

(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8月24日(24.08.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/141709 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/18 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)  
C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)  
H01B 13/00 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)  
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003627
- (22) 国際出願日: 2017年2月1日(01.02.2017)
- (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 2016-025631 2016年2月15日(15.02.2016) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)  
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福田誠司(FUKUDA, Seiji); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 藪内友子(YABUCHI, Yuko); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

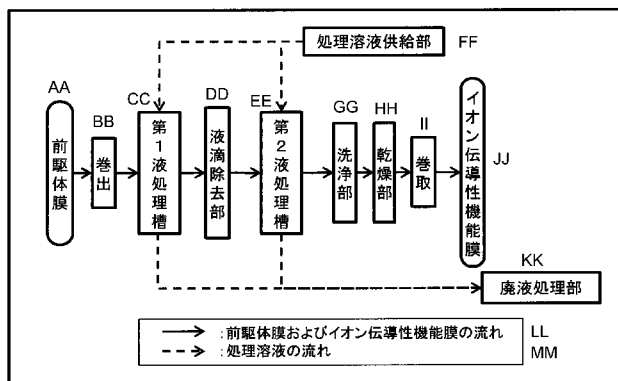
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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).

[続葉有]

(54) Title: ION-CONDUCTING FUNCTIONAL MEMBRANE PRODUCTION METHOD AND PRODUCTION DEVICE

(54) 発明の名称: イオン伝導性機能膜の製造方法および製造装置

【図1】



- AA Precursor membrane  
BB Unwind  
CC First liquid treatment tank  
DD Droplet removal unit  
EE Second liquid treatment tank  
FF Treatment solution supply unit  
GG Washing unit  
HH Drying unit  
II Wind up  
JJ Ion-conducting functional membrane  
KK Waste liquid treatment unit  
LL Flow of precursor membrane and ion-conducting functional membrane  
MM Flow of treatment solution

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an ion-conducting functional membrane production method and production device which can reduce the amount of treatment solution used and which enable producing an ion-conducting functional membrane at low cost. In order to achieve this purpose, this production method has the following configuration. This method, for producing an ion-conducting functional membrane that contains a polymer having an ionic group, involves multiple steps in which a precursor membrane is brought into contact with an acid treatment solution or an alkali treatment solution, said precursor membrane containing a polymer in a state in which the aforementioned ionic group forms a salt with an impurity ion wherein, during the interval of transition from one of liquid treatment steps to the subsequent liquid treatment step, at least one droplet removal operation is performed for removing the aforementioned acid treatment solution or alkali treatment solution adhered to the surface of the aforementioned precursor membrane.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/141709 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

---

本発明の目的は、処理溶液の使用量を低減し、低コストでイオン伝導性機能膜を製造することができるイオン伝導性機能膜の製造方法および製造装置を提供することである。かかる目的を達成するため、本発明の製造方法は以下の構成を有する。すなわち、イオン性基を有するポリマーを含むイオン伝導性機能膜の製造方法であって、前記イオン性基が不純物イオンとの塩を形成した状態のポリマーを含む前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液に接触させる液処理工程を複数回有するとともに、前記複数回の液処理工程のうちの一の液処理工程から次の液処理工程に移る間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去操作を少なくとも一回行う。

## 明 細 書

発明の名称：イオン伝導性機能膜の製造方法および製造装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、イオン伝導性機能膜の製造方法および製造装置に関する。

### 背景技術

[0002] イオン交換膜や高分子電解質膜などに代表されるイオン伝導性機能膜は、イオン伝導性と電子絶縁性を有する機能膜である。イオン交換膜には、陽イオン（カチオン）伝導性を有する陽イオン交換膜と陰イオン（アニオン）伝導性を有する陰イオン交換膜がある。陽イオン交換膜、陰イオン交換膜は、それぞれの特徴を組み合わせて、電解工業の分野で広く利用されるとともに、医薬品製造など高品位が求められる用途での応用も始まっている。

[0003] また最近では、水素イオン伝導性や水酸化物イオン伝導性をもつ高分子電解質膜の利用も拡大が期待されている。高分子電解質膜は、触媒を塗布あるいは転写した触媒付き電解質膜として、また、触媒付電解質膜にさらに電極を取り付けた膜電極複合体として、水素や炭化水素を電気エネルギーに変換する固体高分子型燃料電池や、水から水素を作り出す水素製造装置、電気化学式水素圧縮装置などに用いられる。燃料電池の普及促進や水素エネルギーの活用に向けて、高品質化だけでなく低コストの量産製造法や製造装置が求められている。

[0004] イオン伝導性機能膜であるイオン交換膜や高分子電解質膜は、通常、イオン性基を有するポリマーを含む。ポリマーにイオン性基を導入する方法には、大きく分けて、イオン性基を有するモノマーを用いてポリマーを重合する方法と、高分子反応でポリマーにイオン性基を導入する方法、ポリマーを製膜した後に同じく高分子反応で膜形状のポリマーにイオン性基を導入する方法が存在する。いずれの方法においても、イオン性基は合成反応の過程で金属イオンやハロゲンイオンなどといった対イオン（カウンターイオン）と塩（イオン対（イオンペア））を形成しているため、最終的に酸処理により金

属イオンを水素イオンに交換したり、アルカリ処理によりハロゲンイオンを水酸化物イオンに交換したりすることで、機能を発現するイオン伝導性機能膜とする必要がある。以下、本明細書においては、このようなイオン性基が金属イオンやハロゲンイオンなどの対イオンと塩を形成しているポリマーを含み、酸溶液やアルカリ溶液などの液処理によりイオン伝導性機能膜となる前の状態にある膜を「前駆体膜」と呼ぶ。

[0005] 上記のような方法でイオン伝導性機能膜を作製する場合、イオン伝導性機能膜中に金属イオンやハロゲンイオンなどが不純物として残留すると、イオン伝導性や電子絶縁性の特性の低下や耐久性の劣化要因となる。しかし、イオン伝導性機能膜中の金属イオンやハロゲンイオンなどの不純物イオン濃度を低減するには、液処理において大量の処理溶液を用いる必要があり、製造コスト削減の障害となっている。こうした処理溶液の使用量を削減するための技術として、特許文献1には、酸処理において前駆体膜を酸性溶液に複数回に分けて浸漬させる高分子電解質膜の製造方法として、酸性溶液を満たした複数の浸漬槽にフィルムをカスケード搬送し、酸性溶液をフィルムの搬送方向と逆方向にカスケード式にオーバーフローさせながら連続供給する炭化水素系高分子電解質膜の液処理方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-56993号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載の製造方法によってもなお、処理溶液の使用量の削減は十分ではなく、さらなる使用量の削減によるコスト削減が求められていた。

[0008] 本発明の目的は、処理溶液の使用量を低減し、低コストでイオン伝導性機能膜を製造することができるイオン伝導性機能膜の製造方法および製造装置

を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための本発明は、以下のとおりである。すなわち、  
本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、イオン性基を有するポリマーを含むイオン伝導性機能膜の製造方法であって、前記イオン性基が不純物イオンとの塩を形成した状態のポリマーを含む前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液に接触させる液処理工程を複数回有するとともに、前記複数の液処理工程のうちの一の液処理工程から次の液処理工程に移る間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去操作を少なくとも一回行う。

