

(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2014-522437

(P2014-522437A)

(43) 公表日 平成26年9月4日 (2014. 9. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 27/12 (2006.01)	CO8L 27/12	4J002
HO1M 8/02 (2006.01)	HO1M 8/02 P	5G301
HO1M 8/10 (2006.01)	HO1M 8/10	5H026
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1B 1/06 A	
CO8K 5/03 (2006.01)	CO8K 5/03	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)		

(21) 出願番号	特願2014-513997 (P2014-513997)	(71) 出願人	513092877
(86) (22) 出願日	平成24年5月31日 (2012. 5. 31)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(85) 翻訳文提出日	平成26年1月20日 (2014. 1. 20)		イタリー エス. ビー. エー.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/060212		イタリア国 イー20021 ミラノ ポ
(87) 国際公開番号	W02012/168130		ッターテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(87) 国際公開日	平成24年12月13日 (2012. 12. 13)		, 20
(31) 優先権主張番号	11168756.2	(74) 代理人	100065248
(32) 優先日	平成23年6月6日 (2011. 6. 6)		弁理士 野河 信太郎
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100159385
			弁理士 甲斐 伸二
		(74) 代理人	100163407
			弁理士 金子 裕輔
		(74) 代理人	100166936
			弁理士 稲本 潔
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 安定なイオン交換フッ素化ポリマー及びこれから得られる膜

(57) 【要約】

- SO_2X 官能基 (式中、X は X' 又は OM から選択され、且つ、X' は F、Cl、Br、I からなる群から選択され、且つ、M は、H、アルカリ金属、 NH_4 からなる群から選択される) を含む少なくとも 1 つのフッ素化ポリマーと、少なくとも 1 つのフッ素化芳香族化合物と、を含む組成物。本組成物を含むイオン伝導膜は、燃料電池用途においてラジカル分解に対する耐性が改善される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- SO_2X 官能基（式中、 X は X' 又は OM から選択され、且つ、 X' は F 、 Cl 、 Br 、 I からなる群から選択され、且つ、 M は、 H 、アルカリ金属、 NH_4 からなる群から選択される）を含む少なくとも 1 つのフッ素化ポリマーと、少なくとも 1 つのフッ素化芳香族化合物とを含む組成物。

【請求項 2】

前記フッ素化芳香族化合物が、5 ~ 132 の sp^2 混成炭素原子、又は合計 5 ~ 120 の sp^2 混成炭素原子、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子を含む少なくとも 1 つの芳香族部位を含み、

前記芳香族部位は、前記 sp^2 混成炭素原子、並びに前記窒素原子、前記酸素原子、及び前記硫黄原子に結合した水素原子を有しておらず、且つ、前記芳香族部位の前記 sp^2 混成炭素原子に結合した少なくとも 1 つのフッ素原子を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記フッ素化芳香族化合物は、前記フッ素化ポリマーの前記 $-\text{SO}_2\text{X}'$ 官能基と反応できる官能基を含む少なくとも 2 つの置換基を有する、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

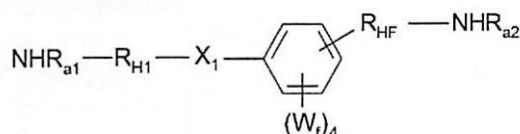
【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの芳香族部位がベンゼンである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つのフッ素化芳香族化合物が、パーフルオロベンゼン、パーフルオロビフェニル、パーフルオロトルエン、パーフルオロ - p - キンクエフェニル、パーフルオロ - p - セキシフェニル、1、3、5（ペンタフルオロフェニル） - 2、4、6 フルオロ - ベンゼン、及び式（I）

【化 1】



(I)

（式中、 X_1 は酸素原子又は NH 基であり、 $\text{R}_{\text{H}1}$ は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキレン又はフルオロアルキレン基であり、 $\text{R}_{\text{a}1}$ 及び $\text{R}_{\text{a}2}$ は、互いに等しく又は異なり、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル又はフルオロアルキル、 $-\text{Si}(\text{R}_b)_3$ からなる群から選択され、且つ、 R_b は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキルであり、 R_{HF} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン又はフルオロアルキレン基であり、任意選択で、環状又は芳香族部位を含み、任意選択で、例えば、 O 、 NH 等のヘテロ原子をアルキレン鎖に含み、且つ、式中、 W_f は、フッ素原子、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ パーフルオロアルキル基、好ましくはフッ素原子である）の化合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つのフッ素化芳香族化合物が、少なくとも 1 つの芳香族部位を含むポリマーである、請求項 1 ~ 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つのフッ素化芳香族化合物が、フッ素化ポリマーの 1 グラム当たり前記組成物中の前記芳香族部位の全モル数が少なくとも 0.005 % であり、且つ、1 % を超えることがないような量で存在する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

液状媒体中で分散又は溶解させた請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物を含む液状組成物。

【請求項 9】

前記フッ素化ポリマーにおいて、 $X = OM$ 、且つ、 $M = H$ である、請求項 8 に記載の液状組成物。

【請求項 10】

固体の形態で又は溶液中で、前記少なくとも 1 つのフッ素化芳香族化合物及び前記少なくとも 1 つのフッ素化ポリマーをブレンドすることを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物の調製方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物を含む膜。

【請求項 12】

支持体を更に含む請求項 11 に記載の膜。

10

【請求項 13】

前記支持体が、フッ素化ポリマーからなる多孔質支持体である、請求項 12 に記載の膜。

【請求項 14】

前記フッ素化ポリマーにおいて、 $X = X'$ 、好ましくは $X = F$ である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物を押し出し成形することを含む、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の膜の調製方法。

【請求項 15】

請求項 8 又は 9 に記載の液状組成物の含浸、キャストイング、又は塗工を含む、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の膜の調製方法。

20

【請求項 16】

請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の膜を含む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2011年6月6日付けで出願された欧州特許出願番号第11168756.2号の優先権を主張するものであり、あらゆる目的のために、当該欧州出願の全ての開示内容は、本明細書中で引用されることにより、本明細書に組み込まれている。

【0002】

本発明は、ラジカル分解に対する耐性が改善されたイオン交換フッ素化ポリマーを含む組成物及びこれから得られるイオン伝導膜に関する。

30

【背景技術】

【0003】

スルホン酸イオン交換基を含むフッ素化ポリマーは、そのイオン伝導特性故に、電解セル及び燃料電池等の電気化学的装置用の電解質膜の製造に幅広く使用されている。顕著な例としては、例えば、水素を燃料として、並びに、酸素又は空気を酸化剤として使用するプロトン交換膜 (PEM) 燃料電池がある。

