

【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 7 部門第 1 区分

【発行日】平成22年4月15日(2010.4.15)

【公表番号】特表2001-521270(P2001-521270A)

【公表日】平成13年11月6日(2001.11.6)

【出願番号】特願2000-517454(P2000-517454)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/90 (2006.01)

B 0 1 J 13/00 (2006.01)

B 0 1 J 31/28 (2006.01)

B 0 1 J 35/12 (2006.01)

C 0 1 G 55/00 (2006.01)

H 0 1 M 4/86 (2006.01)

H 0 1 M 4/88 (2006.01)

H 0 1 M 4/92 (2006.01)

H 0 1 M 8/10 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/90 B

B 0 1 J 13/00 C

B 0 1 J 31/28 M

B 0 1 J 35/12

C 0 1 G 55/00

H 0 1 M 4/86 B

H 0 1 M 4/88 K

H 0 1 M 4/92

H 0 1 M 8/10

【誤訳訂正書】

【提出日】平成22年3月1日(2010.3.1)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】特許請求の範囲

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の製造法であって、

a) 白金化合物一種またはそれ以上および所望の場合 R h、R u、I r または P d の一種またはそれ以上の化合物と還元剤との反応により金属コロイド溶液を調製する、ここで、少なくとも一種のカチオン交換ポリマーを金属コロイド溶液の安定化のために使用する

b) 工程 a) により得られた溶液と微細に分散させた担体とを接触させる、そして

c) 濾過または遠心分離により触媒を分離する

各工程を含み、カチオン交換ポリマーが、スルホン化ポリアリーテルケトン類、スルホン化ポリエーテルスルホン類、スルホン化ポリフェニレンスルフィド類およびスルホン化アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレンコポリマー類 (A B S) からなる群から選択され、前記還元剤との反応による還元を前記カチオン交換ポリマーの存在下で行うか、または前記還元工程後に、前記カチオン交換ポリマーを前記溶液に加える前記触媒の製造法。

【請求項 2】 前記還元剤との反応による還元を、水、水と少なくとも一種の水混和性有機溶媒との混合物中でまたは有機溶媒中で水の不存在下で行う請求項 1 に記載の方法

。

【請求項 3】 前記使用する白金化合物が水溶性化合物である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 溶媒を基準とした前記 Pt 化合物または前記 Pt と前記 Rh、Ir、Ru および／もしくは Pd との化合物の濃度が 0.1～100 g/l の溶媒である請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 前記使用するカチオン交換ポリマーのイオン交換容量が 0.5～5 meq/g である請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 前記スルホン化カチオン交換ポリマーのスルホン化度が 20～95% である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記使用する還元剤が、水素化ホウ素ナトリウム、水素、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩、または一価アルコールもしくは二価アルコールである請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 前記使用する還元剤がヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩である請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記金属コロイドの製造を 0～200℃の範囲内の温度で行う請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】 前記カチオン交換ポリマーで安定化した金属コロイド溶液を、a) 工程および b) 工程の間で精製または濃縮する請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】 請求項 1 に記載の方法により得ることのできる微細に分散された担体及び金属コロイドを含む触媒であって、一種以上の白金化合物および所望の場合 Rh、Ru、Ir または Pd の一種またはそれ以上の化合物を含み、前記金属コロイドがカチオン交換ポリマーにより安定化され、当該カチオン交換ポリマーがスルホン化ポリアリールエーテルケトン類、スルホン化ポリエーテルスルホン類、スルホン化ポリフェニレンスルフィド類、およびスルホン化アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレンコポリマー類 (ABS) からなる群から選択される、前記触媒。

【請求項 12】 前記使用するカチオン交換ポリマーのイオン交換容量が 0.5～5 meq/g である請求項 11 に記載の触媒。

【請求項 13】 前記金属コロイドの水に対する溶解度が金属の濃度を基準に少なくとも 50 g/l である請求項 11 または 12 に記載の触媒。

【請求項 14】 前記微細に分散された担体が炭素、とくにカーボンブラックまたはグラファイトを含む請求項 11 に記載の触媒。

【請求項 15】 燃料電池または電気分解セルのための請求項 11～14 のいずれかに記載の触媒の使用。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0046

