(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-535612
(P2024-535612A)
(43)公表日　令和6年9月30日(2024.9.30)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ２２Ｆ	*7/04 (2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	7/04	Ｅ	４Ｋ０１８
Ｂ２２Ｆ	*1/052(2022.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/052		
Ｂ２２Ｆ	*3/02 (2006.01)*	Ｂ２２Ｆ	3/02	Ｍ	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全37頁）

(21)出願番号　特願2024-522499(P2024-522499)
(86)(22)出願日　令和4年10月7日(2022.10.7)
(85)翻訳文提出日　令和6年6月13日(2024.6.13)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/077923
(87)国際公開番号　WO2023/061869
(87)国際公開日　令和5年4月20日(2023.4.20)
(31)優先権主張番号　21203001.9
(32)優先日　令和3年10月15日(2021.10.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ ＳＥ
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルードウィッヒスハーフェン・アム・ライン カールーボッシューストラーセ ３８
Ｃａｒｌ－Ｂｏｓｃｈ－Ｓｔｒａｓｓｅ ３８， ６７０５６ Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ ａｍ Ｒｈｅｉｎ， Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤 聡明
(74)代理人　100167106
弁理士　倉脇 明子
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　多孔質輸送層の製造方法

(57)【要約】
本発明は、多層多孔質輸送層の製造方法に関し、該方法は以下の工程、
（ａ） 第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含む第１のフィードストックを提供し、そして第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含む第２のフィードストックを提供する工程であって
第１および第２のフィードストックが、４０～７０体積%の金属粉末含有量を有し、そして
第１のフィードストックが、第２のフィードストックと比較して
（ｉ） より小さい平均粒子径の金属粒子、
（ｉｉ） より高い金属粉末含有量、または
（ｉｉｉ） より小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方
を有する、工程
（ｂ） 第１および第２のフィードストックを共押出して、第１の層と第２の層とを含むフィルム形状のグリーン体を形成する工程であって、第２の層が、第１のポリマーバインダーおよび第２のポリマーバインダーの溶融温度および／またはガラス転移温度よりも高温で第１の層に物質的に接続される、工程、
（ｃ） 任意に、フィルム形状のグリーン体を圧延またはカレンダー加工により平滑化する工程、
（ｄ） フィルム形状のグリーン体を脱バインダーしてブラウン体を形成する工程、
（ｅ） ブラウン体を非酸化性雰囲気または10^{-4}ｍｂａｒ以下の真空下および７００～１１００℃の温度で焼結して多孔質輸送層を形成する工程、
を含み、
第１のフィードストックおよび第２のフィードストックは、如何なる溶媒も含まない。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
多層多孔質輸送層の製造方法であって、以下の工程、
（ａ）　第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含む第１のフィードストックを提供し、そして第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含む第２のフィードストックを提供する工程であって
前記第１および第２のフィードストックが、４０～７０体積％の金属粉末含有量を有し、そして
前記第１のフィードストックが、前記第２のフィードストックと比較して
（ｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子、
（ｉｉ）　より高い金属粉末含有量、または
（ｉｉｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方
を有する、工程
（ｂ）　前記第１および前記第２のフィードストックを共押出して、第１の層と第２の層とを含むフィルム形状のグリーン体を形成する工程であって、前記第２の層が、前記第１のポリマーバインダーおよび前記第２のポリマーバインダーの溶融温度および／またはガラス転移温度よりも高い温度で前記第１の層に物質的に接続される、工程、
（ｃ）　任意に、前記フィルム形状のグリーン体を圧延またはカレンダー加工により平滑化する工程、
（ｄ）　前記フィルム形状のグリーン体を脱バインダーしてブラウン体を形成する工程、
（ｅ）　前記ブラウン体を非酸化性雰囲気または10^{-4}ｍｂａｒ以下の真空下および７００～１１００℃の温度で焼結して多孔質輸送層を形成する工程、
を含み、
前記第１のフィードストックおよび前記第２のフィードストックが如何なる溶媒も含まない、方法。
【請求項２】
第１の平均粒子径が１５～３５μｍであり、そして第２の平均粒子径が２５～４５μｍである、請求項２に記載の方法。
【請求項３】
前記第１のフィードストック中の第１の金属粉末の量が５４～６５体積％であり、そして前記第２のフィードストック中の第２の金属粉末の量が４８～５６体積％である、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記第１および第２の金属粒子がチタンまたはステンレス鋼からなる、請求項１または２に記載の方法。
【請求項５】
前記第１のフィードストックおよび前記第２のフィードストックが、ＩＳＯ１１３３に従い１９０℃および２１．６ｋｇで５０～７００ｇ／１０分のメルトフローレートを有する、請求項１または２に記載の方法。
【請求項６】
前記第１のポリマーバインダー、前記第２のポリマーバインダー、または前記第１および第２のポリマーバインダーの両方が、ＩＳＯ１１３３－１に従い１９０℃および２．１６ｋｇを用いて１～５ｇ／１０分のメルトフローレートを有する、請求項１または２に記載の方法。
【請求項７】
前記第１のポリマーバインダー、前記第２のポリマーバインダー、または前記第１および第２のポリマーバインダーの両方が、
（ｉ）　３５～５５体積％のポリオキシメチレン、
（ｉｉ）　２～１０体積％のポリオレフィン、
（ｉｉｉ）　任意に２～２０体積％のさらなるポリマー、および

（ｉｖ）　任意に０．５～５体積％の分散剤
を含む、請求項１または２に記載の方法。
【請求項８】
　共押出を１７５～２２０℃の溶融温度で行う、請求項１または２に記載の方法。
【請求項９】
　共押出工程（ｃ）において、第３の層を前記第１または第２の層の上に共押出する、請求項１または２に記載の方法。
【請求項１０】
　平滑化を、圧延、カレンダー加工、または圧延およびカレンダー加工の両方によって行う、請求項１または２に記載の方法。
【請求項１１】
　脱バインダー工程（ｄ）をガス状酸を含む雰囲気中で行う、請求項１または２に記載の方法。
【請求項１２】
　脱バインダー工程（ｄ）が、１００～１４０℃の温度での触媒による脱バインダーを含む、請求項１または２に記載の方法。
【請求項１３】
　焼結工程（ｅ）を７００～１０００℃、好ましくは７２０～９２０℃の温度で行う、請求項１または２に記載の方法。
【請求項１４】
　第１のフィードストックと第２のフィードストックとの組み合わせであって、
（ａ）　前記第１のフィードストックが第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含み、
（ｂ）　前記第２のフィードストックが第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含み、
　前記第１のフィードストックが、前記第２のフィードストックと比較して
　（ｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子、
　（ｉｉ）　より高い金属粉末含有量、または
　（ｉｉｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方
　を有し、そして
前記第１および前記第２のポリマーバインダーの、ＩＳＯ１１３３－１に従い１９０℃および２．１６ｋｇを用いたメルトフローレートＭＦＲが、１～５ｇ／１０分である、
第１のフィードストックと第２のフィードストックとの組み合わせ。
【請求項１５】
　請求項１または２に記載の方法の工程（ａ）～（ｄ）を行うことによって得ることができる、フィルム形状のグリーン体。
【請求項１６】
　請求項１または２に記載の方法によって得ることができる、多孔質輸送層。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
　本発明は、電気化学セルのための、特にＰＥＭ構造型の電解槽のための、および具体的には特に水を酸素と水素に電解分解するための、多孔質輸送層の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
　プロトン交換膜（ＰＥＭ）ベースの電解には、電気化学的に安定で、電子伝導性があり、且つガス透過性のある輸送層が必要である。最も基本的な意味では、電解槽のアノード側にある多孔質輸送層（「ＰＴＬ」）の機能は、反応水を触媒層に均一に分散させ、触媒／ＰＴＬ界面で発生する酸素をＰＴＬからバイポーラプレート方向に効率的に除去および拡散させることである。電解槽のアノード側にあるＰＴＬは、触媒の利用率を向上させ、

それにより電解性能を向上させるため、電極の触媒層との接触面積が大きくなければならない。同時にＰＴＬは、アノード側でのガスと水の輸送を促進するため、圧力損失が低くなければならない。大きな接触面積と低い圧力損失という２つのパラメータは相反するものであり、最高の全体的な性能を達成するための複雑な最適化テーマである。この課題を克服するために、様々な研究が提案されている。

【０００３】

ＪＰ２００１－２７９４８１Ａには、チタン粉末の粒子径およびチタン粉末とバインダーとの混合比が異なる複数のシート様物体を形成し、そしてその複数のシート様物体を積層状態で焼結することによって焼結体を製造する方法が開示されている。このような方法によれば、気孔率の異なる粉末焼結部分が積層された粉末焼結体を製造することが可能である。

【０００４】

ＵＳ２００６／０２０１８００Ａは、電気化学反応膜を含む電気化学反応膜装置で使用する多孔質導電体の製造方法であって、以下の工程：プレート形状を有する金属粉末の焼結体を提供する工程と、前記金属粉末の焼結体の、電解装置を組み立てたときに電気化学反応膜に面する側に、研削プロセスによって研削表面を形成する工程と、前記研削プロセス後にエッチングプロセスによって、前記研削プロセスで形成された前記研削表面の変形部分を除去し、前記電気化学反応膜に面する側の前記多孔質導電体の気孔率を増加させる工程と、を含む方法を開示している。

【０００５】

ＪＰ２０１１－０９９１４６Ａには、金属粉末を焼結して調製され、気孔率１０～５０体積％の複数の気孔が分散している金属焼結コンパクト製の焼結金属シート材料が開示されている。気孔の平均細孔直径は１～３０μｍであり、複数の気孔の一部は、焼結金属シート材料の表面で開口している。

【０００６】

Ａｄｖ．Ｅｎｇ．Ｍａｔｅｒ．２０１９，２１，１８０１２０１は、テープキャスティングによるポリマー電解質膜電解用の大規模なチタンベースのＰＴＬの製造を開示している。

【０００７】

ＷＯ２０２０／２０４６７Ａ１は、金属粉末をバインダーと混合し、その後これを箔に形成することからなる、多孔質輸送層の製造方法を開示している。箔を多孔質金属層上に積層し、その後バインダーを除去し、残りのブラウン下地層を多孔質金属層に焼結し、微小孔金属層が上に塗布された多孔質金属層を有するＰＴＬを製造する。

【０００８】

ＵＳ２０１０／０３８８０９Ａ１は、多層多孔質チューブ状および／またはシート状ろ過膜の製造方法を開示している。この方法は、複数の出口ポートを有するダイヘッドを介して、各ホッパーが異なる混合物を含有する異なるフィードストックを共押出することにより、多層非対称膜の長さを製造する装置および方法を含む。使用される混合物は、溶媒に溶解したバインダーをベースとし、後に粉末と混合する。混合物は、異なる粉末／バインダー比および／または異なる金属粉末粒径を有し、異なる混合物は融点が異なる金属粉末を含む。押出後、押出物はダイヘッドから出ると液体に浸され、そしてさらに炉内での多層押出の焼結を含む処理が行われる。

【０００９】

現在の最新技術では２層のＰＴＬ製造法が議論されており、この製造法では、押出、プレス、またはあらゆる種類の成形によってグリーン部品を２つの別々の層に成形し、その後、既に完成している金属多孔質層または別のグリーン部品の上に配置する。２つの層を互いの上に配置し、整列させることは、困難であり且つ余分な処理工程を追加するだけでなく、一緒にした２つの層間の界面に内部応力を誘発する可能性もあり、その結果、機械的特性が低下し、最終焼結ＰＴＬに欠陥（例えば内部亀裂、隆起または表面の反り）が生じる可能性がある。このような欠陥はＭＩＭ産業ではよく知られており、例えばＨｗａｎ

ｇ，Ｋ．Ｓ．Ｃｏｍｍｏｎ ｄｅｆｅｃｔｓ ｉｎ ｍｅｔａｌ ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ ｍｏｌｄｉｎｇ（ＭＩＭ），ｔｈｅ ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ ｍｅｔａｌ ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ ｍｏｌｄｉｎｇ，Ｗｏｏｄｈｅａｄ，２０１２，２３５－２５０に記載されている。さらに、ｉＳｃｉｅｎｃｅ２３，１０１７８３，２０２０年１２月１８日から、２つの層を互いの上に重ねることにより、ＰＴＬの中央部に高多孔質帯が形成され、これによって酸素が合流して周期的な波形が形成され、特に電流密度が高い場合には、ＰＴＬの水輸送特性に悪影響を及ぼすことが知られている。

