

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104380 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
C08L 29/10 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085561
- (22) 国際出願日: 2015年12月18日(18.12.2015)
- (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 2014-262600 2014年12月25日(25.12.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 本村 了 (HOMMURA, Satoru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 貢 (SAITO, Susumu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1

号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 渡部 浩行 (WATABE, Hiroyuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

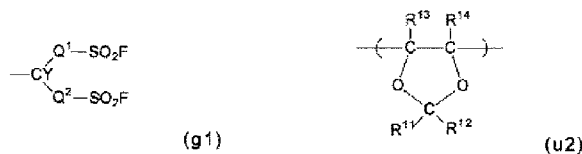
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

(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, 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, KN, KP, KR, 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.

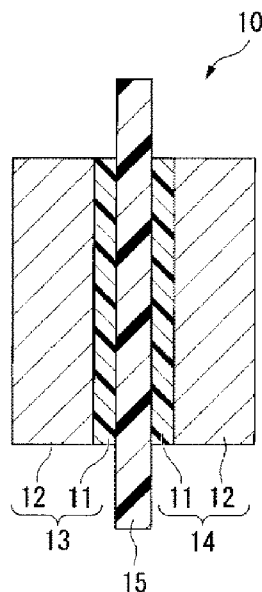
[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE MATERIAL, LIQUID COMPOSITION, AND MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 電解質材料、液状組成物および固体高分子形燃料電池用膜電極接合体



[図1]



(57) Abstract: Provided are a membrane-electrode assembly having excellent power generation characteristics in a wide temperature range and a wide humidity range, an electrolyte material suitable for a catalyst layer of the membrane-electrode assembly, and a liquid composition suitable for forming the catalyst layer of the membrane-electrode assembly. The present invention uses an electrolyte material comprising a polymer (H) in which a precursor group of a polymer (F) is converted to an ion exchange group, the polymer (F) having a constituent monomer (A) based on a perfluoro monomer having a precursor group represented by formula (g1), a constituent monomer (B) represented by formula (u2), and a constituent monomer (C) based on tetrafluoroethylene, the ratio of the constituent monomer (A) being 8-19 mol%, the ratio of the constituent monomer (B) being 65-80 mol%, and the ratio of the constituent monomer (C) being 1-27 mol%.

(57) 要約:

[続葉有]



(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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

幅広い温度範囲および幅広い湿度範囲において発電特性に優れる膜電極接合体；該膜電極接合体の触媒層に好適な電解質材料；および該膜電極接合体の触媒層の形成に好適な液状組成物を提供する。式 (g 1) で表される前駆体基を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位 (A) と式 (u 2) で表される構成単位 (B) とテトラフルオロエチレンに基づく構成単位 (C) とを有し、構成単位 (A) の割合が 8 ～ 19 モル％、構成単位 (B) の割合が 65 ～ 80 モル％、構成単位 (C) の割合が 1 ～ 27 モル％であるポリマー (F) の前駆体基をイオン交換基に変換したポリマー (H) からなる電解質材料を用いる。

明 細 書

発明の名称：

電解質材料、液状組成物および固体高分子形燃料電池用膜電極接合体

技術分野

[0001] 本発明は、電解質材料、該電解質材料を含む液状組成物、および該電解質材料を触媒層に含む固体高分子形燃料電池用の膜電極接合体に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池においては、燃料電池システムの簡素化や低コスト化の点から、反応ガス（燃料ガスおよび酸化剤ガス）を高温、低湿にした条件下での運転が理想であると言われている。

[0003] 高温、低湿条件下において発電特性に優れる固体高分子形燃料電池用膜電極接合体を与える、触媒層用の電解質材料としては、下記のもので提案されている。

2つの前駆体基（ $-\text{SO}_2\text{F}$ 基）を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位（A）と、5員環を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位（B）とを有するポリマー（F）の有する前駆体基をイオン交換基（ $-\text{SO}_3-\text{H}^+$ ）に変換したポリマー（H）からなり、該ポリマー（H）のイオン交換容量が1.3～2.3ミリ当量／g乾燥樹脂である電解質材料（特許文献1）。

[0004] 一方、燃料電池システムの起動時には、低温、高湿条件下での運転も必要となり、幅広い温度範囲、および幅広い湿度範囲での運転が求められている。

しかし、特許文献1の電解質材料は、イオン交換容量が高いため、含水率が高い。そのため、該電解質材料を含む触媒層においては、低温、高湿条件下においてフラッシング現象（水詰まり現象）が起こりやすく、膜電極接合体の発電特性が低下しやすい。

[0005] 触媒層におけるフラッシング現象を抑えるためには、電解質材料のイオ

ン交換容量を低くすればよい。しかし、電解質材料のイオン交換容量を単に低くするだけでは、高温、低湿条件下における膜電極接合体の発電特性が低下する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2011／013578号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、幅広い温度範囲および幅広い湿度範囲において発電特性に優れた膜電極接合体；該膜電極接合体の触媒層に好適な電解質材料；および該膜電極接合体の触媒層の形成に好適な液状組成物を提供する。

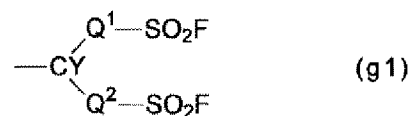
課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] 下記ポリマー（F）の前駆体基をイオン交換基に変換したポリマー（H）からなる、電解質材料。

ポリマー（F）：下式（g1）で表される前駆体基を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位（A）と、下式（u2）で表される構成単位（B）と、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位（C）とを有し、全構成単位の100モル%のうち、前記構成単位（A）の割合が8～19モル%であり、前記構成単位（B）の割合が65～80モル%であり、前記構成単位（C）の割合が1～27モル%であるポリマー。

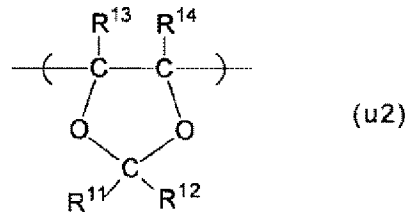
[0009] [化1]



[0010] ただし、Q¹は、エーテル結合性酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキレン基であり、Q²は、単結合、またはエーテル結合性酸素原子を有しても

よいペルフルオロアルキレン基であり、Yは、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基である。

[0011] [化2]



[0012] ただし、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立にフッ素原子または炭素数1～5のペルフルオロアルキル基であり、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立にフッ素原子、炭素数1～5のペルフルオロアルキル基、または炭素数1～5のペルフルオロアルコキシ基である。

[0013] [2] 前記ポリマー(F)を構成する全構成単位の100モル%のうち、前記構成単位(A)の割合が13～18モル%であり、前記構成単位(B)の割合が67～78モル%であり、前記構成単位(C)の割合が4～20モル%である、[1]の電解質材料。

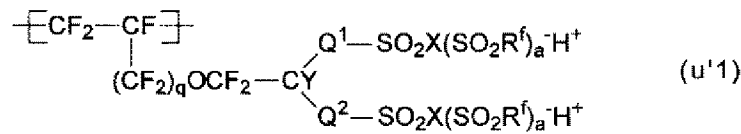
[3] 前記ポリマー(F)の下記TQ値が、250～330℃である、[1]または[2]の電解質材料。

TQ値：長さ1mm、内径1mmのノズルを用い、2.94MPaの押出し圧力の条件でポリマー(F)の溶融押出しを行った際の押出し量が100mm³/秒となる温度である。

[4] 前記ポリマー(H)のイオン交換容量は、0.7～1.29ミリ当量/g乾燥樹脂である、[1]～[3]に記載の電解質材料。

[5] 前記構成単位(A)の前駆体基をイオン交換基に変換した構成単位(A')の少なくとも一種が、下式(u'1)で表わされる構成単位である、[1]～[4]のいずれかの電解質材料。

[化3]



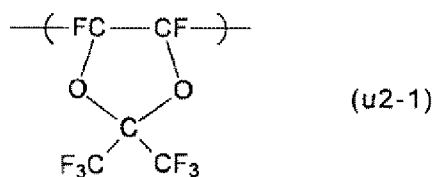
ただし、 R^f は、エーテル結合性酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキル基であり、 X は、酸素原子、窒素原子または炭素原子であって、 X が酸素原子の場合 $a = 0$ であり、 X が窒素原子の場合 $a = 1$ であり、 X が炭素原子の場合 $a = 2$ であり、 q は、0または1である。

[0014] [6] Q^1 および Q^2 が、それぞれ独立にエーテル結合性酸素原子を有してもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基である、[1]～[5]のいずれかの電解質材料。

[7] Q^1 および Q^2 の少なくとも一方が、エーテル結合性酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基である、[6]の電解質材料。

[8] 前記構成単位(B)の少なくとも一種が、下式(u2-1)で表わされる構成単位である、[1]～[7]のいずれかの電解質材料。

[化4]



