

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6909787号
(P6909787)

(45) 発行日 令和3年7月28日 (2021.7.28)

(24) 登録日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 27/18 (2006.01)	CO8L 27/18	
CO8K 3/01 (2018.01)	CO8K 3/01	
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	
HO1B 1/20 (2006.01)	HO1B 1/20	A
HO1B 1/24 (2006.01)	HO1B 1/24	A
請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-524221 (P2018-524221)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年10月21日 (2016.10.21)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2018-537557 (P2018-537557A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成30年12月20日 (2018.12.20)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/058142		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02017/083076		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成29年5月18日 (2017.5.18)	(74) 代理人	100110803
審査請求日	令和1年10月18日 (2019.10.18)		弁理士 赤澤 太朗
(31) 優先権主張番号	62/254,004	(74) 代理人	100135909
(32) 優先日	平成27年11月11日 (2015.11.11)		弁理士 野村 和歌子
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄
		(74) 代理人	100171701
			弁理士 浅村 敬一
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 伝導性フルオロポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実質的に無機の電氣的導電性材料を含む粒子と、前記実質的に無機の電氣的導電性材料に堆積又は吸収されたフルオロポリマー粒子とを含む固体粒子の組成物であって、

前記フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンと少なくとも1つの他のペルフルオロ化モノマーとのコポリマーであり、且つ熔融加工可能であり、

前記フルオロポリマーは、100 ~ 325 の融点を有し、372 及び5 kgの負荷におけるメルトフローインデックスが少なくとも0.1 g / 10分でありかつ最大100 g / 10分であり、

前記フルオロポリマー粒子は500 nm未満の粒径を有し、

前記実質的に無機の電氣的導電性材料を含む粒子は15,000 µm未満の粒径を有する粒子の形態で存在し、

前記組成物は、流動性粉末であり、且つ非イオン性乳化剤の含有量が1,000 ppm未満である、組成物。

【請求項 2】

前記フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

少なくとも5重量% ~ 25重量%以下の前記フルオロポリマー及び少なくとも74重量%の実質的に無機の電氣的導電性材料を含み、重量パーセントが前記組成物の総重量に基

10

20

づくものであり、前記組成物の総重量が100%である、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

前記実質的に無機の電氣的導電性材料が、黒鉛から選択される、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

固体粒子の組成物の製造方法であって、

(i) 15,000 μm未満の粒径を有し、実質的に無機の電氣的導電性材料を含む粒子と、500 nm未満の粒径を有するフルオロポリマー粒子を含み、非イオン性乳化剤の含有量が前記組成物の総重量に基づいて1,000 ppm未満である水性フルオロポリマー分散液とを接触させることと、

(ii) 前記粒子を凝集させることと、

(iii) 前記フルオロポリマーが溶融しない条件下で、水及び存在する場合は界面活性剤を除去して乾燥粒子を得ることと

を含み、

前記組成物は、前記実質的に無機の電氣的導電性材料に堆積又は吸収されたフルオロポリマー粒子を含む流動性粉末であり、

前記フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンと少なくとも1つの他のペルフルオロ化モノマーとのコポリマーであり、且つ溶融加工可能であり、

前記フルオロポリマーは、100～325の融点を有し、372及び5 kgの負荷におけるメルトフローインデックスが少なくとも0.1 g/10分でありかつ最大100 g/10分である、方法。

【請求項6】

請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物を成型することから得られた部品を備える物品であって、前記部品が、燃料電池の部品から選択される、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、改善された電気特性を有する伝導性フルオロポリマー組成物に関する。本開示は更に、本組成物を用いて調製された成形物品、並びにそのような物品及びそのような組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

無機粒子の組成物は、発電機器又は電気化学的機器、例えば電解セル及び燃料電池のための部品、そして特に燃料電池のセパレータプレートのための部品を製造するための出発材料として使用することができる。そのようなセパレータプレート（「バイポーラプレート」と称されることも多い）は、燃料電池の活性表面に反応物質を分配するように設計されており、その目的のためにマイクロチャネルを含む。セパレータプレートはまた、熱を除去し、電子の流れをセルからセルへと伝導する。燃料電池の典型的なセパレータプレートは国際公開第2013/103345（A1）号に示されている。無機粒子から作られた材料は、所望の形状に加工するのが困難である場合が多く、材料の機械特性及び加工性を改善するためにバインダーが添加される。国際特許出願第2013/103345（A1）号に記載されているように、後に双極性の分離板へと成形される組成物を製造するためにフルオロポリマー粒子が添加されることもある。

【発明の概要】

【0003】

驚くべきことに、本明細書に記載の組成物は改善された伝導特性を有することが見出された。以下の開示の一態様では、実質的に無機の電氣的導電性粒子及びフルオロポリマー粒子を含む固体粒子の組成物であって、フルオロポリマーが、溶融加工可能であり、100～325の融点を有し、372及び5 kgの負荷におけるメルトフローインデッ

10

20

30

40

50

クス (M F I 372 / 5) が少なくとも 0 . 1 g / 10 分でありかつ最大 100 g / 10 分であり、フルオロポリマー粒子が 500 nm 未満の粒径を有し、実質的に無機の電氣的導電性材料を含む粒子が 15 , 000 μ m 未満の粒径を有する粒子の形態で存在する、組成物が提供される。

【0004】

別の態様では、

(i) 電氣的導電性であり 15 , 000 μ m 未満の粒径を有する実質的に無機の粒子を、粒径 500 nm 未満のフルオロポリマー粒子を有する水性フルオロポリマー分散液と接触させることと、

(i i) フルオロポリマーが溶融しない条件下で水及び存在する場合は界面活性剤を除去して乾燥粒子を得ることとを含み、

フルオロポリマーが、溶融加工可能であり、100 ~ 325 の融点を有し、372 及び 5 kg の負荷におけるメルトフローインデックス (M F I 372 / 5) が少なくとも 0 . 1 g / 10 分でありかつ最大 100 g / 10 分である、