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0046】

本発明の金属コロイドは、特に燃料電池用の触媒として適している。この目的のため、例えば、微細に分散させた担体、例えば、炭素、カーボンブラックまたはグラファイトが本発明の金属コロイド溶液と接触し、当該触媒が濾過や遠心分離のようなそれ自身公知の方法で液相から分離される。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0057

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0057】

【実施例】

(実施例 1)

2 リットルのコニカルフラスコ中に 570 ml の脱イオン水、30 g の 5 % 濃度のスルホン化Hostatec (登録商標) (ポリエーテルケトン(PEEK)、分子量Mn: 約40,000、製造者Hoechst AG, Frankfurt am Main; スルホン化度: 65 %) のN-メチルピロリドン溶液および 2.50 g (約5ミリモル) のヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (白金含量: 約40 %) を入れた。5 % 濃度のアンモニア溶液を、pH が 7.0 に達するまで滴加した。次いで、90 ~ 95 °C で激しく攪拌しながら、20 ml 脱イオン水に 2.50 g (21 ミリモル) のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩(Rongalit)を溶解させた溶液を加えた。溶液は短時間明るい色になり、次いで暗赤褐色になった。室温で15時間放置し、その後、得られたヒドロゾルをG4ガラスフリットを通して濾過し、濾液を750 ml のアセトンと混合し、5分間攪拌し、形成した沈殿を3時間かけて沈降させた。上澄み液の殆どをデカントで除き、残りを15分間7,000 rpmで遠心分離した。デカンテーションおよび遠心分離からの上澄み液を500 ml のアセトンと混合し、遠心分離した。これら2回の遠心分離残査を合わせ、30 ml の脱イオン水に溶解させ、90 ml のアセトンを添加することにより沈殿をさせ、再度遠心分離した。得られた湿った残査を水に溶解させ20 gを得た。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0061

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0061】

(実施例 2)

2 リットルのコニカルフラスコ中に 500 ml の脱イオン水、50 g の 2 % 濃度のスルホン化Hostatec (登録商標) (ポリエーテルケトン(PEEK)、分子量Mn: 約40,000、製造者Hoechst AG, Frankfurt am Main; スルホン化度: 74.2 %) のN-メチルピロリドン溶液および 2.50 g (約5ミリモル) のヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (白金含量: 約40 %) を入れた。5 % 濃度のアンモニア溶液を、pH が 7.0 に達するまで滴加した。次いで、90 ~ 95 °C で激しく攪拌しながら、20 ml 脱イオン水に 2.50 g (21 ミリモル) のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩(Rongalit)を溶解させた溶液を加えた。溶液は短時間明るい色になり、次いで暗赤褐色になった。室温で20時間放置し、次いで、ゾルを600 ml のアセトンと混合し、5分間攪拌し、形成した沈殿を4時間かけて沈降させた。上澄み液の殆どをデカントで除き、残りを15分間7,000 rpmで遠心分離した。遠心分離残査を50 ml の脱イオン水に溶解させ、100 ml のアセトンを添加することにより沈殿をさせ、再度遠心分離した。得られた湿った残査を40 ml の水に溶解させ、10 g のN-メチルピロリドンの添加後、20 g に濃縮した。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0065

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0065】

(実施例 3)

2 リットルのコニカルフラスコ中に 500 ml の脱イオン水および 170 g のN-メチルピロリドンを入れた。50 g の 2 % 濃度のスルホン化Victrex (登録商標) (ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、分子量Mn: 約80,000、製造者: ICI; スルホン化度: 50.7 %) N-メチルピロリドン溶液および 2.50 g (約5ミリモル) のヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (白金含量: 約40 %) を加え、次いで、5 % 濃度のアンモニア溶液を、pH が 7.0 に達するまで滴加した。次いで、90 ~ 95 °C で激しく攪拌しながら、20