[0015] [9] 分散媒と、該分散媒に分散された[1]～[8]のいずれかの電解質材料とを含み、前記分散媒が、水酸基を有する有機溶媒を含む、液状組成物。

[10] [1]～[8]のいずれかの電解質材料を1～50質量%含む[9]に記載の液状組成物。

[11] 固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の電極の有する触媒層であり、[1]～[8]のいずれか一項に記載の電解質材料からなるプロトン伝導性ポリマーを含む触媒層。

〔１２〕プロトン伝導性ポリマーを含む触媒層を有するアノードと、プロトン伝導性ポリマーを含む触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置される固体高分子電解質膜とを備えた固体高分子形燃料電池用膜電極接合体において、前記カソードおよび前記アノードの少なくとも一方の触媒層に含まれるプロトン伝導性ポリマーが、〔１〕～〔８〕のいずれかの電解質材料であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

発明の効果

〔００１６〕 本発明の電解質材料を触媒層に使用した膜電極接合体は、幅広い温度範囲および幅広い湿度範囲において優れた発電特性（出力電圧等）を発揮できる。特に、低温（３０～６０℃）、高湿（相対湿度６０～１００％ＲＨ）の条件下および高温（６１～１２０℃）、低湿（相対湿度０～５０％ＲＨ）の条件下のいずれにおいても優れた発電特性（出力電圧等）を発揮できる。

一方、ポリマー（Ｆ）における構成単位（Ａ）の割合を下げてポリマー（Ｈ）のイオン交換容量を低くして低温、高湿条件下での発電特性を改善した場合、通常では、高温、低湿条件下での発電特性が低下する。しかし、本発明では、５員環を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位として、構成単位（ｕ２）を選択し、かつ各構成単位の割合を特定の範囲とすることによって、高温、低湿条件下での発電特性の低下を抑えることができたものと推定される。

図面の簡単な説明

〔００１７〕〔図１〕本発明の膜電極接合体の一例の模式断面図である。

〔図２〕本発明の膜電極接合体の別の例の模式断面図である。

発明を実施するための形態

〔００１８〕 本明細書においては、式（ｕ１）で表される構成単位を、構成単位（ｕ１）と記す。他の式で表される構成単位もこれに準じて記す。また、式（ｍ１）で表されるモノマーを、モノマー（ｍ１）と記す。他の式で表されるモノマーもこれに準じて記す。また、式（ｇ１）で表される基を基（ｇ１）と記す。

す。他の式で表される基もこれに準じて記す。

[0019] 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「含フッ素ポリマー」とは、炭素原子に結合する水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されたポリマーを意味する。

「構成単位」とは、モノマーが重合することによって形成された該モノマーに由来する単位を意味する。構成単位は、モノマーの重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって該単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。

「ペルフルオロモノマー」とは、炭素原子に結合する水素原子の全部がフッ素原子に置換されたモノマーを意味する。

「イオン交換基」とは、 H^+ 、一価の金属カチオン、アンモニウムイオン等を有する基である。イオン交換基としては、スルホン酸基、スルホンイミド基、スルホンメチド基等が挙げられる。

「前駆体基」とは、加水分解処理、酸型化処理等の公知の処理によってイオン交換基に変換できる基を意味する。前駆体基としては、 $-SO_2F$ 基等が挙げられる。

[0020] <電解質材料>

本発明の電解質材料は、ポリマー（F）の前駆体基をイオン交換基に変換したポリマー（H）からなる。

[0021] （ポリマー（F））

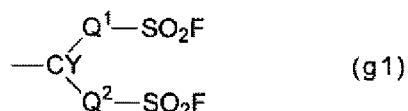
ポリマー（F）は、特定の構成単位（A）と、特定の構成単位（B）と、特定の構成単位（C）と、必要に応じて他の構成単位（D）とを有するポリマーである。

[0022] 構成単位（A）：

構成単位（A）は、イオン交換基の前駆体基である基（g 1）を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位である。

[0023]

[化5]



[0024] Q¹は、エーテル結合性酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキレン基である。

Q²は、単結合、またはエーテル結合性酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキレン基である。

[0025] Q¹、Q²のペルフルオロアルキレン基がエーテル結合性酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。また、該酸素原子は、ペルフルオロアルキレン基の炭素原子—炭素原子結合間に挿入されていてもよく、炭素原子結合末端に挿入されていてもよい。

ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

ペルフルオロアルキレン基の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましい。炭素数が6以下であれば、原料のモノマー（a）の沸点が低くなり、蒸留精製が容易となる。また、炭素数が6以下であれば、ポリマー（H）のイオン交換容量の低下が抑えられ、プロトン伝導性の低下が抑えられる。

[0026] Q²は、エーテル結合性酸素原子を有してもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。Q²がエーテル結合性酸素原子を有してもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であれば、Q²が単結合である場合に比べ、長期にわたって固体高分子形燃料電池を運転した際に、発電特性の安定性に優れる。

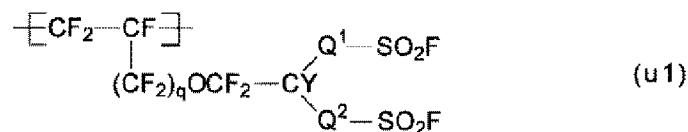
Q¹、Q²の少なくとも一方は、エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基を有するモノマー（a）は、フッ素ガスによるフッ素化反応を経ずに合成できるため、収率が良好

で、製造が容易である。

[0027] Yは、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基である。Yは、フッ素原子、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6の直鎖のペルフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0028] 構成単位(A)としては、膜電極接合体が低温、高湿条件下でも、高温、低湿条件下でもより優れた発電特性を発現できる点から、構成単位(u1)が好ましい。

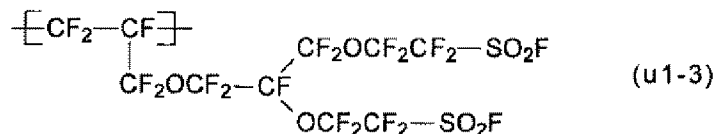
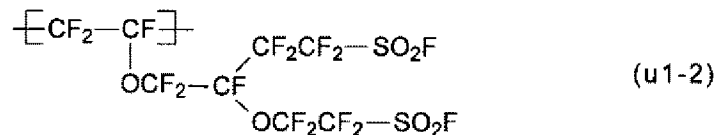
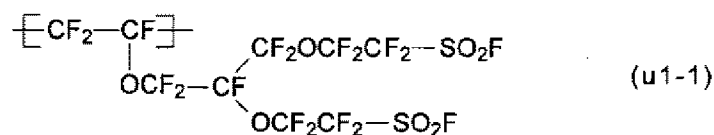
[0029] [化6]



[0030] Q¹、Q²、Yは、基(g1)において説明した通りである。qは、0または1である。

[0031] 構成単位(u1)としては、ポリマー(H)の製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、構成単位(u1-1)～(u1-3)が好ましく、構成単位(u1-1)が特に好ましい。

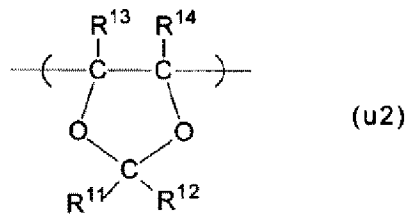
[0032] [化7]



[0033] 構成単位(B)：

構成単位(B)は、構成単位(u2)である。

[0034] [化8]



[0035] R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立にフッ素原子または炭素数1～5のペルフルオロアルキル基である。

R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立にフッ素原子、炭素数1～5のペルフルオロアルキル基、または炭素数1～5のペルフルオロアルコキシ基である。

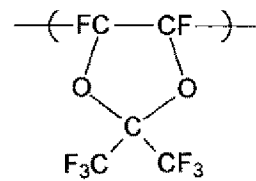
R^{13} および R^{14} は、後述するモノマー（m2）の重合反応性が高い点から、少なくとも一方がフッ素原子であることが好ましく、両方がフッ素原子であることがより好ましい。

ペルフルオロアルキル基およびペルフルオロアルコキシ基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

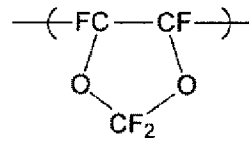
[0036] 構成単位（u2）としては、たとえば、構成単位（u2-1）～（u2-8）が挙げられ、膜電極接合体が低温、高湿条件下でも、高温、低湿条件下でもより優れた発電特性を発現できる点から、構成単位（u2-1）が特に好ましい。

[0037]

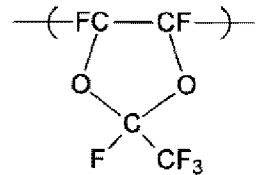
[化9]



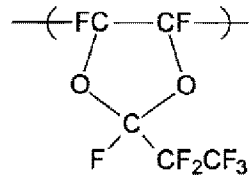
(u2-1)



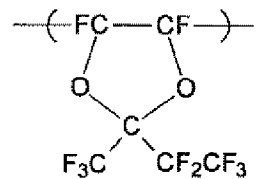
(u2-2)



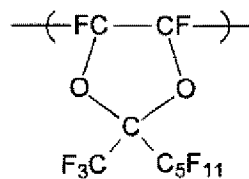
(u2-3)



