

(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2007-515514

(P2007-515514A)

(43) 公表日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
<b>CO8F 8/00</b>	CO8F 8/00	4J100
<b>HO1M 8/02</b>	HO1M 8/02	P 5G301
<b>HO1M 8/10</b>	HO1M 8/10	5H026
<b>HO1B 1/06</b>	HO1B 1/06	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-541568 (P2006-541568)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(86) (22) 出願日	平成16年11月19日 (2004.11.19)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成18年7月11日 (2006.7.11)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(86) 國際出願番号	PCT/US2004/039023	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02005/053076	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 國際公開日	平成17年6月9日 (2005.6.9)		
(31) 優先権主張番号	10/720, 906		
(32) 優先日	平成15年11月24日 (2003.11.24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】芳香族スルホン架橋を有するポリマー電解質

## (57) 【要約】

スルホン酸基またはそれらの前駆物質によって芳香族架橋剤または芳香族架橋側基と架橋させて芳香族スルホンを形成することによってスルホン酸側基を有する架橋ポリマーを得るための方法が提供される。かかる架橋ポリマーを用いて燃料電池などの電解槽に使用できるポリマー電解質膜 (P E M) を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) 式 -  $\text{SO}_2\text{X}$  (各  $\text{X}$  が独立して、  $\text{F}$ 、  $\text{Cl}$ 、  $\text{Br}$ 、  $\text{I}$ 、  $-\text{OH}$  または  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$  から選択され、  $\text{R}^2$  が、 1 ~ 18 個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、置換されてもよい) の基を含有する側基を含む高フッ素化ポリマーを提供する工程と、

b) 前記ポリマーを式  $\text{Ar}_n\text{R}^1$  (各  $\text{Ar}$  が独立して、 6 ~ 24 個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各  $\text{Ar}$  が置換されてもよく、  $\text{R}^1$  が直接結合または芳香族もしくは脂肪族結合基であり、  $\text{R}^1$  が直鎖、分岐状、環状、ヘテロ原子、ポリマー、ハロゲン化、フッ素化されるかまたは置換されてもよく、  $n$  が少なくとも 2 である) の架橋剤と反応させて架橋を形成する工程と、を含む、架橋ポリマーの製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記架橋が式  $(-\text{SO}_2\text{Ar})_n\text{R}^1$  の単位を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

a) 式 -  $\text{SO}_2\text{X}$  (各  $\text{X}$  が独立して、  $\text{F}$ 、  $\text{Cl}$ 、  $\text{Br}$ 、  $\text{I}$ 、  $-\text{OH}$  または  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{R}^2$  から選択され、  $\text{R}^2$  が、 1 ~ 18 個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、置換されてもよい) の基を含有する第 1 の側基と、基 -  $\text{Ar}$  (各  $\text{Ar}$  が独立して、 6 ~ 24 個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各  $\text{Ar}$  が置換されてもよい) を含有する第 2 の側基とを含む高フッ素化ポリマーを提供する工程と、

b) 前記ポリマーを反応させて前記第 1 および第 2 の側基の間の架橋を形成する工程と、を含む、架橋ポリマーの製造方法。

20

## 【請求項 4】

前記架橋が式 -  $\text{SO}_2\text{Ar}$  - の単位を含む、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記工程 b) の前に、 c) 前記ポリマーを膜に形成する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記工程 b) の後に、 d) 式 -  $\text{SO}_2\text{X}$  の一切の残りの基をスルホン酸基に変換する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 7】

高フッ素化ポリマーを提供する工程 a) が、

e) 式 -  $\text{SO}_2\text{F}$  の基を含有する側基を含む高フッ素化ポリマーを提供する工程と、

f) 前記 -  $\text{SO}_2\text{F}$  基の少なくとも一部を -  $\text{SO}_2\text{Cl}$  に変換する工程と、を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

スルホン酸基を含む主鎖、側基と、式  $(-\text{SO}_2\text{Ar})_n\text{R}^1$  (各  $\text{Ar}$  が独立して、 6 ~ 24 個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各  $\text{Ar}$  が置換されてもよく、  $\text{R}^1$  が直接結合または芳香族もしくは脂肪族結合基であり、  $\text{R}^1$  が直鎖、分岐状、環状、ヘテロ原子、ポリマー、ハロゲン化、フッ素化されるかまたは置換されてもよく、  $n$  が少なくとも 2 である) の単位を含む架橋とを含む、高フッ素化架橋ポリマー。

