

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-40112
(P2022-40112A)

(43)公開日 令和4年3月10日(2022.3.10)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	L	4 D 0 7 5
H 0 1 M	8/10 (2016.01)	H 0 1 M	8/10	1 0 1	4 F 1 0 0
H 0 1 M	8/1069(2016.01)	H 0 1 M	8/1069		4 J 0 3 8
H 0 1 M	8/1039(2016.01)	H 0 1 M	8/1039		5 H 0 1 8
H 0 1 M	4/86 (2006.01)	H 0 1 M	4/86	B	5 H 1 2 6
		審査請求 有	請求項の数 16	O L	(全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-172791(P2021-172791)	(71)出願人	000002901
(22)出願日	令和3年10月22日(2021.10.22)		株式会社ダイセル
(62)分割の表示	特願2020-142648(P2020-142648)		大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号
)の分割	(74)代理人	100142594
原出願日	令和2年8月26日(2020.8.26)		弁理士 阪中 浩
		(74)代理人	100090686
			弁理士 鎌田 充生
		(72)発明者	岡田 和之
			東京都港区港南 2 - 1 8 - 1 株式会社
			ダイセル内
		(72)発明者	西村 協
			東京都港区港南 2 - 1 8 - 1 株式会社
			ダイセル内
		(72)発明者	新村 工
			東京都港区港南 2 - 1 8 - 1 株式会社
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層フィルムおよびその製造方法ならびに燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】離型層が環状オレフィン系樹脂で形成されていても、環境的な負荷の大きい成分を用いることなく、基材とは強固に密着し、かつ転写媒体としてのイオン交換樹脂含有層と円滑に離型できる積層フィルムを提供する。

【解決手段】基材層と、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層と、環状オレフィン系樹脂を含む第二層とをこの順序で積層して離型フィルムを調製する。第二層および第一層は、いずれもコーティングによって形成される層であってもよい。前記第二層の平均厚みは3 0 μ m以下であってもよい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材層と、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層と、環状オレフィン系樹脂を含む第二層とがこの順序で積層された離型フィルムであって、前記環状オレフィン系樹脂が、環状オレフィンと、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセンおよび1 - ドデセンから選択される少なくとも一種の鎖状オレフィンとの共重合体である離型フィルム。

【請求項 2】

酸変性オレフィン系樹脂が、酸変性ポリエチレン系樹脂である請求項 1 記載の離型フィルム。 10

【請求項 3】

環状オレフィンが、二環式オレフィンを含む請求項 1 または 2 記載の離型フィルム。

【請求項 4】

二環式オレフィンの割合が、環状オレフィン全体に対して 10 モル % 以上である請求項 3 記載の離型フィルム。

【請求項 5】

環状オレフィン系樹脂中の環状オレフィン単位と鎖状オレフィン単位との割合（モル比）が、前者 / 後（モル比） = 1 / 99 ~ 99 / 1 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の離型フィルム。 20

【請求項 6】

環状オレフィン樹脂のガラス転移温度が、50 ~ 350 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項 7】

第二層の平均厚みが 30 μm 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項 8】

基材層が、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびセルロース誘導体からなる群より選択された少なくとも 1 種を含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項 9】

第一層が塩基性化合物をさらに含む請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の離型フィルム。 30

【請求項 10】

基材層の上に、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層用液状組成物をコーティングして中間層を形成する第一層形成工程、得られた第一層の上に、環状オレフィン系樹脂を含む第二層用液状組成物をコーティングして第二層を形成する第二層形成工程を含む請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の離型フィルムの製造方法。

【請求項 11】

第一層用液状組成物が水性エマルジョンである請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の離型フィルムの第二層に、イオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂含有層が積層された積層フィルム。 40

【請求項 13】

イオン交換樹脂が側鎖にスルホン酸基またはその塩を有するフッ素樹脂であり、かつイオン交換樹脂含有層が電解質膜および / または電極膜である請求項 12 記載の積層フィルム。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の離型フィルムの第二層の上にイオン交換樹脂含有層を積層するイオン交換樹脂含有層形成工程を含む請求項 12 または 13 記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項 15】

ロール・ツー・ロール方式で製造される請求項 1 4 記載の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 または 1 3 記載の積層フィルムからイオン交換樹脂含有層以外の層を剥離する剥離工程を含む固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池の構成部材である膜電極接合体などを製造（製膜）する際に使用可能な積層フィルムおよびその製造方法ならびに前記積層フィルムを用いて前記膜電極接合体を製造する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池や水素供給装置では、白金触媒や白金担持カーボンが触媒として使用されるが、平滑な触媒層を得るために、離型フィルム上に触媒インクを塗工、乾燥し、転写する方法が知られている。

【0003】

詳しくは、固体高分子型燃料電池は、膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly：MEA）と称される基本構成を有している。MEAは、イオン交換膜である固体高分子電解質膜の両面に、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする電極膜（触媒層または電極触媒膜）を積層し、得られた積層体を導電性の多孔膜である燃料ガス供給層と空気供給層とでさらに挟み込んで得られる。このMEAにおいて、電解質膜および電極膜のいずれにもイオン交換樹脂が含まれているが、電解質膜および電極膜はキャスト法および／またはコーティング法などにより形成される。電解質膜と電極膜との積層方法としては、通常、支持体にそれぞれ形成された両層を接触させて、温度130～150 程度（使用材料によっては150～200 程度）、圧力1～10 MPa程度で加熱圧着することにより密着した後、支持体を剥離する方法が用いられる。

20

【0004】

そのため、支持体としては離型フィルムが用いられるが、電解質膜および電極膜を離型フィルムの上にキャスト（コーティング）して形成する場合、離型フィルムの上に均一な厚みで塗工するための塗工性（塗工適性）と、使用後に電解質膜及び電極膜から容易に剥離するための離型性（剥離性）とを両立させるのは困難であった。すなわち、一般的に、離型フィルムに対する濡れ性が高く、塗工性の高いコーティング液は、密着性が高くなって離型性が低くなる傾向があった。特に、電極膜は、多量の触媒粒子を含むため、電極膜を形成するバインダーとの比率によっては離型時に電極膜が凝集破壊し、離型フィルム上に残存し易い。さらに、電解質膜および電極膜は、通常、水系の溶媒に分散されているが、離型フィルムは、離型性が高く、水系溶媒をはじき易いため（濡れ性が低い）、離型フィルムの表面に、キャスト（コーティング）により、均一な厚みを有する電解質膜および電極膜を形成するのも困難であった。

30

【0005】

さらに、離型フィルムには、電解質膜及び電極膜に対する適度な密着性、詳しくは、電解質膜および電極膜作成後の後工程（搬送工程など）で剥がれない程度の密着性も要求される。

40

【0006】

また、離型フィルムは、取り扱い性や生産性を向上させるために、機械的特性の高い基材フィルムと積層して使用されることも多いが、電解質膜および電極膜に対する離型性に優れる離型フィルムでは、反応性基などを有さない汎用の基材フィルムに対する密着性を向上させるのは比較的困難である。そのため、電解質膜および電極膜作成の過程（特に、電解質膜および電極膜の両層を加熱接着した後、離型フィルムを剥離する工程）において、離型フィルムの少なくとも一部（離型剤）が電解質膜および／または電極膜に転移し易い。さらに、燃料電池製造用離型フィルムには、製造工程上、耐熱性が要求される上に、

50

生産性の点から、ロール・ツー・ロール方式で製造されるため、柔軟性も要求される。

【 0 0 0 7 】

離型フィルムとしては、一般的には、フッ素系フィルムが汎用されているが、耐熱性、離型性、非汚染性には優れているものの、高価である上に、使用後の廃棄焼却処理において燃焼し難く、有毒ガスを発生し易い。さらに、弾性率が低く、乾燥や転写時の加熱によって離型フィルムが波打ったりするため、使用前に前処理が必要であったり、ロール・ツー・ロール方式での製造が困難である。

