



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105722654 B

(45)授权公告日 2018.02.02

(21)申请号 201480062591.3

专利权人 大赛璐优越涂层株式会社

(22)申请日 2014.11.04

(72)发明人 尾道浩 隅田克彦 冈野善道

(65)同一申请的已公布的文献号

西村协 冈田和之 八重樫敬之

申请公布号 CN 105722654 A

铃木健

(43)申请公布日 2016.06.29

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 张平元 闫桑田

(30)优先权数据

2013-235988 2013.11.14 JP

2014-190098 2014.09.18 JP

(51)Int.Cl.

*B29C 33/68*(2006.01)

*H01M 8/1069*(2016.01)

*H01M 4/88*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.16

(56)对比文件

US 2012/0021335 A1,2012.01.26,

CN 1386309 A,2002.12.18,

JP 特开2010-80169 A,2010.04.08,

CN 102762376 A,2012.10.31,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/079256 2014.11.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/072372 JA 2015.05.21

(73)专利权人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

审查员 刘春阳

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

脱模膜、叠层体及其制造方法以及燃料电池的制造方法

(57)摘要

由含有在侧链具有碳原子数为3~10的烷基的烯烃单元的环状烯烃类树脂,形成用于制造固体高分子型燃料电池的膜电极接合体的脱模膜的脱模层。所述脱模层的玻璃化转变温度可以是210~350℃左右。所述脱模层的动态储能弹性模量E'可以在-50~100℃的范围内具有转变点。可以在该脱模膜的脱模层上,以卷对卷的方式叠层含有离子交换树脂的离子交换层,从而制造叠层体。可以从该叠层体剥离脱模膜从而制造所述膜电极接合体。该脱模膜可以提高固体高分子型燃料电池的膜电极接合体(电解质膜和/或电极膜)的生产性。

1. 脱模膜,其是用于制造固体高分子型燃料电池的膜电极接合体的脱模膜,其含有由环状烯烃类树脂形成的且玻璃化转变温度为 $210\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的脱模层,所述环状烯烃类树脂含有不具有碳原子数 $3\sim 10$ 的烷基的环状烯烃单元(A)和具有碳原子数 $3\sim 10$ 的烷基的链状或环状烯烃单元(B)作为重复单元。

2. 根据权利要求1所述的脱模膜,其中,脱模层的动态储能弹性模量 $E'$ 在 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围具有转变点。

3. 根据权利要求1或2所述的脱模膜,其中,链状或环状烯烃单元(B)是具有碳原子数 $4\sim 8$ 的直链状烷基的乙烯或降冰片烯单元。

4. 根据权利要求1或2所述的脱模膜,其中,环状烯烃单元(A)与链状或环状烯烃单元(B)的摩尔比为:前者/后者= $50/50\sim 99/1$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的脱模膜,其中,脱模层的平均厚度为 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的脱模膜,其进一步含有基材层,脱模层叠层于基材层的至少一个面,并且,基材层是由选自聚烯烃、聚乙烯醇类聚合物、聚酯、聚酰胺和纤维素衍生物中的至少一种物质形成的。

7. 根据权利要求1或2所述的脱模膜,其是通过涂布而形成的膜。

8. 叠层体,其是用于制造固体高分子型燃料电池的叠层体,是由权利要求1~7中任一项所述的脱模膜、以及叠层于该脱模膜的脱模层上且含有离子交换树脂的离子交换层形成的叠层体。

9. 根据权利要求8所述的叠层体,其中,离子交换树脂是在侧链具有磺酸基的氟树脂,并且,含有离子交换树脂的离子交换层是电解质膜和/或电极膜。

10. 根据权利要求8或9所述的叠层体,其是以卷对卷的方式而制造的。

11. 权利要求8~10中任一项所述的叠层体的制造方法,该方法包括在脱模膜的脱模层上叠层含有离子交换树脂的离子交换层的叠层工序。

12. 根据权利要求11所述的制造方法,其中,在叠层工序中,以卷对卷的方式进行叠层。

13. 固体高分子型燃料电池的膜电极接合体的制造方法,该方法包括从权利要求8~10中任一项所述的叠层体剥离脱模膜的剥离工序。

## 脱模膜、叠层体及其制造方法以及燃料电池的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在制造作为固体高分子型燃料电池的构成构件的膜电极接合体(制膜)时使用的脱模膜、含有该脱模膜的叠层体(叠层膜)及其制造方法以及使用上述脱模膜来制造上述膜电极接合体的方法。

### 背景技术

[0002] 固体高分子型燃料电池具有被称作膜电极接合体(Membrane Electrode Assembly:MEA)的基本构成。就MEA而言,是在作为离子交换膜的固体高分子电解质膜的两面,叠层以担载有铂族金属催化剂的碳粉末为主成分的电极膜(催化剂层或电极催化剂膜),将得到的叠层体进一步利用作为导电性的多孔膜的燃料气体供给层和空气供给层进行夹持而得到的。在该MEA中,在电解质膜和电极膜的任一者中都含有离子交换树脂,但通常,电解质膜和电极膜可以以流延法和/或涂布法形成。作为电解质膜和电极膜的叠层方法,通常采用使分别形成在支持体上的两层接触,利用以130~150℃左右(根据使用材料的不同,150~200℃左右)、压力1~10MPa左右进行加热压合而密合,然后剥离支持体的方法。因此,作为支持体使用脱模膜,对于脱模膜,要求具有针对电解质膜和电极膜的适度的剥离性和密合性。电解质膜和电极膜中所含的离子交换树脂是具有脱模性高的氟树脂的主链、和含脱模性低的磺酸基的侧链的特异结构的树脂,难以预测与剥离性相关的行为,难以获得剥离性和密合性之间的平衡。进一步地,针对燃料电池制造用脱模膜,不仅在制造工序上要求耐热性,而且从生产性的观点出发,由于以卷对卷(roll to roll)的方式进行制造,还要求柔软性。作为脱模膜,一般地广泛使用氟类膜,但是,尽管耐热性、脱模性、非污染性方面优异,但价格高,而且在使用后的废弃燃烧处理中难以燃烧,容易产生有毒气体。进一步地,由于弹性模量低,以卷对卷的方式的制造是困难的。因此,作为代替氟类膜的脱模膜,也提议有以环状烯烃类树脂形成的脱模膜。

[0003] 在日本特开2010-234570号公报(专利文献1)中,公开了由环烯烃类共聚物形成的脱模膜,也记载了在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜等基材的膜上涂布环烯烃类共聚物溶液而形成的脱模膜。在该文献中,记载了环烯烃类共聚物的玻璃化转变温度通常是50℃以上、最优选160℃以上,一般的环烯烃类共聚物的Tg的上限值是250℃左右。进一步地,在实施例1中,在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,使用流延装置,流延了含有乙烯和降冰片烯的共聚物的溶液,形成了厚度0.5μm的脱模膜。

