

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188059 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/0271 (2016.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015577

(22) 国際出願日: 2017年4月18日(18.04.2017)

(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 2016-089982 2016年4月28日(28.04.2016) JP

(71) 出願人: N O K 株式会社(NOK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門1丁目12番15号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木 昭寛(SUZUKI Akihiro); 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O K 株式会社内 Kanagawa (JP). 小紫 秀人(KOMURASAKI Hideto); 〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O K 株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: アインゼル・フェリックス＝ラインハルト, 外(EINSEL Felix-Reinhard et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番2号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホフ & アインゼル法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LIQUID SILICONE RUBBER COMPOSITION AND SEALING COMPONENT FOR SOLID POLYMER FUEL CELL SEPARATOR

(54) 発明の名称: 液状シリコーンゴム組成物およびこれを用いた固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a liquid silicone rubber composition from which a sealing component for solid polymer fuel cell separators which has sufficient thermal stability and superior acid resistance can be obtained. The liquid silicone rubber composition includes liquid silicone rubber and talc, and the talc content is 0.5 - 15 parts by weight to 100 parts by weight of the liquid silicone rubber. The liquid silicone rubber composition is used for manufacturing the sealing component for solid polymer fuel cell separators.

(57) 要約: 本発明は、十分な耐熱性および優れた耐酸性を有した固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品が得られる液状シリコーンゴム組成物を提供することを目的とする。液状シリコーンゴムと、タルクとを含有してなり、前記タルクの含有量が、前記液状シリコーンゴム100重量部に対して、0.5～15重量部であり、固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品を製造するために用いられる、液状シリコーンゴム組成物。



WO 2017/188059 A1

明 細 書

発明の名称：

液状シリコンゴム組成物およびこれを用いた固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品

技術分野

[0001] 本発明は、液状シリコンゴム組成物およびこれを用いた固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は、資源の枯渇に留意する必要がある化石燃料を使用する必要が殆どない上に、発電において騒音を殆ど発生せず、エネルギーの回収率も他のエネルギー発電機関と比べて高くできる等の優れた性質を持つために、実用化が始まっている。

[0003] 中でも固体高分子型燃料電池は、他のタイプの燃料電池と比べて低温で動作するので、電池を構成する部品について材料面での腐食の心配がないばかりか、低温動作のわりには比較的大電流を放電可能といった特徴を持ち、家庭のコージェネレーション用としてだけでなく、車載用の内燃機関の代替電源として注目を集めている。

[0004] この固体高分子型燃料電池を構成する部品の中で、セパレータは一般的に平板の両面または片面に複数の平行する溝を形成してなるもので、燃料電池セル内のガス拡散電極で発電した電極を外部へ伝達すると共に、発電の課程で、上記溝中に生成した水を排水し、当該溝を燃料電池セルへ流出する反応ガスの流路として確保する役割を担っている。このような電池用セパレータとしては、より小型化が要求され、また多数のセパレータを重ね合わせて使用することから耐久性が優れ、長時間使用できるセパレータ用シール材料が要求されている。

[0005] このようなセパレータ用シール材料には、耐熱性、弾性および高速成形性に優れた液状のシリコンゴムが好適に用いられる（特許文献1）。しかし

、このような液状シリコンゴムを用いたゴム組成物は、架橋後の耐酸性が劣るおそれがあった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2015-022800号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、十分な耐熱性および優れた耐酸性を有した固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品が得られる液状シリコンゴム組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、液状シリコンゴムと、所定量のタルクとを組み合わせることによって、架橋後において十分な耐熱性を実現し、さらに耐酸性を向上し得る、液状シリコンゴム組成物が得られることを見出し、かかる知見に基づき本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

[1] 液状シリコンゴムと、タルクとを含有してなり、

前記タルクの含有量が、前記液状シリコンゴム100重量部に対して、0.5～15重量部であり、

固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品を製造するために用いられる、液状シリコンゴム組成物。

