

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-525857

(P2011-525857A)

(43) 公表日 平成23年9月29日(2011.9.29)

| (51) Int.Cl.                | F I            | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| <b>BO1D 69/12 (2006.01)</b> | BO1D 69/12     | 4D006       |
| <b>BO1D 71/38 (2006.01)</b> | BO1D 71/38     | 5H027       |
| <b>BO1D 71/32 (2006.01)</b> | BO1D 71/32     |             |
| <b>BO1D 71/36 (2006.01)</b> | BO1D 71/36     |             |
| <b>BO1D 71/82 (2006.01)</b> | BO1D 71/82 500 |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-516321 (P2011-516321)  
 (86) (22) 出願日 平成21年6月25日 (2009.6.25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成23年1月26日 (2011.1.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/003832  
 (87) 国際公開番号 W02009/158030  
 (87) 国際公開日 平成21年12月30日 (2009.12.30)  
 (31) 優先権主張番号 12/239,037  
 (32) 優先日 平成20年9月26日 (2008.9.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 598123677  
 ゴア エンタープライズ ホールディング  
 ス, インコーポレイティド  
 アメリカ合衆国, デラウェア 19714  
 -9206, ニューアーク, ポスト オフ  
 イス ボックス 9206, ペーパー ミ  
 ル ロード 551  
 (71) 出願人 000107387  
 日本ゴア株式会社  
 東京都港区港南1丁目8番15号  
 (74) 代理人 100075409  
 弁理士 植木 久一  
 (74) 代理人 100129757  
 弁理士 植木 久彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合膜及びそれを用いた水分量調整モジュール

(57) 【要約】

複合膜及びそれを用いた水分量調整モジュールが開示されている。複合膜は一對の多孔質膜の間に挟み込まれた透湿樹脂層を有し、この透湿樹脂層の平均厚さは5 μm以下である。

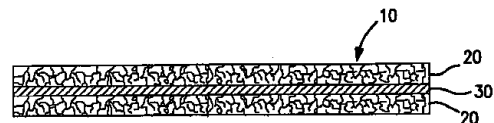


FIG. 5

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一对の多孔質膜と前記一对の多孔質膜の間に挟み込まれた透湿非通気樹脂層とを有し、前記樹脂層の平均厚さが  $5 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする複合膜。

## 【請求項 2】

前記透湿非通気樹脂が耐水性樹脂である請求項 1 に記載の複合膜。

## 【請求項 3】

前記耐水性透湿樹脂の膨潤度が 20 倍以下である請求項 2 に記載の複合膜。

## 【請求項 4】

前記樹脂がポリビニルアルコールの架橋体である請求項 2 に記載の複合膜。

10

## 【請求項 5】

前記樹脂がフッ素系イオン交換樹脂である請求項 2 に記載の複合膜。

## 【請求項 6】

前記樹脂がペルフルオロスルホン酸ポリマーである請求項 5 に記載の複合膜。

## 【請求項 7】

前記樹脂がポリビニルアルコールの架橋体である請求項 3 に記載の複合膜。

## 【請求項 8】

前記樹脂がアイオノマーポリマーである請求項 2 に記載の複合膜。

## 【請求項 9】

前記樹脂の少なくとも一部が前記多孔質膜内に入り込んでいる請求項 1 に記載の複合膜

20

## 【請求項 10】

前記多孔質膜の平均孔径が  $0.05 \mu\text{m}$  以上、最大孔径が  $15 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 に記載の複合膜。

## 【請求項 11】

前記多孔質膜の空孔率が 40% 以上である請求項 1 に記載の複合膜。

## 【請求項 12】

前記多孔質膜の平均厚さが  $1 \sim 200 \mu\text{m}$  である請求項 1 に記載の複合膜。

## 【請求項 13】

前記多孔質膜の少なくとも一方が延伸ポリテトラフルオロエチレン膜である請求項 1 に記載の複合膜。

30

## 【請求項 14】

前記多孔質膜の少なくとも一方に通気性補強材が積層されている請求項 1 に記載の複合膜。

## 【請求項 15】

前記樹脂層内にさらに補強材を有する請求項 1 に記載の複合膜。

## 【請求項 16】

前記補強材が微粒子である請求項 15 に記載の複合膜。

## 【請求項 17】

前記補強材が第 3 の微多孔質膜である請求項 15 に記載の複合膜。

40

## 【請求項 18】

前記第 3 の微多孔質膜が延伸ポリテトラフルオロエチレンである請求項 17 に記載の複合膜。

## 【請求項 19】

複数枚の請求項 1 に記載の複合膜が間隔を開けて互いに隣接していることを特徴とする水分量調整モジュール。

## 【請求項 20】

第 1 の微多孔質膜上に選択的透湿樹脂を含む溶液をキャストイングして、前記微多孔質膜の表面にフィルムを形成する工程 a ;

前記フィルム上に、それが乾燥する前に、第 2 の微多孔質膜を広げて、複合構造体を形

50

成する工程 b ; 及び、

前記複合構造体を乾燥させて、前記溶液から残留液体を除去する工程 c ;  
を包含する複合膜の製造方法。

【請求項 2 1】

前記フィルムの厚さが工程 c 後に 0 . 5 ~ 1 0 μ m である請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

工程 c 後に前記複合膜を熱処理する追加工程が行われる請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 3】

工程 c 後に前記複合膜の少なくとも一方の側に補強部材が積層されている請求項 2 0 に記載の方法。

10

【請求項 2 4】

前記熱処理が前記複合膜を温度 1 0 0 ~ 1 8 0 で 1 ~ 1 5 分間保持することである請求項 2 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、複合膜及びそれを用いた水分量調整モジュールに関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

燃料電池の燃料極又は空気極に供給するガスを加湿するには、従来、オレフィン系中空系やフッ素系イオン交換樹脂を用いた中空系が用いられている。しかし、中空系は、通気抵抗が高く、流量を高めるのが困難である。そこで、水蒸気透過膜を用いた膜型の加湿モジュールが期待されている。

20

【0 0 0 3】

水蒸気透過膜として、例えば、特許文献 1 には、図 1 に示すように、高分子樹脂多孔体 2 0 の両面に透湿樹脂層 3 0 を有する複合膜 1 0 が開示されている。しかし、複合膜 1 0 は、多くの場合、一枚では十分な透湿性能を発揮できない。そこで、図 2 に示すように、気体流路となるための間隔を空けながら複数枚の複合膜 1 0 を積み重ねている。そして、前記間隔を形成するために、複合膜 1 0 の間にスペーサー 5 0 が挿入されている。複合膜 1 0 の表面に透湿樹脂層 3 0 が露出していると、この透湿樹脂層 3 0 がスペーサー 5 0 によって損傷する。また、長期的に高温の水に曝された場合、透湿樹脂層 3 0 の耐久性が十分とは言えない。さらに、複合膜 1 0 とスペーサー 5 0 との間の接着力も低い。

30

【0 0 0 4】

特許文献 2 には、図 3 に示すように、多孔質膜 2 0 と補強材（不織布など）4 0 との積層体において、補強材 4 0 のうち多孔質膜 2 0 側の界面に透湿樹脂層 3 0 を内在させた複合膜 1 0 が開示されている。補強材 4 0 と多孔質膜 2 0 とで透湿樹脂層 3 0 が保護されているため、スペーサー 5 0 による透湿樹脂層 3 0 の損傷の危険性が低下する。なお、特許文献 3 については、後述する。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 1 6 0 9 6 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 6 - 1 5 0 3 2 3 号公報

【特許文献 3】米国特許第 5 , 4 1 8 , 0 5 4 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献 2 に記載の複合膜（水蒸気透過膜）1 0 では、ガスバリア性と透湿性とを高いレベルで両立させるのが難しいことが判明した。例えば、特許文献 2 に記載の複合膜 1 0 では、ガスバリア性を高くすると、透湿性まで低下

50

し、透湿性を高くすると、ガスバリア性まで低下する。

【0007】

本発明は、ガス及び液体に含まれる水分を選択的に透過させることができる複合膜に関し；好ましくは、除湿膜、加湿膜、パーバレーション膜（例えば、水分及び他の液体（例えば、エタノール及び他のアルコール）を分離する膜）として用いることができる複合膜に関し；より好ましくは、高温多湿ガスから水蒸気を選択的に透過させるための分離膜（例えば、燃料電池の電極の排ガス（特に、空気極側の排ガス）に含まれる水蒸気を燃料極又は空気極（特に、燃料極）に供給するガスの加湿に用いるための加湿膜）としても用いることができる複合膜に関する。

【0008】

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献2に記載の複合膜（水蒸気透過膜）10では、ガスバリア性と透湿性とを高いレベルで両立させるのが難しいことが判明した。例えば、特許文献2に記載の複合膜10では、ガスバリア性を高くすると、透湿性まで低下し、透湿性を高くすると、ガスバリア性まで低下する。