[0004] 然而,该脱模膜耐热性低,在利用高温的制造工序中剥离性不充分,韧性也不充分,因此在以卷对卷的方式的制造中,容易发生裂纹、破坏。

[0005] 需要说明的是,在日本专利第5017222号公报(专利文献2)中,作为用于形成液晶显示装置的偏光膜的共聚物,公开了下述共聚物:其是含有(A)衍生自丙烯酸的结构单元、(B)衍生自碳原子数6~12的 $\alpha$ -烯烃的结构单元、和(C)衍生自降冰片烯的结构单元,含有的上述结构单元(A)为10~69摩尔%、上述结构单元(B)为1~50摩尔%、上述结构单元(C)为30~89摩尔%,且重均分子量为50,000~1,000,000的共聚物。在该文献中记载了共聚物的玻

璃化转变温度为50~250℃(特别是80~200℃),在实施例中,制备了玻璃化转变温度92~168℃的共聚物。

[0006] 然而,在该文献中,针对燃料电池、脱模膜中的任何都没有记载。此外,即使将该膜用于燃料电池制造用脱模膜,耐热性也不充分。

[0007] 在日本特开2009-298999号公报(专利文献3)中,公开了由环状烯烃(A)单体单元和碳原子数5以上的 $\alpha$ -烯烃(B)单体单元得到的环状烯烃加成共聚物的膜,其是在结构单元(A)和结构单元(B)的合计100摩尔%中,结构单元(A)的比例是80~99摩尔%、结构单元(B)的比例是1~20摩尔%的光学用膜。在该文献中记载了上述环状烯烃加成共聚物在耐热性、透明性、低吸水性、成型性以及韧性方面优异,并且线膨胀系数小,适用于显示器用光学基板等用途。此外,记载了环状烯烃加成共聚物的玻璃化转变温度是200~400℃(特别是245~300℃),在实施例中制备了玻璃化转变温度245~262℃的共聚物。

[0008] 然而,在该文献中也没有关于燃料电池的记载。进一步地,尽管关于脱模膜有公开,但也仅仅不过是作为电气绝缘构件的一个实例而记载的。此外,关于脱模性,没有记载目的和效果,也没有进行评价。需要说明的是,即使将该膜用于燃料电池制造用脱模膜,在要求高度耐热性的用途中也不充分。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2010-234570号公报(专利权利要求、段落[0024][0025]、实施例2)

[0012] 专利文献2:日本专利第5017222号公报(专利权利要求、段落[0030]、实施例)

[0013] 专利文献3:日本特开2009-298999号公报(专利权利要求、段落[0019][0028][0044]、实施例)

[0014] 发明概述

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 因此,本发明的目的在于提供可以提高固体高分子型燃料电池的膜电极接合体(电解质膜和/或电极膜)的生产性的脱模膜、含有该脱模膜的叠层膜及其制造方法以及使用上述脱模膜制造上述膜电极接合体的方法。

[0017] 本发明的其它目的在于提供脱模膜、含有该脱模膜的叠层膜及其制造方法以及使用上述脱模膜制造上述膜电极接合体的方法,所述脱模膜对于电解质膜和电极膜具有适度的剥离性和密合性,同时,还具有高耐热性及韧性,能够以卷对卷的(roll to roll)方式进行加热处理,以高生产性制造上述膜电极接合体。

[0018] 本发明的进一步的其它目的在于提供脱模膜、含有该脱模膜的叠层膜及其制造方法以及使用上述脱模膜制造上述膜电极接合体的方法,所述脱模膜对溶剂的溶解性优异,能够容易地利用涂布而制造。

[0019] 解决问题的方法

[0020] 本发明人为解决上述问题,首先着眼于专利文献1中的脱模膜的耐热性不充分这一点,研讨了调整专利文献1的乙烯-降冰片烯共聚物的玻璃化转变温度。然而,在乙烯-降冰片烯共聚物中,如果通过增加降冰片烯含量来使玻璃化转变温度上升,使在高温的剥离性提高,则可能是由于韧性下降,发生脱模膜的破损(裂纹、破坏),不能以卷对卷的方式效

率良好地生产固体高分子型燃料电池的膜电极接合体 (MEA)。此外,如果使玻璃化转变温度进一步提高,超过给定的玻璃化转变温度,则对溶剂的溶解性下降,利用涂布的制造变得困难。因此,本发明人进行了深入地研究,结果发现,通过以含有在侧链具有碳原子数3~10的烷基的烯烃单元的环状烯烃类树脂来形成用于制造MEA的脱模膜的脱模层,能够提高MEA的生产性,从而完成了本发明。

[0021] 也就是说,本发明的脱模膜是用于制造固体高分子型燃料电池的膜电极接合体的脱模膜,其含有脱模层,所述脱模层是由含有在侧链具有碳原子数3~10的烷基的烯烃单元的环状烯烃类树脂形成的。上述脱模层的玻璃化转变温度可以是210~350℃左右。上述脱模层的动态储能弹性模量 $E'$  任选在-50~100℃的范围具有转变点。就上述环状烯烃类树脂而言,可以包含具有碳原子数3~10的烷基的链状烯烃单元和/或具有碳原子数3~10的烷基的环状烯烃单元作为重复单元,特别地,也可以是包含不具有碳原子数3~10的烷基的环状烯烃单元 (A) 和具有碳原子数3~10的烷基的链状或环状烯烃单元 (B) 的共聚物。上述环状烯烃单元 (B) 可以是具有碳原子数4~8的直链状烷基的乙烯或降冰片烯单元。上述环状烯烃单元 (A) 与上述链状或环状烯烃单元 (B) 的比例 (摩尔比) 是前者/后者=50/50~99/1左右。上述脱模层的平均厚度为0.2~5 $\mu\text{m}$ 左右。就本发明的脱模膜而言,可以进一步含有基材层,脱模层叠层于基材层的至少一个面,并且基材层是由选自聚烯烃、聚乙烯醇类聚合物、聚酯、聚酰胺和纤维素衍生物中的至少一种形成的。本发明的脱模膜可以是利用涂布而形成的膜。

[0022] 本发明中也包括下述叠层体:其是用于制造固体高分子型燃料电池的叠层体,是由上述脱模膜、和叠层在该脱模膜的脱模层上并且含有离子交换树脂的离子交换层形成的叠层体。上述离子交换树脂可以在侧链具有磺酸基的氟树脂。上述含有离子交换树脂的离子交换层可以是电解质膜和/或电极膜。本发明的叠层体可以是以卷对卷的方式制造的叠层体。

[0023] 本发明中也包括上述叠层体的制造方法,该方法包括:在脱模膜的脱模层上叠层含有离子交换树脂的离子交换层的叠层工序。在上述叠层工序中,可以以卷对卷的方式叠层。

[0024] 本发明中也包括固体高分子型燃料电池的膜电极接合体的制造方法,该方法包括:从上述叠层体剥离脱模膜的剥离工序。

[0025] 需要说明的是,本说明书中,“离子交换层”是指,含有离子交换树脂的层,其不限于作为离子交换膜的电解质膜,除了离子交换树脂之外含有催化剂的电极膜也涵盖于离子交换层中。

