

(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  
2009年8月27日(27.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2009/104366 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 27/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)  
B32B 27/32 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/000503
- (22) 国際出願日: 2009年2月9日(09.02.2009)
- (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 2008-040602 2008年2月21日(21.02.2008) JP  
特願 2008-040606 2008年2月21日(21.02.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社(MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堅雅司(TATE, Masashi) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口347番地三菱樹脂株式会社中央研究所内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勸業ビル6階岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FILM FOR PRODUCTION OF STRONG ACID POLYMER SHEET

(54) 発明の名称: 強酸ポリマーシート製造用フィルム

(57) Abstract: Disclosed is a film for use in the production of a strong acid polymer sheet, which is suitable for the cast molding of a sheet-like polymer structure such as an electrolyte film comprising a polymeric electrolyte, has excellent stain-proof properties and heat resistance, and is inexpensive. Specifically disclosed are: (1) a film for use in the production of a strong acid polymer sheet, which is polyethylene naphthalate film having a mold release layer comprising a polyolefin copolymer, wherein the mold release layer has a thickness of 75 to 150 nm as calculated based on the maximum wavelength of the reflectivity on the surface of the mold release layer; and (2) a laminated film for use in the production of a strong acid polymer sheet, which is a film comprising a laminated polyester film composed of a layer mainly composed of polyethylene terephthalate (layer A) and a layer mainly composed of polyethylene naphthalate (layer B) and a mold release layer comprising a polyolefin copolymer and arranged on the layer B in the laminated polyester film, wherein the layer B has a thickness of 0.5 to 2.5 μm and the mold release layer has a thickness of 75 to 150 nm as calculated based on the maximum wavelength of the reflectivity on the surface of the mold release layer.

(57) 要約: 高分子電解質からなる電解質膜などのシート状のポリマー構造体をキャスト成形するのに好適であり、非汚染性に優れるとともに、安価でかつ優れた耐熱性を同時に満足する強酸ポリマーシート製造用フィルムを提供する。(1) 共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するポリエチレンナフタレートフィルムであり、当該離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層の厚みが75~150nmである強酸ポリマーシート製造用フィルム。(2) ポリエチレンテレフタレートを主成分とする層(A層)とポリエチレンナフタレートを含む積層ポリエステルフィルムのB層上に、共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するフィルムであり、B層の厚みが0.5~2.5μmであり、離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層厚みが75~150nmである強酸ポリマーシート製造用積層フィルム。



WO 2009/104366 A1

## 明 細 書

### 強酸ポリマーシート製造用フィルム

#### 技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池などに使用される高分子電解質膜の製造用等において好適に使用されるポリエチレンナフタレートフィルムに関する。

#### 背景技術

[0002] 環境負荷低減の観点より、二酸化炭素、窒素酸化物などを発生しないクリーンなエネルギー源として、燃料電池が近年注目されている。特に、その心臓部ともいえるイオン交換膜がパーフロロスルホン酸樹脂などの強酸高分子電解質である固体高分子形燃料電池は、小型化しやすく、かつ比較的低温で作動することから盛んに開発が進められている。

[0003] この高分子電解質からなる電解質膜、とりわけ白金触媒担持カーボンなどを電解質中に分散させた電極膜などは、その形成において電解質を溶媒でペースト状あるいはインク状としたものを、離型性を有する基材フィルム上へキャストすることで形成されることが多い。

[0004] ここで使用される離型フィルムとしては、例えば、特許文献1に記載されているように、(1) シリコーンコートされたポリエステルフィルム、(2) 延伸ポリプロピレンフィルム、(3) フッ素樹脂フィルム、(4) フッ素樹脂がラミネートされたポリエステルフィルム、などが知られているが、剥離剤として使用されるシリコーンには、汚染の恐れがあり、フッ素樹脂は一般に高価であるため、それ単体、これを他基材へラミネートしたもの、これを他基材へコートしたもの、のいずれにせよ、消費材としての離型フィルムにはコスト上の制約があり、今後進められる電解質膜のコスト低減になじまない。ポリプロピレンなどのポリオレフィンあるいは長鎖アルキル側鎖を有するポリマーなどは、安価で一定の離型性を示す反面、必ずしも十分な離型性ではなく、またそれ単体では耐熱性に劣り、キャスト基材としての使用には制限がある。