固体粒子の組成物の製造方法が提供される。

【0005】

更なる態様では、

(i) 実質的に無機の電氣的導電性粒子及びフルオロポリマー粒子を含む固体粒子の組成物を準備することであって、フルオロポリマーが、溶融加工可能であり、100 ~ 325 の融点を有し、372 及び 5 kg の負荷におけるメルトフローインデックス (M F I 372 / 5) が少なくとも 0 . 1 g / 10 分でありかつ最大 100 g / 10 分であり、フルオロポリマー粒子が 500 nm 未満の粒径を有し、実質的に無機の電氣的導電性材料を含む粒子が 15 , 000 μ m 未満の粒径を有する粒子の形態で存在する、準備することと、

(i i) 任意に、この組成物を水性ペーストに変換することと、

(i i i) この組成物を成型に供して成型物品を得ることとを含む、成形物品を提供する方法が提供される。

【0006】

更に別の態様では、固体粒子の組成物を成型することから得られた部品を備える物品が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本開示の実施形態を詳細に説明するのに先立ち、本開示がその適用において以下の説明に記載される構成の細部及び部品の配置に限定されないことを理解されたい。本開示は、他の実施形態が可能であり、かつ様々な方法で実践又は実行することができる。本明細書で使用する時、「a」、「an」及び「the」という用語は、互換的に使用され、1つ以上を意味し、「及び/又は」は、一方又は両方の記述された事例が起こり得ることを示すために使用され、例えば、A 及び/又は B は、(A 及び B) と (A 又は B) とを含む。また、本明細書において、端点による範囲の記載は、その範囲内に包含される全ての数を含む (例えば、1 ~ 10 は、1、4、9、23、57、99 等を含む)。また、本明細書において、「少なくとも 1」の記載は、1 以上の全ての数 (例えば、少なくとも 2、少なくとも 4、少なくとも 6、少なくとも 8、少なくとも 10、少なくとも 25、少なくとも 50、少なくとも 100 等) を含む。また、本明細書において使用される語法及び専門用語は説明を目的としたものであり、限定するものとみなしてはならないことを理解されたい。限定的であるよう意図される「からなる (consisting)」の使用とは異なり、「含む (including)」、「含有する (containing)」、「含む (comprising)」、又は「有する (having)」、及びそれらのバリエーションの使用は、限定的でないものと意図され、これらの後に列記される項目並びに追加項目を包含することを意図するものである。

【0008】

組成物の成分の量は、別段の指示がない限り、重量% (% by weight) (又は「% w t」若しくは「w t . - %」又は重量パーセント) によって示され得る。全ての成分の量は、別段の指示がない限り、100重量%になる。成分の量がモル%により特定される場合、全ての成分の量は、別段の指示がない限り、100モル%になる。

【0009】

別段の明白な記述がない限り、本開示の全ての実施形態は、自由に組み合わせることができる。

【0010】

以下には、固体粒子の組成物が提供される。典型的には、そのような組成物は、粉末等の乾燥粒子の流動性組成物である。本組成物は、他の加工方法を使用してもよいが例えば成型によって、成形物品に加工することができる。本明細書で使用される「成型」とは、型(成型型)に組成物を入れ、熱若しくは圧力又はその両方に供して、成型型から取り出すことのできる成形物品を形成する成形工程である。

【0011】

本組成物は、例えば水中に懸濁又は分散させることによって、水性ペーストを調製するために使用することができる。そのような水性分散液は、典型的には、ペースト等の高粘度の分散液であり、組成物の総重量に基づいて約10重量%~約90重量%の固形分を有し得る。固形分の量は、結果として得られる分散液の所望の粘度次第であり得る。

【0012】

好ましくは、本明細書で提供される組成物は、固体の、より特定すると、例えば流動性粉末の形態における乾燥粒子の組成物である。これらの粒子は、15,000 μ m未満、又は5,000 μ m未満の粒径を有し得る。概して、平均粒径は500nm~約2,000 μ m(D_{50})である。これらの粒子は、実質的に球状であってもよく、実質的に球状とは、球状の粒子と、第2の最長軸の長さの最大2倍である最長軸(すなわち、1:1~2:1のアスペクト比)を有する球体に近似し得る細長い粒子とを含むことを意味する。これらの粒子は、代替的に、繊維、例えば、最長軸が繊維径の5倍超又は10倍超の長さを有する繊維の形態であってもよい。代替的に、粒子は他の形状を有してもよい。

【0013】

これらの粒子は、化学組成の異なる粒子、すなわち、一方がフルオロポリマー粒子で他方が実質的に無機の電氣的導電性粒子のブレンドであってもよい。好ましい一実施形態において、フルオロポリマー粒子は、実質的に無機の粒子に被覆又は吸収されている。そのような実施形態において、フルオロポリマー粒子及び実質的に無機の粒子は、依然として、固体の流動性組成物の形態、例えば流動性粉末の形態で存在することができる。

【0014】

典型的には、本明細書で提供される組成物は、1種以上のフッ素化ポリマーを約1重量%と、実質的に無機かつ電氣的導電性の材料を少なくとも60重量%とを含有し得る(これらの組成物の詳解において、重量パーセントは固体の総重量に基づくものであり、これはいくつかの実施形態では組成物の総重量に相当するが、いずれにしても固体の総量は100%を超過しない)。好ましくは、本組成物は、実質的に無機かつ電氣的導電性の材料を、少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも73重量%、最も好ましくは少なくとも82重量%含む。フルオロポリマーの好ましい量としては、5重量%~25重量%、より好ましくは7重量%~17重量%が挙げられる。