[0026] 发明的效果

[0027] 在本发明中,用于制造MEA的脱模膜的脱模层,由于是由含有在侧链具有碳原子数3~10的烷基的烯烃单元的环状烯烃类树脂形成的,可以提高MEA的生产性。特别地,就本发明的脱模膜而言,由于具有适度的弹性,可以用辊进行卷曲,能够以卷对卷的方式连续地制造,即使是以卷对卷的方式进行加热处理 (例如于140℃以上的加热处理) 而制造,也能够抑制剥离不良、脱模层的破损 (破坏、裂纹等),可以稳定地制造,可以提高生产性。进一步地,对溶剂的溶解性优异,可以容易地利用涂布来制造。

[0028] 发明的具体实施方式

[0029] [脱模膜]

[0030] 本发明的脱模膜是用于制造固体高分子型燃料电池的膜电极接合体(MEA)的脱模膜,其包含由含有在侧链具有碳原子数3~10的烷基的烯烃单元的环状烯烃类树脂形成的脱模层。就本发明的脱模膜而言,特别地,可以是用于将含有离子交换树脂的电解质膜和/或电极膜叠层于其上而制造了MEA之后,从MEA剥离的膜。

[0031] (脱模层)

[0032] 本发明的脱模层含有环状烯烃类树脂,该环状烯烃类树脂含有在侧链具有碳原子数3~10的烷基的烯烃单元,因此具有给定的粘弹特性。

[0033] 脱模层(环状烯烃类树脂)的玻璃化转变温度(Tg)可以选自210~350℃左右的范围,从耐热性与机械特性之间的平衡的观点出发,可以是例如220~350℃,优选230~340℃(例如250~320℃),进一步优选260~300℃(特别是265~280℃)左右,在要求有高度耐热性的用途中,是例如270~350℃,优选280~340℃(特别是300~335℃)左右。玻璃化转变温度如果过低,则由于耐热性低,容易发生剥离不良,如果过高,则生产变得困难。需要说明的是,在本说明书中,玻璃化转变温度可以采用差示扫描量热计(DSC)测定。

[0034] 就脱模层的动态储能弹性模量E'而言,优选在以升温速度5℃/分和频率10Hz的条件测定了从-50℃至250℃的动态粘弹性试验中,在比玻璃化转变温度低的温度领域(例如-50~100℃左右)具有转变点。没有转变点的情况下,韧性下降,侧链过长的情况下或具有侧链的单元的比例如果过多,则玻璃化转变温度下降,耐热性下降。需要说明的是,动态储能弹性模量可以用实施例记载的方法测定,在上述试验中,可以通过将作为动态储能弹性模量E'与动态损失弹性模量E''的比的力学损耗正切tanδ取极大点来进行评价。

[0035] 就具有这样的特性的环状烯烃类树脂而言,只要是含有在侧链具有碳原子数3~10的烷基(C<sub>3-10</sub>烷基)的烯烃单元即可,就C<sub>3-10</sub>烷基而言,是相对于环状烯烃类树脂的主链作为自由度高的侧链而存在,因而可能是由于可以将由于变形而产生的能量转换为热能,即使使环状烯烃类树脂的玻璃化转变温度上升而提高耐热性,也能保持弹性及韧性。需要说明的是,在α-烯烃中,如果末端烷基的碳原子数为3以上,则在室温是液体,在本发明中如果侧链的烷基的碳原子数为3以上,则发现前述的效果。另一方面,碳原子数如果超过10,则玻璃化转变温度过于降低。

[0036] 作为C<sub>3-10</sub>烷基,可以列举例如丙基、异丙基、正-丁基、异丁基、仲-丁基、叔-丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、十二烷基等直链状或支链状烷基等。这些C<sub>3-10</sub>烷基可以单独使用或2种以上组合使用。这些之中,从耐热性和弹性和韧性的平衡优异的观点出发,优选直链状C<sub>4-9</sub>烷基(例如正-丁基、正-己基、正-辛基等),进一步优选直链状C<sub>4-8</sub>烷基(特别是正-己基等直链状C<sub>5-7</sub>烷基)。

[0037] 上述环状烯烃类树脂作为重复单元可含有具有C<sub>3-10</sub>烷基的链状烯烃单元和/或具有C<sub>3-10</sub>烷基的环状烯烃单元,可以是均聚物,从容易调整所期望的特性的观点出发,优选上述链状烯烃单元和/或上述环状烯烃单元与其它的共聚性单元的共聚物,特别优选含有不具有C<sub>3-10</sub>烷基的环状烯烃单元(A)和具有C<sub>3-10</sub>烷基的链状或环状烯烃单元(B)的共聚物。

[0038] 用于形成环状烯烃单元(A)的聚合成分(单体)是在环内具有烯属双键的聚合性的环状烯烃,可以分类为单环式烯烃、二环式烯烃、三环以上的多环式烯烃等。

[0039] 作为单环式烯烃,可以列举例如环丁烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯等环状C<sub>4-12</sub>环烯

烃类等。

[0040] 作为二环式烯烃,可以列举例如2-降冰片烯;5-甲基-2-降冰片烯、5,5-二甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯等具有 $C_{1-2}$ 烷基的降冰片烯类;5-乙叉-2-降冰片烯等具有烯基的降冰片烯类;5-甲氧基羰基-2-降冰片烯、5-甲基-5-甲氧基羰基-2-降冰片烯等具有烷氧基羰基的降冰片烯类;5-氰基-2-降冰片烯等具有氰基的降冰片烯类;5-苯基-2-降冰片烯、5-苯基-5-甲基-2-降冰片烯等具有芳基的降冰片烯类;八氢化萘;6-乙基-八氢化萘等具有 $C_{1-2}$ 烷基的八氢化萘等。

[0041] 作为多环式烯烃,可以列举例如二环戊二烯;2,3-二氢二环戊二烯、桥亚甲基八氢茱(メタノオクタヒドロフルオレン)、二桥亚甲基八氢化萘(ジメタノオクタヒドロフルオレン)、二桥亚甲基环戊二烯萘、桥亚甲基八氢环戊二烯萘等衍生物;6-乙基-八氢化萘等具有取代基的衍生物;环戊二烯与四氢茱等的加成物、环戊二烯的3~4聚体等。

[0042] 这些环状烯烃可以单独使用或2种以上组合使用。这些环状烯烃之中,从剥离性与柔软性之间的平衡优异的观点出发,优选二环式烯烃。相对于不具有 $C_{3-10}$ 烷基的环状烯烃(用于形成环状烯烃单元(A)的环状烯烃)全体,二环式烯烃(特别是降冰片烯类)的比例可以是10摩尔%以上,例如30摩尔%以上,优选50摩尔%以上,进一步优选80摩尔%以上(特别是90摩尔%以上),也可以是单独的二环式烯烃(100摩尔%)。特别地,三环以上的多环式烯烃的比例如果过大,则难以用于以卷对卷的方式的制造。