【0004】

典型的な PEM 燃料電池において、水素は、アノード部に導入され、ここで水素は反応しプロトンと電子に分離する。膜は、プロトンのカソード部に移送させ、一方、電子の流れが、外部回路を通りカソード部に流れ、電力を供給することが可能になる。酸素は、カソード部に導入され、プロトン及び電子と反応して水及び熱を生成する。

40

【0005】

膜は、燃料電池の作動条件において、優れたイオン伝導性、ガスバリア特性 (水素と酸素の直接混合を回避するため)、機械的強度、並びに、化学的、電気化学的、及び熱的安定性を要する。特に、長期間の膜の安定性は、重要な必要条件である。静置型燃料電池用途の寿命の目標は、40,000の作動時間までであり、自動車用燃料電池用途では、20,000の作動時間までである。

【0006】

燃料電池の作動の際に生じる過酸化水素ラジカル ($\cdot OH$ 、 $\cdot OOH$) によるイオン交

50

換膜への攻撃が、膜の分解の原因の一つとして、多くの場合説明されている。膜のラジカル分解は、燃料電池の寿命が減少する原因となっている。一般的に、その他の機構の中でも、膜を通過する水素と酸素との間での反応の結果として、過酸化水素が生成すると考えられている。次いで、過酸化水素は分解し、ペルオキシラジカル及びヒドロペルオキシラジカルを生成する（例えば、SCHLICK, S.ら、ESR法を用いた燃料電池膜の分解：エクスサイチュ及びインサイチュの実験、Polymer Preprints, 2009, vol. 50, no. 2, p. 745 - 746を参照されたい）。又、ラジカルの直接的生成も可能であると考えられる。

【0007】

例えば、適切な金属の塩又は酸化物を膜に入れ込むことによって、フッ素化イオン交換膜のラジカル分解を低減させるいくつかの試みがなされてきた。欧州特許出願公開第1702378号明細書（BDF IP HOLDINGS LTD、2006年9月20日）及び欧州特許出願公開第1662595号明細書（TOYOTA CHUO KENKYUSHO、2006年5月31日）の両方においては、燃料電池に使用されるイオン交換膜の安定性を増加させるために、希土類金属、アルミニウム、及びマンガンを含む、様々な金属の塩類の使用が開示されている。

10

【0008】

一方、ラジカル捕捉剤として作用する有機化合物を使用することが、国際公開第2009/109780号パンフレット（JOHNSON MATTHEY LTD、2009年9月11日）において提案されている。特に、国際公開第2009/109780号パンフレット（JOHNSON MATTHEY LTD、2009年9月11日）においては、サイクル工程（いわゆる「Denisovサイクル」）によって、ラジカル捕捉の際に再生可能である、構造中の-NOR基の存在が特徴である再生型ヒンダードアミン安定化剤を使用することが開示されている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前記記述より、ラジカル分解に対する耐性が改善されたスルホン酸官能基を含むフッ素化ポリマーを提供する必要性が依然として存在することが伺える。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

特定のフッ素化芳香族化合物を、スルホン酸官能基を含むフッ素化ポリマーに加えることによって、これより調製した膜のラジカル分解に対する安定性が増加することが今回判明した。例えば、安定性が増加することによって、燃料電池で使用される場合、膜の寿命がより長くなることになる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

フッ素化芳香族化合物は、当業界で一般的に知られている。例えば、KOBRIINA、L. S. Some peculiarities of radical reactions of perfluoroaromatic compounds, J. Fluorine Chem., 1989, vol. 42, p. 301 - 344においては、ラジカル付加反応に対する特定のフッ素化芳香族化合物の反応性が、これまでに開示されてきた。本文献で開示された多くのラジカル付加反応及び反応経路の中でも、オクタフルオロナフタレン又はヘキサフルオロベンゼン等のパーフッ素化芳香族化合物とイオン交換膜の分解プロセスに関与していると考えられているラジカル等の過酸化物ラジカルとの反応に言及することができる。前述の文献に報告された事跡は、こうした反応は、一層のラジカル付加反応に利用できる更なる有機ラジカル（同文献、339頁）の生成によってパーフッ素化芳香族化合物の分断化をもたらす場合があることを示している。

40

【0012】

一方、米国特許出願公開第2006/0083976号明細書（カリフォルニア工科大

50

学 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY)、2006年4月20日)においては、フッ素化イミダゾール又はベンゾイミダゾール化合物を含む、置換イミダゾール又はベンゾイミダゾール化合物を含むスルホン酸イオン交換基を含有するフッ素化ポリマーのイオン交換膜が開示されている。イミダゾール又はベンゾイミダゾール化合物は、膜にイオン交換能を付与するために、膜中に水の代替として加えられる。また一方、本明細書で開示される置換イミダゾール又はベンゾイミダゾール化合物は、芳香族の構造中の窒素原子に結合した水素原子の存在が特徴である。

【0013】

本発明の第1の目的は、これより、 $-SO_2X$ 官能基(式中、XはX'又はOMから選択され、且つ、X'はF、Cl、Br、Iからなる群から選択され、且つ、MはH、アルカリ金属、 NH_4 からなる群から選択される)を含む少なくとも1つのフッ素化ポリマーと、少なくとも1つのフッ素化芳香族化合物と、を含む組成物である。

10

【0014】

「フッ素化」という表現は、水素原子の全て又は一部分のみがフッ素原子で置き換わっている、即ち、完全に又は部分的にフッ素化されている化合物(例えば、化合物、ポリマー、モノマー等)を意味するために、本明細書において使用される。好ましくは、「フッ素化」という用語は、水素原子に比べ、フッ素原子をより高い割合で含む化合物を意味し、より好ましくは、この用語は、水素原子全てが、水素原子をまったく有しない、即ち、フッ素原子で置き換わっている化合物を意味する。

【0015】

本発明との関連において、「フッ素化ポリマー」及び/又は「フッ素化芳香族化合物」に言及する場合、「少なくとも1つの」という表現は、1つ又は2つ以上のポリマー及び/又は芳香族化合物を示すことが意図される。ポリマー及び/又は芳香族化合物の混合物は、本発明の目的のために有利には使用することができる。

20

【0016】

本組成物は、中性型の少なくとも1つのフッ素化ポリマーを含んでもよく、「中性型」という表現は、 $-SO_2X$ 官能基において、XはX'であり、且つ、X'はF、Cl、Br、Iからなる群から選択されることを示す。好ましくは、X'はF又はClから選択される。より好ましくは、X'はFである。