【0015】

一実施形態において、本組成物は、フルオロポリマーと、無機材料と、0~5重量%、好ましくは0~最大1%、又はより好ましくは0~0.5重量%未満の他の成分、例えば、不純物又は組成物の製造からの残留物とからなる。

【0016】

本開示による組成物は、典型的には、25において少なくとも5W/m \cdot K、好ましくは25において少なくとも10W/m \cdot Kの熱伝導率を有する。好ましくは、本開示による成型可能な組成物は、0.12cm未満、好ましくは0.10cm未満、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは 0.08 cm 未満、更により好ましくは 0.06 cm 未満の体積抵抗率を呈する。

【0017】

本開示の好ましい一実施形態において、成型可能な組成物は、少なくとも 18 S/cm の導電率を呈する。好ましい一実施形態において、本開示による成型可能な組成物は、少なくとも 18 S/cm の導電率及び 25 において少なくとも $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の熱伝導率を有する。

【0018】

フルオロポリマー

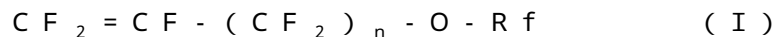
本開示で使用されるフルオロポリマーは、溶融加工可能である。これは、フルオロポリマーの 372 及び 5 kg の負荷におけるメルトフローインデックス (MFI) (MFI $372/5$) が少なくとも 0.1 g/10分 、好ましくは少なくとも 5 g/10分 (MFI $5/372$) であることを意味する。典型的には、上限は 100 g/10分 、好ましくは最大 75 g/10分 である。

【0019】

フルオロポリマーは完全又は部分的にフッ素化していてもよく、これは、フルオロポリマーが部分的又は完全にフッ素化された骨格を有し得ることを意味する。好適なフルオロポリマーは、少なくとも 30 重量% フッ素化された、好ましくは少なくとも 50 重量% フッ素化された、より好ましくは少なくとも 65 重量% フッ素化された骨格を有するものである。好適なフルオロポリマーの例としては、1種以上のフッ素化モノマーを1種以上の他のフッ素化モノマー及び/又は1種以上の非フッ素化モノマーと組み合わせたポリマー並びにコポリマーが挙げられる。フッ素化モノマーの例としては、水素原子及び/又は塩素原子を有しても有していなくてもよいフッ素化 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ オレフィン、例えばテトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、2-クロロペンタフルオロプロペン、ジクロロジフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン (VDF)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 等のフッ素化アルキルビニルモノマー；ペルフルオロ化ビニルエーテル（まとめて PVE と称される）を含むフッ素化ビニルエーテル、及びペルフルオロ化アリルエーテル（まとめて PAE と称される）を含むフッ素化アリルエーテルが挙げられる。

【0020】

好適なアリルエーテル及びビニルエーテルの例としては、次の一般式に対応するものが挙げられる。



【0021】

式 (I) において、 n は、 0 又は 1 を表す。 Rf は、少なくとも1個のカテナリー酸素原子を含有する直鎖又は分枝鎖の環式又は非環式のペルフルオロ化アルキル残基を表す。 Rf は、好ましくは最大8個、又は最大6個の炭素原子、例えば1、2、3、4、5及び6個の炭素原子を含有することができる。 Rf の典型的な例としては、1個の酸素原子が介在する直鎖、分枝鎖のアルキル残基と、2、3、4又は5個のカテナリーエーテル酸素を含有する直鎖又は分枝鎖のアルキル残基とが挙げられる。 Rf の更なる例としては、 $-(\text{CF}_2\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})-$ 、 $-(\text{O}-\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-\text{O}-$ のうちの1つ以上及びそれらの組合せを含有する残基が挙げられる。 Rf の更なる例としては、 $-(\text{CF}_2)_{r1}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ ； $-(\text{CF}_2)_{r2}-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_5$ ； $-(\text{CF}_2)_{r3}-\text{O}-\text{CF}_3$ ； $-(\text{CF}_2-\text{O})_{s1}-\text{C}_3\text{F}_7$ ； $-(\text{CF}_2-\text{O})_{s2}-\text{C}_2\text{F}_5$ ； $-(\text{CF}_2-\text{O})_{s3}-\text{CF}_3$ ； $-(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{t1}-\text{C}_3\text{F}_7$ ； $-(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{t2}-\text{C}_2\text{F}_5$ ； $-(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{t3}-\text{CF}_3$ (式中、 $r1$ 及び $s1$ は、1、2、3、4、又は5を表し、 $r2$ 及び $s2$ は、1、2、3、4、5、又は6を表し、 $r3$ 及び $s3$ は、1、2、3、4、5、6、又は7を表し、 $t1$ は、1又

は2を表し、 t_2 及び t_3 は、1、2、又は3を表す)が挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】

好適な非フッ素化モノマーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、及び $C_2 \sim C_8$ オレフィン、例えばエチレン(E)及びプロピレン(P)が挙げられる。非フッ素化モノマーの量は、存在するとき、一般に、0~50モル%、好ましくは1~40モル%である。

【0023】

コポリマーの特定の例としては、例えば、次のようなモノマーの組合せを有するコポリマー：VDF-HFP、TFE-P、VDF-TFE-HFP、VDF-TFE-PVE、TFE-HFP、E-TFE-HFP、TFE-PVE、E-TFE-PVE、及び、CTFE等の塩素含有モノマーから誘導される単位を更に含む前述のコポリマーのうちの任意のものが挙げられる。

【0024】

好ましくは、フルオロポリマーは完全にフッ素化されており、これは、フルオロポリマーがペルフルオロ化モノマーから構成されていることを意味する。より好ましくは、このポリマーは、TFEと、少なくとも1種又は2種以上の他のペルフルオロ化モノマーとのコポリマーである。典型的には、モノマーの量は、フルオロポリマーの重量に基づいて1.5重量%超、好ましくは5.0重量%超である。モノマーの典型的な量は最大45重量%であり得る。好ましいモノマーは、HFP、PVE、PAE、及びそれらの組合せを含み、最も好ましくは、モノマーはHFPを含む。