[0043] 作为代表性的二环式烯烃,可以列举例如任选具有 $C_{3-10}$ 烷基以外的取代基的降冰片烯(2-降冰片烯)、任选具有 $C_{3-10}$ 烷基以外的取代基的八氢化萘(八氢化萘)等。作为上述取代基,可以列举甲基、乙基、烯基、芳基、羟基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、酰基、氰基、酰胺基、卤原子等。这些取代基可以单独或二种以上组合使用。这些取代基之中,从不损伤剥离性的观点出发,优选甲基、乙基等非极性基。这些二环式烯烃之中,降冰片烯、具有 $C_{1-2}$ 烷基的降冰片烯等降冰片烯类(特别是降冰片烯)是特别优选的。

[0044] 就用于形成链状或环状烯烃单元(B)的聚合成分(单体)而言,是相对于环状烯烃类树脂的主链可以形成作为侧链的 $C_{3-10}$ 烷基、并且具有烯属双键的聚合性的烯烃,可以分类为具有 $C_{3-10}$ 烷基的链状烯烃、具有 $C_{3-10}$ 烷基的环状烯烃分类。需要说明的是,链状烯烃单元可以是利用环状烯烃的开环而产生的链状烯烃单元,但从容易控制两单元的比例的观点出发,优选以链状烯烃作为聚合成分的单元。

[0045] 作为具有 $C_{3-10}$ 烷基的链状烯烃,可以列举例如1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯等 $\alpha$ -链状 $C_{5-13}$ 烯烃等。这些链状烯烃可以单独使用或2种以上组合使用。这些链状烯烃之中,优选 $\alpha$ -链状 $C_{6-12}$ 烯烃,进一步优选 $\alpha$ -链状 $C_{6-10}$ 烯烃(特别是1-辛烯等 $\alpha$ -链状 $C_{7-9}$ 烯烃)。

[0046] 就具有 $C_{3-10}$ 烷基的环状烯烃而言,可以是上述环状烯烃单元(A)项下示例的在环状烯烃骨架中取代有 $C_{3-10}$ 烷基的环状烯烃。作为环状烯烃骨架,优选二环式烯烃(特别是降冰片烯)。作为优选的具有 $C_{3-10}$ 烷基的环状烯烃,可以列举例如5-丙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-戊基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-辛基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯等直链状或支链 $C_{3-10}$ 烷基降冰片烯等。这些环状烯烃可以单独使用或2种以上组合使用。这些环状烯烃之中,优选直链状 $C_{4-9}$ 烷基降冰片烯,进一步优选直链状 $C_{4-8}$ 烷基降冰片烯(特别是5-己基-2-降冰片烯等直链状 $C_{5-7}$ 烷基降冰片烯)。

[0047] 环状烯烃单元(A)与链状或环状烯烃单元(B)的比例(摩尔比)为例如前者/后者=50/50~99/1,优选60/40~95/5,进一步优选70/30~90/10(特别是75/25~90/10)左右。环状烯烃单元(A)的比例如果过少,则耐热性降低,如果过多,则韧性容易降低。

[0048] 环状烯烃类树脂可以在环状烯烃单元(A)及链状或环状烯烃单元(B)以外还含有其它共聚性单元。作为用于形成其它共聚性单元的聚合成分(单体),可以是例如 $\alpha$ -链状 $C_{1-4}$ 烯烃(乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯等)、乙烯基酯系单体(例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等)、二烯类单体(例如丁二烯、异戊二烯等)、(甲基)丙烯酸类单体[例如(甲基)丙烯酸、或它们的衍生物((甲基)丙烯酸酯等)等]等。这些聚合成分可以单独使用或2种以上组合使用。这些之中,从不损伤剥离性的观点出发,优选实质上不含具有羧基、羟基、氨基等极性基团的单元的单体,乙烯、丙烯等 $\alpha$ -链状 $C_{1-4}$ 烯烃等常用。其它的共聚性单元的比例为,相对于环状烯烃单元(A)及链状或环状烯烃单元(B)的合计,例如10摩尔%以下,优选5摩尔%以下,进一步优选1摩尔%以下。

[0049] 就环状烯烃类树脂的数均分子量而言,在凝胶渗透色谱法中(GPC),以聚苯乙烯换算,例如是10000~300000,优选50000~250000,进一步优选80000~200000(特别是100000~150000)左右。如果分子量过小,则制膜性容易降低,如果过大,则由于粘度变高,操作性容易降低。

[0050] 环状烯烃类树脂可以通过加成聚合得到的树脂,也可以是通过开环聚合(开环易位聚合等)得到的树脂。此外,通过开环易位聚合得到的聚合物可以是加氢而成的氢化树脂。环状烯烃类树脂的聚合方法可以利用惯用的方法,例如,使用了易位聚合催化剂的开环易位聚合、使用了齐格勒型催化剂的加成聚合、使用了茂金属系催化剂的加成聚合(通常,使用了易位聚合催化剂的开环易位聚合)等。作为具体的聚合方法,可以利用例如日本特开2004-197442号公报、日本特开2007-119660号公报、日本特开2008-255341号公报、Macromolecules, 43, 4527 (2010)、Polyhedron, 24, 1269 (2005)、J. Appl. Polym. Sci, 128 (1), 216 (2013)、Polymer Journal, 43, 331 (2011)中记载的方法等。此外,用于聚合的催化剂也可以利用惯用的催化剂,例如利用Macromolecules, 1988年,第31卷,3184页、Journal of Organometallic Chemistry, 2006年,691卷,193页中记载的方法合成的催化剂等。

[0051] 脱模层中也可以进一步含有惯用的添加剂。作为惯用的添加剂,可以包含例如:填充剂、润滑剂(蜡、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺等)、防静电剂、稳定剂(抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂等)、阻燃剂、粘度调整剂、增粘剂、消泡剂等。此外,在不损坏表面平滑性的范围内,也可以含有有机或无机粒子(特别是沸石等抗粘连剂)。

[0052] 脱模层中的环状烯烃类树脂的比例,可以是例如相对于脱模层全体为80重量%以上,优选90重量%以上,进一步优选95重量%以上(例如95~100重量%)。

[0053] 特别地,在本发明中,即使是不含有容易污染电解质膜、电极膜的有机硅化合物等低分子量的脱模剂,也能够提高剥离性,优选实质上不含有有机硅化合物。

[0054] 脱模层的平均厚度可以是例如0.1~100 $\mu\text{m}$ ,优选0.3~80 $\mu\text{m}$ ,进一步优选0.5~50 $\mu\text{m}$ 左右。特别地,在脱模层是涂布膜的情况下,可以是薄的,例如0.2~5 $\mu\text{m}$ ,优选0.5~3 $\mu\text{m}$ ,进一步优选0.8~2 $\mu\text{m}$ 左右。脱模层如果薄,则操作性优异,适用于卷对卷方式等,同时经济性也提高。需要说明的是,就平均厚度而言,在涂布膜的情况下,可以基于脱模层的涂布量(每单位面积的固体成分重量)及密度而算出。



[0055] (基材层)

[0056] 本发明脱模膜只要含有上述脱模层则没有特定限定,可以是由上述脱模层单独形成的单层的脱模膜(例如,利用挤出成型而形成的脱模膜),也可以是在基材层的至少一个面上叠层了上述脱模层而成的叠层结构的脱模膜。这些之中,从能够提高燃料电池的生产性,能够容易地制造薄且厚度均一的脱模层的观点出发,优选叠层结构的脱模膜。