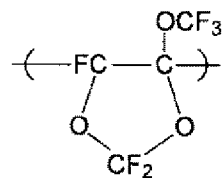
(u2-4)



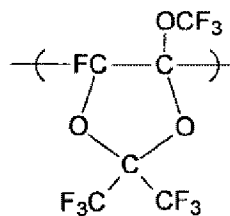
(u2-5)



(u2-6)



(u2-7)



(u2-8)

[0038] 構成単位 (C) は、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位である。

他の構成単位 (D) は、後述する他のモノマー (d) に基づく構成単位である。

[0039] 構成単位 (A) の割合は、ポリマー (F) を構成する全構成単位の 100 モル%のうち、8～19 モル%であり、13～18 モル%がより好ましく、14～18 モル%がさらに好ましい。構成単位 (A) の割合が前記下限値以上であれば、ポリマー (H) の溶解性または分散性がよくなり、後述する液状組成物を調製しやすい。構成単位 (A) の割合が前記上限値以下であれば、触媒層におけるフラッディング現象が抑えられ、膜電極接合体が低温、高温条件下でも優れた発電特性を発現できる。

[0040] 構成単位 (B) の割合は、ポリマー (F) を構成する全構成単位の 100 モル%のうち、65～80 モル%であり、67～78 モル%がより好ましく

、68～75モル％がさらに好ましい。構成単位（B）の割合が前記下限値以上であれば、膜電極接合体が高温、低湿条件下でも優れた発電特性を発現できる。構成単位（B）の割合が前記上限値以下であれば、ポリマーのガラス転移点が高くなりすぎず、触媒層におけるフラッディング現象が抑えられ、膜電極接合体が低温、高湿条件下でも優れた発電特性を発現できる。

[0041] 構成単位（C）の割合は、ポリマー（F）を構成する全構成単位の100モル％のうち、1～27モル％であり、4～20モル％がより好ましく、7～18モル％がさらに好ましい。構成単位（C）の割合が前記下限値以上であれば、テトラフルオロエチレンによる結晶性を付与することができ、機械的強度に優れる。構成単位（C）の割合が前記上限値以下であれば、ポリマー（H）の溶解性または分散性がよくなり、後述する液状組成物を調製しやすい。

[0042] 他の構成単位（D）の割合は、ポリマー（F）を構成する全構成単位の100モル％のうち、30モル％以下が好ましく、15モル％以下がより好ましく、10モル％以下がさらに好ましい。他の構成単位（D）の割合が前記上限値以下であれば、本発明の効果を損ないにくい。

[0043] ポリマー（F）のTQ値：

ポリマー（F）のTQ値は、250～330℃が好ましく、255～300℃がより好ましく、260～290℃がさらに好ましい。ポリマー（F）のTQ値が前記下限値以上であれば、ポリマー（H）が十分な分子量を有し、機械的強度にも優れる。ポリマー（F）のTQ値が前記上限値以下であれば、ポリマー（H）の溶解性または分散性がよくなり、後述する液状組成物を調製しやすい。

TQ値は、ポリマーの分子量の指標であり、長さ1mm、内径1mmのノズルを用い、2.94MPaの押出し圧力の条件でポリマー（F）の溶融押出しを行った際の押出し量が100mm³/秒となる温度である。

[0044] （ポリマー（F）の製造）

ポリマー（F）は、特定のモノマー（a）、特定のモノマー（b）、特定

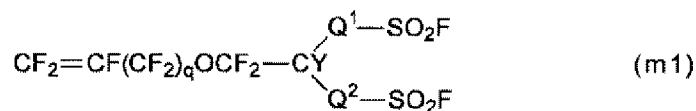
のモノマー（c）、および必要に応じて他のモノマー（d）を重合することによって製造される。

[0045] モノマー（a）：

モノマー（a）は、基（g 1）を有するペルフルオロモノマーである。

モノマー（a）としては、膜電極接合体が低温、高湿条件下でも、高温、低湿条件下でもより優れた発電特性を発現できる点から、モノマー（m 1）が好ましい。

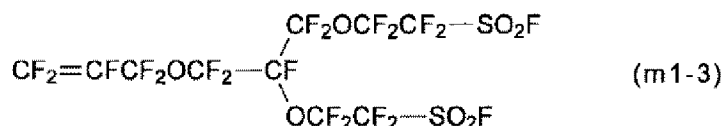
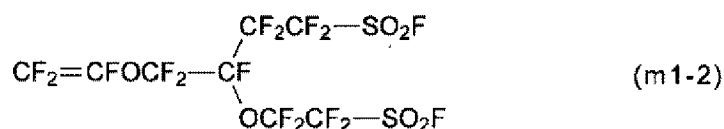
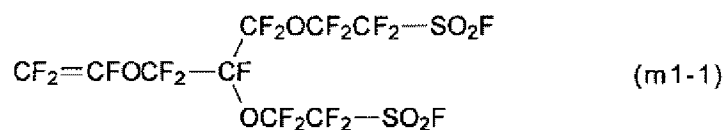
[0046] [化10]



[0047] Q¹、Q²、Y、qは、構成単位（u 1）において説明した通りである。

モノマー（m 1）としては、ポリマー（H）の製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、モノマー（m 1-1）～（m 1-3）が好ましく、モノマー（m 1-1）が特に好ましい。

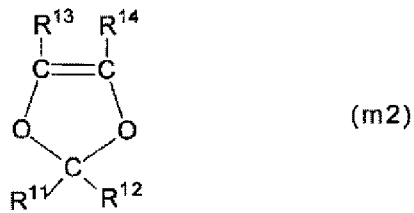
[0048] [化11]



[0049] モノマー（m 1）は、国際公開第2007/013533号、特開2008-202039号公報等に記載された方法により合成できる。

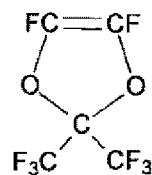
[0050] モノマー（b）は、モノマー（m 2）である。

[0051] [化12]

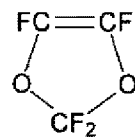
[0052] R¹¹～R¹⁴は、構成単位（u 2）において説明した通りである。

モノマー（m 2）としては、たとえば、モノマー（m 2－1）～（m 2－8）が挙げられ、膜電極接合体が低温、高湿条件下でも、高温、低湿条件下でもより優れた発電特性を発現できる点から、モノマー（m 2－1）が特に好ましい。

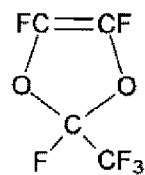
[0053] [化13]



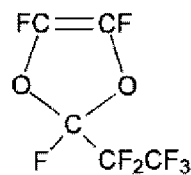
(m2-1)



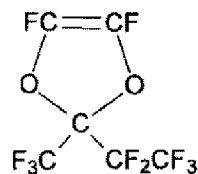
(m2-2)



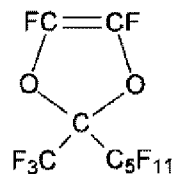
(m2-3)



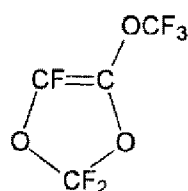
(m2-4)



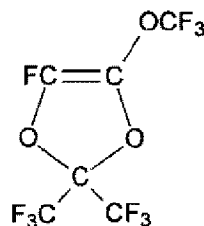
(m2-5)



(m2-6)



(m2-7)



(m2-8)

[0054] 化合物（m 2）は、Macromolecule、第26巻 第22号、1993年、p. 5829－5834；特開平6－92957号公報等に記

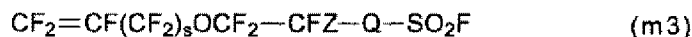
載された方法により合成できる。

[0055] モノマー (c) は、テトラフルオロエチレンである。

[0056] 他のモノマー (d) は、モノマー (a)、モノマー (b) およびモノマー (c) 以外のモノマーである。

他のモノマー (d) としては、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、ペルフルオロ (3-ブテニルビニルエーテル)、ペルフルオロ (アリルビニルエーテル)、ペルフルオロ α -オレフィン類 (ヘキサフルオロプロピレン等)、(ペルフルオロアルキル) エチレン類 ((ペルフルオロブチル) エチレン等)、(ペルフルオロアルキル) プロペン類 (3-ペルフルオロオクチル-1-プロペン等)、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類、下記のモノマー (m3)、特許文献1に記載された5員環を有するペルフルオロモノマー (ただし、モノマー (m2) を除く。)、特許文献1に記載された環化重合により5員環を形成し得るペルフルオロモノマー等が挙げられる。

[0057] [化14]



[0058] ただし、Qは、単結合、またはエーテル結合性酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、Zは、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基であり、sは、0または1である。

[0059] モノマーの重合：

重合法としては、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法が挙げられる。また、液体または超臨界の二酸化炭素中にて重合を行ってもよい。

重合は、ラジカルが生起する条件で行われる。ラジカルを生起させる方法としては、紫外線、 γ 線、電子線等の放射線を照射する方法、ラジカル開始剤を添加する方法等が挙げられる。重合温度は、通常、10～150℃である。