[2] 付加架橋させる、上記[1]に記載の液状シリコンゴム組成物。

[3] 上記[1]または[2]に記載の液状シリコンゴム組成物を架橋成形した物である、固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品。

発明の効果

[0010] 本発明は、上述した液状シリコンゴム組成物を用いることによって、十

分な耐熱性および優れた耐酸性を有した固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る液状シリコーンゴム組成物、およびその用途について具体的に説明する。

<液状シリコーンゴム組成物>

本発明の固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品を製造するために用いられる液状シリコーンゴム組成物は、液状シリコーンゴム [A] と、タルク [B] とを必須の含有成分とするが、必要に応じて各種添加剤 [C] を含有させることができる。

[0012] [A] 液状シリコーンゴム

液状シリコーンゴムとしては、特に限定はなく、例えば、室温（25℃）において自己流動性を有する粘度の低い液状のシリコーンゴムを用いることができる。実際には、信越化学工業株式会社製の液状のシリコーンゴムであるKE-1950シリーズや、WACKER社製のLR3004シリーズ等の市販品をそのまま用いることができる。

[0013] また、LIM成形用材料として液状シリコーンゴムの25℃における粘度は1～1000Pa・sであることが好ましい。なお、粘度値は、回転粘度計で測定することができる。

[0014] [B] タルク

タルクは、酸性下における圧縮永久歪の低下を抑制するために用いられ、焼成の有無にかかわらず用いることができるが、特に耐酸性を向上させる観点からは、焼成タルクを用いることが好ましい。

[0015] タルクの含有量は、液状シリコーンゴム [A] 100重量部に対して、0.5～15重量部であり、好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～5重量部である。上記範囲とすることにより、十分な耐熱性を有し、特に耐酸性を向上できる。一方、タルクの含有量が0.5重量部未満となると、耐酸性の向上効果が十分に発揮されない。また、タルクの含有量が15重量部

超となると、十分な耐熱性が得られない。

[0016] [C] 各種添加剤

液状シリコンゴム組成物中には、以上の必須成分以外に、ゴムの配合剤として一般的に用いられているカーボンブラック、シリカ等の補強剤、クレー、グラファイト、ケイ酸カルシウム等の充填剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、ヒドロシリル化反応制御剤、着色剤、耐熱向上剤、難燃性向上剤、熱伝導向上剤、内部離型剤、接着性付与剤、チクソ性付与剤等が、必要に応じて適宜添加されて用いられる。

[0017] 液状シリコンゴム組成物の調製は、上記 [A] および [B] 成分、および必要に応じて [C] 成分を公知の混合方法で混合することにより行うことができる。例えば、インターミックス等の混練機または3本ロール等を用いて、上記所定の成分を混練することによって調製できる。

[0018] また、本発明に係る液状シリコンゴム組成物は、室温（25℃）において自己流動性を有する粘度の低いシリコンゴム組成物であり、特にリム成形（Liquid Injection Molding）により固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品を製造する場合に、好適に用いられる。

[0019] 本発明に係る固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品の製造方法は、上記した [A] および [B] 成分を含有してなる特定の液状シリコンゴム組成物を選択的に用いて、これを好ましくは付加架橋させて、固体高分子型燃料電池セパレータ部品の少なくとも一方の表面の周縁部に、シリコンゴム架橋物からなる弾性シール層を形成するものである。

[0020] また、液状シリコンゴム組成物の架橋は、射出成形機などを用いて、一般に約100～300℃、約10秒～30分間の加圧架橋によって行うことができる。また、上記のような一次架橋（プレスキュア）を施した後、架橋物の内部まで確実に架橋させるため、必要に応じて二次架橋（ポストキュア）を行ってもよい。二次架橋は、一般に約100～250℃、約1～10時間のオープン加熱によって行うことができる。

[0021] また、液状シリコーンゴム組成物を架橋成形して得られる弾性シール層の厚さは、通常0.05～5mm、特に0.1～2mm程度とすることが好ましい。

[0022] 以上、本発明の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く、本発明の概念および特許請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