【0009】

本発明は、上記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、ガスバリア性 - 透湿性のバランスがより一層優れる複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、スペーサーなどの外部材50と接触したときの耐傷つき特性にも優れた複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的は、外部材（スペーサー）50に対する接着特性にも優れた複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【0012】

本発明のさらに他の目的は、比較的高価なフッ素重合体樹脂を少量だけ同時に利用しながら、非常に高い透湿率、非常に低い通気性及び優れた長期耐久性を与える安価な複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【0013】

本発明は、上記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、ガスバリア性 - 透湿性のバランスがより一層優れる複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【0014】

本発明の他の目的は、スペーサーなどの外部材50と接触したときの耐傷つき特性にも優れた複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【0015】

本発明のさらに他の目的は、外部材（スペーサー）50に対する接着特性にも優れた複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【0016】

本発明のさらに他の目的は、比較的高価なフッ素重合体樹脂を少量だけ同時に利用しながら、非常に高い透湿率、非常に低い通気性及び優れた長期耐久性を与える安価な複合膜10及びそれを用いた水分量調整モジュールを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の第1の実施形態は、一对の多孔質膜の間に透湿樹脂層が挟み込まれており、前記透湿樹脂層の平均厚さが5  $\mu$ m以下の複合膜である。透湿性樹脂としては、膨潤度が20倍以下であるような耐水性透湿樹脂が挙げられる。また、架橋ポリビニルアルコール、イオン交換樹脂、ペルフルオロスルホン酸ポリマーなども挙げられる。また、透湿樹脂層は、少なくとも一部が多孔質膜の一方又は両方に入り込んでいてもよい。これらの実施形態の多孔質膜は、例えば、平均孔径が0.05  $\mu$ m以上、最大孔径が15  $\mu$ m以下、空孔

10

20

30

40

50

率が40%以上、平均厚さが1~200 $\mu\text{m}$ である。また、複合膜は、延伸ポリテトラフルオロエチレン膜からなる少なくとも1枚の多孔質膜を有していてもよい。

【0018】

本発明の他の実施形態には、アイオノマーポリマーである非通気層が第1及び第2の微多孔質膜の間に挟み込まれている複合膜が含まれる。また、非通気層は、ペルフルオロスルホン酸ポリマーから構成されていてもよい。これらの実施形態では、第1又は第2の微多孔質膜の少なくとも一方が疎水性又は親水性であればよい。非通気層の平均厚さは、例えば、20又は6 $\mu\text{m}$ 未満である。さらに、非通気層の少なくとも一部は、微多孔質膜内に埋め込まれていてもよく、第1及び第2の微多孔質層の少なくとも一方は、延伸ポリテトラフルオロエチレンから構成されていてもよい。また、非通気層は、例えば、微粒子、微多孔質膜又は延伸ポリテトラフルオロエチレンで補強されていてもよい。

10

【0019】

さらなる実施形態において、上記の複合膜のいずれかは、多孔質膜の少なくとも一方に積層された通気性補強材を有していてもよい。通気性補強材としては、例えば、ポリマー、金属又はセラミック材料からなる織布又は不織布材料が挙げられる。

【0020】

さらに別の実施形態では、上記の複合膜のいずれかは、間隔を開けて、ここに記載の複合膜のいずれかを重ね合わせるにより得られる水分量調整モジュールに用いることができる。

【0021】

本発明の他の実施形態には、第1の微多孔質膜上に選択的透湿樹脂を含む溶液をキャストイングして、前記微多孔質の表面にフィルムを形成する工程a；前記フィルム上に、それが乾燥する前に、第2の微多孔質膜を広げて、複合構造体を形成する工程b；及び、前記複合構造体を乾燥させて、前記溶液から残留液体を除去する工程c；を包含する複合膜の製造方法が含まれる。この方法は、フィルムが工程c後に厚さ0.5~10 $\mu\text{m}$ を有するように行うことができる。また、工程c後に複合膜を熱処理する追加工程を行ってもよく、この熱処理は、例えば、複合膜を温度100~180で1~15分間にわたって保持するにすればよい。この方法のさらなる実施形態には、工程c後に複合膜の少なくとも一方の側に補強部材を積層することが含まれる。この補強部材は、通気性であり、例えば、金属、セラミック又はポリマーからなる織布又は不織布材料から構成することができる。

20

30

【0022】

さらに他の実施形態には、選択的透湿樹脂からなり、両側を有する膜を調製する工程a；前記膜の一方の側を第1の微多孔質膜に積層する工程b；及び、前記膜の他方の側に第2の微多孔質膜を積層する工程c；を包含する複合膜の製造方法が含まれる。本明細書において、積層とは、2つの材料を共に結合させるために必要な熱及び/又は圧力の任意の組合せを含むことができるものとする。第1の微多孔質膜及び第2の微多孔質膜は、例えば、延伸ポリテトラフルオロエチレンを含むことができる。また、選択的透湿樹脂からなる膜は、例えば、さらに延伸ポリテトラフルオロエチレン又はペルフルオロスルホン酸ポリマーを含むことができる。また、工程c後に複合膜の少なくとも一方の側に補強部材を積層することができる。さらに、工程aの選択的透湿樹脂からなる膜の平均厚さは、例えば、15 $\mu\text{m}$ 未満又は6 $\mu\text{m}$ 未満である。

40

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は従来例の複合膜の一例を示す概略断面図である。

【図2】図2は水分調整モジュールの一例を示す概略断面図である。

【図3】図3は従来例の複合膜の別の例を示す概略断面図である。

【図4】図4は図3の複合膜の部分拡大断面図である。

【図5】図5は本発明の複合膜の一例を示す概略断面図である。

【図6】図6は図5の複合膜の部分拡大断面図である。

50

【図 7】図 7 は本発明の複合膜の他の例を示す概略断面図である。

【図 8】図 8 は本発明の複合膜の他の例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、特許文献 2 のように、補強材（不織布）40 と多孔質膜 20 との間に透湿樹脂層 30 を形成した場合には、透湿樹脂層 30 の厚さが不均一となっていたことを突き止めた。図 4 は、不織布 40 と多孔質膜 20 との接合部分を拡大して模式的に示した概略断面図である。この図に示すように、不織布 40 を構成する繊維 41 は、多孔質膜 20 の表面の凹凸（孔径）に比べて、極めて大きい。そして、一般に、透湿樹脂層 30 は、透湿樹脂液 31 を固形化することにより形成される。補強材（不織布）40 と多孔質膜 20 とを積層した場合には、不織布の繊維 41 と多孔質膜 20 との境界部分に、透湿樹脂液を含む液溜まり 32 が形成され、透湿樹脂層 30 の厚さが不均一となる。透湿樹脂層 30 の厚さが不均一になる場合、薄い部分にピンホールが形成されることを防止して、ガスバリア性を確保するためには、透湿樹脂層 30 全体を厚く形成しなければならず、透湿性が逆に低下してしまう。

10

【0025】

これに対し、本発明者らは、図 5 に示すように、一对の多孔質膜 20 の間に透湿樹脂層 30 を形成した場合には、透湿樹脂層 30 を薄く均一に形成できることを発見した。図 6 は、一对の多孔質膜 20 の接合部分を拡大して模式的に示した概略断面図である。この図に示すように、多孔質膜 20 の表面は、不織布 40 に比べて極めて滑らかである。そのため、透湿樹脂液 31 の液溜まりが形成されにくく、透湿樹脂層 30 を均一に形成することができる。透湿樹脂層 30 を均一に形成することができると、ピンホールを生じることなく、透湿樹脂層 30 を薄く形成することができ、ガスバリア性が低下することなく、良好な透湿性を得ることができる。従って、一对の多孔質膜 20 の間に透湿樹脂層 30 を形成することにより、ガスバリア性と透湿性とのバランスをより一層高めることができることを見出し、本発明を完成した。

20

【0026】

特許文献 3（米国特許第 5,418,054 号）には、多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン膜の第 1 層、多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン膜の第 2 層、前記第 1 層と第 2 層とを接着するリン含有ポリ（尿素 - ウレタン）接着剤層を含んでなる防水性で透湿性の難燃性積層体が開示されている。しかし、この積層体は、防護服に使用されるものであり、リン含有ポリ（尿素 - ウレタン）接着剤層を極めて薄くはしていない。むしろ、接着剤層を薄くすると、多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン膜の構造中へのリン含有ポリ（尿素 - ウレタン）接着剤の含浸量が減少することにより、層間の接着強度が低下し、洗濯や人体の激しい動きに対し、層間剥離が生じやすくなり、目的とする機能を果たせなくなる。これは、リン含有ポリ（尿素 - ウレタン）接着剤と多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン膜が化学的な結合により接着されているわけではなく、静電的に、又は多孔質構造中に接着剤が入り込むこと（アンカー効果）により、接着されているためである。また、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の孔径も記載されていない。防護服では、通常、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の孔径は小さい。最後に、非架橋ポリマー、すなわち熱硬化性ではないポリマーを用いることは、開示されていない。例えば、ePTFE 層間に、フッ素系樹脂層、例えば、ペルフルオロスルホン酸ポリマー層又はアイオノマーポリマー層を用いることは、記載されていない。このことは、架橋ポリマーが高い水蒸気輸送率を必要とする用途に要求される耐久性を与えられることから、従来技術が架橋ポリマーの使用のみを示しているので、重要な相違点である。本発明の複合材料は、水蒸気輸送層の両側を多孔質又は微多孔質層で保護することにより、上記の制限を克服する。このことは、透湿樹脂層の選択を著しく拡大し、アイオノマーポリマーや他の非架橋ポリマーの使用を可能にする。