40

## 【請求項 9】

スルホン酸基を含む主鎖、側基と、式 -  $\text{SO}_2\text{Ar}$  - (各  $\text{Ar}$  が独立して、 6 ~ 24 個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各  $\text{Ar}$  が置換されてもよい) の単位を含む架橋とを含む、高フッ素化架橋ポリマー。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の高フッ素化架橋ポリマーを含むポリマー電解質膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、スルホン酸基またはそれらの前駆物質によって芳香族架橋剤または芳香族架橋側基と架橋させて芳香族スルホンを形成することによってスルホン酸側基を有する架橋

50

ポリマーを得る方法に関する。かかる架橋ポリマーを用いて燃料電池などの電解槽に使用できるポリマー電解質膜(PEM)を製造することができる。

【背景技術】

【0002】

テトラフルオロエチレン(TFE)と式： $\text{FSO}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ のコモノマーとのコポリマーが公知であり、スルホン酸の形で、すなわち、 $\text{FSO}_2 -$ 末端基が $\text{HSO}_3^-$ に加水分解されて、デラウェア州、ウィルミントンのデュポン・ケミカル・カンパニー(DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware)によって商品名ナフィオン(Nafion)（登録商標）として販売されている。ナフィオン（登録商標）燃料電池に使用するためのポリマー電解質膜の作製に一般に用いられる。

10

【0003】

テトラフルオロエチレン(TFE)と式： $\text{FSO}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ のコモノマーとのコポリマーが、燃料電池に使用するためのポリマー電解質膜の作製において公知であり、スルホン酸の形で、すなわち、 $\text{FSO}_2 -$ 末端基が $\text{HSO}_3^-$ に加水分解されて、販売されている。

【0004】

2002年、12月19日に出願された米国特許出願第10/325,278号明細書には、高フッ素化主鎖と、式：

$\text{YOSO}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} -$  [ポリマー主鎖]

20

(上式中、Yが $\text{H}^+$ またはアルカリ金属カチオンなどの一価カチオンである)の反復側基とを含むポリマーを含む90ミクロン以下の厚さのポリマー電解質膜が開示されている。典型的に、膜はキャスト膜である。典型的に、前記ポリマーは、22,000より多い水和物を有する。典型的に、前記ポリマーは、800~1200の当量を有する。

【0005】

国際公開第01/27167号パンフレットには、フッ素化架橋基と架橋される親水性官能基を有する架橋フルオロカーボンポリマー組成物が開示されているとされている。

【0006】

米国特許出願公開第2003/0032739号明細書には、ハロ芳香族化合物を含めてもよい架橋剤とポリマー上のスルフィネート基- $\text{SO}_2\text{Me}$ との反応によって架橋されて：ポリマー- $\text{SO}_2$ -アリーレン- $\text{SO}_2$ -ポリマーを含有することができる架橋を形成する、カチオン交換基の前駆物質を有してもよい1つ以上のポリマーからなる共有結合によって架橋されたポリマーまたはポリマー膜が開示されている。

30

【0007】

米国特許第6,090,895号明細書には、酸性官能基を生成する種と架橋することによって架橋スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリスチレン、および他の酸性ポリマーなどのイオン伝導性膜として有用な架橋酸性ポリマーを製造する方法が開示されている。架橋剤は、酸基をイミド官能基に変換することによって酸官能基に結合するのが好ましく、それは、その中のN-H結合の酸度のために、酸基の占有によって失われた酸度を補い、従って、膜強度および膨張に対する耐性に寄与しながら膜導電率を維持する。

40

【0008】

米国特許出願公開第2003/0092940号明細書には、芳香族種と式：

$(\text{X}-\text{SO}_2-)_m - \text{QH} - (-\text{SO}_2-\text{R}_1)_n$

[上式中、QがCまたはNであり、各Xが独立して、ハロゲン、典型的にFまたはClからなる群から選択され、各R<sub>1</sub>が独立して、脂肪族および芳香族基からなる群から選択され、直鎖、分岐状、環状、ヘテロ原子、ポリマー、ハロゲン化、フッ素化または置換されるかまたはされなくともよく、mが0より大きく、QがNであるとき、m+n=2であり、QがCであるとき、m+n=3である]の反応体との反応によって芳香族イミドおよび芳香族メチリジントリスルホニル種を製造する方法が開示されている。Arは、芳香族