【００１０】

Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｒｅｆｒａｃｔｏｒｙ Ｍｅｔａｌｓ＆Ｈａｒｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ８９（２０２０年）１０５２１４によると、バインダー／金属粉末混合物を利用する近隣の技術分野の他の処理方法、例えば膜フィルター処理方法は、バインダー系の溶媒および／熱的脱バインダーに好適な特定のバインダー系に依存している。これらは、高いエネルギー消費と長い脱バインダー時間を必要とするだけでなく、電気化学セル用途における大きな寸法の多孔質輸送層に対して、良好な表面平坦性を支持しない。表面の平坦性は、触媒層との接触を改善し、電気化学セルスタック内の適切な圧力分布を保証するための鍵である。さらに、このような用途にはチタンが好ましく使用されるので、チタンの焼結が、炭素、水和酸化物の痕跡、塩素不純物およびガス、例えば水、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素または酸素－塩素錯体のような介在元素に対して極めて敏感であり、最終部品の機械的特性に有害となることに留意する必要がある。

【００１１】

よって、これらの欠点を取り除くことは、ＰＴＬの性能および品質にとって有益である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】ＪＰ２００１－２７９４８１Ａ

【特許文献２】ＵＳ２００６／０２０１８００Ａ

【特許文献３】ＪＰ２０１１－０９９１４６Ａ

【特許文献４】ＷＯ２０２０／２０４６７Ａ１

【特許文献５】ＵＳ２０１０／０３８８０９Ａ１

【非特許文献】

【００１３】

【非特許文献１】Ａｄｖ．Ｅｎｇ．Ｍａｔｅｒ．２０１９，２１，１８０１２０１

【非特許文献２】Ｈｗａｎｇ，Ｋ．Ｓ．Ｃｏｍｍｏｎ ｄｅｆｅｃｔｓ ｉｎ ｍｅｔａｌ ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ ｍｏｌｄｉｎｇ（ＭＩＭ），ｔｈｅ ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ ｍｅｔａｌ ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ ｍｏｌｄｉｎｇ，Ｗｏｏｄｈｅａｄ，２０１２，２３５－２５０

【非特許文献３】ｉＳｃｉｅｎｃｅ２３，１０１７８３，２０２０年１２月１８日

【非特許文献４】Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｒｅｆｒａｃｔｏｒｙ Ｍｅｔａｌｓ＆Ｈａｒｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ８９（２０２０年）１０５２１４

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明の根底にある目的は、より優れた水および酸素輸送特性、機械的特性、および最終焼結ＰＴＬにおけるより少ない欠陥を示す多孔質輸送層を提供すること、特に内部亀裂、隆起または表面の反りを低減することである。本発明のさらなる目的は、ＰＴＬ全体にわたって異なる気孔率を有するＰＴＬを、より安価に製造する方法を提供することである。本発明の目的はまた、２層間の遷移相における高多孔質帯のような如何なる不連続性も示さない少なくとも２つの層を有するＰＴＬを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１５】
本発明の第１の態様は、多層多孔質輸送層の製造方法であり、該方法は以下の工程、
（ａ）　第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含む第１のフィードストックを提供し、そして第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含む第２のフィードストックを提供する工程であって
第１および第２のフィードストックが、４０～７０体積％の金属粉末含有量を有し、そして
第１のフィードストックが、第２のフィードストックと比較して
（ｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子、
（ｉｉ）　より高い金属粉末含有量、または
（ｉｉｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方
を有する、工程
（ｂ）　第１および第２のフィードストックを共押出して、第１の層と第２の層とを含むフィルム形状のグリーン体を形成する工程であって、第２の層が、前記第１のポリマーバインダーおよび第２のポリマーバインダーの溶融温度および／またはガラス転移温度よりも高い温度で第１の層に物質的に接続される、工程、
（ｃ）　任意に、フィルム形状のグリーン体を圧延またはカレンダー加工により平滑化する工程、
（ｄ）　フィルム形状のグリーン体を触媒により脱バインダーしてブラウン体を形成する工程、
（ｆ）　ブラウン体を非酸化性雰囲気または10^{-4}ｍｂａｒ以下の真空下および７００～１１００℃の温度で焼結して多孔質輸送層を形成する工程、
を含み、
第１のフィードストックおよび第２のフィードストックは、如何なる溶媒も含まない。
【００１６】
本発明による方法を用いて製造されたＰＴＬは、最終焼結ＰＴＬにおいて、より良好な水および酸素輸送特性、機械的特性、およびより少ない欠陥を示す。特に、内部亀裂、隆起またはＰＴＬ表面の反りが減少する。さらに、この方法は、気孔率の異なる２層以上の層を有するＰＴＬをより安価に製造する方法を提供する。より具体的には、本発明は、如何なる不連続性もない、特にＰＴＬの２層間の遷移相における如何なる高多孔質帯もない、異なる気孔率の少なくとも２層を含むＰＴＬを提供する。
【００１７】
本発明による方法は、電気化学セル、例えば電池用、燃料セル用、または電解槽用の多孔質輸送層の製造に使用できる。
【００１８】
本発明のさらなる実施形態は、第１のフィードストックと第２のフィードストックとの組み合わせであり、
（ａ）　第１のフィードストックは第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含み、
（ｂ）　第２のフィードストックは第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含み、
第１のフィードストックが、第２のフィードストックと比較して
（ｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子、
（ｉｉ）　より高い金属粉末含有量、または
（ｉｉｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方
を有し、そして
第１および第２のポリマーバインダーの、ＩＳＯ１１３３－１に従い１９０℃および２．１６ｋｇを用いたメルトフローレートＭＦＲが、１～５ｇ／１０分である。
【００１９】
本発明のさらなる実施形態は、本発明による方法の工程（ａ）～（ｄ）を実施することによって得ることができるフィルム形状のグリーン体である。
【００２０】

本発明のさらなる実施形態は、本発明による方法によって得ることができる多孔質輸送層である。

【図面の簡単な説明】

【００２１】

【図１】図１は、実施例２の焼結２層ＰＴＬの断面ＳＥＭ写真を示し、２層間の界面が平滑であることを示す。

【図２】図２は、実施例２の最終的な焼結２層ＰＴＬを示す。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

本発明による方法は、本明細書において「ＰＴＬ」とも呼ばれる多層多孔質輸送層の製造を目的とする。ＰＴＬは、反応物、例えば水を、触媒層に輸送し且つ均一に分配することができ、そして反応物の流れが触媒層に到達するのを妨げることなく、触媒／ＰＴＬ界面で発生する酸素を効果的に除去することができる。

【００２３】

以下に、フィードストック、フィードストックを形成する金属粉末およびバインダー、およびＰＴＬ形成について、本発明を制限することなく、より詳細に以下に記載する。

【００２４】

押出フィードストック

本発明による方法の第１の工程において、第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含む第１のフィードストック、第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含む第２のフィードストックが提供される。第１のフィードストックは第２のフィードストックと比較して、より小さい平均粒子径の金属粒子、より高い金属粉末含有量、またはより小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方を有する。

【００２５】

第１および第２のフィードストック（共に「押出フィードストック」または「フィードストック」とも呼ばれる）は、以下でより詳細に記載するように、２つの成分、金属粉末およびバインダーを含む、またはこれらからなる。ここで使用するフィードストックとは、顆粒、ペレットまたは粉末の形態の固体フィードストックを指す。最も好ましくは顆粒である。

【００２６】

フィードストックは、混合物の総体積に対して、４０～７０体積％の本明細書に記載の金属粉末、および３０～６０体積％のバインダーを含む。

【００２７】

好ましくは、フィードストックは、フィードストックの総体積に対して、４５～６５体積％の金属粉末、および３５～５５体積％のバインダーを含む、または本質的にこれらからなる。

【００２８】

特に好ましくは、フィードストックは、フィードストックの総体積に対して、４８～６４体積％の金属粉末、および３６～５２体積％のバインダーを含む。

【００２９】

好ましくは、フィードストックは、以下でより詳細に記載する１つ以上の金属粉末、１つ以上のバインダー、および任意に１つ以上の添加剤から本質的になり、金属粉末、バインダー、および添加剤の体積％は、合計で１００％となる。

【００３０】

好ましい実施形態では、第１および第２のフィードストックは、ＩＳＯ１１３３に従い１９０℃および２１．６ｋｇを用いるＭＦＲが、５０～７００ｇ／１０分である。最も好ましくは、第１および第２のフィードストックは、同じまたは少なくとも類似のＭＦＲを有する。ここで類似とは、第１および第２のフィードストックのＭＦＲ差が１００以下、好ましくは５０以下、最も好ましくは１０以下であることを意味する。

【００３１】

好ましくは、第１のフィードストックおよび第２のフィードストックは、如何なる溶媒も含まない。本明細書において使用する「溶媒」とは、室温で液体である化合物または化合物の混合物、例えば、限定するものではないが、アセトン、ｎ－メチルピロリドン、水またはホルムアミドを意味する。

【００３２】

金属粉末

一般に、金属粉末は、ＰＴＬとして使用することができる如何なる金属製でもよい。

【００３３】

好ましくは、金属粉末は、チタンを含むまたは本質的にチタンからなる粉砕金属材料からなる。

【００３４】

本明細書で使用する「本質的に」とは、他の成分、特に合金の化学的、機械的または触媒的特性に大きな影響を与えない不可避な不純物が微量に存在し得ることを意味する。

【００３５】

特に、本発明による方法は、チタンまたはチタン合金から形成される多孔質輸送層のために提供されるが、他の材料または金属合金の多孔質輸送層が本発明による方法によって形成できることを理解されたい。

【００３６】

一般に、第１および第２のフィードストックは、４０～７０体積％の金属粉末を含んでよい。

【００３７】

共押出における使用に有益なのは、レーザー回折法で測定した平均粒子径が０．１～１２０μｍ、好ましくは１～１００μｍ、特に好ましくは１～６３μｍ、最も好ましくは１５～６３μｍである球状粉末である。粉末の平均粒子径（直径）は、好ましくは１００μｍ未満、より好ましくは５０μｍ未満、最も好ましくは３５μｍ未満である。粉末は、所望の粒子径分布に到達するために、霧化後にふるい分けまたは分級してもよい。粉末の真球度を向上させ、汚染物質を除去するために、粉末のプラズマ処理を利用してもよい。

【００３８】

最終的なＰＴＬの第１の層および第２の層に異なる細孔径および気孔率を持たせるために、２つのアプローチがある。

【００３９】

第１のアプローチでは、異なる平均粒子径を第１および第２のフィードストックに使用してよい。フィードストックの平均粒子径が大きいほど、最終的なＰＴＬの細孔径および気孔率が高くなる。従って、本発明の第１の実施形態では、第１のフィードストックは第２のフィードストックと比較して、より小さい平均粒子径の金属粒子を有する。好ましくは、第１のフィードストックは、１０～４５μｍ、より好ましくは１５～３０μｍの平均金属粉末粒子径を有し、これは第２のフィードストックの平均粒子径よりも小さい。

【００４０】

好ましくは、第１の平均粒子径は、１０～４５μｍ、より好ましくは１５～３５μｍ、最も好ましくは１５～３０μｍでよい。

【００４１】

好ましくは、第２の平均粒子径は、２０～１０６μｍ、より好ましくは２０～６３μｍ、最も好ましくは２０～４５μｍでよい。

【００４２】

第２のアプローチでは、異なる量の金属粉末を第１および第２のフィードストックに使用する。この場合、粒子径は第１および第２のフィードストックで同じでも異なっていてもよく、好ましくは同じである。フィードストック中の金属粒子含有量が高いほど、最終的なＰＴＬの細孔径および気孔率は低くなる。