[0057] 就基材层而言,在燃料电池的制造工序中,从可以提高脱模膜的尺寸稳定性,特别是即使在卷对卷的方式中负载了张力也可以抑制拉伸,进一步地即使利用干燥工序、加热压合处理等在高温曝晒,也维持高度的尺寸稳定性,可以抑制与电解质膜、电极膜的剥离的观点出发,优选以耐热性和尺寸稳定性高的材质形成,具体而言,可以在150℃的弹性模量为100~1000MPa的合成树脂形成。上述弹性模量为例如120~1000MPa,优选150~1000MPa,进一步优选200~1000MPa左右。弹性模量如果过小,则尺寸稳定性下降,在以卷对卷的方式的制造中,发生与电解质膜、电极膜的剥离,燃料电池的生产性下降。

[0058] 作为这样的合成树脂,可以使用例如各种热塑性树脂、热固性树脂,但从具有可以以卷对卷的方式制造的柔软性的观点出发,优选热塑性树脂。作为热塑性树脂,可以列举例如聚烯烃(聚丙烯类树脂、环状聚烯烃等)、聚乙烯醇类聚合物、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚苯硫醚、纤维素衍生物等。这些热塑性树脂可以单独使用或2种以上组合使用。这些热塑性树脂中,优选选自聚烯烃、聚乙烯醇类聚合物、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺及纤维素衍生物中的至少一种,从耐热性与柔软性的平衡优异的观点出发,特别优选聚酯、聚酰亚胺。进一步地,作为聚酯,可以优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚C<sub>2-4</sub>亚烷基芳化物类树脂。作为聚酰亚胺,可以列举热固性聚酰亚胺(均苯四酸类聚酰亚胺、双马来酰亚胺类聚酰亚胺、纳迪克酸类聚酰亚胺、乙炔基末端系聚酰亚胺等)、热塑性聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等。

[0059] 就基材层而言,从提高膜强度的观点出发,可以由拉伸膜形成。拉伸可以是单轴向拉伸,但从可以提高膜强度的观点出发,优选双轴向拉伸。就拉伸倍率而言,在纵以及横方向,可以分别是例如1.5倍以上(例如1.5~6倍),优选2~5倍,进一步优选3~4倍左右。拉伸倍率如果过低,则膜强度容易变得不充分。

[0060] 基材层的平均厚度为例如1~300μm,优选5~200μm,进一步优选10~100μm(特别是20~80μm)左右。基材层的厚度如果过大,以卷对卷的方式的生产变得困难,如果过薄,则尺寸稳定性下降。

[0061] 脱模层和基材层的厚度比为例如脱模层/基材层=1/1~1/500,优选1/5~1/300,进一步优选1/10~1/200(特别是1/30~1/100)左右。

[0062] 就基材层的表面而言,由于提高了与脱模层的密合性,也可以供给于惯用的表面处理、易粘接处理。

[0063] (脱模膜的制造方法)

[0064] 作为脱模膜的制造方法,可以利用惯用的方法,在由单独的脱模层形成的情况下,可以是例如挤出成型、利用涂布而形成,当是与基材层形成叠层结构的情况下,可以是例如涂布、共挤出、挤出层压、加热压合等方法,也可以是隔着粘着剂、粘接剂进行叠层。

[0065] 这些之中,从容易形成薄的、表面平滑的脱模层的观点出发,优选在基材层上涂布(或者流延)含有环状烯烃类树脂的溶液之后进行干燥的方法。作为涂布方法,可以列举惯

用的方法,例如:辊涂机,气刀涂布机,刮刀涂布机,棒涂机,反向涂布机,杆涂机,逗点涂布机,模涂布机,凹版涂布机,丝网涂法,喷涂法,旋涂法等。这些方法之中,常用刮刀涂布机法、棒涂法、凹版涂布机法等。

[0066] 作为溶剂,可以利用非极性溶剂,例如可以利用己烷等脂肪族烃类、环己烷等脂环族烃类、甲苯或二甲苯等芳香族烃类、溶剂油等芳香族类油等。这些溶剂可以单独使用,也可以2种以上组合使用。这些之中,优选甲苯等芳香族烃类、溶剂石脑油等芳香族类油。

[0067] 溶液中的固体成分浓度为例如0.1~50重量%,优选0.3~30重量%,进一步优选0.5~20重量%(特别是0.8~15重量%)左右。

[0068] 干燥可以是自然干燥,也可以是利用加热干燥而使溶剂蒸发。干燥温度可以是50℃以上,例如50~200℃,优选60~150℃,进一步优选80~120℃左右。

[0069] [叠层体]

[0070] 本发明的叠层体是用于制造固体高分子型燃料电池的叠层体,是由脱模膜、和在该脱模膜的脱模层上叠层的并且含有离子交换树脂的离子交换层(电解质膜、电极膜、膜电极接合体)形成的。

[0071] 作为上述离子交换树脂,可以利用在燃料电池中利用的惯用的离子交换树脂,其中,优选强酸性阳离子交换树脂、弱酸性阳离子交换树脂等阳离子交换树脂,可以列举例如具有磺酸基、羧基、磷酸基、膦酸基等的离子交换树脂(详细地,作为具有电解质功能的电解质基导入有磺酸基、羧基、磷酸基、膦酸基等的离子交换树脂)等,特别优选具有磺酸基的离子交换树脂(作为电解质基导入有磺酸基的离子交换树脂)。

[0072] 作为上述的具有磺酸基的离子交换树脂,可以使用具有磺酸基的各种树脂。作为各种树脂,可以列举:例如聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃、(甲基)丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂、聚缩醛、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚、聚醚酰亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、氟树脂等。

[0073] 上述具有磺酸基的离子交换树脂中,优选具有磺酸基的氟树脂、交联聚苯乙烯的砷化物等,也可以是具有磺酸基的聚苯乙烯-接枝-乙烯四氟乙烯共聚物、聚苯乙烯-接枝-聚四氟乙烯共聚物等。其中,从脱模性等观点出发,特别优选具有磺酸基的氟树脂(至少一部分的氢原子被氟原子取代而成的氟代烃树脂等)。特别是,在固体高分子型燃料电池中,在侧链具有磺酸基(或 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ 基)的氟树脂,例如[2-(2-磺基四氟乙氧基)六氟丙氧基]三氟乙烯与四氟乙烯的共聚物(嵌段共聚物等)等是优选利用的。

[0074] 离子交换树脂的离子交换容量可以是0.1meq/g以上,例如可以是0.1~2.0meq/g,优选0.2~1.8meq/g,进一步优选0.3~1.5meq/g(特别是0.5~1.5meq/g)左右。

[0075] 作为这样的离子交换树脂,可以利用Dupont社制注册商标:Nafion等市售品。需要说明的是,作为离子交换树脂,也可以使用在日本特开2010-234570号公报中记载的离子交换树脂等。