【0017】

或いは、本組成物は、イオン(酸又は塩化)型の少なくとも1つのフッ素化ポリマーを含んでもよく、この場合、「イオン型」という表現は、 $-SO_2X$ 官能基において、XはOMであり、且つ、MはH、アルカリ金属、 NH_4 からなる群から選択されることを示す。

30

【0018】

疑念を回避するために、「アルカリ金属」という用語は、以下の金属を示すことが本明細書によって意図される: Li、Na、K、Rb、Cs。好ましくは、アルカリ金属は、Li、Na、Kから選択される。

【0019】

$-SO_3M$ 官能基(ここで、 $X=OM$)を含むフッ素化ポリマーは、通常、当技術分野において既知の方法によって、 $-SO_2X'$ 官能基、好ましくは $-SO_2F$ 官能基を含むフッ素化ポリマーから調製される。

40

【0020】

フッ素化ポリマーは、その塩化型(即ち、Mは NH_4 及びアルカリ金属からなる群から選択されるカチオンである)で、強塩基(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)によって、 $-SO_2X'$ 官能基、通常は $-SO_2F$ 官能基を含む対応するポリマーを処理することによって得ることができる。

【0021】

フッ素化ポリマーは、その酸型(即ち、MはHである)で、濃縮した酸性溶液によって、対応する塩化型のポリマーを処理することによって得ることができる。

50

【0022】

- $\text{SO}_2\text{X}'$ 官能基を含む適切なフッ素化ポリマーは、少なくとも1つの $\text{SO}_2\text{X}'$ 官能基を含む少なくとも1つのエチレン性不飽和フッ素化モノマー（以下に定義されるモノマー（A））に由来の繰り返し単位と、少なくとも1つのエチレン性不飽和フッ素化モノマー（以下に定義されるモノマー（B））由来の繰り返し単位と、を含むポリマーである。

【0023】

「少なくとも1つのモノマー」という句は、1つ又は2つ以上のそれぞれのタイプのモノマーが、ポリマーに存在することができることを示すために、タイプ（A）及び（B）の両方のモノマーに関して、本明細書において使用される。以下、モノマーという用語は、1つ又は2つ以上の所定のタイプのモノマーの両方を意味するために使用される。

【0024】

適切なモノマー（A）の非限定的な例は、

- 式： $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{SO}_2\text{X}'$ （式中、 p は0～10、好ましくは1～6の整数、より好ましくは p は2又は3に等しく、且つ、式中、好ましくは $\text{X}' = \text{F}$ ）のスルフォニルハロゲン化物フルオロオレフィン、

- 式： $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_m\text{SO}_2\text{X}'$ （式中、 m は1～10、好ましくは1～6、より好ましくは2～4の整数、更に好ましくは m は2に等しく、且つ、式中、好ましくは $\text{X}' = \text{F}$ ）のスルフォニルハロゲン化物フルオロビニルエーテル、

- 式： $\text{CF}_2 = \text{CF} - (\text{OCF}_2\text{CF}(\text{R}_{\text{F}1}))_w - \text{O} - \text{CF}_2(\text{CF}(\text{R}_{\text{F}2}))_y\text{SO}_2\text{X}'$ （式中、 w は0～2の整数であり、 $\text{R}_{\text{F}1}$ 及び $\text{R}_{\text{F}2}$ は、互いに等しく又は異なり、独立して F 、 Cl 、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアルキル基であり、任意選択で、1つ又は複数のエーテル酸素で置換され、 y は0～6の整数であり、好ましくは w は1であり、 $\text{R}_{\text{F}1}$ は $-\text{CF}_3$ であり、 y は1、及び $\text{R}_{\text{F}2}$ は F であり、且つ、式中、好ましくは $\text{X}' = \text{F}$ ）のスルフォニルハロゲン化物フルオロアルコキシビニルエーテル、

- 式： $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{Ar} - \text{SO}_2\text{X}'$ （式中、 Ar は、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{15}$ 芳香族又はヘテロ芳香族置換基であり、且つ、式中、好ましくは $\text{X}' = \text{F}$ ）のスルフォニルハロゲン化物芳香族フルオロオレフィンである。

【0025】

好ましくは、モノマー（A）は、スルホニルフッ化物（即ち、 $\text{X}' = \text{F}$ ）の群から選択される。

【0026】

より好ましくは、モノマー（A）は、式 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_m - \text{SO}_2\text{F}$ のフルオロビニルエーテルの群から選択される（式中、 m は1～6、好ましくは2～4の整数である）。

【0027】

更により好ましいモノマー（A）は、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$ （パーフルオロ - 5 - スルホニルフルオリド - 3 - オキサ - 1 - ペンテン）である。

【0028】

タイプ（B）の適切なエチレン性不飽和フッ素化モノマーの非限定的な例は、

- テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びヘキサフルオロイソブチレン等の $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ フルオロオレフィン、

- ビニリデンフッ化物、

- クロロトリフルオロエチレン及びプロモトリフルオロエチレン等の、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ クロロ - 及び / 又はプロモ - 及び / 又はイオド - フルオロオレフィン、

- 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{\text{F}1}$ （式中、 $\text{R}_{\text{F}1}$ は、例えば $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 等の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ フルオロアルキルである）のフルオロアルキルビニルエーテル、

- 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{\text{O}1}$ （式中、 $\text{R}_{\text{O}1}$ は、例えば、パーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピル等の、1つ以上のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ フルオロ - オキシアルキルである）のフルオロ - オキシアルキルビニルエーテル、

10

20

30

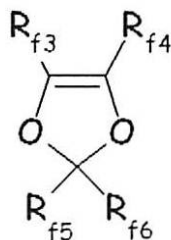
40

50

- 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、例えば、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 等の、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ フルオロアルキル、又は $-\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-\text{CF}_3$ のような1つ又は複数のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ フルオロオキシアルキルである)のフルオロアルキル-メトキシ-ビニルエーテル、

- 式：

【化1】



10

(式中、 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 、 R_{f6} のそれぞれが、互いに等しく又は異なり、独立して、フッ素原子、例えば、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 等の、任意選択で1つ又は複数の酸素原子を含む、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ フルオロ(ハロ)フルオロアルキルである)のフルオロジオキソールである。

【0029】

好ましくは、モノマー(B)は、

- $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ フルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン、及び/又はヘキサフルオロプロピレン、

20

- クロロトリフルオロエチレン及び/又はブromotriフルオロエチレンのようなクロロ-及び/又はブromo-及び/又はイオド- $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ フルオロオレフィン、

- 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、例えば $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ 等の、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ フルオロアルキルである)のフルオロアルキルビニルエーテル、

