

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203383 A1

(51) 国際特許分類:

B29C 55/12 (2006.01) *C25B 13/04* (2021.01)
C08J 5/18 (2006.01) *H01M 8/106* (2016.01)
C25B 9/00 (2021.01) *H01M 8/1062* (2016.01)
C25B 9/19 (2021.01) *B29L 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009959

(22) 国際出願日: 2024年3月14日(14.03.2024)

(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 2023-053087 2023年3月29日(29.03.2023) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲高 ▼橋 健太(TAKAHASHI Kenta); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
大倉 正寿(OHKURA Masatoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, MG, MK, MN, MU, 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.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYARYLENE SULFIDE FILM, METHOD FOR PRODUCING BIAXIALLY ORIENTED POLYARYLENE SULFIDE FILM, ELECTROLYTE MEMBRANE-REINFORCING MEMBER, FUEL CELL, AND WATER ELECTROLYSIS DEVICE

(54) 発明の名称: 二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの製造方法、電解質膜補強部材、燃料電池、および水電解装置

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a polyarylene sulfide film which is unlikely to break and in which wrinkles and distortion are unlikely to occur, in a temperature range exceeding 100°C. A solution to the problem is a biaxially oriented polyarylene sulfide film which contains a polyarylene sulfide (PAS) resin as the main component and in which the ratio Y_{A130}/Y_{A25} between the elastic modulus (Y_{A25}) at 25 °C in a direction orthogonal to a main orientation axis and the elastic modulus (Y_{A130}) measured at 130 °C in the direction orthogonal to the main orientation axis is 0.25-0.80, and the 130°C-thermal shrinkage ratio in said direction is -1.2% to 1.2%.

(57) 要約: 100°Cを超える温度域にて破断しにくくかつしわやゆがみの発生しにくいポリアリーレンスルフィドフィルムを提供することを課題とし、その解決手段は、ポリアリーレンスルフィド(PAS)樹脂を主たる構成成分とし、主配向軸と直交する方向の25°Cにおける弾性率(Y_{A25})と、主配向軸と直交する方向の130°Cで測定される弾性率(Y_{A130})の比 Y_{A130}/Y_{A25} が0.25以上0.80以下であって、同方向の130°C熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、である。

WO 2024/203383 A1

明 細 書

発明の名称：

二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの製造方法、電解質膜補強部材、燃料電池、および水電解装置

技術分野

[0001] 本発明は、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの製造方法、電解質膜補強部材、燃料電池、および水電解装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、カーボンニュートラルへの取り組みの流れから、水素をエネルギーとする燃料電池、また水素生成のための水電解装置の開発が進んでいる。なかでも固体高分子型燃料電池は反応温度が比較的低く、かつ、エネルギー密度が高いことから比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置として幅広い応用が期待されている。

[0003] この固体高分子形燃料電池に現在検討されている固体高分子膜は、厚さが50～100 μ m程度のプロトン伝導性イオン交換膜であり、特に「ナフィオン」（登録商標）に代表するスルホン酸基を含有するパーフルオロスルホン酸からなる陽イオン交換膜が広く検討されている。

[0004] 最近では、固体高分子膜の薄膜化が要求されているが固体高分子膜の機械的強度が低いことが燃料電池や水電解装置の生産性の点で問題となっている。

[0005] 特許文献1には、燃料電池セルの周縁部に、ポリエチレンナフタレートを用いた補強部材を用いるものが記載されている。また、ポリフェニレンサルファイド（以下、PPSと略称することがある。）樹脂の金属元素含有成分を低減した固体電解質膜の補強部材が開示されている（特許文献2）。また、フッ素樹脂との積層体による電解質膜の補強部材が開示されている（特許

文献3)。ほかにも、PPSフィルムの低熱収縮化の技術が開示されている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2007-103170号公報
特許文献2：特開2016-219136号公報
特許文献3：特開2013-110048号公報
特許文献4：国際公開2021/045076号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 近年では、大型移動体への燃料電池の展開に伴い、燃料電池自身の高出力化および長寿命化の開発が行われており、従来の動作温度50～100℃よりも高温の100℃を超える動作温度の燃料電池の開発が進められている。その材料の中で補強部材においても、より高温化下での長時間の耐久性を有するものが求められている。
- [0008] しかしながら、上記の特許文献に記載された技術であっても、動作温度100℃を超える領域において電解質膜補強部材として用いた際に、破断しやすかったり熱運動による収縮変形によりしわやゆがみが発生するという問題点があることが分かった。
- [0009] 本発明の課題は、上記した問題点を解決することにある。すなわち、100℃を超える温度域にて破断しにくくかつしわやゆがみの発生しにくいポリアリーレンスルフィドフィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の好ましい一態様は以下の通りである。
- (1) ポリアリーレンスルフィド(PAS)樹脂を主たる構成成分とし、主配向軸と直交する方向の25℃における弾性率(Y_{A25})と、主配向軸と直交する方向の130℃で測定される弾性率(Y_{A130})の比 Y_{A130}/Y_{A25} が0

、25以上0.80以下であって、同方向の130℃熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(2) 温度変調示差走査熱量測定(温度変調DSC)により求められるガラス転移温度(T_g)が110℃以上140℃以下であって、かつフィルム全体に対する可動非晶量が5%以上25%以下である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(3) 主配向軸方向の25℃における弾性率(Y_{B25})と、主配向軸方向の130℃で測定される弾性率(Y_{B130})の比 Y_{B130}/Y_{B25} が0.25以上0.80以下であって、同方向の130℃熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下である(1)または(2)に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(4) 130℃で測定される弾性率が主配向軸方向、主配向軸と直交する方向いずれも1.0GPa以上である(1)～(3)のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(5) マイクロ波方式配向測定により求められる共振性パラメータ(Q値)が4600以上5000以下である(1)～(4)のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(6) 重量平均分子量(M_w)が6万以上15万以下である(1)～(5)のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(7) 密度が1.3450g/cm³以上1.3550g/cm³以下である(1)～(6)のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(8) 示差走査熱量測定(DSC)により求められる微小吸熱ピーク温度(T_{meta})(℃)が(フィルムの融点(T_m)-100)℃以上(T_m -20)℃以下である(1)～(7)のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

(9) ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を溶融押出し冷却固化した後、フィルムを走行方向に延伸(MD延伸)し、次いで、フィルムをクリップで

保持しフィルム幅方向に延伸（TD延伸）し二軸延伸フィルムとした後、前段の熱固定温度（ T_{hs1} ）を 150°C 以上 230°C 以下としたうえで熱固定処理する工程、最終段の熱固定温度（ T_{hs2} ）を T_{hs1} 以上 265°C 以下としたうえで熱固定処理する工程を連続して行う（１）～（８）のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの製造方法。

（１０）（１）～（８）のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを用いた電解質膜補強部材。

（１１）二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、有機樹脂層、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを少なくともこの順で有する構成部分を含む（１０）に記載の電解質膜補強部材。

（１２） 100°C から 130°C の温度範囲で測定される熱膨張係数が最も高い方向における、 100°C から 130°C の温度範囲で測定される熱膨張係数が $40\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $65\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である（１０）または（１１）に記載の電解質膜補強部材。

測定方法：矩形の長辺方向および／または矩形の短辺方向を 0° として 10° 毎に方向を変えて 100°C から 130°C の温度範囲で熱膨張係数を測定した際に、熱膨張係数が最も高い方向の値を算出する。

（１３）（１０）～（１２）のいずれかに記載の電解質膜補強部材を有する燃料電池。

（１４）（１０）～（１２）のいずれかに記載の電解質膜補強部材を有する水電解装置。

発明の効果

[0011] 本発明により耐久性、寸法安定性に優れたポリアリーレンスルフィドフィルムを提供することができる。本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、自動車用、電気・電子材料の各種部品、回路基材、耐熱テープ基材、印刷用トナー攪拌子用フィルム、離型フィルム、とくに耐久性と寸法安定性を必要とする燃料電池や水電解装置の電解質膜補強部材やフィルムコンデンサ用、リチウムイオン２次電池などの電池集電箔基材用として好適に

用いることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ポリアリーレンスルフィドフィルムと有機樹脂層により補強された電解質膜の構成例を示す斜め俯瞰の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について説明する。

[0014] 本発明の好ましい一態様は、ポリアリーレンスルフィド（PAS）樹脂を主たる構成成分とし、主配向軸と直交する方向の25℃における弾性率（ Y_{A25} ）と、主配向軸と直交する方向の130℃で測定される弾性率（ Y_{A130} ）の比 Y_{A130}/Y_{A25} が0.25以上0.80以下であって、同方向の130℃熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、である。本態様とすることにより、耐久性、寸法安定性に優れたポリアリーレンスルフィドフィルムとすることができる。

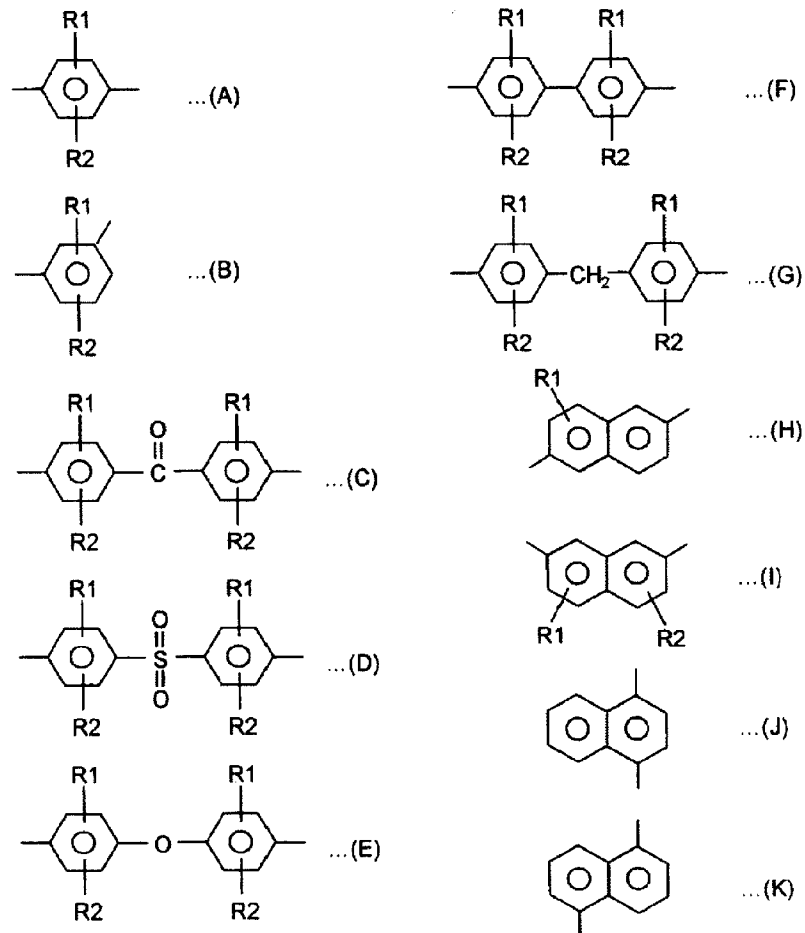
[0015] 本発明において、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、ポリアリーレンスルフィド（以下、PAS）樹脂を主たる構成成分とし、二軸配向しているフィルムであることが好ましい。当該フィルムはPAS樹脂を主たる構成成分とする樹脂組成物を、溶融成形してシート状とし、二軸延伸、熱処理してなることで得ることができる。