【 0 0 0 8 】

このように、固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造に利用される離型フィルムは、各種の条件を充足する必要があるため、利用できる離型フィルムの選択は困難であった。特に、離型性と塗工性という相反する特性を充足する必要があるため、汎用の離型フィルムの利用が困難であったが、フッ素系フィルムに代わる離型フィルムとして、環状オレフィン系樹脂で形成された離型フィルムが提案されている。 10

【 0 0 0 9 】

特開 2 0 1 0 - 2 3 4 5 7 0 号公報（特許文献 1）には、シクロオレフィン系コポリマーからなる離型フィルムに、イオン交換樹脂を含む層を積層してなる積層体が開示されており、前記離型フィルムとして、シクロオレフィン系コポリマーをフィルム状に溶融押出成形した離型フィルムや、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどの基材のフィルムの上にシクロオレフィン系コポリマー溶液をコーティングして形成された離型フィルムも記載されている。また、実施例では、PETフィルムの上に、流延装置を用いて、エチレンとノルボルネンとの共重合体を含む溶液をキャストし、厚さ 0 . 5 μ m の離型フィルムを形成している。 20

【 0 0 1 0 】

特許第 5 3 0 0 2 4 0 号公報（特許文献 2）には、プラスチック基材に積層され、塩素含有樹脂で構成された第一層と、この第一層に積層され、環状オレフィン系樹脂で構成された第二層とで構成された積層フィルムが開示されている。この文献では、塩素含有樹脂で構成された第一層を、プラスチック基材と第二層との間に介在させることにより、プラスチック基材と第二層との密着性を向上させている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

30

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 2 3 4 5 7 0 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 5 3 0 0 2 4 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

しかし、特許文献 1 の離型フィルムでも、電解質膜および電極膜に対する離型性は充分ではなかった。特に、環状オレフィン系樹脂は、フッ素樹脂などと同様に、表面エネルギーが低いために、基材の樹脂との密着または接着が困難であり、電解質膜および電極膜の製造過程（特に、電解質膜および電極膜の両層を加熱接着した後、離型フィルムを剥離する工程）において、電解質膜および / または電極膜に転移する。さらに、環状オレフィン系樹脂で形成された離型層を薄肉化するためには、押出成形と延伸処理とを組み合わせた成形方法で製造するのは困難であり、コーティングによるキャスト法を採用せざるを得ない。しかし、キャスト法で、密着性の高い離型層を形成するためには、密着させる対象の表面を固化する必要がある。そのため、コーティングにより環状オレフィン系樹脂で離型層を形成する場合は、密着表面に接着性樹脂を用いても、接触前の固化によって接着性が低減し、密着性の高い積層体を製造するのは困難である。前述のように、環状オレフィン系樹脂で形成された離型層は、要求される自身の機能から、密着性を高めるのが困難な層であるため、尚更である。 40

【 0 0 1 3 】

50

一方、特許文献 2 の積層フィルムでは、塩素含有樹脂を用いることにより、環状オレフィン系樹脂で形成された層の密着性を向上させた稀有な例であるが、この積層フィルムは有害なハロゲンを含むため、環境的な負荷が大きい。

【0014】

従って、本開示の目的は、離型層が環状オレフィン系樹脂で形成されていても、環境的な負荷の大きい成分を用いることなく、基材とは強固に密着し、かつ転写媒体としてのイオン交換樹脂含有層と円滑に離型できる積層フィルムおよびその製造方法ならびに前記積層フィルムを用いて前記膜電極接合体を製造する方法を提供することにある。

【0015】

本開示の他の目的は、離型層が薄肉であっても、イオン交換樹脂含有層との離型性も向上でき、取り扱い性に優れ、ロール・ツー・ロール (roll to roll) 方式によって高い生産性で固体高分子型燃料電池の膜電極接合体 (電解質膜および / または電極膜) を製造できる積層フィルムおよびその製造方法ならびに前記積層フィルムを用いて前記膜電極接合体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、前記課題を達成するため、基材層と、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層と、環状オレフィン系樹脂を含む第二層と、イオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂含有交換層とをこの順序で積層することにより、離型層としての第二層が環状オレフィン系樹脂で形成されていても、環境的な負荷の大きい成分を用いることなく、基材とは強固に密着し、かつ転写媒体としてのイオン交換樹脂含有層と円滑に離型できることを見出し、本発明を完成した。

【0017】

すなわち、本開示の積層フィルムは、基材層と、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層と、環状オレフィン系樹脂を含む第二層と、イオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂含有層とがこの順序で積層されている。前記酸変性オレフィン系樹脂は、酸変性ポリエチレン系樹脂であってもよい。前記環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィンと鎖状オレフィンとの共重合体であってもよい。前記第二層の平均厚みは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。前記基材層は、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびセルロース誘導体からなる群より選択された少なくとも 1 種を含んでもよい。前記第一層は塩基性化合物をさらに含んでもよい。前記イオン交換樹脂は、側鎖にスルホン酸基またはその塩を有するフッ素樹脂であってもよい。前記イオン交換樹脂含有層は、電解質膜および / または電極膜であってもよい。

【0018】

本開示には、基材層の上に、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層用液状組成物をコーティングして中間層を形成する第一層形成工程、得られた第一層の上に、環状オレフィン系樹脂を含む第二層用液状組成物をコーティングして第二層を形成する第二層形成工程、得られた第二層の上にイオン交換樹脂含有層を積層するイオン交換樹脂含有層形成工程を含む前記積層フィルムの製造方法も含まれる。前記第一層用液状組成物は水性エマルジョンであってもよい。この製造方法は、ロール・ツー・ロール方式で製造してもよい。

【0019】

本開示には、前記積層フィルムからイオン交換樹脂含有層以外の層を剥離する剥離工程を含む固体高分子型燃料電池の膜電極接合体の製造方法も含まれる。

【発明の効果】

【0020】

本開示では、基材層と、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層と、環状オレフィン系樹脂を含む第二層と、イオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂含有層とをこの順序で積層されているため、離型層としての第二層が環状オレフィン系樹脂で形成されていても、環境的な負荷の大きい成分を用いることなく、基材とは強固に密着し、かつ転写媒体としてのイオン交換樹脂含有層と円滑に離型できる。特に、離型層からイオン交換樹脂含有層を剥離

10

20

30

40

50

しても、イオン交換樹脂含有層に離型層の少なくとも一部が転移するのを抑制できる。さらに、イオン交換樹脂含有層との離型性も向上でき、取り扱い性に優れる。そのため、固体高分子型燃料電池の膜電極接合体（電解質膜および／または電極膜）を製造するための離型フィルムとして用いても、膜電極接合体側に離型剤が転移するのを抑制できる。また、ロール・ツー・ロール方式によって高い生産性で固体高分子型燃料電池の膜電極接合体（電解質膜および／または電極膜）を製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

〔第二層〕

本開示の積層フィルムは、離型層としての第二層を含む。第二層は、環状オレフィン系樹脂を含み、離型性に優れる。

10

【0022】

環状オレフィン系樹脂は、少なくとも繰り返し単位として環状オレフィン単位を含んでいればよい。環状オレフィン単位を形成するための重合成分（モノマー）は、環内にエチレン性二重結合を有する重合性の環状オレフィンであり、単環式オレフィン、二環式オレフィン、三環以上の多環式オレフィンなどに分類できる。

【0023】

単環式オレフィンとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの環状C₄-12シクロオレフィン類などが挙げられる。

【0024】

二環式オレフィンとしては、例えば、2-ノルボルネン；5-メチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネンなどのC₁₂アルキル基を有するノルボルネン類；5-エチリデン-2-ノルボルネンなどのアルケニル基を有するノルボルネン類；5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネンなどのアルコキシカルボニル基を有するノルボルネン類；5-シアノ-2-ノルボルネンなどのシアノ基を有するノルボルネン類；5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネンなどのアリール基を有するノルボルネン類；オクタリン；6-エチル-オクタヒドロナフタレンなどのC₁₂アルキル基を有するオクタリン類などが挙げられる。