- 式 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{01}$ (式中、 R_{01} は、パーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルのような、1つ又は複数のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ フルオロオキシアルキルである)のフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル、
の中から選択される。

【0030】

30

より好ましくは、モノマー(B)はテトラフルオロエチレンである。

【0031】

- SO_2X 官能基を含むフッ素化ポリマーは、当技術分野で既知のいかなる重合方法によっても調製可能である。このようなポリマーの適切な調製方法は、例えば、米国特許第4940525号明細書(THE DOW CHEMICAL COMPANY、1990年7月10日)、欧州特許出願公開第1323751A号明細書(SOLVAY SOLEXIS SPA、2003年7月2日)、欧州特許出願公開第1172382A号明細書(SOLVAY SOLEXIS SPA、2002年11月16日)に記載されたものである。

【0032】

40

前記で定義されるように、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 官能基を含む少なくとも1つのフッ素化ポリマーに加えて、本組成物は、少なくとも1つのフッ素化芳香族化合物を含む。

【0033】

「フッ素化芳香族化合物」という用語は、5~132の sp^2 混成炭素原子、又は合計5~120の sp^2 混成炭素原子、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子を含む、少なくとも1つの芳香族部位を含むフッ素化化合物を示すために本明細書において使用され、この芳香族部位は、 sp^2 混成炭素原子及び窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子に結合した水素原子を有しておらず、且つ、芳香族部位の sp^2 混成炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を含む。

【0034】

50

sp^2 混成炭素原子に結合したフッ素原子の数は、芳香族部位における sp^2 混成炭素原子の数までであることができる。好ましくは芳香族部位は、少なくとも2つのフッ素原子、より好ましくは芳香族部位における sp^2 混成炭素原子に結合した少なくとも3つのフッ素原子を含む。

【0035】

疑念を回避するために、「芳香族部位」という表現は、ヒュッケル則 (Hückel's rule) を満たす 非局在化電子数の非局在化共役系を有する環状構造を示す (電子の数は $(4n+2)$ であり、 n は整数である) ために、本明細書で使用される。

【0036】

フッ素化芳香族化合物における少なくとも1つの芳香族部位は、通常、5~60の sp^2 混成炭素原子、又は合計5~60の sp^2 混成炭素原子、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子を含む。

10

【0037】

好ましくは少なくとも1つの芳香族部位は、6~60の sp^2 混成炭素原子、より好ましくは6~48の sp^2 混成炭素原子、更により好ましくは6~24の sp^2 混成炭素原子を含む。

【0038】

芳香族部位の非限定的な例としては、ピロール、チオフェン、ベンゼン、ピリジン、ピラジン、ピラゾール、オキサゾール、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、フェナントロリン、トリフェニレン、キノリンが挙げられる。

20

【0039】

芳香族部位は、置換されてもよい。適切な置換基は、電子求引基である。電子求引基の顕著な例としては、ハロゲン (Cl、Br、I)、式 $C_nH_{(2n-m-p+1)}F_mZ_p$ のハロアルキル (式中、Z は Cl、Br、I から選択されたハロゲンであり、 n は1~12の整数であり、 m 及び p は、独立してゼロ、又は $(2n+1)$ 以下の $(m+p)$ 等の整数である)、アリル又はパーフルオロアリル (例えば、ペンタフルオロフェニル)、アミノ、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、カルボキシ、エステル、 $-SO_2Y$ (式中、Y は F、Cl、Br、I から選択される) である。

【0040】

フッ素化芳香族化合物は、1つ又は2つ以上の芳香族部位を含んでもよい。フッ素化芳香族化合物が2つ以上の芳香族部位を含む場合、前述の芳香族部位は、互いに等しくても異なってもよい。

30

【0041】

水素原子が、 sp^2 混成炭素原子、並びに、任意選択で少なくとも1つの芳香族部位に存在する窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子に結合していない場合、フッ素化芳香族化合物は、水素原子を含むことができる。フッ素化芳香族化合物は、完全にフッ素化していることが好ましい。

【0042】

少なくとも1つの芳香族部位が6つの sp^2 混成炭素原子を有する部位であるベンゼンであるフッ素化芳香族化合物が、本発明の組成物の調製において特に有利であることが判明した。

40

【0043】

少なくとも1つの芳香族部位がベンゼンの場合、フッ素化芳香族化合物は、好ましくはベンゼン環の sp^2 混成炭素原子に結合した3つのフッ素原子、より好ましくは4つのフッ素原子、更により好ましくは5つのフッ素原子を含む。

【0044】

芳香族部位としてベンゼンを含む適切なフッ素化芳香族化合物の非限定的な例は、パーフルオロベンゼン、パーフルオロビフェニル、パーフルオロトルエン、パーフルオロ-p-キルクエフェニル、パーフルオロ-p-セキシフェニル、1、3、5 (ペンタフルオロフェニル)-2、4、6フルオロ-ベンゼンである。

50

【 0 0 4 5 】

芳香族部位としてベンゼンを含むフッ素化芳香族化合物の中でも、パーフルオロベンゼン、パーフルオロビフェニル、又はパーフルオロトルエン、特にパーフルオロビフェニルが、本発明の組成物の調製において有利であることが判明した。

【 0 0 4 6 】

本発明の特定の実施形態においては、前記で定義されるように少なくとも1つのフッ素化芳香族化合物は、フッ素化ポリマーの $-SO_2X'$ 官能基と反応できる官能基を含む少なくとも2つの置換基を有する。

【 0 0 4 7 】

フッ素化ポリマーの $-SO_2X'$ 官能基と反応できる適切な官能基の顕著な例は、 $-NHR_a$ (式中、 $R_a = H$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又はフルオロアルキル、 $-Si(R_b)_3$ 、 $R_b = C_1 \sim C_5$ アルキル)、 $-OH$ 、 $-SO_2W$ ($W = OH$ 、 F 、 Cl) からなる群から選択されるものである。

10

【 0 0 4 8 】

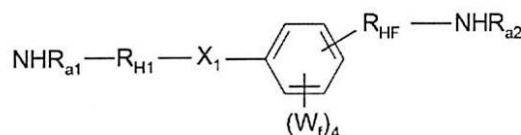
好ましくは、フッ素化ポリマーの $-SO_2X'$ 官能基と反応できる少なくとも2つの官能基は、 $-NHR_a$ から独立して選択され、且つ、式中、 R_a は、 H 及び $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又はフルオロアルキルから、より好ましくは、 H 及び $C_1 \sim C_5$ アルキル又はフルオロアルキルから選択されることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

