

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成20年3月13日 (2008.3.13)

【公表番号】特表2007-523066(P2007-523066A)

【公表日】平成19年8月16日 (2007.8.16)

【年通号数】公開・登録公報2007-031

【出願番号】特願2006-551531(P2006-551531)

【国際特許分類】

C 0 7 D 233/64 (2006.01)

C 0 8 F 26/06 (2006.01)

H 0 1 B 1/06 (2006.01)

H 0 1 M 8/02 (2006.01)

C 0 8 F 230/02 (2006.01)

C 0 8 F 28/04 (2006.01)

C 0 8 G 77/392 (2006.01)

C 0 8 F 12/30 (2006.01)

C 0 8 L 101/12 (2006.01)

C 0 8 K 3/24 (2006.01)

C 0 8 J 5/22 (2006.01)

C 0 7 D 249/04 (2006.01)

C 0 7 D 239/38 (2006.01)

C 0 7 D 249/06 (2006.01)

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

H 0 1 M 8/10 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 D 233/64 1 0 2

C 0 8 F 26/06

H 0 1 B 1/06 A

H 0 1 M 8/02 P

C 0 8 F 230/02

C 0 8 F 28/04

C 0 8 G 77/392

C 0 8 F 12/30

C 0 8 L 101/12

C 0 8 K 3/24

C 0 8 J 5/22 1 0 1

C 0 8 J 5/22 C E R

C 0 7 D 249/04 5 0 5

C 0 7 D 239/38 C S P

C 0 7 D 249/06 5 0 2

C 0 7 D 249/04 5 0 2

C 0 7 F 7/18 T

H 0 1 M 8/10

【手続補正書】

【提出日】平成20年1月28日 (2008.1.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造 X - Y - Z を有する ポリマーを含む膜、ここで

X は 窒素含有複素環 を含み；

Y は結合基であり；及び

Z はポリマー骨格であり；

膜はポリマー電解質膜である。

【請求項 2】

ポリマー電解質膜が、燃料電池の部品である、請求項 1 の膜。

【請求項 3】

窒素含有複素環が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1H - ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジン、プリン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン及びこれらの誘導体から成る群より選択される、請求項 1 の膜。

【請求項 4】

窒素含有複素環が 5 より低い pKa を有する、請求項 1 の膜。

【請求項 5】

窒素含有複素環が 2 . 6 以下の pKa を有する、請求項 1 の膜。

【請求項 6】

窒素含有複素環が、該環に結合した電子吸引基を有する、請求項 1 の膜。

【請求項 7】

電子吸引基が、フッ素原子又は少なくとも一つのフッ素原子を含む基である、請求項 6 の膜。

【請求項 8】

窒素含有複素環が、置換基としてフッ素原子又はフルオロアルキル基を有する、請求項 7 の膜。

【請求項 9】

窒素含有複素環が、約 2 . 6 より低い pKa を有するフッ素化されたイミダゾール環である、請求項 1 の膜。

【請求項 10】

Y が 2 以上の炭素原子を有するアルキル鎖を含む、請求項 1 の膜。

【請求項 11】

Z が、シリコン原子を含むハイブリッド無機 - 有機マトリックスを含む、請求項 1 の膜。

【請求項 12】

Z がポリ(ビニル)ポリマー骨格であり、かつ X がピリミジン、ピラゾール又はトリアゾールを含む、請求項 1 の膜。

【請求項 13】

窒素含有複素環がトリアゾールである、請求項 1 の膜。

【請求項 14】

ポリマー骨格がポリマー骨格に結合した酸性基を有する、請求項 1 の膜。

【請求項 15】

酸性基がホスホン酸基である、請求項 14 の膜。

【請求項 16】

酸性基がスルホン酸基である、請求項 14 の膜。

【請求項 17】

X がピリミジン、ピラゾール又はトリアゾールを含む、請求項 14 の膜。

【請求項 18】

X がフッ素化されたピリジン基を含む、請求項 14 の膜。

【請求項 19】

Z がシリコン原子を含むハイブリッド無機 - 有機マトリックスを含み、かつ X がトリアゾールである、請求項 14 の膜。

【請求項 20】

ポリマーが以下を含む、プロトン伝導性ポリマー：

ポリマー骨格；

該ポリマー骨格に結合した又はポリマー骨格中に含まれる窒素含有複素環、

該窒素含有複素環は、約 5 より低い p K a を有する。

【請求項 21】

該窒素含有複素環が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、ピリミジン、1 H - ベンゾトリアゾール、プリン、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリジン及びこれらの誘導体から成る群より選択される、請求項 20 のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項 22】