50

高分子化合物から誘導されてもよい。さらに、前記文献には、式：(Ar-SO<sub>2</sub>-)<sub>m</sub>-QH-(-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>)<sub>n</sub>の化合物(R<sub>1</sub>が、スルホン酸、カルボン酸およびホスホン酸から選択された高度に酸性の基を含み、Arが芳香族化合物から誘導される)が開示されている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、架橋ポリマーおよび架橋ポリマーの製造方法を提供するものであり、この方法は、a)式-SO<sub>2</sub>X(各Xが独立して、F、Cl、Br、I、-OHまたは-O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>から選択され、R<sup>2</sup>が、1~18個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、置換されてもよい)の基を含有する側基を含む高フッ素化ポリマーを提供する工程と、b)前記ポリマーを式Ar<sub>n</sub>R<sup>1</sup>(各Arが独立して、6~24個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各Arが置換されてもよく、R<sup>1</sup>が直接結合または芳香族もしくは脂肪族結合基であり、R<sup>1</sup>が直鎖、分岐状、環状、ヘテロ原子、ポリマー、ハロゲン化、フッ素化されるかまたは置換されてもよく、nが少なくとも2である)の架橋剤と反応させて式(-SO<sub>2</sub>Ar)<sub>n</sub>R<sup>1</sup>の単位を含む架橋を形成する工程と、を含む。1つの実施態様において、ポリマーが、-SO<sub>2</sub>Fを含有する側基を含み、次いで-SO<sub>2</sub>F基の少なくとも一部を-SO<sub>2</sub>Clまたは-SO<sub>2</sub>-O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>に変換して反応させる。1つの実施態様において、ポリマーは、架橋する前に膜に、典型的に90ミクロン以下の厚さの膜に形成される。典型的に、残りの-SO<sub>2</sub>X基は、架橋した後にスルホン酸基に変換される。

【0010】

別の態様において、本発明は、スルホン酸基を含む主鎖、側基と、式(-SO<sub>2</sub>Ar)<sub>n</sub>R<sup>1</sup>(各Arが独立して、6~24個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各Arが置換されてもよく、R<sup>1</sup>が直接結合または芳香族もしくは脂肪族結合基であり、Rが直鎖、分岐状、環状、ヘテロ原子、ポリマー、ハロゲン化、フッ素化されるかまたは置換されてもよく、nが少なくとも2である)の単位を含む架橋とを含む高フッ素化架橋ポリマーを提供する。1つの実施態様において、ポリマーは、典型的に90ミクロン以下の厚さのポリマー電解質膜である。代表的な側基には、式-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Hの基および式-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Hの基などがある。

【0011】

別の態様において、本発明は、a)式-SO<sub>2</sub>X(各Xが独立して、F、Cl、Br、I、-OHまたは-O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>から選択され、R<sup>2</sup>が、1~18個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、置換されてもよい)の基を含有する第1の側基と、基-Ar(各Arが独立して、6~24個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各Arが置換されてもよい)を含有する第2の側基とを含む高フッ素化ポリマーを提供する工程と、b)前記ポリマーを反応させて式-SO<sub>2</sub>Ar-の単位を含む前記第1および第2の側基の間の架橋を形成する工程とを含む、架橋ポリマーの製造方法を提供する。1つの実施態様において、前記ポリマーは、-SO<sub>2</sub>Fを含有する第1の側基を含み、次いで-SO<sub>2</sub>F基の少なくとも一部を-SO<sub>2</sub>Clまたは-SO<sub>2</sub>-O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>に変換して反応させる。1つの実施態様において、前記ポリマーは、架橋する前に膜に、典型的に90ミクロン以下の厚さの膜に形成される。典型的に、残りの-SO<sub>2</sub>X基は、架橋した後にスルホン酸基に変換される。