【００４３】

好ましくは、最終的なＰＴＬの第１の層を形成する第１のフィードストックは、金属粉

末を５４～６５体積％、より好ましくは５６～６５体積％含む。
【００４４】
好ましくは、最終的なＰＴＬの第２の層を形成する第２のフィードストックは、４８～５６体積％、より好ましくは４８～５４体積％の金属粉末を含む。
【００４５】
市販の純粉砕チタン金属粉末の他に、チタン合金、ステンレス鋼（ＳＳ）金属粉末のような他の粉砕金属粉末も、電解におけるＰＴＬ（アノード側またはカソード側）の製造に利用できる。例えば、高耐食性、高導電性のＳＳグレード（例えば１７－４ＰＨ、３１６Ｌ、スーパーデュプレックス）は、ＰＥＭ電解におけるカソードＰＴＬの良い候補である。
【００４６】
好ましくは、金属粉末は本質的に粉砕チタンまたはステンレス鋼からなる。
【００４７】
金属粉末の調製のために、無機材料を粉砕する必要がある。無機材料を粉砕するために、当業者に既知の如何なる方法も使用してよい。例えば、無機材料をすりつぶす(ground)ことができる。すりつぶしは、例えば、分級機ミル、ハンマーミルまたはボールミルにおいて行ってよい。
【００４８】
共押出プロセスで使用する金属粉末は、ガス、プラズマ、または水霧化または水素化を用いて霧化してもよい。三角形状のチタン粉末を製造する特定の方法は、Ｐｏｗｄｅｒ Ｍｅｔａｌｌ．２０１６，５９，２４９に記載のように水素化脱水素（ＨＤＨ）と呼ばれる。
【００４９】
特定の実施形態では、第１の金属粒子は粒子径を有する。
【００５０】
バインダー
本発明によれば、フィードストックは３０～６０体積％のバインダーを含む。好ましい実施形態では、混合物は、フィードストックの総体積に対して、３５～５５体積％のバインダー、および特に好ましくは３６～５０体積％のバインダーを含む。
【００５１】
好ましくは、バインダーは、各場合にバインダーの総質量に対して、（ｂ１）４０～９７．５質量％の少なくとも１つのポリオキシメチレン（ＰＯＭ）、（ｂ２）２～３５質量％の少なくとも１つのポリオレフィン（ＰＯ）、（ｂ３）さらなるポリマー（ＦＰ）を含まないか、または０．５～２０質量％の少なくとも１つのさらなるポリマー（ＦＰ）、および（ｂ４）分散剤を含まないか、または０～５質量％の少なくとも１つの分散剤を含み、またはこれらから本質的になり、（ｂ１）、（ｂ２）、（ｂ３）および（ｂ４）の質量％は、合計で１００％となる。
【００５２】
好ましい実施形態において、バインダーは、各場合にバインダーの総質量に対して、（ｂ１）６２～９４．９５質量％の少なくとも１つのポリオキシメチレン（ＰＯＭ）、（ｂ２）３～２０質量％の少なくとも１つのポリオレフィン（ＰＯ）、（ｂ３）さらなるポリマー（ＦＰ）を含まないか、または２～１５質量％の少なくとも１つのさらなるポリマー（ＦＰ）、および（ｂ４）０．０５～３質量％の少なくとも１つの分散剤を含み、またはこれらから本質的になり、成分（ｂ１）、（ｂ２）、（ｂ３）および（ｂ４）の質量％は、通常は合計で１００％となる。
【００５３】
特に好ましくは、バインダーは、各場合にバインダー（Ｂ）の総質量に対して、（ｂ１）８３～９２．９質量％の少なくとも１つのポリオキシメチレン（ＰＯＭ）、（ｂ２）４～１５質量％の少なくとも１つのポリオレフィン（ＰＯ）、（ｂ３）３～１０質量％少なくとも１つのさらなるポリマー（ＦＰ）、および（ｂ４）０．１～２質量％の少なくとも

１つの分散剤を含み、またはこれらから本質的になり、成分（ｂ１）、（ｂ２）、（ｂ３）および（ｂ４）の質量％は、合計で１００％となる。

【００５４】

本発明によれば、ＰＯＭはＰＯとは異なり、ＰＯはＦＰとは異なり、ＦＰは分散剤とは異なり、そして分散剤はＰＯＭとは異なる。しかしながら、ＰＯＭ、ＰＯ、ＦＰおよび分散剤は、同一の構成単位を含んでもよく、例えば、さらなる構成単位が異なってもよく、および／または分子量が異なってもよい。

【００５５】

バインダーの成分（ｂ１）ＰＯＭ、（ｂ２）ＰＥ、（ｂ３）ＦＰ、および（ｂ４）分散剤については、以下でより詳細に記載する。

【００５６】

ポリオキシメチレン

本発明によれば、バインダーは、４０～９７．５質量％のポリオキシメチレン（本明細書では「ＰＯＭ」とも称する）を含む。好ましい実施形態では、バインダーは、バインダーの総量に対して、６２～９４．９５質量％のＰＯＭ、および特に好ましくは８３～９２．９質量％のＰＯＭを含む。

【００５７】

少なくとも１つのＰＯＭをバインダーにおいて使用できる。本発明における「少なくとも１つのＰＯＭ」とは、正確に１つのＰＯＭ、および２つ以上のＰＯＭの混合物も意味する。

【００５８】

本発明の目的のために、「ポリオキシメチレン」または「ＰＯＭ」という用語は、ＰＯＭ自体、すなわちポリオキシメチレンホモポリマーと、ポリオキシメチレンコポリマーおよびポリオキシメチレンターポリマーとの両方を包含する。

【００５９】

ＰＯＭホモポリマーは、通常、ホルムアルデヒド源から選択されるモノマーの重合によって調製される。

【００６０】

「ホルムアルデヒド源」という用語は、ＰＯＭの調製の反応条件下でホルムアルデヒドを遊離させることができる物質を指す。

【００６１】

ホルムアルデヒド源は、有利には、環状または直鎖状のホルマールの群から選択され、特にホルムアルデヒドおよび１，３，５－トリオキサンからなる群から選択される。１，３，５－トリオキサンが特に好ましい。

【００６２】

ＰＯＭコポリマーはそれ自体知られており、市販されている。それらは、通常、主モノマーとしてのトリオキサンの重合によって調製される。また、コモノマーが付随して使用される。主モノマーは、好ましくは、トリオキサンおよび他の環状または直鎖状のホルマールまたは他のホルムアルデヒド源から選択される。

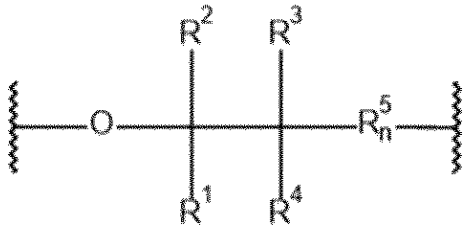
【００６３】

「主モノマー」という表現は、モノマーの総量、すなわち、主モノマーおよびコモノマーの合計におけるこれらのモノマーの割合が、モノマーの総量におけるコモノマーの割合よりも大きいことを示すものと意図されている。

【００６４】

極めて一般的に、ＰＯＭは、本発明によれば、主ポリマー鎖中に少なくとも５０モル％の繰り返し単位－CH_2O－を有する。好適なポリオキシメチレン（ＰＯＭ）コポリマーは、特に、繰り返し単位－CH_2O－および０．０１～２０モル％、特に０．１～１０モル％、および非常に特に好ましくは０．５～６モル％の式（Ｉ）

【化１】



(I)

の繰り返し単位を含むものであり、

式中、

R^1～R^4は、互いにそれぞれ独立して、Ｈ、C_1C_4アルキルおよびハロゲン置換C_1C_4アルキルからなる群から選択され、

R^5は、化学結合、（－$CR^{5a}R^{5b}$－）基および（－$CR^{5a}R^{5b}O$－）基からなる群から選択され、

R^{5a}およびR^{5b}は、互いにそれぞれ独立して、Ｈおよび非置換または少なくとも一置換のC_1C_4アルキルからなる群から選択され、置換基は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、ＯＨおよびC_1C_4アルキルからなる群から選択され、そして

ｎは、０、１、２または３である。

【００６５】

ｎが０の場合には、R^5は隣接炭素原子と酸素原子との間の化学結合である。R^5が（－$CR^{5a}R^{5b}O$－）基である場合には、（－$CR^{5a}R^{5b}O$－）基の酸素原子（Ｏ）は、式（Ｉ）の別の炭素原子（Ｃ）に結合し、式（Ｉ）の酸素原子（Ｏ）に結合していない。換言すれば、式（Ｉ）は、過酸化物化合物を含まない。同じことは式（ＩＩ）についても当てはまる。

【００６６】

本発明の文脈において、例えば、式（Ｉ）中の基R^1～R^4について上記で定義したようなC_1C_4アルキルなどの定義は、この置換基（基）が１～４の炭素原子数を有するアルキル基であることを意味する。アルキル基は、直鎖状または分岐状であってよく、そして任意に環状であってもよい。環状成分および直鎖状成分の両方を有するアルキル基も同様にこの定義に該当する。アルキル基の例は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソ－プロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃブチルおよびｔｅｒｔブチルである。

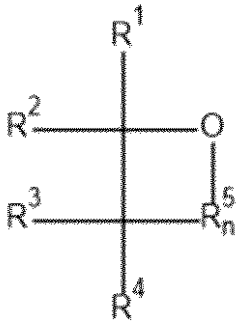
【００６７】

本発明の文脈において、例えば、式（Ｉ）中の基R^1～R^4について上記で定義したようなハロゲン置換C_1～C_4－アルキルなどの定義は、C_1C_4アルキルが少なくとも１つのハロゲンで置換されていることを意味する。ハロゲンは、Ｆ（フッ素）、Ｃｌ（塩素）、Ｂｒ（臭素）およびＩ（ヨウ素）である。

【００６８】

式（Ｉ）の繰り返し単位は、有利には、第１コモノマーとして環状エーテルの開環によってＰＯＭコポリマー中に導入することができる。一般式（ＩＩ）

【化２】



(II)

（式中、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}およびｎは、一般式（Ｉ）について上記で定義した意味を有する）の第１コモノマーが好ましい。

【００６９】

第１コモノマーとして、例えば、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、１，３－ブチレンオキシド、１，３－ジオキサン、１，３－ジオキソランおよび１，３－ジオキセパンを環状エーテルとして、および直鎖状オリゴホルマールまたはポリホルマール、例えばポリジオキソランまたはポリジオキセパンが挙げられる。１，３ジオキソランおよび１，３ジオキセパンが特に好ましい第１コモノマーであり、１，３ジオキソランが第１コモノマーとして非常に特に好ましい。

【００７０】

ホルムアルデヒド源を第１コモノマーおよび第２コモノマーと反応させることによって得ることができるＰＯＭポリマーも同様に好適である。第２コモノマーの添加により、特に、ＰＯＭターポリマーを調製することが可能となる。

【００７１】

第２コモノマーは、好ましくは、式（ＩＩＩ）

【化３】



(III)

の化合物および式（ＩＶ）

【化４】



(IV)

の化合物からなる群から選択され、

式中、

Ｚは、化学結合、（－Ｏ－）基および（－ＯＲ^{6}Ｏ－）基からなる群から選択され、式中、Ｒ^{6}は、非置換のＣ$_{1}$Ｃ$_{8}$アルカンジイルおよびＣ$_{3}$Ｃ$_{8}$シクロアルカンジイルからなる群から選択される。第２のコモノマーは、例えばさらなる添加剤として、第１のフィードストック、第２のフィードストック、または第１および第２のフィードストックの両方で使用してもよい。

【００７２】

Ｃ$_{1}$Ｃ$_{8}$アルカンジイルは、２の自由原子価および１～８の炭素原子数を有する炭化水

素である。本発明によるC_1C_8アルカンジイルは、分岐状または非分岐状とすることができる。

【００７３】

C_3C_8シクロアルカンジイルは、２の自由原子価および３～８の炭素原子数を有する環状炭化水素である。２の自由原子価、環状および直鎖状成分、および３～８の炭素原子数を有する炭化水素も同様にこの定義に該当する。

【００７４】

第２コモノマー（ｂ１ｃ）の好ましい例は、エチレンジグリシジル、ジグリシジルエーテル、およびグリシジル化合物とホルムアルデヒド、ジオキサンまたはトリオキサンとの２：１のモル比から調製されたジエーテル、および同様に２モルのグリシジル化合物と２～８個の炭素原子を有する１モルの脂肪族ジオールとから調製されたジエーテル、例えば、エチレングリコール、１，４ブタンジオール、１，３ブタンジオール、１，３シクロブタンジオール、１，２プロパンジオールおよび１，４シクロヘキサンジオールのジグリシジルエーテルである。

【００７５】

好ましい実施形態では、成分（ｂ１）は、少なくとも５０モル％のホルムアルデヒド源、０．０１～２０モル％の少なくとも１つの第１コモノマーおよび０～２０モル％の少なくとも１つの第２コモノマー（ｂ１ｃ）の重合によって調製されるポリオキシメチレン（ＰＯＭ）コポリマーである。

【００７６】

特に好ましい実施形態では、ＰＯＭは、８０～９９．９８モル％、好ましくは８８～９９モル％のホルムアルデヒド源、０．１～１０モル％、好ましくは０．５～６モル％の少なくとも１つの第１コモノマー、および０．１～１０モル％、好ましくは０．５～６モル％の少なくとも１つの第２コモノマーの重合によって調製されるＰＯＭコポリマーであってよい。

【００７７】

さらなる好ましい実施形態では、ＰＯＭは、少なくとも５０モル％のホルムアルデヒド源、０．０１～２０モル％の一般式（ＩＩ）の少なくとも１つの第１コモノマー、および０～２０モル％の、式（ＩＩＩ）の化合物および式（ＩＶ）の化合物からなる群から選択される少なくとも１つの第２コモノマーの重合によって調製されるＰＯＭコポリマーであってよい。