[0010] また、本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置は、イオン性基を有するポリマーを含むイオン伝導性機能膜の製造装置であって、前記イオン性基が不純物イオンと塩を形成した状態のポリマーを含む前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液に接触させる液処理槽を複数有するとともに、前記複数の液処理槽うちの一の液処理槽と次の液処理槽との間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去部を有する。

### 発明の効果

[0011] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法または製造装置によれば、処理溶液の使用量を低減し、低コストでイオン伝導性機能膜を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の製造方法を実施するための製造装置の一実施形態を示す図である。

[図2]本発明の製造方法を実施するための製造装置の実施形態の変形例を示す図である。

[図3]図1または図2に示す製造装置における液滴除去部の各種実施形態を示す模式図である。

[図4]液循環機構の各種実施形態を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

- [0013] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、イオン性基を有するポリマーを含むイオン伝導性機能膜の製造方法であって、前記イオン性基が不純物イオンとの塩を形成した状態のポリマーを含む前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液に接触させる液処理工程を複数回有するとともに、前記複数回の液処理工程のうちの一の液処理工程から次の液処理工程に移る間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去操作を少なくとも一回行う。
- [0014] 本発明において、前駆体膜は、複数回の液処理工程のいずれかの段階においてイオン伝導性機能膜となるが、本発明では便宜上、複数回の液処理工程を全て終える前の膜を前駆体膜、複数回の液処理工程を全て終えた後の膜をイオン伝導性機能膜と称する。
- [0015] 以下に、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ということがある）を、図1～図4に示す製造装置の実施形態を適宜参照しつつ説明するが、これらの製造装置の実施形態は何ら本発明を限定するものではない。
- [0016] 本発明により製造されるイオン伝導性機能膜に含まれるポリマーの基本骨格は特に制限されないが、好ましい例としては、パーフルオロアルキレンに代表されるフッ素系ポリマーや、ポリフェニレンオキシド、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、ポリエーテルホスフィンオキシド、ポリエーテルエーテルホスフィンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリフェニレンなどの、芳香族炭化水素骨格を有するポリマーが挙げられる。また、スチレン、エチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルピラジン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼンなどを重合して得られるポリマーあるいは共重合ポリマーも挙げられる。イオン性

基を有するポリマーとは、このような基本骨格にイオン性基が結合したポリマーである。

[0017] イオン性基は、陽イオン性基と陰イオン性基に大別される。陽イオン伝導性を有する陽イオン交換膜においては陰イオン性基を有するポリマーが用いられ、陰イオン性基と陽イオンがイオン対（イオンペア）を形成することで陽イオン交換能を有する。陰イオン伝導性を有する陰イオン交換膜においては陽イオン性基を有するポリマーが用いられ、陽イオン性基と陰イオンがイオン対（イオンペア）を形成することで陰イオン交換能を有する。

[0018] 陰イオン性基を有するポリマーの陰イオン性基としては、陽イオン交換能を有し、陽イオン伝導性を発揮する限り特に制限はない。陰イオン性基の好ましい例としては、スルホン酸基（ $-\text{SO}_2(\text{OH})$ ）、硫酸基（ $-\text{OSO}_2(\text{OH})$ ）、スルホンイミド基（ $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}$ （Rは有機基を表す。）、）、ホスホン酸基（ $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ）、リン酸基（ $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ）、カルボン酸基（ $-\text{CO}(\text{OH})$ ）、パーフルオロスルホン酸基（ $-\text{O}-\text{CF}_2)_n\text{SO}_2(\text{OH})$ ）を挙げることができる。また、陰イオン性基を有するポリマーは、これらの基を2種類以上有するものであってもよい。陰イオン性基を有するポリマーは、水素イオン伝導度が高いことから、パーフルオロスルホン酸基、スルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基またはホスホン酸基のいずれかを有することがより好ましく、耐加水分解性の点からパーフルオロスルホン酸基あるいはスルホン酸基を有することが最も好ましい。

[0019] 陽イオン性基を有するポリマーの陽イオン性基としては、陰イオン交換能を有し、陰イオン伝導性を発揮する限り特に制限はない。陽イオン性基の好ましい例としては、3級アミノ基、4級アンモニウム基、3級ホスホニウム基、4級ホスホニウム基を挙げることができる。また、陽イオン性基を有するポリマーは、これらの基を2種類以上有するものであっても良い。陽イオン性基を有するポリマーは、水酸化物イオン伝導度が高いことから、4級アンモニウム基、4級ホスホニウム基のいずれかを有することがより好ましい。

[0020] 一般に、イオン伝導性機能膜の製造においては、前駆体膜のイオン性基の大部分は不純物イオンとイオン結合した塩の状態が存在しており、不純物イオンは最終的に酸処理またはアルカリ処理によって除去されてイオン伝導性機能膜が得られる。

[0021] 例えば、陰イオン性基を持つポリマーの重合反応やポリマーに陰イオン性基を導入する付加反応においては金属カチオンが触媒として用いられるため、反応直後においてはこの金属カチオンが前駆体膜中に不純物イオンとして残留する。このような金属カチオンとしては、L i、N a、K、R b、C s、M g、C a、S r、B a、T i、V、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、Z r、M o、Wのカチオンが挙げられ、中でもアルカリ金属またはアルカリ土類金属のカチオンが良く使用される。さらに、価格および環境負荷の点から、L i、N a、K、C a、S r、B aのカチオンが好ましく使用され、L i、N a、Kのカチオンが最も好ましく使用される。

[0022] 同様に、陽イオン性基を持つポリマーの合成反応においては、反応触媒として使用する金属カチオンの対イオンである陰イオン（アニオン）と、ポリマー中の陽イオン性基とがイオン結合を形成し、アニオンが前駆体膜中に不純物イオンとして残留する。このようなアニオンとしては、硫酸イオン、硝酸イオン、ハロゲンイオン、炭酸イオン、炭酸水素イオンが挙げられる。陽イオン性基を高分子反応でポリマーに導入する場合は、陽イオン性基と交換反応する官能基としてハロゲノアルキル基が良く用いられ、この場合塩化物イオンやフッ化物イオンなどのハロゲンイオンがポリマー中の陽イオン性基とイオン結合を形成して前駆体膜中に不純物イオンとして残留する。

[0023] 特に限定されるものではないが、典型的には、前駆体膜においてはイオン伝導性機能膜のイオン交換容量の50%以上が不純物イオンと結合した状態で存在する。

[0024] 本発明の製造方法においては、前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液（以下、まとめて単に「処理溶液」ということがある。）に接触させる液処理工程を複数回有する。液処理工程において、前駆体膜に含まれる不純

物イオンはイオン交換により除去される。典型的には、陰イオン性基を持つ前駆体膜は、酸性溶液で液処理され水素イオンにイオン交換されて陽イオン交換膜となり、陽イオン性基を持つ前駆体膜は、アルカリ溶液で液処理され水酸化物イオンにイオン交換されて陰イオン交換膜となる。あるいは、陽イオン性基を持つ前駆体膜を炭酸などの弱酸溶液で液処理して炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンにイオン交換して陰イオン交換膜とすることも可能である。本発明において特に限定されるものではないが、液処理工程においては、前駆体膜の複数回の液処理工程の終了後に、塩の状態で存在するイオン性基がイオン伝導性機能膜のイオン交換容量の0.1%以下になるようイオン交換を行うことが好ましい。