フッ素化ポリマーの $-SO_2X'$ 官能基と反応できる官能基を含む少なくとも2つの置換基を含むフッ素化芳香族化合物の有利性のある類は、式 (I)

20

【 化 2 】



(I)

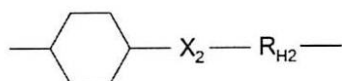
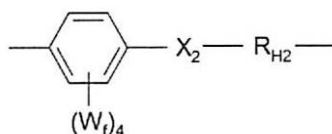
(式中、 X_1 は酸素原子又は NH 基であり、 R_{H1} は $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキレン又はフルオロアルキレン基であり、 R_{a1} 及び R_{a2} は、互いに等しく又は異なり、前記で定義されるような R_a と等しく、 R_{HF} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン又はフルオロアルキレン基であり、任意選択で、環状又は芳香族部位を含み、任意選択で、例えば、 O 、 NH 等のヘテロ原子をアルキレン鎖に含み、且つ、式中、 W_F は、フッ素原子、又は $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル基、好ましくはフッ素原子である) の化合物によって表される。式 (I) においては、 R_{HF} は、任意の位置 (オルト、メタ、パラ) において芳香族環に結合可能であることは理解される。

30

【 0 0 5 0 】

適切な基である R_{HF} の顕著な例は、以下の式 R_{HF1} と R_{HF2}

【 化 3 】

 R_{HF1}  R_{HF2}

40

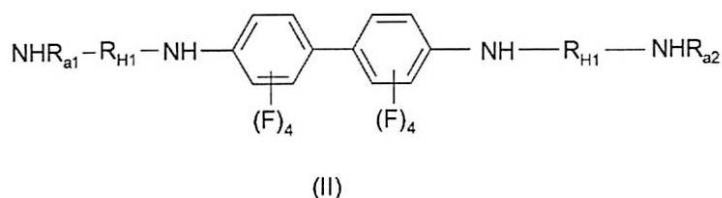
(式中、 X_2 は、 O 又は NH から選択され、且つ、 X_1 と等しく又は異なってもよく、式中、 R_{H2} は、 R_{H1} と等しく又は異なり、 $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキレン又はフルオロアルキレン基である) のものから選択できる。式 R_{HF1} のシクロヘキサン環は、部分的又は完全にフッ素化されてもよい。

【 0 0 5 1 】

50

式 (I) の化合物の中でも、以下の式 (I I)

【化 4】



に対応する化合物は、イオン交換膜の調製に使用する上で有利であることが判明した。

【0052】

10

式 (I I) においては、 R_{a1} 及び R_{a2} は、前記で定義されるように、互いに等しく又は異なることができ、 R_{H1} はそれぞれ、互いに等しく又は異なり、前記に定義される意味を有する。好ましくは、式 (I I) においては、 R_{a1} 及び R_{a2} は、水素であり、 R_{H1} はそれぞれ、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン基であり、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキレン基、より好ましくは C_2 アルキレン基である。

【0053】

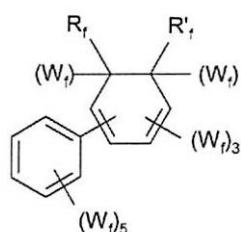
本発明の更なる実施形態においては、少なくとも 1 つのフッ素化芳香族化合物は、ポリマーであってよく、前記ポリマーは少なくとも 1 つの芳香族部位を含む。

【0054】

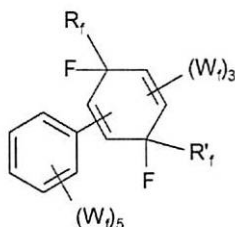
ポリマーである適切なフッ素化芳香族化合物の非限定的な例は、例えば、欧州特許出願公開第 2 1 0 0 9 0 9 号明細書 (S O L V A Y S O L E X I S、2 0 0 9 年 9 月 1 6 日) に記載されるものであり、当明細書において以下の式 (I I I) ~ (V)

20

【化 5】

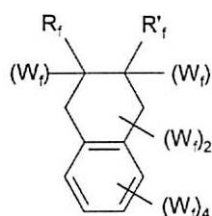


(III)



(IV)

30



(V)

(式中、 R_f 及び $R_{f'}$ は、互いに等しく又は異なり、エーテル結合又は C - C 結合のいずれかを介して、 sp^3 混成炭素原子に結合した、場合によっては、遠位の末端基において更なる非芳香族環状部位の別の sp^3 混成炭素原子に結合した、フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、且つ、 W_f は、フッ素原子、又は $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル基である) に対応している。

40

【0055】

フッ素化ポリマーのラジカル分解の程度を低減するのに十分な任意の量で、フッ素化芳香族化合物は、組成物中に存在する。

【0056】

通常、フッ素化芳香族化合物の量は、フッ素化ポリマーの 1 グラム当たり組成物中の芳香族部位の全モル数が、少なくとも 0 . 0 0 5 % (フッ素化ポリマーの 1 グラム当たり芳

50

香族部位の 0.00005 全モル数) であり、好ましくは少なくとも 0.01%、より好ましくは少なくとも 0.015% である。

【0057】

フッ素化ポリマーの 1 グラム当たり組成物中の芳香族部位の全モル数は、1% 以下、好ましくは 0.8% 以下、より好ましくは 0.5% 以下である。より多くの量のフッ素化芳香族化合物を、本発明の組成物に加えることができるが、フッ素化ポリマーのラジカル分解の程度を低減させることに関しては、一層の利益を供与することはないであろう。

【0058】

本発明の組成物のフッ素化芳香族化合物は、パーフルオロベンゼン、パーフルオロビフェニル、パーフルオロトルエンからなる群から選択される場合、適切な量は、フッ素化ポリマーの 1 グラム当たり芳香族部位の 0.01 ~ 0.15 モル% の範囲にあることが判明した。

10

【0059】

更に、本組成物は、i) いずれか過酸化水素を分解する、及び / 又は、ii) 燃料電池が機能している際に形成するラジカル種を捕捉することができる 1 つ又は複数の更なる化合物を含むことができる。

【0060】

タイプ i) の化合物の顕著な例は、例えば、塩、酸化物、又は Al、Ce、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、及び W、好ましくは、Ce、Mn、Al、並びに Ce 及び Mn の混合物から選択される金属の有機金属錯体である。通常、金属は、フッ素化ポリマーと、ポリマーの -SO₂X 基のモルに対して、0.1 ~ 3.0 モル%、好ましくは 0.5 ~ 2.0 モル% の量のフッ素化芳香族化合物と、を含む組成物に添加される。