【0012】

別の態様において、本発明は、スルホン酸基を含む主鎖、側基と、式-SO<sub>2</sub>Ar-(各Arが独立して、6~24個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各Arが置換されてもよい)の単位を含む架橋とを含む高フッ素化架橋ポリマーを提供する。1つの実施態様において、ポリマーは、典型的に90ミクロン以下の厚さのポリマー電解質膜である。代表的な側基には、式-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Hの基および式-O-

10

20

30

40

50

$\text{C F}_2 - \text{C F}(\text{C F}_3) - \text{O} - \text{C F}_2 - \text{C F}_2 - \text{S O}_3\text{H}$  の基などがある。

【0013】

本出願において、

ポリマーの「当量」(E W)は、塩基の1当量を中和するポリマーの重量を意味する。

ポリマーの「水和物」(H P)は、膜中に存在するスルホン酸基の1当量当たり膜によつて吸収された水の当量数(モル)にポリマーの当量を乗じた値を意味する。

「高フッ素化」は、40重量%以上、典型的に50重量%以上およびより典型的に60重量%以上の量においてフッ素を含有することを意味する。

「置換された」は、化学種について、所望の生成物または方法を妨げない通常の置換基によって置換されることを意味し、例えば、置換基は、アルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ( F、C l、B r、I )、シアノ、ニトロなどであつてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

簡潔に言えば、本発明は、スルホン酸基またはそれらの前駆物質によって芳香族架橋剤または芳香族架橋側基と架橋させて芳香族スルホンを形成することによって、スルホン酸側基を有する架橋ポリマーを得る方法を提供する。かかる架橋ポリマーを用いて燃料電池などの電解槽に使用できるポリマー電解質膜(PEM)を製造することができる。

【0015】

燃料電池に使用するための膜電極接合体(MEA)の製造において本発明による架橋ポリマーから製造されたPEMを用いてもよい。MEAは、水素燃料電池などのプロトン交換膜燃料電池の中心的要素である。燃料電池は、水素などの燃料と酸素などの酸化剤との触媒組合せによって有用な電気を生じる電気化学電池である。代表的なMEAは、固体電解質として機能する、ポリマー電解質膜(PEM)(イオン導電性膜(ICM)としても知られている)を含む。PEMの一方の面は、アノード電極層と接触しており、反対側の面は、カソード電極層と接触している。各電極層は、電気化学触媒を含有し、典型的に白金属を含有する。気体拡散層層(GDL)は、アノードおよびカソード電極材料へのおよびそれらからの気体輸送を容易にし、電流を伝導する。GDLはまた、流体輸送層(FTL)または拡散体/集電体(DCC)と呼ばれることがある。アノードおよびカソード電極層を触媒インクの形でGDLに適用してもよく、得られたコーティングされたGDLをPEMで挟んで5層MEAを形成してもよい。代わりに、アノードおよびカソード電極層を触媒インクの形でPEMの対向した面に適用してもよく、得られた触媒コーティングされた膜(CCM)を2つのGDLで挟んで5層MEAを形成してもよい。5層MEAの5層は、順に、アノードGDL、アノード電極層、PEM、カソード電極層、およびカソードGDLである。代表的なPEM燃料電池において、水素の酸化によってプロトンがアノードに形成され、PEMを横切ってカソードに輸送されて酸素と反応し、電極に接続する外部回路に電流を流させる。PEMは反応体ガスの間に耐久性、非多孔性、電気非導電性機械的バリアを形成し、しかもそれはまた、 $\text{H}^+$ イオンを容易に通過させる。

【0016】

架橋されるポリマーは、分岐または非分岐であつてもよいが典型的に非分岐である主鎖を含む。主鎖はフッ素化されており、典型的に高フッ素化されており、より典型的に過フッ素化されている。主鎖は、テトラフルオロエチレン(TFE)から誘導された単位、すなわち、典型的に $-\text{C F}_2 - \text{C F}_2 -$ 単位と、典型的に少なくとも、式 $\text{C F}_2 = \text{C Y} - \text{R}^{10}$ のコモノマーを含めた、コモノマーから誘導された単位とを含んでもよく、上式中、Yが典型的にFであるが同様に $\text{C F}_3$ であつてもよく、 $\text{R}^{10}$ が、式 $-\text{S O}_2\text{X}$ の基を含有する第1の側基であり、Xが、F、C l、B r、I、-O Hまたは $-\text{O} - \text{S O}_2\text{R}^2$ から選択される( $\text{R}^2$ が、1~18個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、置換されてもよい)。 $-\text{S O}_2\text{X}$ がスルホニルハリドである場合、Xは最も典型的にFである。別の実施態様において、第1の側基 $\text{R}^{10}$ をグラフトによって主鎖に付加してもよい。典型的に、第1の側基 $\text{R}^{10}$ は高フッ素化されており、より典型的に過フッ素化されている。 $\text{R}^{10}$ は芳香族または非芳香族であつてもよい。典型的に、 $\text{R}^{10}$ は $-\text{R}^{11} - \text{S O}_2\text{X}$ であり、 $\text{R}^{11}$ は、1~15