[0005] そこで、耐熱性に優れたポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、ポリオレフィンからなる離型層を設けたものなどが提案されている（特許文献2）。ところが、電解質膜製造速度向上などのためにキャスト成形温度を高くすると、離型層が融解状態となるため、一時的にチャネルが形成され、強酸電解質ポリマーが直に基材ポリエチレンテレフタレートフィルムに接触する可能性が高まり、ポリエチレンテレフタレートフィルムが侵されてしまい、欠陥となる場合がある。

[0006] 特許文献1：特開2003-285396号公報

特許文献2：特開2006-150812号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その解決課題は、電解質膜などシート状ポリマー構造体のキャスト成形に好適な、非汚染性・安価・優れた耐熱性を同時に満足する離型フィルムを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、特定の構成を採用することによれば、上記課題を容易に解決できることを見だし、本発明の完成に至った。

[0009] すなわち、本発明の第1の要旨は、共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するポリエチレンナフタレートフィルムであり、当該離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層の厚みが75～150nmであることを特徴とする強酸ポリマーシート製造用フィルムに存する。

[0010] そして、本発明の第2の要旨は、ポリエチレンテレフタレートを主成分とする層（A層）とポリエチレンナフタレートを主成分とする層（B層）とを含む積層ポリエステルフィルムのB層上に、共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するフィルムであり、B層の厚みが0.5～2.5 $\mu$ mであり、離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層厚みが75～150nmであることを特徴とする強酸ポリマーシート製造用積層フィルムに存す

る。

### 発明の効果

- [0011] 本発明のフィルムによれば、高分子電解質からなる電解質膜などのシート状のポリマー構造体をキャスト成形するのに好適であり、非汚染性に優れるとともに、安価でかつ優れた耐熱性を同時に満足する強酸ポリマーシート製造用フィルムを提供することができ、その工業的価値は高い。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下、本発明を詳細に説明する。

- [0013] <本発明で使用する材料>

- [0014] (ポリエチレンナフタレート)

本発明でいうポリエチレンナフタレートとは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールとが縮合されたポリエステルをいい、10モル%以下であれば2, 6-ナフタレンジカルボン酸、エチレングリコール以外の成分が共重合されていてもよい。また、特性を損ねない範囲で他のポリエステル、ポリマー、助剤類が混合されていてもよい。

- [0015] (ポリエチレンテレフタレート)

本発明でいうポリエチレンテレフタレートとは、テレフタル酸とエチレングリコールとが縮合されたポリエステルをいい、10モル%以下あればテレフタル酸、エチレングリコール以外の成分が共重合されていてもよい。また、特性を損ねない範囲で他のポリエステル、ポリマー、助剤類が混合されていてもよい。

- [0016] (共重合ポリオレフィンを含有する塗布液)

上記の塗布液は、後述するように基材フィルムに塗布して離型層を形成するために使用される。共重合ポリオレフィンは好ましくは共重合ポリエチレンである。

- [0017] ポリオレフィンは総じて低融点であるため、耐熱性に劣るものの耐酸性に優れ、しかも強酸ポリマーに対する離型性も有するため、強酸ポリマーシート製造フィルムのキャリア面を構成する素材として好適である。しかし、そ

れ単体からなるシートを工程紙として使用する場合、耐熱性上の制約よりキャスト成形物の物性および生産性に制限が生じるため、耐熱性基材上にポリオレフィン層を積層したものが好適である。

[0018] ポリオレフィン層を耐熱性基材に積層する方法としては、ポリオレフィンフィルムを耐熱性基材に接着剤などを用いてラミネートする方法、ポリオレフィンを耐熱性基材上に押出ラミネートする方法、ポリオレフィンを溶液もしくは分散液として耐熱性基材上に塗布する方法、等を挙げられるができるが、ポリオレフィンを溶融押出する工程を有する場合、(1) 高溶融粘性を緩和するための可塑剤などの添加が必要となる、(2) 押出形成されたポリオレフィン層の厚み斑を一定水準以下として平坦なキャリア面を形成することが難しい、などの課題があるため、電子部材など精密さとクリーンさが求められる用途には適さないので、塗布法で離型層を形成することが好ましい。