20

【0061】

タイプ ii) の化合物の顕著な例は、例えば、ヒンダードアミン、ヒドロキシルアミン、アリルアミン、フェノール、亜リン酸、ベンゾフラノン、サリチル酸、アズレニルニトロソ、及びこれらの誘導体、トコフェロール、環状及び非環状のニトロソ、アスコルビン酸である。

【0062】

本組成物は、従来の方法を用いて調製してもよい。

30

【0063】

フッ素化ポリマー及びフッ素化芳香族化合物の両方が、固体の形態、例えば、粉体、ペレット、又は顆粒の形態で提供される場合、組成物は、乾燥ブレンド、メルトブレンド、又は押し出し成形等の技術を用いて調製してもよい。

【0064】

或いは、フッ素化ポリマー及びフッ素化芳香族化合物は、液状組成物を提供するために適切な溶媒の存在下でブレンドしてもよい。この方法は、フッ素化ポリマーが、-SO₃M 官能基 (式中、M は、前記で定義される)、及び、特に -SO₃H 官能基を含む組成物の調製に有利である。

【0065】

液状組成物は、フッ素化ポリマーが、適切な温度条件で液状媒体と接触している溶解プロセスによって調製可能である。

40

【0066】

一般的に、液状組成物は、液状媒体として水、又は水 / アルコールの混合物を含み、任意選択で更なる成分及び / 又は添加剤を含む。

【0067】

特に水 / アルコールの混合物として、使用可能な適切なアルコールは、特に、メタノール、エタノール、プロピルアルコール (即ち、イソプロパノール、n - プロパノール)、エチレングリコール、ジエチレングリコールである。

【0068】

50

使用可能なその他の液状媒体は、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸メチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、酢酸エチルのようなエステル類、アセトニトリルのようなニトリル類、ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミドのようなアミド類、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドンのようなピロリドン類等の極性の非プロトン性有機溶媒である。

【0069】

液状媒体が、水、又は水とアルコールの、好ましくは水とプロピルアルコールの混合物である液状組成物を用いて良好な結果が得られた。

【0070】

液状組成物は、オートクレーブ中で40 ~ 300 の温度において、水、又は水とアルコールの混合物にフッ素化ポリマーを接触させることによって有利には調製可能である。

【0071】

フッ素化芳香族化合物は、純粋な状態で、又は、前述の場合のように溶媒に事前に溶解させた後に、フッ素化ポリマーを含む液状組成物に加えることができる。

【0072】

本発明の更なる目的は、液状媒体中で分散又は溶解させた、 $-SO_2X$ 官能基を含む少なくとも1つのフッ素化ポリマーと、少なくとも1つのフッ素化芳香族化合物と、を含む液状組成物である。通常、液状媒体は、水、又は水とアルコールの混合物である。

【0073】

好ましくは、液状組成物のフッ素化ポリマーは、そのイオン型の状態であり、換言すれば、 $-SO_3M$ 官能基（式中、Mは、前記で定義される）、特に $-SO_3H$ 官能基を含む。

【0074】

前述の少なくとも1つのフッ素化ポリマーと、前述の少なくとも1つのフッ素化芳香族化合物と、を含む液状組成物は、任意選択で更なる成分を含んでもよい。TRITON（登録商標）界面活性剤、TERGITOL（登録商標）界面活性剤、並びに、通常、フィルム形成特性を有する熱可塑性フッ素化ポリマーのような非イオン性界面活性剤に言及することができる。液状組成物中に $-SO_2X$ 官能基を含むフッ素化ポリマーと組み合わせ使用可能である熱可塑性フッ素化ポリマーの中でも、PFA、ETFE、PCTFE、PDVF、ECTFE等に、言及することができる。

【0075】

使用条件でのより長い膜寿命によって示されるように、フッ素化芳香族化合物の存在によって、ラジカル分解に対する膜の抵抗が改善されることを示していることから、特に、本発明の組成物は、燃料電池用途に使用するイオン伝導膜の調製に適している。

【0076】

従って、本発明の第3の目的は、物品、特に、 $-SO_2X$ 官能基を含む少なくとも1つのフッ素化ポリマーと、前記で定義される少なくとも1つのフッ素化芳香族化合物と、を含む膜である。

【0077】

通常 $-SO_2X'$ 官能基、好ましくは $-SO_2F$ 官能基を含む少なくとも1つのフッ素化ポリマーと、固体形態の少なくとも1つの芳香族化合物と、を含む組成物は、従来の押し出し成形技術によって、有利には膜に変換可能である。

【0078】

押し出し成形されたフィルムは、次いで、前述のように、加水分解、即ち、 $-SO_2X'$ 官能基に対応する $-SO_3H$ 官能基に変換することによって、イオン伝導膜に変換可能である。

【0079】

膜は、含浸、キャストイング、例えばローラー塗工等の塗工、グラビア塗工、リバースロール塗工、浸し塗工、吹付塗工等の当技術分野で既知の技術を使用して、 $-SO_3M$ 官

10

20

30

40

50

能基、好ましくは - S O₃H 官能基を通常含む前述の少なくとも 1 つのフッ素化ポリマーと、前述の少なくとも 1 つの芳香族化合物と、を含む液状組成物から得ることができる。

【 0 0 8 0 】

本発明の膜は、任意選択で、例えば、押し出し成形した膜を適切な補強支持体に積層することで、又は液状組成物を多孔質支持体に含浸させることによって、補強してもよい。

【 0 0 8 1 】

適切は支持体は、広範囲の種類の構成要素から作成することができる。多孔質支持体は、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレン、又は例えばポリ(エチレンテレフタレート)などのポリエステル等の、織布又は不織布のポリオレフィン膜等の炭化水素ポリマーから作成することができる。一般的に、フッ素化ポリマーの多孔質支持体が、化学的に非常に不活性であることから、燃料電池用途での使用に好ましい。二軸延伸 P T F E 多孔質支持体(又は e P T F E 膜としても知られる)は、好ましい支持体の一つである。こうした支持体は、特に、G O R E - T E X (登録商標)、T E T R A T E X (登録商標)の商標名で市販されている。

10

【 0 0 8 2 】

本発明の組成物の範囲の中で前記に定義される全ての定義及び選好性は、組成物の調製方法、液状組成物、並びに前記の組成物を含むいかなる物品にも適用される。

【 0 0 8 3 】

ここにおいて、本発明は、以下の例を参照しより詳細に記載され、この目的は、例示的なものに過ぎず、本発明の範囲を限定することを意図しない。

20

【 0 0 8 4 】

本明細書に参考として組み込まれる特許、特許出願、及び刊行物のいずれかの開示が、用語に不明瞭さを与える範囲において、本明細書の記載と対立する場合は、本明細書の記載が優先するものとする。