10

20

30

40

50

個の炭素原子と0～4個の酸素原子とを含む分岐または非分岐のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基である。 $R^{11}$ は典型的に- $O-R^{12}$ -であり、 $R^{12}$ は、1～15個の炭素原子と0～4個の酸素原子とを含む分岐または非分岐のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基である。 $R^{11}$ は、より典型的に- $O-R^{13}$ -であり、 $R^{13}$ は、1～15個の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基である。 $R^{11}$ の例には、  
 - $(CF_2)_n$ - ( $n$ が1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15である)、  
 (- $CF_2CF(CF_3)-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2、3、4、または5である)、  
 (- $CF(CF_3)CF_2-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2、3、4、または5である)、  
 (- $CF_2CF(CF_3)-$ ) $_n$ - $CF_2$ - ( $n$ が1、2、3または4である)、  
 (- $O-CF_2CF_2-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2、3、4、5、6または7である)、  
 (- $O-CF_2CF_2CF_2-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2、3、4、または5である)、  
 (- $O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2または3である)、  
 (- $O-CF_2CF(CF_3)-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2、3、4、または5である)、  
 (- $O-CF_2CF(CF_2CF_3)-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2または3である)、  
 (- $O-CF(CF_3)CF_2-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2、3、4または5である)、  
 (- $O-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ ) $_n$  ( $n$ が1、2または3である)、  
 (- $O-CF_2CF(CF_3)-$ ) $_n$ - $O-CF_2CF_2-$  ( $n$ が1、2、3または4である)、  
 (- $O-CF_2CF(CF_2CF_3)-$ ) $_n$ - $O-CF_2CF_2-$  ( $n$ が1、2または3である)、  
 (- $O-CF(CF_3)CF_2-$ ) $_n$ - $O-CF_2CF_2-$  ( $n$ が1、2、3または4である)、  
 (- $O-CF(CF_2CF_3)CF_2-$ ) $_n$ - $O-CF_2CF_2-$  ( $n$ が1、2または3である)、  
 - $O-(CF_2)_n$ - ( $n$ が1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14である)などがある。

## 【0017】

$R^{10}$ は典型的に- $O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$  $SO_2X$ または- $O-CF_2-CF(CF_3)-$  $O-CF_2-CF_2-$  $SO_2X$ であり、最も典型的に- $O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$  $SO_2X$ である。重合する間、- $SO_2X$ 基は最も典型的に- $SO_2F$ であり、すなわち、 $X$ はFである。- $SO_2X$ 基は典型的に、ポリマー電解質としてフルオロポリマーを使用する前に或る時点において- $SO_3H$ に変換される。第1の側基 $R^{10}$ を提供するフルオロモノマーは、米国特許第6,624,328号明細書に開示された方法などのいずれの適した手段によって合成されてもよい。

## 【0018】

前記ポリマーは、2003年10月30日に出願された米国特許出願第10/697,768号明細書 [代理人整理番号58585US002] およびそこに引用された文献に開示された方法など、乳化重合、押出重合、超臨界二酸化炭素中の重合、溶液重合または懸濁重合等のいずれの適した方法によって製造されてもよい。