m l 脱イオン水に 2. 5 0 g (2 1 ミリモル) のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩(Rongalit：登録商標)を溶解させた溶液を加えた。溶液は短時間明るい色になり、次いで暗赤褐色になった。室温に冷却し、2 0 時間放置し、次いで、ゾルを 6 0 0 m l のアセトンと混合し、5 分間攪拌し、形成した沈殿を 4 時間かけて沈降させた。上澄み液の殆どをデカントで除き、残りを 1 5 分間 7, 0 0 0 r p m で遠心分離した。遠心分離残渣を 5 0 m l の脱イオン水に溶解させ、1 0 0 m l のアセトンを添加することにより沈殿をさせ、再度遠心分離した。得られた湿った残渣を 4 0 m l の水に溶解させ、1 0 g の N-メチルピロリドンを加えた後、2 0 g に濃縮した。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 6 9

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 6 9】

(比較例 4)

2 リットルのコニカルフラスコ中に 5 0 0 m l の脱イオン水を入れた。5 0 g の 2 % 濃度の Nafion (登録商標) 117 の N-メチルピロリドン溶液 (Nafion 117 は E. I. DuPont de Nemours から商業的に入手できる過フッ素化カチオン-交換膜である。1. 9 4 g の Nafion (登録商標) 117 片を攪拌しながら 1 0 0 g の N-メチルピロリドン中で 1 6 時間 1 9 0 ~ 1 9 5 °C で加熱し、得られた溶液を減圧下で蒸発させ乾燥させた。残渣 (1 g) を 5 0 g の N-メチルピロリドンに溶解させた。) および 1. 0 0 g (約 2 ミリモル) のヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (白金含量：約 4 0 %) を加え、次いで、5 % 濃度のアンモニア溶液を、p H が 7. 0 に達するまで滴加した。次いで、9 0 ~ 9 5 °C で激しく攪拌しながら、2 0 m l 脱イオン水に 1. 0 0 g (8. 5 ミリモル) のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩(Rongalit：登録商標)を溶解させた溶液を加えた。溶液は短時間明るい色になり、次いで暗赤褐色になった。室温に冷却し、2 0 時間放置し、次いで、ヒドロゾルを 6 0 0 m l のアセトンと混合し、5 分間攪拌し、形成した沈殿を 3 時間かけて沈降させた。上澄み液の殆どをデカントで除き、残りを 1 5 分間 7, 0 0 0 r p m で遠心分離した。遠心分離残渣を真空デシケーター中の濃硫酸上で乾燥させた。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 7 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 7 1】

(比較例 5)

2 リットルのコニカルフラスコ中に 5 0 0 m l の脱イオン水を入れた。1. 0 0 g (約 2 ミリモル) のヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (白金含量：約 4 0 %) を加え、次いで、5 % 濃度のアンモニア溶液を、p H が 7. 0 に達するまで滴加した。次いで、9 0 ~ 9 5 °C で激しく攪拌しながら、2. 0 g の 5 % 濃度の Nafion 過フッ素化カチオン-交換粉末の水と低級脂肪酸アルコールとの混合物中の溶液 (Aldrich-Chemie GmbH & Co KG, D-8 9552 Steinheim から調達) および次いで 2 0 m l 脱イオン水に 1. 0 0 g (8. 5 ミリモル) のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩(Rongalit：登録商標)を溶解させた溶液を加えた。溶液は短時間明るい色になり、次いで暗赤褐色になった。室温に冷却し、6 時間放置し、次いで、ヒドロゾルを 1 0 0 0 m l のアセトンと混合し、5 分間攪拌し、形成した沈殿を 1 5 時間かけて沈降させた。上澄み液の殆どをデカントで除き、残りを 1 5 分間 7, 0 0 0 r p m で遠心分離した。遠心分離残渣を水中にすべて溶解させ、1 0. 0 g の赤褐色ゾルを得た。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】 0 0 7 3

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 7 3】

(実施例 6)