実施例

[0023] 次に、本発明の効果をさらに明確にするために、実施例および比較例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0024] (実施例1)

まず、液状シリコーンゴム（KE-1950-50A/B、信越化学工業株式会社製）100重量部と、焼成タルク（エンスタック24、浅田製粉株式会社製）0.6重量部とを、容量2リットルのプラネタリーミキサー（PLM-2型、株式会社井上製作所製）で混練し、これをさらに3インチφの3本ロール（3本ロールミル、株式会社小平製作所製）に1回通して、液状シリコーンゴム組成物を得た。

[0025] (実施例2～5および比較例1～3)

実施例2～5および比較例1～3は、焼成タルクの配合量を表1のように変更した以外は、実施例1と同様の方法により液状シリコーンゴム組成物を得た。

[0026] (実施例6)

実施例6は、焼成タルクに替えて、未焼成のタルク（ミストロンペーパー、イメリス スペシャルティーズ ジャパン株式会社製）を用いた以外は、実施例3と同様の方法により液状シリコーンゴム組成物を得た。

[0027] [評価]

上記実施例および比較例で得られた液状シリコーンゴム組成物を用いて、成形品として架橋ゴムシートを作製し、これを用いて特性評価を行った。その結果を表1に示す。

なお、架橋ゴムシートの作製と、各種評価は、以下の手順で行った。

[0028] [1] 架橋ゴムシートの作製

上記3本ロールで混練後の液状シリコンゴム組成物を、50トンプレス成形機を用いて、120℃の温度で、10分間プレスキュアし、次いで200℃の温度で、4時間ポストキュアして、厚さ2mmの架橋ゴムシートを作製した。

[0029] [2] 硬さ（デュロメータA）の測定

上記架橋ゴムシートを3枚積層して試験片を作製し、JIS K6253-3:2012の規定に従い、硬さを測定した。測定は、上記架橋ゴムシート毎に、3つの試験片で行い、その平均値（N=3）を表1に示した。

[0030] [3] 圧縮永久歪の測定

上記架橋ゴムシートを3枚積層して試験片を作製し、JIS K6262:2013の規定に従い、圧縮率25%、試験温度150℃、試験時間70時間の耐熱老化後の、圧縮永久歪（%）を測定した。測定は、空气中、水中およびフッ酸（濃度500質量ppm）中の3つの条件下で行った。なお、水中およびフッ酸中での測定は、これらの環境に調整されたオートグレーブ内で行った。また、測定は、上記シリコンゴム組成物毎に、3つの試験片で行い、その平均値（N=3）を表1に示した。

圧縮永久歪は、その値が小さいほど、耐熱性（シール性）がよく、シール寿命が長いことを意味する。また、特にフッ酸中での圧縮永久歪は、その値が小さいほど、耐酸性が高いことを意味する。

本実施例では、圧縮永久歪が、空气中で25%以下、水中で34%以下、フッ酸中で50%以下となる物を、それぞれ合格レベルとした。

[0031]

[表1]

	シリコンゴム100重量部に対して		特性評価			
	焼成タルク (重量部)	タルク (重量部)	硬さ (デュロメータA)	圧縮永久歪(%)		
				空気中	水中	フッ酸中
比較例1	-	-	49	15	28	53
比較例2	0.2	-	49	15	28	52
実施例1	0.6	-	49	16	28	49
実施例2	1	-	49	16	28	48
実施例3	2.5	-	49	16	32	43
実施例4	5	-	50	18	31	36
実施例5	10	-	51	23	34	35
比較例3	20	-	54	32	35	41
実施例6	-	5	51	17	26	39

(注)表中の下線太字は、本発明の適正範囲外のもの、評価結果が本実施例における合格レベルに達していないものを示している。

[0032] 表1に示されるように、実施例1～6に係る液状シリコン組成物は、特にタルクの含有量が液状シリコンゴム100重量部に対して0.5～15重量部の範囲内にあるため、空気中、水中およびフッ酸中のそれぞれで圧縮永久歪が小さい、十分な耐熱性および優れた耐酸性を有する成形品を製造できることが確認された。