[0025] 前駆体膜を処理溶液に接触させる方法としては、特に限定されないが、長尺形状の前駆体膜を連続的に搬送しながら処理溶液槽、すなわち、液処理槽に浸漬する方法が好ましい。図1に示す実施形態においては、ロール状に巻かれた長尺形状の前駆体膜は第1の液処理槽、第2の液処理槽に連続的に搬送されて処理溶液に浸漬される。なお、前駆体膜を枚葉に切断してバッチ式で液処理槽に浸漬する方法も用いることができるが、生産性の観点からは連続的に搬送しながら行う方法が好ましい。連続搬送される前駆体膜は単独でも良いし、強度が不足する場合や取り扱いを容易にする目的で搬送用フィルムに貼り付けた状態であっても良い。膜の耐久性をさらに高める目的で、多孔質膜や充填材で補強された前駆体膜であっても良い。

[0026] 陽イオン交換膜の酸処理溶液としては、強酸の処理溶液であれば特に限定されないが、塩酸、硫酸、燐酸、硝酸など無機酸の水溶液が好適であり、特に生産性や作業性の観点から硫酸が好ましい。効率的に水素イオンに変換するには、酸処理溶液が1.0モル／リットル（ $\text{pH}=0.0$ 相当）以上の水素イオン濃度であることが好ましい。イオン性基密度1ミリ当量／g（＝1当量／kg）以上の前駆体膜に対しては、水素イオン濃度2.0モル／リットル（ $\text{pH}=-0.3$ 相当）以上であることがより好ましい。すなわち、酸処理溶液は $\text{pH}=0.0$ 以下であることが好ましく、イオン性基密度1ミリ

当量／g 以上の前駆体膜に対しては  $pH = 0.3$  以下であることがより好ましい。また、強酸を希釈する場合に使用する水は、カチオン性不純物を除去低減した精製水、蒸留水、RO水または脱イオン水を用いることが好ましい。

[0027] 本発明においては、このような液処理工程は複数回行われる。図1に示す実施形態においては、巻き出された前駆体膜は第1液処理槽および第2液処理槽の2箇所の液処理槽において、2回液処理工程に供される。また、図2に示す実施形態においては、前駆体膜はさらに第3液処理槽で液処理が行われ、計3回の液処理工程に供される。複数回の液処理を行うことにより、前駆体膜の不純物イオンを除去する処理溶液の利用効率を高め、イオン伝導性機能膜に残留する不純物イオンを低減することができる。また、処理溶液の交換頻度を下げることができるため、処理溶液の使用量を削減することができる。イオン伝導性機能膜中に残留する不純物イオンは、最終的に  $100\text{ ppm}$  以下にまで低減することが好ましい。

[0028] 2回目以降の液処理工程において、前駆体膜を処理溶液に浸漬して接触させる接触時間は、1回目の液処理工程ですでに不純物イオンの大部分はイオン交換されているため、1回目の接触時間よりも短時間とすることが可能である。好ましくは2回目以降の接触時間を1回目の50%以下にする。これにより2回目以降の液処理工程を時間短縮し、量産効率を上げることができる。

[0029] 本発明の製造方法は、複数回の液処理工程のうちの一の液処理工程から次の液処理工程に移る間に、前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去操作を少なくとも一回行うことを特徴とする。液滴除去操作としては、付着した液滴を除去できる方法である限り特に限定されないが、前駆体膜の表面に気体を吹き付ける液滴除去操作、または前駆体膜の表面に液滴除去部材を物理的に接触させる液滴除去操作を採用することが好ましい。

[0030] 図1に示す実施形態においては、第1液処理槽と第2液処理槽の間に液滴

除去部が設けられている。また、図2に示す実施形態においては、第1液処理槽と第2液処理槽の間に第1液滴除去部が、第2液処理槽と第3液処理槽の間に第2液滴除去部がそれぞれ設けられている。これらの液滴除去部において、前駆体膜は液滴除去操作に供される。液滴除去操作を行うことで、一の液処理工程から持ち出された処理溶液の液滴中に量産時に濃縮される不純物イオンが、その次の液処理工程において不純物イオン除去効率を悪化させる影響を軽減することができる。

[0031] このような液滴除去操作は、全ての液処理工程の間で行う、つまり、一の液処理工程とその次の液処理工程の間で必ず行うことが好ましい。また、液処理工程の回数は特に制限されるものではないが、2回ないし3回行うことが好ましい。すなわち、液処理工程を2回行う場合には、1回目の液処理工程から2回目の液処理工程に移る間に液滴除去操作を少なくとも1回行い、液処理工程を3回行う場合には、1回目の液処理工程から2回目の液処理工程に移る間と、2回目の液処理工程から3回目の液処理工程に移る間の少なくとも計2回液滴除去操作を行うことが好ましい。

[0032] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法においては、前記液滴除去操作により、前記前駆体膜の表面に付着した処理溶液を1平方メートルあたり2ミリリットル以下とすることが好ましい。ここで表面に付着した処理溶液とは、前駆体膜の両面に付着した処理溶液の合計量を指し、前駆体膜に吸収された処理用液量は含まない。処理溶液とは酸性処理溶液もしくはアルカリ処理溶液である。前駆体膜がポリマーフィルムなどの搬送基材と一体となっている場合には、前駆体膜と搬送基材のそれぞれの表面に付着した処理溶液の合計量を指す。1平方メートルあたり2ミリリットル以下とは、液滴除去操作後に表面に残留した処理溶液量を前駆体膜の面積あたりで求めた表面残留の処理溶液量であり、均一な液膜厚さとして換算すると2マイクロメートル／2面に相当する。前駆体膜と搬送基材の面積が異なる場合には、広い面積を規準とする。例えば搬送基材の幅が前駆体膜より広い場合には、搬送基材の面積あたりの表面残留の処理溶液量である。前駆体膜の表面に付着する処理

溶液量は、1平方メートルあたり通常10～30ミリリットルであり、1平方メートルあたり5ミリリットル以下であれば液滴除去されていると言えるが、1平方メートルあたり2ミリリットル以下にすることで不純物イオン除去効率を大幅に向上することができる。前駆体膜の表面に付着した処理溶液量の測定は、化学分析用濾紙を前駆体膜の両面にそれぞれ貼り付けて表面の処理溶液を吸着させた後、化学分析用濾紙に吸着された処理溶液の定量分析により行う。

[0033] 化学分析用濾紙としては、定量分析用としてJIS規格P3801（1995年）において5種に定められた灰分の少ない薄手のセルロース製濾紙を用いる。

[0034] 濾紙への吸着としては、液滴除去された前駆体膜の搬送を一時的に止め、前記搬送の一時停止から1分以内に化学分析用濾紙を前駆体膜の両面に均等に貼り付け、1秒間以上押し当てて保持することで行う。

[0035] 定量分析の手法としては、処理溶液を吸着した化学分析用濾紙を、脱イオン水を抽出液として浸漬抽出し、抽出液のpHがどのように変動するかを測定することにより、酸性あるいはアルカリ性の処理溶液のどちらに対しても定量分析を簡便に実施することができる。