30

40

【0027】

従って、本発明に係る複合膜は、一对の多孔質膜 20 の間に透湿樹脂層 30 が挟み込ま

50

れており、この透湿樹脂層30の平均厚さが5 $\mu$ m以下である。前記透湿樹脂は、好ましくは耐水性透湿樹脂である。耐水性透湿樹脂は、以下の耐水性試験前後の樹脂の体積変化から求まる膨潤度が20倍以下である。

膨潤度 = 耐水性試験後の樹脂の体積 / 耐水性試験前の樹脂の体積

耐水性試験：樹脂を、温度120、水蒸気圧0.23MPaの環境下に24時間放置し、次いで、温度25の水に15分間浸漬する。

#### 【0028】

前記耐水性透湿樹脂は、例えば、ポリビニルアルコールの架橋体、フッ素系イオン交換樹脂、アイオノマーポリマーなどである。ここで、アイオノマーポリマーとは、15モル%までの繰り返し単位がイオン基を有するイオン含有コポリマーである。前記透湿樹脂の少なくとも一部が前記多孔質膜内に入り込んでいてもよい。

10

#### 【0029】

前記多孔質膜（延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜など）は、例えば、平均孔径：0.05 $\mu$ m以上、最大孔径：15 $\mu$ m以下、空孔率：40%以上、平均厚さ：1~200 $\mu$ mである。少なくとも片方の多孔質膜に通気性補強材を積層してもよい。本発明には、間隔をあげながら前記複合膜を積み重ねることにより得られた水分量調整モジュールが含まれる。

#### 【0030】

本発明の複合膜10によれば、透湿樹脂層30が薄く均一に形成されているため、ガスバリア性と透湿性とを高いレベルで両立させることができる。また、透湿樹脂層30が多孔質膜で保護されているため、外部材50と接触したときの表面耐久性にも優れる。さらに、多孔質膜20が表面に露出しているため、外部材（特に、スペーサー）50などを取り付けるときに、接着剤が多孔質膜20内に進入してアンカー効果を発揮し、接合強度を高めることができる。

20

#### 【0031】

また、本発明の複合膜10において、耐水透湿樹脂を用いると、高温多湿条件に対する耐久性（耐高温多湿環境特性）を高めることができ、かつ、高温多湿環境下での透湿性も良好になる。

#### 【0032】

##### （i）複合膜

以下、図示例を参照しながら、本発明の複合膜の構造について、より詳細に説明する。

30

#### 【0033】

図5は、本発明の複合膜10の一例を示す概略断面図である。図5に示すように、本発明の複合膜10では、一对の多孔質膜20の間に透湿樹脂層30が挟み込まれている。そのため、透湿樹脂層30が多孔質膜20で保護され、外部材50と接触したときの表面耐久性に優れる。さらに、多孔質膜20が表面に露出しているため、外部材（特に、スペーサー）50などを取り付けるときに、接着剤が多孔質膜20内に進入してアンカー効果を発揮し、接合強度を高めることができる。しかも、一对の多孔質膜20の間に透湿樹脂層30を挟み込む場合には、特許文献2の場合と異なり、ピンホールを生じることなく、透湿樹脂層30を薄くすることができる。透湿樹脂層30を薄くすることにより、ガスバリア性と透湿性とを高いレベルで両立させることができる。

40

#### 【0034】

なお、前記複合膜10は、例えば、透湿樹脂を含む液を一方の多孔質膜20の表面に塗布し、この塗布面を他方の多孔質膜20で被覆した後、塗布液から溶剤を除去することにより、製造することができる。透湿樹脂層30は、多孔質膜20に入り込むことなく、その表面に形成されていてもよい。しかし、通常、透湿樹脂層30の少なくとも一部は、多孔質膜20に入り込んでいる。透湿樹脂層30が多孔質膜20に入り込むと、耐久性が向上する。

#### 【0035】

前記複合膜10は、図7に示すように、片方の多孔質膜20に通気性補強材40が積層

50

(接着)されていてもよい。通気性補強材 40 を積層することにより、複合膜 10 の強度を高めることができる。なお、通気性補強材 40 は、両方の多孔質膜 20 に積層してもよい。

【0036】

通気性補強材 40 は、例えば、熱融着などにより、多孔質膜 20 に接着されている。

【0037】

以下、各膜及び層について、より詳細に説明する。

【0038】

(ii) 透湿樹脂層 30

透湿樹脂層 30 の平均厚さは、 $5\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $3\ \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $2\ \mu\text{m}$  以下である。平均厚さを薄くすることで、ガスバリア性と通気性とのバランスを向上することができる。平均厚さは、ピンホールが発生しない限り、薄いほど好ましいが、その下限は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$  以上 (特に、 $0.2\ \mu\text{m}$  以上) である。

10

【0039】

なお、透湿樹脂層 30 の平均厚さ  $t$  は、複合膜 10 の断面を走査型電子顕微鏡で観察して透湿樹脂層 30 の面積  $A$  と透湿樹脂層 30 の長さ  $L$  とを求め、下記式に従って算出することができる。

平均厚さ  $t = \text{面積 } A / \text{長さ } L$

好ましい透湿樹脂は、高い耐水性を有する耐水性透湿樹脂である。耐水性が高いと、高温多湿環境下で用いたときの耐久性 (耐高温多湿特性) を高めることができる。また、高温多湿環境下での透湿性も高まる。

20

【0040】

耐水性透湿樹脂の耐水性は、以下の耐水性試験から求まる膨潤度に基づいて評価することができる。耐水性透湿樹脂の膨潤度は、例えば、20 倍以下、好ましくは 15 倍以下、さらに好ましくは 10 倍以下である。膨潤度の下限は、特に限定されるものではないが、2 倍以上 (特に、5 倍以上) であってもよい。

【0041】

耐水性試験：樹脂を、温度  $120^\circ\text{C}$ 、水蒸気圧  $0.23\ \text{MPa}$  の環境下に 24 時間放置し、次いで、温度  $25^\circ\text{C}$  の水に 15 分間浸漬する。試験前後の樹脂の体積変化を測定し、下記式に基づいて膨潤度を算出する。

30

膨潤度 = 耐水性試験後の樹脂の体積 / 耐水性試験前の樹脂の体積

【0042】

透湿樹脂の具体例としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール共重合体 (エチレン - ビニルアルコール共重合体、テトラフルオロエチレン - ビニルアルコール共重合体)、フッ素系イオン交換樹脂 (デュポン社製「ナフィオン (登録商標)」、旭硝子株式会社製「フレミオン (登録商標)」など)、ジビニルベンゼンスルホン酸共重合体、ジビニルベンゼンカルボン酸共重合体などのイオン交換樹脂などの繰り返し単位にプロトン性親水性基を有する樹脂 (プロトン性親水性樹脂) ; ポリエチレンオキシド、ポリビニルピリジン、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ピロリドンなどの繰り返し単位に非プロトン性親水性基を有する樹脂 (非プロトン性親水性樹脂) などが挙げられる。

40

【0043】

さらに、透湿樹脂は、三次元架橋構造を形成していてもよい。三次元架橋型透湿樹脂としては、例えば、プロトン性親水性樹脂の架橋体 ; 非プロトン性親水性樹脂の架橋体 ; シリコーン樹脂などが挙げられる。三次元架橋型透湿樹脂は、耐水性に優れている。

【0044】

透湿樹脂 (三次元架橋型透湿樹脂を含む) は、単独で又は 2 種以上を組み合わせることができる。好ましい透湿樹脂は、ポリビニルアルコールの架橋体 (例えば、グルタルアルデヒドと  $\text{HCl}$  との混合液による架橋体、ホルムアルデヒドによる架橋体、ブロック化イソシアネートによる架橋体など)、フッ素系イオン交換樹脂である。ポリビニルア

50



ルコールの架橋体は、耐水性に優れているだけでなく、塗布操作が容易であって、透湿樹脂層 30 の薄膜化を容易に達成することができる。フッ素系イオン交換樹脂は、耐熱性・耐薬品性に優れるため、高温・高湿下や、酸・アルカリなどが存在する系などで耐久性が高く、より過酷な環境下での使用に適している。

【0045】

透湿性樹脂層 30 は、さらに吸湿剤を含んでいてもよい。吸湿剤を含む透湿性樹脂層 30 は、保水量を多くすることができ、透湿性をさらに高めることができる。吸湿剤としては、水溶性の塩を用いることができる。具体的には、例えば、リチウム塩やリン酸塩などを用いることができる。