【0025】

本開示において用いられるフルオロポリマー、好ましくはコポリマーは、90~325の範囲内、好ましくは100~310の範囲内、より好ましくは110~300の範囲内、最も好ましくは約190~約280の融点を呈する。本明細書において融点に言及するときは、別段の記述がない限り、一度溶融した材料の融点を意味する。TFE単位の含有量が非常に高いポリマーは、初めて溶融するときと、初めて溶融した後では異なる融点を有する傾向があり、初めて溶融した後では、融点は多少低くなる傾向がある。しかしながら、一度材料が溶融すると、融点は一定のままである。

【0026】

実質的に無機の電氣的導電性材料

本開示の実質的に無機かつ電氣的導電性の無機材料は、電気伝導性又は熱伝導性のいずれかを両方とも周囲条件(25)において呈する無機材料を指す。本明細書で使用される「実質的に無機」とは、材料が主に無機であるがいくらかの非無機の材料が容認され得ることを意味する。実質的に無機の材料は、電氣的導電性である無機材料を、材料の総重量に基づいて少なくとも50重量%、又は少なくとも70重量%、又は少なくとも95%、好ましくは100重量%の量で含む。

【0027】

無機材料は、無機元素、合金、及びそれらのブレンドを含む。無機材料は、金属、及び炭素等の非金属を含む。好ましい無機材料は、鋼、青銅、銀、白金、金、銅、スズ、亜鉛、チタン、及び鉄を含む金属並びに金属合金を含む。本組成物に使用することのできる炭素の特定例としては、黒鉛と、例えばカーボンナノチューブを含む他の電氣的導電性タイプの炭素とが挙げられる。黒鉛が最も好ましい。

【0028】

無機材料は微粒子形態で存在する。これらの粒子は、規則的な形状であっても不規則な形状であってもよい。典型的には、これらの粒子はサイズが小さく、15,000 μ m未満又は更には5,000 μ m未満の粒径を有する。好ましくは、これらの粒子は、10 μ m~1500 μ mの範囲内の平均粒子直径(D_{50})を有する。

【0029】

本組成物の製造方法

本明細書に記載される固体の組成物は、分散したフルオロポリマーを含む水性組成物を実質的に無機の粒子と合わせ、水相を除去して乾燥した粒子を得ることによって、得ることができる。好ましくは、これらの粒子は、凝塊として得られる。溶融したポリマーを介して粒子が互いに結合する可能性があることから、水相は、集塊の形成を回避するためにフルオロポリマーが溶融しない条件下で除去される。また、存在する場合は界面活性剤も、好ましくは熱によって、しかしフルオロポリマーが溶融しない条件下で除去され、流動性粒子の組成物が得られる。界面活性剤及びフルオロポリマーのタイプは適宜調整してよい。例えば、界面活性剤は、必要に応じて、使用されるフルオロポリマーの融点未満の温度で蒸発又は分解するように選択される。本明細書で提供される流動性粒子の組成物は、非イオン性界面活性剤を本質的に含まず、好ましくは、いかなる界面活性剤も本質的に含まない。

10

【0030】

好ましくは、水性フルオロポリマー分散液は、均質化された混合物を生成するために、無機粒子と合わせられる。フルオロポリマー及び無機粒子は、上述のフルオロポリマー含有量及び無機粒子含有量を達成する量で添加される。典型的には、フッ素化ポリマーの無機粒子に対する重量比は、1 : 99 ~ 1 : 3、好ましくは1 : 19 ~ 1 : 10、より好ましくは1 : 12 ~ 1 : 4.6である。

【0031】

典型的には、成型可能な組成物を製造するための水性分散液は、固体の総量の重量に基づいて少なくとも1重量%かつ最大約25重量%のフルオロポリマーを含有する。フルオロポリマーの好ましい量としては、5重量% ~ 19重量%、より好ましくは7重量% ~ 17重量%が挙げられる。無機粒子は、60重量%、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも73重量%の量で添加され得る（重量パーセントは固体の総重量に基づくものであり、固体の総量は100%を超過しない）。実質的に無機の粒子は固体として添加してもよいが、分散液又は懸濁液として、好ましくは水性の分散液又は懸濁液として添加することもできる。粒子の湿潤を改善するために分散液又は懸濁液に界面活性剤を添加してもよいが、これは必要とされない場合があり、界面活性剤の量は低く抑えることができる。好ましくは、実質的に無機の粒子の分散液又は懸濁液は、非イオン性乳化剤を本質的に含まないか、又はいかなる乳化剤も本質的に含まない。

20

【0032】

本組成物の製造に使用される実質的に無機の粒子は、上述の粒径及び形状を有する。典型的には、粒径は15,000 µm未満、好ましくは5,000 µm未満である。好ましくは、これらの粒子は、最大1,500 µm、例えば10 µm ~ 1,500 µmの平均粒径(D_{50})を有する。好ましい一実施形態において、黒鉛等の電気的導電性炭素粒子が使用され、10 µm ~ 1,000 µm、好ましくは10 µm ~ 800 µmの平均粒径(D_{50})を有する黒鉛粒子が好ましくは使用される。

30

【0033】

これらの粒子は、フルオロポリマー分散液とそのまま合わせてもよい。好ましくは、無機粒子は、水性分散液又は懸濁液の一部であり、後にフルオロポリマー分散液と合わせられる。