[0019] ポリオレフィン塗布液としては、形成される強酸ポリマーシートのクリーンさを損ねない観点から、極力不純物となりうる成分を含まないことが望ましく、界面活性剤などを要する分散液よりも溶液を適用することが好ましい。

[0020] このため、低結晶性で溶媒への溶解性が比較的高く、かつ強酸ポリマーからの剥離性にも優れた共重合ポリエチレンを、離型層を構成する成分として使用することが好ましい。

[0021] 離型層に適用する共重合ポリエチレンにおいて、ポリエチレンに共重合する成分としては、 $\alpha$ -オレフィン、特にプロピレン、*n*-ブテン、*n*-ペンテン、*n*-ヘキセンなどが挙げられる。また一定水準の溶解性を確保する観点より、共重合成分のモル比は10モル%以上とすることが推奨される。

[0022] 共重合ポリエチレン塗布液に使用する溶媒としては、ポリエチレンへの親和性の高いトルエン、キシレンなどが好適である。濡れ性や帯電防止性の改善のため、アルコール類・ケトン類・アルカンなどの各種有機溶媒を少量混合してもよい。

[0023] <第1の要旨に係る発明>

この発明は、共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するポリエチレンナフタレートフィルムであり、当該離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層の厚みが75～150nmであることを特徴とする強酸ポリマーシート製造用フィルムに関する。

[0024] ポリエチレンナフタレートは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに比べ、被熱下で強酸ポリマーと接触しても、強酸ポリマーに侵されにくく、また耐熱性にも優れるため、強酸ポリマー製造用フィルムの基材素材として好適である。

[0025] 離型層を形成する際の塗布液の塗布方式としては、バーコート方式、グラビアコート方式、リバースロールコート方式など常法を使用することができる。

[0026] 本発明の離型層は、離型面反射率の極大波長から換算される離型層の厚みが75～150nmである。離型層厚みが75nmに満たないと、比較的耐酸性に優れるポリエチレンナフタレートといえども離型層による耐酸保護効果が不十分となり、基材が強酸ポリマーに侵される恐れがある。離型層厚みが150nmを超えると、強酸ポリマーからの剥離力が重くなりすぎる。剥離方式や強酸ポリマーシートの強度によっても剥離力の適正水準は異なるため一概には言えないものの、180°剥離において50dN/mを超えると総じて強酸ポリマーシート形成後の剥離工程において不具合を生じやすいので、離型層厚みの上限目安は150nmである。

[0027] 本発明の離型層は、耐熱性を高めるため、架橋されていてもよい。架橋の方法としては、離型層を構成する共重合ポリエチレンに相溶する官能基含有ポリオレフィンを少量配合しこれを架橋する方法や、離型層を構成する共重合ポリエチレン主鎖に官能基を導入しこれを架橋する方法などが挙げられる。

[0028] 特に、共重合ポリエチレン主鎖にヒドロキシル基を導入しこれを多官能イソシアネートで架橋する方法は、ポリオレフィン同士の架橋のみならず基材

ポリエチレンナフタレートのヒドロキシル基末端との架橋も得られ離型層と基材との密着性が向上し、強酸ポリマーによる基材侵食を緩和する作用があるため特に推奨される。

[0029] <第2の要旨に係る発明>

この発明は、ポリエチレンテレフタレートの主成分とする層（A層）とポリエチレンナフタレートの主成分とする層（B層）とを含む積層ポリエステルフィルムのB層上に、共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するフィルムであり、B層の厚みが0.5～2.5 μmであり、離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層厚みが75～150 nmであることを特徴とする強酸ポリマーシート製造用積層フィルムに関する。

[0030] 本発明は基材として、ポリエチレンテレフタレートの主成分とする層とポリエチレンナフタレートの主成分とする表層とを含む積層ポリエステルフィルムを使用する。離型層が設けられる表面はポリエチレンナフタレートの主成分とする層でなければならないが、その反対側の表面については、必ずしもポリエチレンナフタレートの主成分とする表層でなくともよい。