【 実施例 】

【 0 0 8 5 】

実施例 1 - - S O₃H 官能基を含むフッ素化ポリマー (P 1) の調製

2 2 1 のオートクレーブ中に以下の試薬を充填した。

- 脱塩水 1 1 , 5 1、

- 式 : C F₂ = C F - O - C F₂ C F₂ - S O₂ F のモノマー 9 8 0 g

30

- C F₂ C 1 O (C F₂ C F (C F₃) O) n (C F₂ O) m C F₂ C O O K の 5 % 重量水溶液 3 1 0 0 g (平均分子重量 = 5 2 1、比 n / m = 1 0)

【 0 0 8 6 】

4 7 0 r p m で攪拌し、オートクレーブを、6 0 で加熱した。過硫酸カリウムの 6 g / 1 水系溶液を 1 5 0 m l の量加えた。圧力を、テトラフルオロエチレンを送り込むことで、1 2 バール (絶対) の値に維持した。

【 0 0 8 7 】

反応容器中にテトラフルオロエチレン 1 2 0 0 g を加えた後、C F₂ = C F - O - C F₂ C F₂ - S O₂ F モノマー 2 2 0 g を、オートクレーブに送り込まれたテトラフルオロエチレン 2 0 0 g 毎に加えた。

40

【 0 0 8 8 】

攪拌を停止して、オートクレーブを冷却し、テトラフルオロエチレンを排出することで内部圧力が低下することにより、反応を 2 8 0 分後に停止させた。全部でテトラフルオロエチレン 4 0 0 0 g を送り込んだ。

【 0 0 8 9 】

次いで、ラテックスを、凍結及び解凍することによって凝固させ、回収されたポリマーを水で洗浄し、1 5 0 で 2 4 時間乾燥した。次いで、ポリマーを、8 0 で 8 時間金属容器中フッ素ガスで処理し、その後窒素で数時間バージして、全ての残存する不安定な末端基を除去した。

【 0 0 9 0 】

50

こうして得られたポリマーを、80 で8時間水酸化カリウム溶液(10重量%)に浸漬させ、 $-SO_2F$ 官能基を $-SO_3K$ 官能基に変換させた後、室温にて脱塩水で洗浄した。

【0091】

室温にて2時間硝酸溶液(20重量%)に浸漬させた後、室温にて脱塩水で洗浄することで、 $-SO_3K$ 官能基を $-SO_3H$ 官能基に変換させた。

【0092】

次いで、得られた $-SO_3H$ 型のフッ素化ポリマー(P1)を、80 で真空オープン中にて乾燥させた。ポリマーの当量(EW)は、(前駆体ポリマーのIR分析によって)790 g / eqと計算された。

10

【0093】

実施例2 - P1の、並びに、P1及び $C_{12}F_{10}$ の液状組成物C1~C6の調製

実施例1のフッ素化ポリマーと水を含む液状組成物(C1)を、米国特許第4433082号明細書(DUPONT、1984年2月21日)に記載の手順に従って、250にてオートクレーブモデルLIMBO 350(Buchi Glas Uster)を用いて調製した。液状組成物には、30重量%のポリマーP1が含まれた。

【0094】

デカフルオロビフェニルをアセトンに溶解させ、次いで、攪拌下、前述の通り調製したC1の液状組成物に加えた。

【0095】

更に、組成物C6には、硝酸セリウム六水和物の形態で加えられたセリウム(III)イオンが含まれた。

20

【0096】

以下の組成物を調製した(全てのパーセントは、組成物の全重量に対する重量による)。

C2~C4: アセトン31.9%、水30.4%、n-プロパノール23.7%、P113.5%、 $C_{12}F_{10}$ 0.5%、

C5: アセトン54%、水20%、n-プロパノール16%、P19%、 $C_{12}F_{10}$ 1%。

C6: アセトン32%、水30%、n-プロパノール17%、P114%、N-エチルピロリドン6%、 $C_{12}F_{10}$ 0.54%、セリウム(III)0.02%

30

【0097】

実施例3 - N,N'-ジ(2-アミノエチル)-p,p'-オクタフルオロビフェニルアミン(2-NH₂-OFBF)の調製

脱塩水60g、エタノール300g、及びエチレンジアミン(1000mmol)60gを、不活性の雰囲気下(窒素)、凝縮装置及びマグネチックスターラーを備える500mlガラス反応容器の中に置いた。室温で5分攪拌後、デカフルオロビフェニル30g(90mmol)を、反応混合物に加えた。

【0098】

混合物を還流温度(約80)まで加熱し、次いで、11時間攪拌した。

40

【0099】

混合物を、窒素気流下(5Nl/h)、ロータリーエバポレーター中で90までの温度で蒸留し、エタノールを除去した。反応生成物は、蒸留した際の残渣に不溶となり、ろ過によって回収した。次いで、脱塩水で3回洗浄した後、100で3時間オープン中にて乾燥させ、生成物35gを得た。

【0100】

生成物をアセトンに溶解させ、NMR(¹⁹F NMRスペクトルが、Varian Mercury 300 MHz分光計にて記録された)にて特性評価し、2-NH₂-OFBFの97%を超えるモル純度を確認した。

【0101】

50

実施例 4 - P 1 及び 2 - NH₂ - O F B F の液状組成物 C 7 及び C 8 の調製

実施例 3 で調製した 2 - NH₂ - O F B F (g) を、水、1 - プロパノール、及び N - エチルピロリドンを通り調製した液状組成物 C 1 に加えることによって得られた液状組成物に、攪拌下、加えた。

【 0 1 0 2 】

第 2 の組成物を、2 - NH₂ - O F B F 及び硝酸セリウム六水和物を希釈した液状組成物 C 1 に加えることによって、同様に得た。

【 0 1 0 3 】

以下の組成物を調製した (全てのパーセントは、組成物の全重量に対する重量による) 。

C 7 : 水 4 5 %、n - プロパノール 3 5 %、P 1 1 5 %、N - エチルピロリドン 5 %、2 - NH₂ - O F B F 0 . 1 6 %

C 8 : 水 4 5 %、n - プロパノール 3 5 %、P 1 1 5 %、N - エチルピロリドン 5 %、2 - NH₂ - O F B F 0 . 1 6 %、セリウム (I I I) 0 . 0 2 %