20

【0025】

多環式オレフィンとしては、例えば、ジシクロペンタジエン；2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン、メタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノシクロペンタジエノナフタレン、メタノオクタヒドロシクロペンタジエノナフタレンなどの誘導体；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデンなどとの付加物；シクロペンタジエンの3～4量体などが挙げられる。

30

【0026】

これらの環状オレフィン、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらの環状オレフィンのうち、積層フィルムの離型性と柔軟性とのバランスに優れる点から、二環式オレフィンが好ましい。環状オレフィン（環状オレフィン単位を形成するための環状オレフィン）全体に対して二環式オレフィン（特に、ノルボルネン類）の割合は10モル%以上であってもよく、例えば30モル%以上、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上（特に90モル%以上）であり、二環式オレフィン単独（100モル%）であってもよい。特に、三環以上の多環式オレフィンの割合が大きくなると、ロール・ツー・ロール方式での製造に用いることが困難となる。

40

【0027】

代表的な二環式オレフィンとしては、例えば、置換基を有していてもよいノルボルネン（2-ノルボルネン）、置換基を有していてもよいオクタリン（オクタヒドロナフタレン）などが例示できる。前記置換基としては、メチル基、エチル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、シアノ基、アミド基、ハロゲン原子などが挙げられる。これらの置換基は、単独で

50

または二種以上組み合わせてもよい。これらの置換基のうち、積層フィルムの離型性を損なわない点から、メチル基やエチル基などの非極性基が好ましい。これらの二環式オレフィンのうち、ノルボルネンやC₁-2アルキル基を有するノルボルネンなどのノルボルネン類（特に、ノルボルネン）が特に好ましい。

【0028】

環状オレフィン系樹脂は、少なくとも繰り返し単位として環状オレフィン単位を含んでいればよいが、基材層または中間層との密着性や機械的特性の点から、環状オレフィン系共重合体（シクロオレフィンコポリマー）が好ましい。環状オレフィン系共重合体は、異なる種類の環状オレフィン単位を含む環状オレフィン単位の共重合体であってもよく、環状オレフィン単位と他の共重合性単位との共重合体であってもよい。これらの共重合体のうち、前記密着性および機械的特性のバランスに優れる点から、環状オレフィン単位と他の共重合性単位との共重合体が好ましく、繰り返し単位として環状オレフィン単位および鎖状オレフィン単位を含む共重合体が特に好ましい。

10

【0029】

鎖状オレフィン単位は、環状オレフィンの開環により生じた鎖状オレフィン単位であってもよいが、環状オレフィン単位と鎖状オレフィン単位との割合を制御し易い点から、鎖状オレフィンを重合成分とする単位が好ましい。

【0030】

鎖状オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどの鎖状C₂-12オレフィン類などが挙げられる。これらの鎖状オレフィンは、単独でまたは二種以上組み合わせで使用できる。これらの鎖状オレフィンのうち、-鎖状C₂-10オレフィン類が好ましく、-鎖状C₂-8オレフィン類が特に好ましい。

20

【0031】

環状オレフィン単位と鎖状オレフィン単位との割合（モル比）は、例えば、前者/後者 = 1/99 ~ 99/1 程度の範囲から選択でき、例えば、前者/後者 = 10/90 ~ 98/2、好ましくは20/80 ~ 97/3、さらに好ましくは30/70 ~ 95/5（特に40/60 ~ 90/10）程度である。環状オレフィン単位の割合が少なすぎると、耐熱性が低下し、多すぎると、機械的特性も低下し易い。

30

【0032】

環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィン単位および鎖状オレフィン単位以外に他の共重合性単位を含んでいてもよい。他の共重合性単位を形成するための重合成分（共重合性モノマー）としては、例えば、-鎖状C₂-3オレフィン（エチレン、プロピレンなど）、ビニルエステル系単量体（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）、ジエン系単量体（例えば、ブタジエン、イソプレンなど）、（メタ）アクリル系単量体〔例えば、（メタ）アクリル酸、またはこれらの誘導体（（メタ）アクリル酸エステルなど）など〕などが挙げられる。前記共重合性モノマーは、単独でまたは二種以上組み合わせで使用できる。

【0033】

他の共重合性単位の割合は、積層フィルムの離型性を損なわない範囲が好ましく、オレフィン単位の合計（例えば、環状オレフィン単位および鎖状オレフィン単位の合計）に対して、例えば10モル%以下、好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下である。

40

【0034】

環状オレフィン系樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）において（溶媒：トルエン）、ポリスチレン換算で、例えば10,000 ~ 100,000、好ましくは20,000 ~ 80,000程度である。分子量が小さすぎると、製膜性が低下し易く、大きすぎると、粘度が高くなるため、取り扱い性が低下し易い。

【0035】

50

環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、JIS K 7121 - 1087 に準拠した方法において、例えば 50 ~ 350 (例えば 80 ~ 330)、好ましくは 100 ~ 320、さらに好ましくは 120 ~ 310 (特に 130 ~ 300) 程度である。ガラス転移温度が低すぎると、耐熱性が低いため、高温での処理が困難となり易く、高すぎると、生産が困難となる虞がある。なお、本明細書および特許請求の範囲において、ガラス転移温度は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定できる。例えば、示差走査熱量計 (エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 製「DSC 6200」) を用い、JIS K 7121 に準じ、窒素気流下、昇温速度 10 / 分で測定してもよい。

【0036】

環状オレフィン系樹脂は、付加重合により得られた樹脂であってもよく、開環重合 (開環メタセシス重合など) により得られた樹脂であってもよい。また、開環メタセシス重合により得られた重合体は、水素添加された水添樹脂であってもよい。環状オレフィン系樹脂の重合方法は、慣用の方法、例えば、メタセシス重合触媒を用いた開環メタセシス重合、チーグラ型触媒を用いた付加重合、メタロセン系触媒を用いた付加重合 (通常、メタセシス重合触媒を用いた開環メタセシス重合) などを利用できる。具体的な重合方法としては、例えば、特開 2004 - 197442 号公報、特開 2007 - 119660 号公報、特開 2008 - 255341 号公報、Macromolecules, 43, 4527 (2010)、Polyhedron, 24, 1269 (2005)、J. Appl. Polym. Sci, 128 (1), 216 (2013)、Polymer Journal, 43, 331

(2011) に記載の方法などを利用できる。また、重合に用いる触媒も、慣用の触媒、例えば

、Macromolecules, 31, 3184 (1988)、Journal of Organometallic Chemistry, 2006 年, 6

91 巻, 193 頁に記載の方法で合成された触媒などを利用できる。

【0037】

第二層 (離型層) は、他の樹脂や慣用の添加剤をさらに含んでもよい。他の樹脂としては、例えば、鎖状オレフィン系樹脂 (ポリエチレンやポリプロピレンなど) などが挙げられる。慣用の添加剤としては、例えば、充填剤、滑剤 (ワックス、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドなど)、帯電防止剤、界面活性剤、安定剤 (酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤など)、難燃剤、粘度調整剤、増粘剤、消泡剤などが含まれていてもよい。また、表面平滑性を損なわない範囲で、有機または無機粒子 (特にゼオライトなどのアンチブロッキング剤) を含んでもよい。

【0038】

第二層中の環状オレフィン系樹脂の割合は、例えば 80 質量% 以上、好ましくは 90 質量% 以上、さらに好ましくは 95 質量% 以上 (例えば 95 ~ 100 質量%) であってもよく、100 質量% (環状オレフィン系樹脂のみ) であってもよい。

