

(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2020-534402

(P2020-534402A)

(43) 公表日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 214/26 (2006.01)	CO8F 214/26	4J002
CO8F 216/12 (2006.01)	CO8F 216/12	4J100
CO8L 27/18 (2006.01)	CO8L 27/18	4K021
CO8L 29/10 (2006.01)	CO8L 29/10	5H018
CO8K 5/05 (2006.01)	CO8K 5/05	5H126

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 55 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-515200 (P2020-515200)
 (86) (22) 出願日 平成30年9月14日 (2018. 9. 14)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年3月13日 (2020. 3. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/051096
 (87) 国際公開番号 W02019/055793
 (87) 国際公開日 平成31年3月21日 (2019. 3. 21)
 (31) 優先権主張番号 62/558, 671
 (32) 優先日 平成29年9月14日 (2017. 9. 14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/558, 655
 (32) 優先日 平成29年9月14日 (2017. 9. 14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

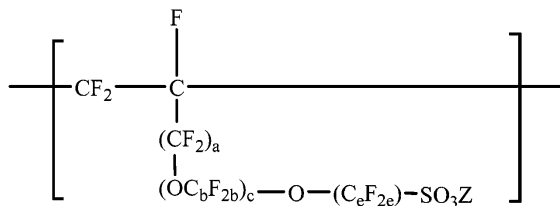
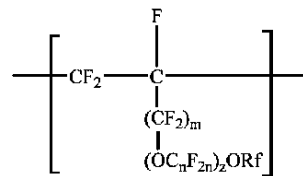
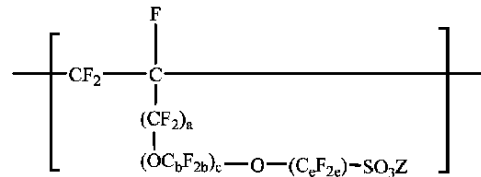
(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100171701
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー分散体、フルオロポリマー分散体を製造するための方法、触媒インク及びポリマー電解質膜

(57) 【要約】

フルオロポリマー分散体は、式 - [CF₂ - CF₂] - で表される二価の単位と、式
 で表される二価の単位と、独立して式
 で表される1つ以上の二価の単位とを有する、水又は有機溶媒のうちの少なくとも1つに分散したコポリマーを含む。フルオロポリマー分散体を製造する方法、及びフルオロポリマーを使用して、触媒インク又はポリマー電解質膜のうちの少なくとも1つを製造する方法も提供される。

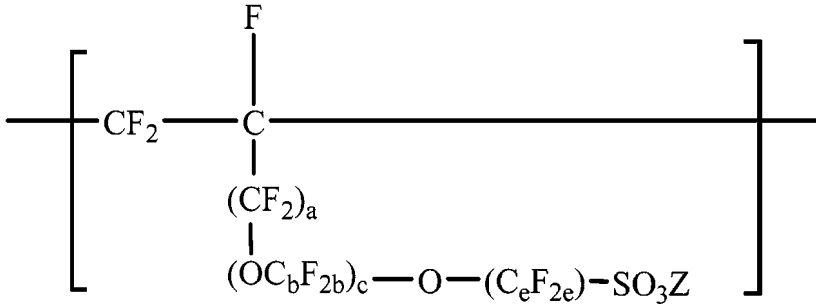


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、及びコポリマーを含むフルオロポリマー分散体であって、
前記コポリマーが、
式 - [C F₂ - C F₂] - で表される二価の単位と、
独立して式

【化 1】



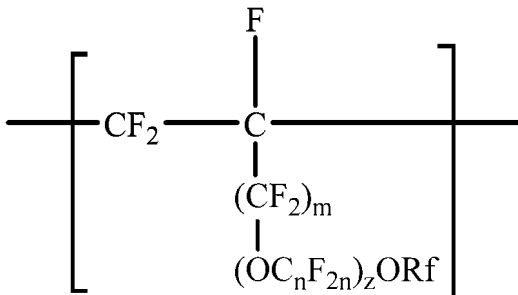
10

[式中、a は 0 又は 1 であり、b は 2 ~ 8 であり、c は 0 ~ 2 であり、e は 1 ~ 8 であり、ただし、a 及び c が 0 である場合、e は 3 ~ 8 であり、Z は独立して、水素、最大 4 個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである] で表される二価の単位と、

20

独立して式

【化 2】



30

[式中、Rf は、1 ~ 8 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ以上の - O - 基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、z は 0、1 又は 2 であり、各 n は独立して 1、2、3 又は 4 であり、m は 0 又は 1 である] で表される 1 つ以上の二価の単位とを含むコポリマーを含むフルオロポリマー分散体であって、