【００７８】

本発明の好ましい実施形態では、ＰＯＭのＯＨ末端基の少なくとも一部はキャップされる。ＯＨ末端基をキャップする方法は、当業者に知られている。例えば、ＯＨ末端基は、エーテル化またはエステル化によってキャップすることができる。

【００７９】

共押出に有用な好ましいＰＯＭコポリマーは、少なくとも１５０℃、好ましくは１５０～２００℃、最も好ましくは１６０～１８０℃の融点を有する。ＰＯＭの融点は、加熱および冷却速度２０Ｋ／分で、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ１１３５７－３（２０１３－０４）に従って、約８．５ｍｇの試料質量で測定される。

【００８０】

好ましいＰＯＭコポリマーは、５０００ｇ／モル～３０００００ｇ／モル、好ましくは１００００～２４００００ｇ／モル、特に好ましくは８００００～２２００００ｇ／モルの範囲の質量平均分子量M_wを有する。

【００８１】

好ましいＰＯＭコポリマーは、数平均分子量M_n（以下に記載のように決定する）を、好ましくは８０００～８５０００ｇ／モルの範囲、好ましくは９０００～３８０００ｇ／モルの範囲で有する。

【００８２】

共押出に有用な好ましいＰＯＭコポリマーは、メルトフローレート（ＭＦＲ）をＩＳＯ

１１３３－１に従って１９０℃および２．１６ｋｇを用いて、１０ｇ／１０分以下、好ましくは０．５～８ｇ／１０分、最も好ましくは１～５ｇ／１０分で有する。

【００８３】

１．４～１４の多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を有するＰＯＭコポリマーが特に好ましく、Ｍｗ／Ｍｎは、より好ましくは２．１～１４の範囲である。

【００８４】

ポリマーおよびＰＯＭの分子量は、ＳＥＣ装置（サイズ排除クロマトグラフィー）でサイズ排除クロマトグラフィーを用いて測定した。このＳＥＣ装置は、以下の別個のカラム：長さ５ｃｍ、直径８ｍｍの予備カラムと、長さ３０ｃｍ、直径７．５ｍｍの２本目の直線状カラムの組み合わせで構成されていた。両カラムの分離材料は、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社のＰＬＨＦＩＰゲルであった。使用した検出器は、Ａｇｉｌｅｎｔ１１００の示差屈折計を備えていた。ヘキサフルオロイソプロパノールに０．０５％のカリウムトリフルオロアセテートを加えた混合物を溶離液として使用した。流速は１ｍｌ／分、カラム温度は３５℃であった。溶離液１リットル当たり検体１．５ｇの濃度の溶液を６０マイクロリットル注入した。この検体溶液は、あらかじめＭｉｌｌｉｐｏｒ Ｍｉｌｌｅｘ ＦＧ（孔幅０．２マイクロメートル）でろ過してあった。校正には、分子量Ｍが８００～２．２２０．０００ｇ／ｍｏｌのＰＳＳ（Ｍａｉｎｚ，ＤＥ）の狭分散ＰＭＭＡ標準試料を使用した。多分散度指数は、質量平均分子量を数平均分子量で割ったものとして定義される。

【００８５】

質量平均分子量（M_w）および数平均分子量（M_n）の測定は、一般にゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって行われる。ＧＰＣはサイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）としても知られている。

【００８６】

ＰＯＭの調製方法は、当業者に既知である。

【００８７】

ポリオレフィン

バインダーは通常、２～３５質量％のポリオレフィン（本明細書では「ＰＥ」とも称する）を含む。好ましい実施形態において、バインダーは、バインダーの総量に対して、３～２０質量％のポリオレフィン、および特に好ましくは４～１５質量％のポリオレフィンを含む。

【００８８】

本発明によれば、ポリオレフィンは少なくとも１つのポリオレフィンである。本発明における「少なくとも１つのポリオレフィン」とは、正確に１つのポリオレフィン、および２つ以上のポリオレフィンの混合物も意味する。

【００８９】

ポリオレフィンはそれ自体既知であり、市販されている。それらは通常、C_2C_8アルケンモノマーの重合によって、好ましくはC_2C_4アルケンモノマーの重合によって調製される。

【００９０】

本発明の文脈において、C_2C_8アルケンは、２～８個の炭素原子および少なくとも１つの炭素－炭素二重結合（Ｃ＝Ｃ二重結合）を有する非置換または少なくとも一置換の炭化水素を意味する。「少なくとも１つの炭素－炭素二重結合」は、正確に１つの炭素－炭素二重結合および２つ以上の炭素－炭素二重結合を意味する。

【００９１】

言い換えれば、C_2C_8アルケンは、２～８個の炭素原子を有する炭化水素が不飽和であることを意味する。炭化水素は、分岐状または非分岐状であってよい。１つのＣ＝Ｃ－二重結合を有するC_2C_8アルケンの例は、エテン、プロペン、１－ブテン、２－ブテン、２－メチル－プロペン（＝イソブチレン）、１－ペンテン、２－ペンテン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、３－ヘキセンお

よび４－メチル－１－ペンテンである。２つ以上のＣ－Ｃ－二重結合を有するＣ$_2$Ｃ$_8$アルケンの例は、アレン、１，３－ブタジエン、１，４－ペンタジエン、１，３ペンタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン（＝イソプレン）である。

【００９２】

Ｃ$_2$Ｃ$_8$アルケンが１つのＣ－Ｃ二重結合を有する場合、それらのモノマーから調製されるポリオレフィンは直鎖状である。１つを超える二重結合がＣ$_2$～Ｃ$_8$－アルケンに存在する場合、それらのモノマーから調製されるポリオレフィンは架橋され得る。直鎖状ポリオレフィンが好ましい。

【００９３】

ポリオレフィンの調製中に異なるＣ$_2$Ｃ$_8$アルケンモノマーを使用することによって調製されるポリオレフィンコポリマーを使用することも可能である。

【００９４】

好ましくは、ポリオレフィンは、ポリメチルペンテン、ポリ－１－ブテン、ポリイソブチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレンからなる群から選択される。当業者に知られており市販されているようなポリエチレンおよびポリプロピレンおよびそれらのコポリマーが特に好ましい。

【００９５】

ポリオレフィンは、当業者に既知の如何なる重合プロセスによっても調製してよく、好ましくはフリーラジカル重合によって、例えばエマルション、ビーズ、溶液またはバルク重合によって調製してよい。可能な開始剤は、モノマーおよび重合の種類に応じて、ペルオキシ化合物およびアゾ化合物などのフリーラジカル開始剤であり、開始剤の量は一般にモノマーに対して０．００１～０．５質量％の範囲である。

【００９６】

さらなるポリマー

バインダーは、１～２５質量％のさらなるポリマーをさらに含んでもよい。好ましい実施形態において、バインダーは、バインダーの総量に対して、２～２０質量％のさらなるポリマー、および特に好ましくは４～１６質量％のさらなるポリマーを含む。

【００９７】

本発明によるさらなるポリマーは、少なくとも１つのさらなるポリマーである。本発明における「少なくとも１つのさらなるポリマー」とは、正確に１つのさらなるポリマー、および２つ以上のさらなるポリマーの混合物も意味する。

【００９８】

既に上述したように、少なくとも１つのさらなるポリマーは、ポリオキシメチレン、ポリオレフィンおよび以下に記載する分散剤とは異なる。

【００９９】

本発明によれば、少なくとも１つのさらなるポリマーは、好ましくは、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリアミド、ビニル芳香族ポリマー、ポリ（ビニルエステル）、ポリ（ビニルエーテル）、ポリ（アルキル（メタ）アクリレート）およびそれらのコポリマーからなる群から選択される。

【０１００】

好ましくは、さらなるポリマーは、ポリ（Ｃ$_2$～Ｃ$_6$－アルキレンオキシド）、脂肪族ポリウレタン、脂肪族非架橋エポキシド、脂肪族ポリアミド、ビニル芳香族ポリマー、脂肪族Ｃ$_1$～Ｃ$_8$カルボン酸のポリ（ビニルエステル）、Ｃ$_1$～Ｃ$_8$アルキルビニルエーテルのポリ（ビニルエーテル）、Ｃ$_1$～$_8$アルキルのポリ（アルキル（メタ）アクリレート）およびそれらのコポリマーからなる群から選択される。

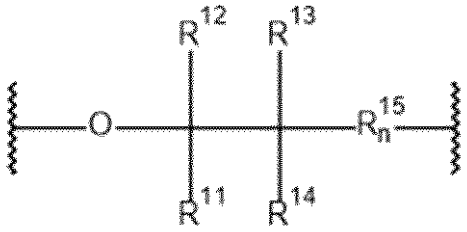
【０１０１】

好ましいさらなるポリマーを、以下でより詳細に記載する。

【０１０２】

ポリエーテルは、式（Ｖ）

【化５】



(V)

の繰り返し単位を含み、

式中、

R^{11}～R^{14}は、互いにそれぞれ独立して、Ｈ、C_1C_4アルキルおよびハロゲン置換C_1C_4アルキルからなる群から選択され、

R^{15}は、化学結合、（－$CR^{15a}R^{15b}$－）基および（－$CR^{15a}R^{15b}O$－）基からなる群から選択され、

式中、

R^{15a}およびR^{15b}は、互いにそれぞれ独立して、Ｈおよび非置換または少なくとも一置換のＣ１Ｃ４アルキルからなる群から選択され、置換基は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、ＯＨおよびC_1C_4アルキルからなる群から選択され、そして

ｎは、０、１、２または３である。

【０１０３】

ｎが０の場合には、R^{15}は隣接炭素原子と酸素原子との間の化学結合である。R^{15}が（－$CR^{15a}R^{15b}O$－）基である場合には、（－$CR^{15a}R^{15b}O$－）基の酸素原子（Ｏ）は、式（Ｖ）の別の炭素原子（Ｃ）に結合し、式（Ｖ）の酸素原子（Ｏ）に結合していない。換言すれば、式（Ｖ）は、過酸化物化合物を含まない。同じことは式（ＶＩ）についても当てはまる。

【０１０４】

典型的なポリエーテルおよびそれらの調製は当業者に知られている。

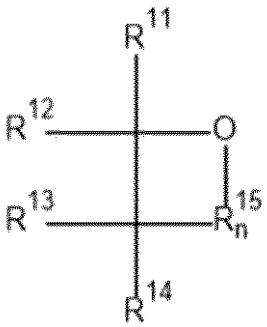
【０１０５】

本発明によれば、好ましいポリエーテルは、例えば、ポリ（アルキレンオキシド）としても知られているポリ（アルキレングリコール）である。

【０１０６】

ポリアルキレンオキシドおよびそれらの調製は当業者に知られている。それらは、通常、水および二価アルコールまたは多価アルコールと環状エーテル、すなわち、一般式（ＶＩ）のアルキレンオキシドとの相互作用によって合成される。反応は、酸性または塩基性の触媒によって触媒される。反応は、一般式（ＶＩ）

【化６】



(VI)

の環状エーテルのいわゆる開環重合であり、

式中、
R^{11}～R^{15}は、式（Ｖ）について上記で定義したのと同じ意味を有する。
【０１０７】
本発明によれば、好ましいポリ（アルキレンオキシド）は、環内に２～６個の炭素原子を有する一般式（ＶＩ）のモノマーに由来する。換言すれば、好ましくは、ポリ（アルキレンオキシド）は、ポリ（C_2～C_6アルキレンオキシド）である。特に好ましくは、１，３ジオキソラン、１，３ジオキセパンおよびテトラヒドロフラン（ＩＵＰＡＣ名：オキソラン）からなる群から選択されるモノマーに由来するポリ（アルキレンオキシド）である。換言すれば、特に好ましくは、ポリ（アルキレンオキシド）は、ポリ－１，３ジオキソラン、ポリ－１，３ジオキセパンおよびポリテトラヒドロフランからなる群から選択される。
【０１０８】
一実施形態では、ポリ（アルキレンオキシド）はＯＨ末端基を含むことができる。別の実施形態では、ポリ（アルキレンオキシド）のＯＨ末端基の少なくとも一部はキャップすることができる。ＯＨ末端基をキャップする方法は当業者に知られている。例えば、ＯＨ末端基は、エーテル化またはエステル化によってキャップすることができる。
【０１０９】
ポリ（アルキレンオキシド）の質量平均分子量は、好ましくは、１０００～１０００００ｇ／モル、特に好ましくは１２００～８００００ｇ／モルの範囲、およびより好ましくは１５００～５００００ｇ／モルの範囲である。
【０１１０】
ポリウレタンはカルバメート単位を有するポリマーである。ポリウレタンおよびその調製は当業者に既知である。
【０１１１】
本発明においては脂肪族ポリウレタンが好ましい。それらは、例えば、脂肪族ポリイソシアネートおよび脂肪族ポリヒドロキシ化合物の重付加によって調製することができる。ポリイソシアネートのうち、一般式（ＶＩＩ）
ＯＣＮ－R^7－ＮＣＯ　（ＶＩＩ）
のジイソシアネートが好ましく、
式中、
R^7は、置換または非置換のC_1～C_{20}アルカンジイルまたはC_4～C_{20}シクロアルカンジイルであり、置換基は、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＣ１Ｃ６アルキルからなる群から選択される。
【０１１２】
好ましくは、R^7は、置換または非置換のC_2C_{12}アルカンジイルまたはC_6C_{15}シクロアルカンジイルである。
【０１１３】
C_1C_{20}アルカンジイルは、２の自由原子価および１～２０の炭素原子数を有する炭化水素である。本発明によるC_1C_{20}アルカンジイルは、分岐状または非分岐状とすることができる。
【０１１４】
本発明の文脈において、C_4～C_{20}シクロアルカンジイルなどの定義は、C_4C_{20}シクロアルカンジイルを意味する。C_4C_{20}シクロアルカンジイルは、２の自由原子価および４～２０の炭素原子数を有する環状炭化水素である。２の自由原子価、環状およびさらに直鎖状成分、および４～２０の炭素原子数を有する炭化水素も同様にこの定義に該当する。
【０１１５】
好ましいジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，２－ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、１，４ジイソシアナトメチルシク