【0039】

第二層の平均厚みは、30 μm 以下であってもよく、例えば 0.1 ~ 10 μm (例えば 0.1 ~ 5 μm)、好ましくは 0.15 ~ 5 μm (例えば 0.2 ~ 3 μm)、さらに好ましくは 0.3 ~ 2 μm (特に 0.5 ~ 1 μm) 程度であってもよい。第二層が薄肉であると、取り扱い性に優れ、ロール・ツー・ロール方式などに適するとともに、経済性も向上する。なお、平均厚みは、第二層の塗工量 (単位面積当たりの固形分重量) および密度に基づいて算出できる。

【0040】

第二層は、コーティングによって平滑な表面を形成してもよく、例えば、表面において、JIS B 0610 に準拠した算術平均粗さ (R_a) は 1 μm 以下 (例えば 1 nm ~ 1 μm) であり、例えば 1 ~ 800 nm、好ましくは 1 ~ 500 nm、さらに好ましくは 1 ~ 300 nm (特に 1 ~ 200 nm) 程度であってもよい。 R_a が大きすぎると、イオン交換樹脂含有層に対する適度な密着性や基材層に対する密着性が低下する虞がある。

【 0 0 4 1 】

第二層は、基材層の少なくとも一方の面側に形成されていればよく、基材層の一方の面側に形成されていてもよく、基材層の両面側に形成されていてもよい。

【 0 0 4 2 】

〔 第一層 〕

本開示の積層フィルムは、第一層を含み、前記第二層と後述する基材層との間に介在して積層フィルムの層間の密着性を向上できる。本開示では、第一層を介在させることにより、易接着層を有していない基材層や表面処理されていない基材層であっても、離型性の高い第二層を基材層に強固に固定または接着できる。そのため、離型性と自身の安定性（基材層と第二層との密着性）とを高度に両立できるため、離型性の高いフッ素樹脂の主鎖と、離型性の低いスルホン酸基を含む側鎖とを有する特異な構造を有するイオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂含有層に対しても、優れた離型性（必要なときに容易に剥離でき、不要なときに剥離を抑制できる特性）を示し、自身の安定性も向上できる。さらに、このような第一層は、接着成分として、酸変性オレフィン系樹脂を含むため、環境的な負荷も小さい。

10

【 0 0 4 3 】

酸変性オレフィン系樹脂を構成するオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、メチルペンテン - 1 などの C_{2-12} オレフィンの単独または共重合体などが挙げられる。これらのうち、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂が好ましい。

20

【 0 0 4 4 】

ポリエチレン系樹脂は、エチレン単位を主単位（例えば 50 モル % 以上、好ましくは 80 モル % 以上、さらに好ましくは 90 モル % 以上含む単位）として含むオレフィン系樹脂であればよく、エチレン単位以外に他の共重合性単位を含んでいてもよい。

【 0 0 4 5 】

他の共重合性単位を形成するための重合成分（共重合性モノマー）としては、例えば、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンなどの鎖状 C_{3-12} オレフィン；スチレンなどの芳香族ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪族ビニルエステル系モノマー；ブタジエン、イソプレンなどのジエン系モノマー；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチルなどのマレイン酸ジ C_{1-10} アルキルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸 C_{1-10} アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシ C_{1-10} アルキルエステル、グリシジル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸アミド；（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられる。これらの共重合性モノマーは、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸 C_{1-12} アルキルエステルが特に好ましい。エチレン単位と（メタ）アクリル酸エステル単位とのモル比は、前者 / 後者 = 50 / 50 ~ 100 / 0、好ましくは 60 / 40 ~ 99 / 1、さらに好ましくは 70 / 30 ~ 95 / 5（特に 75 / 25 ~ 90 / 10）程度である。

30

40

【 0 0 4 6 】

ポリエチレン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - ブテン共重合体、エチレン - プロピレン - ブテン共重合体、エチレン - （メタ）アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン単位を主単位（例えば 50 モル % 以上、好ましくは 80 モル % 以上、さらに好ましくは 90 モル % 以上含む単位）として含むオレフィン系樹脂であればよく、プロピレン単位以外に他の共重合性単位を含んでいてもよい。

【 0 0 4 8 】

他の共重合性単位を形成するための重合成分（共重合性モノマー）としては、前記ポリ

50

エチレン系樹脂の共重合性モノマーとして例示されたモノマーのうち、プロピレンの代わりにエチレンを使用できる以外は同一のモノマーを利用できる。好ましい態様も同一である。

【0049】

ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体などが挙げられる。

【0050】

これらのオレフィン系樹脂のうち、接着性に優れる点から、ポリエチレン系樹脂が特に好ましい。

10

【0051】

酸変性オレフィン系樹脂は、カルボン酸で変性されたオレフィン系樹脂であればよく、詳しくは、カルボキシル基および/または酸無水物基を有するオレフィン系樹脂であればよい。酸による変性方法としては、オレフィン系樹脂の骨格にカルボキシル基および/または酸無水物基が導入されればよく、特に限定されないが、機械的特性などの点から、カルボキシル基および/または酸無水物基を有する単量体を共重合により導入する方法が好ましい。共重合の形態としては、ランダム共重合、ブロック共重合などであってもよいが、表層および基材層との接着性を向上できる点から、グラフト共重合が好ましい。

【0052】

カルボキシル基および/または酸無水物基を有する単量体としては、例えば、不飽和モノカルボン酸[例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アングリカ酸など]、不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物[例えば、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)シトラコン酸、(無水)イタコン酸、メサコン酸など]などが挙げられる。これらの単量体は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらの単量体のうち、接着性を向上できる点から(メタ)アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、(無水)マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物が好ましく、無水マレイン酸が特に好ましい。

20

【0053】

前記単量体の割合は、オレフィン系樹脂100質量部に対して0.01~30質量部程度の範囲から選択でき、例えば0.1~20質量部、好ましくは0.2~10質量部、さらに好ましくは0.3~8質量部(特に0.5~5質量部)程度である。前記単量体の割合が少なすぎると、基材層との接着性が低下する虞があり、逆に多すぎると、第二層との接着性が低下する虞がある。

30

【0054】

酸変性オレフィン系樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)において、ポリスチレン換算で、例えば10,000~150,000、好ましくは30,000~100,000、さらに好ましくは40,000~80,000程度である。分子量が小さすぎると、製膜性が低下し易く、大きすぎると、粘度が高くなるため、取り扱い性が低下し易い。

【0055】

40

第一層は、他の樹脂成分をさらに含んでもよい。他の樹脂成分としては、例えば、鎖状オレフィン系樹脂(ポリエチレンやポリプロピレンなど)、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂(熱可塑性共重合ポリエステルなど)などの熱可塑性樹脂; イソシアネート系化合物、イミノ基含有ポリマー(ポリエチレンイミンなど)などの反応性接着成分; ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールなどの水溶性高分子; 脂肪酸酸エステル(ステアリン酸エステルなど)、脂肪酸アミド(ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなど)などの高級脂肪酸類などが挙げられる。他の樹脂成分の割合は、酸変性オレフィン系樹脂100質量部に対して30質量部以下であってもよく、例えば0.5~20質量部、好ましくは1~15質量部、さらに好ましくは3~10質量部程度である。

50

【 0 0 5 6 】

第一層は、塩基性化合物をさらに含んでもよく、塩基性化合物は、前記酸変性オレフィン系樹脂と塩を形成してもよい。塩基性化合物としては、例えば、アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、イソブチルアミン、ジエチルアミン、イソブチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族アミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン；モルホリン、ピリジンなどの複素環式アミンなどが挙げられる。塩基性化合物の割合は、酸変性オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 20 質量部以下であってもよく、例えば 0.01 ~ 10 質量部、好ましくは 0.05 ~ 5 質量部、さらに好ましくは 0.1 ~ 3 質量部程度である。