[0076] 离子交换层可以由上述离子交换树脂形成的电解质膜、含有上述离子交换树脂和催化剂粒子的电极膜。

[0077] 在电极膜(催化剂层或电极催化剂膜)中,催化剂粒子包含具有催化作用的金属成分(特别是铂(Pt)等贵金属单质或含有贵金属的合金),通常,阴极电极用电极膜的情况下,含有铂,阳极电极用电极膜的情况下,含有铂-钌合金。进一步地,催化剂粒子通常是作为将

上述金属成分担载于导电材料(炭黑等碳材料等)而成的复合粒子而使用的。在电极膜中,离子交换树脂的比例是,相对于催化剂粒子100重量份,例如5~300重量份,优选10~250重量份,进一步优选20~200重量份左右。

[0078] 离子交换层也可以含有在脱模层的项下示例的惯用的添加剂,可以含有例如无机粒子、无机纤维等无机材料(碳质材料、玻璃、陶瓷等)。

[0079] 离子交换层可以形成在脱模层的至少一个面上,也可以形成在脱模层的两面上,也可以仅形成在脱模层的一面上。

[0080] 离子交换层的平均厚度是例如1~500 $\mu\text{m}$ ,优选1.5~300 $\mu\text{m}$ ,进一步优选2~200 $\mu\text{m}$ 左右。

[0081] 电解质膜的平均厚度是例如1~500 $\mu\text{m}$ ,优选5~300 $\mu\text{m}$ ,进一步优选10~200 $\mu\text{m}$ 左右。

[0082] 电极膜的平均厚度是例如1~100 $\mu\text{m}$ ,优选2~80 $\mu\text{m}$ ,进一步优选2~50 $\mu\text{m}$ 左右。

[0083] [叠层体以及膜电极接合体的制造方法]

[0084] 本发明的叠层体的制造方法包括:在脱模膜的脱模层上(脱模层的至少一个面上)叠层含有离子交换树脂的离子交换层的叠层工序。

[0085] 在上述叠层工序中,在脱模膜的脱模层上,可以通过涂布来形成离子交换层(含有离子交换树脂的电解质膜和/或含有离子交换树脂的电极膜),例如,可以在第1脱模膜上通过涂布来叠层电解质膜,制造在脱模膜上叠层有电解质膜的叠层体,并且,在第2脱模膜上通过涂布来叠层电极膜,制造在脱模膜上叠层有电极膜的叠层体。

[0086] 由于是通过涂布(或者流延)来形成电解质膜和电极膜,电解质膜和电极膜是以将离子交换树脂(以及催化剂粒子)溶解于溶剂而成的溶液的状态供给于涂布。

[0087] 作为溶剂,可以列举:例如水、醇类(甲醇、乙醇、异丙醇、1-丁醇等 $\text{C}_{1-4}$ 烷醇等)、酮类(丙酮、甲基乙基酮等)、醚类(二噁烷、四氢呋喃等)、亚砷类(二甲基亚砷等)等。这些溶剂可以单独使用或2种以上组合使用。这些溶剂中,从操作性等的观点出发,通常使用水或者水与 $\text{C}_{1-4}$ 烷醇的混合溶剂。溶液中的溶质(离子交换树脂、催化剂粒子)的浓度是例如1~80重量%,优选2~60重量%,进一步优选3~50重量%左右。

[0088] 作为涂布方法,可以列举在上述脱模膜的制造方法中示例的惯用的方法。这些方法中,通常使用刮刀涂布机法、棒涂法等。

[0089] 将含有离子交换树脂(以及催化剂粒子)的溶液涂布后,也可以通过加热干燥而使溶剂蒸发。干燥温度可以是50 $^{\circ}\text{C}$ 以上,电解质膜的情况下,例如80~200 $^{\circ}\text{C}$ (特别是100~150 $^{\circ}\text{C}$ )左右,电极膜的情况下,例如50~150 $^{\circ}\text{C}$ (特别是60~120 $^{\circ}\text{C}$ )左右。

[0090] 上述叠层工序中得到的叠层体通常供给于密合工序,在连续制造的情况下,在密合工序之前,在叠层工序中,搬送至密合工序进行的场所。

[0091] 在本发明中,由于上述脱模膜的柔软性优异,这样的伴随有搬送的叠层工序可以以卷对卷的方式进行,能够提高生产性。进一步地,通过脱模层和基材层的组合,尺寸稳定性也优异,因此,以卷对卷的方式也可以抑制脱模膜由于张力的拉伸。因此,离子交换层不会剥离,可以卷成卷状,能够提高生产性。

[0092] 叠层工序中得到的叠层体也可以供给于密合工序。在密合工序中,使在第1和第2脱模膜的脱模层上分别叠层的电解质膜和电极膜密合,制备膜电极接合体。

[0093] 电解质膜与电极膜的密合,通常是利用加热压合而进行的密合。加热温度是例如80~250℃,优选90~230℃,进一步优选100~200℃左右。压力是例如0.1~20MPa,优选0.2~15MPa,进一步优选0.3~10MPa左右。

[0094] 在密合工序中密合而成的复合体(电解质层与电极膜密合而成的叠层体),供给于从离子交换层(电解质膜和/或电极膜)剥离脱模膜的剥离工序,得到固体高分子型燃料电池的膜电极接合体。在本发明中,即使是经过了前述的干燥工序、加热压合处理而得到的叠层体,由于具有适度的剥离强度,在叠层工序、密合工序中脱模膜与离子交换层不会剥离,可以在剥离工序中容易地剥离脱模膜,能够提高作业性。

[0095] 就脱模膜的脱模层而言,需要相对于离子交换层具有给定的脱模性,脱模膜的脱模层与离子交换层之间的剥离强度(特别是在剥离工序中的叠层体的剥离强度)是例如0.1~20mN/mm,优选0.5~18mN/mm,进一步优选1~15mN/mm(特别是2~12mN/mm)左右。剥离强度越大,剥离作业越困难,剥离强度越小,在叠层工序及密合工序中的作业性越低下。

[0096] 在本说明书中,剥离强度可以利用在20℃、50%RH静置1小时以上后、以300mm/分的条件进行180°剥离的方法来进行测定。

[0097] 进一步地,可以通过下述来得到膜电极接合体(MEA):相对于剥离了第1脱模膜的电解质膜,与上述密合工序和剥离工序同样地,进一步在第3脱模膜的脱模层上使叠层有电极膜(第2脱模膜是阳极电极用膜的情况下,阴极电极用膜)的叠层体的电极膜密合,剥离,以惯用的方法,在各电极膜上分别叠层燃料气体供给层及空气供给层。

## 实施例

[0098] 以下基于实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于这些实施例。实施例和比较例中得到的脱模膜的特性利用以下的方法进行评价。

[0099] [玻璃化转变温度]

[0100] 使用差示扫描量热计(SII Nano Technology(株)制”DSC6200”),基于JIS K7121,在氮气流下,以升温速度10℃/分进行了测定。

[0101] [粘弹性测定]