【0046】

透湿樹脂層 30 は、所定の平均厚さを維持できる限り、薄い多孔質膜で補強されていてもよい。このような透湿樹脂層を備えた複合膜の一例を図 8 に示す。図 8 ( a ) は、薄い多孔質膜 37 で補強された透湿樹脂層 35 の概略断面図であり、図 8 ( b ) は、この透湿樹脂層 35 を備えた複合膜 10 の概略断面図である。図 8 の複合膜 10 は、薄い多孔質膜 37 全体に透湿樹脂 36 を含む液を含浸させた後、薄い多孔質膜 37 の両面を多孔質膜 20 でカバーし、次いで、溶剤を除去することにより、製造することができる。

【0047】

なお、薄い多孔質膜 37 としては、透湿樹脂層 35 の平均厚さを維持できる範囲で、後述する多孔質膜 20 と同様のものを用いることができる。

【0048】

( iii ) 多孔質膜 20

上述した様に、本発明では、一对の多孔質膜 20 で透湿樹脂層 30 を挟み込むことにより、透湿樹脂層 30 を薄く均一にしている。多孔質膜 20 の表面の凹凸（孔径）は、不織布の繊維径に比べて、はるかに小さく、透湿樹脂液の液溜まりを防止できる。そのため、透湿樹脂層を薄く均一に形成することができる。

【0049】

多孔質膜 20 の最大孔径は、例えば、15 μm 以下、好ましくは 5 μm 以下、さらに好ましくは 0.5 μm 以下である。最大孔径が小さくなるほど、透湿樹脂層の均一化が容易になる。

【0050】

最大孔径は、イソプロパノールを用いたバブルポイント法（JIS K 3832）に従って、バブルポイント値を求め、下記式によって決定することができる。

$$d = 4 \frac{\sigma_{IPA} \cos \theta_1}{P_B}$$

（式中、 $d$  は最大孔径、 $\sigma_{IPA}$  はイソプロパノールの表面張力、 $\theta_1$  は多孔質膜 20 とイソプロパノールとの接触角（ただし、多孔質膜 20 が IPA で濡れている場合は、 $\cos \theta_1 = 1$ ）、 $P_B$  はバブルポイント値を示す）。

【0051】

なお、多孔質膜 20 の孔径が小さくなり過ぎると、透湿性が低下する。従って、多孔質膜 20 の平均孔径は、例えば、0.05 μm 以上、好ましくは 0.1 μm 以上、さらに好ましくは 0.2 μm 以上である。

【0052】

平均孔径は、細孔分布（孔径に対する容積分布）から求めた値である。すなわち、多孔質膜 20 の全ての細孔を円筒形と仮定して細孔分布を測定し、細孔容積の中間値に対応する細孔径を平均孔径として求めた。なお、本発明では、コールターエレクトロニクス社のコールターポロメーターを用いて、平均孔径を求めた。

【0053】

多孔質膜 20 の空孔率は、孔径に応じて、適宜設定することができる。空孔率は、例えば、40% 以上（好ましくは 50% 以上）である。また、空孔率は、例えば、98% 以下（好ましくは 90% 以下）程度である。

【0054】

10

20

30

40

50

多孔質膜 20 の空孔率は、嵩密度  $D$  ( $D = W / V$ ; 測定の単位は  $g / cm^3$ ) と、全く空孔を有しない膜の密度  $D_{standard}$  (PTFE 樹脂の場合は、 $2.2 g / cm^3$ ) とを用いて、下記式に基づいて算出することができる。密度は、多孔質膜 20 の質量  $W$  と、空孔を含む見かけの体積  $V$  とを算出することにより求まる、なお、体積  $V$  を算出する際の厚さは、ダイヤルシクネスゲージで測定した (テクロック社製「SM-1201」を用い、本体バネ荷重以外の荷重をかけない状態で測定した) 平均厚さによる。

$$\text{多孔質膜の空孔率 (\%)} = [1 - (D / D_{standard})] \times 100$$

#### 【0055】

多孔質膜 20 の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $200 \mu m$  以下、好ましくは  $50 \mu m$  以下、さらに好ましくは  $40 \mu m$  以下である。多孔質膜 20 が厚すぎると、複合膜 10 の水蒸気透過率が低下する。さらに、複合膜 10 を熱交換膜やパーペレーション膜として用いたときに、熱交換能力や分離効率が低下する。ただし、多孔質膜 20 が薄すぎると、加工容易性が損なわれる。よって、多孔質膜 20 の厚さは、例えば、 $1 \mu m$  以上、好ましくは  $3 \mu m$  以上、さらに好ましくは  $5 \mu m$  以上であることが推奨される。

10

#### 【0056】

多孔質膜 20 には、種々の材料を用いることができる。その例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類; ポリカーボネート; ポリスチレン; ポリ塩化ビニル; ポリ塩化ビニリデン; ポリエステル; ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂などが挙げられる。

20

#### 【0057】

好ましい多孔質膜 20 は、フッ素樹脂製の多孔質膜である。フッ素樹脂は、耐熱性及び耐腐食性が優れている。特に好ましい多孔質膜 20 は、延伸ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の多孔質膜 (以下、「ePTFE 膜」、「延伸多孔質 PTFE 膜」などと称することがある) である。ePTFE 膜は、極めて微細な孔を形成することができ、表面の平滑性を高めることができる。そのため、透湿樹脂層 30 を容易に薄く均一に形成することができる。

#### 【0058】

ePTFE 膜は、PTFE のファインパウダーを成形助剤と混合して得られるペーストを成形し、得られた成形体から成形助剤を除去した後、成形体を高温高速度で延伸し、さらに必要に応じて、延伸された成形体を焼成する方法により得ることができる。なお、ePTFE 膜を調製するには、当該分野で公知のいかなる方法及び製品を用いてもよく、例えば、米国特許第 3,953,566 号、米国特許第 4,902,423 号、米国特許第 4,985,296 号、米国特許第 5,476,589 号、米国特許第 5,814,405 号、米国特許第 7,306,729 号に記載されている材料及び方法が挙げられる。また、特公昭 51-18991 号公報に開示されている材料も例示される。なお、延伸は、1 軸延伸であってもよいし、2 軸延伸であってもよい。1 軸延伸多孔質 PTFE は、ミクロ的には、延伸方向と略直交する細い島状のノード (折り畳み結晶) が存在し、このノード間を繋ぐようなすだれ状のフィブリル (折り畳み結晶が延伸により溶融して引き出された直鎖状の分子束) が延伸方向に配向している点に特徴がある。一方、2 軸延伸多孔質 PTFE は、ミクロ的には、フィブリルが放射状に拡がり、フィブリルを繋ぐノードが島状に点在して、フィブリルとノードとで分画された空間が多数存在するクモの巣状の繊維質構造を有する点に特徴がある。2 軸延伸多孔質 PTFE は、1 軸延伸多孔質 PTFE よりも広幅化が容易であり、縦方向及び横方向の物性バランスに優れ、単位面積あたりの生産コストが安くなる。そのため、2 軸延伸 PTFE が特に好適に用いられる。

30

40

#### 【0059】

##### (iv) 通気性補強材 40

通気性補強材 40 は、通常、繊維状の樹脂で形成されている。繊維状の樹脂を用いることにより、強度と通気性とを兼ね備えた補強材 40 を簡便に製造することができる。繊維

50

状樹脂により形成される通気性補強材 40 は、織布、編布、不織布（例えば、サーマルボンド方式、スパンボンド方式などの製法により形成された不織布など）、ネットのいずれであってもよい。特に好ましい通気性補強材 40 は、不織布である。

#### 【0060】

##### （V）用途

本発明の複合膜 10 は、ガスバリア性が高く、透湿度も高い。そのため、ガスや液体に含まれる水を選択的に透過させるための分離膜（水分量調整モジュール用分離膜）として適切に用いることができる。その用途例としては、例えば、除湿膜、加湿膜、ペーパレーション膜（例えば、水と他の液体（エタノールや他のアルコールなど）を分離するための膜）などが挙げられる。

10

#### 【0061】

なお、水分量調整モジュールでは、複合膜 10 の一方の面に水を供給する側の流体（脱水される側の流体を含む）が流され、複合膜 10 の他方の面に水を受け取る側の流体（脱水する側の流体を含む）が流され、これら給水側の流体と受水側の流体とが混ざらないように流路制御されている。好ましい水分量調整モジュールは、平膜スタック型モジュールであり、給水側流体と受水側流体とは向流方向に流される。

