアロール５０から、高分子電解質溶液７０を塗布し、高分子電解質溶液層７０Ｂを形成して積層体３ｄとする。ここでの積層体３ｄは、［高分子電解質溶液層７０Ｂ／多孔膜１／高分子電解質層７０Ｃ／支持基材２］の構造を有する高分子電解質複合膜である（第４図（ｂ）参照）。

そして、この溶液が塗布された積層体３ｄがさらに乾燥ユニット４０で乾燥されて、高分子電解質溶液層７０Ｂが高分子電解質層７０Ｃとなり、積層体３ｅが形成される。この積層体３ｅは、［高分子電解質層７０Ｃ／多孔膜１／高分子電解質層７０Ｃ／支持基材２］の構造を有する高分子電解質複合膜である（第４図（ｂ）参照）。

かかる高分子電解質複合膜は、燃料電池に使用する際には場合によっては支持基材を剥離して使用する。高分子電解質複合膜は、その厚みが通常５～２００μm程度、好ましくは１０～１００μm程度、より好ましくは１５～８０μm程度である。

本実施形態では、供給ローラ１４の半径Ｒ１と、積層ローラ３０の半径Ｒ２と、供給ローラ１４及び積層ローラ３０の中心間軸距離Ｌと、多孔膜１の厚みＴ１と、支持基材２の厚みＴ２とが上記式（１）の条件を満たしているので、供給ローラ１４と積層ローラ３０との間の距離が十分に短くなる。これにより、供給ローラ１４から積層ローラ３０までの間で、高分子電解質溶液７０が塗布された多孔膜１の膨張や弛みが十分抑制され、その

状態で多孔膜１と支持基材２とが重ね合わされ積層される。この結果、積層体３ａ、３ｂ等において多孔膜１のシワが低減される。

また、積層ローラ３０において、多孔膜１ではなく支持基材２が内側に位置するように積層体３ａが積層ローラ３０の周面を走行すると、積層ローラ３０の周面において多孔膜１が特に積層ローラ３０の周方向に引き伸ばされるため、多孔膜１のシワの抑制効果がさらに高い。

特に、積層ローラ３０と積層体３ａとが接触する円弧の中心角が上記式（２）で表される条件を満たしていると、積層工程の際、積層体３ａが積層ローラ３０に十分に押し当てられ、多孔膜１が搬送方向に十分に引き伸ばされるので、積層体３ａにおける多孔膜１のシワをより低減させることができる。

また、積層ローラ３０での積層の後に、積層体３ａを、支持基材２よりも多孔膜１が外側となるようにさらに搬送ローラ３１の周面に沿って走行さるとガイドローラ３１の周面において特に多孔膜１がガイドローラ３１の周方向にさらに引き伸ばされるため、多孔膜１のシワの抑制効果が一層高い。

ガイドローラ３１に積層体３ａが接触する円弧の中心角が上記式（３）で表される条件を満たしているので、上述と同様に、ガイドローラ３１の周面に積層体３ａが十分に押し当てられる。これにより、多孔膜１がさらに搬送方向に引き伸ばされるので、積層体３ａにおける多孔膜１のシワをより一層低減させることができる。

多孔膜１に、搬送方向に上述の所定の張力Ｆを付与しつつ支持基材２と積層すると、高分子電解質溶液が塗布された多孔膜１はよりシワの生じにくい状態で支持基材２と重ね合わされるので、上述のシワの発生抑止作用をさらに一層高めることができる。

このようにして形成した高分子電解質を含む多孔膜は、例えば、次に示す燃料電池に適用することができる。

この燃料電池は、互いに対向して配設されたガス拡散電極のアノード及びカソードと、両電極に接触しながらその間に介在し、イオンを選択的に通過させる上述の高分子電解質膜とからなる膜電極接合体によって構成される単位電池を有しており、この単位電池がガス流通手段を設けたセパレーターを介して交互に複数個積層して構成されている。この燃料電池において、水素、改質ガス、メタノール等の燃料がアノードに、酸素などの酸化剤

がカソードに供給されることによって起こる電気化学反応を利用して、すなわち燃料が触媒的に酸化されると同時に酸化剤が触媒的に還元されて化学反応エネルギーが直接電気エネルギーに変換され、発電がなされる。

該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されたものが好ましく用いられる。

集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質シートと接合させる方法については、例えば、Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．：Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，１９８８，１３５（９），２２０９に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

［第２実施形態］　本実施形態に係る製造装置２００（第５図参照）が、第１実施形態に係る製造装置１００と異なる点は、第二塗布ユニット５５を有することであり、第二塗布ユニット５５は、積層ローラ３０で積層された後の未乾燥の積層体３ａに対して塗布液７０を塗布する。第二塗布ユニット５５に代えてスロットダイ６１を使用して塗布液７０を塗布することもできる。