[0016] 本発明において、PAS樹脂を主たる構成成分とするとは、PAS樹脂を80質量%以上含むことをいう。また、90質量%以上含むことが好ましく、95質量%以上含むことがより好ましい。PAS樹脂の含有量が80質量%未満では、PASフィルムの特徴である、耐熱性、寸法安定性、電気特性、機械的特性を損なう場合がある。また、PAS樹脂以外の成分を多く含有すると、PAS樹脂との界面部分での剥離、割れ、ボイド等が発生することで、劣化が促進され、耐久性やバリア性に劣る場合がある。また、本発明において、発明の効果を阻害しない範囲で、PAS樹脂のリサイクル原料を用いることもできる。

[0017] 本発明で用いるPAS樹脂とは、 $-(Ar-S)-$ の繰り返し単位を有す

るコポリマーである。A rとしては下記の式（A）～式（K）などであらわされる単位などがあげられる。

[0018] [化1]



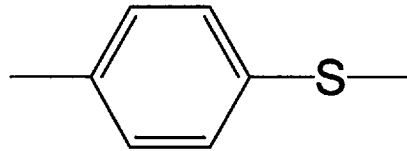
[0019] (R 1, R 2 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基から選ばれた置換基であり、R 1 と R 2 は同一でも異なってもよい)

繰り返し単位としては、上記の式（A）で表される p-アリーレンスルフィド単位が好ましく、これらの代表的なものとして、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトンなどが挙げられ、特に好ましい p-アリーレンスルフィド単位としては、フィルム物性と経済性の観点から、p-フェニレンスルフィド単位が好ましく例示される。

[0020] 本発明に用いる P A S 樹脂は、主要構成単位として下記構造式で示される p-フェニレンスルフィド単位を全繰り返し単位の 80 モル%以上 99.9

モル％以下で構成されていることが好ましい。より好ましくは90モル％以上99.9モル％以下であり、最も好ましくは95モル％以上99.9モル％以下である。上記の組成とすることで、優れた耐熱性、耐薬品性を発現せしめることができる。p-フェニレンスルフィド単位が全繰返し単位の80モル％未満の場合、結晶性の低下や配向度の低下によって耐久性が劣る場合がある。

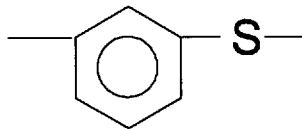
[0021] [化2]



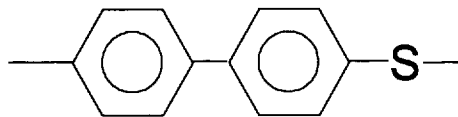
[0022] また、繰返し単位の0.01モル％以上20モル％以下の範囲で共重合単位と共重合することもできる。

[0023] 好ましい共重合単位は、

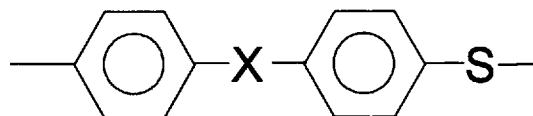
[0024] [化3]



[0025] [化4]

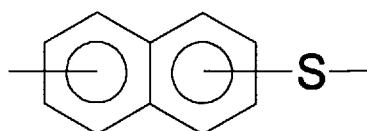


[0026] [化5]

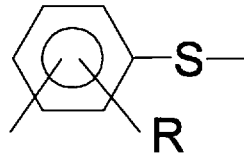


[0027] (ここでXは、アルキレン、CO、SO₂単位を示す。)

[0028] [化6]



[0029] [化7]



[0030] (ここでRはアルキル、ニトロ、フェニレン、アルコキシ基を示す。)が挙げられる。

[0031] 共重合の態様は特に限定はないが、ランダムコポリマーであることが好ましい。

[0032] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの重量平均分子量は60,000以上が好ましく、より好ましくは65,000以上であり、さらに好ましくは70,000以上である。重量平均分子量が60,000以上であることにより、二軸配向フィルムとして十分な機械強度が得られる傾向にあり、厚みムラも低減することができる。また、重量平均分子量は150,000以下を好ましい範囲として例示でき、より好ましくは120,000以下、さらに好ましくは100,000以下である。この範囲内とすることで二軸配向フィルムの引張伸度や耐久性を向上させることができる。なお、重量平均分子量は、示差屈折率検出器を具備したゲル浸透クロマトグラフ(以下、GPCと略する場合もある。)を使用して測定した値である。より詳細には、カラム温度210℃、検出器温度210℃であるGPCを使用し、1-クロロナフタレンを溶離液とし、流量1.0mL/分で、PAS濃度0.1質量%の1-クロロナフタレン溶液で測定し、ポリスチレンを標準物質として算出した値である。

[0033] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、主配向軸と直交する方向における25℃の弾性率(Y_{A25})と主配向軸と直交する方向における130℃で測定される弾性率(Y_{A130})の比 Y_{A130}/Y_{A25} が0.25以上0.80以下であることが好ましい。弾性率の比は25℃の弾性率に対する130℃の弾性率の割合を示し、弾性率の比が大きくなることは、130℃まで緩和を抑制できる強固な熱安定構造が形成されていることを示す。こ

の強固な熱安定構造を有することで、燃料電池の電解質膜補強部材として用いた場合に、 100°C を超える温度環境を何度も繰り返すような使用環境下において補強部材としての剛性が維持でき、使用環境下での電解質膜の変形を抑制できる。主配向軸と直交する方向の弾性率の比が 0.25 未満であると強固な熱安定構造を形成できておらず耐久性に劣る場合がある。主配向軸と直交する方向の弾性率の比が 0.80 を超えると高配向化が進みすぎるため、フィルムの引張伸度が低下し塗工工程や打ち抜き工程において、加工時の張力で破断などが起こり、歩留まりが悪化する場合がある。主配向軸と直交する方向の弾性率の比は、より好ましくは 0.27 以上、さらに好ましくは 0.30 以上、特に好ましくは 0.33 以上である。また、主配向軸と直交する方向の弾性率比は、より好ましくは 0.75 以下であり、さらに好ましくは 0.70 以下である。

[0034] 本発明において主配向軸方向とは、いずれかの方向を 0° とし、フィルム面内に -90° から 90° まで 10° 毎に方向を変えて 25°C における弾性率を測定し、最も弾性率の値が高い方向をフィルムの主配向軸方向とする。

[0035] 本発明において主配向軸と直交する方向は、フィルム面内で最も配向が形成されにくく強度が弱い点となるため、直交する方向の弾性率が上述の弾性率比を満たす場合、フィルム面内で安定した構造を有することとなる。

[0036] 本発明の主配向軸と直交する方向の弾性率の比について、後述する製膜条件の中でも縦延伸倍率を高めると弾性率比は高くなる傾向にある。また、熱固定温度を高くすると弾性率比は低くなる傾向にある。なお、弾性率は実施例に記載の引張試験機を用いた方法で求めるものとする。

[0037] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、 25°C で測定される主配向軸方向の弾性率(Y_{B25})と 130°C で測定される主配向軸方向の弾性率(Y_{B130})の比 Y_{B130}/Y_{B25} が 0.25 以上 0.80 以下であることが好ましい。主配向軸方向の弾性率の比が上記範囲内であるということは、フィルム面内で強固な熱安定構造を形成している状態を示し、電解質膜の補強部材として用いた際に 100°C を超える動作温度においても安定した構

造であることを示す。主配向軸方向の弾性率が0.25未満であると強固な熱安定構造を形成できておらず耐久性に劣る場合がある。弾性率の比が0.80を超えると高配向化が進みすぎるため、フィルムの引張伸度が低下し塗工工程や打ち抜き工程において、加工時の張力で破断などが起こり、歩留まりが悪化する場合がある。主配向軸方向の弾性率比は、より好ましくは0.27以上、さらに好ましくは0.30以上、とくに好ましくは0.33以上である。また、主配向軸方向の弾性率比は、より好ましくは0.75以下であり、さらに好ましくは0.70以下である。主配向軸方向の弾性率比は後述する製膜条件によって制御することができる。

[0038] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、130℃で測定される弾性率が主配向軸方向 (Y_{B130}) および主配向軸と直交する方向 (Y_{A130}) のいずれも1.0GPa以上であることが好ましい。130℃で測定される弾性率が上記範囲内であると、130℃を超える動作温度においても、強固な熱安定構造を形成している量が多いことを示し、電解質膜の補強部材として使用した際に動作環境圧力下での変形抑制と動作環境温度で熱安定が維持でき耐久性が向上するため好ましい。130℃で測定される弾性率が1.0GPa未満であると、剛性が低く100℃を超える動作温度の環境下で電解質膜を含めた変形や、熱安定性が低くなり耐久性が悪化する場合がある。130℃で測定される弾性率は Y_{B130} および Y_{A130} のいずれも、より好ましくは1.2GPa以上、さらに好ましくは1.4GPa以上である。また、130℃で測定される弾性率は4.0GPa以下を好ましい範囲として例示でき、より好ましくは3.5GPa以下である。この範囲内では配向が高まりすぎず、フィルムの熱収縮率を好ましい範囲とすることができる。後述する製膜条件の中でも延伸倍率を高倍率化すると130℃で測定される弾性率は高くなる傾向があり、また熱固定温度を高温化すると130℃で測定される弾性率は低くなる傾向がある。

[0039] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、25℃で測定される弾性率が主配向軸方向 (Y_{B25}) および主配向軸と直交する方向 (Y_{A25})

）のいずれも3.0 GPa以上であることが好ましい。25℃で測定される弾性率が上記範囲内であると、分子鎖が配列しフィルム強度が十分にあることを示し、電解質膜の補強部材として使用した際に動作環境圧力下での変形を抑制でき耐久性が向上するため好ましい。25℃で測定される弾性率が3.0 GPa未満であると、分子鎖の配列が十分ではなくフィルムの耐久性が低下する場合がある。

25℃で測定される弾性率は Y_{B25} および Y_{A25} のいずれも、より好ましくは3.3 GPa以上、さらに好ましくは3.5 GPa以上である。また、25℃で測定される弾性率は5.0 GPa以下を好ましい範囲として例示できる。この範囲内では配向が高まりすぎず、フィルムの熱収縮率を好ましい範囲とすることができる。後述する製膜条件の中でも延伸倍率を高倍率化すると25℃で測定される弾性率は高くなる傾向がある。

[0040] 本発明の二軸配向ポリアリレンスルフィドフィルムは、主配向軸と直交する方向で測定される130℃熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下であることが好ましい。主配向軸と直交する方向の熱収縮率が上記範囲内であると加工時および100℃を超える動作温度環境下での寸法変化が小さくなり、内部での残留応力が発生しにくく寸法安定性や耐久性を向上させることができる。ロールトールロールで加工される場合、主配向軸と直交する方向がフィルムの幅方向の場合、幅方向には張力がかからないため、加工温度での熱収縮による寸法変化が支配的となる場合があるため、主配向軸と直交する方向の130℃熱収縮率を上述の範囲とすることが好ましい。主配向軸と直交する方向の130℃熱収縮率が-1.2%未満であると、1.2%を超えて膨張することを示し、寸法安定性が悪化する場合や、使用環境下で残留応力を発生させ電解質膜を変形させ耐久性が低下する場合がある。主配向軸と直交する方向の130℃熱収縮率が1.2%を超えると加工時に変形が大きくなり寸法安定性が悪化する場合がある。主配向軸と直交する方向の130℃熱収縮率は、より好ましくは-1.0%以上であり、さらに好ましくは-0.8%以上である。また、主配向軸と直交する方向の130℃熱収縮率は、