#### 【0062】

複合膜 10 の通気度は、例えば、標準的なガーレー試験を用いて、5,000 秒以上、好ましくは 8,000 秒以上、さらに好ましくは 99,999 秒以上である。複合膜は、本発明では、ガーレー数が 5,000 秒以上であれば、非通気性であるとみなされる。また、複合膜 10 の透湿度（JIS L1099 A-1 法）は、例えば、 $40 \text{ g/m}^2/\text{h}$  以上、好ましくは  $50 \text{ g/m}^2/\text{h}$  以上、さらに好ましくは  $60 \text{ g/m}^2/\text{h}$  以上にすることができる。なお、透湿度の上限は、特に限定されるものではないが、例えば、 $150 \text{ g/m}^2/\text{h}$  以下（特に、 $100 \text{ g/m}^2/\text{h}$  以下）であってもよい。

20

#### 【0063】

水分調整モジュールでは、複合膜 10 が互いに積み重ねられており、この積み重ねられた複合膜 10 は、スペーサー 50 などにより所定の間隔で隔てられている（例えば、図 2 を参照）。複合膜の両側に間隙が形成されることにより、この間隙を流体流路として用いることができ、この両側の流体間で水分を交換することにより、水分調整をすることができる。

30

#### 【0064】

さらに、本発明の複合膜 10 は、透湿樹脂として耐水性透湿樹脂を用いることにより、高温多湿の条件下でも、ガスバリア性と透湿性とを高めることができる。そのため、高温多湿ガスから水蒸気を選択的に透過させるための分離膜（例えば、燃料電池の電極の排ガス（特に、空気極側の排ガス）に含まれる水蒸気を燃料極又は空気極（特に、燃料極）に供給するガスの加湿に用いるための加湿膜）としても用いることができる。

#### 【0065】

高温多湿の条件下での特性を改善した場合の複合膜 10 のガスバリア性と透湿度とは、例えば、次の通りである。すなわち、複合膜 10 をオートクレーブに入れて、温度  $120$ 、水蒸気圧  $0.23 \text{ MPa}$  ( $2.3 \text{ kgf/cm}^2$ ) の環境下で 32 時間放置した後の通気度は、例えば、50,000 秒以上、好ましくは 80,000 秒以上、さらに好ましくは 99,999 秒以上である。複合膜 10 の高温多湿の条件下（60、wet 法、保持時間 5 分）での透湿度は、例えば、 $200,000 \text{ g/m}^2/24 \text{ hr}$  以上、好ましくは  $250,000 \text{ g/m}^2/24 \text{ hr}$  以上である。なお、高温多湿の条件下での透湿度の上限は、特に限定されるものではないが、例えば、 $400,000 \text{ g/m}^2/24 \text{ hr}$  以下（特に、 $350,000 \text{ g/m}^2/24 \text{ hr}$  以下）であってもよい。

40

#### 【実施例】

#### 【0066】

以下の実施例を参照して、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明がこれらの実施例に限定されないこと、及び、本明細書の他の箇所に示した発明の概要に適用できる範

50

围内で適当な修正を行い得ることは、明らかである。そして、これらの修正は、すべて本発明の技術的範囲内に含まれる。

【0067】

本発明の実施例及び比較例では、以下の透湿樹脂液 A 及び B を用いた。

【0068】

透湿樹脂液 A

下記成分 1) ~ 4) を下記濃度で含有する水溶液を調製した。

【0069】

1) ポリビニルアルコール

(株式会社クラレ製「PVA217(商品名)」) : 3 質量%

10

2) リン酸系難燃剤としての芳香族リン酸エステル系難燃剤

(日華化学株式会社製「HF-77(商品名)」) : 3 質量%

3) リン酸 Guanidine 系難燃剤

(日華化学株式会社製「P207-S(商品名)」) : 10 質量%

4) 架橋剤としてのブロック化イソシアネート

(明成化学工業株式会社製「メイカネート MMF(商品名)」) : 3.5 質量%

【0070】

透湿樹脂液 B

下記成分 1) ~ 2) の混合物を調製した。ただし、ポリウレタン樹脂の NCO 基とエチレングリコールの OH 基との割合(前者/後者)は 1.2/1(モル比)であった。

20

【0071】

1) ポリウレタン樹脂

(ダウケミカル株式会社製「ハイポール 2000(商品名)」)

2) エチレングリコール

耐水性

前記透湿樹脂層の耐水性を以下のようにして評価した。

【0072】

ガラス板に前記透湿樹脂液を塗布し、樹脂に応じた適性条件下で処理して成膜した。透湿樹脂液 A の場合は、この溶液を塗布(塗布量:  $100 \text{ g/m}^2$ )し、温度  $180^\circ\text{C}$  で 1 分間加熱した。透湿樹脂液 B の場合は、この溶液を塗布(塗布量:  $100 \text{ g/m}^2$ )し、温度  $100^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥させた後、温度  $100^\circ\text{C}$ 、相対湿度 80% RH で 60 分間湿熱処理した。

30

【0073】

得られた膜体(試験板)をオートクレーブに入れて、温度  $120^\circ\text{C}$ 、水蒸気圧  $0.23 \text{ MPa}$  ( $2.3 \text{ kgf/cm}^2$ ) の環境下で 24 時間放置し、次いで温度  $25^\circ\text{C}$  の水に 15 分間浸漬し、下記式に基づいて膨潤度を算出した。

膨潤度 = 耐水性試験後の樹脂の体積 / 耐水性試験前の樹脂の体積

【0074】

結果は以下の通りであった。

透湿樹脂液 A : 膨潤度 = 8 倍

40

透湿樹脂液 B : 膨潤度の測定不能。水の中に透湿樹脂の大半が溶出し、膜形状が保てなかった。

【0075】

実施例 1

ePTFE 膜(ジャパングアテックス株式会社製、平均厚さ  $20 \mu\text{m}$ 、平均孔径  $0.2 \mu\text{m}$ 、最大孔径  $0.4 \mu\text{m}$ 、多孔質膜の空孔率 85%)の片面に透湿樹脂液 A を塗布(塗布量:  $100 \text{ g/m}^2$ )し、この塗布面に ePTFE 膜(ジャパングアテックス株式会社製、平均厚さ  $20 \mu\text{m}$ 、平均孔径  $0.2 \mu\text{m}$ 、最大孔径  $0.4 \mu\text{m}$ 、多孔質膜の空孔率 85%)を積層した後、温度  $150^\circ\text{C}$  で 3 分間加熱することによって複合膜を得た。

【0076】

50

さらに、ポリエステル繊維（ユニチカファイバー株式会社製「メルティ（商品名）」、2.2 d t e x）を用いたサーマルボンド不織布（シンワ株式会社製「9820F（商品名）」）をe P T F E膜の片方の表面（おもて面、露出面）に熱融着し、不織布付複合膜を形成した。

【0077】

実施例1で得られた不織布付複合膜を切断し、断面の層構造を走査型電子顕微鏡（SEM）で確認した。透湿樹脂層の平均厚さは3 μ mであった。また、透湿樹脂層の一部は、e P T F E膜に入り込んでいた。

【0078】

実施例1で得られた不織布付複合膜の室温通気性（王研式ガーレーナンバー測定器を使用）と室温透湿性（J I S L 1 0 9 9 A - 1法）を調べた。通気度（ガーレー数）は99, 999秒以上であり、透湿度は76 g / m<sup>2</sup> / hであり、実施例1の不織布付複合膜は、ガスバリア性と透湿性を高いレベルで両立した。

10

【0079】

実施例1で得られた不織布付複合膜の耐高温多湿環境特性を次のようにして調べた。不織布付複合膜をオートクレーブに入れて温度120、水蒸気圧0.23 MP a（2.3 k g f / c m<sup>2</sup>）の環境下で24時間放置し、オートクレーブに入れて温度120、水蒸気圧0.23 MP a（2.3 k g f / c m<sup>2</sup>）の環境下で32時間放置した。この条件は温度70で1000時間水蒸気に曝した時と同等の試験条件である。放置後の室温通気性を前記と同様にして調べた結果、通気度（ガーレー数）は99, 999秒以上（w e t、d r y 共）であって全く低下していなかった。また、不織布付複合膜の状態を目視で確認したところ、異常は全く発生していなかった。

20

【0080】

実施例1で得られた不織布付複合膜の高温多湿環境下透湿性（測定温度条件を60、保持時間を5分にした以外はJ I S L 1 0 9 9 A - 1法に準拠）を調べた。透湿度は308, 540 g / m<sup>2</sup> / 24時間であって高い値を示した。

【0081】

実施例1で得られた不織布付複合膜の表面耐久性を次のようにして調べた。不織布付複合膜の両側の表面に、50 mm幅の粘着テープ（リンテック株式会社製「ネオクラフトテープ（商品名）」）を長さ100 mm以上で貼り付けた。次いで、貼り付けた粘着テープを速度200 mm / 分以下で引き剥がし、表面性状を目視で確認すると共に、通気性（王研式ガーレーナンバー測定器を使用）を調べた。テープ剥離後の不織布付複合膜表面は、目視では欠点が認められなかった。また、通気度（ガーレー数）は99, 999秒以上であり、実施例1の不織布付複合膜は、優れた表面耐久性を示した。