[0031] 離型層が設けられる表面は、高温被熱時に離型層内に偶発的に形成されるチャネルを通じて強酸ポリマーが接触する可能性があるため、比較的耐性の高いポリエチレンナフタレートの主成分とする層で構成されていなければならない。

[0032] 強酸ポリマーへの耐性という特性の観点のみからすれば、基材としてポリエチレンナフタレートフィルムを適用してもよいのであるが、ポリエチレンテレフタレートに比べポリエチレンナフタレートは樹脂単価が数倍におよびまた製膜設備としてポリエチレンテレフタレートフィルム製造設備を使用する際高温延伸への設備面での対処も必要となるため、使い捨てが標準的な使用形態であるキャリアシートへの適用はコスト面で必ずしも最適とはいえない。

[0033] 本発明では、総体としてはポリエチレンテレフタレートフィルムに準じて製造することができ、かつ強酸ポリマーへの耐性も付与されたものとして、

ポリエチレンテレフタレート層にポリエチレンナフタレート表層が設けられた積層ポリエステルフィルムを基材とする。ただし、この場合、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートはそのガラス転移温度が著しく異なることから、延伸工程においてはいずれかの素材にとって必ずしも最適ではない温度条件下での延伸となる。

[0034] 本発明の基材フィルムは、総体としてポリエチレンテレフタレートに準じたものであり、延伸条件もポリエチレンテレフタレートにおけるそれに準じたものとするのが望ましく、結果的にポリエチレンナフタレート表層はガラス転移温度未満での冷延伸となるため、冷延伸によって生じる不具合を抑制する観点から、その表層厚みは $2.5\mu\text{m}$ 以下でなければならない。一方、強酸ポリマーへの耐性の観点から、ポリエチレンナフタレート表層の厚みは $0.5\mu\text{m}$ 以上でなければならない。なお、ポリエチレンナフタレート表層厚みを $2.5\mu\text{m}$ 以下としても、総厚みにおけるポリエチレンナフタレート表層の比率が高すぎると、均一な延伸が困難となるため、目安としてポリエチレンナフタレート表層は総厚みの5%以下であることが望ましい。

[0035] 第2の要旨に係る発明において、離型層の形成は、第2の要旨に係る発明における離型層の場合と全く同様に行うことができる。

## 実施例

[0036] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中「部」とあるのは固形分としての「重量部」を示す。また、本発明で使用した評価方法は次のとおりである。

[0037] (1) 強酸ポリマー耐性：

デュポン社製強酸ポリマーの分散溶液ナフィオン（登録商標）分散溶液DE2021を試料離型面に $2\text{ml}$ 滴下し、ベーカー式アプリケーションにて厚み $10\text{mil}$ のウェットシートを形成する。これを直ちに雰囲気温度 $160^\circ\text{C}$ の熱風炉にて10分間乾燥し、試料離型面上に膜を形成する。引き続き、膜の背面に厚み $25\mu\text{m}$ の粘着テープNo. 31B（日東電工製）を貼り合わせ

、剥離速度30m/分にて、膜ごと試料離型面よりNo. 31Bを180°剥離する。膜を剥離した後の離型面を共焦点型レーザー顕微鏡にて観察し、深さが0.5μm以上の移行跡（窪み）の有無を確認する。移行跡が皆無であるもの強酸ポリマー耐性良好とする。

[0038] (2) 強酸ポリマーシートの剥離力（単位：dN/m）：

デュポン社製強酸ポリマーの分散溶液ナフィオン（登録商標）分散溶液DE2021を試料離型面に2ml滴下し、ベーカー式アプリータにて厚み10milのウェットシートを形成する。これを直ちに雰囲気温度160°Cの熱風炉にて10分間乾燥し、試料離型面上に膜を形成する。引き続き、膜の背面に幅50mmの粘着テープNo. 31B（日東電工製）を貼り合わせたのち、粘着テープサイズに合わせて離型フィルムおよび強酸ポリマー膜を50mm幅に切り出す。そして、剥離速度300mm/分にて、膜ごと試料離型面よりNo. 31Bを180°剥離する。その際に計測される平均剥離荷重を幅50mmで除した値を剥離力とした。