## 【0019】

重合する間、- $SO_2X$ 基が- $SO_2F$ である場合、架橋する前に- $SO_2F$ 基の一部が、より反応性の基、例えば- $SO_2Cl$ 、- $SO_2Br$ 、- $SO_2I$ または- $O-SO_2R^2$  ( $R^2$ が、1～18個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、置換されてもよく、より典型的に1～8個の炭素原子を含有し、最も典型的にメチルまたはエチルである)に変換されうる。典型的に、- $SO_2F$ 基の1～50%がより反応性の基に変換される。- $SO_2F$ 基はいずれの適した方法によって変換されてもよい。- $SO_2F$ 基はいずれの適した方法によって- $SO_2Cl$ 基に変換されてもよい。1つのかかる方法において、適した還元剤、例えばヒドラジンまたはメルカプトエタノールなどのメルカプタンを使用して- $SO_2F$ 基を- $SO_2H$ に還元し、引き続いて、ハイポクロリドによって- $SO_2Cl$ に変換する

10

20

30

40

50

。別のかかる方法において、ピリジン触媒を用いて乾燥トルエン中でオキサリルクロリドと反応させることによって - SO<sub>2</sub>F 基を - SO<sub>2</sub>C1 基に変換してもよい。いずれの適した方法によって - SO<sub>2</sub>F 基を - O - SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup> 基に変換してもよい。1 つかかる方法において、- SO<sub>2</sub>F 基は、R<sup>2</sup> - SO<sub>2</sub> - O - SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、例えば CH<sub>3</sub> - SO<sub>2</sub> - O - SO<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub>との交換によって変換される。別のかかる方法において、- SO<sub>2</sub>F 基は、R<sup>2</sup> - SO<sub>3</sub>H および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との反応によって変換される。

## 【0020】

本発明の1つの実施態様において、前記ポリマーは、基 - Ar (各 Ar が独立して、6 ~ 24 個の炭素または窒素原子を含有する芳香族基から選択され、各 Ar が置換されてもよい)を含有する第2の側基をさらに含む。代表的な Ar 基には、フェニル、ナフチル、アントラシル、フェナントラシル、ビフェニル、テルフェニル、フルオリル、インジル、フルオランチル、ピリジル、プリル等がある。置換基が存在するとき、それらは典型的に、アルコキシ、ヒドロキシ、アミン、アルキル等の電子供与置換基である。CF<sub>2</sub> = CY - R<sup>20</sup> (Y が典型的に F であるが CF<sub>3</sub> であってもよく、R<sup>20</sup> が第2の側基である)などのモノマーとの三元共重合によって前記第2の側基を前記ポリマーに導入してもよい。別の実施態様において、第1の側基 R<sup>20</sup> をグラフトによって主鎖に付加してもよい。第2の側基 R<sup>20</sup> は式 - R<sup>11</sup> - Ar であってもよく、R<sup>11</sup> は上記の通りである。本発明のこの実施態様において、前記ポリマーは、第1および第2の側基を接合することによって架橋される。以下に記載された付加的な架橋剤が添加されてもよいが必要ではない。第2の側基が、第1の側基の量より少ない数量 (モル) においてポリマー中に存在し、第1の側基の量に対して典型的に 90 % より少なく、より典型的に 50 % より少ない。

## 【0021】

本発明の1つの実施態様において、前記ポリマーは、式 Ar<sub>n</sub>R<sup>1</sup> (Ar が上記の通りであり、R<sup>1</sup> が直接結合または芳香族もしくは脂肪族結合基であり、R<sup>1</sup> が直鎖、分岐状、環状、ヘテロ原子、ポリマー、ハロゲン化、フッ素化されるかまたは置換されてもよく、n が少なくとも 2 である) の架橋剤との反応によって架橋される。n は典型的に 2 ~ 4、より典型的に 2 ~ 3、最も典型的に 2 である。R<sup>1</sup> は典型的に 1 ~ 120 個の炭素、酸素または窒素原子を含有するが、ポリマーである場合、もっと大きくてよい。R<sup>1</sup> は典型的に脂肪族である。R<sup>1</sup> はより典型的に、1 ~ 20 個の炭素または酸素原子を含有する直鎖または分岐状アルキレン、アルコキシまたはポリエーテル基である。R<sup>1</sup> はまた、特に、n がもっと大きな数、例えば 4 より大きい場合、ポリマーまたはオリゴマーであってもよい。R<sup>1</sup> は典型的にフッ素化されており、より典型的に高フッ素化、最も典型的に過フッ素化されている。R<sup>1</sup> が直接結合である場合、n は 2 でなければならず、架橋剤は Ar - Ar、例えば、ビフェニルである。典型的に、R<sup>1</sup> は酸素原子によって各 Ar に結合する。典型的に R<sup>1</sup> は - O - R<sup>3</sup> - O - であり、そこにおいて R<sup>3</sup> は、1 ~ 18 個の炭素または酸素原子を含有する、より典型的に 1 ~ 8 個の炭素または酸素原子を含有する脂肪族結合基である。本発明による架橋剤の例には、ジフェニルエーテル、ジフェノキシアルカン、ジフェノキシエーテル、ジフェノキシポリエーテル等がある。