具体的には、第二塗布ユニット５５は、積層ローラ３０によって形成された積層体３ａを、その両下端に掛け渡して水平に搬送させる一対の水平ローラ１１３、１１４を有している。この水平ローラ１１３、１１４は、第一塗布ユニット６５の水平ローラ１３、供給ロール１４とは独立に設けられている。

そして、グラビアロール５０は、水平ローラ１１３、１１４によって水平搬送される積層体３ａに対して、下面側から塗布液液７０を塗布し、多孔膜１の両面に塗布液７０が塗布された積層体３ｆを形成する。

このような製造装置２００によれば、多孔膜１の反対面１ｄ（第２図参照）にも、グラビアロール５０によって高分子電解質溶液のような塗布液７０が塗布されるので、［高分子電解質溶液層７０Ｂ／多孔膜１／高分子電解質溶液層７０Ｂ／支持基材２］のような構造の積層体３ｆを１回の乾燥工程で簡易に製造できる。さらに、支持基材２を含む積層体３ａを形成した後に、多孔膜１の反対面１ｄに対して塗布液７０を塗布するので、積層体３ａを形成する前に、多孔膜１の両面に塗布液７０を塗布する場合に比して、多孔膜の層１に対するシワ抑制効果が高い。

以上、本実施形態にかかる積層体の製造方法及び製造装置の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

例えば、上述の各実施例において、多孔膜１に高分子電解質溶液７０を塗布すべくスロットダイ６０を用いているが、所望の塗布厚みを達成し得る方法であれば良く、例えば、ロールコーター、コンマコーター、ドクターブレードコーター、リップコーター、ワイヤーバーやグラビアコーター、バーコーター等を用いた方法や、多孔膜を塗布液に浸漬することにより塗布液を塗布する方法等、塗布液に浸漬した後に所望のクリアランスに設定した間隙を通し厚みを調整する等の方法等、が挙げられるが何らこれらに限定されるものではない。

また、上述の各実施例におけるグラビアロール５０による塗布法も、スロットダイや上述の他の塗布法に代えてもよい。

また、上記実施形態では、一方の面に塗布液７０が塗布された多孔膜１に支持基材２を積層する場合に、多孔膜１の塗布液が塗布されている面に支持基材を積層しているが、多孔膜１の塗布液７０が塗布されていない面に支持基材を積層しても実施は可能である。また、支持基材２としては、その表面に塗布液があらかじめ塗布されているものも使用できる。この場合、多孔膜における支持基材２と積層される面は、塗布液が塗布されていても、塗布されていなくても良いが、塗布されていない方が好ましい。

また、積層ローラ３０に対して所望のクリアランスに設定した対向ローラ（支持基材２を供給しない）を配置し、塗布液が塗布された多孔膜１及び支持基材２を積層ローラ３０及び対向ローラ間に通して積層してもよい。

また、積層ローラ３０とガイドローラ３１との間に、いわゆるクラウンローラが設けら

れていてもよい。この場合には、このクラウンローラの周面上を積層体３ａが走行する際に、多孔膜がさらに幅方向に伸ばされるので、さらにシワを抑制する効果が現れる。また、ガイドローラ３１とガイドローラ３２とを積層体３ａがアーチを描くように配置してもシワ抑制効果が高い。

また、上記実施形態では、多孔膜１の両面に塗布液として高分子電解質溶液を塗布し、高分子電解質層を両面に形成しているが、一方の面のみでも良いのは言うまでもない。

また、上記実施形態では、多孔膜１を１枚のみ用いているが、塗布液が塗布された多孔膜１と支持基材２とを積層後、必要に応じてさらに他の多孔膜や、既に塗布液が塗布された状態の多孔膜等と積層することも好適な態様であり、この積層も上記の方法を採用し得る。

また、塗布液として高分子電解質溶液を用いた場合、、乾燥後多孔膜の空隙内部まで高分子電解質が十分に含浸されていない場合や、最外層にさらに電解質層を設けたい場合等には、上記乾燥工程後に再度高分子電解質溶液を塗布、乾燥することも好適な態様である。

得られる積層体（高分子電解質複合膜）の基本的な層構成は、例えば[高分子電解質を含む多孔膜／高分子電解質層／支持基材]、[高分子電解質層／高分子電解質を含む多孔膜／支持基材]、[高分子電解質層／高分子電解質を含む多孔膜／高分子電解質層／支持基材]である。また、本発明ではこれら上記層構成を重ね合わせた[高分子電解質層／高分子電解質を含む多孔膜／高分子電解質層／高分子電解質を含む多孔膜／高分子電解質層／支持基材]等も好適な態様である。かかる積層体としての高分子電解質複合膜は、燃料電池に使用する際には場合によっては支持基材を剥離して使用する。積層体は、その厚みが通常５～200μm程度、好ましくは10～100μm程度、より好ましくは15～80μm程度である。