[0036] 処理溶液としてpH緩衝溶液を用いている場合など、pH測定による定量が困難である場合には、新規の処理溶液を抽出液として、前記化学分析用濾紙を浸漬して抽出された不純物イオン量を定量測定し、処理溶液槽内の不純物イオン濃度をもとに付着した処理溶液量を求める手法でも良い。酸性処理溶液の不純物イオン量の定量測定方法としては、金属陽イオンの定量分析手法として知られている誘導プラズマ発光分析や誘導プラズマ質量分析などが挙げられる。アルカリ性処理溶液の不純物イオン量の定量測定方法としては、陰イオンの定量分析手法として知られているイオンクロマト法などが挙げられる。

[0037] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記液滴除去操作として、前記前駆体膜の表面に気体を吹き付ける操作を行うことが好ましい。かかる操

作を行うことにより、速やかに表面の液滴を除去することができるためである。

[0038] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記気体を吹き付ける操作をエアークナイフにより行うことが好ましい。膜面全体にむらなく高圧気体を噴きつけることが可能であり、表面の液滴を効果的に除去するとともに、落下異物の付着を防止する効果も期待できるからである。

[0039] 本発明の製造方法は、前駆体膜の両面の液滴を除去する観点から、エアークナイフにより前駆体膜の両面に気体を吹き付ける操作を行うことが好ましい。前駆体膜の両面から同時に液滴を除去することで、除去された液滴が裏面に再付着することを回避できるためである。また、吹き付ける気体は、フィルターにより異物の除去を行うことが好ましい。フィルターにより異物の除去を行うことにより、前駆体膜への異物混入を防止しやすくなるためである。

[0040] 前駆体膜の表面に気体を吹き付ける液滴除去操作をエアークナイフにより行う場合の具体例としては、図3（A）に示すようなエアークナイフ2によって前駆体膜Mの両面に気体を吹き付ける操作が挙げられる。図3（A）に示す実施形態では、エアークナイフ2は前駆体膜Mの両側に設置されており、各液処理工程後に前駆体膜の両面に空気を吹き付けるよう構成されている。

[0041] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記液滴除去操作として、前記前駆体膜の表面に液滴除去部材を物理的に接触させる操作を行うことが好ましい。かかる操作を行うことにより、前駆体膜の表面に多量の液滴が付着して液膜を形成した場合でも、効果的に除去することができるためである。前駆体膜の表面に液滴除去部材を物理的に接触させる操作の例として、前駆体膜に接触するように設置された圧搾ロールを用いて液滴を圧搾する操作、スポンジロールを用いて液滴を吸収する操作、スクレーパーを用いて液滴を掻き取る操作などが挙げられる。

[0042] 中でも、多量の液滴を効果的に除去する観点から、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記液滴除去部材が、前記前駆体膜に接触するように

設置された圧搾ロールであることが好ましい。また、前駆体膜の両面から多量の液滴を除去する観点から、本発明の製造方法は、前駆体膜の両側に設置された圧搾ロールで液滴を圧搾する操作を行うことがより好ましく、前駆体膜の両側に対向するように配置された圧搾ロール、または前駆体膜がS字形状に搬送されるよう配置された圧搾ロールによって液滴を圧搾する操作が特に好ましい。図3（B）には、前駆体膜Mの両側に対向するように配置された圧搾ロール（対向配置）3により液滴を圧搾する操作を行う場合の例を示す。また、図3（C）には、前駆体膜MがS字形状に搬送されるよう配置された圧搾ロール（S字配置）4によって液滴を圧搾する操作を行う場合の液滴除去部の例を示す。

[0043] また、前駆体膜の損傷を回避する観点からは、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記液滴除去部材が、前記前駆体膜に接触するように設置されたスポンジロールであることが好ましい。柔らかいスポンジロールであれば、前駆体膜に過度な圧力がかかることがないためである。

[0044] また、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記液滴除去部材が前記前駆体膜表面の液滴を吸引する吸引手段を有することが好ましい。液滴除去部材、例えば、圧搾ロールやスポンジロールなどの液滴除去ロールが、前駆体膜表面の液滴を吸引する吸引手段を有していると、除去された液滴が滞留しにくくなるためである。より具体的には、例えば、圧搾ロールやスポンジロールを構成するロールとしてサクションロールを用いることが、好ましい態様の一つである。

[0045] 本発明のイオン導電性機能膜の製造方法は、前記液滴除去操作を行い、次の液処理工程に移る前に、前記前駆体膜を脱イオン水により洗浄する操作を行うことが好ましい。脱イオン水により洗浄することにより、付着異物が次の溶液処理槽に持ち込まれることを防止しやすくすると同時に、不純物イオンによる前駆体膜汚染を回避しやすくできるからである。また、本発明において用いられる脱イオン水は、精製水、蒸留水、または、RO水を原水にしてイオン交換樹脂を用いて脱イオン化した脱イオン水であることが好ましい。

。精製水、蒸留水、RO水を原水にすることで、イオン交換樹脂の使用量を低減することが可能になるからである。さらには、イオン交換樹脂を用いて脱イオン化することで、不純物イオンの除去を効率的に行えるからである。

[0046] 前駆体膜表面に付着した異物を除去しやすくするという観点から、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記脱イオン水により洗浄する操作として、前記前駆体膜に脱イオン水をシャワー注水する操作を行うことが好ましい。

[0047] また、前駆体膜中に残存する処理液を洗浄しやすくするという観点からは、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記脱イオン水により洗浄する操作として、脱イオン水を充填した洗浄槽に前記前駆体膜を浸漬する操作を行うことが好ましい。かかる操作を行うことにより、前駆体膜をより均等に洗浄しやすくなる。また、洗浄効果を高めるため、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、脱イオン水を充填した複数の洗浄槽に前記前駆体膜を浸漬する操作を行うことがより好ましい。前駆体膜を脱イオン水により洗浄する操作の具体例として、図3(D)に、脱イオン水を充填した洗浄槽1に前駆体膜Mを浸漬する操作の例を示す。

[0048] なお、生産効率の点からは、本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法は、前記複数回の液処理工程と液滴除去操作を、製造ライン中で連続的に行うことが好ましい。すなわち、複数回の液処理工程と液滴除去操作、すなわち、一の液処理工程から、液滴除去操作、および次の液処理工程への流れを、製造ライン中で連続的に行うことが好ましい。しかし、本発明は必ずしも連続搬送しつつイオン伝導性機能膜を製造する場合にのみ適応限定されるわけではなく、一の液処理工程の後、前駆体膜に液滴除去操作を行った後に、乾燥してから次の液処理工程に移るようにしてもよい。

[0049] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法においては、複数回の液処理工程の後、液処理工程を経て得られたイオン伝導性機能膜を洗浄して膜中の残留処理溶液を低減する洗浄工程を有することが好ましい。図1、図2に示す実施形態においては、2回または3回の液処理工程を経たイオン伝導性機能膜

は、続いて洗浄部に搬送され、洗浄工程に供される。洗浄工程においては、イオン伝導性機能膜を洗浄水に浸漬することにより行うことが好ましい。洗浄水としては、脱イオン水を用いて行うことが好ましい。脱イオン水を用いることで、洗浄水中に含まれる不純物イオンが膜中へ浸透することを防止することができる。また、洗浄工程の中で、イオン伝導性機能膜に脱イオン水をシャワー注水する操作を行うことも好ましい。