[0039] (3) 離型層厚み：

測定面の反対面に黒いビニールテープ（No. 21；日東電工製）を貼り合わせ、分光光度計（UV-3100PC；島津製作所製）を用いて、200~2000nmの波長域における測定面の5%絶対反射率を測定する。反射率の極大ピークのうち最も長波長側にある極大ピークのピーク波長を3.0で除した値を離型層厚みとした。なお、本換算では離型層を構成する共重合ポリエチレンの屈折率を1.5と仮定する。

[0040] (共重合ポリエチレン塗布液の調製：塗布液A)

メタクリル酸-2-ヒドロキシエチルとパーオキサイド（商品名パーヘキサ25；日本触媒製）とを混合したもの（重量比19：1）をエチレン・プロピレンゴム（商品名EPO2P；JSR製）に加え200°Cで混練し、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチルが1重量%グラフトされた変性共重合ポリエチレンを調製する。この変性共重合ポリエチレンをトルエンと混合し、5時間還流攪拌してポリオレフィン濃度3重量%の溶液を得た。塗布直前に

この溶解液に多官能イソシアネート（マイテックNY718A；三菱化学製）を共重合ポリエチレンに対して2.9重量%となるよう添加して塗布液Aとした。

[0041] （共重合ポリエチレン塗布液の調製：塗布液B）

エチレン・プロピレンゴム（商品名EPO2P；JSR製）99部とポリオレフィンポリオール（商品名ポリテールH；三菱化学製）1部とをトルエンに混合し5時間還流攪拌してポリオレフィン濃度3重量%の溶液を得た。塗布直前にこの溶解液に多官能イソシアネート（商品名マイテックNY718A；三菱化学製）とトリエチルジアミン（商品名1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン；和光純薬工業製）とをそれぞれポリオレフィン固形分に対して1重量%となるように添加して塗布液Bとした。

[0042] （ポリエチレンナフタレートの調製）

ジメチル-2,6-ナフタレート100部、エチレングリコール60部および酢酸マグネシウム0.08部を反応器にとり、エステル交換反応を行った。次に無定形シリカを0.15部添加し、さらにエチルアシッドホスフェートを0.04部、三酸化アンチモンを0.04部加えた後、常法に従って重合を行い、固有粘度0.55dl/gのポリエチレンナフタレートを得た。次いで固相重合を行い、固有粘度を0.60dl/gまで高めた。

[0043] <第1の要旨に係る発明の実施例および比較例>

[0044] （基材フィルムの調製）

前記の調製法で得られたポリエチレンナフタレートを二軸押出機にて300°Cで溶融し、Tダイよりシート状にキャストドラム上へ押し出し、静電印加冷却法で急冷することで非晶質シートを得た。この非晶質シートを、130°C4.2倍の縦延伸を施し、続いて135°C4.4倍の横延伸を施し、最後に220°Cで熱固定を施して、厚さ50μmのポリエチレンナフタレートフィルムを得た。

[0045] 実施例1A：

塗布液Aを40°Cのトルエンで希釈してポリオレフィン濃度0.75重量

%とした塗布液をメイヤーバー#4を用いてポリエチレンナフタレートフィルム上に塗布した後、150°Cで5秒間熱処理を行い、23°Cで48時間保持して離型フィルムを得た。

[0046] 実施例2A:

塗布液Aを40°Cのトルエンで希釈してポリオレフィン濃度1.6重量%とした塗布液をメイヤーバー#6を用いてポリエチレンナフタレートフィルム上に塗布した後、150°Cで5秒間熱処理を行い、23°Cで48時間保持して離型フィルムを得た。

[0047] 実施例3A:

塗布液Aを塗布液Bとしたほかは実施例2Aと同様にして離型フィルムを得た。

[0048] 比較例1A:

塗布液Aを40°Cのトルエンで希釈してポリオレフィン濃度0.5重量%とした塗布液をメイヤーバー#3を用いてポリエチレンナフタレートフィルム上に塗布した後、150°Cで5秒間熱処理を行い、23°Cで48時間保持して離型フィルムを得た。

[0049] 比較例2A:

塗布液Aをメイヤーバー#7を用いてポリエチレンナフタレートフィルム上に塗布した後、150°Cで5秒間熱処理を行い、23°C48時間保持して離型フィルムを得た。

[0050] 比較例3A:

基材フィルムをポリエチレンナフタレートフィルムからポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名ダイアホイルT100-50S；三菱化学ポリエステルフィルム社製）に代えた他は実施例2Aと同様にして離型フィルムを得た。

[0051]

[表1]

		基材素材	離型層厚み (nm)	強酸ポリマー耐性	強酸ポリマー剥離力 (mN/cm)
実施例	1A	PEN	80	良好	34
	2A	PEN	144	良好	43
	3A	PEN	144	良好	43
比較例	1A	PEN	70	移行跡あり	32
	2A	PEN	350	良好	73
	3A	PET	144	移行跡あり	43

[0052] <第2の要旨に係る発明の実施例および比較例>

[0053] (基材ポリエステルフィルムAの調製)

ポリエチレンナフタレートとポリエチレンテレフタレートをそれぞれ別の二軸押出機で300°Cに溶融した後、ポリエチレンナフタレートが両表層、ポリエチレンテレフタレートが中間層を構成するようにTダイ内で合流させた。表層/中間層/表層の吐出量はそれぞれ1/98/1となるようにギアポンプで制御した。この積層融液をTダイよりキャストドラム上へシート状に押し出し、静電印加冷却法で急冷することで、非晶質シートを得た。この非晶質シートを、100°C3.6倍の縦延伸を施し、続いて110°C4.0倍の横延伸を施し、最後に220°Cで熱固定を施して、厚さ50μmのポリエステルフィルムAを得た。

[0054] (基材ポリエステルフィルムBの調製)

ポリエチレンナフタレート表層/ポリエチレンテレフタレート層/ポリエチレンナフタレート表層の三層構成ではなく、ポリエチレンナフタレート表層/ポリエチレンテレフタレート層(ただし吐出量比は1/19)の二層構成としたほかはポリエステルフィルムAと同様にして厚さ50μmのポリエステルフィルムBを得た。

[0055] (基材ポリエステルフィルムCの調製)

ポリエチレンナフタレート表層／ポリエチレンテレフタレート層／ポリエチレンナフタレート表層の吐出量比を1／198／1としたほかはポリエステルフィルムAと同様にして厚さポリエステルフィルムCを得た。

[0056] (基材ポリエステルフィルムDの調製)

ポリエチレンナフタレート表層／ポリエチレンテレフタレート層／ポリエチレンナフタレート表層の吐出量を5／40／5としたほかはポリエステルフィルムAと同様にしてポリエステルフィルムを得ようとしたが、ポリエチレンナフタレート表層に不均一な白化を生じ、基材フィルムとして適用することができなかった。

[0057] 実施例1B：

塗布液Aを40℃のトルエンで希釈してポリオレフィン濃度0.75重量%とした塗布液をメイヤーバー#4を用いてポリエステルフィルムA上に塗布した後、150℃で5秒間熱処理を行い、23℃で48時間保持して積層フィルムを得た。

[0058] 実施例2B：

塗布液Aを40℃のトルエンで希釈してポリオレフィン濃度1.6重量%とした塗布液をメイヤーバー#6を用いてポリエステルフィルムA上に塗布した後、150℃で5秒間熱処理を行い、23℃で48時間保持して積層フィルムを得た。

[0059] 実施例3B：

塗布液Aを塗布液Bとしたほかは実施例2Bと同様にして積層フィルムを得た。

[0060] 実施例4B：

基材フィルムをポリエステルフィルムAに代えてポリエステルフィルムBとしたほかは実施例1Bと同様にして積層フィルムを得た。

[0061] 比較例1B：

塗布液Aを40℃のトルエンで希釈してポリオレフィン濃度0.5重量%とした塗布液をメイヤーバー#3を用いてポリエステルフィルムA上に塗布

した後、150°Cで5秒間熱処理を行い、23°Cで48時間保持して積層フィルムを得た。

[0062] 比較例2B：

塗布液Aをメイヤーバー#7を用いてポリエステルフィルムA上に塗布した後、150°Cで5秒間熱処理を行い、23°C48時間保持して積層フィルムを得た。

[0063] 比較例3B：

基材フィルムをポリエステルフィルムAに代えてポリエステルフィルムCを使用したほかは実施例1Bと同様にして積層フィルムを得た。

[0064] 比較例4B：

基材フィルムをポリエステルフィルムAに代えてポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名ダイアホイルT100-50S；三菱化学ポリエステルフィルム社製）を使用したほかは実施例2Bと同様にしてフィルムを得た。