10

【 0 0 5 7 】

第一層は、第二層の項で例示された慣用の添加剤をさらに含んでもよい。第一層は、塩素含有樹脂を含んでいなくても密着性が高いため、塩素含有樹脂を含まないのが好ましく、特に、ハロゲン化合物またはハロゲン元素を実質的に含まないのが好ましく、全く含まないのがさらに好ましい。

【 0 0 5 8 】

第一層中の酸変性オレフィン系樹脂の割合は、例えば 70 質量%以上、好ましくは 80 質量%以上、さらに好ましくは 90 質量%以上（例えば 90 ~ 98 質量%）であってもよく、100 質量%（酸変性オレフィン系樹脂のみ）であってもよい。

【 0 0 5 9 】

第一層の平均厚みは、第一層の平均厚みは 20 μm 以下であってもよく、例えば 0.01 ~ 10 μm （例えば 0.03 ~ 5 μm ）、好ましくは 0.05 ~ 3 μm （例えば 0.1 ~ 2 μm ）、さらに好ましくは 0.15 ~ 1 μm （特に 0.2 ~ 0.5 μm ）程度であってもよい。第二層が薄肉であると、取り扱い性に優れ、ロール・ツー・ロール方式などに適するとともに、経済性も向上する。なお、平均厚みは、第一層の塗工量（単位面積当たりの固形分重量）および密度に基づいて算出できる。

20

【 0 0 6 0 】

〔 基材層 〕

本開示の積層フィルムは、基材層をさらに含む。基材層は、例えば、燃料電池の製造工程において、離型フィルムとして利用される積層フィルムの寸法安定性を向上でき、特に、ロール・ツー・ロール方式において張力が負荷されても、伸びを抑制でき、さらに乾燥工程や加熱圧着処理などによって高温に晒されても、高い寸法安定性を維持し、電解質膜や電極膜などのイオン交換樹脂含有層との剥離を抑制できる点から、耐熱性および寸法安定性の高い材質で形成されているのが好ましく、具体的には、150 における弾性率が 100 ~ 1000 MPa の合成樹脂で形成されていてもよい。前記弾性率は、例えば、120 ~ 1000 MPa、好ましくは 150 ~ 1000 MPa、さらに好ましくは 200 ~ 1000 MPa 程度であってもよい。弾性率が小さすぎると、積層フィルムの寸法安定性が低下し、ロール・ツー・ロール方式での製造において、離型層としての第二層と、イオン交換樹脂含有層との剥離が発生し、燃料電池の生産性が低下する虞がある。

30

【 0 0 6 1 】

このような合成樹脂としては、例えば、各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が使用できるが、ロール・ツー・ロール方式で製造できる柔軟性を有する点から、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン（ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィンなど）、ポリビニルアルコール系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、セルロース誘導体（セルロースアセテートなどのセルロースエステルなど）などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。本発明では、中間層が基材層に対する密着性に優れるため、これらの熱可塑性樹脂は、密着性を向上させるための反応性基や極性基（反応性基で形成された側鎖など）を実質的に有さないのが好ましい。これらの熱可塑性樹脂のうち、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール系

40

50

重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびセルロース誘導体からなる群より選択された少なくとも１種（特に、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミドおよびセルロースエステルからなる群より選択された少なくとも１種）が好ましく、耐熱性と柔軟性とのバランスに優れる点から、ポリエステル、ポリイミドが特に好ましい。さらに、ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリC₂-4アルキレンアリレート系樹脂が好ましく使用できる。ポリイミドとしては、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドなどが挙げられる。

【0062】

基材層は、積層フィルムのフィルム強度を向上させる点から、延伸フィルムで形成されていてもよい。延伸は、一軸延伸であってもよいが、フィルム強度を向上できる点から、二軸延伸が好ましい。延伸倍率は、縦及び横方向において、それぞれ、例えば１．５倍以上（例えば１．５～６倍）であってもよく、好ましくは２～５倍、さらに好ましくは３～４倍程度である。延伸倍率が低すぎると、フィルム強度が不十分となり易い。

【0063】

基材層も、前記第二層の項で例示された慣用の添加剤を含んでいてもよい。基材層中の合成樹脂の割合は、例えば８０質量％以上、好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上（例えば９５～１００質量％）であってもよい。

【0064】

基材層の表面平滑性は、コーティングにより第一層および第二層を形成できればよく、特に限定されないが、JIS B0601に準拠した算術平均粗さRaは１μm以下であってもよく、好ましくは１００nm以下（例えば１０～１００nm）程度である。

【0065】

基材層の表面は、第一層との密着性を向上させるために、表面処理に供してもよい。表面処理としては、慣用の表面処理、例えば、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、オゾンや紫外線照射処理などが挙げられる。これらのうち、コロナ放電処理が好ましい。

【0066】

基材層は、慣用の接着性樹脂で形成された易接着層（例えば、基材層がポリエステル樹脂である場合、低分子量のポリエステル樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、非晶性ポリエステル樹脂などの接着性樹脂で形成された易接着層など）を有していてもよい。本開示では、第一層の密着性が高いため、基材層は、易接着層を有さない基材層であってもよい。そのため、本開示では、易接着層を有さない基材層を用いることにより、積層フィルムの層構造を簡略化でき、薄肉化することもできる。

【0067】

基材層の平均厚みは、例えば１～３００μm、好ましくは５～２００μm、さらに好ましくは１０～１００μm（特に２０～８０μm）程度である。基材層の厚みが大きすぎると、ロール・ツー・ロール方式での生産が困難となり、薄すぎると、寸法安定性、ロール・ツー・ロール方式での搬送性が低下し、シワなどが混入する虞がある。

【0068】

〔イオン交換樹脂含有層〕

本開示の積層フィルムは、前記第二層の上に積層され、かつイオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂含有層を含む。イオン交換樹脂含有層は、前記第一層を介して基材層の上に形成された第二層を離型層として転写される転写媒体としてのイオン交換樹脂含有層であってもよい。すなわち、基材層に第一層を介して第二層が積層した離型フィルムによって転写される転写媒体であってもよい。

【0069】

前記イオン交換樹脂としては、燃料電池で利用される慣用のイオン交換樹脂を利用できるが、なかでも、強酸性陽イオン交換樹脂や弱酸性陽イオン交換樹脂などの陽イオン交換樹脂が好ましく、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基またはこれらの塩などを有するイオン交換樹脂（詳しくは、電解質機能を有する電解質基とし

10

20

30

40

50

て、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基またはこれらの塩などが導入されたイオン交換樹脂）などが挙げられ、スルホン酸基またはその塩を有するイオン交換樹脂（電解質基としてスルホン酸基またはその塩が導入されたイオン交換樹脂）が特に好ましい。

【0070】

前記スルホン酸基を有するイオン交換樹脂としては、スルホン酸基またはその塩を有する各種の樹脂を使用できる。各種の樹脂としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、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、ポリフェニレンスルフィド、フッ素樹脂などが挙げられる。

【0071】

前記スルホン酸基またはその塩を有するイオン交換樹脂のなかでも、スルホン酸基またはその塩を有するフッ素樹脂、架橋ポリスチレンのスルホン化物などが好ましく、スルホン酸基またはその塩を有するポリスチレン-グラフト-ポリエチレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレン-グラフト-ポリテトラフルオロエチレン共重合体などであってもよい。なかでも、離型性などの点から、スルホン酸基またはその塩を有するフッ素樹脂（少なくとも一部の水素原子がフッ素原子に置換されたフルオロ炭化水素樹脂など）が特に好ましい。特に、固体高分子型燃料電池では、側鎖にスルホン酸基（または $-CF_2CF_2SO_3H$ 基）またはその塩を有するフッ素樹脂、例えば、 $[2-(2-スルホテトラフルオロエトキシ)ヘキサフルオロプロポキシ]トリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体（ブロック共重合体など）$ などが好ましく利用される。