ロヘキサンおよびイソホロンジイソシアネート（ＩＵＰＡＣ名：５－イソシアナト１（イソシアナトメチル）１，３，３トリメチル－シクロヘキサン）からなる群から選択される。

【０１１６】

ジイソシアネートはオリゴマーで、例えば二量体または三量体形態で使用してもよい。ポリイソシアネートの代わりに、例えば、フェノールまたはカプロラクタムの付加反応により、記載したイソシアネートから得られる従来のブロックポリイソシアネートを使用することも可能である。

【０１１７】

脂肪族ポリウレタンの調製に好適なポリヒドロキシ化合物は、例えば、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルアミド、またはポリアセタール、またはそれらの混合物である。

【０１１８】

ポリウレタンの調製に好適な鎖延長剤は、低分子量ポリオール、特にジオールおよびポリアミン、特にジアミンまたは水である。

【０１１９】

ポリウレタンは、好ましくは熱可塑性であり、従って好ましくは本質的に未架橋であり、すなわち、それらは分解の有意な徴候を伴わずに繰り返し溶融できる。それらの低減された比粘度は、概して、ジメチルホルムアミド中３０℃で測定して、０．５～３ｄｌ／ｇ、好ましくは１～２ｄｌ／ｇである。

【０１２０】

ポリエポキシドは、少なくとも２つのエポキシド基を含む。エポキシド基は、グリシジル基またはオキシラン基としても知られている。「少なくとも２つのエポキシド基」は正確に２つのエポキシド基および３つ以上のエポキシド基も意味する。

【０１２１】

ポリエポキシドおよびその調製は、当業者に既知である。例えば、ポリエポキシドは、エピクロルヒドリン（ＩＵＰＡＣ名：クロルメチルオキシラン）およびジオール、ポリオールまたはジカルボン酸の反応によって調製される。このようにして調製されたポリエポキシドは、エポキシド末端基を有するポリエーテルである。

【０１２２】

ポリエポキシドを調製する別の可能性は、グリシジル（メタ）アクリレート（ＩＵＰＡＣ名：オキシラン－２－イルメチル－２－メチルプロプ－２－エノエート）とポリオレフィンまたはポリアクリレートとの反応である。これにより、エポキシ末端基を有するポリオレフィンまたはポリアクリレートが得られる。

【０１２３】

好ましくは、脂肪族未架橋ポリエポキシドが使用される。エピクロルヒドリンと２，２ビス（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン（ビスフェノールＡ）とのコポリマーが特に好ましい。

【０１２４】

成分（ｂ３）（少なくとも１つのさらなるポリマー（ＦＰ））は、ポリアミドも含むことができる。脂肪族ポリアミドが好ましい。

【０１２５】

好適なポリアミドの固有粘度は、一般に１５０～３５０ｍｌ／ｇ、好ましくは１８０～２７５ｍｌ／ｇである。固有粘度は、ここでは、ＩＳＯ３０７に従って２５℃で９６質量％の硫酸中０．５質量％のポリアミドの溶液から決定される。

【０１２６】

好ましいポリアミドは、半結晶質または非晶質ポリアミドである。

【０１２７】

成分（ｂ３）として好適なポリアミドの例は、７～１３環員を有するラクタムに由来するものである。他の好適なポリアミドは、ジカルボン酸とジアミンとの反応によって得ら

れるものである。
【０１２８】
ラクタムに由来するポリアミドについて挙げられる例は、ポリカプロラクタム、ポリカプリロラクタム、および／またはポリラウロラクタムに由来するポリアミドである。
【０１２９】
ジカルボン酸およびジアミンから得ることができるポリアミドが使用される場合、使用できるジカルボン酸は、６～１４個の炭素原子、好ましくは６～１０個の炭素原子を有するアルカンジカルボン酸である。芳香族ジカルボン酸も好適である。
【０１３０】
ジカルボン酸としてここで言及し得る例は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、およびテレフタル酸および／またはイソフタル酸である。
【０１３１】
好適なジアミンの例は、４～１４個の炭素原子を有するアルカンジアミン、特に６～８個の炭素原子を有するアルカンジアミン、および芳香族ジアミン、例えば、ｍ－キシリレンジアミン、ジ（４－アミノフェニル）メタン、ジ（４－アミノシクロヘキシル）メタン、２，２－ジ（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ジ（４－アミノシクロヘキシル）－プロパン、および１，５－ジアミノ－２－メチルペンタンである。
【０１３２】
他の好適なポリアミドは、上述および後述のモノマーのうち２つ以上の共重合によって得ることができるもの、および複数のポリアミドの任意の所望の混合比の混合物である。
【０１３３】
好ましいポリアミドは、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレン－セバカミド、およびポリカプロラクタム、およびナイロン６／６，６、特に７５～９５質量％のカプロラクタム単位の割合を有するものである。
【０１３４】
ナイロン６と他のポリアミドとの混合物、特にナイロン６／６，６（ＰＡ６／６６）との混合物が特に好ましく、８０～５０質量％のＰＡ６と２０～５０質量％のＰＡ６／６６との混合物が特に好ましく、ＰＡ６／６６は混合物中のＰＡ６／６６の総質量に対して７５～９５質量％のカプロラクタム単位を含む。
【０１３５】
以下の非限定的なリストは、上記のポリアミド、および他の好適なポリアミド、および含まれるモノマーを含む。
【０１３６】
ＡＢポリマー：
ＰＡ４　ピロリドン
ＰＡ６　ε－カプロラクタム
ＰＡ７　エタノールラクタム
ＰＡ８　カプリロラクタム
ＰＡ９　９－アミノペラルゴン酸
ＰＡ１１　１１－アミノウンデカン酸
ＰＡ１２　ラウロラクタム。
【０１３７】
ＡＡ／ＢＢポリマー：
ＰＡ４６　テトラメチレンジアミン、アジピン酸
ＰＡ６６　ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸
ＰＡ６９　ヘキサメチルエンジアミン、アゼライン酸
ＰＡ６１０　ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸
ＰＡ６１２　ヘキサメチレンジアミン、デカンジカルボン酸
ＰＡ６１３　ヘキサメチレンジアミン、ウンデカンジカルボン酸
ＰＡ１２１２　１，１２－ドデカンジアミン、デカンジカルボン酸

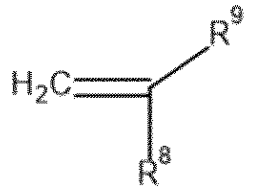
ＰＡ１３１３　１，１３－ジアミノトリデカン、ウンデカンジカルボン酸
ＰＡ６Ｔ　ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸
ＰＡ　ＭＸＤ６　ｍ－キシリレンジアミン、アジピン酸。
【０１３８】
　ＰＡ６Ｉ　ヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸
ＰＡ６－３－Ｔ　トリメチルヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸
ＰＡ６／６Ｔ　（ＰＡ６およびＰＡ６Ｔを参照されたい）
ＰＡ６／６６　（ＰＡ６およびＰＡ６６を参照されたい）
ＰＡ６／１２　（ＰＡ６およびＰＡ１２を参照されたい）
ＰＡ６６／６／６１０　（ＰＡ６６、ＰＡ６およびＰＡ６１０を参照されたい）
ＰＡ６Ｉ／６Ｔ　（ＰＡ６ＩおよびＰＡ６Ｔを参照されたい）
ＰＡ　ＰＡＣＭ６　ジアミノジシクロヘキシルメタン、アジピン酸
ＰＡ　ＰＡＣＭ１２　ジアミノジシクロヘキシルメタン、ラウロラクタム
ＰＡ６Ｉ／６Ｔ／ＰＡＣＭ　ＰＡ６Ｉ／６Ｔ＋ジアミノジシクロヘキシルメタンとして
ＰＡ１２／ＭＡＣＭＩ　ラウロラクタム、ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、イソフタル酸
ＰＡ１２／ＭＡＣＭＴ　ラウロラクタム、ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、テレフタル酸
ＰＡ　ＰＤＡ－Ｔ　フェニレンジアミン、テレフタル酸。
【０１３９】
　好ましいポリアミドは、ＰＡ６、ＰＡ６６およびＰＡ　ＰＡＣＭ６である。
【０１４０】
　ビニル芳香族ポリマーは、モノマー単位として非置換または少なくとも一置換のスチレンを有するポリオレフィンである。好適な置換基は、例えば、Ｃ１Ｃ６アルキル、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＯＨである。好ましいビニル芳香族ポリマーは、ポリスチレン、ポリ－αメチルスチレン、およびアクリルエステルとアクリロニトリルとメタクリロニトリルとからなる群から選択されるコモノマーを最大３０質量％有するそれらのコポリマーからなる群から選択される。
【０１４１】
　ビニル芳香族ポリマーは市販されており、当業者に知られている。これらのポリマーの調製もまた、当業者に知られている。
【０１４２】
　好ましくは、ビニル芳香族ポリマーは、フリーラジカル重合によって、例えばエマルション、ビーズ、溶液またはバルク重合によって調製される。可能な開始剤は、モノマーおよび重合の種類に応じて、過酸化物化合物およびアゾ化合物などのフリーラジカル開始剤であり、開始剤の量は一般にモノマーに対して０．００１～０．５質量％の範囲である。
【０１４３】
　ポリ（ビニルエステル）およびその調製は当業者に知られている。ポリ（ビニルエステル）は、ビニルエステルの重合によって好ましくは調製される。本発明の好ましい実施形態において、ビニルエステルは、脂肪族Ｃ１Ｃ６カルボン酸のビニルエステルである。好ましいモノマーはビニルアセテートおよびビニルプロピオネートである。これらのモノマーは、ポリ（ビニルアセテート）およびポリ（ビニルプロピオネート）ポリマーを形成する。
【０１４４】
　ポリ（ビニルエーテル）は、ビニルエーテルモノマーの重合によって調製される。ポリ（ビニルエーテル）およびその調製は、当業者に知られている。好ましい実施形態では、ビニルエーテルは、脂肪族Ｃ１Ｃ８アルキルエーテルのビニルエーテルである。好ましいモノマーは、メチルビニルエーテルおよびエチルビニルエーテルであり、重合中にポリ（メチルビニルエーテル）およびポリ（エチルビニルエーテル）を形成する。
【０１４５】

好ましくは、ポリ（ビニルエーテル）は、フリーラジカル重合によって、例えばエマルション、ビーズ、溶液、懸濁液またはバルク重合によって調製される。可能な開始剤は、モノマーおよび重合の種類に応じて、過酸化物化合物およびアゾ化合物などのフリーラジカル開始剤であり、開始剤の量は一般にモノマーに対して０．００１～０．５質量％の範囲である。

【０１４６】

本発明におけるポリ（アルキル（メタ）アクリレート）は、ポリ（アルキルアクリレート）、ポリ（アルキルメタクリレート）およびそれらのコポリマーを含む。ポリ（アルキル（メタ）アクリレート）は、式（ＶＩＩＩ）

【化７】



(VIII)

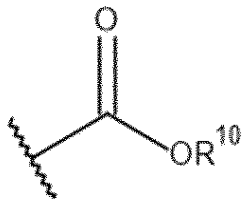
のモノマーに由来する単位を含み、

式中、

R^8は、ＨおよびＣ１Ｃ８アルキルからなる群から選択され、そして

R^9は、式（ＩＸ）

【化８】



(IX)