[0060] ラジカル開始剤としては、ビス（フルオロアシル）ペルオキシド類、ビス（クロロフルオロアシル）ペルオキシド類、ジアルキルペルオキシジカーボネート類、ジアシルペルオキシド類、ペルオキシエステル類、アゾ化合物類、過硫酸塩類等が挙げられる。不安定末端基が少ないポリマー（F）が得られる点から、ビス（フルオロアシル）ペルオキシド類等のペルフルオロ化合物が好ましい。

[0061] 溶液重合法にて用いる溶媒としては、20～350℃の沸点を有する溶媒が好ましく、40～150℃の沸点を有する溶媒がより好ましい。溶媒としては、ペルフルオロトリアルキルアミン類（ペルフルオロトリブチルアミン等）、ペルフルオロカーボン類（ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン等）、ハイドロフルオロカーボン類（1H, 4H-ペルフルオロブタン、1H-ペルフルオロヘキサン等）、ハイドロクロロフルオロカーボン類（3, 3-ジクロロ-1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン等）、ハイドロフルオロエーテル類（ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等）が挙げられる。

[0062] 溶液重合法においては、溶媒中にモノマー、ラジカル開始剤等を添加し、溶媒中にてラジカルを生起させてモノマーの重合を行う。モノマーおよび開始剤の添加は、一括添加であってもよく、逐次添加であってもよく、連続添加であってもよい。

[0063] 懸濁重合法においては、水を分散媒として用い、該分散媒中にモノマー、非イオン性のラジカル開始剤等を添加し、分散媒中にてラジカルを生起させてモノマーの重合を行う。

非イオン性のラジカル開始剤としては、ビス（フルオロアシル）ペルオキシド類、ビス（クロロフルオロアシル）ペルオキシド類、ジアルキルペルオキシジカーボネート類、ジアシルペルオキシド類、ペルオキシエステル類、ジアルキルペルオキシド類、ビス（フルオロアルキル）ペルオキシド類、アゾ化合物類等が挙げられる。

分散媒には、助剤として前記溶媒；懸濁粒子の凝集を防ぐ分散安定剤とし

て界面活性剤；分子量調整剤として炭化水素系化合物（ヘキサン、メタノール等）等を添加してもよい。

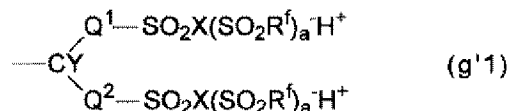
[0064] （ポリマー（H））

ポリマー（H）は、ポリマー（F）の前駆体基をイオン交換基に変換したポリマーであり、特定の構成単位（A'）と、特定の構成単位（B）と、特定の構成単位（C）と、必要に応じて他の構成単位（D）とを有するポリマーである。

[0065] 構成単位（A'）：

構成単位（A'）は、構成単位（A）の前駆体基をイオン交換基に変換した構成単位である。イオン交換基は、基（g' 1）であることが好ましい。

[0066] [化15]



[0067] Q¹、Q²、Yは、基（g 1）において説明した通りである。

R^fは、エーテル結合性酸素原子を有してもよい直鎖または分岐のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましい。基（g' 1）が2個以上のR^fを有する場合、R^fは、それぞれ同じ基であってもよく、それぞれ異なる基であってもよい。

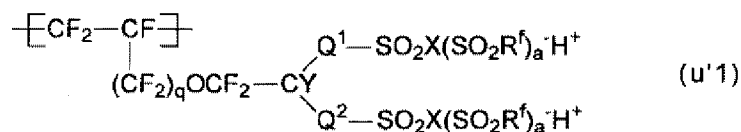
[0068] Xは、酸素原子、窒素原子または炭素原子であって、Xが酸素原子の場合 a = 0 であり、Xが窒素原子の場合 a = 1 であり、Xが炭素原子の場合 a = 2 である。

基（g' 1）における－SO₂X（SO₂R^f）_a－H⁺としては、スルホン酸基（－SO₃－H⁺基）、スルホンイミド基（－SO₂N（SO₂R^f）－H⁺基）、またはスルホンメチド基（－SO₂C（SO₂R^f）₂－H⁺基）が挙げられる。

[0069] 構成単位（A'）としては、膜電極接合体が低温、高湿条件下でも、高温、低湿条件下でもより優れた発電特性を発現できる点から、構成単位（u'

1) が好ましい。

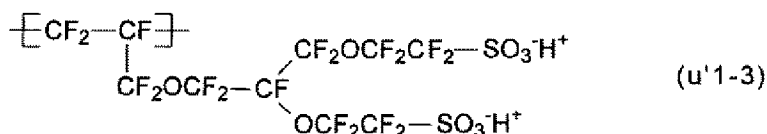
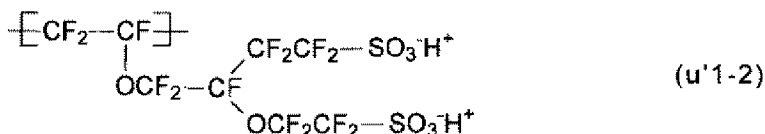
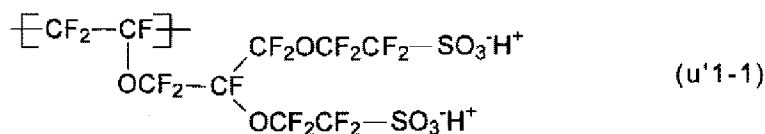
[0070] [化16]



[0071] Q^1 、 Q^2 、 Y 、 q は、構成単位（ $\text{u}1$ ）において説明した通りである。 R^f 、 X 、 a は、基（ $g'1$ ）において説明した通りである。

構成単位（ $\text{u}'1$ ）としては、ポリマー（ H ）の製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、構成単位（ $\text{u}'1-1$ ）～（ $\text{u}'1-3$ ）が好ましく、構成単位（ $\text{u}'1-1$ ）が特に好ましい。

[0072] [化17]



[0073] 構成単位（ B ）は、ポリマー（ F ）において説明した通りである。

構成単位（ C ）は、ポリマー（ F ）において説明した通りである。

他の構成単位（ D ）は、ポリマー（ F ）において説明した通りである。ただし、ポリマー（ F ）がモノマー（ $\text{m}3$ ）に基づく構成単位を有する場合、該構成単位の前駆体基は、ポリマー（ H ）を製造する際にイオン交換基に変換される。

[0074] イオン交換容量：

ポリマー（ H ）のイオン交換容量は、 $0.7 \sim 1.29$ ミリ当量／ g 乾燥

樹脂が好ましく、0.93～1.23ミリ当量／g乾燥樹脂がより好ましく、1.03～1.23ミリ当量／g乾燥樹脂がさらに好ましい。イオン交換容量が前記下限値以上であれば、ポリマー（H）の導電性が高くなるため、固体高分子形燃料電池の触媒層の電解質材料として用いた場合、十分な出力電圧を得ることができる。イオン交換容量が前記上限値以下であれば、触媒層におけるフラッディング現象がさらに抑えられ、膜電極接合体が低温、高湿条件下でもさらに優れた発電特性を発現できる。

[0075] （ポリマー（H）の製造）

ポリマー（H）は、ポリマー（F）の前駆体基をイオン交換基に変換することによって製造される。

[0076] $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をスルホン酸基（ $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ 基）に変換する方法としては、下記（i）の方法が挙げられ、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をスルホンイミド基（ $-\text{SO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^f)-\text{H}^+$ 基）に変換する方法としては、下記（ii）の方法が挙げられる。

（i）ポリマー（F）の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を加水分解してスルホン酸塩とし、スルホン酸塩を酸型化してスルホン酸基に変換する方法。

（ii）ポリマー（F）の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基をイミド化して塩型のスルホンイミド基とし、さらに酸型化して酸型のスルホンイミド基に変換する方法。

[0077] （i）の方法：

加水分解は、たとえば、溶媒中にてポリマー（F）と塩基性化合物とを接触させて行う。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。溶媒としては、水、水と極性溶媒との混合溶媒等が挙げられる。極性溶媒としては、アルコール類（メタノール、エタノール等）、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

酸型化は、たとえば、スルホン酸塩を有するポリマーを、塩酸、硫酸等の水溶液に接触させて行う。加水分解および酸型化は、通常、0～120℃にて行う。

[0078] （ii）の方法：

イミド化としては、下記の方法が挙げられる。

(i i - 1) $-SO_2F$ 基と、 R^fSO_2NHM とを反応させる方法。

(i i - 2) アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、 MF 、アンモニアまたは 1～3 級アミンの存在下で、 $-SO_2F$ 基と、 $R^fSO_2NH_2$ とを反応させる方法。

(i i - 3) $-SO_2F$ 基と、 $R^fSO_2NMSi(CH_3)_3$ とを反応させる方法。

ただし、 M は、アルカリ金属または 1～4 級のアンモニウムである。

酸型化は、塩型のスルホンイミド基を有するポリマーを、酸（硫酸、硝酸、塩酸等）で処理することにより行う。

[0079] <液状組成物>

本発明の液状組成物は、分散媒と、該分散媒に分散された本発明の電解質材料とを含む組成物である。

[0080] 分散媒は、水酸基を有する有機溶媒を含む。

水酸基を有する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、4, 4, 5, 5-ペンタフルオロ-1-ペンタノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロ-1-ヘキサノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール等が挙げられる。