該窒素含有複素環が、ハロゲン化されたイミダゾール又はハロゲン化されたピリジンである、請求項 20 のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項 23】

該ポリマー骨格がポリ(ビニル)ポリマーであり、かつ該窒素含有複素環がトリアゾールである、請求項 20 のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項 24】

以下を含む、プロトン伝導性複合物：

酸性基を含む化合物；及び

結合基により第二の複素環に結合した第一の複素環を含む化合物、該結合基は 2 ~ 20 原子を有する。

【請求項 25】

酸性基を含む化合物が無機酸化合物であり、複合物がさらにプロトン伝導性ポリマーを含む、請求項 24 の複合物。

【請求項 26】

該化合物が構造 H 1 - L - H 2 を有する、請求項 24 の複合物：

ここで、

H 1 は第一の窒素含有複素環；

H 2 は第二の窒素含有複素環；及び

L は結合基であり、

該化合物はポリマーではない。

【請求項 27】

酸性基を含む化合物がポリマーである、請求項 26 の複合物。

【請求項 28】

該ポリマーがスルホン化されたポリマーである、請求項 26 の複合物。

【請求項 29】

該ポリマーが、スルホン化されたポリスルホンである、請求項 26 の複合物。

【請求項 30】

該第一の窒素含有複素環が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1 H - ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジン、プリン、イミダゾール、ピラゾール及びこれらの誘導体から成る群より選択される、請求項 26 の複合物。

【請求項 31】

該第一の窒素含有複素環が、トリアゾール又はピリミジンである、請求項 30 の複合物。

【請求項 32】

以下を含むプロトン伝導性ポリマー：

シリコン原子を含むハイブリッド無機 - 有機マトリックス；

該ハイブリッド無機 - 有機マトリックスに結合した酸性基；及び

該ハイブリッド無機 - 有機マトリックスに結合した窒素含有複素環。

【請求項 33】

該窒素含有複素環が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1H - ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジン、プリン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン及びこれらの誘導体から成る群より選択される、請求項 32 のプロトン伝導性ポリマー。

【請求項 34】

該窒素含有複素環が、フッ素化されたピリジン、ピリミジン、トリアゾール及びこれらの誘導体から成る群より選択される、請求項 32 のプロトン伝導性ポリマー。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

本発明に従う例示のポリマーは、さらに、ポリマー骨格に結合した無機酸基、及び／又は他のプロトン溶媒基、例えばイミダゾール及びこれらの誘導体、例えばフッ素化イミダゾール、例えば我々の同時係属特許出願において記載するようなものを含んでも良い。

本発明に従う例示の PEM は、さらに、遊離酸分子、水、不溶性無機酸塩等を含み、例えば我々の同時係属出願において述べているように、プロトン伝導性を高めても良い。酸性基、例えば遊離酸性分子の一部又はポリマー骨格に結合した酸性基は、化学技術において公知であり、かつ我々の同時係属出願中においてさらに考察されている。

本明細書に記載する化合物の適用は、イオン伝導性膜、例えばプロトン伝導性膜及びアルカリイオン伝導性膜を含む。他の PEM の用途は、我々の同時係属出願において開示されており、又は当業者にとって明らかであろう。向上した燃料電池が、少なくとも本明細書で開示した化合物を部分的に含む（又は用いて合成される）PEM を用いて製造できる。他の適用は、ダイレクトメタノール型燃料電池、エレクトロクロミック電池、コンデンサー及び他の電気化学的な装置を含んでも良い。本明細書に述べたポリマーを含む PEM は、乾燥大気中においてより高い温度で高いプロトン伝導性を；良好な機械的特性を；及び高い熱安定性を提供する。

なお、本発明の具体的な態様を以下に表す。

(1) 構造 X - Y - Z の化合物、ここで、

X は複素環を含み；

Y は結合基であり；及び

Z は重合可能な基又はポリマー骨格である。

(2) X が 7 より低い pKa を有する、(1) の化合物。

(3) X が 5 より低い pKa を有する、(1) の化合物。

(4) X が 2.6 以下の pKa を有する、(1) の化合物。

(5) X が窒素含有複素環、酸素含有複素環又は硫黄含有複素環を含む、(1) の化合物

。
(6) X が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1H - ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジン、プリン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン及びこれらの誘導体から成る群より選択される窒素含有複素環を含む、(1) の化合物。