40

【0034】

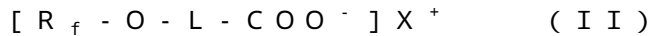
無機粒子は、湿潤させてもよい。例えば、少量の湿潤乳化剤を含有する水性組成物に無機粒子を分散又は懸濁させてもよい。典型的には、湿潤乳化剤の量は、分散液又は懸濁液の量に基づいて1,000 ppm未満である。好ましくは、湿潤乳化剤は非イオン性乳化剤であるが、カチオン性、アニオン性、又は双性イオン性の乳化剤を使用してもよい。非イオン性湿潤乳化剤の好ましい例としては、シロキサン乳化剤、糖系乳化剤、及び低フッ素化乳化剤（1分子当たり5つ未満のフッ素原子、好ましくは1分子当たり2 ~ 4個のフッ素原子を含むフッ素化乳化剤）が挙げられる。

【0035】

フルオロポリマー分散液は、当該技術分野において公知のように使用することができる

50

。典型的には、フルオロポリマーは、水性媒体におけるラジカル重合（当該技術分野では「乳化重合」とも称される）によって製造される。この重合は、典型的には、フッ素化乳化剤の存在下で実行される。結果として得られる分散液は、サイズの小さいフルオロポリマー粒子、典型的には、500nm未満のサイズ、典型的には約50～500nm未満、又は180～340nmの平均粒径（体積平均）を有する粒子を有する。好ましくは、本明細書において使用されるフルオロポリマー分散液は、一般式（ⅠⅠ）



のフッ素化乳化剤を使用して調製される。式（ⅠⅠ）において、Lは、直鎖若しくは分枝鎖若しくは環状の部分的若しくは完全にフッ素化されたアルキレン基か、又は脂肪族炭化水素基を表し、 R_f は、直鎖若しくは分枝鎖の部分的若しくは完全にフッ素化された脂肪族基か、又は酸素原子が1回若しくは2回以上介在していてもよい直鎖若しくは分枝鎖の部分的若しくは完全にフッ素化された基を表す。 X^+ はカチオンを表す。乳化剤が部分的にフッ素化された脂肪族基を含有する場合、これは、部分フッ素化乳化剤と称される。好ましくは、乳化剤のアニオン性部分の分子量は1,000g/mol未満であり、最も好ましくは、乳化剤の分子量は1,000g/mol未満である。好ましくは、Lは直鎖である。フッ素化乳化剤の特定の例としては、例えば、米国特許公開第2007/0015937号（Hintzerら）に記載されているものが挙げられる。例示的な乳化剤としては、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CHF_2(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_6COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CH_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CF_2CF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF(CF_3)CF_2)OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF_2CF_2)_4OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2COOH$ 、及びそれらの塩が挙げられるが、これらに限定されない。このようなフッ素化乳化剤は、フルオロポリマー粒子及び無機粒子の共凝集（co-coagulation）を促進する、それらの酸素不含の同族体よりも安定性の低い分散液である。

【0036】

フルオロポリマー分散液は、安定化されていてもよい。これが意味するのは、フルオロポリマー分散液が、一般式（ⅠⅠⅠ）：



（式中、 R_1 は、直鎖又は分枝鎖の脂肪族又は芳香族の炭化水素基を表す）のフッ素化されていない安定化非イオン性乳化剤を1種以上含有し得るということである。好ましくは、 R_1 は、少なくとも2個の炭素原子、好ましくは少なくとも6個の炭素原子、より好ましくは8～18個の炭素原子を有する。好ましい一実施形態において、 R_1 残基は、 $(R')(R'')C$ -残基であり、式中、 R' 及び R'' は、同じであるか又は異なった、直鎖、分枝鎖、又は環状のアルキル基であり、炭素原子の総量は、少なくとも6個、好ましくは8～18個である。式（ⅠⅠⅠ）において、 R_2 は、好ましくは3個又は4個の炭素原子を有する、アルキレン単位を表す。 R_3 は、水素か、又はヒドロキシル基及びエーテル基を更に含有し得る炭化水素基を表す。好ましくは、 R_3 は、水素、又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基若しくはヒドロキシルアルキル基である。好ましくは、 R_3 は、末端ヒドロキシル基が存在するように選択される。例えば、 R_3 は、H、又はヒドロキシアルキル残基、例えばヒドロキシアルキレン基、例えばヒドロキシメチレン（ $-(CH_2)OH$ ）であり得る。 n は整数を表し、0又は1以上であり得る。典型的には、 n は0～40の値を有する。 m は整数であり、0又は1以上の整数を表す。典型的には、 m は0～40の値を有する。 $n+m$ の和は、少なくとも1、好ましくは少なくとも2である。

【0037】

典型的な一実施形態では、 R_1 は、8～18個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、 R_2 は、3個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 R_3 は水素であり

、nは上記のとおりである。

【0038】

本開示の一実施形態では、安定化されていないフルオロポリマー分散液が使用される。この実施形態において、フルオロポリマー分散液は、非イオン性乳化剤を本質的に含まず、特に、上記の式(III)による乳化剤を含まない。本明細書で使用される「非イオン性乳化剤を本質的に含まない」とは、組成物の総重量に基づいて1,000ppm未満の、好ましくは0ppmの非イオン性乳化剤を意味する。非安定化フルオロポリマー分散液は、凝集後の相分離をより明確にすることができ、これにより、水相のワークアップがより容易になる。典型的には、凝集後に得られた水相は清澄であり、視認できる粒子を含有しない。フッ素化乳化剤が存在すれば、アニオン交換処理等の公知の方法によって処理して除去してもよい。また、界面活性剤は、最終生成物における界面活性剤の残留物の干渉を回避するために別個の加工工程で除去する必要はない。更に、フルオロポリマーが溶融するリスクを冒すことなく乾燥した粉末を製造することができるが、これは、界面活性剤を例えば加熱によって除去する必要がある場合には不可能であり得る。