前記フルオロポリマー分散体が、前記分散体の総重量を基準として少なくとも 10 重量 % の前記コポリマーを含み、前記コポリマーが、600 ~ 2000 の範囲の - SO₃Z 当量重量を有し、- SO₃Z が - SO₂F で置き換えられている前記コポリマーの変形体が、10 分当たり最大 80 グラムの、265 の温度及び 5 kg の支持重量で測定されるメルトフローインデックスを有する、フルオロポリマー分散体。

40

【請求項 2】

b が 2 又は 3 であり、c が 0 又は 1 であり、e が 4 である、請求項 1 に記載のフルオロポリマー分散体。

【請求項 3】

z が 1 又は 2 であり、C_nF_{2n} が (CF₂)_n であり、n が 1、2 又は 3 である、請求項 1 又は 2 に記載のフルオロポリマー分散体。

【請求項 4】

- SO₃Z が - SO₂F で置き換えられている前記コポリマーの前記変形体が、最高 20 のガラス転移温度を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載フルオロポリマー分散体。

【請求項 5】

50

前記コポリマーが100未満の転移温度を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のフルオロポリマー分散体。

【請求項6】

前記コポリマーが1000超の $-SO_3Z$ 当量重量を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のフルオロポリマー分散体。

【請求項7】

有機溶媒を更に含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のフルオロポリマー分散体。

【請求項8】

触媒粒子を更に含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のフルオロポリマー分散体。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載のフルオロポリマー分散体を含む、触媒インク。

【請求項10】

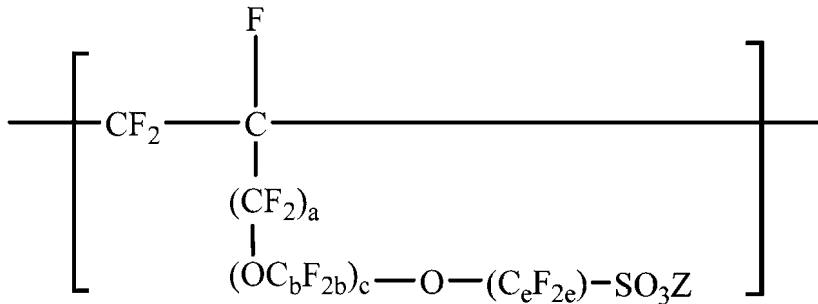
フルオロポリマー分散体を製造する方法であって、

水と、有機溶媒と、構成成分の総重量を基準として少なくとも10重量%のコポリマーを含む構成成分を組み合わせることであって、前記コポリマーが、

式 $-[CF_2-CF_2]$ -で表される二価の単位と、

独立して式

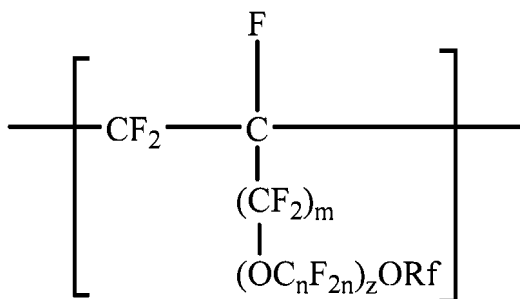
【化3】



[式中、aは0又は1であり、bは2～8であり、cは0～2であり、eは1～8であり、Zは独立して、水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]で表される二価の単位と、

独立して式

【化4】



[式中、Rfは、1～8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の $-O-$ 基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは0、1又は2であり、各nは独立して1、2、3又は4であり、mは0又は1である]で表される1つ以上の二価の単位とを含み、

前記コポリマーが800～2000の範囲の $-SO_3Z$ 当量重量を有する、組み合わせること、並びに、

前記構成成分を、周囲圧力及び100未満の温度で混合して、前記フルオロポリマー分散体を製造することを含む、方法。

【請求項11】

前記フルオロポリマー分散体をフィルムに形成することを更に含む、請求項10に記載

10

20

30

40

50

の方法。

【請求項 1 2】

a 及び c が 0 である場合、e が 3 ~ 8 である、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記構成成分が触媒粒子を更に含む、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のフルオロポリマー分散体から、又は請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法によって調製した、ポリマー電解質膜。

【請求項 1 5】

請求項 9 に記載の触媒インク、又は請求項 1 4 に記載のポリマー電解質膜のうちの少なくとも 1 つを含む、膜電極接合体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年9月14日に提出された米国特許仮出願第62/558,671号及び同第62/558,655号、並びに2018年9月13日に提出された同第62/730,648号の優先権を主張し、これらの開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

20

【0 0 0 2】

テトラフルオロエチレンと、スルホニルフルオリドペンダント基を含むポリフルオロビニルオキシモノマーとのコポリマーが製造されている。例えば、米国特許第3,282,875号(Connolly)、同第3,718,627号(Grot)、及び同第4,267,364号(Grot)を参照されたい。フッ素化オレフィンと、ポリフルオロアリルオキシスルホニルフルオリドとのコポリマーが製造されている。例えば、米国特許第4,273,729号(Krespan)、及び同第8,227,139号(Watakabe)、並びに国際公開PCT出願第00/24709号(Farnhamら)を参照されたい。これらのコポリマーのスルホニルフルオリドを加水分解して、酸又は酸塩を形成することで、アイオノマーとも呼ばれるイオン性コポリマーがもたらされる。