30

【0082】

#### 実施例2

e P T F E膜（ジャパンゴアテックス株式会社製；平均厚さ20 μ m、平均孔径0.2 μ m、最大孔径0.4 μ m、多孔質膜の空孔率85%）の片面からフッ素系イオン交換樹脂（旭硝子株式会社製「フレミオン（商品名）」、固形分17%、エタノール溶媒）を含浸させ、乾燥させることにより、図8（a）に示す補強透湿樹脂層35を形成した。この補強透湿樹脂層を、2枚のe P T F E膜（ジャパンゴアテックス株式会社製、平均厚さ20 μ m、平均孔径0.2 μ m、最大孔径0.4 μ m、多孔質膜の空孔率85%）で両側から挟み、500 k P aの荷重をかけながら、温度160で3分間加熱して、複合膜を得た。

40

【0083】

さらに、ポリエステル繊維（ユニチカファイバー株式会社製「メルティ（商品名）」、2.2 d t e x）を用いたサーマルボンド不織布（シンワ株式会社製「9820F（商品名）」）をe P T F E膜の片側の表面（おもて面、露出面）に熱融着し、不織布付複合膜を形成した。

【0084】

50

実施例 2 で得られた不織布付複合膜を切断し、断面の層構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で確認した。透湿樹脂層の平均厚さは  $5 \mu\text{m}$  であった。

【0085】

実施例 2 で得られた不織布付複合膜の室温通気性 (王研式ガーレーナンバー測定器を使用) と室温透湿性 (JIS L1099 A-1 法) を調べた。通気度 (ガーレー数) は 99, 999 秒以上であり、透湿度は  $120 \text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  であった。

【0086】

実施例 2 で得られた不織布付複合膜の耐高温多湿環境特性を実施例 1 と同様にして調べた。通気度 (ガーレー数) は 99, 999 秒以上 (wet、dry 共) であって、全く低下していなかった。また、不織布付複合膜の状態を目視で確認したところ、異常は全く発生していなかった。

【0087】

#### 比較例 1

ePTFE 膜 (ジャパングアテックス株式会社製、平均厚さ  $20 \mu\text{m}$ 、平均孔径  $0.2 \mu\text{m}$ 、最大孔径  $0.4 \mu\text{m}$ 、多孔質膜の空孔率 85%) の片面に、ポリエステル繊維 (ユニチカファイバー株式会社製「メルティ (商品名)」、物性は前記と同じ) を用いたサーマルボンド不織布 (シンワ株式会社製「9820F (商品名)」) を熱融着した。不織布側から透湿樹脂液 A を塗布 (塗布量:  $230 \text{g}/\text{m}^2$ ) し、温度  $150$  で 3 分間加熱して、複合膜を得た。

【0088】

比較例 1 で得られた不織布付複合膜を切断し、断面の層構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で確認した。透湿樹脂層は不織布と ePTFE 膜の界面で厚くなり、それ以外の部分では薄くなり、透湿樹脂層の厚さは不均一になっていた。

【0089】

比較例 1 の複合膜の耐高温多湿環境特性を実施例 1 と同様にして調べた。比較例 1 の複合膜の通気度 (ガーレー数) は 23, 600 秒、透湿度は  $35.7 \text{g}/\text{m}^2/\text{h}$  であり、ガスバリア性、透湿性のいずれも不十分であった。

【0090】

#### 比較例 2

ePTFE 膜 (ジャパングアテックス株式会社製、平均厚さ  $20 \mu\text{m}$ 、平均孔径  $0.2 \mu\text{m}$ 、最大孔径  $0.4 \mu\text{m}$ 、多孔質膜の空孔率 85%) の片面に、透湿樹脂液 A を塗布 (塗布量:  $100 \text{g}/\text{m}^2$ ) し、温度  $180$  で 1 分間乾燥させた。ポリエステル繊維 (ユニチカファイバー株式会社製「メルティ (商品名)」、物性は前記と同じ) を用いたサーマルボンド不織布 (シンワ株式会社製「9820F (商品名)」) を ePTFE 膜の露出面に熱融着して、複合膜を得た。

【0091】

比較例 2 の複合膜の表面耐久性を実施例 1 と同様にして調べた。テープ剥離後の複合膜では、透湿樹脂層側で樹脂層の剥離が観察された。また、通気度 (ガーレー数) は 20 秒であり、比較例 2 の複合膜の表面耐久性は劣っていた。

【0092】

#### 比較例 3

ePTFE 膜 (ジャパングアテックス株式会社製、平均厚さ  $20 \mu\text{m}$ 、平均孔径  $0.2 \mu\text{m}$ 、最大孔径  $0.4 \mu\text{m}$ 、多孔質膜の空孔率 85%) の片面に、透湿樹脂液 B を塗布 (塗布量:  $100 \text{g}/\text{m}^2$ ) し、温度  $100$  で 5 分間乾燥させた後、温度  $100$ 、相対湿度 80% RH で 60 分間湿熱処理することにより、複合膜を得た。

【0093】

複合膜の耐高温多湿環境特性を参考例 1 と同様にして調べた。試験後の通気度 (ガーレー数) は 99, 999 秒以上であったが、透湿樹脂層の表面が激しくべたついた。

【0094】

また、参考例 1 の複合膜の高温多湿環境下透湿性を実施例 1 と同様にして調べた。透湿

10

20

30

40

50

度は198,920 g/m<sup>2</sup>/24hrであり、実施例1よりも低下した。

【0095】

### 実施例3

非通気樹脂としてフッ素系樹脂を用いた本発明の様々な実施形態を例示するために、一連の実施例を行った。本実施例では、ペルフルオロスルホン酸(PFSA)ポリマー溶液を米国特許公報US2007/0072036A1の段落[113]~[114]に記載されているように調製した。剥離特性を向上させるために、エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)で処理されているポリエチレンテレフタレート(PET)支持フィルム上に、この溶液をキャストした。次いで、PFSAフィルムを乾燥させて液体を除去した。かくして、厚さ約4μmのペルフルオロスルホン酸膜を得た。米国特許第5,814,405号の教示内容に従って調製した約15cm×約15cmの微多孔質ePTFE膜上に、このフィルムを積層した。ePTFE膜は、厚さが約25μm、ガーレー数が約8.5、単位面積あたりの質量が約7.5g/m<sup>2</sup>、縦方向のマトリックス引張強度が267MPa(38,725psi)、横方向のマトリックス引張強度が約282MPa(40,900psi)、アスペクト比が約29であった。積層は、加熱圧板を備えた油圧プレス機(PHI社製、B-257H-3-MI-X20型)を用いて、160で3分間で行った。0.25インチ厚のGR(登録商標)シート(ダブリュー・エル・ゴア・アンド・アソシエイツ,インク社(エルクトン、メリーランド州)から入手可能)一枚を各圧板と積層されるべきフィルムとの間に置いた。本実施例では、プレス時に圧力を印加しなかった。フィルムを1枚のePTFEシートに積層した後、支持フィルムを除去し、成形体を反転させ、同一組成の第2のePTFEシートに同一条件下で積層して、本発明の非通気複合膜を形成した。[ポリマー・テストング、19巻、6号、673~691頁に公表された「積層ポリマー膜を介した水蒸気輸送に及ぼす温度の影響」中において]ギブソンにより記載されているのと同様のセル及び一般的なアプローチを用いて、水蒸気輸送率(MVTR)を測定した。この試験では、既知の固定された水濃度を有する湿潤ガスを膜の片側から通過させ、既知の固定された水濃度を有する乾燥ガスを他方の側から通過させる。MVTRは、セルの湿潤側の入口と出口との間で測定された水の損失量又はセルの乾燥側の入口と出口との間における水の獲得量から測定される。我々のセルにおける水濃度は、ヴァイサラ湿度プローブ(ヴァイサラ・インダストリアル・インスツルメンツ、ウォバーン、マサチューセッツ州)を用いて測定され、すべての入口及び出口は、結露を防ぐために、ガスの露点又はそれより少し上に加熱されている。湿度及び流れは、スクリプナー・アンド・アソシエイツ社の制御ソフトウェアにより制御されたグローブテック・インク社の燃料電池試験スタンドを用いて設定される。試験は、セル温度80で行われた。セル温度は、循環式の水槽(ポリサイエンス,インク社(ウォリントン、ペンシルベニア州)、1167型)にセルを入れることにより維持された。試験は、湿潤側の相対湿度(RH)約70%、乾燥側の湿度1%未満で行った。(各試料及び試験用の湿潤側の相対湿度の特定の測定値を以下の表1に示す)。MVTRは、乾燥側の水濃度の変化からのデータを用いて、ギブソンにより記載されたように算出された。乾燥側のデータは、信号対ノイズ比が大きかった(すなわち、入口と出口との間で測定された相対湿度が大きく変化した)ので、湿潤側のデータより優先して用いられた。試験装置の活性な試料領域は、3cm×3.5cm、すなわち10.5cm<sup>2</sup>である。試験の精度を高めるために、試料の3層は、試験セル内に順次積層された。試験は、各試料について、2つの異なる流れの構成と4つの異なる流れの条件とで行った。流れの構成は、並流と向流とであり、前者では、湿潤ガスと乾燥ガスとが膜を同一方向に通過するが、後者では、湿潤ガスと乾燥ガスとが膜を反対方向に通過した。2つのアプローチは、同じ値を与えるはずであり、表1に示すように、測定誤差の範囲内で、そのようになる。用いた4つの流れの条件は、両側で4L/min(LPM)、両側で2LPM、湿潤側で4LPM、乾燥側で2LPM、そして最後に乾燥側で4LPMかつ乾燥側で2LPMであった。結果を表1に示す。MVTRは、4つの異なる流れの条件で得られた平均値として構成ごとに示す。また、1つの標準偏差の計算値が示されている。驚いたことに、測定された水蒸気輸送率(MVTR)は