1 リットルのコニカルフラスコ中に 5 0 0 m l の脱イオン水を入れた。2 . 0 0 g (約 4 ミリモル) のヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (白金含量: 約 4 0 %)、0 . 4 0 g (約 0 . 8 ミリモル) ヘキサクロロイリジウム (I V) 酸水和物および 1 0 g の 5 % 濃度のスルホン化Victrex (登録商標、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K) 分子量 M n : 約 8 0 , 0 0 0、製造者: I C I ; スルホン化度: 5 0 . 7 %) の N - メチルピロリドン溶液を加えた。p H が 7 . 0 に達するまで、この溶液を 5 % 濃度のアンモニア溶液と混合した。9 5 ~ 9 8 °C で激しく攪拌しながら、2 0 m l 脱イオン水に 1 . 7 7 g (約 1 5 ミリモル) のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩 (Rongalit: 登録商標) を溶解させた溶液を加えた。溶液は短時間明るい色になり、次いで暗赤褐色になった。室温に冷却し、2 0 時間放置し、次いで、形成したヒドロゾルを 4 リットルガラスビーカー中の 3 5 0 0 m l のアセトンと混合し、5 分間攪拌し、形成した沈殿を 2 0 時間かけて沈降させた。上澄み液の殆どをデカントで除き、残りを 1 5 分間 7 , 0 0 0 r p m で遠心分離した。遠心分離残渣を 1 0 0 m l の水に溶解させ、1 5 0 m l のアセトンの添加により再沈殿を起こし遠心分離した。残渣を水に溶解し 2 0 g にした。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 7 4

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 7 4】

(実施例 7)

1 リットルのコニカルフラスコ中に 5 0 0 m l の脱イオン水を入れた。2 . 0 0 g (約 4 ミリモル) のヘキサクロロ白金 (I V) 酸水和物 (白金含量: 約 4 0 %)、0 . 3 0 g (約 1 ミリモル) ルーテニウム (I I I) クロリド水和物および 1 0 g の 5 % 濃度のスルホン化Victrex (登録商標、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K) 分子量 M n : 約 8 0 , 0 0 0、製造者: I C I ; スルホン化度: 5 0 . 7 %) の N - メチルピロリドン溶液を加えた。p H が 7 . 0 に達するまで、この溶液を 5 % 濃度のアンモニア溶液と混合した。9 5 ~ 9 8 °C で激しく攪拌しながら、2 0 m l 脱イオン水中に 1 . 7 7 g (約 1 5 ミリモル) のヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩 (Rongalit: 登録商標) を溶解させた溶液を加えた。溶液は短時間明るい色になり、次いで暗赤褐色になった。室温に冷却し、2 0 時間放置し、次いで、形成したヒドロゾルを 4 リットルガラスビーカー中の 3 0 0 0 m l のアセトンと混合し、5 分間攪拌し、形成した沈殿を 5 時間かけて沈降させた。上澄み液の殆どをデカントで除き、残りを 1 5 分間 7 , 0 0 0 r p m で遠心分離した。遠心分離残渣を 1 0 0 m l の水に溶解させ、1 5 0 m l のアセトンの添加により再沈殿を起こし遠心分離した。残渣を水に溶解し 2 0 . 0 g にした。

【誤訳訂正 1 0】

【訂正対象書類名】 明細書

【訂正対象項目名】 0 0 7 7

【訂正方法】 変更

【訂正の内容】

【0 0 7 7】

(比較例 9)

実施例 8 中の手順と同じだった。2 . 0 0 g の Vulcan XC 72R を 2 0 m l の水および 5 m l のメタノール中に懸濁させた。回転を継続しながら、保護コロイドとして過フッ素化カチオン交換樹脂を使用して 比較例 5 に記載したとおりにして調製した 6 . 7 g の Nafi

on-安定化白金ゾルを1時間にわたって20～25℃でこの懸濁物中にポンピングした。さらに2時間懸濁物を回転させ、次いで、遠心分離した。遠心分離残査を真空デシケータ中の濃硫酸上で乾燥した。得られた重量は2.20 gだった。

【誤訳訂正11】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0083

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0083】

(比較例13)

実施例8に類似の方法を使用して固定化を行った。使用した担体材料は、ポリベンズイミダゾールの溶液で予め処理したVulcan XC 72R（製造者：Cabot B. V., Rozenburg, Netherlands）2.00 gだった。比較例5に記載したとおりにして製造した6.6 g（約0.33 gの白金、安定剤：Nafion：登録商標）のゾル濃縮物を使用した。得られた重量は1.68 gだった。