の基であり、

式中、R^{10}は、C^1C^{14}アルキルである。

【０１４７】

好ましくは、R^8は、ＨおよびC_1～C_4－アルキルからなる群から選択され、特に好ましくは、R^8は、Ｈまたはメチルである。好ましくは、R^{10}は、C_1～C_8－アルキルであり、特に好ましくは、Ｒ１０は、メチルまたはエチルである。

【０１４８】

式（ＶＩＩＩ）のR^8がＨであり、R^9が式（ＩＸ）の基であり、そして式（ＩＸ）のR^{10}がメチルである場合には、式（ＶＩＩＩ）のモノマーはメチルアクリレートである。

【０１４９】

式（ＶＩＩＩ）のR^8がＨであり、R^9が式（ＩＸ）の基であり、そして式（ＩＸ）のR^{10}がエチルである場合、式（ＶＩＩＩ）のモノマーはエチルアクリレートである。

【０１５０】

式（ＶＩＩＩ）のR^8がメチルであり、R^9が式（ＩＸ）の基である場合には、式（ＶＩ）のモノマーは、メタクリル酸エステルである。

【０１５１】

ポリ（アルキル（メタ）アクリレート）は、モノマーとして、各場合にポリ（アルキル（メタ）アクリレート）の総量に対して、好ましくは４０～１００質量％のメタクリル酸エステル、特に好ましくは７０～１００質量％のメタクリル酸エステル、およびより好ましくは８０～１００質量％のメタクリル酸エステルを含む。

【０１５２】
別の好ましい実施形態では、ポリ（アルキル（メタ）アクリレート）は、モノマーとして、各場合にポリ（アルキル（メタ）アクリレート）の総質量に対して、２０～１００質量％のメチルアクリレート、エチルアクリレートまたはこれらの混合物、好ましくは４０～１００質量％のメチルアクリレート、エチルアクリレートまたはこれらの混合物、および特に好ましくは５０～１００質量％のメチルアクリレート、エチルアクリレートまたはこれらの混合物を含む。
【０１５３】
当業者には、成分（ｂ１）、（ｂ２）および（ｂ３）の調製のための上記のモノマーが、重合反応中にそれらの構造の変化を起こす可能性があることが知られている。結果として、ポリマーの構成単位は、それらが由来するモノマーと同じではない。しかしながら、当業者には、どのモノマーがポリマーのどの構成単位に対応するかが知られている。
【０１５４】
配合または射出成形による処理の条件下では、成分（ｂ１）、ポリオキシメチレン（ＰＯＭ）、および成分（ｂ３）、少なくとも１つのさらなるポリマー（ＦＰ）の間でトランスアセタール化が実質的に起こらない、すなわち、コモノマー単位の交換が実質的に起こらない。
【０１５５】
融合フィラメント製造プロセスに特に有用である本発明の別の実施形態では、少なくとも１つのさらなるポリマー（ＦＰ）は、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリアミド、ビニル芳香族ポリマー、ポリ（ビニルエステル）、ポリ（ビニルエーテル）、ポリ（アルキル（メタ）アクリレート）およびそれらのコポリマーからなる群から選択される。
【０１５６】
添加剤
本発明の一実施形態において、フィードストックは、０～５体積％の分散剤を含んでよい。好ましい実施形態において、混合物は、各場合に混合物の総体積に対して、０．０５～３体積％の分散剤、および特に好ましくは０．１～３体積％の分散剤を含む。
【０１５７】
分散剤として、１つ以上の分散剤を使用してよい。
【０１５８】
有用な分散剤は一般に当該技術分野で既知である。例として、２００～６００ｇ／モルの低分子量を有するオリゴマーポリエチレンオキシド、ステアリン酸、ステアラミド、ヒドロキシステアリン酸、脂肪アルコール、脂肪アルコールスルホネートおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、および特に好ましくは脂肪酸エステルが挙げられる。
【０１５９】
本発明の一実施形態では、フィードストックはポリソルベートのような他の添加剤を含んでもよい。
【０１６０】
ＰＴＬ形成
本発明によれば、ＰＴＬは以下の工程を実施することによって形成される。
【０１６１】
第１の工程において、第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含む第１のフィードストック、および第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含む第２のフィードストックが提供される。ここで、第１および第２のフィードストックは、４０～７０体積％の金属粉末含有量を有し、そして第１のフィードストックは第２のフィードストック中の粒子と比較して、より小さい平均粒子径の金属粒子またはより高い金属粉末含有量のいずれか、またはより小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方を有する。

【０１６２】
第２の工程では、第１および第２のフィードストックを共押出して、第１の層と第２の層とを含むフィルム形状のグリーン体を形成する。この共押出工程において、第２の層は、前記第１および第２のバインダーの溶融温度および／またはガラス転移温度よりも高い温度で第１の層に物質的に接続される。
【０１６３】
第２の工程の後に、フィルム形状のグリーン体を圧延またはカレンダー加工によりさらに後処理する任意の工程を設けてもよい。
【０１６４】
最後に、フィルム形状のグリーン体を脱バインダー、好ましくは触媒により脱バインダーしてブラウン体を形成し、次いで、非酸化性雰囲気下または真空下、好ましくは10^{-4}ｍｂａｒ未満で、および７００～１３００℃の温度でブラウン体を焼結して、多孔質輸送層を形成する。
【０１６５】
一実施形態は、多層多孔質輸送層の製造方法であり、該方法は、以下の工程、
（ａ）　第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含む第１のフィードストックを提供し、そして第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含む第２のフィードストックを提供する工程であって
第１および第２のフィードストックが、４０～７０体積％の金属粉末含有量を有し、そして
第１のフィードストックが、第２のフィードストックと比較して
（ｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子、
（ｉｉ）　より高い金属粉末含有量、または
（ｉｉｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方
を有する、工程
（ｂ）　第１および第２のフィードストックを共押出して、第１の層と第２の層とを含むフィルム形状のグリーン体を形成する工程であって、第２の層が、第１のポリマーバインダーおよび第２のポリマーバインダーの溶融温度および／またはガラス転移温度よりも高い温度で第１の層に物質的に接続される、工程、
（ｃ）　任意に、フィルム形状のグリーン体を圧延またはカレンダー加工により平滑化する工程、
（ｄ）　フィルム形状のグリーン体を脱バインダーしてブラウン体を形成する工程、
（ｅ）　ブラウン体を非酸化性雰囲気または真空下および７００～１１００℃の温度で焼結して多孔質輸送層を形成する工程、
を含む。
【０１６６】
特に好ましい実施形態は、多層多孔質輸送層の製造方法であり、該方法は、以下の工程、
（ａ）　第１の金属粒子と第１のポリマーバインダーとを含む第１のフィードストックを提供し、そして第２の金属粒子と第２のポリマーバインダーとを含む第２のフィードストックを提供する工程であって
第１および第２のフィードストックが、４０～７０体積％の金属粉末含有量を有し、そして
第１のフィードストックが、第２のフィードストックと比較して
（ｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子、
（ｉｉ）　より高い金属粉末含有量、または
（ｉｉｉ）　より小さい平均粒子径の金属粒子およびより高い金属粉末含有量の両方
を有する、工程
（ｂ）　第１および第２のフィードストックを共押出して、第１の層と第２の層とを含むフィルム形状のグリーン体を形成する工程であって、第２の層が、前記第１のポリマーバ

インダーおよび第２のポリマーバインダーの溶融温度および／またはガラス転移温度よりも高い温度で第１の層に物質的に接続される、工程、
（ｃ）　任意に、フィルム形状のグリーン体を圧延またはカレンダー加工により平滑化する工程、
（ｄ）　フィルム形状のグリーン体を脱バインダーしてブラウン体を形成する工程、
（ｅ）　ブラウン体を非酸化性雰囲気または真空下および７００～１１００℃の温度で焼結して多孔質輸送層を形成する工程、
を含み、
　第１のフィードストックおよび第２のフィードストックは、如何なる溶媒も含まず、
　第１のフィードストックおよび第２のフィードストックは、ＩＳＯ１１３３に従い１９０℃および２１．６ｋｇで５０～７００ｇ／１０分のメルトフローレートを有し、そして
　第１のポリマーバインダー、第２のポリマーバインダー、または第１および第２のポリマーバインダーの両方が、ＩＳＯ１１３３－１に従い１９０℃および２．１６ｋｇで１～５ｇ／１０分のメルトフローレートを有し、そして
　第１のポリマーバインダー、第２のポリマーバインダー、または第１および第２のポリマーバインダーの両方が、
（ｉ）　３５～５５体積％のポリオキシメチレン、
（ｉｉ）　２～１０体積％のポリオレフィン、
（ｉｉｉ）　任意に３～１０体積％のさらなるポリマー、および
（ｉｖ）　任意に０．５～５体積％の分散剤
を含む。

【０１６７】
　フィードストック調製
　工程（ａ）におけるフィードストックは、当業者に既知の任意の方法で調製してよい。好ましくは、フィードストックは、バインダーを溶融し、金属粉末中に混合することによって製造される。例えば、バインダーは二軸押出機で好ましくは１５０～２２０℃、特に１７０～２００℃の温度で溶融できる。金属粉末はその後、同じ範囲の温度でバインダーの溶融物流に必要な量で計量供給される。あるいは、バインダーは、シグマニーダー押出機で、好ましくは１５０～２２０℃、特に１７０～２００℃の温度で溶融してもよい。金属粉末はその後、同じ範囲の温度でバインダーの溶融物流に必要な量で計量供給される。

【０１６８】
　好ましくは、第１のフィードストックおよび第２のフィードストックは、如何なる溶媒も含まない。

【０１６９】
　さらに、配合ライン全体、すなわちホッパー、投入ユニット、二軸スクリュー押出機、造粒機などは、不活性ケース（inert cases）で洗浄できる閉鎖系として好ましくは設定され、粉砕チタンまたは一般的な粉砕金属粉末の安全な取り扱いを改善する。

【０１７０】
　細孔径分布を決定するバインダーマトリックス内での金属粉末の分配および分散混合は、当業者に既知の方法で設計することができるスクリュー設計を適合させることによって影響を受け得る。

【０１７１】
　配合中、バインダーは溶融し、そしてさらなる混合／均質化が行われる。分配および分散混合は、プロセス設計に基づいて調整することができる。特注のスクリュー設計は、当業者に既知の方法で実施できる。溶融ストランドはダイヘッドから押出され、そこで造粒され、そしてさらに冷却される。

【０１７２】
　フィードストックを溶融し、そしてさらに均質化するために如何なる配合方法も使用することができ、例えば、限定するものではないが、ニーダー、遊星型押出機、二軸押出機などを使用できる。

【０１７３】
好ましい実施形態では、二軸スクリュー押出機が主な配合方法として使用され、これによって狭い単峰性または二峰性の細孔径分布が得られる。このようにして、ＰＴＬの酸素輸送特性が改善され、且つ圧力損失が低減されてＰＴＬを介した水輸送が改善される。
【０１７４】
共押出
本発明によれば、第１および第２のフィードストックは、工程（ｂ）において共押出されて第１の層および第２の層を含むフィルム形状のグリーン体を形成し、第２の層は、第１のポリマーバインダーおよび第２のポリマーバインダーの溶融温度および／またはガラス転移温度よりも高い温度で第１の層に物質的に接続される。
【０１７５】
共押出により、加工が簡略化され、１つの工程プロセスで２層以上のＰＴＬを形成することができる。共押出は、２層または多層ＰＴＬ内の気孔率および細孔径分布の勾配、すなわち、ＰＴＬの遷移相における如何なる不連続性または高多孔質領域の形成もなく、第１の層のより小さい気孔率および細孔径から第２の層のより高い気孔率および細孔径への連続的で平滑な遷移がもたらされる。さらに、第１、第２の層および任意のさらなる層の間の界面における内部応力が低減される。これらの結果、酸素－水輸送挙動がより良好になり、機械的特性がより良好になり、そして最終焼結ＰＴＬの欠陥（例えば、限定するものではないが、内部亀裂、隆起または表面の反り）が減少する。
【０１７６】
共押出は、典型的には、それぞれのフィードストックを供給するためのそれぞれの単軸または二軸スクリュー押出機を備えた、当該技術分野で既知の従来のキャストフィルム（共）押出機を使用して行われる。一実施形態では、溶融物は、複数の調節可能な加熱ゾーンを有する０．１～２ｍｍの範囲のギャップを有するフラットダイを通して押出される。押出された溶融物は、ローラーシステムで供給されてさらに形状を低減させ、そして溶融物を冷却し、最終的にフィルム形状のグリーン体の目標最終厚さまで厚さを低減させる。
【０１７７】
任意に、第３、第４、またはそれ以上の層を共押出しして、グリーン体を得、その後に３、４、またはそれ以上の層を含むＰＴＬを得てもよい。追加の層（複数可）は、第１または第２の層上に共押出してよい。層は、気孔率および平均細孔径が最も高い層がバイポーラプレートと接触し、気孔率および平均細孔径がより低い層が流れ、最終的に気孔率および平均細孔径が最も低い層が触媒層と接触するような順序で構成されるべきである。
【０１７８】
ＰＯＭグレードの一部について、バインダー中の最大許容含水量が、バインダー全体に対して０．２質量％未満であることを確実にするのが有用であり得る。必要であれば、含水量を０．２質量％未満に低減するために予備乾燥を行ってよい。例として、予備乾燥は約１００℃の温度で約３時間行ってよい。
【０１７９】
共押出成形について、１７５℃～２２０℃の溶融温度が好ましくは用いられる。このプロセスにより、三次元グリーン体が製造される。
【０１８０】
フィードストックは、全長Ｌが２０～２５Ｄ、および一定のフライトピッチが約１Ｄの３ゾーンスクリューで処理するのが特に有利である。しかしながら、短い圧縮スクリューを使用してもよい。
【０１８１】
溶融物の凝固および冷却の時間的および局所的な差により、特に層厚が低い場合に、応力が発生することがある。これらの応力は、後続の熱処理によって緩和される。高い寸法安定性が必要な場合には、焼戻し工程が必要な場合がある。焼戻しは、空気、液体ワックスまたは油中で、１００℃～１５０℃、好ましくは１１０℃～１３０℃の温度で行ってよい。通常、壁厚１ｍｍにつき１０分の焼戻し時間が必要である。この工程は、脱バインダ