(7) 該窒素含有複素環が、該環に結合した電子吸引基を有する、(6) の化合物。

(8) 該電子吸引基が、フッ素原子又は少なくとも一つのフッ素原子を含む基である、(6) の化合物。

(9) X が、約 2.6 より低い pKa を有するフッ素化されたイミダゾール環である、(6) の化合物。

(10) Y が 2 以上の炭素原子を有するアルキル鎖を含む、(6) の化合物。

- (1 1) Z が重合可能な基である、(6) の化合物。
- (1 2) Z がビニル基、エポキシ基又は加水分解可能なシリコン含有基である、(1 1) の化合物。
- (1 3) Z がポリマー骨格である、(6) の化合物。
- (1 4) Z が、シリコン原子を含むハイブリッド無機 - 有機マトリックスを含む、(6) の化合物。
- (1 5) 該ハイブリッド無機 - 有機マトリックスがそこへ結合した酸性基を有する、(1 4) の化合物。
- (1 6) Z が、ポリマー骨格に結合した酸性基を有するポリマー骨格である、(6) の化合物。
- (1 7) 該酸性基が、ホスホン酸基である、(1 6) の化合物。
- (1 8) 該窒素含有複素環が、置換基としてフッ素原子又はフルオロアルキル基を有する、(6) の化合物。
- (1 9) Z がポリ(ビニル)ポリマー骨格であり、かつ X がピリミジン、ピラゾール又はトリアゾール基を含む、(1) の化合物。
- (2 0) ポリマーが以下を含む、プロトン伝導性ポリマー：
- ポリマー骨格；
- 該ポリマー骨格に結合した又はポリマー骨格中に含まれる窒素含有複素環、
- 該窒素含有複素環は、約 5 より低い pK_a を有する。
- (2 1) 該窒素含有複素環が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、ピリミジン、1 H - ベンゾトリアゾール、プリン、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリジン及びこれらの誘導体から成る群より選択される、(2 0) のプロトン伝導性ポリマー。
- (2 2) 該窒素含有複素環が、ハロゲン化されたイミダゾール又はハロゲン化されたピリジンである、(2 0) のプロトン伝導性ポリマー。
- (2 3) 該ポリマー骨格がポリ(ビニル)ポリマーであり、かつ該窒素含有複素環がトリアゾールである、(2 0) のプロトン伝導性ポリマー。
- (2 4) 以下を含む、プロトン伝導性複合物：
- 無機酸化合物又は酸性基を含む化合物；及び
- 結合基により第二の複素環に結合した第一の複素環を含む化合物、該結合基は 2 ~ 2 0 原子を有する。
- (2 5) プロトン伝導性ポリマーをさらに含む、(2 4) の複合物。
- (2 6) 該化合物が構造 $H1 - L - H2$ を有する、(2 4) の複合物：
- ここで、
- H 1 は第一の窒素含有複素環；
- H 2 は第二の窒素含有複素環；及び
- L は結合基である。
- (2 7) 酸性基を含む化合物がポリマーである、(2 6) の複合物。
- (2 8) 該ポリマーがスルホン化されたポリマーである、(2 6) の複合物。
- (2 9) 該ポリマーが、スルホン化されたポリスルホンである、(2 6) の複合物。
- (3 0) 該第一の窒素含有複素環が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1 H - ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジン、プリン、イミダゾール、ピラゾール及びこれらの誘導体から成る群より選択される、(2 6) の複合物。
- (3 1) 該第一の窒素含有複素環が、トリアゾール又はピリミジンである、(3 0) の複合物。
- (3 2) 以下を含むプロトン伝導性ポリマー：
- シリコン原子を含むハイブリッド無機 - 有機マトリックス；
- 該ハイブリッド無機 - 有機マトリックスに結合した酸性基；及び
- 該ハイブリッド無機 - 有機マトリックスに結合した窒素含有複素環。
- (3 3) 該窒素含有複素環が、1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、

1 H - ベンゾトリアゾール、ピリミジン、ピラジン、プリン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン及びこれらの誘導体から成る群より選択される、(3 2) のプロトン伝導性ポリマー。

(3 4) 該窒素含有複素環が、フッ素化されたピリジン、ピリミジン、トリアゾール及びこれらの誘導体から成る群より選択される、(3 2) のプロトン伝導性ポリマー。

(3 5) 酸性基含有ポリマー及び柔軟な有機置換基を有する複素環化合物を含む、プロトン伝導性複合物。

(3 6) 本明細書で実質的に記載された化合物。

(3 7) (1) - (1 9) 及び (3 6) の化合物、(2 0) - (2 3) 及び (3 2) - (3 4) のプロトン伝導性ポリマー、又は (2 4) - (3 1) 及び (3 5) の複合物を含む、ポリマー電解質膜。

(3 8) (3 7) のポリマー電解質膜を含む燃料電池。

(3 9) 本明細書で実質的に記載された化合物の調製方法。