より好ましくは1.0%以下であり、さらに好ましくは0.8%以下である。後述する製膜条件の中でも熱固定後の弛緩処理の弛緩率を高くすると当該方向の130℃熱収縮率は低くなる傾向にある。なお熱収縮率は実施例に記載の方法で求めるものとする。

[0041] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、主配向軸方向の130℃熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下であることが好ましい。130℃熱収縮率が上記範囲内であると加工時の寸法変化が小さく、寸法安定性を向上させることができる。主配向軸方向の130℃熱収縮率が-1.2%未満であると、1.2%を超えて膨張することを示し、寸法安定性が悪化する場合や、使用環境下で残留応力を発生させ電解質膜を変形させ耐久性が低下する場合がある。主配向軸方向の130℃熱収縮率が1.2%を超えると加工時に変形が大きくなり寸法安定性が悪化する場合がある。主配向軸方向の130℃熱収縮率は、より好ましくは-1.0%以上であり、さらに好ましくは-0.8%以上である。また、主配向軸方向の130℃熱収縮率は、より好ましくは1.0%以下であり、さらに好ましくは0.8%以下である。後述する製膜条件で縦延伸倍率を高くすると当該方向の130℃熱収縮率は高くなる傾向にあり、熱固定温度を高くすると当該方向の130℃熱収縮率は低くなる傾向にある。

[0042] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、温度変調示差走査熱量測定（温度変調DSC）により求められるガラス転移温度（T_g）が110℃以上140℃以下であることが好ましい。温度変調DSCはDSCでは判別が難しい二軸延伸フィルムとしてのガラス転移温度を測定することができる手法である（SENI GAKKAISHI（繊維と工業）Vol. 65, No. 11（2009）参照）。なお、具体的な測定方法は実施例に記載の方法とする。温度変調DSCより求められるT_gが上記範囲内であると、100℃を超える動作温度においても、剛性を維持できるため好ましい。温度変調DSCにより求められるT_gが110℃未満であると、分子鎖の配向が十分ではないため、100℃を超える動作温度の環境下での耐久性

が悪化する場合がある。温度変調DSCにより求められるT_gが140℃を超えると極度に分子鎖の配向が高まっていることを示し、フィルムの引張伸びが低下し塗工工程や打ち抜き工程において、加工時の張力で破断などが起こり、歩留まりが悪化する場合がある。温度変調DSCにより求められるT_gは、より好ましくは115℃以上であり、さらに好ましくは118℃以上である。また、温度変調DSCにより求められるT_gは、より好ましくは135℃以下である。温度変調DSCにより求められるT_gについて、後述する製膜条件の中でも延伸倍率を高めるとT_gは高くなる傾向にある。また、熱固定温度を高くするとT_gは低くなる傾向にある。

[0043] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、フィルム全体に対する可動非晶量が5%以上25%以下であることが好ましい。フィルムにおいては可動非晶、結晶に端部を固定された剛直非晶、結晶が主に含まれているが、フィルム全体に対する可動非晶量が上記範囲内であると、100℃以上の温度で分子鎖が動く量が少なくなっていることを示し耐久性を高めることができるため好ましい。フィルム全体に対する可動非晶量が5%未満であると、結晶や剛直非晶が多く、靱性が失われ使用環境で温度サイクルや振動によるフィルム劣化や割れが発生し耐久性となる場合がある。フィルム全体に対する可動非晶量が25%を超えると100℃以上の温度で動く非晶量が多いことを示し、使用環境下で非晶部の劣化が進むことで耐久性が悪化する場合がある。フィルム全体に対する可動非晶量は、より好ましくは12%以上である。また、フィルム全体に対する可動非晶量は、より好ましくは23%以下であり、さらに好ましくは20%以下である。なお、フィルム全体に対する可動非晶量の具体的な測定方法は実施例に記載の方法とする。後述する製膜条件の中でも、熱固定温度を低くするとフィルム全体に対する可動非晶量は少なくなる傾向にあるが特定の熱固定温度を下回るとフィルム全体に対する可動非晶量は多くなる傾向にある。延伸倍率を高めるとフィルム全体に対する可動非晶量は少なくなる傾向にある。弛緩処理の温度を高くするとフィルム全体に対する可動非晶量は大きくなる傾向にある。また、弛緩処

理の弛緩率を高くするとフィルム全体に対する可動非晶量は低くなる傾向にある。また、弛緩処理を段階的に施すことでフィルム全体に対する可動非晶量は低くなる傾向にある。

[0044] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、マイクロ波方式配向測定により求められる共振性パラメータ（Q値）が4600以上5200以下であることが好ましい。本発明において、Q値は分子配向計（王子計測機器製、MOA-6015）を用いて測定され、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの共振の鋭さを示すパラメータ（Q値）の10回測定の平均値であり、その詳細な測定方法は実施例に記載の通りである。Q値は、フィルム内での分子鎖の配向が高くなるほど大きくなる。共振性パラメータ（Q値）が上記範囲内であると、分子鎖が十分に配向していることを示し、分子運動が抑制されて耐久性が向上するため好ましい。共振性パラメータ（Q値）が4600未満であると、十分に配向しておらず、燃料電池や水電解装置としての使用環境において非晶部分の運動性が残存し耐久性に劣る場合がある。共振性パラメータ（Q値）が5200を超えると極度に分子鎖が配向していることを示し、フィルムの引張伸度が低下し塗工工程や打ち抜き工程において、加工時の張力で破断などが起こり、歩留まりが悪化する場合がある。共振性パラメータ（Q値）は、より好ましくは4700以上であり、さらに好ましくは4800以上であり、特に好ましくは4850以上である。共振性パラメータ（Q値）は、より好ましくは5000以下である。後述する製膜条件の中でも、延伸倍率を高めると共振性パラメータ（Q値）は高くなる傾向にあり、延伸温度を高めると共振性パラメータ（Q値）は低くなる傾向にある。

[0045] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、熱安定性を一層向上できる観点から、示差走査熱量測定（DSC）により求められる微小吸熱ピーク温度（ T_{meta} ）（℃）が、（フィルムの融点（ T_m ）-100）℃以上（ T_m -20）℃以下であることが好ましい。本発明における微小吸熱ピーク温度（ T_{meta} ）は、フィルムが熱履歴を受けていること

を指し、 $T - m e t a$ が上記範囲内であると、製膜工程での配向緩和を抑制し、 100°C を超える動作温度に必要な熱安定構造を形成しやすく耐久性に優れたフィルムを得ることができる。また、 $T - m e t a$ が（フィルムの融点（ T_m ） -100 ） $^{\circ}\text{C}$ 未満であると、熱履歴が低く熱寸法変化が大きく寸法安定性が悪化する場合がある。 $T - m e t a$ が（ $T_m - 20$ ）超過であると、配向緩和が進み 100°C を超える動作温度での耐久性が悪化する場合がある。 $T - m e t a$ はより好ましくは、 200°C 以上 240°C 未満であり、さらに好ましくは 210°C 以上 235°C 未満である。 $T - m e t a$ は、熱固定温度で制御することができる。 $T - m e t a$ は、製膜機や製膜速度によって変動するが、通常、熱固定温度が高いほど高くなる。

[0046] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、耐久性を一層向上できる観点から、フィルムの密度が 1.3450 g/cm^3 以上 1.3550 g/cm^3 以下であることが好ましい。密度が上記範囲内であると、配向構造を維持しつつ結晶性が高まっていることを示し、 100°C を超える動作温度に必要な熱安定構造を形成しやすく耐久性に優れたフィルムを得ることができる。密度が 1.3450 g/cm^3 未満であると、結晶化が進んでおらず耐久性や寸法安定性に劣る場合がある。また、密度が 1.3550 g/cm^3 を超えると結晶性が高まりすぎるため配向性が低下し耐久性に劣る場合がある。密度はより好ましくは 1.3480 g/cm^3 以上であり、また、フィルム密度はより好ましくは 1.3520 g/cm^3 以下である。密度は後述する手法によって評価することができる。後述する製膜条件の中でも熱固定温度を高くすると密度が大きくなる傾向にある。

[0047] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、二軸延伸されることによって得ることが可能である。二軸延伸の方法としては、インフレーション同時二軸延伸法、ステンター同時二軸延伸法、ステンター逐次二軸延伸法のいずれによっても得られるが、その中でも、製膜安定性、フィルムの耐久性、寸法安定性を制御する点においてステンター逐次二軸延伸法を採用することが好ましい。

[0048] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの厚みは特に制限はないが、製膜性の観点からフィルム厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。電解質膜補強部材では、ハンドリング性の観点から $10\sim150\mu\text{m}$ がより好ましく、 $20\sim125\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $35\sim100\mu\text{m}$ がとくに好ましい。また、フィルムコンデンサ用、リチウムイオン二次電池などの電池集電箔基材用途では、耐久性と薄膜化のバランスから $0.5\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、厚みは、より好ましくは $9.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $6.0\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $4.0\mu\text{m}$ 以下である。なお、フィルム厚みはマイクロメーターで測定することができ、詳細は後述する。

[0049] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを製造する方法についてポリアリーレンスルフィド樹脂としてポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPS樹脂と略記する場合がある）を用いた場合のフィルムの製造方法を例にとって説明するが、本発明は、この例に限定されない。

[0050] 硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンを配合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などのアミド系極性溶媒中で、高温高圧下で反応させる。必要に応じて、m-ジクロロベンゼンやトリハロベンゼンなどの共重合成分を含ませることも可能である。重合度調整剤として苛性カリやカルボン酸アルカリ金属塩などを添加し $230\sim290^{\circ}\text{C}$ で重合反応させる。重合後にポリマーを冷却し、ポリマーを水スラリーとしてフィルターで濾過後、湿潤状態の粒状ポリマーを得る。この粒状ポリマーにアミド系極性溶媒を加えて $30\sim100^{\circ}\text{C}$ の温度で攪拌処理して洗浄し、イオン交換水にて $30\sim80^{\circ}\text{C}$ で数回洗浄し、酢酸カルシウム水溶液などの金属塩水溶液で数回洗浄した後、乾燥してポリフェニレンスルフィドの粒状ポリマーを得る。この粒状ポリマーをベント付き押出機に投入してストランド状に熔融押し出し、温度 25°C の水で冷却した後、カッティングしてチップを作製しPPSチップとする。