10

20

30

40

50

、以下に比較例 4 として記載される典型的な P F S A 膜 ( N A F I O N ( 登録商標 ) 膜 ) に比べて、2 . 7 5 倍大きかった。

【 0 0 9 6 】

実施例 4

実施例 4 は、1 5 t の力を印加して 1 6 0 で 3 分間の積層を行ったこと以外は、実施例 3 と同様にして行った。M V T R は、比較例 4 の 1 . 5 倍であった。

【 0 0 9 7 】

実施例 5

本発明の非通気複合膜を以下のように調製した。重合中に反応物を調整して当量が約 8 0 0 の生成物を得たこと以外は、米国特許出願第 2 0 0 7 / 0 0 7 2 0 3 6 号の段落 [ 1 1 3 ] ~ [ 1 1 4 ] に記載されているように、P F S A ポリマー溶液を調製した。マイヤーバー # 2 0 を用いて、この溶液をガラス板上に密着して広げられた E T F E 処理 P E T フィルムにコーティングした。次いで、実施例 3 に記載の e P T F E 膜を湿潤コーティング上に広げた。次いで、得られた材料をヘアドライヤーで 2 0 ~ 6 0 秒間乾燥させた後、1 6 0 で 3 分間熱処理した。e P T F E / P F S A フィルムを支持体から取り外し、ガラス皿上に密着して保持された実施例 1 に記載の同じ e P T F E 膜の第 2 層上に広げた。この材料を 1 6 0 の空気炉で 3 分間熱処理した後、取り出して冷却した。選択的透湿複合膜をガラス皿から取り外し、実施例 1 に記載したように M V T R の試験を行った。その結果 ( 表 1 ) は、M V T R が比較例 4 の約 3 倍であることを示している。

10

【 0 0 9 8 】

実施例 6

P F S A 層を微粒子で補強した本発明の選択的透湿複合膜を以下のように調製した。実質的に米国特許出願第 2 0 0 7 / 0 0 7 2 0 3 6 号の段落 [ 1 1 8 ] に記載されているように、白金 / 炭素微粒子の溶液を調製した。この溶液 3 g を、実施例 5 で用いた P F S A 溶液 2 0 g 及び脱イオン水 5 g と混合した。6 ミルのドロウダウンバーを用いて、この溶液を E T F E でコーティングされた P E T 支持体上に広げられた実施例 3 に記載の e P T F E 上にキャストした。同一組成の第 2 の e P T F E 膜を湿潤フィルム上に広げた。得られた複合膜を乾燥させ、次いで 1 6 0 の空気炉で 3 分間アニールした後、取り出して冷却した。実施例 1 に記載したように選択的透湿性を試験したところ、M V T R が比較例 4 の 3 . 4 倍であることを示した。

20

30

【 0 0 9 9 】

実施例 7

本発明の選択的透湿複合膜を調製することにより、他の P F S A 組成を用いて、高い水輸送率の材料を製造してもよいことを実証した。P F S A を実質的に米国特許出願第 2 0 0 7 / 0 0 7 2 0 3 6 号の段落 [ 1 1 6 ] に記載されているように調製したこと以外は、実施例 5 に記載された方法と同様の方法を用いて、選択的透湿複合膜を調製した。本実施例と実施例 5 との相違点は、P F S A が異なることであるが、それは、主として、本実施例の P F S A の当量が約 9 2 0 であるのに対し、実施例 5 の P F S A の当量が 8 0 0 である点にある。実施例 1 に記載したように選択性透湿性を試験したところ、実施例 7 の複合膜の M V T R は比較例 4 の約 2 . 8 倍であった。

40

【 0 1 0 0 】

実施例 8

選択的透湿複合膜を調製することにより、本発明の複合膜の微多孔質膜が親水性であってもよいことを実証した。第 2 の e P T F E 層がジャパンゴアテックス株式会社 ( 岡山、日本 ) から得られた可湿性 e P T F E 膜 ( 品番 : H S M O 7 1 0 1 0 ) であったこと以外は、実施例 5 と同様の材料及び方法を用いて、複合膜を調製した。この製品は、通気性の微多孔質構造を依然として維持しながら、親水性にするために、e P T F E のノード及びフィブリルをポリビニルアルコール ( P V A ) で前処理して、コーティングを施したものである。本実施例の複合膜の M V T R は比較例 4 の約 2 . 9 倍であった ( 表 1 ) 。

【 0 1 0 1 】

50



実施例 9

選択的透湿複合膜を調製することにより、一对の多孔質膜が同一である必要がないことを実証した。第2のePTFE層が米国特許第3,953,566号(ゴア)の教示内容を用いて製造されたePTFE膜(単位面積質量:7.0g/m<sup>2</sup>、厚さ:20μm。空孔率:85%以上、縦方向のマトリックス引張強度:約67MPa、横方向のマトリックス引張強度:約76MPa)であったこと以外は、実施例5と同様の材料及び方法を用いて、複合膜を調製した。本実施例の複合膜のMVT Rは比較例4の約2.32倍であった(表1)。

【0102】

実施例 10

実施例5と同じPFSAポリマー及び実施例6と同じ方法を用いて、本発明の選択的透湿複合膜を調製した。ここで、水を添加することにより、溶液濃度を調整した。固形分は約15%、含水量は約50%、残りはエタノールであった。次いで、この溶液を用いて、マイヤーバー#20でコーティングすることにより、実施例6に記載したように選択的透湿複合膜を調製した。実施例1に記載したように選択的透湿性を試験したところ、MVT Rは比較例4の約2.4倍であった。

【0103】

実施例 11

実施例2が不織布からなる通気性強化材を片側に貼り付けた本発明の複合膜を例示するものであるのに対し、本実施例は、ポリマー織布を両側に貼り付けた本発明の複合膜を例示するものである。繊維径が約140μm(5.5ミル)及び打ち込み本数が17×21本/インチである炭素充填ポリ塩化ビニリデン(PVDF)織布(ウィンドウスクリーンinLighten<sup>TM</sup>)をダブリュー・エル・ゴア・アンド・アソシエイツ(エルクトン、メリーランド州)から入手した。このスクリーンの約14cm×14cm片2枚を実施例6の本発明複合膜の少し大きい片の両側に置いた。次いで、厚さ0.25インチのGR(登録商標)シート(ダブリュー・エル・ゴア・アンド・アソシエイツ(エルクトン、メリーランド州)から入手可能)1枚を、各スクリーンと油圧プレス機(PHI社製、B-257H-3-MI-X20型)の圧板との間に入れた。ここで、圧板は160に予熱されていた。15~20トンの力を3分間かけ、ヒーターを切り、圧力下で室温に冷却した。得られた本発明の複合膜は、通気性強化材の織布が複合膜の両側に堅固に貼り付けられていた。

【0104】

実施例 12

第1工程のキャストイングにマイヤーバー#9を用いたこと以外は、実施例10と同様の方法を用いて、複合膜を調製した。得られた複合膜は厚さが約20μmであった。本実施例の通気性を測定したところ、ガーレー数が10,000秒を超えていた。

【0105】

実施例 13

アイオノマーポリマー層に微多孔質強化材を用いて、選択的透湿複合膜を以下のように調製した。米国特許第7,306,729号(パチノ)の教示内容に従って、微多孔質ePTFE膜を調製した。この材料は、米国特許第7,306,729号の実施例5と同様の性質を有しており、ガーレー数が約7であり、単位面積質量が2.4g/m<sup>2</sup>であった。このePTFEを用いて、以下の方法により、膜を調製した。ガラス板上に広げたETFE処理PETフィルム上に、マイヤーバー#9を用いて、実施例5に記載されたPFSAをコーティングした。次いで、ePTFE膜を湿潤コーティング上に広げて浸潤させた。浸潤後、ヘアドライヤーで20~60秒間乾燥させ、次いで、支持体から取り外してガラス皿上に広げた後、160で3分間アニールした。得られた材料を実施例3で用いた同様のePTFEの2層の間に挟み、次いで、ガラス板上に保持されたETFE処理PETフィルムの端部に広げた。次いで、これを160で3分間アニールした。この試料を支持体から取り外した。ここで、この試料は、補強アイオノマー層の厚さが約2μmであ