## 【0022】

架橋剤およびポリマーは、溶液または懸濁液中の混合、混練、ミル粉碎等のいずれの適した方法によって混合されてもよい。ポリマーと混合された架橋剤の量は典型的に、得られた架橋ポリマーが以下に記載された水和物および当量パラメーターを満たすように選択される。

## 【0023】

本発明の1つの実施態様において、ポリマーまたはポリマー / 架橋剤ブレンドは架橋する前に膜に形成される。膜を形成するいずれの適した方法を用いてもよい。ポリマーは典型的に、懸濁液からキャストされる。バーコーティング、噴霧コーティング、スリットコーティング、ブラシコーティング等のいずれの適したキャスチング方法を用いてもよい。あるいは、膜を押出などの溶融方法でニートポリマーから形成してもよい。形成した後に、膜をアニールしてもよい。典型的に膜は、厚さ 90 ミクロン以下、より典型的に 60 ミ

10

20

30

40

50

クロン以下、最も典型的に30ミクロン以下である。膜を薄くするとイオンの通過に対する抵抗を小さくすることができる。燃料電池の使用時に、これは、より低温の運転を可能にし、有用なエネルギーの出力を大きくする。より薄い膜は、使用時にそれらの構造結合性を維持する材料から作製されなければならない。

【0024】

架橋反応は、いずれの適した方法によって行なわれてもよい。典型的に、反応は、典型的に160以上10の温度まで熱を加えて行なわれる。典型的に、ルイス酸などの触媒を導入する。ポリマーを架橋する工程は、膜をアニールする間、全部または一部行なわれてもよく、もしくは一切のアニール工程とは別に行なわれてもよい。架橋工程の間、芳香族スルホン基は、式： $-SO_2Ar-$ によって形成される。架橋剤が用いられる場合、得られた架橋は式 $(-SO_2Ar)_nR'$ の単位を含む。第1および第2の側基が接合して架橋を形成する場合、それらは式 $-SO_2Ar-$ の単位を含む。

【0025】

架橋した後、側基の残りの硫黄含有部分をいずれかの適した方法によってスルホン酸の形に変換することができる。スルホニルハリド基を加水分解によって変換することができる。代表的な方法において、ポリマーを強塩基の水溶液に浸漬し、次いで酸性にした。1つの代表的な実施態様において、ポリマー膜を1時間、80の15%KOH水溶液に浸漬し、次いで80の20%硝酸中で2回洗浄し、次いで脱イオン水中で2回煮沸した。スルホニル無水物基を加水分解によって変換することができ、残りの $R^2-SO_3H$ を除去する。

【0026】

酸官能性側基は典型的に、15,000より多い、より典型的に18,000より多い、より典型的に22,000より多い、最も典型的に25,000より多い水和物(HP)をもたらすのに十分な量において存在する。概して、より多いHPは、より大きいイオン伝導度と相關する。

【0027】

酸官能性側基は典型的に、1200より小さい、より典型的に1100より小さい、より典型的に1000より小さい、より典型的に900より小さい当量(EW)をもたらすのに十分な量において存在する。

【0028】

さらに別の実施態様において、ポリマーまたはポリマー/架橋剤ブレンドは、典型的に厚さ90ミクロン以下、より典型的に60ミクロン以下、最も典型的に30ミクロン以下の薄い膜の形状で、架橋する前に多孔性支持母材中に膨潤されてもよい。過剰圧力、真空、吸上、浸漬等、前記ポリマーを支持母材の細孔中に膨潤するいずれの適した方法を用いてもよい。前記ポリマーは、アミジン基の反応時に母材中に埋め込まれる。いずれの適した支持母材を用いてもよい。典型的に支持母材は非導電性である。典型的に、支持母材はフルオロポリマーからなり、より典型的に過フッ素化されている。代表的な母材には、二軸延伸PTFEウェブなどの多孔性ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)がある。