【 0 1 0 4 】

実施例 5 - 液状組成物 C 1 ~ C 8 からの膜の調製

1 0 0 mm の内径を有する P T F E 環状フレーム上に載置された、0 . 2 μ m の平均孔径 (製造者により特定された) 及び 3 5 μ m の厚さを有する発泡 P T F E 支持体 (T E T R A T E X (登録商標) # 3 1 0 1) を、それぞれの液状組成物 (C 1 ~ C 8) に浸漬させ、次いで、6 5 の温度で 1 時間、9 0 で 1 時間、次いで、8 0 から 1 9 0 ~ 2 1 0 で 1 時間オープン中にて乾燥させた。

【 0 1 0 5 】

含浸させた支持体は、透明で無色であり、支持体の孔が完全に閉塞したことが示された。

【 0 1 0 6 】

得られた膜 (M 1 ~ M 8 と称する) の厚さは、1 5 ~ 3 0 μ m の範囲であった。

【 0 1 0 7 】

実施例 6 - 実施例 5 で調製した膜 M 1、M 3 ~ M 6、及び M 8 の燃料電池特性評価

膜 M 1、M 3 ~ M 6、及び M 8 を、2 5 c m² の作用面積を有する単セル (F u e l C e l l T e c h n o l o g y (登録商標)) に組み立て、A r b i n (登録商標) 5 0 W 試験スタンド上で試験した。膜を、E - T E K (登録商標) L T 2 5 0 E W ガス拡散電極 (0 . 5 m g / c m² P t) に組み付けた。

【 0 1 0 8 】

試験作動条件を、以下の通り固定した。

反応物質化学量論 : 2 . 8 空気 - 3 . 4 水素 (純水素 5 . 5 グレード)

反応物質湿度レベル : 1 0 0 %

電池温度 : 7 5

作動圧力 : 2 . 5 バール (絶対)

【 0 1 0 9 】

0 . 6 V の固定電圧における 2 4 時間の調整後、分極曲線を測定して膜性能を確認した。膜 M 3 ~ M 6 及び M 8 の伝導性は、基準膜 M 1 の伝導性と異なることはないことが判明した。

【 0 1 1 0 】

次いで、膜を、以下の作動条件にて試験した。

アノード側フロー : 5 0 0 s c c m 純水素、6 4 露点、1 バール (絶対)

カソード側フロー : 5 0 0 s c c m 純水素、6 4 露点、1 バール (絶対)

作動温度 : 9 0

開放回路電圧条件 (= 電流 0 アンペア)

【 0 1 1 1 】

試験の間、電圧をモニターした。試験の終了を、通常、膜にピンホールの形成が示され

10

20

30

40

50

るとされる 0.7 V 未満の電圧に設定した。結果を表 1 に記す。

【 0 1 1 2 】

【 表 1 】

表 1

膜	0.7V 未満の電圧に到達する時間(hr)
M1(基準)	230
M3	550
M4	540
M5	540
M6	750
M8	640

10

【 0 1 1 3 】

フッ素化ポリマー (P 1) 単体を含む膜 (基準膜 M 1) と比較して、本発明の組成物から得られた膜 (M 3 ~ M 6 、 M 8) は、燃料電池作動条件で、安定性が著しく増加することを示している。

【 0 1 1 4 】

実施例 7 - フェントン試験

20

フッ素化イオン交換膜の安定性及び耐久性は、フェントン試験を基準として、一般的に評価されており、この場合、鉄 (I I) イオン ($\cdot OH$ ラジカルにおける過酸化水素分解を触媒する) の存在下で、フッ素化膜を過酸化水素で処理した結果により離脱したフッ化物イオンの量が求められる。

【 0 1 1 5 】

以下の手順に従い試験を実施した。膜 M 1 及び M 2 のそれぞれ約 0.3 g の試験片を、50 で 5 時間、 $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2 \cdot 0.05 g$ を含む 15 % の過酸化水素溶液にさらした。次いで、溶液のフッ化物含有量を、イオンクロマトグラフィーを介して定量し、試験した材料のフッ素の全量に対する溶出したフッ化物イオン (F^-) のパーセントで表示した。結果を表 2 に記す。

30

【 0 1 1 6 】

【 表 2 】

表 2

膜	フッ化物イオン(ppm)
M1(基準)	3
M2	1.5

【 0 1 1 7 】

40

フッ素化芳香族化合物を含まない基準膜 (M 1) と比較して、フェントン試験によって検出した膜 M 2 から溶出したフッ化物イオンの量はより低いことから、本発明の組成物から得られた膜は、過酸化物の分解に対してより高い安定性を示すことが確認される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/060212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M8/10 C08J5/22
ADD.

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)

H01M B01D C08J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, FSTA, INSPEC, PAJ, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/083976 A1 (GODDARD WILLIAM A [US] ET AL) 20 April 2006 (2006-04-20) paragraphs [0028], [0029], [0032] - [0035], [0041] claims 1-12	1-16
Y	----- WO 2009/109780 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BARNWELL DAVID EDWARD [GB]; HODGKINSON ADAM) 11 September 2009 (2009-09-11) cited in the application page 2, line 13 - line 23 page 3, line 5 - line 11 page 3, line 25 - page 4, line 17 page 10, line 31 - page 11, line 11 ----- -/--	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 July 2012

Date of mailing of the international search report

13/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/060212

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	L.S. KOBRINA: "SOME PECULARITIES OF RADICAL REACTIONS OF POLYFLUOROAROMATIC COMPOUNDS", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 42, 1989, pages 301-344, XP002653216, the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060212

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006083976	A1	20-04-2006	NONE

WO 2009109780	A1	11-09-2009	CN 101971404 A 09-02-2011
			EP 2250698 A1 17-11-2010
			JP 2011514635 A 06-05-2011
			KR 20100134579 A 23-12-2010
			US 2011091790 A1 21-04-2011
			WO 2009109780 A1 11-09-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(74)代理人 100174883

弁理士 富田 雅己

(72)発明者 アヴァタネオ, マルコ

イタリア、ミラノ、アイ - 2 0 0 3 0 セナーゴ、ヴィア サッコ エ ヴァンツェッティ、2

(72)発明者 オルダーニ, クラウディオ

イタリア、(エムアイ)、アイ - 2 0 0 1 4 ネルヴィアーノ ピアッツァ 1 0 6 エムエー ブ
リガータ ガリバルディ、1

(72)発明者 マルキオンニ, ジュゼッペ

イタリア、ミラノ、アイ - 2 0 1 3 3 ヴィア アントニオ ヴァリスネリ、8

Fターム(参考) 4J002 BD121 BD151 EB106 EN026 FD016 GQ00

5G301 CD01

5H026 AA06 BB00 BB02 BB03 BB08 CX05 EE02 EE18 EE19 HH00

HH05