[0102] 针对试验片,利用热压法或溶液流延法制作了厚度50~100μm的膜,切取宽5mm、长50mm,使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments Japan(株)制、RSA-III),以夹具间距20mm、升温速度5℃/分以及角频率10Hz的条件,从-100℃至250℃测定了动态储能弹性模量(E')。

[0103] [环状烯炔类树脂的组成比]

[0104] 环状烯炔类树脂(共聚物)的组成比以<sup>13</sup>C-NMR进行了测定。

[0105] [溶解性]

[0106] 将构成脱模膜的环状烯炔类树脂1重量份添加至甲苯9重量份中并搅拌,以目测观察在室温的溶解状态,按照以下的基准进行了评价。

[0107] ○:立即完全溶解

[0108] △:溶解需要一定的时间

[0109] ×:不溶解。

[0110] [电极膜的脱模性]

[0111] 准备易粘接性双轴向拉伸聚酯膜(东洋纺(株)制“COSMOSHINE A4100”、厚度50 $\mu$ m)、离子交换树脂分散液(Dupont社制“Nafion(注册商标)DE2020CS”,离子交换树脂的水-乙醇分散液、固体成分浓度20重量%),准备刮刀,在上述聚酯膜的易粘接层面上流延上述离子交换树脂分散液,使该涂膜在130 $^{\circ}$ C的烘箱内干燥,形成了含有作为电解质膜的离子交换层(厚度20 $\mu$ m)的叠层体。

[0112] 将得到的叠层体的电解质膜侧的面、和在实施例及比较例中得到的含有电极膜的叠层体的电极膜侧的面,以表1所示的温度及压力10MPa进行压合,剥离电极膜侧的基材膜,将脱模性按照以下的基准进行了评价。

[0113] ○…脱模层中电极膜没有残存

[0114]  $\Delta$ …脱模层中电极膜仅少量残存

[0115]  $\times$ …脱模层中电极膜残存。

[0116] [韧性]

[0117] 将脱模膜设置于辊,以0.3m/分的速度送出脱模膜,以每单位面积的Pt为0.5mg/cm<sup>2</sup>的涂布量,将在实施例中所使用的电极膜的涂布液以卷对卷的方式进行涂布,按照以下的基准进行了评价。

[0118] ○:脱模层中没有发生破坏或裂纹,没有问题而可以涂布

[0119]  $\times$ :脱模层破坏而无法涂布。

[0120] [合成例1]

[0121] 将经干燥的300mL的2口烧瓶内以氮气置换后,添加二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐8.1mg、甲苯235.7mL、含有7.5摩尔/L浓度的降冰片烯的甲苯溶液7.0mL、1-辛烯5.7mL、三异丁基铝2mL,将反应溶液保持于25 $^{\circ}$ C。与该溶液另外地,在手套箱中,作为催化剂,将92.9mg的(叔-丁基酰胺)二甲基-9-芴基硅烷钛二甲基[(t-BuNSiMe<sub>2</sub>Flu)TiMe<sub>2</sub>]加入到烧瓶中,使其溶解于5mL的甲苯。将该催化剂溶液2mL加入到300mL烧瓶中,开始聚合。2分钟后,添加2mL的甲醇使反应结束。然后,将得到的反应混合物放出至以盐酸调整至酸性的大量的甲醇中,析出沉淀物,过滤、洗净后,进行干燥,得到2-降冰片烯-1-辛烯共聚物A5.0g。得到的共聚物A的数均分子量M<sub>n</sub>是30,000,玻璃化转变温度T<sub>g</sub>是215 $^{\circ}$ C,动态储能弹性模量(E')在-20 $^{\circ}$ C附近有转变点,2-降冰片烯与1-辛烯的组成(摩尔比)为前者/后者=70/30。

[0122] [合成例2]

[0123] 除了将1-辛烯的配合量变更为3.3mL之外,与合成例1同样地进行,得到了2-降冰片烯-1-辛烯共聚物B 5.0g。得到的共聚物B的M<sub>n</sub>为121,000,T<sub>g</sub>为269 $^{\circ}$ C,动态储能弹性模量(E')在-20 $^{\circ}$ C附近具有转变点,2-降冰片烯与1-辛烯的组成(摩尔比)为前者/后者=83/17。

[0124] [合成例3]

[0125] 除了将1-辛烯的配合量变更为1.7mL之外,与合成例1同样地进行,得到了2-降冰片烯-1-辛烯共聚物C 4.6g。得到的共聚物C的M<sub>n</sub>为123,000,T<sub>g</sub>为325 $^{\circ}$ C,动态储能弹性模量(E')在-20 $^{\circ}$ C附近具有转变点,2-降冰片烯与1-辛烯的组成(摩尔比)为前者/后者=94/6。

[0126] [合成例4]

[0127] 在将干燥的玻璃反应器中,添加了甲苯199.3g、2-降冰片烯33.9g、5-己基-2-降冰片烯15.4g、及MMAO-3A(改性甲基铝氧烷类型3(Modified methyl aluminoxane type 3)、Tosoh Finechem Corporation制、浓度2.23摩尔/L)3.1g。然后,将溶解于甲苯0.87g中的

(叔-丁基酰胺)二甲基-9-芴基硅烷二甲基钛0.0074g (20 $\mu$ 摩尔)添加于上述反应器中。在40℃搅拌7小时而继续进行聚合后,添加甲醇3g使反应终止。之后,将聚合反应液注入到多量的盐酸酸性甲醇中,使聚合物完全析出,过滤、洗净后,在70℃减压干燥3小时以上,得到了2-降冰片烯-5-己基-2-降冰片烯共聚物D 21.3g。得到了共聚物D的Mn为175,000,Tg为331℃,动态储能弹性模量(E')在-20℃附近具有转变点,2-降冰片烯与5-己基-2-降冰片烯的组成(摩尔比)为前者/后者=79/21。

[0128] [合成例5]

[0129] 在经干燥的玻璃反应器中,添加了甲苯646.1mL、2-降冰片烯117.5g、1-己烯114.7mL、及MMAO-3A(改性甲基铝氧烷类型3,Tosoh Finechem Corporation制,浓度2.23摩尔/L)7.0mL。然后,将溶解于甲苯2.6mL中的(叔-丁基酰胺)二甲基-9-芴基硅烷二甲基钛0.0074g添加于上述反应器中,在40℃搅拌3小时而继续聚合后,添加甲醇3g而使反应终止。然后,将聚合反应液注入到多量的盐酸酸性甲醇中,使聚合物完全析出,过滤、洗净后,在70℃减压干燥3小时以上,得到了2-降冰片烯-1-己烯共聚物E 8.7g。得到的共聚物E的数均分子量Mn为32,000,玻璃化转变温度Tg为300℃,动态储能弹性模量(E')在-20℃附近具有转变点,2-降冰片烯与1-己烯的组成(摩尔比)为前者/后者=88/12。

[0130] [合成例6]

[0131] 除了将1-己烯变更为1-癸烯、将配合量变更为174.7mL之外,与合成例5同样地进行,得到了2-降冰片烯-1-癸烯共聚物F 8.5g。得到的共聚物F的数均分子量Mn为27,000、玻璃化转变温度Tg为244℃、动态储能弹性模量(E')在-20℃附近具有转变点,2-降冰片烯与1-癸烯的组成(摩尔比)为前者/后者=85/15。