[0033] これに対して、比較例1および2に係る液状シリコン組成物はタルクの含有量が、液状シリコンゴム100重量部に対して、0.5重量部に満たないため、これらを用いて製造された成形品は、本発明の液状シリコン組成物（実施例1～6）を用いて製造された成形品に比べて、特に、フッ酸中での圧縮永久歪が大きく、十分な耐酸性が得られないことが確認された。また、比較例3に係る液状シリコン組成物はタルクの含有量が、液状シリコンゴム100重量部に対して、15重量部を超えているため、これを用いて製造された成形品は、本発明の液状シリコン組成物（実施例1～6）を用いて製造された成形品に比べて、空気中および水中での圧縮永久歪が大きく、十分な耐熱性が得られないことが確認された。

[0034] 以上から、本発明に係る液状シリコン組成物によれば、耐熱性および耐酸性に優れたゴム成形品が得られるため、固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品を製造するために、好適であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 液状シリコーンゴムと、タルクとを含有してなり、
前記タルクの含有量が、前記液状シリコーンゴム100重量部に対して、0.5～15重量部であり、
固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品を製造するために用いられる、液状シリコーンゴム組成物。
- [請求項2] 付加架橋させる、請求項1に記載の液状シリコーンゴム組成物。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の液状シリコーンゴム組成物を架橋成形した物である、固体高分子型燃料電池セパレータ用シール部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/015577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/0271(2016.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01M8/0271, C08J3/24, C08K3/34, C08L83/04, C09K3/10, H01M8/10

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y	JP 2003-257456 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 September 2003 (12.09.2003), claims; paragraphs [0026], [0028], [0041], [0044], [0047] & US 2003/0138646 A1 claims; paragraphs [0065], [0069], [0079], [0082], [0085] & EP 1311011 A2 & EP 2262035 A2 & KR 10-2002-0069908 A	1-3 1-3
Y	JP 2001-335654 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 04 December 2001 (04.12.2001), paragraphs [0025], [0044], [0048], [0053] (Family: none)	1-3

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 June 2017 (13.06.17)	Date of mailing of the international search report 27 June 2017 (27.06.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-22800 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 February 2015 (02.02.2015), (Family: none)	1-3
A	JP 2014-209438 A (Honda Motor Co., Ltd.), 06 November 2014 (06.11.2014), & US 2014/0295321 A1 & DE 102014205512 A1	1-3
A	WO 2009/122487 A1 (NOK Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), & US 2011/0054106 A1 & EP 2267071 A1 & CA 2719796 A1 & CN 101981113 A & KR 10-2010-0139127 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/0271(2016.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/0271, C08J3/24, C08K3/34, C08L83/04, C09K3/10, H01M8/10

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-257456 A（信越化学工業株式会社）2003.09.12,	1-3
Y	特許請求の範囲, [0026], [0028], [0041], [0044], [0047] & US 2003/0138646 A1, 特許請求の範囲, [0065], [0069], [0079], [0082], [0085] & EP 1311011 A2 & EP 2262035 A2 & KR 10-2002-0069908 A	1-3
Y	JP 2001-335654 A（大塚化学株式会社）2001.12.04, [0025], [0044], [0048], [0053] （ファミリーなし）	1-3

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

13.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

6218

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-22800 A (信越化学工業株式会社) 2015. 02. 02, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2014-209438 A (本田技研工業株式会社) 2014. 11. 06, & US 2014/0295321 A1 & DE 102014205512 A1	1-3
A	WO 2009/122487 A1 (NOK株式会社) 2009. 10. 08, & US 2011/0054106 A1 & EP 2267071 A1 & CA 2719796 A1 & CN 101981113 A & KR 10-2010-0139127 A	1-3