[0050] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造方法においては、さらに洗浄工程を終えたイオン伝導性機能膜を乾燥する乾燥工程を有することが好ましい。図1、図2に示す実施形態においては、洗浄工程を終えたイオン伝導性機能膜は乾燥部に搬送され、乾燥工程に供される。乾燥工程における乾燥方法は特に限定されないが、一般的には温風乾燥を行うことが好ましい。

[0051] 図1、図2に示す実施形態においては、乾燥部を通過したイオン伝導性機能膜は巻取りローラーによってロール状に巻き取られ、全工程を終了する。巻き取りは、ロール形状を良好に維持するために巻取り張力を制御して実施することが好ましい。

[0052] なお、図1に示す実施形態においては、処理溶液供給部は第1液処理槽および第2液処理槽に新規の処理溶液を独立に供給するよう構成されている。そして、第1液処理槽および第2液処理槽から独立に排出された使用済み処理溶液（廃液）は、まとめられて廃液処理部に移送される。第1および第2の液処理槽および液滴除去部を前駆体膜が搬送される間、処理溶液供給部が連続的に処理溶液を供給するとともに第1の液処理槽から連続的に廃液が廃液処理部に移送されるようにしてもよいし、一続きのイオン伝導性機能膜の製造が終了するごとに液処理槽の廃液を廃液処理部に移送するとともに、処理溶液供給部から各液処理槽を満たすように新規の処理溶液を供給するようにしてもよい。また、2つ以上の液処理槽に対し、図1に示すように共通の処理溶液供給と廃液処理槽を設けても良いし、各液処理槽に個別に廃液処理槽を設けても良い。

[0053] 図2に示す実施形態においては、処理溶液供給部はまず第3液処理槽に新

規の処理溶液を供給する。そして、第3液処理槽において使用された処理溶液が次に第2液処理槽に移送され、第2液処理槽において使用された処理溶液が次に第1液処理槽に移送され、さらに第1液処理槽において使用された廃液が廃液処理部に移送されるよう構成されている。また、第1～第3の液処理槽および第1、第2の液滴除去部を前駆体膜が搬送される間、処理溶液供給部は連続的に処理溶液を供給し、また第1の液処理槽からは連続的に廃液が廃液処理部に移送される。従って、処理溶液の使用量を削減することができるとともに、液処理槽ごとに処理溶液を交換する必要がないため、製造工程の効率を高めることができる。なお、図2に示す実施形態においても、図1に示すように、処理溶液供給部から第1～第3の液処理槽に処理溶液を独立に連続的に供給しても良い。

[0054] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置は、イオン性基を有するポリマーを含むイオン伝導性機能膜の製造装置であって、前記イオン性基が不純物イオンと塩を形成した状態のポリマーを含む前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液に接触させる液処理槽を複数有するとともに、前記複数の液処理槽うちの一の液処理槽と次の液処理槽との間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去部を有する。かかる製造装置により、本発明の製造方法でイオン伝導性機能膜を製造することができる。

[0055] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置において、前記複数の液処理槽のうち少なくとも一つは、隣接する液供給槽を備えるとともに、該液供給槽から前記液処理槽に送液された処理溶液が前記液処理槽からあふれ出て前記液供給槽へと戻る液循環機構を備えることが好ましい。処理溶液があふれ出ることで液処理槽表面に処理溶液の流れが生じ、浮遊異物はあふれ出る処理溶液とともに液供給槽に移動し、液処理槽から速やかに取り除かれる。

[0056] このような液循環機構は、少なくとも一つの液処理槽が備えていればよいが、複数の液処理槽の全てが備えていることが好ましい。複数の液処理槽の全てが液循環機構を備えている場合、設備が大型化する欠点はあるが、液処

理効率が向上する点は好ましい。液処理効率が向上し新規の処理溶液供給量が少なくなると、従来技術ではオーバーフロー量も減少するため浮遊異物除去能が低下する欠点がある。一方、上記のような液循環機構を設けることで、液供給槽からの全体の送液量を維持したまま処理溶液供給量の変更が可能であるため、浮遊異物除去能は低下しない。

[0057] 液循環機構は、液供給槽から液処理槽への送液速度を個別に制御する機構を備えることが好ましい。かかる機構を備えることにより、新規の処理溶液供給が途絶えても、処理溶液の循環を止めない限り浮遊異物除去能を維持することが可能であるためである。

[0058] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置は、前記液循環機構において、前記液処理槽から前記処理溶液があふれ出る方向が、前記前駆体膜の膜面に平行な方向であることが好ましい。ここで、あふれ出る方向とは、液処理槽を真上から見たときに処理溶液があふれ出る方向を指す。また、前駆体膜の膜面に平行な方向とは、処理溶液表面と交差する際の前駆体膜面、すなわち、処理溶液に没する際、および処理溶液から脱する際の前駆体膜の膜面に平行な方向を指す。したがって、液処理槽から処理溶液があふれ出る方向が、膜面に平行な方向であるとは、液処理槽から処理溶液があふれ出る方向が、前駆体膜を搬送する搬送ローラーの回転軸と略平行であることを表す。処理溶液があふれ出る方向が膜面と平行な方向であることにより、処理溶液表面の流れが膜面と略平行になり、浮遊異物も膜面と平行方向に移動する。そうすると、前駆体膜の膜面が浮遊異物の移動を妨げにくくなるため、より速やかに液処理槽から浮遊異物を取り除かれる。

[0059] 上記のような液循環機構の実施形態の例を図4に示す。図4（A）、（B）に示す実施形態は、処理溶液があふれ出る方向を膜面と平行な方向とした2つの実施形態である。図4（A）、（B）において、前駆体膜の搬送方向は、紙面手前から奥へ向かう方向である。液供給槽6から送液ポンプ7を用いて液処理槽5に処理溶液が供給され、搬送ローラー（液中）8と搬送ローラー（上部）9により搬送される前駆体膜Mの膜面と平行な方向にオーバー

フロー 14 して液供給槽 6 に循環する。これにより浮遊異物も前駆体膜 M の膜面に平行に移動し、液処理槽から速やかに取り除かれる。図 4 (A)、(B) において、あふれ出る方向 11 は、紙面右側である。複数の液処理槽と複数の液供給槽が備えられた場合でも、それぞれを膜の搬送方向に並べることで、全ての液処理槽から膜面と平行方向に処理溶液があふれ出るように液供給槽を配置することが可能である。なお、前駆体膜の搬送方向とは、イオン伝導性機能膜の製造装置を真上から見たときに、前駆体膜が搬送される方向である。図 4 (C) に、液処理槽および液供給槽を上方からみた実施形態を示す。図 4 (C) における前駆体膜の搬送方向 12 は、紙面上方である。前駆体膜 M は、4 つの搬送ローラー (上部) 9 ならびに処理液中に没しているため図示していない搬送ローラー (液中) により 3 つの液処理槽 5 で順次液処理されながら搬送される。前駆体膜が処理溶液に没する際、および処理溶液から脱する際の前駆体膜面と、処理溶液があふれ出る方向 11 とが平行な関係にある。さらには、膜面は搬送ローラー (上部) 9 の回転軸方向 13 と平行である。処理溶液が液処理槽 5 から液供給槽 6 にあふれ出る方向 11 が膜面と平行な方向であることで、処理溶液表面の流れ 15 が略同方向の流れとなり、浮遊異物を速やかに液浸漬槽 5 から液供給槽 6 に排除することが可能になる。