また、塗布液、すなわち、充填剤を含む液として、目的に応じて種々の充填剤を含む液を使用することができる。例えば、多孔膜の空隙に充填させる充填剤としては、高分子電解質以外の有機材料や、無機材料等を用いることができる。そして、このような充填剤を溶媒に溶解して塗布液として使用してもよく、また、充填剤が多孔膜１の空隙に入り得る粒子である場合は、このような充填剤の粒子を液体中に分散したスラリーを塗布液として用いても良い。

充填剤の有機材料としては、低分子量化合物、高分子量化合物のいずれも使用することができる。

低分子量化合物としては特に限定されないが、それ自体では膜形成が困難なものであるが多孔膜の空隙内部に充填されれば膜状態の取扱いが可能になるものが好ましく使用できる。このような化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン等のスチレン誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；Ｎ－ｔｅｒｔブチルアクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシルアクリルアミド等のアクリルアミド類、その他、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等が挙げられる。

また、低分子量化合物の場合、これと反応開始剤との混合物を多孔膜内に充填し、重合反応や架橋反応させることにより、多孔膜内に高分子量化合物を充填させることもできる。このような方法を好適に行える低分子化合物としては、上述した低分子量化合物に加え、フェノール類とホルムアルデヒドやアセトアルデヒドとからなる組成物、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸等が挙げられる。また、反応開始剤としては、アゾイソブチロニトリル等が挙げられる。架橋反応等により多孔膜内に高分子量化合物を形成する場合は、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートやグリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位の架橋反応；カルボキシル基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば、（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる構成単位の架橋反応；これらの構成単位に高分子反応によって（メタ）アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えば、ヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入可能）の架橋反応が上げられる。

高分子量化合物としては特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、セルロース等の脂肪族系高分子、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン等の芳香族系高分子等が挙げられる。）の架橋反応等が挙げられる。

充填剤の無機材料としては特に限定されないが、例えば、アルミナ、シリカ、窒化ケイ素等の各種セラミック粒子、銀、銅、アルミ、ニッケル等の金属粒子、その他、顔料等が挙げられ、これらは数種類併用することもできる。具体的な応用例としては、特開平１０－７２５３４号公報に記載の放熱材であるアルミニウム、銀、銅、ニッケル、スズ等の金属、工業用純アルミニウム、耐食アルミニウム、超アルミニウム、黄銅、Ｎｉ鋼、Ｃｒ鋼等の合金、さらには、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭化ケイ素等の無機材料を用い、これを溶媒に分散させて多孔膜の空隙内部に充填させ、その後溶媒を留去することにより、放熱材料とする例が挙げられる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

＜多孔膜と支持基材＞

多孔膜としてポリエチレン製多孔膜（膜厚（Ｔ１）１１μm、幅２８ｃm、空隙率５７％）を用い、支持基材として、東洋紡積株式会社製ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）（商品名、Ｅ５０００：厚さ（Ｔ２）１００μm、幅３０ｃm）を用いた。

＜高分子電解質溶液＞

特開２００１－２５０５６７記載の方法に準拠し、ポリエーテルスルホンセグメントとポリ（２－フェニル－１，４－フェニレンオキシド）セグメントからなるブロック共重合体を合成後、スルホン化した。

得られたスルホン化ブロック共重合体を用いて、２０質量％の濃度となるようにN，Ｎ－ジメチルアセトアミドに溶解させ溶液を調整し高分子電解質溶液とした。溶液の粘度η

は株式会社東京計器製ＢＬ型粘度計で測定した結果、２０００ｃｐｓであった。

＜製造装置＞

本実施例では、第１図～第３図に示す製造装置を用いて第１実施形態の如く積層体の製造を行った。ここで、供給ローラ１４の半径（Ｒ１）は１．５ｃｍ、積層ローラ３０の半径（Ｒ２）は３．５ｃｍ、多孔膜や支持基材に対して搬送方向に掛ける張力Ｆを０．２２ｋｇ／ｃｍ、のローラをそれぞれ用いた。

また、使用した製造装置では、これらのローラの位置調節により、積層体が接触する円弧の中心角（抱き角度）も調節が可能である。これらは各実施例、比較例ごとに設定を行った。

［実施例１］

まず、製造装置を、供給ローラ１４及び積層ローラ３０の中心間距離（Ｌ）＝８ｃｍ、積層ローラ３０に積層体が接触する円弧の中心角（抱き角度）（Ａ１）＝３５度、最初のガイドローラ３１に積層体が接触する円弧の中心角（抱き角度）（Ａ２）＝６２度とした。したがって、積層ローラ３０と供給ローラ１４との間隔は、Ｌ－（Ｒ１＋Ｒ２）＝３ｃｍとなる。

続いて、上述のようにして、多孔膜に高分子電解質溶液を塗布し、支持基材に積層して積層体とし、その後積層体を乾燥させた。ここで、乾燥前の高分子電解質溶液層の厚みは約０．１ｍｍであった。