ーと別にまたは同時に脱バインダーオーブンで行うことができる。
【０１８２】
材料の使用を最小限に抑え、面貫通抵抗率を低減し、そして多孔質輸送層の厚さを可能な限り小さく保つために、金属粉末およびバインダーから成形されるフィルムを、厚さ０．１ｍｍ～１ｍｍ、好ましくは厚さ０．１ｍｍ～０．５ｍｍに設計するのが有利である。ここで、最小の層厚は、金属粉末画分の最大粒径またはふるいサイズによって決定され、最大粒径が小さいほど、フィルムの層厚も小さくすることができる。
【０１８３】
例えば、ＰＥＭ電解槽の場合、微小孔層は、ポリマー電解質膜上に配置された触媒層と接触することが想定される。ここで、良好な導電性表面接触を確実にするために、本発明による方法のさらなる発展によれば、触媒、すなわち微細層の自由表面上に担持されることが想定される多孔質輸送層の側面の表面を、フィルム形状のグリーン体の圧延またはカレンダー加工によって平滑化することが想定される。
【０１８４】
好ましい実施形態では、フィルム形状のグリーン体の厚さは０．１～１ｍｍ、好ましくは０．１～０．５ｍｍである。
【０１８５】
本発明の一実施形態では、メートル長のフィルム形状のグリーン体は、取り扱い、保管および移送を容易にするため、スプールに巻くのが好ましい。
【０１８６】
脱バインダー
共押出工程の後、バインダーの少なくとも一部を三次元グリーン体から除去する脱バインダー工程が続く。バインダーは、熱によりまたは触媒により除去する。触媒による脱バインダーが好ましい。
【０１８７】
バインダーの少なくとも一部を除去するため、三次元グリーン体は、ガス状酸を含む雰囲気で処理されることが好ましい。適切なプロセスは、例えば、ＵＳ２００９／０２８８７３９およびＵＳ５１４５９００に記載されている。このプロセス工程は、本発明によれば、好ましくは、バインダーの溶融温度未満の温度で行われる。一般に、脱バインダーは、２０～１５０℃、および特に好ましくは１００～１４０℃の範囲の温度で行われる。好ましくは、脱バインダー工程、０．１～２４時間、特に好ましくは０．５～１２時間、および最も好ましくは０．５～４時間の期間行う。
【０１８８】
必要な処理時間は、処理温度および処理雰囲気中の酸の濃度、および三次元物体の寸法および厚さによって異なる。
【０１８９】
触媒による脱バインダーは、共押出グリーン体に必要な焼戻し効果をもたらし、温度および重力により、大きなグリーンＰＴＬをさらに平坦化する。これは、厚さ１ｍｍ未満のフィルム形状のグリーン体にとって特に重要である。さらに、この工程は、例えば輸送、保管などの間に、スプール上で先にロール状に巻かれたフィルム形状のグリーン体を平坦化するのに役立つ。
【０１９０】
触媒による脱バインダーは、脱バインダー反応速度を遅くする可能性をもたらし、これは、０．１ｍｍ～２ｍｍのギャップを有する薄型フラットダイを高充填ポリマーメルトが迂回し、最終膜厚を調整するためのローラーシステム、および／またはその後のカレンダー加工が続く薄型平板共押出成形に起因する、ＰＴＬ内の避けられない内部応力を緩和するのに好ましい。利用されるフィードストック混合物の熱的性質の違いによる応力に加えて。
【０１９１】
脱バインダーに好適な酸は、例えば、室温で気体であるか、または処理温度以下で気化

することができる無機酸である。例として、ハロゲン化水素および硝酸が挙げられる。ハロゲン化水素は、フッ化水素、塩化水素、臭化水素およびヨウ化水素などである。好適な有機酸は、大気圧で１３０℃未満の沸点を有するもの、例えば、ギ酸、酢酸またはトリフルオロ酢酸およびそれらの混合物である。１３０℃を超える沸点を有する酸、例えばメタンスルホン酸は、より低沸点の酸および／または水との混合物として投入される場合、脱バインダー工程において利用することができる。プロセス工程（ＩＩＩ）のために好ましい酸は、硝酸、１０質量％のシュウ酸水溶液、または水中５０体積％のメタンスルホン酸の混合物である。

【０１９２】

さらに、BF_3およびその無機エーテルとの付加物を酸として使用することができる。

【０１９３】

キャリアガスを用いる場合は、一般に、キャリアガスを酸に通し、予め酸を負荷させておく。このようにして酸を負荷させたキャリアガスは、次に脱バインダーが実施される温度にされる。この温度は、酸の凝縮を避けるために、負荷温度よりも高いことが有利である。好ましくは、脱バインダーが実施される温度は、負荷温度より少なくとも１℃、特に好ましくは少なくとも５℃、および最も好ましくは少なくとも１０℃高い。

【０１９４】

好ましくは、計量装置によって酸をキャリアガスに混合し、酸がもはや凝縮し得ない温度にガス混合物を加熱する。好ましくは、温度は、酸および／またはキャリアガスの昇華および／または気化温度より少なくとも１℃、特に好ましくは少なくとも５℃、および最も好ましくは少なくとも１０℃高い。

【０１９５】

キャリアガスは、一般に、触媒による脱バインダー工程の反応条件下で不活性な任意のガスである。本発明によれば、好ましいキャリアガスは、窒素またはアルゴンであり、最も好ましくは窒素である。バインダーの除去は、減圧下で行ってもよい。

【０１９６】

触媒による脱バインダーは、好ましくは、バインダーのポリオキシメチレン（ＰＯＭ）が、ＰＯＭの総質量に対して、少なくとも８０質量％、好ましくは少なくとも９０質量％、特に好ましくは少なくとも９５質量％程度まで除去されるまで継続される。これは、例えば、質量減少の高さで確認できる。

【０１９７】

触媒による脱バインダー工程の温度で、三次元グリーン体に含まれる金属粉末が化学的および／または物理的反応を起こし得ることは、当業者に知られている。特に、金属粉末の粒子が一緒に融合し、固相遷移、および／または酸性雰囲気またはキャリアガスとの化学反応を起こし得る。

【０１９８】

バインダーについても同様である。触媒による脱バインダー工程の間に、バインダーの組成が変化し得る。

【０１９９】

焼結

グリーン体の脱バインダーの後、三次元ブラウン体を焼結する焼結工程（ｆ）が続く。

【０２００】

焼結後、三次元物体は三次元焼結体である。三次元焼結体は、初期の金属粉末の凝集体を含み、バインダーを本質的に含まない。

【０２０１】

本発明による「バインダーを本質的に含まない」とは、三次元焼結体が、５体積％未満、好ましくは２体積％未満、特に好ましくは０．５体積％未満、および最も好ましくは０．０１体積％未満のバインダーを含むことを意味する。

【０２０２】

焼結プロセス中に金属粉末が一緒に焼結されて焼結無機粉末をもたらすことは当業者に

知られている。さらに、焼結プロセスの間、金属粉末は、化学的および／または物理的反応を起こし得る。結果的に、三次元ブラウン体に含まれる金属粉末は、通常、三次元焼結体に含まれる焼結無機粉末とは異なる。

【０２０３】

焼結は、一般に、粒子を焼結させるのに十分な時間、ブラウン体を７００～１３００℃の温度に加熱することによって行ってよい。

【０２０４】

純チタン粒子の好ましい実施形態では、７００～１１００℃、好ましくは８００～９８０℃、最も好ましくは８５０～９５０℃の焼結温度が使用される。例えば、ＰＴＬを同じ焼結保持時間で９４０℃の代わりに８７０℃で焼結することにより、気孔率を約１５％増加させることができる。さらに、平均細孔径は２～４μｍ増加する。ＰＴＬ全体（２層または３層ＰＴＬ）は、同じ温度で同じ時間焼結される。

【０２０５】

本発明の一実施形態では、焼結は以下の温度プロファイルによって行われる：

ｉ．　２～７℃／分の速度で５５０～６５０℃の温度に加熱する、

ｉｉ．　５５０～６５０℃の温度で０．５～１．５時間保持する、

ｉｉｉ．　２～７℃／分の速度で７００～１０００℃の温度に加熱する、

ｉｖ．　７００～１０００℃の温度で０．５～２時間保持する、および

ｖ．　５～１５℃／分の速度で周囲温度まで冷却する。

【０２０６】

本発明の別の実施形態では、焼結は以下の温度プロファイルによって行われる：

ｉ．　２～７℃／分の速度で５５０～６５０℃の温度に加熱する、

ｉｉ．　５５０～６５０℃の温度で０．５～１．５時間保持する、

ｉｉｉ．　２～７℃／分の速度で６５０～８００℃の温度に加熱する、

ｉｖ．　２～７℃／分の速度で８００～１１００℃の温度に加熱する、

ｖ．　８００～１１００℃の温度で２～５時間保持する、および

ｖｉ．　５～１５℃／分の速度で周囲温度まで冷却する。

【０２０７】

焼結工程は、好ましくは、アルゴン、窒素、水素、分圧バリアントまたはそれらの混合物の雰囲気を使用し、常圧で行う。減圧または真空の使用も可能である。真空中でチタン粉末を焼結する場合、10^{-4}ｍｂａｒ未満の圧力が好ましい。

【０２０８】

本発明の一実施形態では、脱バインダーの後、且つ焼結の前に、工程（ｅ）で得られた三次元ブラウン体を、好ましくは０．１～１２時間、特に好ましくは０．３～６時間、好ましくは２５０～７００℃、特に好ましくは２５０～６００℃の温度で加熱して残留バインダーを完全に除去する。

【０２０９】

平滑化の代替としてまたは追加的に、この表面を化学的に、好ましくはエッチングによって粗面化することが有利である。特に、表面領域の多孔質と、表面が触媒層に接触する際の親密で導電性の接触は、この方法によって確保される。チタンから形成される多孔質輸送層では、このような酸洗手順は、例えば硫酸による処理によって影響を受ける。

【０２１０】

代替としてまたは追加的に、最終的なＰＴＬは、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ（２０１８年）４８：７１３－７２３に記載のように、例えば塩酸による後処理で表面処理してもよい。この場合、ＨＣｌはTiO_2含有量を減少させることができ、これはＰＴＬの電気伝導度を向上させる。これはＰＴＬの効率と耐久性に肯定的に反映される。

【０２１１】

ＰＴＬ

本発明による方法は、如何なる不連続性もない、特にＰＴＬの２層間の遷移相における

如何なる高多孔質帯もない、異なる気孔率の少なくとも２層を含むＰＴＬを提供する。本発明による方法は、電気化学セル、例えば電池用、燃料セル用または電解槽用の多孔質輸送層の製造に使用できる。

【０２１２】

最終的なＰＴＬの層（複数可）の気孔率は、金属粉末の負荷度（配合）および／または焼結温度を変えることによって変化させることができる。一般に、焼結温度を高くすると、実施形態が高密度に焼結するので、気孔率および平均細孔径が減少する。気孔率は、体積圧入水銀ポロシメトリー、圧力差法、流体飽和、または光学的方法によって測定することができる。好ましくは、気孔率は、ＤＩＮ６６１３３に従った体積圧入水銀ポロシメトリーによって測定される。