[0060] 一の液処理槽から次の液処理槽への間では、前駆体膜両面に処理溶液をシャワー注液することが好ましい。これにより万一膜面に浮遊異物が付着しても、湿潤状態であるため容易に除去することができるからである。図 4 (B) は、図 4 (A) の実施形態に散液シャワーノズル (両側) 10 を前駆体膜の両側に取り付けた実施形態である。

[0061] 本発明の製造装置は、前記複数の液処理槽うちの一の液処理槽と次の液処理槽との間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去部を有する。

[0062] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置において、前記液滴除去部が、前記前駆体膜の表面に気体を吹き付ける操作を行う機構、または前記前駆体膜

の表面に液滴除去部材を物理的に接触させる操作を行う機構を備えることが好ましい。液滴除去部のより好ましい態様は、上述の液滴除去操作の場合と同様である。

[0063] また、本発明の製造装置は、前記液滴除去部と次の液処理工程との間に、前記前駆体膜を脱イオン水により洗浄する操作を行う部分を設けてもよい。当該部分のより好ましい態様は、上述の脱イオン水により洗浄する操作の場合と同様である。

[0064] 本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置は、液処理槽に続いて、前駆体膜が液処理されたイオン伝導性機能膜を洗浄する洗浄部、洗浄されたイオン伝導性機能膜を乾燥する乾燥部、および乾燥されたイオン伝導性機能膜を巻き取る巻き取り部を備えることが好ましい。図1または図2に示す実施形態では、巻き出された前駆体膜は液処理槽で液処理され、イオン伝導性機能膜となって洗浄部に搬送される。洗浄部ではイオン伝導性機能膜に付着および浸透した処理溶液を除去し、低減するため、多段で洗浄水に浸漬することが好ましい。洗浄水としては脱イオン水を用いることが好ましい。洗浄水を用いることで洗浄水中に含まれる不純物イオンがイオン伝導性機能膜中に浸透し、残留することを防止しやすくなる。また、洗浄部では脱イオン水により多段でシャワー洗浄する機構を備えることが好ましい。本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置において、洗浄部は、多段で脱イオン水に浸漬洗浄する機構と多段でシャワー洗浄する機構を備えることが好ましい。それらの機構を備えることにより、洗浄槽の表面浮遊異物が膜に付着した場合に、速やかに除去することができるからである。

[0065] 洗浄されたイオン伝導性機能膜を乾燥する乾燥部において、乾燥機構は特に限定されないが、一般的には温風乾燥を行う機構を備えることが好ましい。乾燥効率を向上するために、本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置は、少なくともロール表面が多孔質材料である吸引搬送ロールを減圧装置に接続した機構を備えることが好ましい。かかる機構を備えることにより、洗浄水をより除去しやすくなる。

[0066] 図1または図2に示す実施形態においては、乾燥部を通過したイオン伝導性機能膜は巻取り部に搬送され、巻取りローラーによってロール状に巻き取られ、全工程を終了する。巻き取り時にロール形状を良好に維持するため、本発明のイオン伝導性機能膜の製造装置において、巻き取り部は、巻き取り張力を一定に制御して巻き取る機構を備えることが好ましい。ここで、巻き取り張力が一定であるとは、設定張力に対して少なくとも±20%以内の精度であることをいう。

### 符号の説明

- [0067] M：前駆体膜
- 1：洗浄槽
  - 2：エアナイフ
  - 3：圧搾ロール（対向配置）
  - 4：圧搾ロール（S字配置）
  - 5：液処理槽
  - 6：液供給槽
  - 7：送液ポンプ
  - 8：搬送ローラー（液中）
  - 9：搬送ローラー（上部）
  - 10：散液シャワーノズル（両側）
  - 11：あふれ出る方向
  - 12：前駆体膜の搬送方向
  - 13：回転軸方向
  - 14：オーバーフロー
  - 15：処理溶液表面の流れ

## 請求の範囲

- [請求項1]       イオン性基を有するポリマーを含むイオン伝導性機能膜の製造方法であって、前記イオン性基が不純物イオンとの塩を形成した状態のポリマーを含む前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液に接触させる液処理工程を複数回有するとともに、前記複数回の液処理工程のうちの一の液処理工程から次の液処理工程に移る間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去操作を少なくとも一回行うイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項2]       前記液滴除去操作により、前記前駆体膜の表面に付着した処理溶液を1平方メートルあたり2ミリリットル以下とする請求項1に記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項3]       前記液滴除去操作として、前記前駆体膜の表面に気体を吹き付ける操作を行う、請求項1または2に記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項4]       前記気体を吹き付ける操作をエアーナイフにより行う、請求項3に記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項5]       前記液滴除去操作として、前記前駆体膜の表面に液滴除去部材を物理的に接触させる操作を行う、請求項1または2に記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項6]       前記液滴除去部材が、前記前駆体膜に接触するように設置された圧搾ロールである、請求項5に記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項7]       前記液滴除去部材が、前記前駆体膜に接触するように設置されたスポンジロールである、請求項5に記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項8]       前記液滴除去部材が前記前駆体膜表面の液滴を吸引する吸引手段を有する、請求項5～7のいずれかに記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。
- [請求項9]       前記液滴除去操作を行い、次の液処理工程に移る前に、前記前駆体

膜を脱イオン水により洗浄する操作を行う、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。

[請求項10] 前記脱イオン水により洗浄する操作として、脱イオン水を充填した洗浄槽に前記前駆体膜を浸漬する操作を行う、請求項 9 に記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。

[請求項11] 前記複数回の液処理工程と液滴除去操作を、製造ライン中で連続的に行う、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のイオン伝導性機能膜の製造方法。