その後、多孔膜の反対面に、さらに高分子電解質溶液をスロットダイにて塗布し、乾燥させ（高分子電解質層／多孔膜／高分子電解質層／支持基材）からなる実施例１の高分子電解質複合膜（積層体３ｅ）を得た。乾燥後の高分子電解質複合膜の厚みは１３８μｍであった。

＜高分子電解質複合膜の外観の評価＞

高分子電解質複合膜の中央部から２０ｃｍ×２０ｃｍのサイズで１枚サンプルａを切り出し、切り出した地点から巻出し方向へ、２ｍ、４ｍ、６ｍ、８ｍ、１０ｍ離れた各地

点の、先に切り出したサンプルと同じ位置となる中央部から２０ｃｍ×２０ｃｍのサイズで１枚づつサンプルｂ～ｆを切り出した。さらに、この合計６枚の複合膜サンプルにおいて、支持基材を剥離して、多孔膜に目視で認められるシワの本数を確認した。この値が高いものほど外観が不良であり、値が低いほど外観が良好であることを意味する。評価結果を表１に示す。

［比較例１］

製造装置を下記の条件に設定した以外は実施例１と同様にして比較例１の高分子電解質複合膜（積層体）を得た。評価結果を表１に示す。

ここでは、供給ローラ１４及び積層ローラ３０の中心間距離（Ｌ）＝１１５ｃｍ、積層ローラ３０に積層体が接触する円弧の中心角（抱き角度）（Ａ１）＝５度、ガイドローラ（搬送ローラ）３１に積層体が接触する円弧の中心角（抱き角度）（Ａ２）＝９０度とした。したがって、積層ローラ３０と供給ローラ１４との間隔は、Ｌ－（Ｒ１＋Ｒ２）＝１１０ｃｍとなる。評価結果を表１に示す。

実施例１では比較例１に比して多孔膜のシワが十分に抑制された。

表1

サンプル	a	b	c	d	e	f
実施例１	0	0	0	0	1	0
比較例１	4	1	8	11	9	7

産業上の利用可能性

本発明によれば、シワの発生が抑制された積層体の製造方法及び製造装置を提供することができる。

請求の範囲

1． 多孔膜に塗布液を塗布する塗布工程と、

塗布液が塗布された多孔膜を供給ローラの周面に沿って走行させた後、塗布液が塗布された多孔膜を支持基材と共に積層ローラの周面に沿って走行させ、塗布液が塗布された多孔膜及び支持基材を積層し積層体を得る積層工程からなり、 供給ローラの半径をＲ１（ｃｍ）、積層ローラの半径をＲ２（ｃｍ）、供給ローラ及び積層ローラの中心軸間の距離をＬ（ｃｍ）、多孔膜の厚みをＴ１（ｃｍ）、支持基材の厚みをＴ２（ｃｍ）とした時に、下記式（１）の条件を満たす積層体の製造方法。

Ｒ１＋Ｒ２＋Ｔ１＋Ｔ２≦Ｌ≦Ｒ１＋Ｒ２＋１００ …（１）

2． 積層ローラの周面上において、支持基材よりも塗布液が塗布された多孔膜が外側となるように前記積層体を形成する請求項１に記載の積層体の製造方法。

3． 積層ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ１（度）が下記式（２）の条件を満たす請求項２に記載の積層体の製造方法。

１０≦Ａ１≦１８０ …（２）

4． 積層工程の後に、積層体を、多孔膜が外側となるようにさらに搬送ローラの周面に沿って走行させる搬送工程からなる請求項１～３のいずれかに記載の積層体の製造方法。

5． 搬送ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ２（度）が下記式（３）の条件を満たす請求項４に記載の積層体の製造方法。

１０≦Ａ２≦１８０ …（３）

6． 塗布工程及び積層工程において、多孔膜に対してその搬送方向に下記式（４）の条件を満たす張力Ｆ（ｋｇ／ｃｍ）を作用させる請求項１～３のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

０．０１≦Ｆ≦１０ …（４）

7． 塗布液は、高分子電解質を含む液である請求項１に記載の積層体の製造方法。

8． 多孔膜に塗布液を塗布する塗布手段と、

塗布液が塗布された多孔膜を周面に沿って走行させる供給ローラと、

供給ローラの周面を走行した後の多孔膜を支持基材と共に周面に沿って走行させ、前記多孔膜及び前記支持基材を積層して積層体を形成する積層ローラからなり、 供給ローラの半径をＲ１（ｃｍ）、積層ローラの半径をＲ２（ｃｍ）、供給ローラ及び積層ローラの中心軸間の距離をＬ（ｃｍ）、多孔膜の厚みをＴ１（ｃｍ）、支持基材の厚みをＴ２（ｃｍ）とした時に、下記式（１）の条件を満たす積層体の製造装置。

$$R1+R2+T1+T2 \leqq L \leqq R1+R2+100 \quad (1)$$

9． 積層ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ１（度）が下記式（２）の条件を満たす請求項８に記載の積層体の製造装置。

$$10 \leqq A1 \leqq 180 \quad (2)$$

１０． 積層ローラによって形成された積層体を多孔膜が外側となるように周面に沿って走行させる搬送ローラをさらに備える請求項８～９のいずれかに記載の積層体の製造装置。