【0029】

本発明のこの方法によって作製された膜は、架橋の構造、架橋の配置、酸官能基の配置等において他の方法によって作製された膜と化学構造が異なってもよいことは理解されよう。

【0030】

本発明は、燃料電池などの電解槽に使用するためのポリマー電解質膜の製造において有用である。

【0031】

本発明の様々な改良及び変更が、本発明の範囲及び原理から逸脱することなく実施できることは、当業者には明らかであり、本発明は、上記の例示的な実施態様に不当に制限されるものではないことは理解されるはずである。

10

20

30

40

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT						Application No PCT/US2004/039023
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
IPC 7	H01M8/10	H01M2/16	C08J5/22	B01D67/00	B01D69/12	
	B01D71/36	B01D71/82				
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)						
IPC 7 H01M C08J 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)						
EPO-Internal, WPI Data, PAJ						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages					Relevant to claim No.
Y	US 6 248 469 B1 (FORMATO RICHARD M ET AL) 19 June 2001 (2001-06-19) column 4, line 61 - column 5, line 50 column 6, line 51 - column 7, line 42 column 12, line 48 - column 13, line 48 example 15					3-6,9,10
Y	US 5 795 496 A (YEN ET AL) 18 August 1998 (1998-08-18) column 2, line 19 - line 37 column 6, line 14 - line 18 column 9, line 21 - line 67					3-6,9,10
A	US 4 268 650 A (ROSE ET AL) 19 May 1981 (1981-05-19) the whole document					1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>						
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the International search report			
21 February 2005			10/03/2005			
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer			
European Patent Office, P.O. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2046, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016			Götz, H			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/US2004/039023

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6248469	B1	19-06-2001	AU 2341500 A CA 2342237 A1 EP 1116292 A2 JP 2003528420 T WO 0022684 A2 US 2002045085 A1 AU 2142400 A AU 9210198 A CA 2300934 A1 CA 2342221 A1 EP 1021296 A1 EP 1115769 A1 JP 2001514431 T JP 2003503510 T WO 0024796 A1 WO 9910165 A1	01-05-2000 20-04-2000 18-07-2001 24-09-2003 20-04-2000 18-04-2002 15-05-2000 16-03-1999 04-03-1999 04-05-2000 26-07-2000 18-07-2001 11-09-2001 28-01-2003 04-05-2000 04-03-1999
US 5795496	A	18-08-1998	AU 1406897 A CA 2238189 A1 DE 69632266 D1 EP 0870340 A1 JP 2000501223 T WO 9719480 A1	11-06-1997 29-05-1997 27-05-2004 14-10-1998 02-02-2000 29-05-1997
US 4268650	A	19-05-1981	DE 2964541 D1 DE 2964904 D1 DE 2966289 D1 EP 0008894 A1 EP 0008895 A1 EP 0029633 A2 JP 3021333 A JP 1512209 C JP 55036296 A JP 63051174 B JP 1390886 C JP 55048222 A JP 61036781 B JP 1650209 C JP 3012094 B JP 62089730 A JP 1584173 C JP 59074128 A JP 62028169 B JP 1594860 C JP 2017571 B JP 61043630 A US 4273903 A	24-02-1983 31-03-1983 10-11-1983 19-03-1980 19-03-1980 03-06-1981 30-01-1991 09-08-1989 13-03-1980 13-10-1988 23-07-1987 05-04-1980 20-08-1986 30-03-1992 19-02-1991 24-04-1987 22-10-1990 26-04-1984 18-06-1987 27-12-1990 20-04-1990 03-03-1986 16-06-1981

---

フロントページの続き

(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,HU,IE,IS,IT,LU,MC,NL,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,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,L,V,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジン , ナイヨン

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 ヤンドラシツ , マイケル エー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 ハムロック , スティーブン ジェイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

F ターム(参考) 4J100 AC26P AC53Q BA56H BA57Q BB17Q CA04 CA31 DA28 HA53 HC13

JA43

5G301 CA30 CD01 CE01

5H026 AA06 BB10 CX05 EE19