[0051] また、得られたPPS粒状ポリマーを上述した条件にてポリフェニルスルホン樹脂と予備熔融混練（ペレタイズ）してマスターチップを作製する。

- [0052] 本発明では、まず必要に応じて180℃で3時間減圧乾燥したPPSチップとマスターバッチとを所定の割合で混合して、熔融部が300～350℃に設定されたフルフライトの単軸押出機に供給し、フィルターに通過させた後、続いてTダイ型口金から吐出させ、表面温度20～70℃の冷却ドラム上に静電荷を印加させながら密着させて急冷固化し、実質的に無配向状態の未延伸フィルムを得ることが好ましい。
- [0053] 次に、上記で得られた未延伸フィルムを、ポリアリーレンスルフィド樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度範囲で、逐次二軸延伸機または同時二軸延伸機により二軸延伸した後、150～280℃の範囲の温度で1段もしくは多段熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。延伸方法としては、逐次二軸延伸法（長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行う方法などの一方向ずつの延伸を組み合わせた延伸法）、同時二軸延伸法（長手方向と幅方向を同時に延伸する方法）、又はそれらを組み合わせた方法を用いることができる。ここでは、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸法を例示する。
- [0054] 未延伸フィルムを加熱ロール群で加熱し、長手（MD）方向に2.5以上、より好ましくは3.0倍以上、さらに好ましくは3.3倍以上、特に好ましくは3.5倍以上、最も好ましくは3.8倍以上に1段もしくは2段以上の多段で延伸する（MD延伸）。MD延伸を上記範囲とし、長手方向に分子鎖を配列させることで、後述する幅（TD）方向延伸の際に、均一に応力を伝搬することができ、幅方向の非晶配向性を高め耐久性、寸法安定性を向上できる。また、MD延伸倍率は5.0倍以下を好ましい範囲として例示でき、より好ましくは4.8倍以下、さらに好ましくは4.5倍以下であり、特に好ましくは4.3倍以下である。この範囲を超えるとMD延伸で一方向に配向がつきすぎるため、横方向の延伸時の製膜性が悪化する場合がある。延伸温度は、 $T_g \sim T_{cc}$ （昇温結晶化ピーク温度）、好ましくは（ $T_g + 5$ ）～（ $T_{cc} - 5$ ）℃の範囲である。その後20～50℃の冷却ロール群で冷却する。

[0055] MD延伸に続く幅方向（TD方向）の延伸方法としては、例えば、テンターを用いる方法が一般的である。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、幅方向のTD延伸を行う。TD延伸の延伸温度は90℃以上200℃以下が好ましく、TD延伸温度は、より好ましくは90℃以上、さらに好ましくは95℃以上である。TD延伸温度は、より好ましくは180℃以下、さらに好ましくは160℃以下の範囲である。TD延伸の延伸倍率はフィルムの平面性の観点から1.2倍以上4.0倍以下が好ましい。TD延伸倍率は、より好ましくは3.0倍以上、さらに好ましくは3.3倍以上であり、また、TD延伸倍率は、より好ましくは3.8倍以下、さらに好ましくは3.6以下である。

[0056] このとき、フィルムの延伸倍率はTD倍率に対するMD倍率の比（延伸倍率比＝MD倍率／TD倍率）は1.0を超えることが好ましく、1.1以上がより好ましく、1.2以上であることがさらに好ましい。上記範囲とすることで、MD延伸でできた構造により効果的にTD延伸で配向構造を形成することができる。

[0057] 次に、本願発明においては、延伸後の熱固定を温度の異なる2段以上の工程で行い、段階的に行うことが好ましい。なお、熱固定は連続して行うことが好ましい。本発明において連続して行うとは、冷却工程を挟まず熱固定を段階的に行うことをいう。上記の熱固定処理を行うことで、熱固定による急激な配向緩和を抑制することができ、強固な熱安定構造を形成し、耐久性を良好にできるため好ましい。熱固定温度としては、前段の熱固定温度 T_{hs1} （℃）が150℃以上230℃以下、最終段の熱固定温度 T_{hs2} （℃）が T_{hs1} 以上265℃以下であることが好ましい。なお、本発明でいう前段とは、2段以上の工程で実施する熱固定処理工程の最終段を除いた工程のことを表す。例えば3段の工程からなる熱固定処理工程を有する場合、1段目と2段目が前段に該当し、3段目が最終段に該当する。前段の熱固定温度（以下、 T_{hs1} と略すことがある）を上記範囲とすると結晶化を進めつつ、かつ配向緩和が進みにくい温度で構造を固定することができ、続く後段で

熱固定処理において配向緩和を抑制できるため好ましい態様である。具体的には、上述したように T_{hs1} は 150°C 以上 230°C 以下であることが好ましく、 T_{hs1} は、より好ましくは 150°C 以上であり、さらに好ましくは 160°C 以上である。また、 T_{hs1} は、より好ましくは 200°C 以下であり、さらに好ましくは 190°C 以下である。最終段の熱固定温度（以下、 T_{hs2} と略すことがある）を T_{hs1} 以上 265°C 以下とすることで、前段でできた結晶や配向構造を緩和させることなく延伸のひずみが除去でき耐久性、寸法安定性を向上できるため好ましい。 T_{hs2} は、より好ましくは 200°C 以上であり、さらに好ましくは 215°C 以上である。また、 T_{hs2} は、より好ましくは 245°C 以下であり、さらに好ましくは 240°C 未満であり、最も好ましくは 235°C 以下である。本発明の熱固定処理を3段以上で実施するときは、熱固定温度は、上述した T_{hs1} 、 T_{hs2} の好ましい温度範囲の中で、1段目、2段目、3段目と徐々に温度を上げることが好ましい。熱固定の時間は、前段の熱固定各段が1秒～1000秒間であることが好ましく、より好ましくは1秒～60秒、更に好ましくは1秒～30秒である。また、最終段の熱固定の時間は1秒～1000秒間であることが好ましく、より好ましくは1秒～60秒、更に好ましくは1秒～10秒である。また、熱固定全体の時間は2000秒を超えないことが好ましく、より好ましくは120秒を超えないこと、更に好ましくは30秒を超えないこと、特に好ましくは20秒を越えないこと、である。本願発明において、熱固定処理工程は2段以上の工程であることが好ましいが、熱固定全体の時間を考慮すると、2段以上3段以下であることがより好ましい。

[0058] 次に、熱固定処理をした二軸配向フィルムをクリップで保持した状態で幅方向に弛緩処理を行うことが好ましい。本願発明においては、弛緩処理は温度の異なる2段以上で実施することが好ましい。温度の異なる2段以上で弛緩処理を行うことで、延伸によって緊張した分子鎖を急激に緩和することなく、非晶配向構造を残存させたまま、熱収縮率の起因となる緊張鎖を緩和させることができ、耐久性、寸法安定性を良好にできるため好ましい態様であ

る。本発明において、弛緩率とは処理前のクリップ間の幅を基準にして、処理後の幅との差に対する割合の値であり、例えば、弛緩率2%は、処理前が100mmの場合、2%の2mmを弛緩して処理後は98mmになることを示す。前段の弛緩処理（以下、 $R \times 1$ と略すことがある）は、弛緩率は1.0~10.0%であることが好ましく、より好ましくは3.0~7.0%である。また、弛緩処理（ $R \times 1$ ）する際の温度 $T_{r \times 1}$ は（ $T_{hs2} - 50$ ）℃以上 T_{hs2} ℃以下であることが好ましく、より好ましくは（ $T_{hs2} - 40$ ）℃以上（ $T_{hs2} - 20$ ）℃以下である。後段の弛緩処理（以下、 $R \times 2$ と略すことがある）は、弛緩率は0.1~10%であることが好ましく、より好ましくは1.5~5%である。後段の弛緩処理（ $R \times 2$ ）する際の温度 $T_{r \times 2}$ は（ $T_{r \times 1} - 40$ ℃）以上（ $T_{r \times 1} - 10$ ）℃以下であることが好ましい。

[0059] その後、好ましくは35℃以下、より好ましくは25℃以下の温度で冷却後、フィルムエッジを除去しコア上に巻き取る。さらに、巻き取られたPASフィルムは、熱寸法安定性を向上させる観点からは、一定の温度条件下で張力をかけて搬送されアニール処理を行ってもよい。アニール処理温度は、130℃以上200℃以下がより好ましい態様である。200℃超過であると、アニール処理時の収縮変形によって平面性が悪化する場合がある。130℃未満であると、アニール処理による分子構造の歪み除去が不完全となり、耐久性、寸法安定性が悪化する場合がある。アニール処理温度は好ましくは150℃以上180℃以下が好ましい。アニール処理時間は、1~200秒が好ましく、より好ましくは10~100秒であり、速度1~100m/minで搬送しながらアニール処理し、本発明のPASフィルムを得ることができる。

[0060] 本発明においては、ポリアリーレンスルフィドフィルムやそのフィルムロールに、必要に応じて、成形、表面処理、ラミネート、コーティング、印刷、エンボス加工およびエッチングなどの任意の加工を行ってもよい。特に有機樹脂層との密着性を上げる観点から、表面処理として、コロナ処理を実施

することが好ましい態様である。

[0061] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、発明の効果を阻害しない範囲で不活性粒子を添加してもよい。ここで言う不活性粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、ケイ酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタンおよび酸化亜鉛などの無機フィラーおよび300℃で溶融しない有機の高分子化合物（例えば、架橋ポリスチレン等）の粒子等を挙げることができる。不活性粒子を添加することで、フィルムの延伸工程でフィルムの滑り性を向上することができ、フィルムのロール間走行時の皺の発生の抑制や、横延伸に続く熱固定の温度を上げててもフィルムの表面凹凸を保持できるため表面のキズの抑制と走行性を向上することができる。

[0062] 本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、耐久性に優れることから、自動車用、電気・電子材料の各種部品、回路基材、耐熱テープ基材、印刷用トナー攪拌子用フィルム、離型フィルム、とくに耐久性と寸法安定性を必要とする燃料電池や水電解装置の電解質膜補強部材やフィルムコンデンサ用、リチウムイオン2次電池などの電池集電箔基材として好適に用いることができる。

[0063] 本発明において、電解質膜補強部材とは、枠状または額縁形状に打ち抜き加工され電解質膜の周縁部と貼り合わせて使用される。枠状の電解質膜補強部材は、電極を積層する中心部が電極形状に切り取られ、周縁部のみに電解質膜補強部材が存在する。電解質膜補強部材は、少なくとも1枚の電解質膜補強部材を電解質膜の周辺部に貼り合わせて使用することができる。また、電解質膜補強部材を2枚重ね合せて用いることも好ましい態様である。具体的には、電解質膜の周縁部を挟み、電解質膜の両面にそれぞれ1枚ずつ電解質膜補強部材を使用する態様が挙げられる。さらに、電解質膜の周縁部を介した両面に、それぞれ2枚以上の電解質膜補強部材を重ね合せて使用してもよい。

[0064] 電解質膜補強部材は電解質膜と有機樹脂層を介して接合される場合があり

、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムに公知の方法（例えば、特開２０１５－２０２９、特開２０２２－６９９５２）を適用することが可能である。