１１． 搬送ローラと積層体とが接触する円弧の中心角Ａ２（度）が下記式（３）を満たす請求項１０に記載の積層体の製造装置。

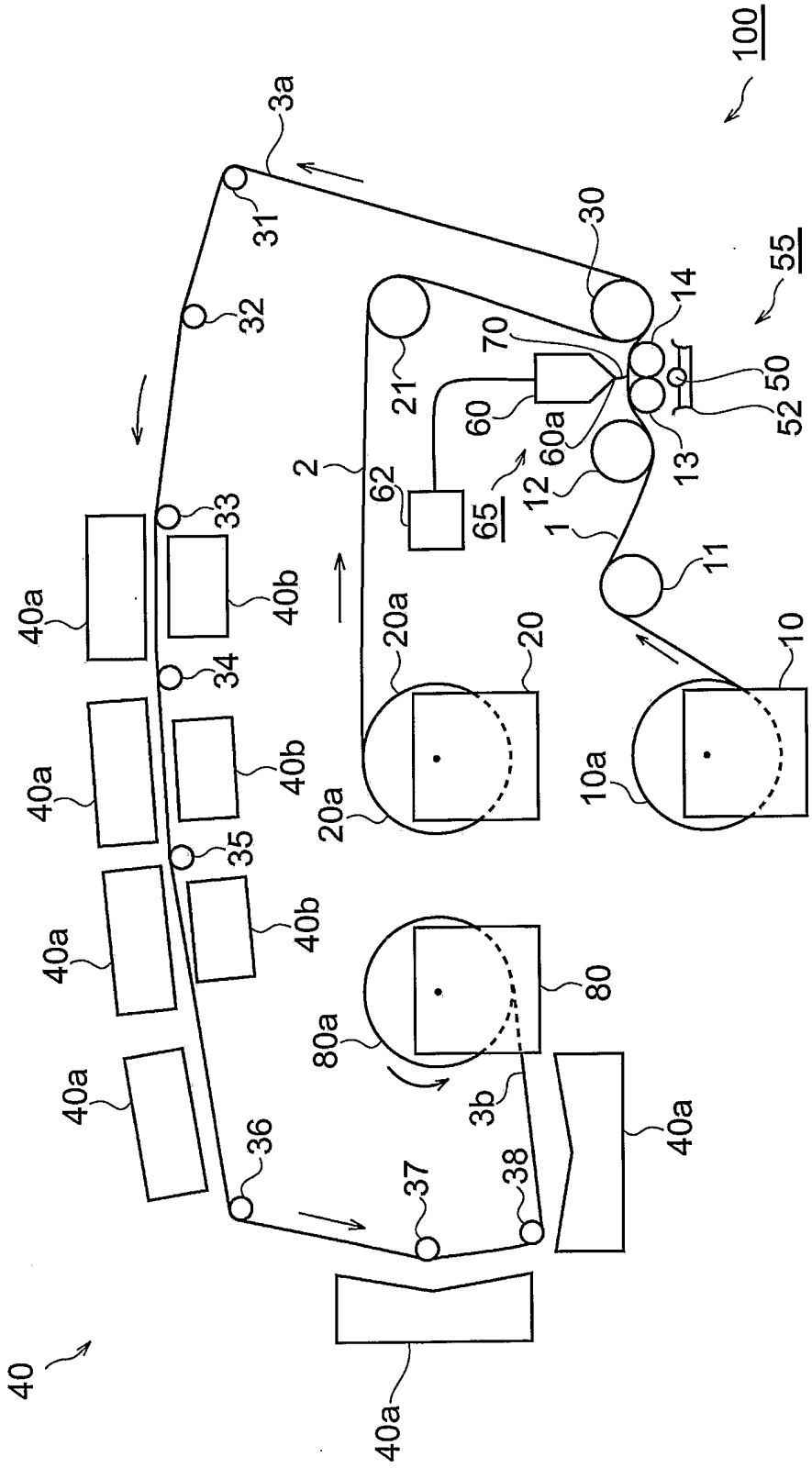
$$10 \leqq A2 \leqq 180 \quad (3)$$

１２． 多孔膜に対してその搬送方向に下記式（４）の条件を満たす張力Ｆ（ｋｇ／ｃｍ）を付与する張力付与手段をさらに備える請求項８～１１のいずれか一項に記載の積層体