水酸基を有する有機溶媒は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0081] 分散媒は、水を含むことが好ましい。

水の割合は、分散媒（100 質量%）のうち、10～99 質量%が好ましく、40～99 質量%がより好ましい。水の割合を増やすことにより、分散

媒に対する電解質材料の分散性を向上できる。

水酸基を有する有機溶媒の割合は、分散媒（１００質量％）のうち、１～９０質量％が好ましく、１～６０質量％がより好ましい。

電解質材料の割合は、液状組成物（１００質量％）のうち、１～５０質量％が好ましく、３～３０質量％がより好ましい。

[0082] 液体組成物の調製方法については、たとえば、特公平４－３５２２６号公報、特表２００１－５０４８７２号公報、特開２００５－８２７４９号公報、国際公開第２００６／３８９２８号、特開２００４－５１９２９６号公報等に記載の調製方法に基づいて調製できる。

具体的な液状組成物の調製方法としては、大気圧下、またはオートクレーブ等で密閉した状態下において、分散媒中の電解質材料に攪拌等のせん断を加える方法が挙げられる。

調製温度は、０～２５０℃が好ましく、２０～１５０℃がより好ましい。必要に応じて、超音波等のせん断を付与してもよい。

[0083] また、電解質材料と有機溶媒と水とを混合した混合液を攪拌等のせん断を加えて液状組成物にする場合、電解質材料に有機溶媒と水とを一度に全部加えた混合液に攪拌等のせん断を加えてもよいし、また、電解質材料に有機溶媒や水を複数回に分けて混合し、その合間に攪拌等のせん断を加えてもよい。たとえば、電解質材料に有機溶媒の一部と水の一部を加えた混合液に攪拌等のせん断を加え、その後に、その混合液に残りの有機溶媒や水を加えて再度攪拌等のせん断を加えるようにしてもよい。また、電解質材料に有機溶剤のみを加えて攪拌等のせん断を加え、その後に水のみを加えて再度、攪拌等のせん断を加えるようにしてもよい。

本発明の液状組成物は後述の膜電極接合体における触媒層の形成に好適に用いられる。

[0084] ＜膜電極接合体＞

図１は、本発明の固体高分子形燃料電池用膜電極接合体（以下、膜電極接合体と記す。）の一例の模式断面図である。膜電極接合体１０は、触媒層１

１およびガス拡散層１２を有するアノード１３と、触媒層１１およびガス拡散層１２を有するカソード１４と、アノード１３とカソード１４との間に、触媒層１１に接した状態で配置される固体高分子電解質膜１５とを具備する。

[0085] (触媒層)

触媒層１１は、触媒と、プロトン伝導性ポリマーとを含む層である。

触媒としては、カーボン担体に白金または白金合金を担持した担持触媒が挙げられる。カーボン担体としては、カーボンブラック粉末が挙げられる。

[0086] プロトン伝導性ポリマーとしては、本発明の電解質材料、または公知の電解質材料が挙げられ、カソードおよびアノードの少なくとも一方の触媒層に含まれるプロトン伝導性ポリマーが、本発明の電解質材料である。カソードの触媒層に含まれるプロトン伝導性ポリマーが、本発明の電解質材料であることがより好ましい。

[0087] 触媒層１１は、フラッドリング現象の抑制効果が高まる点から、撥水化剤を含んでいてもよい。撥水化剤としては、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。撥水化剤としては、触媒層１１を撥水化処理しやすい点から、溶媒に溶解できる含フッ素ポリマーが好ましい。撥水化剤の量は、触媒層１１（１００質量％）中、０．０１～３０質量％が好ましく、０．０５～１０質量％がより好ましい。

[0088] 触媒層１１の形成方法としては、下記の方法が挙げられる。

(i) 触媒層形成用液を、固体高分子電解質膜１５、ガス拡散層１２、またはカーボン層１６上に塗布し、乾燥させる方法。

(ii) 触媒層形成用液を基材フィルム上に塗布し、乾燥させ触媒層１１を形成し、該触媒層１１を固体高分子電解質膜１５上に転写する方法。

[0089] 触媒層形成用液は、電解質材料および触媒を分散媒に分散させた液である。触媒層形成用液は、たとえば、本発明の液状組成物と、触媒の分散液とを

混合することにより調製できる。

[0090] (ガス拡散層)

ガス拡散層 12 は、触媒層 11 に均一にガスを拡散させる機能および集電体としての機能を有する。ガス拡散層 12 としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト等が挙げられる。ガス拡散層 12 は、ポリテトラフルオロエチレン等によって撥水化処理されていることが好ましい。

[0091] (カーボン層)

膜電極接合体 10 は、図 2 に示すように、触媒層 11 とガス拡散層 12 との間にカーボン層 16 を有してもよい。カーボン層 16 を配置することにより、触媒層 11 の表面のガス拡散性が向上し、膜電極接合体 10 の発電特性が大きく向上する。

[0092] カーボン層 16 は、カーボンと非イオン性含フッ素ポリマーとを含む層である。

カーボンとしては、繊維径 1 ~ 1000 nm、繊維長 1000 μ m 以下のカーボンナノファイバーが好ましい。

非イオン性含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。

[0093] (固体高分子電解質膜)

固体高分子電解質膜 15 は、プロトン伝導性ポリマーを含む膜である。

プロトン伝導性ポリマーとしては、本発明の電解質材料、または公知の電解質材料が挙げられる。公知の電解質材料としては、モノマー (m3) に基づく構成単位と TFE に基づく構成単位とを有するポリマーの $-SO_2F$ 基をスルホン酸基に変換したポリマー；モノマー (m1) に基づく構成単位と TFE に基づく構成単位とを有するポリマーの $-SO_2F$ 基をスルホン酸基に変換したポリマー等が挙げられる。

[0094] 固体高分子電解質膜 15 は、たとえば、電解質材料の液状組成物を基材フィルムまたは触媒層 11 上に塗布し、乾燥させる方法（キャスト法）により形成できる。

液状組成物は、水酸基を有する有機溶媒および水を含む分散媒に、電解質材料を分散させた分散液である。

- [0095] 固体高分子電解質膜 15 を安定化させるために、熱処理を行うことが好ましい。熱処理の温度は、電解質材料の種類にもよるが、130～200℃が好ましく、150～180℃がより好ましい。熱処理の温度が130℃以上であれば、電解質材料が過度に含水しなくなる。熱処理の温度が200℃以下であれば、イオン交換基の熱分解が抑えられ、固体高分子電解質膜 15 のプロトン伝導率の低下が抑えられる。

固体高分子電解質膜 15 は、必要に応じて過酸化水素水で処理してもよい。

- [0096] 固体高分子電解質膜 15 は、補強材で補強されていてもよい。補強材としては、多孔体、繊維、織布、不織布等が挙げられる。補強材の材料としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

- [0097] 固体高分子電解質膜 15 は、耐久性をさらに向上させるために、セリウムおよびマンガンからなる群から選ばれる 1 種以上の原子を含んでいてもよい。セリウム、マンガンは、固体高分子電解質膜 15 の劣化を引き起こす原因物質である過酸化水素を分解する。セリウム、マンガンは、イオンとして固体高分子電解質膜 15 中に存在することが好ましく、イオンとして存在すれば固体高分子電解質膜 15 中でどのような状態で存在してもかまわない。

固体高分子電解質膜 15 は、乾燥を防ぐための保水剤として、シリカ、またはヘテロポリ酸（リン酸ジルコニウム、リンモリブデン酸、リンタングステン酸等）を含んでいてもよい。

- [0098] （膜電極接合体の製造方法）

膜電極接合体 10 は、たとえば、下記の方法にて製造される。

（i）固体高分子電解質膜 15 上に触媒層 11 を形成して膜触媒層接合体

とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層 12 で挟み込む方法。

(i i) ガス拡散層 12 上に触媒層 11 を形成して電極（アノード 13、カソード 14）とし、固体高分子電解質膜 15 を該電極で挟み込む方法。

[0099] 膜電極接合体 10 がカーボン層 16 を有する場合、膜電極接合体 10 は、たとえば、下記の方法にて製造される。(i) 基材フィルム上に、カーボンおよび非イオン性含フッ素ポリマーを含む分散液を塗布し、乾燥させてカーボン層 16 を形成し、カーボン層 16 上に触媒層 11 を形成し、触媒層 11 と固体高分子電解質膜 15 とを貼り合わせ、基材フィルムを剥離して、カーボン層 16 を有する膜触媒層接合体とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層 12 で挟み込む方法。(i i) ガス拡散層 12 上に、カーボンおよび非イオン性含フッ素ポリマーを含む分散液を塗布し、乾燥させてカーボン層 16 を形成し、固体高分子電解質膜 15 上に触媒層 11 を形成した膜触媒層接合体を、カーボン層 16 を有するガス拡散層 12 で挟み込む方法。