10

【0039】

フルオロポリマーと実質的に無機材料とを合わせることにより得られる混合物は、典型的には攪拌によって均質化され、典型的には水性である液相と、存在する場合は界面活性剤とが、好ましくは熱によって除去される。流動性粒子を得るためにフルオロポリマー粒子が溶融しないような条件が選択される。

20

【0040】

本開示の組成物は、好ましくは、フルオロポリマーと無機粒子とを合わせた水性混合物を凝集させることによって得られる。凝集は、機械的に、例えば攪拌等の剪断力の適用によって達成されるのが好ましい。凝集は、塩、鉱酸、高分子凝結剤、若しくは高圧の付加によって、又は凍結凝集によって開始されてもよい。母液が分離され、湿潤ブレンドが水又は水/有機溶媒混合物で更に洗浄される。フッ素化乳化剤(存在する場合は)、合わせた母液から、限外濾過又はアニオン交換等の公知の手順を使用して回収することができる。粒子凝集粒子は、典型的には、無機粒子に堆積又は吸収されたフルオロポリマー粒子を含有する。

【0041】

乾燥は、当該技術分野において公知であるこの目的に好適な任意の手段によって実行することができる。しかしながら、フッ素化ポリマーの融点未満の温度で粒子を乾燥させることが好ましい。

30

【0042】

乾燥した組成物は、成形物品を製造するために使用することもできるし、又はこれを水性媒体中に再び分散懸濁させて水性分散液をもたらし、次にこの水性分散液を使用して材料を被覆することもできる。

【0043】

成形物品の製造方法

本開示による成型可能な組成物は、例えば本組成物を成形型で成形することによって成形物品を製造するために使用することができる。圧力及び熱、又は圧力のみを適用してもよい。好ましくは、フルオロポリマーが溶融し、そのため被覆された無機粒子が効果的にひとつに結合するような条件が選択される。本明細書に記載の方法によれば、ポリマー被覆粒子のより均質な分配を達成することができ、これが以下の実施例に示されるような物理的特性の改善につながると考えられる。

40

【0044】

成形は単一の工程で実行してもよいし、又は多工程のプロセスで実行してもよい。例えば、予備形成をコールドプレスとして実行してもよく、当業者に周知の適当な工具を用いて後続の形成をホットプレスとして実行してもよい。更なる任意の後続工程は、所望の表面仕上げ及び/又は所望の形状を得るための物品の表面研削及び機械加工を含み得る。成形物品を形成する他の方法を使用することもできる。

50

【 0 0 4 5 】

本明細書で提供される組成物は、水性分散液に変換してもよく、基材を被覆するために使用してもよい。特に、多孔質基材は、本開示による水性分散液によって簡便に被覆することができる。被覆された基材は次に、フルオロポリマーが溶融する条件をもたらず熱及び又は圧力に供される。

【 0 0 4 6 】

成形物品

本明細書に記載の組成物は成型可能であり、これを使用して成形物品を調製することができる。成型により成形物品を製造するためには、成形された型に本組成物を入れ、次に、典型的にはフルオロポリマーが溶融する条件下で熱及び／又は圧力に供する。成形プロセスは、予備形成された物品を形成することと、予備形成された物品を熱プレスして最終的な成型物品を得ることとを含み得る。この点に関しては、少なくとも1種のフッ素化ポリマーが予備形成工程の後にのみ溶融するのに十分な温度を適用することが好ましい。例えば、予備形成をコールドプレスとして実行してもよく、当業者に周知の適当な工具を用い、好ましくはフルオロポリマーが溶融する条件において、後続の形成をホットプレスとして実行してもよい。更なる任意の後続工程は、所望の表面仕上げ及び／又は所望の形状を得るための物品の表面研削及び機械加工を含み得る。

【 0 0 4 7 】

本明細書で提供される組成物を使用することにより、25 において少なくとも5 W / m · K、好ましくは25 において少なくとも10 W / m · Kの熱伝導率を有する成形物品を得ることができる。本成型物品は、0.12 cm未満、好ましくは0.10 cm未満、より好ましくは0.08 cm未満、更により好ましくは0.06 cm未満の体積抵抗率を呈し得る。本成型物品は更に、少なくとも18 S / cmの導電率を呈し得る。好ましくは、本成型物品は、好ましい範囲及び更に好ましい範囲における平均熱伝導率、体積抵抗率、及び電気的の組合せを呈する。そのような物品は、物品の重量に基づいて10超～20重量%未満のフルオロポリマー含有量と、物品の重量に基づいて少なくとも80重量%の「無機粒子」の含有量とを有することができ、ここで、成分の総量は100%を超過しない。「無機粒子」は、電気的導電性形態の黒鉛であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

本開示の成型物品は、その熱的特性及び電気的特性のため、発電デバイスの部品として、例えば、燃料電池、電解セルを含む電気化学的装置の部品として、簡便に使用され得る。特定例としては、電極、及び燃料電池のためのセパレータプレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【実施例】

【 0 0 4 9 】

本開示を例証される実施例及び特定の実施形態に限定する意図はないが、本開示を実施例によって更に例証する。その前に、材料及びそれらの特性を特徴付けるために使用される試験法を説明する。

【 0 0 5 0 】

固形分の定量

固形分は、ISO 12086に従って重量測定法で定量した。

【 0 0 5 1 】

粒径

分散液中のフルオロポリマー粒子の粒径は、Malvern 1000 HAS Zetasizerを使用した非弾性光散乱法によって測定した。平均粒径は、体積平均直径として報告したものである。固体組成物の粒径は、Sympatech GmbH（ドイツ）によるヘリウム-ネオン光学系（helium-neon optical system、HELOS）[H 1959] + RODOSを使用したレーザー回折分析（ISO 13320）によって決定した。実施例に記載されるもの以外の粒径範囲内にある特