【0072】

イオン交換樹脂のイオン交換容量は 0.1 meq/g 以上であってもよく、例えば $0.1 \sim 2.0\text{ meq/g}$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.8\text{ meq/g}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 1.5\text{ meq/g}$ （特に $0.5 \sim 1.5\text{ meq/g}$ ）程度であってもよい。

【0073】

このようなイオン交換樹脂としては、デュポン社製「登録商標：ナフィオン（Nafion）」などの市販品を利用できる。なお、イオン交換樹脂としては、特開2010-234570号公報に記載のイオン交換樹脂などを用いてもよい。

【0074】

イオン交換樹脂含有層は、前記イオン交換樹脂で形成された電解質膜、前記イオン交換樹脂および触媒粒子を含む電極膜であってもよい。特に、固体高分子型燃料電池を製造するための積層フィルムである場合、基材層の上に第一層および第二層（離型層）を積層した積層体を離型フィルムとして、離型層の上に、イオン交換樹脂を含むイオン交換樹脂含有層（電解質膜、電極膜、膜電極接合体）を密着させた積層フィルムであってもよい。

【0075】

電極膜（触媒層または電極触媒膜）において、触媒粒子は触媒作用を有する金属成分（特に、白金（Pt）などの貴金属単体または貴金属を含む合金）を含んでおり、通常、カソード電極用電極膜では白金を含み、アノード電極用電極膜では白金-ルテニウム合金を含む。さらに、触媒粒子は、通常、前記金属成分を、導電材料（カーボンブラックなどの炭素材料など）に担持させた複合粒子として使用される。電極膜において、イオン交換樹脂の割合は、例えば、触媒粒子100質量部に対して、例えば $5 \sim 300$ 質量部、好ましくは $10 \sim 250$ 質量部、さらに好ましくは $20 \sim 200$ 質量部程度である。

【0076】

イオン交換樹脂含有層も、第二層の項で例示された慣用の添加剤を含んでいてもよく、例えば、無機粒子や無機繊維などの無機材料（炭素質材料、ガラス、セラミックスなど）を含んでいてもよい。

【0077】

第二層が基材層の両面に形成されている場合、イオン交換樹脂含有層は、第二層（離型層）の少なくとも一方の面に形成されていればよく、離型層の両面に形成されていてもよく、第二層の一方の面のみに形成されていてもよい。

【0078】

イオン交換樹脂含有層の平均厚みは、例えば1～500 μm 、好ましくは1.5～300 μm 、さらに好ましくは2～100 μm 、より好ましくは3～50 μm 、最も好ましくは5～30 μm 程度である。

【0079】

電解質膜の平均厚みは、例えば1～500 μm 、好ましくは2～300 μm 、さらに好ましくは3～100 μm 、より好ましくは5～50 μm 、最も好ましくは8～30 μm 程度である。 10

【0080】

電極膜の平均厚みは、例えば1～100 μm 、好ましくは2～80 μm 、さらに好ましくは2～50 μm 、より好ましくは3～30 μm 程度である。

【0081】

〔積層フィルムの特性〕

本開示の積層フィルムは、基材層の少なくとも一方の面に、第一層を介在させて第二層が積層されているが、基材層の上に第二層をコーティングにより形成できるため、薄肉で均一な第二層を形成できる。

【0082】

本開示の積層フィルムは、離型性に優れるため、イオン交換樹脂含有層に対して適度な密着性と離型性とを有するため、固体高分子型燃料電池や水素供給装置の膜電極接合体（MEA）を製造できる積層フィルムに利用でき、イオン交換樹脂を含む電解質膜および／または電極膜をその上に積層し、MEAを製造した後、MEAから剥離するためのフィルムに好ましく利用できる。 20

【0083】

〔積層フィルムの製造方法〕

本開示の積層フィルムは、基材層の上に、酸変性オレフィン系樹脂を含む第一層用液状組成物をコーティング（または流延）して第一層を形成する第一層形成工程、得られた第一層の上に、環状オレフィン系樹脂を含む第二層用液状組成物をコーティングして第二層を形成する第二層形成工程、得られた第二層の上にイオン交換樹脂含有層を積層するイオン交換樹脂含有層形成工程を経て得られる。 30

【0084】

（第一層形成工程）

第一層形成工程において、第一層用液状組成物（コーティング剤）は、前述の第一層を形成するための成分に加えて、溶媒を含んでもよい。溶媒は疎水性溶媒であってもよいが、取り扱い性などの点から、水性溶媒が好ましい。溶媒が水性溶媒である場合、第一層用液状組成物は、水性エマルジョンであってもよい。

【0085】

水性溶媒としては、例えば、水；エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらの水性溶媒は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、水を主成分とする溶媒が好ましく、水とC₁ - 4アルカノールとの混合溶媒が特に好ましい。 40

【0086】

水性溶媒が水とC₁ - 4アルカノール（特に、イソプロパノールなどのC₂ - 3アルカノール）との混合溶媒である場合、C₁ - 4アルカノールの割合は、水100質量部に対して100質量部以下であってもよく、例えば5～80質量部、好ましくは10～50質量部、さらに好ましくは12～40質量部程度である。

【0087】

第一層用液状組成物中における固形分濃度（有効成分濃度）は、例えば1～50質量% 50

、好ましくは5～40質量%、さらに好ましくは10～30質量%（特に15～25質量%）程度である。水性溶媒の割合は、酸変性オレフィン系樹脂100質量部に対して、例えば100～1000質量部程度の範囲から選択できる。

【0088】

コーティング方法としては、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、リバースコーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター法、スプレー法、スピナー法などが挙げられる。これらの方法のうち、ブレードコーター法、バーコーター法、グラビアコーター法などが汎用される。

【0089】

乾燥は、自然乾燥であってもよいが、加熱して乾燥することにより溶媒を蒸発させてもよい。乾燥温度は、50以上であってもよく、例えば50～200、好ましくは60～150、さらに好ましくは80～120程度である。

【0090】

（第二層形成工程）

第二層形成工程において、第二層用液状組成物（コーティング剤）は、前述の第二層を形成するための成分に加えて、溶媒を含んでいてもよい。

【0091】

溶媒としては、例えば、水；エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類；セロソルブアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素類；ジクロロメタンやジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；ソルベントナフサなどの芳香族系油などが挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、取り扱い性、溶解性に優れる点から、トルエンなどの芳香族炭化水素類が好ましい。

【0092】

第二層用液状組成物中における固形分濃度（有効成分濃度）は、例えば1～50質量%、好ましくは2～30質量%、さらに好ましくは3～20質量%（特に5～15質量%）程度である。水性溶媒の割合は、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して、例えば300～2000質量部、好ましくは500～1500質量部、さらに好ましくは800～1200質量部程度である。

【0093】

コーティング方法および乾燥方法は、好ましい態様も含め、前記第一層形成工程のコーティング方法および乾燥方法と同一である。

【0094】

本開示では、柔軟性に優れた基材層を選択することにより、積層フィルムの製造をロール・ツー・ロール方式で行うことができ、生産性を向上できる。

【0095】

（イオン交換樹脂含有層形成工程）

イオン交換樹脂含有層形成工程において、イオン交換樹脂含有層の積層方法は、通常、イオン交換樹脂含有層用液状組成物をコーティング方法が利用される。

【0096】

イオン交換樹脂含有層をコーティング（または流延）により形成するために、イオン交換樹脂含有層用液状組成物は、イオン交換樹脂（またはイオン交換樹脂および触媒粒子）を溶媒に溶解または分散した溶液または分散液の状態でコーティングに供される。

【0097】

溶媒としては、例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール

10

20

30

40

50

ル、１－ブタノールなどのＣ１－４アルカノールなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）などが挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは二種以上組み合わせで使用できる。これらの溶媒のうち、取り扱い性などの点から、水や、水とＣ１－４アルカノールとの混合溶媒が汎用される。溶液または分散液中の溶質または固形分（イオン交換樹脂、触媒粒子）の濃度は、例えば１～８０質量％、好ましくは２～６０質量％、さらに好ましくは３～５０質量％程度である。