[0065] 本発明の電解質膜補強部材は、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、有機樹脂層、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを少なくともこの順で有する構成部分を含むことが好ましい。本発明において有機樹脂層は接着層として使用され、二軸配向ポリアリーレンスルフィドや、有機樹脂層同士、電解質膜と接着させるために使用される。有機樹脂層は、熱硬化性、熱可塑性（ホットメルト）、UV硬化性のいずれの場合でもよい。有機樹脂層としては、例えば、ポリエステル樹脂、変性オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、エチレンビニル樹脂等の接着剤および／または粘着剤を使用でき、これらを各種コーティング方法（たとえば、グラビア法、メタリングバー法、リバースロール法等）によって設けることができる。有機樹脂層としては、フィルムの取り扱いの観点からホットメルト接着剤が好ましく、例えば、“アロンメルト”（登録商標）PES-120L、PES-140H、PES-111EE、PES310S30、PES375S40、PPET1008、PPET1025、PPET2102、PPET1303S（以上、東亜合成株式会社製）、Y-167、H-930-S、H-180S（以上、田中ケミカル株式会社製）、“ニチゴーポリエスター”（登録商標）SP-154、SP-165、SP-170、SP-176（以上、日本合成化学株式会社製）、“バイロン”（登録商標）200、240、300、550、BX1001（以上、東洋紡株式会社製）、“ポリゾール”（登録商標）SE-1720、SE-4210E、SE-6210、SE-6210L（以上、昭和電工株式会社製）などが挙げられる。有機樹脂層の膜厚は１～５０μmの範囲が好ましい。電解質膜補強部材が有機樹脂層を介して接着されていることで、有機樹脂層と電解質膜を接着することが可能となり、接着性を向上し、電解質膜補強部材として用いた際に耐久性をより向上できる。

[0066] 本発明の電解質膜補強部材は、 100°C から 130°C の温度範囲で測定される熱膨張係数が最も高い方向における、 100°C から 130°C の温度範囲で測定される熱膨張係数が $40\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $65\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

[0067] 本発明において熱膨張係数が最も高い方向とは、矩形形状に切り出し、矩形の長辺方向および／または矩形の短辺方向を 0° として 10° 毎に方向を変えて 100°C から 130°C の温度範囲で熱膨張係数を測定した際に、 100°C から 130°C の温度範囲における熱膨張係数が最も高い方向のことを言う。当該熱膨張係数が上記範囲内であると、 100°C 以上の動作温度がかかった際に、締め付けられている電解質膜補強部材にかかる内部応力が小さくなり耐久性を高めることができるため好ましい。当該熱膨張係数が $40\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 未満であると、極度に配向性が高まっていることを示し、電解質膜補強部材を作製するためのフィルムの製膜性が劣る場合がある。

当該熱膨張係数が $65\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ を超えると 100°C 以上の動作温度が繰り返しかかった際に、内部応力によって変形や割れ等の劣化が進み耐久性が悪化する場合がある。当該熱膨張係数は、より好ましくは $60\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。なお、熱膨張係数の詳細な測定方法は実施例に記載の方法とする。上述したフィルムの製膜条件の中でも延伸倍率を高めると当該熱膨張係数は低くなる傾向にあり、熱固定温度を高くすると当該熱膨張係数は高くなる傾向にある。また、後述する電解質膜補強部材の製造条件の中でも加工温度を高くすると当該熱膨張係数は高くなる傾向にある。

[0068] 燃料電池や水電解装置に使用されるセルは、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを補強部材とした電解質膜の両面に触媒層、電極基材及びセパレータが順次積層された構造である。このうち、電解質膜の両面に触媒層を積層させたもの（即ち、触媒層／電解質膜／触媒層の層構成のもの）は触媒層付電解質膜（CCM）と称され、電解質膜の両面に触媒層及びガス拡散基材を順次積層させたもの（即ち、ガス拡散基材／触媒層／電解質膜／触媒層／ガス拡散基材の層構成のもの）は、膜電極複合体（MEA：M

embrane Electrode Assembly) と称されている。

[0069] CCMの製造方法としては、電解質膜表面に、触媒層を形成するための触媒層ペースト組成物を塗布及び乾燥させるという塗布方式や触媒層のみを基材上に作製し、この触媒層を転写することにより、触媒層を電解質膜上に積層させる方法（転写法）が一般的に行われる。このCCMにおける電解質膜の端部と枠状に切り抜かれた有機樹脂層を付与した本願フィルムの開口の周縁部に重ねられ熱プレスによりCCMと電解質膜補強部材が取り付けられる。

[0070] プレスにより、MEAを作製する場合は、公知の方法（例えば、電気化学，1985，53，p. 269. 記載の化学メッキ法、電気化学協会編（J. Electrochem. Soc.）、エレクトロケミカルサイエンス アンド テクノロジー（Electrochemical Science and Technology），1988，135，9，p. 2209. 記載のガス拡散電極の熱プレス接合法など）を適用することが可能である。プレス時の温度や圧力は、電解質膜の厚さ、水分率、触媒層や電極基材により適宜選択すればよい。具体的なプレス方法としては圧力やクリアランスを規定したロールプレスや、圧力を規定した平板プレスなどが挙げられる。

[0071] 本願フィルムは、プレス時の温度は50℃以上140℃以下が好ましい。上記範囲であれば、二軸配向フィルムの特性を損なうことなく、電解質膜補強部材の耐久性を向上できる。プレス時の温度が50℃未満であると室温近傍からの接着となり、室温でも粘着性を有するため、製造時のハンドリング性が悪化する場合がある。プレス時の温度が140℃を超えると、二軸配向フィルムに過度な熱がかかるため、構造変化してしまい、寸法安定性や耐久性に劣る場合がある。プレス時の温度は、より好ましくは130℃以下であり、さらに好ましくは120℃以下である。プレス圧力は0.1MPa以上10MPa以下が好ましい。0.1MPa未満であると、圧力がかかってお

らずシワなどの外観性が悪化する場合がある。10MPaを超えると有機樹脂層の変形が起こり、外観性が悪化する場合がある。プレス時間は0.5秒以上300秒以下であることが好ましい。

[0072] 以下、本発明の燃料電池、水電解装置について説明する。

[0073] 本発明の燃料電池は、本発明の電解質膜補強用二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを使用したMEAを有する。燃料電池に本発明の電解質膜補強用二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを用いることで、100℃を超える温度域でも補強効果を高めることができ、高寿命化等に繋がる。

[0074] 本発明の水電解装置は、本発明の電解質膜補強用二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを使用したMEAを有する。水電解装置に本発明の電解質膜補強用二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを用いることで、出力変動による環境に対し安定した補強効果を有し、高寿命化等に繋がる。

実施例

[0075] [特性の測定方法]

(1) ポリアリーレンスルフィド樹脂の含有量

フィルムの赤外吸収スペクトルを赤外分光光度計（パーキンエルマー社製、spectrum100／ユニバーサルATR（1回反射、使用クリスタル：ダイヤモンド／ZnSe）を用いてATR法にて測定する。得られた赤外吸収スペクトルから、ポリアリーレンスルフィドのスルフィド結合に基づく ϕ -S伸縮振動基に起因するピークとそれ以外の物質に起因するピークの比からポリアリーレンスルフィド樹脂の含有量を求める。なお、ピーク高さ比を質量比に換算するために、予め質量比既知のサンプル（例えば非相溶樹脂として使用したオレフィン等）で検量線を作成してポリアリーレンスルフィドとそれ以外の物質の合計量に対する比率からポリアリーレンスルフィド樹脂の含有量を算出した。

[0076] (2) 25℃弾性率および130℃弾性率

まず主配向軸方向を特定した。いずれかの方向を0°とし、フィルム面内に-90°から90°まで10°毎に方向を変えて25℃における以下の方

法で弾性率を測定し、最も弾性率の値が高い方向をフィルムの主配向軸方向とした。

[0077] J I S K 7 1 2 7 (1 9 9 9) に従って、引張試験機 (A & D C o m p a n y , L i m i t e d 製 / R T G - 1 2 1 0) を用いて、幅 1 0 m m のサンプルフィルムをチャック間長さ 5 0 m m となるようにセットし、2 5 ° C または 1 3 0 ° C の温度で引張速度 3 0 0 m m / m i n で引張試験を行った。

[0078] 弾性率は、変位の開始点を 0 m m 、終了点を 1 0 m m とし、変位 0 m m から 1 0 m m の測定範囲内で、演算ピッチ 0 . 2 m m にて荷重差を求め、最大値から 2 , 3 , 4 番目の各座標を元データとして、最小二乗法により直線化し、その傾きを弾性率とした。試長の方向が求める方向になるように切り出しそれぞれ 5 試料測定を行い、その平均を求めた。

測定装置 : A & D C o m p a n y , L i m i t e d 製 / R T G - 1 2 1 0

試料サイズ : 試長 1 5 0 m m × 幅 1 0 m m

チャック間長さ : 5 0 m m

引張り速度 : 3 0 0 m m / m i n

測定環境 : 2 5 ° C 5 5 % R H 、または 1 3 0 ° C

解析条件 : 変位モード 開始点 : 0 m m 終了点 : 1 0 m m ピッチ : 0 . 2 m m 。

[0079] (3) 1 3 0 ° C 熱収縮率

フィルムを 1 0 m m × 1 5 0 m m の短冊状に試長の方向が主配軸方向および主配向軸と直交する方向に切り出し、中央 1 0 0 m m の部分に標線を付け、下記装置を用いて標線間の距離を測定した (熱処理前の標線間距離) 。次いで、フィルムに 3 g の重りを吊るし 1 3 0 ° C に昇温した状態の熱風オーブンで 3 0 分間熱処理し、上記と同様にして標線間の距離を測定した (熱処理後の標線間距離) 。得られた標線間距離を下記式から、1 3 0 ° C 熱収縮率を算出した。なお、主配向軸方向および主配向軸に直交する方向共に 5 サンプルずつ測定を実施し、その平均を求めた。

測長装置 : 万能投影機

試料サイズ : 試長 150 mm × 幅 10 mm

熱処理装置 : ギアオープン

熱処理条件 : 130℃、30分

荷重 : 3 g

算出方法 :

130℃熱収縮率 (%) = { (熱処理前の標線間距離) - (熱処理後の標線間距離) } / 熱処理前の標線間距離 × 100

(4) ガラス転移温度 (℃)、可動非晶量 (%)

TA Instruments社製温度変調DSC (Q1000) を用い、試料 5 mg を窒素雰囲気下、0℃から200℃まで2℃/minの昇温速度、温度変調振幅±1℃、温度変調周期60秒で測定した。測定によって得られた曲線からJIS 7121 (2012) に準拠し高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点をガラス転移温度 (T_g) とし、当該JISに準拠した、T_gより高温側のベースラインと、T_gより低温側のベースラインから求まる比熱差 (ΔC_p) を求め、以下式より可動非晶量 (X_{ma}) を算出した。

可動非晶量 : X_{ma} (%) = ΔC_p / ΔC_{p0} × 100

ここで、ΔC_{p0}は完全非晶PPSのT_g前後での比熱差をあらわし、ΔC_{p0}=0.2699 J/g℃を用いる。当該値は (Wunderlich B., Thermal Analysis of Polymeric Materials, Appendix 1 (The ATHAS Data Bank), Springer (2005).) を参考としている。