定の粒径範囲の決定においては、適切な機器の選択に当たって機器及び手順に関する製造元の推奨に従うものとする。平均粒径は、 D_{50} 値として表される。

【0052】

MFI及び融点

メルトフローインデックス及び融点は、ISO 12086 (2015年に使用中のバージョン)に従って決定した。

【0053】

熱伝導率

熱伝導率及び熱抵抗率は、ASTM E1461-13 (2013年10月発行)に従ってNetzsch Nano Flash LFA 447で決定した。

10

【0054】

導電率及び電気体積抵抗率

1998年11月に発行されたASTM F84-98に従い、三菱油化のLoresta 4プローブ体積抵抗率計で測定を行った。

【0055】

比較例1.0及び1.2

黒鉛 (Superior Graphite、グレードLP 27-290068 (平均粒径 (Helos [H 1959] + Rodos 計器で測定) : d_{50} 484 μm) 及びFEP粉末 (d_{50} = 8 μm (8000 nm)、融点255 ; MFI [372 / 5 kg) = 24 g / 10分) をプラスチック容器に加え、閉じた容器を約20分間振盪することにより、試料を調製した。15及び20重量%のFEP含有量を有する試料をこの方法で調製した (比較例1.0及び1.2)。

20

【0056】

実施例1.0及び1.2

アルミニウムトレーに、黒鉛 (Superior Graphite、グレードLP 27-290068 (平均粒径 (Helos [H 1959] + Rodos 計器で測定) : d_{50} 484 μm) を投入した。固形分に基づいて20重量%の水性アニオン交換FEP分散液 (非イオン性界面活性剤 (Genapol X080 = 6.6重量%で安定化した) を加えた (実施例1.0)。FEPポリマーは、FEP = 254 の融点、8.9 g / 分のMFI (372 / 5 kg) を有した。分散液は、固形分 = 56重量%、及び117 nmの粒径 (d_{50}) を有した。黒鉛の色が銀から鈍い黒色に変化することによってトレーの内容物が均質に見えるまで、トレーの内容物を混合した。試料を110°で一晩乾燥させた。15重量%のFEP含有量を有する試料を同じ方法で調製した (実施例1.2)。

30

【0057】

比較例1.0及び1.2並びに実施例1.0及び1.2の試料を5.08 cm x 7.62 cmの成形型において約13.8 MPaの圧力でコールドプレスし、以下に概説する条件下で黒鉛工具を用いてホットプレスした。次に試料を研削して表面を平らにした。

【表 1】

試料	FEP含有量 [重量%]	T[°C]	p[MPa]	時間[分]
実施例1.0	20	280	4.14	40
比較例1.0	20	285	5.52	30
実施例1.2	15	280	4.14	40
比較例1.2	15	285	5.52	30

10

表 1：FEP／黒鉛混合物のホットプレス実験条件。

【0058】

次に、25 のピレットで熱試験及び電気試験を実行した。熱伝導率試験の結果を表 2 に要約し、導電率試験の結果を表 3 に要約する。

【表 2】

試料	平均熱伝導率 [W/m·K]	平均熱拡散率 [mm ² /s]	密度 [g/cm ³]	比熱容量 [J/g·K]
実施例1.0	10.4	5.25	2.013	0.98
比較例1.0	8.6	4.276	2.039	0.98
実施例1.2	10.9	5.49	2.044	0.97
比較例1.2	5	2.195	2.022	1.13

20

表 2：25°Cにおける熱伝導率試験結果。

【表 3】

試料	厚さ[mm]	抵抗率補正係数 (Resistivity Correction Factor)	体積抵抗率 [Ω·cm]	伝導率 [S/cm]
実施例1.0	8.33	3.158	0.064	15.580
比較例1.0	9.19	2.953	0.176	5.685
実施例1.2	10.48	2.781	0.041	24.452
比較例1.2	5.38	3.895	0.156	6.403

30

40

表 3：導電率試験結果。

【0059】

実施例 2

90：10の混合（黒鉛／FEP、重量％基準）

0.1％（重量）のトリシロキサンを342gのH₂Oに加えて、表面張力を約20.5mN/mに低減させた。80gの黒鉛（LP27）を加え、懸濁させた。20gのFEP粒子を黒鉛懸濁液に加えた。FEP粒子は水性分散液として加えた（FEP含有量34.9％、フルオロ乳化剤含有量約1000ppm、 $d_{50} = 121\text{nm}$ 、融点 = 255

50

、 $MFI[372/5kg] = 23.5g/10分$)。FEP分散液はアニオン交換せず、非フッ素化乳化剤を含有していなかった。結果として得られた混合物を500rpmで65分間攪拌した後、凝塊と水相との明確な相分離が観察された。母液を分離した。湿潤ブレンドを水で洗浄し、次に180で6時間乾燥させて、流動性粉末を準備した。顕微鏡による分析は、黒鉛粒子がフルオロポリマーで被覆されていたことを示した。固体組成物を上述の電気的特性について分析した。その結果が以下の表4に示されており、「非安定化」FEP分散液を使用することにより試料の伝導率が更に増加し得ることを示している。

【表4】

試料	体積抵抗率 $[\Omega \cdot cm]$	伝導率 $[S/cm]$
実施例2 (20% FEP)	0.0586	18

10

表4：25℃における導電率結果。

【0060】

上記の表に示される結果は、分散液から得られた流動性粉末が、乾燥ブレンドから得られた流動性粉末よりも優れた特性を有することを示す。伝導率は、非安定化分散液から得られた粉末を使用することにより更に増加させることができた。