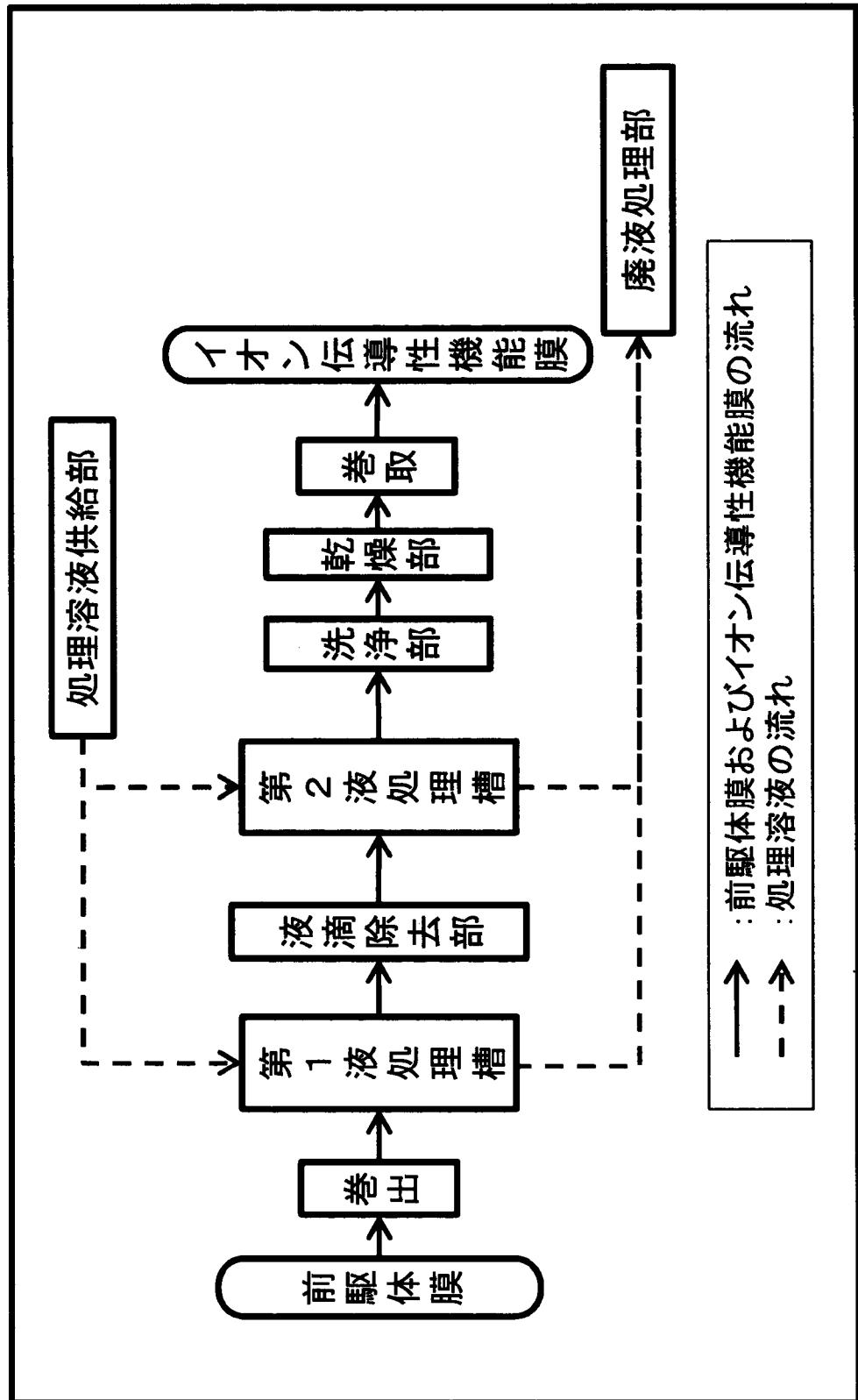
[請求項12] イオン性基を有するポリマーを含むイオン伝導性機能膜の製造装置であって、前記イオン性基が不純物イオンと塩を形成した状態のポリマーを含む前駆体膜を酸処理溶液またはアルカリ処理溶液に接触させる液処理槽を複数有するとともに、前記複数の液処理槽うちの一の液処理槽と次の液処理槽との間に、前記前駆体膜の表面に付着した前記酸処理溶液またはアルカリ処理溶液を除去する液滴除去部を有するイオン伝導性機能膜の製造装置。

[請求項13] 前記液滴除去部が、前記前駆体膜の表面に気体を吹き付ける操作を行う機構、または前記前駆体膜の表面に液滴除去部材を物理的に接触させる操作を行う機構を備える、請求項 12 に記載のイオン伝導性機能膜の製造装置。

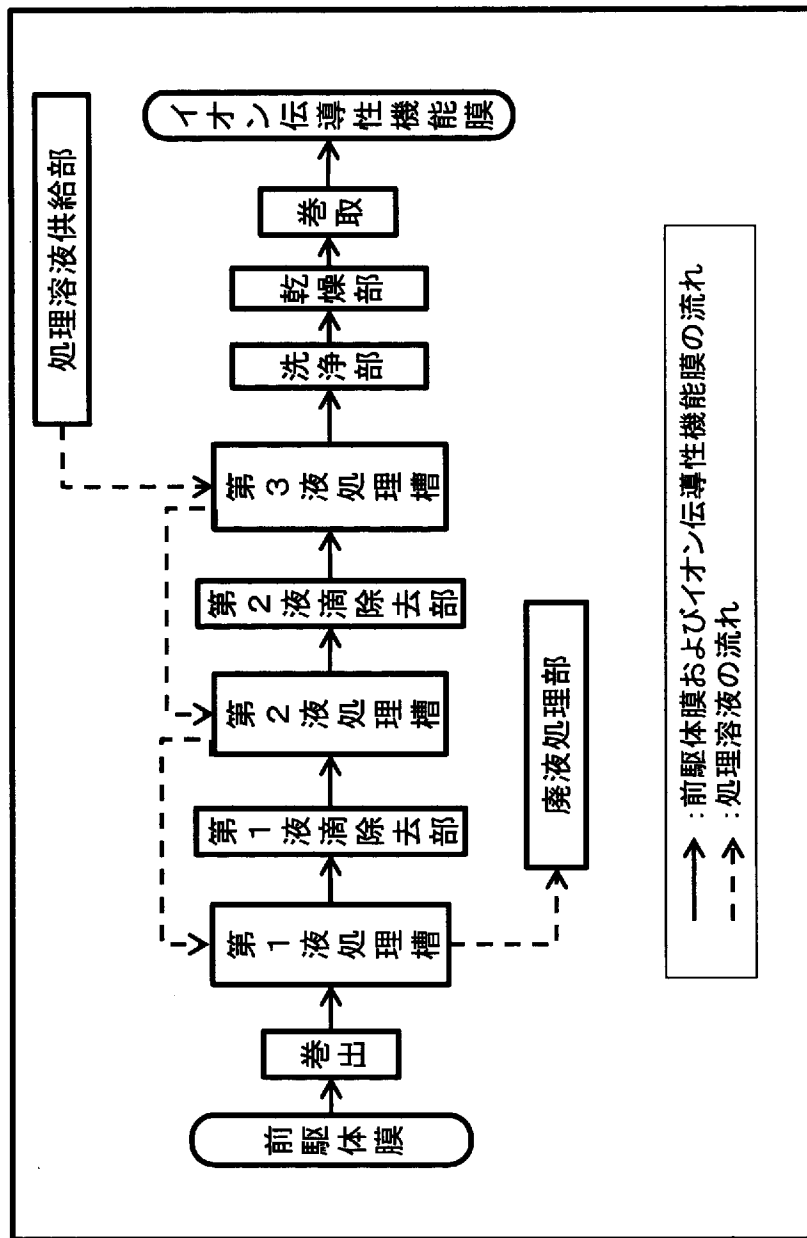
[請求項14] 前記複数の液処理槽のうち少なくとも一つは、隣接する液供給槽を備えるとともに、該液供給槽から前記液処理槽に送液された処理溶液が前記液処理槽からあふれ出て前記液供給槽へと戻る液循環機構を備える、請求項 12 または 13 に記載のイオン伝導性機能膜の製造装置。

[請求項15] 前記液循環機構において、前記液処理槽から前記処理溶液があふれ出る方向が、前記前駆体膜の膜面に平行な方向である請求項 12 ～ 14 のいずれかに記載のイオン伝導性機能膜の製造装置。