[0100] <固体高分子形燃料電池>

本発明の膜電極接合体は、固体高分子形燃料電池に用いられる。固体高分子形燃料電池は、たとえば、2枚のセパレータの間に膜電極接合体を挟んでセルを形成し、複数のセルをスタックすることにより製造される。

[0101] セパレータとしては、燃料ガスまたは酸素を含む酸化剤ガス（空気、酸素等）の通路となる溝が形成された導電性カーボン板等が挙げられる。

固体高分子形燃料電池の種類としては、水素／酸素型燃料電池、直接メタノール型燃料電池（DMFC）等が挙げられる。DMFCの燃料に用いるメタノールまたはメタノール水溶液は、液フィードであってもよく、ガスフィードであってもよい。

実施例

[0102] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。例 1～5、11～15 は実施例であり、例 6～10、16～18、20 は比較例である。

[0103] （各構成単位の割合）

ポリマー（F）における各構成単位の割合については、ポリマー（F）についての ^{19}F -NMRの測定結果から求めた。

[0104] （TQ値）

長さ1 mm、内径1 mmのノズルを備えたフローテストCF T-500 A（島津製作所製）を用い、2.94 MPaの押出し圧力の条件で温度を変えてポリマー（F）の押出し量を測定し、押出し量が100 mm³/秒となる温度（TQ値）を求めた。

[0105] （イオン交換容量）

ポリマー（H）をグローブボックス中に入れ、乾燥窒素を流した雰囲気中に室温で24時間放置し、乾燥させた。グローブボックス中でポリマー（H）の乾燥質量を測定した。

ポリマー（H）を2 mol/Lの塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、60℃で1時間放置した後、室温まで冷却した。ポリマー（H）を浸漬していた塩化ナトリウム水溶液を、0.5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定することにより、ポリマー（H）のイオン交換容量を求めた。

[0106] （発電特性1）

膜電極接合体の温度を60℃に維持し、アノードに水素（利用率50%）、カソードに空気（利用率50%）を、それぞれ175 kPa（絶対圧力）に加圧して供給した。水素および空気ともに相対湿度100%RHで供給し、電流密度が1.5 A/cm²のときのセル電圧を記録し、下記基準にて評価した。

○（優）：セル電圧が0.5 V以上。

△（良）：セル電圧が0.4 V以上0.5 V未満。

×（不良）：セル電圧が0.4 V未満。

[0107] （発電特性2）

膜電極接合体の温度を80℃に維持し、アノードに水素（利用率50%）、カソードに空気（利用率50%）を、それぞれ175 kPa（絶対圧力）に加圧して供給した。水素および空気ともに加湿をせずに供給し、電流密度

が1.0 A/cm²のときのセル電圧を記録し、下記基準にて評価した。

○（優）：セル電圧が0.6 V以上。

△（良）：セル電圧が0.5 V以上 0.6 V未満。

×（不良）：セル電圧が0.5 V未満。

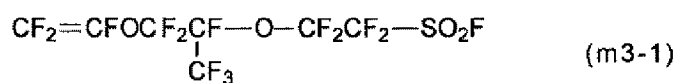
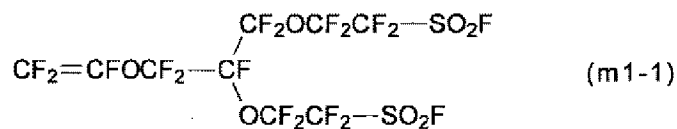
[0108] （略号）

BSVE-2E：モノマー（m1-1）、PDD：モノマー（m2-1）
）、

TFE：テトラフルオロエチレン、PSVE：モノマー（m3-1）、

MMD：モノマー（m4-1）。

[0109] [化18]



[0110] PFB：(C₃F₇COO)₂、IPP：((CH₃)₂CHOCOO)₂、
C6H：C₆F₁₃H、225cb：CClF₂CF₂CHClF。

[0111] （例1）

内容積2575 mLのステンレス製オートクレーブに、氷水で冷却しながら減圧下でBSVE-2Eの1076 gを仕込み脱気した。PDDの328 gを仕込んだ。24℃に昇温した後、窒素ガスを0.1 MPa導入した。圧

力が変化しないことを確認した後、TFEの54.0gを仕込んだ。C6Hに溶解したPFBの3.1質量%溶液の13.64gを窒素ガスで加圧添加した後、C6Hの4gで添加ラインを洗浄した。重合開始から24時間後、オートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー（F-1）の溶液を得た。

[0112] ポリマー（F-1）の溶液をC6Hで希釈した後、C6H／メタノール＝80／20（質量比）の混合溶媒に注いでポリマー（F-1）を凝集してろ過した。C6H／メタノール＝70／30（質量比）の混合溶媒で5回洗浄した。80℃で一晩真空乾燥した。ポリマー（F-1）の収量を表1に示す。ポリマー（F-1）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0113] ポリマー（F-1）を、メタノールの20質量%および水酸化カリウムの15質量%を含む水溶液に40時間浸漬させることによって、ポリマー（F-1）中の $-SO_2F$ 基を加水分解し、 $-SO_3K$ 基に変換した。ついで、該ポリマーを、3モル/Lの塩酸水溶液に2時間浸漬した。塩酸水溶液を交換し、同様の処理をさらに4回繰り返し、ポリマー中の $-SO_3K$ 基がスルホン酸基に変換されたポリマー（H-1）を得た。ポリマー（H-1）を超純水で十分に水洗した。ポリマー（H-1）のイオン交換容量を表2に示す。

[0114] ポリマー（H-1）に、1-プロパノール／水＝50／50（質量比）の混合分散媒を加え、固形分濃度を8質量%に調整し、オートクレーブを用い105℃で8時間攪拌し、ポリマー（H-1）が分散媒に分散した液状組成物（L-1）を得た。

[0115] （例2）

内容積230mLのステンレス製オートクレーブに、BSVE-2Eの94.26g、PDDの35.48gを仕込んで、液体窒素で十分に凍結脱気を行った。TFEの3.90gを仕込み、28℃に昇温した。圧力が変化しないことを確認した後、窒素ガスを0.1MPa導入した。C6Hに溶解したPFBの3.1質量%溶液の1.26gを窒素ガスで加圧添加した後、C6Hの2gで添加ラインを洗浄した。重合開始から24時間攪拌した後、オ

オートクレーブを冷却して反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマー（F-2）の溶液を得た。

[0116] ポリマー（F-2）の溶液をC6Hで希釈した後、C6H／メタノール＝80／20（質量比）の混合溶媒に注いでポリマー（F-2）を凝集してろ過した。C6H／メタノール＝70／30（質量比）の混合溶媒で3回洗浄した。80℃で一晩減圧（減圧度：1 mmHg）乾燥した。ポリマー（F-2）の収量を表1に示す。ポリマー（F-2）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0117] 例1と同様にして、ポリマー（F-2）からポリマー（H-2）を得た。ポリマー（H-2）のイオン交換容量を表2に示す。

例1と同様にして、ポリマー（H-2）から液状組成物（L-2）を得た。

[0118] （例3～5）

仕込み量、温度を表1に記載のように変えた以外は、例2と同様にしてポリマー（F-3）、（F-4）、（F-5）を得る。ポリマー（F-3）、（F-4）、（F-5）の収量を表1に示す。ポリマー（F-3）、（F-4）、（F-5）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0119] 例1と同様にして、ポリマー（F-3）、（F-4）、（F-5）からポリマー（H-3）、（H-4）、（H-5）を得る。ポリマー（H-3）、（H-4）、（H-5）のイオン交換容量を表2に示す。

例1と同様にして、ポリマー（H-3）、（H-4）、（H-5）から液状組成物（L-3）、（L-4）（L-5）を得る。

[0120] （例6）

内容積125 mLのステンレス製オートクレーブに、PDDの11.71 g、BSVE-2Eの95.15 gおよびIPPの33 mgを仕込み、液体窒素による冷却下、充分脱気する。TFEの0.6 gを仕込み、40℃に昇温して、18時間攪拌する。オートクレーブを冷却して反応を停止し、ポリマー（F-6）の溶液を得る。

[0121] ポリマー（F－6）の溶液を225ccで希釈した後、これにn－ヘキサンを添加し、ポリマー（F－6）を凝集してろ過する。225cc中でポリマー（F－6）を攪拌し、n－ヘキサンで再凝集してろ過する。80℃で一晩減圧乾燥する。ポリマー（F－6）の収量を表1に示す。ポリマー（F－6）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0122] 例1と同様にして、ポリマー（F－6）からポリマー（H－6）を得る。ポリマー（H－6）のイオン交換容量を表2に示す。