【００９８】

コーティング方法としては、前記第一層形成工程で例示された慣用の方法が挙げられる。これらの方法のうち、ブレードコーター法、バーコーター法などが汎用される。

10

【００９９】

イオン交換樹脂（および触媒粒子）を含む溶液をコーティングした後、加熱して乾燥することにより溶媒を蒸発させてもよい。乾燥温度は、５０℃以上であってもよく、電解質膜では、例えば８０～２００℃（特に１００～１５０℃）程度であり、電極膜では、例えば５０～１５０℃（特に６０～１２０℃）程度である。

【０１００】

〔膜電極接合体の製造方法〕

本開示の積層フィルムを膜電極接合体の製造で用いる場合、例えば、第１の離型フィルム（第一層を介して基材層の上に第二層を積層した離型フィルム）の離型層（第二層）の上に電解質膜をコーティングにより積層し、第１の離型フィルムの上に電解質膜が積層された第１の積層フィルムを製造し、かつ第２の離型フィルムの離型層の上に電極膜をコーティングにより積層し、第２の離型フィルムの上に電極膜が積層された第２の積層フィルムを製造してもよい。

20

【０１０１】

得られた第１および第２の積層フィルムは、通常、密着工程に供されるが、連続的に製造する場合は、密着工程の前に、イオン交換樹脂含有層形成工程において、密着工程が行われる場所に搬送される。

【０１０２】

本開示では、前記積層フィルムが柔軟性に優れるため、このような搬送を伴うイオン交換樹脂含有層形成工程をロール・ツー・ロール方式で行うことができ、生産性を向上できる。さらに、第二層（離型層）と基材層との組み合わせにより、積層フィルムの寸法安定性にも優れるため、ロール・ツー・ロール方式でも、積層フィルムの張力による伸びが抑制される。そのため、イオン交換樹脂含有層が剥離することなく、ロール状に巻き取ることができ、生産性を向上できる。

30

【０１０３】

得られた積層フィルムは、密着工程に供してもよい。密着工程では、第１および第２の離型フィルムの離型層の上にそれぞれ積層された電解質膜と電極膜とを密着させて膜電極接合体が調製される。

【０１０４】

電解質膜と電極膜との密着は、通常、加熱圧着により密着される。加熱温度は、例えば、８０～２５０℃、好ましくは９０～２３０℃、さらに好ましくは１００～２００℃程度である。圧力は、例えば、０．１～２０ＭＰａ、好ましくは０．２～１５ＭＰａ、さらに好ましくは０．３～１０ＭＰａ程度である。

40

【０１０５】

密着工程で密着した複合体（電解質層と電極膜とが密着した積層体）は、積層フィルムからイオン交換樹脂含有層（電解質膜および／または電極膜）以外の層（第１および第２の離型フィルム）を剥離する剥離工程に供され、固体高分子型燃料電池の膜電極接合体が得られる。本開示では、前述のイオン交換樹脂含有層形成工程における乾燥処理や加熱圧着処理を経た積層体であっても適度な剥離強度を有するため、イオン交換樹脂含有層形成工程における積層工程や密着工程では離型フィルムとイオン交換樹脂含有層とが剥離せず

50

に、剥離工程では容易に離型フィルムを剥離でき、作業性を向上できる。

【0106】

さらに、第1の離型フィルムを剥離した電解質膜に対して、前記密着工程および剥離工程と同様に、さらに第3の離型フィルムの離型層の上に電極膜（第2の離型フィルムがアノード電極用電極膜である場合、カソード電極用電極膜）が積層された積層体の電極膜を密着させて離型フィルムを剥離し、慣用の方法で、各電極膜の上に燃料ガス供給層および空気供給層をそれぞれ積層することにより膜電極接合体（MEA）が得られる。

【0107】

また、電解質膜の両面に、第1の電極膜を含む第1の積層フィルムと、第2の電極膜を含む第2の積層フィルムとを、電解質膜と電極膜とを接触させてそれぞれ密着させた後、離型フィルムを剥離し、電解質膜の両面に電極膜が積層されたMEAを製造してもよい。

10

【0108】

なお、本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。

【実施例】

【0109】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例及び比較例で得られた積層フィルムの特性は、以下の方法で評価した。

【0110】

20

〔使用した原料〕

酸変性オレフィン系樹脂：ユニチカ（株）製「アローベースSE-1205J2」

ポリエステル系コート剤：ポリエステル樹脂水分散体、高松油脂（株）製「ペスレジンA-647GEX」

水酸基含有ポリオレフィン系コート剤：ポリヒドロキシポリオレフィンオリゴマー、三菱化学（株）製「ポリテールH」

UV硬化系コート剤：日本化工塗料（株）製「FA-3291」

環状オレフィン系共重合体A：ポリプラスチック（株）製「TOPAS（登録商標）6013」、ガラス転移温度138

【0111】

30

環状オレフィン系共重合体B：下記方法で合成した共重合体
（環状オレフィン系共重合体Bの合成法）

乾燥した300mLの2口フラスコ内を窒素ガスで置換した後、ジメチルアニリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート8.1mg、トルエン235.7mL、7.5mol/Lの濃度でノルボルネンを含むトルエン溶液7.0mL、1-オクテン6.7mL、トリイソブチルアルミニウム2mLを添加して、反応溶液を25℃に保持した。この溶液とは別個に、グローブボックス中で、触媒として、92.9mgの（t-ブチルアミド）ジメチル-9-フルオレニルシランチタンジメチル〔（t-BuNSiMe₂Flu）TiMe₂〕をフラスコに入れ、5mLのトルエンに溶解させた。この触媒溶液2mLを300mLフラスコに加えて重合を開始した。2分後に2mLのメタノールを添加して反応を終了させた。次いで、得られた反応混合物を塩酸で酸性に調整した大量のメタノール中に放出して沈殿物を析出させ、濾別、洗浄後、乾燥して、2-ノルボルネン・1-オクテン共重合体（環状オレフィン系共重合体B）を6.5g得た。得られた共重合体の数平均分子量M_nは73,200、ガラス転移温度T_gは265℃、動的貯蔵弾性率（E'）は-20℃付近に転移点を有し、2-ノルボルネンと1-オクテンとの組成（モル比）は、前者/後者=85/15であった。

40

【0112】

環状オレフィン系共重合体C：下記方法で合成した共重合体
（環状オレフィン系共重合体Cの合成法）

1-オクテンを1-ヘキセンに変更し、配合量を4.8mLに変更する以外は環状オレ

50

フィン系共重合体 B の合成法と同様にして、2 - ノルボルネン・1 - ヘキセン共重合体（環状オレフィン共重合体 C）を 4 . 3 g 得た。得られた共重合体の M_n は 3 1 6 0 0、 T_g は 3 0 0、動的貯蔵弾性率（ E' ）が - 2 0 付近に転移点を有し、2 - ノルボルネンと 1 - ヘキセンとの組成（モル比）は、前者 / 後者 = 8 8 / 1 2 であった。

【0 1 1 3】

ポリエステルフィルム：二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、ユニチカ（株）製「ポリエステルフィルム エンブレット（登録商標）S 5 0」、厚み 5 0 μm 、易接着層なし

P T F E フィルム：日東電工（株）製「ニトフロン」

イオン交換樹脂分散液：側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロポリマーの水 - アルコール分散液、デュポン社製「ナフィオン（登録商標）D E 2 0 2 0 C S タイプ」、固形分 2 0 質量%

イオン交換樹脂膜：側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロポリマー膜、デュポン社製「ナフィオン（登録商標）1 1 2」、膜厚約 5 0 μm

P t 担持カーボン：田中貴金属工業（株）製「T E C 1 0 E 5 0 E」。

【0 1 1 4】

[平均厚み]