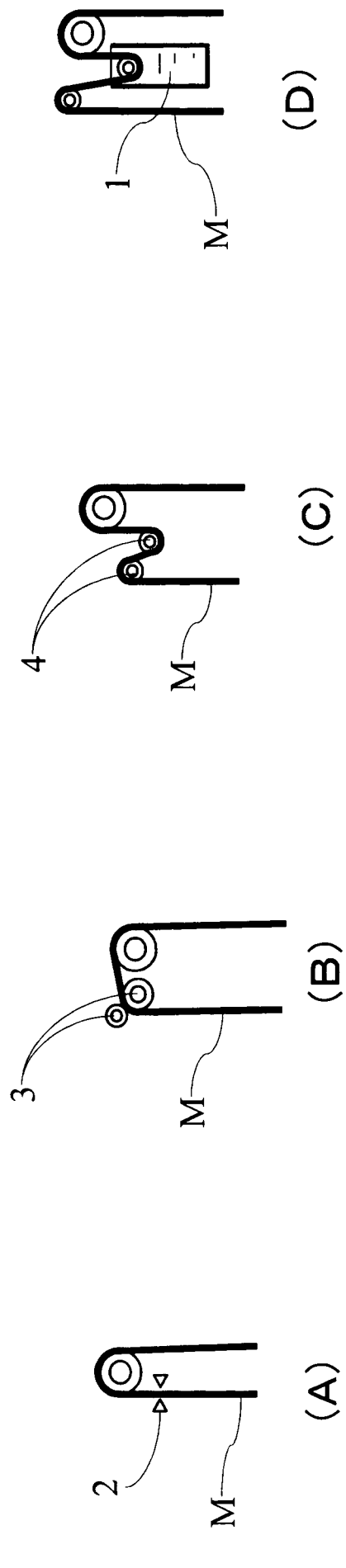
【図1】



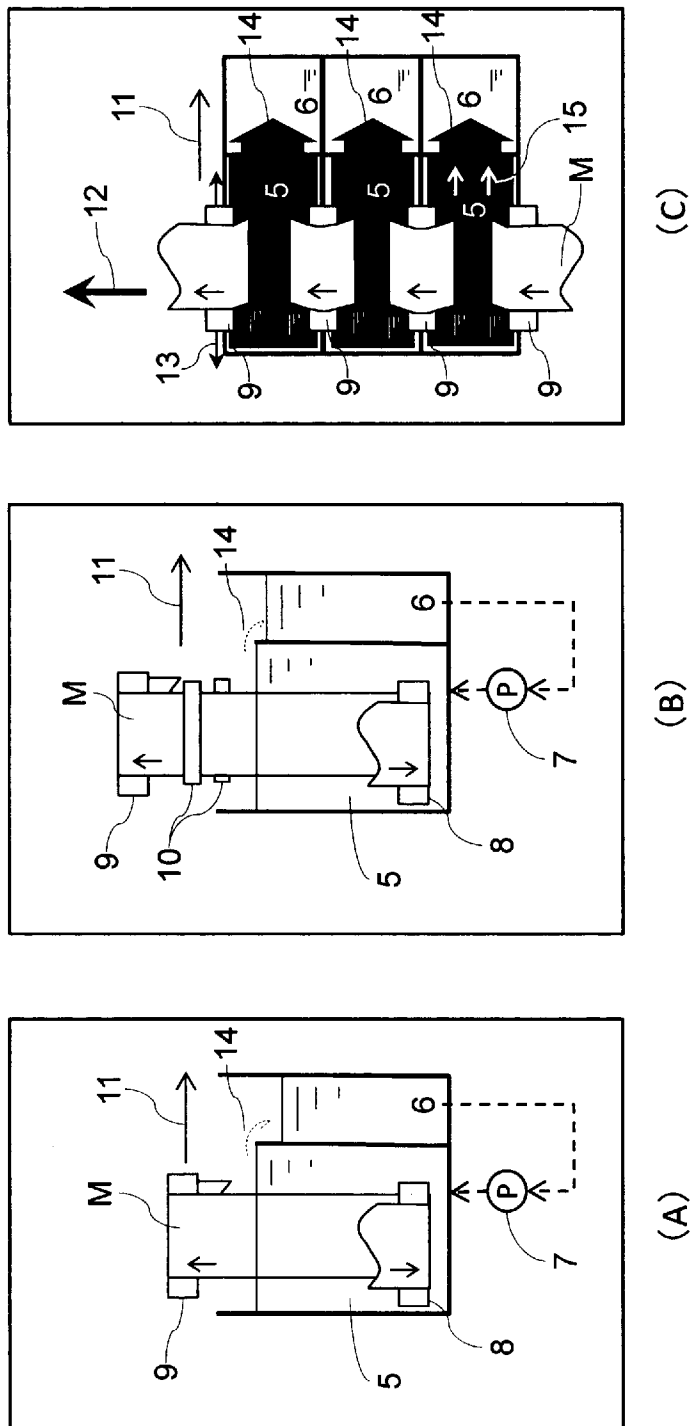
【図2】



【図3】



【図4】



【図4】

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003627

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)n, H01B1/12(2006.01)n, H01M8/02(2016.01)n, H01M8/10(2016.01)n

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)

C08J5/00-C08J5/02, C08J5/12-C08J5/22, H01B13/00, H01B1/06, H01B1/12, H01M8/02, 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. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2008-204951 A (Fujifilm Corp.),<br>04 September 2008 (04.09.2008),<br>claims 1, 3 to 4; paragraphs [0075] to [0077],<br>[0086] to [0089]; fig. 1<br>(Family: none) | 1-15                  |
| Y         | JP 2013-218868 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>24 October 2013 (24.10.2013),<br>paragraph [0058]<br>(Family: none)                                                           | 1-15                  |
| Y         | JP 2008-204952 A (Fujifilm Corp.),<br>04 September 2008 (04.09.2008),<br>claims 1, 7; paragraphs [0065], [0069]<br>(Family: none)                                     | 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  
07 April 2017 (07.04.17)

Date of mailing of the international search report  
18 April 2017 (18.04.17)

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/JP2017/003627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2011-194593 A (Toray Industries, Inc.),<br>06 October 2011 (06.10.2011),<br>claim 1; paragraph [0048]; fig. 1<br>(Family: none) | 6-8, 14-15            |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)n,  
H01B1/12(2006.01)n, H01M8/02(2016.01)n, H01M8/10(2016.01)n

## 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. C08J5/00-C08J5/02, C08J5/12-C08J5/22, H01B13/00, H01B1/06, H01B1/12, H01M8/02, 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2008-204951 A（富士フイルム株式会社）<br>2008.09.04, 請求項 1, 3-4, 段落[0075]-[0077], [0086]-[0089], [図<br>1]<br>(ファミリーなし) | 1-15           |
| Y               | JP 2013-218868 A（東洋紡株式会社）<br>2013.10.24, 段落[0058]<br>(ファミリーなし)                                                | 1-15           |

☑ 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                                | 「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     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」 同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                     |

国際調査を完了した日

07.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

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）

飛弾 浩一

4 F

5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                      |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2008-204952 A (富士フイルム株式会社)<br>2008.09.04, 請求項 1, 7, 段落[0065], [0069]<br>(ファミリーなし) | 1-15           |
| Y                     | JP 2011-194593 A (東レ株式会社)<br>2011.10.06, 請求項 1, 段落[0048], [図 1]<br>(ファミリーなし)         | 6-8, 14-15     |