10

20

30

40

50

る複合膜を形成していることが観察された。

【0106】

比較例4

E T F EコーティングPET支持体上に、1100当量のNAFION（登録商標）製品（イオン・パワー、インク社（ニューキャッスル、デラウェア州）から入手可能）の市販5%溶液をキャストリングして乾燥させた後、160で3分間アニールすることにより、厚さが約28 $\mu$ mのNAFION（登録商標）膜を調製した。MVTR（表1）は、実施例3～10の本発明材料に比べて、劇的に低い。

【0107】

【表1】

10

| 実施例<br>番号 | 湿潤側の<br>RH(%)<br>並流方向 | MVTR<br>(並流<br>方向)<br>単位<br>g/m <sup>2</sup> ·s | 標準偏差  | 相対的<br>MVTR<br>並流方向<br>(比較例4<br>との比較) | 湿潤側の<br>RH(%)<br>向流方向 | MVTR<br>(向流<br>方向)<br>単位<br>g/m <sup>2</sup> ·s | 標準偏差  | 相対的<br>MVTR<br>向流方向<br>(比較例4<br>との比較) |
|-----------|-----------------------|---|-------|---------------------------------------|-----------------------|---|-------|---------------------------------------|
| 3         | 71%                   | 2.88  | ±0.36 | 2.75                                  | 70%                   | 3.13  | ±0.41 | 2.86                                  |
| 4         | 70%                   | 1.57  | ±0.45 | 1.50                                  | 70%                   | 1.84  | ±0.14 | 1.68                                  |
| 5         | 70%                   | 3.24  | ±0.48 | 3.08                                  | 68%                   | 3.22  | ±0.45 | 2.94                                  |
| 6         | 70%                   | 3.36  | ±0.42 | 3.20                                  | 70%                   | 3.65  | ±0.56 | 3.34                                  |
| 7         | 71%                   | 2.92  | ±0.37 | 2.78                                  | 70%                   | 2.99  | ±0.35 | 2.73                                  |
| 8         | 71%                   | 3.05  | ±0.40 | 2.90                                  | 70%                   | 2.95  | ±0.38 | 2.69                                  |
| 9         | 72%                   | 2.43  | ±0.25 | 2.32                                  | 72%                   | 2.43  | ±0.25 | 2.22                                  |
| 10        | 70%                   | 2.43  | ±0.26 | 2.32                                  | 69%                   | 2.66  | ±0.35 | 2.42                                  |
| 比較例4      | 72%                   | 1.05  | ±0.18 | 1.00                                  | 71%                   | 1.10  | ±0.09 | 1.00                                  |

20

【0108】

本明細書には、本発明の特定の実施形態を例示して記載してきたが、本発明は、このような例示及び記載に限定されるべきではない。下記の特許請求の範囲内で、本発明の一部として、変更及び修正を組み込んで具体化できることは、明らかである。

【符号の説明】

30

【0109】

10：複合膜、20：多孔質膜、30：透湿樹脂層、30：補強透湿樹脂層、30：透湿樹脂、30：薄い多孔質膜、40：通気性補強材

【 図 1 】

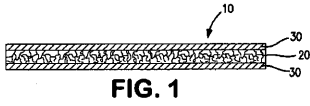


FIG. 1

【 図 3 】

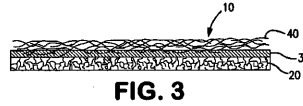


FIG. 3

【 図 2 】

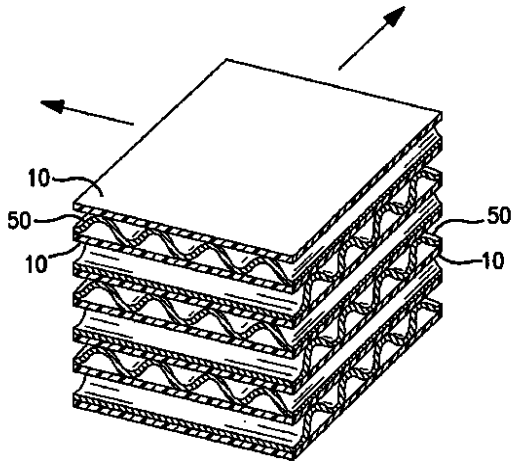


FIG. 2

【 図 4 】

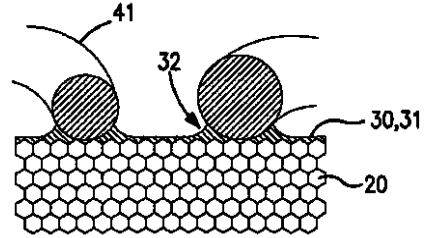


FIG. 4

【 図 5 】

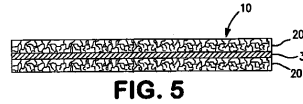


FIG. 5

【 図 6 】

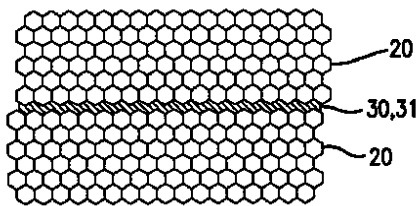


FIG. 6

【 図 8 b 】

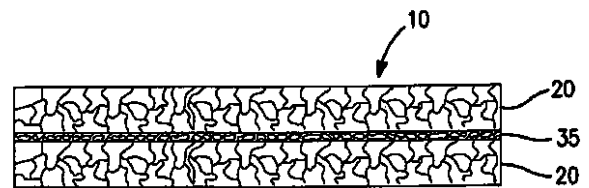


FIG. 8b

【 図 7 】

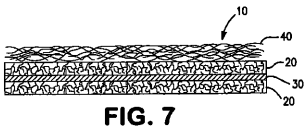


FIG. 7

【 図 8 a 】



FIG. 8a

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/US2009/003832 |
|---|

|   |   |   |
|---|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. B01D69/12 B01D67/00  |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |   |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B01D   |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |   |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| X   | US 5 804 011 A (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 8 September 1998 (1998-09-08)<br>column 4, line 38 - column 5, line 45<br>column 6, line 54 - line 65<br>column 7, line 55 - line 58<br>column 9, line 44 - line 49<br>column 13, line 39 - line 50; claims 1-3;<br>figures 1-3 | 1-19  |
| A   | US 2006/090650 A1 (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 4 May 2006 (2006-05-04)<br>cited in the application<br>the whole document  | 1-24  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.  |   |   |
| * Special categories of cited documents :<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*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)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*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<br>*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<br>*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.<br>*Z* document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>18 August 2009</b>  |   | Date of mailing of the international search report<br><b>27/08/2009</b> |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |   | Authorized officer<br><br><b>Luethe, Herbert</b>                        |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/003832

| Patent document cited in search report |    | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|------------------|
| US 5804011                             | A  | 08-09-1998       | AU 7722894 A            | 18-12-1995       |
|  |    |                  | CA 2159500 A1           | 26-11-1995       |
|  |    |                  | EP 0711222 A1           | 15-05-1996       |
|  |    |                  | JP 9500844 T            | 28-01-1997       |
|  |    |                  | WO 9532093 A1           | 30-11-1995       |
|  |    |                  | US 5529830 A            | 25-06-1996       |
| US 2006090650                          | A1 | 04-05-2006       | EP 1652663 A2           | 03-05-2006       |
|  |    |                  | JP 2006150323 A         | 15-06-2006       |

## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.                   | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| <b>B 0 1 D 69/10 (2006.01)</b> | B 0 1 D 69/10 |             |
| <b>B 0 1 D 63/08 (2006.01)</b> | B 0 1 D 63/08 |             |
| <b>H 0 1 M 8/04 (2006.01)</b>  | H 0 1 M 8/04  | N           |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, 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, PE, 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

(74) 代理人 100115082

弁理士 菅河 忠志

(74) 代理人 100125243

弁理士 伊藤 浩彰

(72) 発明者 山川 啓一

東京都世田谷区赤堤 1 丁目 4 2 番 6 号 ジャパンゴアテックス株式会社内

(72) 発明者 ジョンソン, ウィリアム ピー .

アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア, ニューアーク, ブルックリッジ レイン 1 4

(72) 発明者 マーティ, マヘッシュ

アメリカ合衆国 1 9 7 0 2 デラウェア, ニューアーク, フォルカーク コート 5

(72) 発明者 ベータ, トーマス

アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア, ウィルミントン, オールト コート 1 4

F ターム (参考) 4D006 GA25 GA41 HA42 MA03 MA06 MA09 MA22 MA24 MA30 MA31

MB11 MB15 MB19 MB20 MC02 MC03 MC22 MC23 MC24 MC27

MC28X MC29X MC30X MC33X MC40 MC48 MC49 MC72X MC74X MC90

NA03 NA46 NA63 PA01 PB12 PB17 PB32 PB65 PC72 PC80

5H027 AA02