例1と同様にして、ポリマー（H－6）から液状組成物（L－6）を得る。

[0123] （例7）

内容積125mLのステンレス製オートクレーブに、PDDの24.0g、BSVE－2Eの79.0g、225ccの18g、IPPの54.0mgを仕込み、液体窒素による冷却下、充分脱気する。TFEの5.8gを系内に導入し、40℃に昇温する。40℃で21時間攪拌した後、系内のガスをパージし、オートクレーブを室温に戻し、ポリマー（F－7）の溶液を得る。

[0124] ポリマー（F－7）の溶液を225ccで希釈した後、これにn－ヘキサンを添加し、ポリマー（F－7）を凝集してろ過する。225cc中でポリマー（F－7）を攪拌し、n－ヘキサンで再凝集してろ過する。80℃で一晩減圧（減圧度：1mmHg）乾燥する。ポリマー（F－7）の収量を表1に示す。ポリマー（F－7）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0125] 例1と同様にして、ポリマー（F－7）からポリマー（H－7）を得る。ポリマー（H－7）のイオン交換容量を表2に示す。

例1と同様にして、ポリマー（H－7）から液状組成物（L－7）を得る。

[0126] （例8）

仕込み量、温度を表1に記載のように変えた以外は、例7と同様にしてポリマー（F－8）を得る。ポリマー（F－8）の収量を表1に示す。ポリマ

ー（F－8）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0127] 例7と同様にして、ポリマー（F－8）からポリマー（H－8）を得る。
ポリマー（H－8）のイオン交換容量を表2に示す。例7と同様にして、ポリマー（H－8）から液状組成物（L－8）を得る。

[0128] （例9）

仕込み量、温度を表1に記載のように変えた以外は、例7と同様にしてポリマー（F－9）を得る。ポリマー（F－9）の収量を表1に示す。ポリマー（F－9）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0129] 例7と同様にして、ポリマー（F－9）からポリマー（H－9）を得る。
ポリマー（H－9）のイオン交換容量を表2に示す。

例7と同様にして、液状組成物を得ようとしたが、ポリマー（H－9）が分散媒に分散せず固形として残り、液状組成物が得られない。

[0130] （例10）

PDDをMMDに変更し、仕込み量および温度を表1に記載のように変えた以外は、例7と同様にしてポリマー（F－10）を得る。ポリマー（F－10）の収量を表1に示す。ポリマー（F－10）の各構成単位の割合、TQ値を表2に示す。

[0131] 例7と同様にして、ポリマー（F－10）からポリマー（H－10）を得る。ポリマー（H－10）のイオン交換容量を表2に示す。

例7と同様にして、ポリマー（H－10）から液状組成物（L－10）を得る。

[0132]

[表1]

オートクレープ		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
モノマー	(c) TFE	2575	230	230	230	230	125	125	125	125	125
	(b) PDD	54	3.90	6.12	19	5.22	0.6	5.8	-	21	1.2
	(d) MMD	328	35.48	41.28	33.0	28.3	11.71	24	53.5	29	-
	(a) BSVE-2E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11
重合溶媒	C6H	1076	94.28	83.38	86.0	96.22	95.15	79	36.6	35	141
	225cb	-	-	-	-	-	-	18	-	10.0	-
重合温度		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
窒素ガス圧力		24	28	28	24	24	40	40	40	24	21
ラジカル開始剤	PFB 濃度	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	-	-	-	0.3	0.1
	PFB 溶液	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	-	-	-	3.1	3.1
	IPP	13.64	1.26	1.21	1.15	1.20	-	-	-	1.03	0.97
重合時間		-	-	-	-	-	33	54	27	-	-
希釈溶媒		24	24	28	24	24	18	21	24	24	21
凝集溶媒	C6H	C6H	C6H	C6H	C6H	C6H	225cb	225cb	225cb	C6H	C6H
	メタノール	80	80	80	80	80	-	-	-	80	80
	n-ヘキサン	20	20	20	20	20	-	-	-	20	20
洗浄溶媒	C6H	-	-	-	-	-	100	100	100	-	-
	メタノール	70	70	70	70	70	-	-	-	70	70
	255cb	30	30	30	30	30	-	-	-	30	30
洗浄回数		-	-	-	-	-	適量	適量	適量	-	-
収量		-	-	-	-	-	適量	適量	適量	-	-
		回	3	3	3	3	1	1	1	3	3
		g	450	47.7	42	39	11.5	30	22	28	15

[0133] (固体高分子電解質膜の作製)

国際公開第2008/090990号の第29頁の例5に記載された方法と同様にBSVE-EとPSVEとTFEとを重合して、ポリマー(F')を得た。

例 1 と同様に、ポリマー (F') の $-SO_2F$ 基をスルホン酸基に変換してポリマー (H') を得た。ポリマー (H') のイオン交換容量は、1.5 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であった。

[0134] 内容積 2.5 L のハステロイ製オートクレーブに、上記で得たポリマー (H') の 370 g を加え、さらに水 / エタノール = 50 / 50 (質量比) の混合分散媒を加え、固形分濃度を 26 質量% に調整した。混合液を、ダブルヘリカルリボン翼を用いて、回転数 150 rpm で攪拌しながら、120℃ に昇温し、15 時間攪拌した。混合液に水の 200 g を加え、分散媒組成を水 / エタノール = 58 / 42 (質量比)、固形分濃度を 23 質量% に調整し、混合液を、回転数 150 rpm、120℃ で 1 時間攪拌した。回転数を 50 rpm に下げ、室温まで約 5 時間かけて冷却した。エタノールを加え、分散媒組成を水 / エタノール = 40 / 60 (質量比)、固形分濃度を 15 質量% に調整し、ポリマー (H') が分散媒に分散した液状組成物 (L') を得た。

[0135] 液状組成物 (L') を、エチレン-TFE 共重合体からなるシート (旭硝子社製、アフレックス (登録商標) 100N、厚さ 100 μm) (以下、ETFE シートと記す。) の表面にダイコータにて塗布し、80℃ で 30 分乾燥し、さらに 185℃ で 30 分の熱処理を施し、厚さ 20 μm の固体高分子電解質膜を得た。

[0136] (例 11)

カーボン粉末に白金を 50 質量% 担持した担持触媒の 10 g に水の 39 g を加え、10 分間超音波を照射し、触媒の分散液を得た。触媒の分散液に、液状組成物 (L-1) の 60 g を加え、さらにエタノールの 64 g を加えて固形分濃度を 8 質量% とし、触媒層形成用液を得た。該液を別途用意した ETFE シートの表面に塗布し、80℃ で 30 分乾燥し、さらに 160℃ で 30 分の熱処理を施し、白金量が 0.2 mg / cm^2 の触媒層を形成した。

[0137] 上記で製造した固体高分子電解質膜から ETFE シートを剥離した後、固体高分子電解質膜を 2 枚の ETFE シート付き触媒層で挟み、プレス温度 1

60℃、プレス時間5分、圧力3MPaの条件にて加熱プレスし、固体高分子電解質膜の両面に上記で製造した触媒層を接合し、触媒層からETFEシートを剥離して、電極面積25cm²の膜触媒層接合体を得た。

カーボンペーパーからなるガス拡散層の表面に、カーボンとポリテトラフルオロエチレンとからなるカーボン層を形成した。かかるカーボン層と上記触媒層とが接するように、膜触媒層接合体をガス拡散層で挟み、膜電極接合体を得た。この膜電極接合体を発電用セルに組み込み、発電特性の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0138] (例12～18、20)

触媒層を形成するのに用いた液状組成物(L-1)を、それぞれ液状組成物(L-2)～(L-18)、または(L-20)に変更した以外は、例16と同様の方法で膜電極接合体を作製し、発電特性の評価を実施する。結果を表2に示す。

[0139]

[表2]

ポリマー(F)	例1 例2 例3 例4 例5 例6 例7 例8 例9 例10									
	—	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9
	(A) BSVE-2E	17	17	13	12	19	31	15	14	5
	(B) PDD	68	76	80	65	73	67	60	86	65
	(C) TFE	15	7	7	23	8	2	25	—	30
構成単位	(D) MMD	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	TG値	280	283	293	280	258	235	241	248	245
	ポリマー(H)	—	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-7	H-8	H-9
	イオン交換容量	1.18	1.14	0.92	0.93	1.25	1.72	1.13	0.94	0.45
液状組成物(L)	—	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8	—
	膜電極接合体	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	—
	発電特性1(60°C-100%RH)	○	○	○	○	△	×	○	×	—
	発電特性2(80°C-無加湿)	○	○	△	△	○	○	×	△	×

[0140] 例11～15は、ポリマー(F)が特定の構成単位(A)と特定の構成単位(B)と特定の構成単位(C)を特定の割合で有するため、低温、高温条件下および高温、低温条件下のいずれにおいても発電特性が良好である。

例9は、ポリマー(F)における特定の構成単位(A)の割合が低いため

、ポリマー（H）の分散媒への分散性が悪く、液状組成物が得られない。

例１６は、ポリマー（F）における特定の構成単位（A）の割合が高いため、低温、高温条件下における発電特性が不十分である。

例１７は、ポリマー（F）における特定の構成単位（B）の割合が低いため、高温、低温条件下における発電特性が不十分である。

例１８は、ポリマー（F）における特定の構成単位（B）の割合が高く、ガラス転移点が高くなりすぎるため、低温、高温条件下における発電特性が不十分である。

例２０は、ポリマー（F）における特定の構成単位（B）の代わりに、他の５員環を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位を採用したため、高温、低温条件下における発電特性が不十分である。