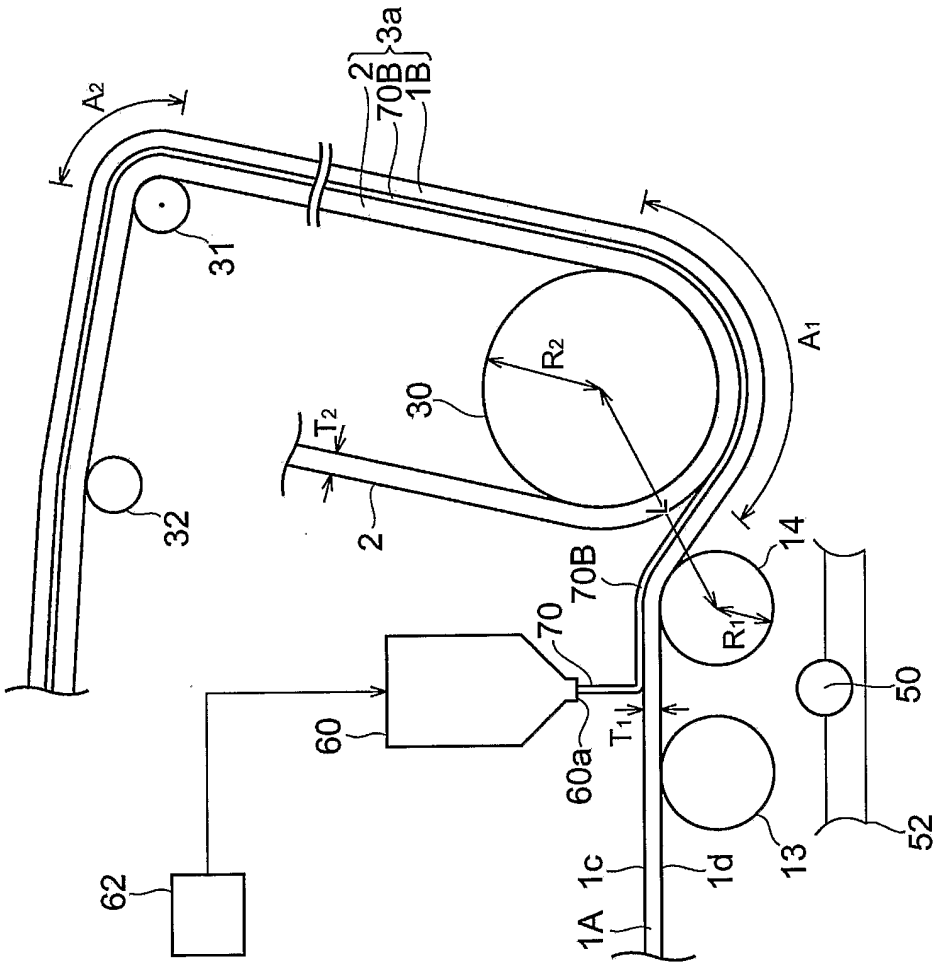
の製造装置。

$$0.01 \leqq F \leqq 10 \quad (4)$$

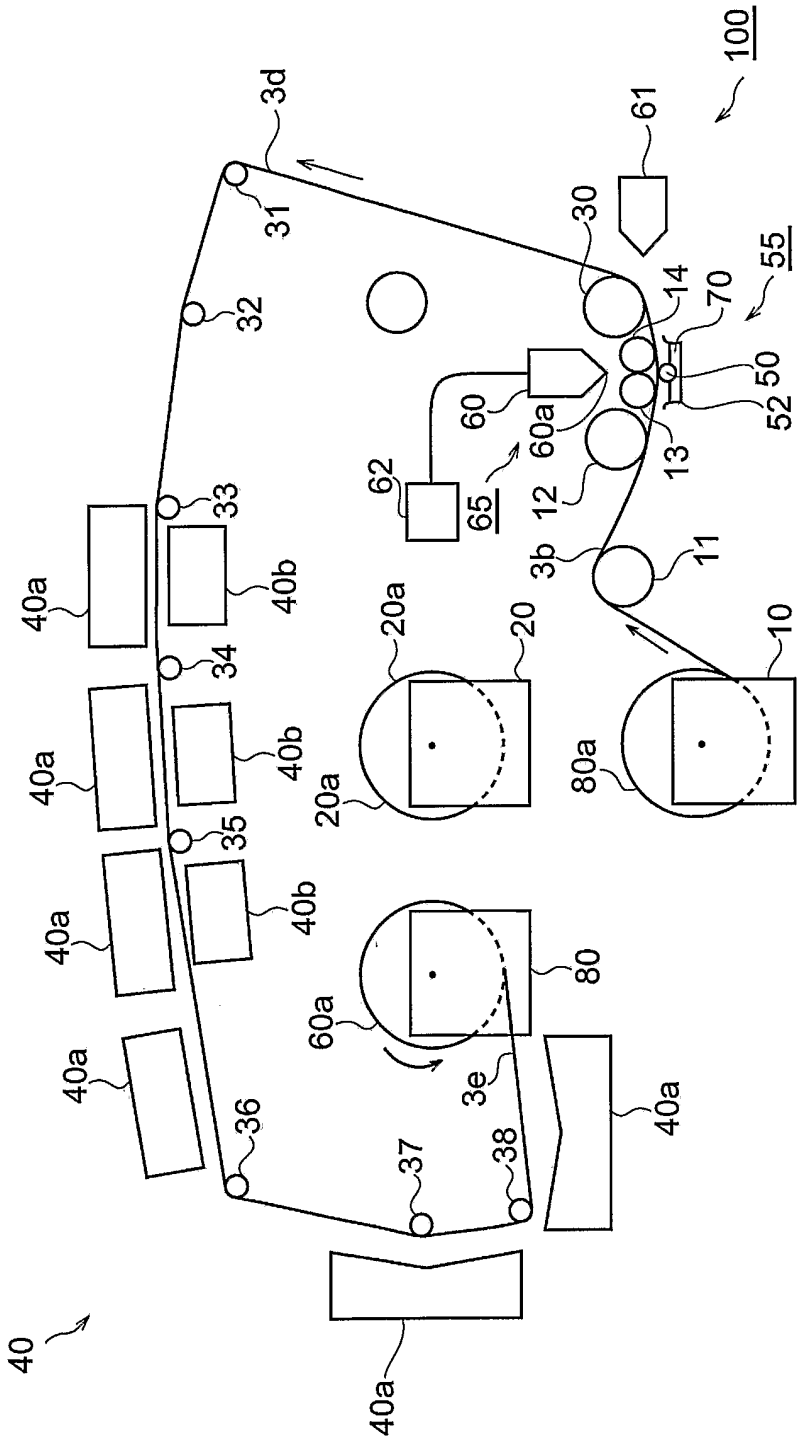
第１図


100
3a
31
32
30
55
14
70
21
50
52
60
60a
13
2
62
12
65
1
11
33
40b
40a
20a
20
10
34
10a
35
80
80a
3b
36
37
38
40
40a