[0080] (5) 重量平均分子量

PAS樹脂やフィルムの分子量は、GPCを用いて、ポリスチレン換算で算出した。GPCの測定条件を以下に示す。

装置 : センシュー科学製SSC-7110

カラム：昭和電工製 Shodex UT-G+Shodex UT-806
M×2

溶離液：1-クロロナフタレン

検出器：示差屈折率検出器

カラム温度：210℃

プレ恒温槽温度：250℃

ポンプ恒温槽温度：50℃

検出器温度：210℃

流量：1.0 mL/分

試料注入量：300 μL（濃度：0.1 質量%）

標準サンプル：ポリスチレン。

[0081] （6）共振性パラメータ（Q値）

フィルムを5 cm×5 cmの正方形に切り出し、マイクロ波方式の分子配向計（王子計測機器株式会社製、MOA-6015）を用いて、周波数15 GHzにて評価する。フィルムを30°ずつ回転させ、150°までの6点を測定し、その平均値を算出する。1サンプルにつき測定し、配向度（Q）の最小値と最大値の平均値を値として採用した。測定は1サンプルにつき10回実施し、得られた値の平均値をそのサンプルのQ値とした。

[0082] （7）融点（ T_m ）、微小吸熱ピーク温度（ T_{meta} ）

JIS K7121（1999）に従って示差走査熱量計として、リガク社製DSC（Thermo plus EVO2 DSCvesta-SL）を用いて、試料5 mgをアルミニウム製パンに封入し、25℃から350℃まで、昇温速度20℃/分で昇温した。そのとき、観測される融解の吸熱ピークのピーク温度を融点（ T_m ）とし、150℃以上 T_m ℃以下の温度範囲で現れる微小な吸熱ピーク温度を T_{meta} とした。ここでの融点とはDSCチャートのベースラインからの差異が最大となる点とした。微小吸熱ピークはDSCのファーストランで観測され一度 T_m 以上に昇温し熱履歴を消したセカンドランでは観測されないことから、双方のDSCチャートを比

較することにより確認できる。測定は1サンプルにつき3回実施し、得られた値の平均値をそのサンプルの融点（℃）および微小吸熱ピーク（ T_{meat} ）とした。

[0083] （８）フィルム厚み

二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの任意の10箇所の厚みを、23℃65%RHの雰囲気下で接触式のアンリツ（株）製電子マイクロメータ（K-312A型）を用いて測定した。その10箇所の厚みの算術平均値を二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムのフィルム厚み（単位： μm ）とした。

[0084] （９）フィルム密度

JIS K7112に従って密度勾配管（NaBr水溶液、25℃）に略正方形（およそ5mm×5mm）にカットしたサンプルを投入し一晩経った後の勾配管の目盛りを読みとることで、測定を行った。なお、密度勾配管に密度が既知のフロートを4個投入し、そのフロートの位置と密度から検量線を予め作成しておき、その検量線を基に各サンプルの密度を算出した。なお、サンプルはそれぞれ3つずつ投入し、その平均値をそのサンプルのフィルム密度とした。

[0085] （１０）100℃から130℃の熱膨張係数

二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの場合、電解質膜補強部材の有機樹脂層としてホットメルト接着剤（東亜合成社製：“アロンメルト”（登録商標）PET1303S）をポリアリーレンスルフィドフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃に熱されたオーブンにて60秒間乾燥し、有機樹脂層厚み10 μm の二軸配向ポリアリーレンスルフィド／有機樹脂層のポリアリーレンスルフィドフィルム積層体を得た。次に、2枚のポリアリーレンスルフィド積層体を有機樹脂層同士が接触するように重ね、表に示す条件で接合し二軸配向ポリアリーレンスルフィド／有機樹脂層／二軸配向ポリアリーレンスルフィド積層体とし熱膨張係数評価に供した。

[0086] また、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムに上述の有機樹脂層以

外が塗工されている場合、有機樹脂層同士が接触するように重ね、表に示す条件で接合し二軸配向ポリアリレンスルフィドフィルム／有機樹脂層／二軸配向ポリアリレンスルフィドフィルム積層体とし熱膨張係数評価に供した。

[0087] 熱膨張係数は、上述した試料を矩形形状に切り出し、矩形の長辺方向および／または矩形の短辺方向を 0° として 10° 毎に方向を変えて 100°C から 130°C の温度範囲で熱膨張係数を測定し、最も高い方向を電解質膜補強部材の熱膨張係数とした。

[0088] 熱膨張係数はJIS K 7197-1991に準拠して 200°C まで昇温した後の降温過程において測定した。 25°C 、 $65\text{RH}\%$ における初期試料長を L_0 、温度 T_1 の時の試料長を L_1 (mm)、温度 T_2 の時の試料長を L_2 (mm)とすると T_1 から T_2 の平均熱膨張係数を以下の式で求めた。

[0089] なお、 $T_2 = 100^{\circ}\text{C}$ 、 $T_1 = 130^{\circ}\text{C}$ 、 $L_0 = 20\text{mm}$ である。

[0090] 熱膨張係数 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$) = $\left(\left((L_2 - L_1) / L_0 \right) / (T_2 - T_1) \right) \times 1000000$

昇温、降温速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

試料幅： 4mm

荷重： 29.4mN

(11) 耐久性

サンプルフィルムを試長 $150\text{mm} \times$ 幅 10mm に切り出した短冊状の試料片を、 $125^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{atm} \cdot$ 濡れ飽和モード・ $100\%\text{RH}$ に設定した環境試験機（株式会社平山製作所製 高加速寿命試験装置PC-R8D）内に静置し、 500 時間の処理を実施し、試料片を取り出し、破断強度を測定する。試長の方向が主配向軸および主配向軸と直交する方向に平行になるように5サンプルずつ採取して測定を実施し、それぞれの平均値で評価を行う。各方向の平均値から、下記式(1)で表わされる破断伸度保持率を算出した。耐久性を下記基準で評価した。

A：破断伸度保持率が85%以上

B：破断伸度保持率が80%以上

C：破断伸度保持率が75%以上

D：破断伸度保持率が75%未満

測定装置：A & D Company, Limited 製／RTG-1210

引張り速度：300mm/分

測定環境：25℃55%RH

破断伸度保持率(%) = (破断伸度X / 初期の破断伸度X0) × 100
・ ・ (1)

(式中、破断伸度Xは、125℃、2atm、100%RHの条件で500時間処理後の破断伸度(単位：%)、破断伸度X0は処理前の初期の破断伸度(単位：%)をそれぞれ表す)。

[0091] (12) 寸法安定性

主配向軸方向および主配向軸と直交する方向が、枠の辺と平行になるように、四角形の枠状に切り出したフィルム(外周100mm×100mm、内周80mm×80mm)を80℃に温められたプレス機上に設置し、10MPaとなるように加圧した。加圧した状態で130℃まで昇温し、1時間処理を実施後、加圧状態で80℃となるように降温させ、80℃にて圧力を開放し、フィルムを取り出した。処理前のフィルムと比較し、(2)で記載の130℃熱収縮率と併せ以下の基準で寸法安定性を評価した。

A：フィルムにしわ、ゆがみなどの変化が観察されず、主配向軸方向および主配向軸と直交する方向のいずれもフィルムの130℃熱収縮率が-1.0%以上1.0%以下である。

B：フィルムにしわ、ゆがみなどの変化がわずかに観察され、主配向軸方向および主配向軸と直交する方向のいずれかの方向でフィルムの130℃熱収縮率が-1.2%以上-1.0%未満、および／または1.0%を超えて1.2%以下である。

C：フィルムにしわ、ゆがみが観察され、主配向軸方向および主配向軸方向

と直交する方向の主配向軸方向および主配向軸と直交する方向のいずれも 130℃熱収縮率が−1.2%以上−1.0%未満、1.0%を超えて1.2%以下、および／または、いずれかの方向で130℃熱収縮率が−1.2%未満、または1.2%を超える。

D：フィルムにしわ、ゆがみが観察され、主配向軸方向および主配向軸方向と直交する方向のいずれもフィルムの130℃熱収縮率が−1.2%未満、または1.2%を超える。

[0092] (13) 電解質膜補強部材の外観

有機樹脂層としてホットメルト接着剤（東亜合成社製：“アロンメルト”（登録商標）PPE T1303S）をポリアリーレンスルフィドフィルム上にバーコーターで塗布し、100℃に熱されたオーブンにて60秒間乾燥し、有機樹脂層厚み10μmの二軸配向ポリアリーレンスルフィド／有機樹脂層のポリアリーレンスルフィドフィルム積層体を得た。

[0093] 次に、電解質膜として85mm×85mmのパーフルオロスルホン酸樹脂（デュポン社製：“ナフィオン”（登録商標）117）を用い、その両面にポリアリーレンスルフィドフィルム積層体（外周100mm×100mm、内周80mm×80mm）を電解質膜の周囲にフィルムを図1に示すようにセットし、かつ有機樹脂層同士が接触するように重ね、表に示す条件で接合した。取り出し後、電解質膜補強部材のしわ、ゆがみといった変形箇所を目視にて確認を行い、以下の基準で電解質膜補強部材の外観を評価した。

AA：フィルムの変形はほとんど見られない。

A：フィルムに若干ゆがみが見られるものの、実用に問題ない。

B：フィルムにゆがみが見られるが、実用できる。

C：フィルムに全体がゆがんでおり、実用はできる。

D：フィルム全体が大きくゆがみ、実用できない。

[0094] (14) セル耐久性 (I)

有機樹脂層としてホットメルト接着剤（東亜合成社製：“アロンメルト”（登録商標）PPE T1303S）をポリアリーレンスルフィドフィルム上

にバーコーターで塗布し、 100°C に熱されたオーブンにて60秒間乾燥し、有機樹脂層厚み $10\mu\text{m}$ の二軸配向ポリアリーレンスルフィド／有機樹脂層のポリアリーレンスルフィドフィルム積層体を得た。

次に、電解質膜として $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ のパーフルオロスルホン酸樹脂（デュポン社製：“ナフィオン”（登録商標）117）を用い、その両面にポリアリーレンスルフィドフィルム積層体（外周 $80\text{mm}\times 80\text{mm}$ 、内周 $48\text{mm}\times 48\text{mm}$ ）を電解質膜の周囲にフィルムをセットし、かつ有機樹脂層同士が接触するように重ね、表に示す条件で接合しサブガセット付き電解質膜を作製した。市販の電極、BASF社製燃料電池用ガス拡散電極“ELLAT（登録商標）LT120ENSI” $5\text{g}/\text{m}^2\text{Pt}$ がついたものを $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ にカットしたものを1対準備し、電解質膜を挟むように対向して重ね合わせ、JAR標準セル（電極面積 25cm^2 ）に組み込み、所定の面圧となるように締め付け評価セルとして用いた。

[0095] 評価セルを、 $125^{\circ}\text{C}\cdot 2\text{atm}\cdot$ 濡れ飽和モード・ $100\%\text{RH}$ に設定した環境試験機（株式会社平山製作所製 高加速寿命試験装置PCR8D）内に静置し、500時間の処理を実施し、JAR標準セルのガス流路より 300kPa の圧力となるように窒素ガスを封入し1時間静置させた際の圧力変化によりガスリークのリーク有無を評価し、以下の基準でセルの耐久性評価とした。