塗工前後の重量差から塗工量を求め、樹脂の比重から塗膜厚みを求めた。

【0 1 1 5】

[離型性]

得られた積層体から離型フィルムを剥がした際に、被剥離体に第二層（離型層）が転写されているか否かを確認し、以下の基準で評価した。

【0 1 1 6】

... 被剥離体に離型層が転写していない

× ... 被剥離体に離型層が転写している。

【0 1 1 7】

実施例 1

（第一層用塗布液の調製）

酸変性オレフィン系樹脂を固形分濃度が 1 0 質量% になるように希釈した第一層用塗布液を得た。

【0 1 1 8】

（第二層用塗布液の調製）

環状オレフィン系共重合体 A をトルエンに攪拌溶解し、固形分濃度 1 0 質量% の塗布液を得た。

【0 1 1 9】

（積層フィルムの作製）

ポリエステルフィルムの上に、第一層用塗布液をメイヤーバーコーティング法によりコーティングし、1 0 0 の温度で 2 分間乾燥して第一層を形成した。得られた第一層の上に、第二層用塗布液をメイヤーバーコーティング法によりコーティングし、1 0 0 の温度で 1 分間乾燥して第二層を形成した。さらに、イオン交換樹脂分散液を用意し、メイヤーバーを用いて第二層上に前記溶液をキャストし、その塗膜を 1 0 0 のオープン内で乾燥させて、イオン交換樹脂含有層（電解質膜）を形成した。その後、さらに 1 3 0 のオープン内で 3 0 分間熱処理をし、積層フィルム A を得た。第一層の平均厚みは約 0 . 3 μm 、第二層の平均厚みは 0 . 6 μm 、電解質膜の厚みは約 1 0 μm であった。

【0 1 2 0】

P t 担持カーボン 7 質量部、イオン交換樹脂分散液 3 5 質量部をボールミルで混合し、電極膜（電極用触媒層）の塗布液とし、P T F E フィルムにドクターブレードを用いて電極膜の塗布液を塗工後、1 3 0 で 5 分乾燥し、約 1 0 μm の電極膜を形成した積層フィルム B を作製した。

【0 1 2 1】

10

20

30

40

50

積層フィルム A と積層フィルム B とを、電解質膜と電極膜とを接触させて 140 、 5 MPa で約 1 分間ホットプレスした後、積層フィルム A の離型フィルム（電解質膜以外の層）を剥がした。

【0122】

実施例 2

ポリエステルフィルムの上に、第一層用塗布液をメイヤーバーコーティング法によりコーティングし、100 の温度で2分間乾燥して第一層を形成した。得られた第一層の上に、第二層用塗布液メイヤーバーコーティング法によりコーティングし、100 の温度で1分間乾燥して第二層を形成した。さらに、Pt 担持カーボン7 質量部、イオン交換樹脂分散液35 質量部をボールミルで混合し、電極膜（電極用触媒層）の塗布液とし、第二層上にドクターブレードを用いて電極膜の塗布液を塗工後、130 で5分乾燥し、約10 μm の電極膜を形成した積層フィルム C を得た。第一層の平均厚みは約0.3 μm、第二層の平均厚みは0.6 μm、電極膜の厚みは約10 μmであった。

10

【0123】

次に、イオン交換樹脂膜を電解質膜として用い、得られた積層フィルム C の電極膜と接触させて140 、 5 MPa で約1分間ホットプレスし、積層フィルム C の離型フィルム（電極膜以外の層）を剥がした。

【0124】

実施例 3

第二層用塗布液として、環状オレフィン系共重合体 A の代わりに環状オレフィン系共重合体 B を用いる以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

20

【0125】

実施例 4

第二層用塗布液として、環状オレフィン系共重合体 A の代わりに環状オレフィン系共重合体 B を用いる以外は実施例 2 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

【0126】

実施例 5

第二層用塗布液として、環状オレフィン系共重合体 A の代わりに環状オレフィン系共重合体 C を用いる以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

30

【0127】

実施例 6

第二層用塗布液として、環状オレフィン系共重合体 A の代わりに環状オレフィン系共重合体 C を用いる以外は実施例 2 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

【0128】

比較例 1

第一層を形成することなく、第二層を形成する以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

40

【0129】

比較例 2

第一層を形成することなく、第二層を形成する以外は実施例 2 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

【0130】

比較例 3

第一層用塗布液として、ポリエステル系コート剤を固形分濃度が10 質量%になるように希釈した塗布液を用いる以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

50

【 0 1 3 1 】

比較例 4

第一層用塗布液として、水酸基含有ポリオレフィン系コート剤を固形分濃度が 1 0 質量 % になるように希釈した塗布液を用いる以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

【 0 1 3 2 】

比較例 5

(第一層用塗布液の調製)

UV 硬化系コート剤を固形分濃度が 1 0 質量 % になるように希釈した第一層用塗布液を得た。

【 0 1 3 3 】

(積層フィルムの作製)

ポリエステルフィルムの上に、第一層用塗布液をメイヤーバーコーティング法によりコーティングし、1 0 0 の温度で 1 分間乾燥後、高圧水銀ランプにて 5 0 0 m J / c m ² 照射して第一層を形成した。以降の工程 (第二層を形成する以降の工程) は実施例 1 と同様にして、積層フィルムを製造し、離型フィルムを剥離した。

【 0 1 3 4 】

実施例および比較例で得られた積層フィルムの離型性を評価した結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 5 】

【 表 1 】

表1

	離型性
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	○
実施例 4	○
実施例 5	○
実施例 6	○
比較例 1	×
比較例 2	×
比較例 3	×
比較例 4	×
比較例 5	×

【 0 1 3 6 】

表 1 の結果から明らかなように、実施例で得られた積層フィルムは、ハロゲン元素などの環境的な負荷の大きい材料を使用することなく、離型性に優れていた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 7 】

本開示の積層フィルムは、離型性に優れるため、食品、医薬品、化学品、光学部材、電気・電子材料などの各種分野における離型フィルム、例えば、ポリマー層に対する離型フィルムとして利用できる。特に、イオン交換樹脂含有層に対して適度な剥離性を有するため、固体高分子型燃料電池の膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly : M E A) を製造するための離型フィルム、特に、イオン交換樹脂を含む電解質膜および / または電極膜をその上に積層し、M E A を製造した後、M E A から剥離するためのフィルムに好ましく利用できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M	8/1004(2016.01)	H 0 1 M	8/1004	
B 3 2 B	27/32 (2006.01)	B 3 2 B	27/32	E
B 0 5 D	1/36 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	A
B 0 5 D	7/24 (2006.01)	B 0 5 D	1/36	Z
B 0 5 D	7/04 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 G
B 0 5 D	5/00 (2006.01)	B 0 5 D	7/04	
C 0 9 D	5/20 (2006.01)	B 0 5 D	5/00	A
C 0 9 D	5/00 (2006.01)	C 0 9 D	5/20	
C 0 9 D	123/26 (2006.01)	C 0 9 D	5/00	D
C 0 9 D	123/18 (2006.01)	C 0 9 D	123/26	
		C 0 9 D	123/18	

ダイセル内

F ターム (参考)	4D075	AE03 AE27 BB20Z BB24Z BB33Z CA07 CA22 DA04 DB33 DB36 DB48 DB53 DC18 DC21 EA07 EA13 EB13 EB14 EB16 EB53 EB56
	4F100	AB24 AJ06A AK03A AK03B AK03C AK17D AK21A AK41A AK42A AK46A AK49A AL07B AT00A BA03 BA04 BA07 EH46B EH46C EJ30D GB41 JA05C JG01 JL14 JM01B YY00C
	4J038	CB011 CB111 CB141 MA07 MA08 MA10 NA10 PB09 PC08
	5H018	AA06 EE18
	5H126	AA05 BB06 GG19