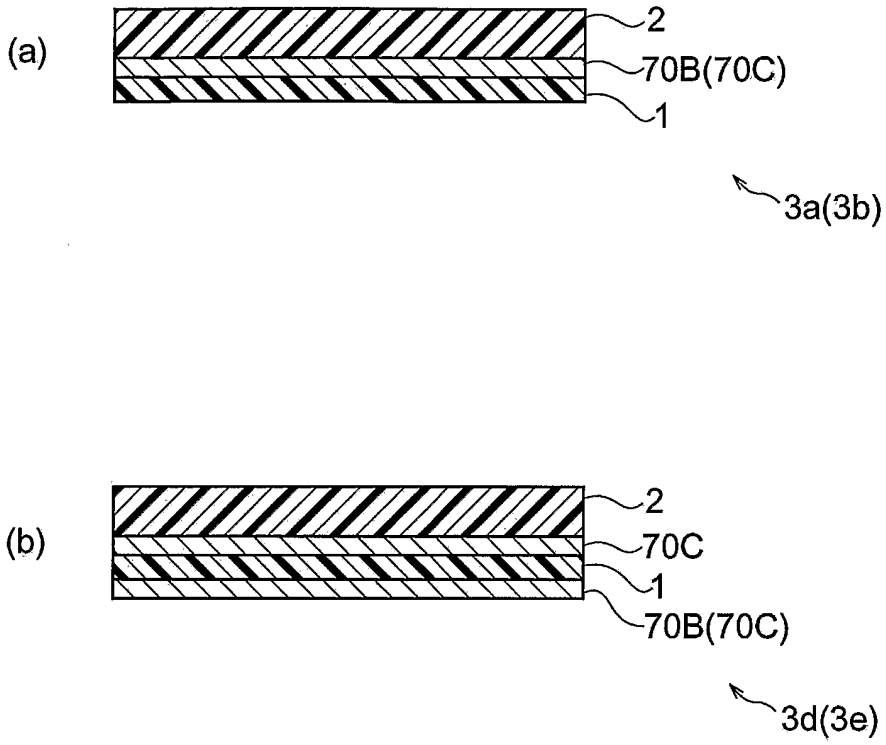
第2図


A2
2
70B
1B
3a
31
A1
R2
30
T2
2
32
14
70B
70
R1
50
60
T1
60a
52
13
1d
1c
1A
62

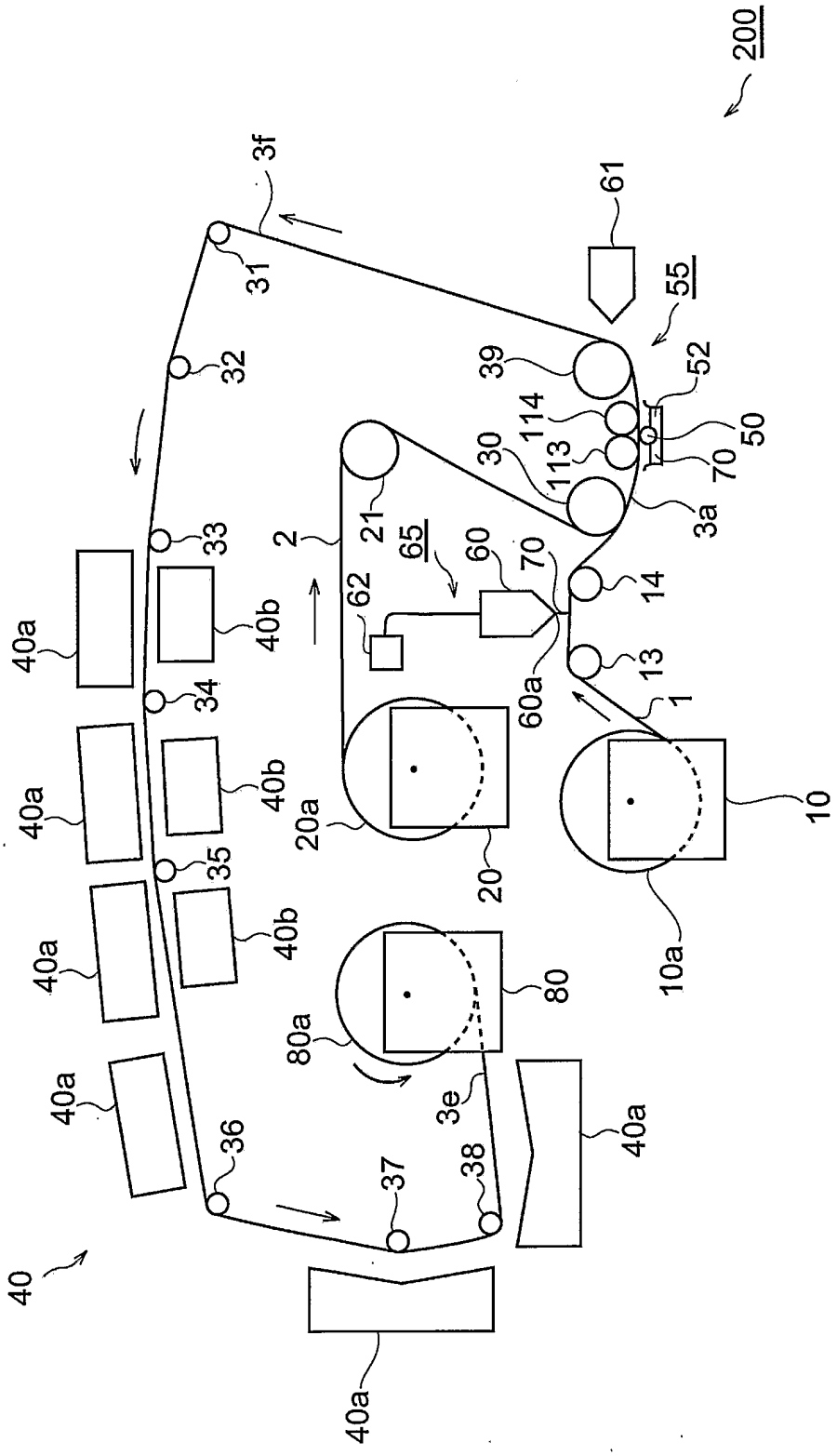
第３図


100
3d
31
32
33
34
35
36
37
38
40
40a
40b
61
30
14
70
55
50
52
60
60a
62
65
12
13
3b
11
10
20
20a
80
80a
3e

第4図



第５図


200
3f
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
40a
40b
2
21
65
60
70
62
14
13
1
60a
20
20a
10
10a
80
80a
3e
61
55
52
50
114
113
30
3a

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/019640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B37/10(2006.01), ***H01M8/02***(2006.01)

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)
B32B1/00-43/00, H01M8/00-8/24

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/088678 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 October, 2004 (14.10.04), Claims; page 11, line 13; Fig. 1 & JP 2004-296409 A & JP 2004-356075 A	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 January, 2006 (05.01.06)	17 January, 2006 (17.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１９６４０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*B32B37/10*(2006.01), *H01M8/02*(2006.01)

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, H01M8/00-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＷＯ　２００４／０８８６７８　Ａ　（住友化学工業株式会社）、２００４．１０．１４、請求の範囲、第１１頁第１３行、図１ ＆　ＪＰ　２００４－２９６４０９　Ａ ＆　ＪＰ　２００４－３５６０７５　Ａ	１－１２

☐　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	国際調査報告の発送日
０５．０１．２００６	１７．０１．２００６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｓ	９６３３
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	平井　裕彰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４		