A：封入ガスの圧力の変化がなく、実用に問題ない。

B：封入ガスの圧力がわずかに低下したが、実用はできる

C：封入ガスの圧力が低下しガスリークが発生し、実用できない。

[0096] （15）セル耐久性（11）

セル耐久性（1）と同様にして評価セルを作製した。評価セルを、冷熱サイクル試験機（エスベック株式会社製 冷熱衝撃装置TSE-11）をもちいて、 -40°C 30分、 125°C 30分を1サイクルとして、2000サイクル実施し、500時間の処理を実施し、JAR標準セルのガス流路より 300kPa の圧力となるように窒素ガスを封入し1時間静置させた際の圧

力変化によりガスリークのリーク有無を評価し、以下の基準でセルの耐久性評価とした。

A：封入ガスの圧力の変化がなく、実用に問題ない。

B：封入ガスの圧力がわずかに低下したが、実用はできる

C：封入ガスの圧力が低下しガスリークが発生し、実用できない。

[0097] （参考例１）ポリフェニレンスルフィド樹脂顆粒（PPS顆粒１）の作製

攪拌機付きの１キロリットルＳＵＳ製容器に、４７％水硫化ナトリウム１キロモル、４７％水酸化ナトリウム１．０２キロモル、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（NMP）１．６キロモル、酢酸ナトリウム０．３キロモル、及びイオン交換水１００キログラムを仕込み、２４０ｒｐｍで攪拌しながら常圧で窒素を通じながら２３５℃まで約１８０分かけて徐々に加熱し、水２０９キログラムおよびNMP ０．４キログラムを留出したのち、反応容器を１６０℃に冷却した。また、硫化水素の飛散量は０．０２キロモルであった。残留混合物に、ｐ－ジクロロベンゼン（p-DCB）１．０２キロモル、NMP ２．４０キロモルを加えた。続いて反応容器を窒素ガス下に密封した。４００ｒｐｍで攪拌しながら１６０℃から２２０℃まで１００分かけて昇温し、２２０℃で反応を３００分間行った。次いで２２０℃から２５５℃に６０分かけて昇温し、０．８キロモルの水を１０分かけて系内に注水し、４４０分間反応を継続した。その後、２５５℃から２００℃まで１００分かけて冷却した。１５０℃に到達後、送風機を用い室温近傍まで急冷した。内容物を取り出し、１キロリットルのNMPを加えて８５℃で３０分攪拌した後、溶剤と固形物をふるい（８０ｍｅｓｈ）で濾別した。得られた固形物に、１キロリットルのNMPを加えて８５℃で３０分攪拌し、濾別した。得られた固形物に、１キロリットルの温水を加えて７０℃で３０分攪拌し、濾別する操作を３回繰り返した。得られた固形物に酢酸カルシウム一水和物０．３キログラムと水溶液１キロリットルの温水を加えて７０℃で３０分攪拌し、濾別した。得られた固形物に、１キロリットルの温水を加えて７０℃で３０分攪拌し、濾別する操作を３回繰り返した。これを、１２０℃５時間で減圧乾燥

を行い、PPS顆粒1を得た。

[0098] (参考例2) ポリフェニレンスルフィド樹脂顆粒(PPS顆粒2)の作製
参考例1の反応温度と時間について、160℃から270℃まで180分かけて昇温し、270℃で反応を135分間行い、270℃から200℃まで100分かけて冷却した以外は参考例1と同様の操作を行い、PPS顆粒2を得た。

[0099] (参考例3) PPSペレット(PPS1)の製造方法

参考例1で作製したPPS顆粒1を、315℃に加熱されたベント付き同方向回転式二軸混練押出機(日本製鋼所製、スクリー直径30mm、スクリー長さ/スクリー直径=45.5)に投入し、滞留時間90秒、スクリー回転数150回転/分で熔融押出してストランド状に吐出し、温度25℃の水で冷却した後、直ちにカッティングしてチップを作製し、重量平均分子量75,000、融点280℃のPPSペレット(PPS1)を得た。

[0100] (参考例4) PPSペレット(PPS2)の製造方法

参考例2で作製したPPS顆粒2を、315℃に加熱されたベント付き同方向回転式二軸混練押出機(日本製鋼所製、スクリー直径30mm、スクリー長さ/スクリー直径=45.5)に投入し、滞留時間90秒、スクリー回転数150回転/分で熔融押出してストランド状に吐出し、温度25℃の水で冷却した後、直ちにカッティングしてチップを作製し、重量平均分子量55,000、融点280℃のPPSペレット(PPS2)を得た。

[0101] (実施例1)

参考例3で作製したPPSペレット(PPS1)を、180℃で3時間減圧乾燥した。次いで、押出機に供給し、窒素雰囲気下、310℃の温度で熔融させ、Tダイ口金に導入した。次いで、Tダイ口金内より、シート状に押出して熔融単層シートとし、該熔融単層シートを、3.5m/minで回転している、表面温度25℃に保たれたキャストドラム上に静電印加法で密着冷却固化させながらキャストし、未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムを加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速

差を利用して延伸温度 100℃でフィルムの長手方向に 3.9 倍の倍率で延伸 (MD 延伸) した。その後、フィルムの両端部をクリップで担持して、テンターに導き延伸温度 105℃でフィルムの幅方向に 3.5 倍の倍率で延伸 (TD 延伸) し、180℃に加熱されたテンターで 1 回目の熱処理 (Ths 1) を 10 秒実施し、その後 228℃に加熱されたテンターで 2 回目の熱処理 (Ths 2) を 10 秒行った。次いで、199℃のテンターで 1 回目の弛緩処理 (Rx 1) を弛緩率 5% で実施し、引き続いて、178℃のテンターで 2 回目の弛緩処理 (Rx 2) を弛緩率 3% で行い、室温まで冷却した後、フィルムエッジを除去し、厚み 50 μ m の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを得た。得られたフィルムと電解質膜補強部材の物性と特性を表に示す。

[0102] (実施例 2 ~ 14、比較例 1 ~ 6)

押出量を調整しつつ、原料や製膜条件を表に示した条件に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを得た。

[0103] (比較例 7)

押出量を調整しつつ、原料や製膜条件を表に示した条件に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを作製した。延伸破断が多く、わずかなサンプルを採取し、その特性を評価した。

[0104] (実施例 15 ~ 17、比較例 8)

実施例 1 で得られたフィルムを用いて、電解質膜との貼り合わせ条件を表に示す条件に変更した電解質膜補強部材の物性と特性を表に示す。

[0105]

[表1]

【表1】		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
PPS樹脂		PPS1	PPS1	PPS1	PPS1	PPS1	PPS1	PPS1
重量平均分子量		75000	75000	75000	75000	75000	75000	75000
製膜条件	MD延伸倍率	倍	3.9	3.8	3.9	3.0	3.2	3.9
	TD延伸倍率	倍	3.5	3.4	3.2	3.0	3.1	3.5
	熱処理温度 Ths1	°C	180	178	185	181	225	179
	熱処理温度 Ths2	°C	228	210	245	228	229	227
	Rx1 弛緩率	%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Trx1 温度	°C	199	200	203	200	201	199
	Rx2 弛緩率	%	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	-
	Trx2 温度	°C	178	175	182	184	179	-

[0106]

[表2]

【表2】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
弾性率の比	Y_{B130}/Y_{B25}	0.35	0.39	0.29	0.26	0.29	0.25	0.35
	Y_{A130}/Y_{A25}	0.37	0.38	0.28	0.27	0.26	0.25	0.35
25℃ 弾性率	主配向軸方向	3.7	3.6	3.8	3.9	3.1	3.2	3.7
	主配向軸と 直交する方向	3.5	3.4	3.6	3.3	3.1	3.2	3.5
130℃ 弾性率	主配向軸方向	1.3	1.4	1.1	1.0	0.9	0.8	1.3
	主配向軸と 直交する方向	1.3	1.3	1.0	0.9	0.8	0.8	1.2
130℃ 熱収縮率	主配向軸方向	0.9	1.2	0.8	0.6	0.9	0.5	1.2
	主配向軸と 直交する方向	0.4	1.0	0.0	-0.2	-0.4	-0.1	1.1
温度変調 DSC	ガラス転移温度	124	127	116	112	114	113	124
	可動非晶量	17	11	20	23	24	25	21
共振パラメータ(Q値)		4961	4883	4923	4837	4469	4566	4945
T-meta		225	206	241	260	224	226	223
Tm		286	286	285	286	284	284	286
厚み		49	51	51	50	55	53	47
フィルム密度		1.3512	1.3492	1.3535	1.3556	1.3503	1.3501	1.3511

[0107]

[表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
電解質膜 ラミ案件	耐久性	-	A	A	B	C	C	A
	寸法安定性	-	A	C	A	A	A	C
電解質膜 補強部材	温度	℃	105	105	104	105	106	105
	圧力	MPa	4	4	4	4	4	4
	時間	s	30	30	29	30	30	30
	100℃から130℃ 熱膨張係数	ppm/℃	48	45	55	62	63	50
電解質膜 補強部材	セル耐久性 (I)	-	A	A	A	B	B	B
	セル耐久性 (II)	-	A	A	A	B	B	A

[表4]

【表4】		实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14
PPS樹脂		PPS1	PPS1	PPS1	PPS2	PPS1	PPS1	PPS2
重量平均分子量		75000	75000	75000	55000	75000	75000	55000
製膜条件	MD延伸倍率	倍	3.8	3.9	3.9	3.9	3.7	4.0
	TD延伸倍率	倍	3.4	3.5	3.5	3.4	3.5	3.7
	熱処理温度 Ths1	℃	205	178	178	180	185	189
	熱処理温度 Ths2	℃	232	229	228	229	215	241
	Rx1 弛緩率	%	2.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Trx1 温度	℃	203	198	198	199	232	205
	Rx2 弛緩率	%	1.0	3.0	3.0	3.0	-	3.0
	Trx2 温度	℃	182	178	179	178	-	190

[0109]

[表5]

【表5】

			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
弾性率の比	Y_{B130}/Y_{B25}	-	0.31	0.37	0.35	0.31	0.37	0.34	0.30
	Y_{A130}/Y_{A25}	-	0.29	0.37	0.36	0.29	0.35	0.35	0.28
25℃ 弾性率	主配向軸方向	GPa	3.5	3.8	3.7	3.6	3.5	3.5	3.7
	主配向軸と 直交する方向	GPa	3.4	3.5	3.6	3.5	3.4	3.4	3.6
130℃ 弾性率	主配向軸方向	GPa	1.1	1.4	1.3	1.1	1.3	1.2	1.1
	主配向軸と 直交する方向	GPa	1.0	1.3	1.3	1.0	1.2	1.2	1.0
130℃ 熱収縮率	主配向軸方向	%	0.8	1.0	1.0	0.8	0.8	0.7	0.7
	主配向軸と 直交する方向	%	1.1	0.6	0.5	0.3	-0.1	0.3	0.5
温度変調 DSC	ガラス転移温度	℃	119	125	124	117	120	126	113
	可動非晶量	%	25	15	17	16	21	24	13
共振パラメータ(Q値)		-	4883	4963	4955	4923	4955	4886	5075
T-meta		℃	226	223	223	226	223	222	237
Tm		℃	286	285	286	284	286	284	286
厚み		μm	48	4	25	50	51	50	49
フィルム密度		g/cm ³	1.3506	1.3513	1.3512	1.3522	1.3516	1.352	1.3542