[0132] [合成例7]

[0133] 作为茂金属化合物,基于“Macromolecules,1998年,第31卷,3184页”的记载,制备了(t-BuNSiMe<sub>2</sub>Flu)TiMe<sub>2</sub>,在-20℃在己烷中进行再结晶,进行了精制。此外,基于“Macromolecules,2001年,第34卷,3142页”的记载制备了干燥铝氧烷。

[0134] 向100mL的带磨砂玻璃栓的玻璃反应器中加入磁力搅拌子,以氮气进行充分的置换。向该反应器中加入制备的干燥铝氧烷0.464g,然后添加给定量的2-降冰片烯的甲苯溶液(浓度5.14摩尔/L)。以甲苯稀释直至全体达到29mL,调整成2-降冰片烯浓度为1.5摩尔/L。利用油浴保持于聚合温度,将体系内进行了数次的减压脱气后,导入1气压的乙烯,使其饱和。向反应器中添加制备的茂金属化合物的甲苯溶液(浓度0.02摩尔/L)1mL,开始聚合,进行了给定时间的聚合后,添加盐酸酸性甲醇(添加了盐酸的甲醇),停止了聚合。聚合中维持了给定的温度。使聚合物在盐酸酸性甲醇中沉淀,利用甲醇进行充分地洗净,在减压下在60℃进行了6小时干燥,得到了2-降冰片烯-乙烯共聚物G 1.1g。得到的共聚物G的Mn为30,000,Tg为207℃,2-降冰片烯与乙烯的组成(摩尔比)为前者/后者=94/6。需要说明的是,动态储能弹性模量(E')在-50~100℃没有确认到转变点。

[0135] [合成例8]

[0136] 除了将2-降冰片烯浓度变更为1.9摩尔/L之外,与合成例7同样地进行,得到了2-降冰片烯-乙烯共聚物H 0.9g。得到的共聚物H的Mn为55,000,Tg为212℃,2-降冰片烯与乙烯的组成(摩尔比)为前者/后者=95/5。需要说明的是,动态储能弹性模量(E')在-50~100℃没有观察到转变点。

[0137] [脱模膜的制造例1]

[0138] 将1重量份的2-降冰片烯-1-辛烯共聚物A溶解于9重量份的甲苯,制备了涂布液。作为基材膜,实用易粘接性双轴向拉伸聚酯膜(COSMOSHINE A4100),将涂布液利用Meyer棒涂法涂布在基材的膜的单面,在100℃的温度进行1分钟干燥,形成脱模层(干燥厚度1 $\mu$ m),得到了脱模膜1。

[0139] [脱模膜的制造例2]

[0140] 将1重量份的2-降冰片烯-1-辛烯共聚物B溶解于99重量份的甲苯,除此之外,与制造例1同样地进行,得到了脱模膜2(脱模层的干燥厚度1 $\mu$ m)。

[0141] [脱模膜的制造例3]

[0142] 将1重量份的2-降冰片烯-1-辛烯共聚物C溶解于99重量份的甲苯,除此之外,与制造例1同样地进行,得到了脱模膜3(脱模层的干燥厚度1 $\mu$ m)。

[0143] [脱模膜的制造例4]

[0144] 将1重量份的2-降冰片烯-5-己基-2-降冰片烯共聚物D溶解于99重量份的甲苯,除此之外,与制造例1同样地进行,得到了脱模膜4(脱模层的干燥厚度1 $\mu$ m)。

[0145] [脱模膜的制造例5]

[0146] 代替2-降冰片烯-1-辛烯共聚物A,使用了2-降冰片烯-1-己烯共聚物E,除此之外,与制造例1同样地进行,得到了脱模膜5(脱模层的干燥厚度1 $\mu$ m)。

[0147] [脱模膜的制造例6]

[0148] 代替2-降冰片烯-1-辛烯共聚物A,使用了2-降冰片烯-1-癸烯共聚物F,除此之外,与制造例1同样地进行,得到了脱模膜6(脱模层的干燥厚度1 $\mu$ m)。

[0149] [脱模膜的制造例7]

[0150] 代替2-降冰片烯-1-辛烯共聚物A,使用了2-降冰片烯-乙烯共聚物(Topas Advanced Polymers, GmbH社制“TOPAS(注册商标)6017S-04”、Tg178℃),除此之外,与制造例1同样地进行,得到了脱模膜7(脱模层的干燥厚度1 $\mu$ m)。

[0151] [脱模膜的制造例8]

[0152] 代替2-降冰片烯-1-辛烯共聚物A,使用了2-降冰片烯-乙烯共聚物G,除此之外,与制造例1同样地进行,得到了脱模膜8(脱模层的干燥厚度1 $\mu$ m)。

[0153] [脱模膜的制造例9]

[0154] 代替2-降冰片烯-1-辛烯共聚物A,尝试将2-降冰片烯-乙烯共聚物H溶解于甲苯,但是由于没有溶解,因此没能制作脱模膜。

[0155] 实施例1

[0156] 将Pt担持碳(田中贵金属工业(株)制“TEC10E50E”)7重量份、上述离子交换树脂分散液(NafionDE2020CS)35重量份利用球磨机混合,作为电极膜(电极用催化剂层)的涂布液。在脱模膜1的脱模层上,使用刮刀将电极膜的涂布液涂布后,在100℃进行10分钟干燥,得到含有每单位面积的Pt量为0.5mg/cm<sup>2</sup>的电极膜的叠层体。

[0157] 实施例2~6以及比较例1~2

[0158] 代替脱模膜1而分别使用了脱模膜2~8,除此之外,与实施例1同样地得到了叠层体。

[0159] 针对实施例和比较例中得到的叠层体进行的评价结果示于表1。

[0160] [表1]

[0161]

	实施例						比较例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
脱模膜	1	2	3	4	5	6	7	8
溶解性	○	○	○	○	○	○	○	△

[0162]

韧性	○	○	○	○	○	○	○	×
电极膜的脱模性(175℃)	○	○	○	○	○	○	△	○
电极膜的脱模性(185℃)	△	○	○	○	○	○	×	△
电极膜的脱模性(195℃)	△	○	○	○	△	○	×	×

[0163] 由表1的结果可以明确的看出,实施例的脱模膜在韧性和脱模性方面优异。就脱模性而言,玻璃化转变温度与加工温度的差异越大,越有提高的倾向,在实施例2~4和6中,显示了优异的脱模性。

[0164] 另一方面,比较例1的脱模膜由于耐热性低,在燃料电池的制造工序中,有容易发生脱模不良,收率低下的担忧。比较例2的脱模膜由于韧性低,在以卷对卷的方式的制造工序中,由于脱模膜的脱模层的破坏或裂纹,有容易发生与离子交换层的脱模不良,收率低下的担忧。

[0165] 工业实用性

[0166] 本发明的脱模膜可以用于制造固体高分子型燃料电池的膜电极接合体。