産業上の利用可能性

[0141] 本発明の電解質材料は、固体高分子形燃料電池の触媒層に用いる電解質材料として有用である。また、他の用途（水電解、過酸化水素製造、オゾン製造、廃酸回収等に用いるプロトン選択透過膜；食塩電解、レドックスフロー電池の隔膜、脱塩または製塩に用いる電気透析用陽イオン交換膜等）にも用いることができる。

符号の説明

[0142] １０ 膜電極接合体、 １１ 触媒層、 １２ ガス拡散層、 １３ アノード、 １４ カソード、 １５ 固体高分子電解質膜、 １６ カーボン層

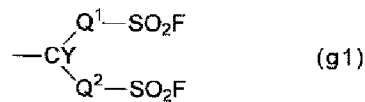
[0143] なお、２０１４年１２月２５日に出願された日本特許出願２０１４－２６２６００号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記ポリマー（F）の有する前駆体基をイオン交換基に変換したポリマー（H）からなる、電解質材料。

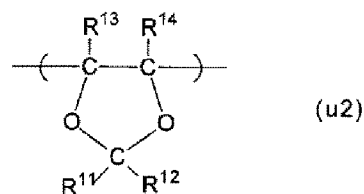
ポリマー（F）：下式（g 1）で表される前駆体基を有するペルフルオロモノマーに基づく構成単位（A）と、下式（u 2）で表される構成単位（B）と、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位（C）とを有し、全構成単位の100モル%のうち、前記構成単位（A）の割合が8～19モル%であり、前記構成単位（B）の割合が65～80モル%であり、前記構成単位（C）の割合が1～27モル%であるポリマー。

[化1]



ただし、Q¹は、エーテル結合性酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキレン基であり、Q²は、単結合、またはエーテル結合性酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキレン基であり、Yは、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基である。

[化2]



ただし、R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立にフッ素原子または炭素数1～5のペルフルオロアルキル基であり、R¹³およびR¹⁴は、それぞれ独立にフッ素原子、炭素数1～5のペルフルオロアルキル基、または炭素数1～5のペルフルオロアルコキシ基である。

[請求項2] 前記ポリマー（F）を構成する全構成単位の100モル%のうち、

前記構成単位（A）の割合が13～18モル％であり、前記構成単位（B）の割合が67～78モル％であり、前記構成単位（C）の割合が4～20モル％である、請求項1に記載の電解質材料。

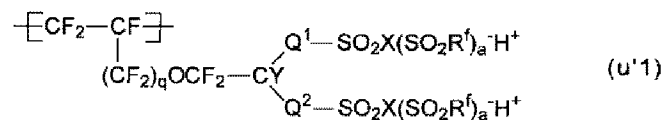
[請求項3] 前記ポリマー（F）の下記TQ値が、250～330℃である、請求項1または2に記載の電解質材料。

TQ値：長さ1mm、内径1mmのノズルを用い、2.94MPaの押出し圧力の条件でポリマー（F）の溶融押出しを行った際の押出し量が100mm³/秒となる温度である。

[請求項4] 前記ポリマー（H）のイオン交換容量は、0.7～1.29ミリ当量/g乾燥樹脂である、請求項1～3に記載の電解質材料。

[請求項5] 前記構成単位（A）の前駆体基をイオン交換基に変換した構成単位（A'）の少なくとも一種が、下式（u'1）で表わされる構成単位である、請求項1～4のいずれか一項に記載の電解質材料。

[化3]



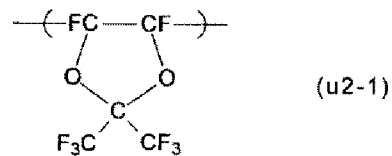
ただし、R^fは、エーテル結合性酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキル基であり、Xは、酸素原子、窒素原子または炭素原子であって、Xが酸素原子の場合a=0であり、Xが窒素原子の場合a=1であり、Xが炭素原子の場合a=2であり、qは、0または1である。

[請求項6] Q¹およびQ²が、それぞれ独立にエーテル結合性酸素原子を有してもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基である、請求項1～5のいずれか一項に記載の電解質材料。

[請求項7] Q¹およびQ²の少なくとも一方が、エーテル結合性酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基である、請求項6に記載の電解質材料。

[請求項8] 前記構成単位（B）の少なくとも一種が、下式（u2-1）で表わされる構成単位である、請求項1～7のいずれか一項に記載の電解質材料。

[化4]



[請求項9] 分散媒と、該分散媒に分散された請求項1～8のいずれか一項に記載の電解質材料とを含み、前記分散媒が、水酸基を有する有機溶媒を含む、液状組成物。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の電解質材料を1～50質量%含む請求項9に記載の液状組成物。

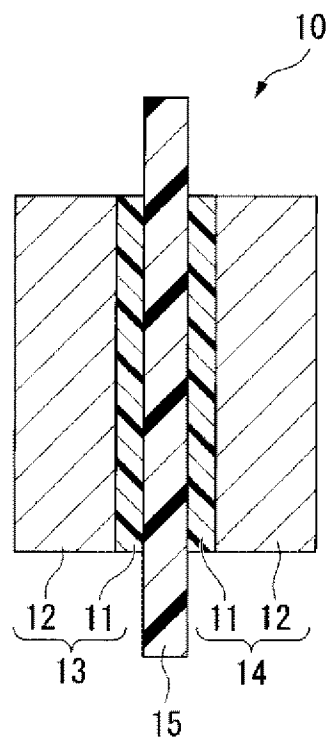
[請求項11] 固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の電極の有する触媒層であり、請求項1～8のいずれか一項に記載の電解質材料からなるプロトン伝導性ポリマーを含む触媒層。

[請求項12] プロトン伝導性ポリマーを含む触媒層を有するアノードと、
プロトン伝導性ポリマーを含む触媒層を有するカソードと、
前記アノードと前記カソードとの間に配置される固体高分子電解質膜と

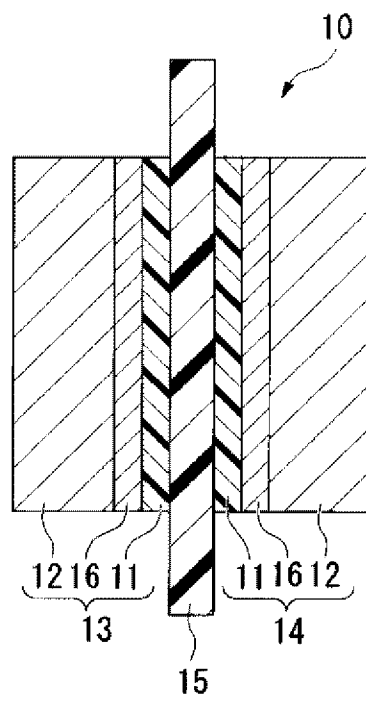
を備えた固体高分子形燃料電池用膜電極接合体において、

前記カソードおよび前記アノードの少なくとも一方の触媒層に含まれるプロトン伝導性ポリマーが、請求項1～8のいずれか一項に記載の電解質材料であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用膜電極接合体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/12(2006.01)i, C08L29/10(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)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)

C08F8/12, C08L29/10, H01B1/06, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-507753 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 27 March 2014 (27.03.2014), entire text & US 2013/0253157 A1 & WO 2012/088170 A1 & EP 2656425 A1 & CN 103283072 A	1-12
A	WO 2011/013578 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), entire text & US 2011/0027688 A1 & WO 2011/013578 A1 & EP 2460835 A1 & CN 102471412 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February 2016 (23.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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/JP2015/085561

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 58-038707 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 07 March 1983 (07.03.1983), entire text & US 4530569 A & WO 1989/012071 A1 & EP 73087 A1 & DE 3271374 D & AU 1934788 A & CA 1211890 A	1-12
A	JP 06-016725 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 January 1994 (25.01.1994), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/12(2006.01)i, C08L29/10(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)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. C08F8/12, C08L29/10, H01B1/06, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2014-507753 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2014.03.27, 全文 & US 2013/0253157 A1 & WO 2012/088170 A1 & EP 2656425 A1 & CN 103283072 A	1-12
A	WO 2011/013578 A1 (旭硝子株式会社) 2011.02.03, 全文 & US 2011/0027688 A1 & WO 2011/013578 A1 & EP 2460835 A1 & CN 102471412 A	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

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)

上前 明梨

4 J

5085

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 58-038707 A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 1983.03.07, 全文 & US 4530569 A & WO 1989/012071 A1 & EP 73087 A1 & DE 3271374 D & AU 1934788 A & CA 1211890 A	1-12
A	JP 06-016725 A (三菱レイヨン株式会社) 1994.01.25, 全文 (ファミリーなし)	1-12