[0110]

[表6]

【表6】

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
電解質膜 補強部材	耐久性	-	A	A	B	B	A	B
	寸法安定性	-	A	A	A	A	A	A
電解質膜 ラミ条件	温度	°C	104	105	104	105	105	104
	圧力	MPa	4	4	4	4	4	4
	時間	s	31	30	30	31	31	30
	100°Cから130°C 熱膨張係数	ppm/°C	53	49	51	52	50	57
	セル耐久性(I)	-	B	A	A	B	B	A
電解質膜 補強部材	セル耐久性(II)	-	A	A	A	A	A	A

[表7]

【表7】		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
PPS樹脂		PPS1	PPS1	PPS1	PPS1	PPS2	PPS2	PPS1
重量平均分子量		75000	75000	75000	75000	55000	55000	75000
製膜条件	MD延伸倍率	倍	3.9	3.0	4.4	3.9	3.3	3.9
	TD延伸倍率	倍	3.4	3.5	3.0	2.5	3.5	4.5
	熱処理温度 Ths1	℃	198	175	242	240	181	205
	熱処理温度 Ths2	℃	280	180	243	275	231	263
	Rx1 弛緩率	%	5.0	5.0	5.0	4.5	8.5	5.0
	Trx1 温度	℃	205	178	201	230	229	262
	Rx2 弛緩率	%	3.0	3.0	3.0	3.5	-	-
Trx2 温度	℃	181	175	180	201	-	-	

[0112]

[表8]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
弾性率の比	Y_{B130}/Y_{B25}	-	0.24	0.40	0.23	0.28	0.26	0.22	0.38
	Y_{A130}/Y_{A25}	-	0.24	0.41	0.21	0.24	0.24	0.24	0.44
25℃ 弾性率	主配向軸方向	GPa	3.8	3.5	3.0	4.0	3.5	3.2	3.7
	主配向軸と直交する方向	GPa	3.7	3.4	2.9	2.9	3.4	3.3	4.1
130℃ 弾性率	主配向軸方向	GPa	0.9	1.4	0.7	1.1	0.9	0.7	1.4
	主配向軸と直交する方向	GPa	0.9	1.4	0.6	0.7	0.8	0.8	1.8
130℃ 熱収縮率	主配向軸方向	%	0.7	1.5	0.7	1.8	0.9	0.5	1.4
	主配向軸と直交する方向	%	-0.3	1.4	-0.5	0.2	-0.3	-0.2	1.9
温度変調 DSC	ガラス転移温度	℃	109	133	107	108	117	106	118
	可動非晶量	%	26	27	26	21	27	28	3
共振パラメータ(Q値)		-	4955	4952	4469	4680	4932	4720	5372
T _{meta}		℃	275	175	240	270	224	256	239
T _m		℃	286	286	285	283	286	286	287
厚み		μm	51	50	54	49	50	49	50
フィルム密度		g/cm ³	1.3571	1.3460	1.3528	1.3575	1.3521	1.3565	1.3545

[0113]

[表9]

【表9】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
耐久性	-	D	A	D	D	D	D	A
	-	A	D	A	C	A	A	C
電解質膜 ラミ条件	温度	104	106	104	105	103	104	-
	圧力	4	4	4	4	4	4	-
	時間	31	30	30	31	31	30	-
電解質膜 補強部材	100℃から130℃ 熱膨張係数	72	43	69	70	64	66	-
	セル耐久性(I)	C	C	C	B	C	C	-
	セル耐久性(II)	C	A	C	C	B	C	-

[0114]

[表10]

【表10】			実施例15	実施例16	実施例17	比較例8
電解質膜 ラミ条件	温度	℃	122	136	106	148
	圧力	MPa	4.0	4.0	0.2	4.0
	時間	s	30	30	30	30
電解質膜 補強部材	100℃から130℃ 熱膨張係数	ppm/℃	50	59	48	67
	セル耐久性(I)	－	A	A	A	A
	セル耐久性(II)	－	A	B	A	C

符号の説明

- [0115] 1：ポリアリーレンスルフィドフィルム
- 2：有機樹脂層
- 3：電解質膜

請求の範囲

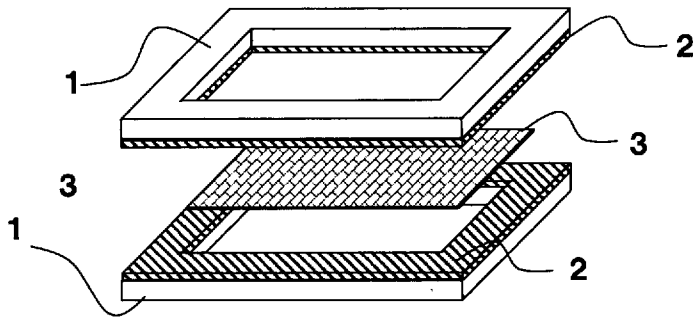
- [請求項1] ポリアリーレンスルフィド（PAS）樹脂を主たる構成成分とし、主配向軸と直交する方向の25℃における弾性率（ Y_{A25} ）と、主配向軸と直交する方向の130℃で測定される弾性率（ Y_{A130} ）の比 Y_{A130}/Y_{A25} が0.25以上0.80以下であって、同方向の130℃熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。
- [請求項2] 温度変調示差走査熱量測定（温度変調DSC）により求められるガラス転移温度（ T_g ）が110℃以上140℃以下であって、かつフィルム全体に対する可動非晶量が5%以上25%以下である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。
- [請求項3] 主配向軸方向の25℃における弾性率（ Y_{B25} ）と、主配向軸方向の130℃で測定される弾性率（ Y_{B130} ）の比 Y_{B130}/Y_{B25} が0.25以上0.80以下であって、同方向の130℃熱収縮率が-1.2%以上1.2%以下である請求項1または2に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。
- [請求項4] 130℃で測定される弾性率が主配向軸方向、主配向軸と直交する方向いずれも1.0GPa以上である請求項1または2に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。
- [請求項5] マイクロ波方式配向測定により求められる共振性パラメータ（Q値）が4600以上5200以下である請求項1または2に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。
- [請求項6] 重量平均分子量（ M_w ）が6万以上15万以下である請求項1または2に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。
- [請求項7] 密度が1.3450g/cm³以上1.3550g/cm³以下である請求項1または2に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。
- [請求項8] 示差走査熱量測定（DSC）により求められる微小吸熱ピーク温度（

T_{meta} (°C) が (フィルムの融点 (T_m) - 100) °C 以上 ($T_m - 20$) °C 以下である請求項 1 または 2 に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

- [請求項9] ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を溶融押出し冷却固化した後、フィルムを走行方向に延伸 (MD 延伸) し、次いで、フィルムをクリップで保持しフィルム幅方向に延伸 (TD 延伸) し二軸延伸フィルムとした後、前段の熱固定温度 (T_{hs1}) を 150 °C 以上 230 °C 以下としたうえで熱固定処理する工程、最終段の熱固定温度 (T_{hs2}) を T_{hs1} 以上 265 °C 以下としたうえで熱固定処理する工程を連続して行う請求項 1 または 2 に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの製造方法。
- [請求項10] 請求項 1 または 2 に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを用いた電解質膜補強部材。
- [請求項11] 二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム、有機樹脂層、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを、少なくともこの順で有する構成部分を含む請求項 10 の電解質膜補強部材。
- [請求項12] 100 °C から 130 °C の温度範囲で測定される熱膨張係数が最も高い方向における、100 °C から 130 °C の温度範囲で測定される熱膨張係数が 40 ppm/°C 以上 65 ppm/°C 以下である請求項 10 に記載の電解質膜補強部材。
- 測定方法：矩形の長辺方向および／または矩形の短辺方向を 0° とし、10° 毎に方向を変えて 100 °C から 130 °C の温度範囲で熱膨張係数を測定した際に、熱膨張係数が最も高い方向の値を算出する。
- [請求項13] 請求項 10 に記載の電解質膜補強部材を有する燃料電池。
- [請求項14] 請求項 10 に記載の電解質膜補強部材を有する水電解装置。

[図1]

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B29C 55/12</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>C25B 9/00</i> (2021.01)i; <i>C25B 9/19</i> (2021.01)i; <i>C25B 13/04</i> (2021.01)i; <i>H01M 8/106</i> (2016.01)i; <i>H01M 8/1062</i> (2016.01)i; <i>B29L 7/00</i> (2006.01)n FI: B29C55/12; H01M8/1062; H01M8/106; C25B9/00 A; C25B13/04 302; C25B9/19; C08J5/18 CEZ; B29L7:00 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) B29C55/12; C08J5/18; C25B9/00; C25B9/19; C25B13/04; H01M8/106; H01M8/1062; B29L7/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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.
X	JP 2010-70630 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 April 2010 (2010-04-02) claims, paragraphs [0005]-[0073], example 1	1-9
Y		10-14
X	JP 2009-132874 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 June 2009 (2009-06-18) claims, paragraphs [0009]-[0141], example 3	1, 3-9
Y		10-14
A		2
Y	JP 2021-51994 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 April 2021 (2021-04-01) claims, paragraphs [0044], [0056], [0073]	10-14
Y	JP 2007-250249 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 27 September 2007 (2007-09-27) claims, paragraphs [0070], [0072]	10-14
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 02 May 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/009959

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-70630	A	02 April 2010	(Family: none)	
JP	2009-132874	A	18 June 2009	(Family: none)	
JP	2021-51994	A	01 April 2021	(Family: none)	
JP	2007-250249	A	27 September 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B29C 55/12(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/19(2021.01)i;
C25B 13/04(2021.01)i; H01M 8/106(2016.01)i; H01M 8/1062(2016.01)i; B29L 7/00(2006.01)n
FI: B29C55/12; H01M8/1062; H01M8/106; C25B9/00 A; C25B13/04 302; C25B9/19; C08J5/18 CEZ; B29L7:00

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））

B29C55/12; C08J5/18; C25B9/00; C25B9/19; C25B13/04; H01M8/106; H01M8/1062; B29L7/00

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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 請求項の番号
X	JP 2010-70630 A（東レ株式会社）02.04.2010（2010-04-02） 特許請求の範囲，0005-0073，実施例1	1-9
Y		10-14
X	JP 2009-132874 A（東レ株式会社）18.06.2009（2009-06-18） 特許請求の範囲，0009-0141，実施例3	1,3-9
Y		10-14
A		2
Y	JP 2021-51994 A（東レ株式会社）01.04.2021（2021-04-01） 特許請求の範囲，0044，0056，0073	10-14
Y	JP 2007-250249 A（トヨタ自動車株式会社）27.09.2007（2007-09-27） 特許請求の範囲，0070，0072	10-14

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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抵触するものではなく、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
02.05.2024

国際調査報告の発送日
14.05.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

▲高▼橋 理絵 3W 5797

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/009959

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-70630	A	02.04.2010	(ファミリーなし)	
JP	2009-132874	A	18.06.2009	(ファミリーなし)	
JP	2021-51994	A	01.04.2021	(ファミリーなし)	
JP	2007-250249	A	27.09.2007	(ファミリーなし)	