[0065] [表2]

	基材		離型層厚み (nm)	強酸ポリマー耐性	強酸ポリマー剥離力 (mN/cm)	
	素材	層厚み構成 (μm)				
実施例	1B	ポリエステルフィルム-A	0.5/49/0.5	80	良好	34
	2B	ポリエステルフィルム-A	0.5/49/0.5	144	良好	43
	3B	ポリエステルフィルム-A	0.5/49/0.5	144	良好	43
	4B	ポリエステルフィルム-B	2.5/47.5	80	良好	34
比較例	1B	ポリエステルフィルム-A	0.5/49/0.5	70	移行跡あり	32
	2B	ポリエステルフィルム-A	0.5/49/0.5	350	良好	73
	3B	ポリエステルフィルム-C	0.25/49.5/0.25	80	移行跡あり	34
	4B	PET	単層	144	移行跡あり	43

産業上の利用可能性

[0066] 本発明のフィルムは、例えば、燃料電池などに使用される高分子電解質膜の製造用等において好適に利用することができる。

### 請求の範囲

- [1] 共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するポリエチレンナフタレートフィルムであり、当該離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層の厚みが75～150 nmであることを特徴とする強酸ポリマーシート製造用フィルム。
- [2] ポリエチレンテレフタレートの主成分とする層（A層）とポリエチレンナフタレートの主成分とする層（B層）とを含む積層ポリエステルフィルムのB層上に、共重合ポリオレフィンを含有する離型層を有するフィルムであり、B層の厚みが0.5～2.5  $\mu\text{m}$ であり、離型層表面の反射率の極大波長から換算される離型層厚みが75～150 nmであることを特徴とする強酸ポリマーシート製造用積層フィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000503

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)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)

B32B27/00, B32B27/32, B32B27/36, H01B13/00, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 3-177474 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 01 August, 1991 (01.08.91), Claims; page 2, lower left column, lines 3 to 10; page 3, lower left column, line 6 to page 3, lower right column, line 1; Fig. 1 (Family: none)	1, 2
Y	JP 2006-150812 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 15 June, 2006 (15.06.06), Par. Nos. [0003], [0007], [0009], [0022] to [0024] (Family: none)	1, 2

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  
16 March, 2009 (16.03.09)

Date of mailing of the international search report  
24 March, 2009 (24.03.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000503

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/006713 A1 (Lintec Corp.), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims 1, 5; page 3, lines 12 to 18; page 4, lines 26 to 28; page 6, lines 2 to 11 & US 2007/0202301 A1 & EP 1767345 A1	2
A	JP 2003-285396 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 07 October, 2003 (07.10.03), Claims; examples (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)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. B32B27/00, B32B27/32, B32B27/36, H01B13/00, 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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 3 - 1 7 7 4 7 4 A (大日本印刷株式会社) 1991.08.01 【特許請求の範囲】、第2頁左下欄第3~10行、第3頁左下欄第6~第3頁右下欄第1行、第1図 (ファミリーなし)	1, 2
Y	J P 2 0 0 6 - 1 5 0 8 1 2 A (三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 2006.6.15 【0003】、【0007】、【0009】、【0022】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1, 2

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、一般的な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

16.03.2009

国際調査報告の発送日

24.03.2009

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)

大島 祥吾

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4517

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2006/006713 A1 (リンテック株式会社) 2006.01.19 請求の範囲1, 5、第3頁第12~18行、 第4頁第26~28行、第6頁第2~11行等 & US 200 7/0202301 A1 & EP 1767345 A1	2
A	JP 2003-285396 A (三菱樹脂株式会社) 20 03.10.07 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリー なし)	1-2