【０２１３】

既に上述したように、細孔径は、粉末の粒径および／またはバインダー／粉末の比を変えることによって主に制御される。

【０２１４】

細孔径および細孔径分布は、ＤＩＮ６６１３３に従った水銀体積圧入ポロシメトリー、またはＩＳＯ４００３およびＡＳＴＭ　Ｅ１２９４に従った気泡点測定によって、好ましくはＡＳＴＭ規格Ｆ３１６に従ったＰＴＬの貫通細孔の細孔直径径およびその径分布を測定するキャピラリーフローポロメトリー技術によって、それぞれ測定することができる。

【０２１５】

一実施形態では、（第１の）メソポーラス層は、触媒層の側で約５μｍ～約１４μｍのより小さい細孔径を有し、そして（第２の）金属多孔質層（基材）は、バイポーラプレートの側で約１５μｍ～約４０μｍの細孔径を有する。

【０２１６】

好ましい実施形態では、ＰＴＬは３０～６５体積％の間の全体の気孔率を示す。好ましくは、第１の層で３０～５０体積％、および第２の層で４０～６５体積％の比気孔率が達成される。

【０２１７】

別の好ましい実施形態では、ＰＴＬは全体として５～４０μｍの細孔径を示す。好ましくは、特定の第１の層５～１４μｍ、第２の層１４～４０μｍ）。

【０２１８】

本発明によれば、２層または多層フィルムを共押出することにより、以下、

・　少なくとも２つの共押出層間の界面にわたる気孔率の勾配
・　少なくとも２つの共押出層間の界面にわたる平均細孔径の勾配、および
・　２つの鋭いピークを有する二峰性分布

を示すＰＴＬが製造される。

【０２１９】

本発明によるＰＴＬ製造の主な利点は、以下：

・　全体的により良好な水（反応物）の輸送
・　より良好な酸素輸送
・　より良好な触媒との界面接触、ひいてはより良好な触媒利用性
・　より良好な機械的特性
・　より高い効率
・　より低い触媒担持に起因する総資本的支出の低減

である。

【０２２０】

あらゆるパーセント、ｐｐｍ、または同等の値は、別段の指示がない限り、それぞれの組成物の総質量に対する質量を指す。あらゆる引用文献は、参照により本明細書に組み込まれる。

【０２２１】

以下の実施例は、本発明の範囲を制限することなく、本発明をさらに説明するものであ

る。
【実施例】
【０２２２】
メルトフローレート（ＭＦＲ）は、ＩＳＯ１１３３－１に従って１９０℃および２．１６ｋｇ（バインダーについて）または２１．６ｋｇ（フィードストックについて）で測定した。
【０２２３】
金属粉末の粒子径は、Ｂｅｃｋｍａｎ　Ｃｏｕｌｔｅｒ　ＬＳ１３３２０で行った静的光散乱測定によって決定した。
【０２２４】
気孔率は、ＤＩＮ６６１３３に従った体積圧入水銀ポロシメトリーにより測定した。
【０２２５】
細孔径直径および細孔径分布は、ＤＩＮ６６１３３に従った水銀体積圧入ポロシメトリーを用いて測定した。
【０２２６】
実施例１
粉末粒径Ｄ５０＝３３μｍの球状Ｔｉ金属粉末を調達した。
【０２２７】
この粉末を共回転二軸押出機を用いて液体添加剤およびバインダーと混合／配合することによってフィードストックに変換した。第１および第２のフィードストックをそれぞれ表１及び２に示す。
【０２２８】
【表１】
表１

化合物	第1のフィードストック [体積%]/実施例1	第2のフィードストック [体積%]/実施例2
金属粉末	64	62
バインダー	33	35
添加剤	3	3

【０２２９】
【表２】
表２

化合物	第1のフィードストック [体積%]/実施例1	第2のフィードストック [体積%]/実施例2
金属粉末	56	52
バインダー	42	45
添加剤	2	3

【０２３０】
フラットダイ共押出機を使用し、約１９０℃のノズル温度、および２０～４０ｍ／分のスクリュー速度でフィードストック１および２を共押出し、厚さ５００μｍのフィルムグリーン体を製造した。
【０２３１】
Ｄ５０＝３３μｍの同じ粉末粒径を有するが、表１および２に示す２つの異なるレシピの２つの異なるフィードストックを共押出し、２層構造のフィルムを製造した。
【０２３２】
この「グリーン」ＰＴＬを圧延およびカレンダー加工によってさらに成形し、最終的な

ＰＴＬの形状、表面仕上げおよび厚さを得た。

【０２３３】

製造された２層構造のＰＴＬ（グリーン部品）を、直接触媒により脱バインダーし、部品全体として焼結して、強固で欠陥のない構造のブラウン体を得た。

【０２３４】

これらのグリーン体を、アルゴン、真空または水素雰囲気下、モリブデン炉で焼結した。以下の温度プロファイルを利用した：

ｉ．　２～７℃／分の速度で５５０～６５０℃の温度に加熱する、

ｉｉ．　５５０～６５０℃の温度で０．５～１．５時間保持する、

ｉｉｉ．　２～７℃／分の速度で７２０～９４０℃の温度に加熱する、

ｉｖ．　７２０～９４０℃の温度で０．５～２時間保持する、および

ｖ．　５～１５℃／分の速度で周囲温度まで冷却する。

【０２３５】

結果を表３に示す。

【０２３６】

【表３】

表３

	第1のフィードストック/層	第2のフィードストック/層
PTL気孔率[%]	34	40
細孔径直径［μm］	8	27

【０２３７】

実施例２

粉末粒径Ｄ５０＝３３μｍおよびＤ５０＝７０μｍのＴｉ金属粉末を、第１および第２のフィードストック用にそれぞれ調達した。

【０２３８】

この粉末を共回転二軸押出機を用いて液体添加剤およびバインダーと混合／配合することによってフィードストックに変換した。第１および第２のフィードストックをそれぞれ表４および５に示す。

【０２３９】

【表４】

表４

化合物	第1のフィードストック[体積%]/実施例1	第1のフィードストック[体積%]/実施例2
金属粉末	63	52
バインダー	34	46
添加剤	3	2

【０２４０】

【表５】

表５

化合物	第2のフィードストック [体積%]/実施例1	第2のフィードストック [体積%]/実施例2
金属粉末	58	52
バインダー	40	47
添加剤	2	1

【０２４１】

フィードストック１および２を、フラットダイ共押出機、ノズル温度約２１０℃、およびスクリュー速度１０～４０ｍ／分で共押出し、厚さ４００μｍのフィルムグリーン体を製造した。

【０２４２】

D_{50}＝３３μｍおよびD_{50}＝７０μｍの異なる粉末粒径、および表３および４に示す２つの異なるレシピを有する２つの異なるフィードストックを共押出し、２層構造のフィルムを製造した。

【０２４３】

これらのグリーン体を圧延およびカレンダー加工によってさらに成形し、最終的なＰＴＬの形状、表面仕上げおよび厚さを得た。

【０２４４】

製造された２層構造のグリーン体を、直接触媒により脱バインダーし、部品全体として焼結して、強固で欠陥のない構造のブラウン体を得た。

【０２４５】

これらのグリーン体を、モリブデン炉で真空下10^{-4}ｍｂａｒ以下の圧力で焼結した。以下の温度プロファイルを利用した：

ｉ．　２～７℃／分の速度で５５０～６５０℃に加熱する、

ｉｉ．　５５０～６５０℃の温度で０．５～１．５時間保持する、

ｉｉｉ．　２～７℃／分の速度で８７５～１０００℃の温度に加熱する、

ｉｖ．　８７５～１０００℃の温度で１～４時間保持する、および

ｖ．　５～１５℃／分の速度で周囲温度まで冷却する。

【０２４６】

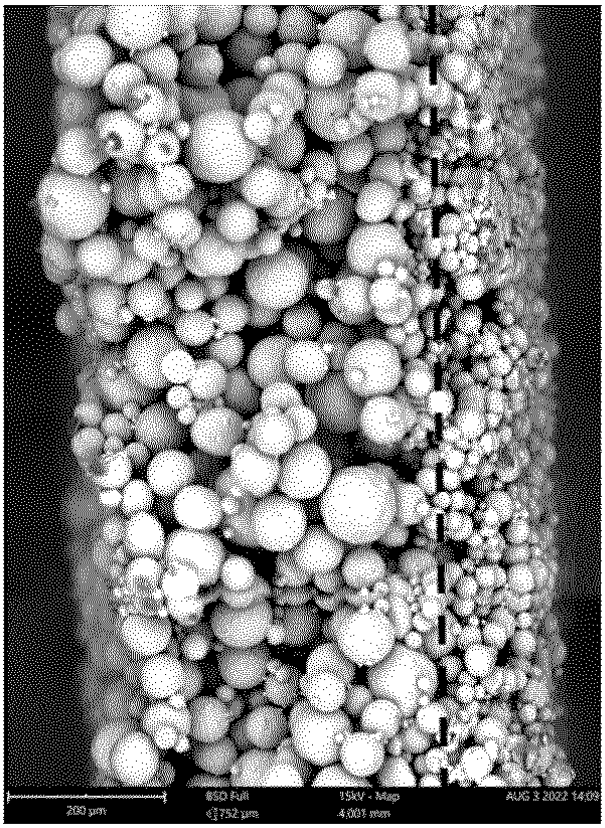
得られたＰＴＬを図１に示す。これは焼結２層ＰＴＬの断面ＳＥＭ写真を示し、２層間の界面が平滑であることを示す。第１の層（触媒層と接触している）は、Ｄ５０＝３３μｍのチタン粉末と１００μｍの層厚を有するフィードストックをベースとし、上部の第２の層は、Ｄ５０＝７０μｍのチタン粉末と３８０μｍの層厚を有するフィードストックをベースとしている。２層ＰＴＬの総厚さは４８０μｍ±２５μｍであった。平滑な遷移相を破線で強調する。

【０２４７】

図２は、平滑な表面及び±２５μｍ未満の厚さの許容差を有し、且つ欠陥のない最終的な焼結２層ＰＴＬを示す。

【図面】

【図１】



【図２】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/077923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B22F3/20 B22F5/00 B22F10/20 B22F1/052 B22F1/10
B22F1/00 B22F7/00 H01M4/86 H01M4/88 B22F3/11
H01M8/1018 B22F3/18 H01M8/0232 H01M8/10 C25B11/032
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)
B22F H01M C22C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/038809 A1 (ERSKINE GILBERT [AU] ET AL) 18 February 2010 (2010-02-18) claims 1-29 example 1 example 2 paragraph [0063] paragraph [0065] paragraph [0048] - paragraph [0054] paragraph [0060] figure 4a -----	1-16
A	EP 3 686 318 A1 (SCHERRER INST PAUL [CH]) 29 July 2020 (2020-07-29) claims 1-9 abstract -----	1-16
	-/--	

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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
9 January 2023	17/01/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Godino Martinez, M

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/077923

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/192101 A1 (VAIDYANATHAN K RANJI [US] ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19) claims 1-15 paragraph [0025] - paragraph [0028]	1-16
A	US 3 711 279 A (HIVERT A ET AL) 16 January 1973 (1973-01-16) claims 1-18	1-16

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/077923

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010038809 A1	18-02-2010	AU 2007327536 A1	05-06-2008
		CA 2670147 A1	05-06-2008
		EP 2114552 A1	11-11-2009
		MY 162583 A	30-06-2017
		NZ 577037 A	31-08-2012
		US 2010038809 A1	18-02-2010
		WO 2008064391 A1	05-06-2008
EP 3686318 A1	29-07-2020	CN 113348269 A	03-09-2021
		EP 3686318 A1	29-07-2020
		EP 3914754 A1	01-12-2021
		US 2022085390 A1	17-03-2022
		WO 2020151997 A1	30-07-2020
US 2002192101 A1	19-12-2002	NONE	
US 3711279 A	16-01-1973	CA 931791 A	14-08-1973
		DE 2005571 A1	03-09-1970
		FR 2031787 A5	20-11-1970
		GB 1294526 A	01-11-1972
		JP S4943042 B1	19-11-1974
		SE 359758 B	10-09-1973
		US 3711279 A	16-01-1973

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人　100194135
弁理士　山口 修
(74)代理人　100206069
弁理士　稲垣 謙司
(74)代理人　100185915
弁理士　長山 弘典
(72)発明者　マドクール，シェリフ アリ ハサン アリ
ドイツ、６７０５６ ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　マルコ，ダニエル
ドイツ、６７０５６ ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８
(72)発明者　シュミット－ハンスベルク，ベンヤミン
ドイツ、６７０５６ ルートヴィッヒスハーフェン、カール－ボッシュ－シュトラーセ ３８

Ｆターム（参考）　4K018　BA03 BA17 BB04 CA09 CA32 DA03 DA32 DA33 HA08 JA02
KA22