【0061】

20

特定の実施形態の一覧

特定の実施形態の以下の一覧は、本開示を更に例証する。これは例証のみを目的とするものであり、列記された特定の実施形態に本開示を限定することを意図するものではない。

1．実質的に無機の電氣的導電性粒子及びフルオロポリマー粒子を含む固体粒子の組成物であって、フルオロポリマーが、熔融加工可能であり、100～325の融点を有し、372及び5kgの負荷におけるメルトフローインデックス(MFI 372/5)が少なくとも0.1g/10分でありかつ最大100g/10分であり、フルオロポリマー粒子が500nm未満の粒径を有し、実質的に無機の電氣的導電性材料を含む粒子が15,000μm未満の粒径を有する粒子の形態で存在する、組成物。

30

2．流動性粉末である、実施形態1の組成物。

3．ASTM F84に従って25で少なくとも18S/cmの導電率を有する、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

4．少なくとも5重量%～25重量%以下のフルオロポリマー及び少なくとも74重量%の実質的に無機の電氣的導電性材料を含み、重量パーセントが組成物の総重量に基づくものであり、組成物の総重量が100%である、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

5．実質的に無機の材料が、金属、金属合金、及び電氣的導電性形態の炭素から選択される、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

6．実質的に無機の材料が、黒鉛から選択される、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

40

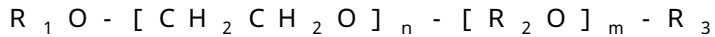
7．7～17重量%のフルオロポリマー、少なくとも80重量%の黒鉛、及び0%～5%未満の他の材料からなり、成分の総量が100重量%である、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

8．7～17重量%のフルオロポリマー、少なくとも80重量%の黒鉛、及び0%～5%未満の他の材料からなり、成分の総量が100重量%であり、ASTM F84に従って25で少なくとも18S/cmの導電率を有する、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

9．フルオロポリマー粒子が実質的に無機の粒子に被覆又は吸収されている、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

50

10 . 一般式 :



(式中、 R_1 は、直鎖又は分枝鎖の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、 R_2 は、アルキレン単位を表し、 R_3 は、水素か、又は1つ以上のヒドロキシル基、エーテル基、及びそれらの組合せを含有し得る炭化水素基を表し、 m は、0、1、又は2以上の整数であり、 n は、0、1の整数、又は2以上の整数であり、 $n + m$ は、0とはならない)

に対応する一般式の非イオン性乳化剤を0 ~ 1, 000 ppm未満含む、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

11 . 0 ~ 1, 000 ppm未満の非イオン性乳化剤を含む、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

12 . フルオロポリマー粒子及び実質的に無機の粒子を含む水性分散液を、フルオロポリマーが溶融しない条件下で水及び界面活性剤を除去する熱処理に供することによって得られる、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

13 . 固体粒子が凝集粒子である、前述の実施形態のいずれか1つの組成物。

14 . (i i) 電気的導電性であり15, 000 μ m未満の粒径を有する実質的に無機の粒子を、粒径500 nm未満のフルオロポリマー粒子を有する水性フルオロポリマー分散液と接触させることと、

(i v) フルオロポリマーが溶融しない条件下で水及び存在する場合は界面活性剤を除去して乾燥粒子を得ることとを含み、

フルオロポリマーが、溶融加工可能であり、100 ~ 325 の融点を有し、372及び5 kgの負荷におけるメルトフローインデックス(MFI 372/5)が少なくとも0.1 g/10分でありかつ最大100 g/10分である、固体粒子の組成物の製造方法。

15 . 粒子が工程(i i)の前又はその間に凝集する、実施形態14の方法。

16 . フルオロポリマー分散液が非イオン性乳化剤を本質的に含まない、前述の実施形態14又は15の方法。

17 . 組成物が流動性粉末である、前述の実施形態14 ~ 16のいずれか1つの方法。

18 . 組成物が流動性粉末であり、非イオン性界面活性剤を本質的に含まない、前述の実施形態14 ~ 17のいずれか1つの方法。

19 . (i i) 組成物を成形物品に成型することを更に含み、成型前に組成物を任意に水相に懸濁又は分散してペーストを準備してもよい、前述の実施形態14 ~ 18のいずれか1つの方法。

20 . (i v) 請求項1に記載の組成物を準備することと、

(v) 任意に、この組成物を水性ペーストに変換することと、

(v i) この組成物を成型に供して成型物品を得ることとを含む、成形物品を提供する方法。

21 . 前述の実施形態1 ~ 13のいずれか1つの組成物を成型することから得られた部品を備える物品。

22 . 前述の実施形態1 ~ 13のいずれか1つの成型可能な組成物を成型することから得られた部品を備える物品であって、この部品が、燃料電池の部品から選択される、物品。

23 . 前述の実施形態1 ~ 13のいずれか1つの成型可能な組成物を成型することから得られた部品を備える物品であって、燃料電池のためのバイポーラセパレータプレートである、物品。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 B	5/16	(2006.01)	H 0 1 B 5/16
H 0 1 B	13/00	(2006.01)	H 0 1 B 13/00 Z
C 0 8 J	3/16	(2006.01)	H 0 1 B 13/00 5 0 1 P
			C 0 8 J 3/16 C E W

- (72)発明者 マイケル エイチ・ミッチェル
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 福士 達夫
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ムハンマド ゼット・ナワズ
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ミヒヤエル ツェー・ダダラス
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール・シュルツ・シュトラッセ 1
- (72)発明者 クラウス ヒンツァー
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール・シュルツ・シュトラッセ 1
- (72)発明者 ティルマン ツェー・ツィップリース
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール・シュルツ・シュトラッセ 1
- (72)発明者 デニス デュシェーヌ
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 横山 法緒

- (56)参考文献 特開2002-334721(JP, A)
特表2015-508561(JP, A)
特表2002-540275(JP, A)
特開平04-202329(JP, A)
特開2008-088306(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 J	3 / 1 6
H 0 1 B	1 / 0 0 - 1 / 2 4
H 0 1 B	5 / 1 6
H 0 1 B	1 3 / 0 0