30

【0 0 0 3】

最近開示されたあるアイオノマーは、高い酸素透過性を有すると言われている。例えば、米国特許出願公開第2017/0183435号(Ino)、同第2013/0253157号(Takami)、同第2013/0245219号(Perry)、及び同第2013/0252134号(Takami)、並びに米国特許第8,470,943号(Watakabe)を参照されたい。

【発明の概要】

【0 0 0 4】

テトラフルオロエチレンと、ポリフルオロビニルオキシ又はポリフルオロアリルオキシスルホニルフルオリドモノマーとから製造されたアイオノマーは公知であるが、これらの材料のあるものは高度に結晶質であり、一般的な溶媒(例えば、水及びアルコール混合物)中に高い固体割合(例えば、少なくとも20%固体)で分散させるのは困難である。高い割合の固体を達成することは、高当量重量のアイオノマーが所望される場合、特に困難であり得る。高い固体割合は、膜電極接合体のためのより厚い膜を製造するのに有用である。薄い膜が望ましい用途もある(例えば、自動車用の膜は約12マイクロメートルの厚さであり得る)が、より厚い膜(例えば、30マイクロメートル超又は50マイクロメートル超)を必要とする用途もある。より高い割合の固体を使用することで厚さを増加させることは、マルチパスプロセスによって厚さを構築するより有利である。更に、一般的な溶媒中の溶解度が上昇することによって、DMF又はDMSOなどの高沸点溶媒を使用する必要性をなくすことができ、アイオノマー膜の製造プロセスの際に、より低い製造温度

40

50

を使用することが可能になる。膜又は電極触媒粒子について、より低いコーティング温度で動作させることは、製造する物品全体を保護するのに役立つ。

【0005】

燃料電池における膜用途のための低い水素透過性を有する加工しやすいアイオノマー、又は電極用途のための高い酸素透過性のアイオノマーも、実現することは困難である。固体ポリマー電解質燃料電池において有用な膜電極接合体は、触媒（例えば、白金）とアイオノマーとを含む電極触媒層を含む。触媒（例えば、白金）は典型的に高価であるため、触媒の量を減少させることが望ましい場合がある。電極に使用されるアイオノマーについては、抵抗を最小化するために高い酸素透過性が望ましい。イオン性触媒層においては、イオン伝導性を低下させることなく、高い酸素透過性を有することが望ましい。

10

【0006】

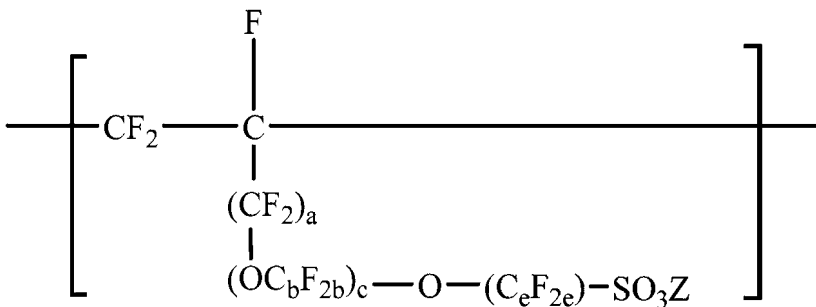
本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、テトラフルオロエチレンとスルホニル基含有モノマー単位とに加えて、ビニルエーテル又はアリルエーテルモノマー単位を含む。このようなビニル及びアリルエーテルを含むことにより、分散体中の溶解性が向上することによって、一般的な溶媒中の加工性プロファイルが改善され得る。このようなモノマー単位を含むことはまた、典型的には、燃料電池における膜用途のための低い水素透過性、又は電極用途のための高い酸素透過性のアイオノマーをもたらす場合がある。コポリマーのこのようなメルトフローインデックス及び当量重量は、典型的には、有利な機械的特性及び伝導性も提供する。

【0007】

一態様では、本開示は、式 - [C F ₂ - C F ₂] - で表される二価の単位と、独立して式

20

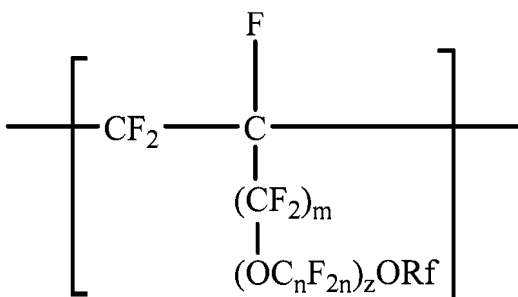
【化1】



30

で表される二価の単位と、独立して式

【化2】



40

で表される1つ以上の二価の単位とを含むコポリマーの、水性フルオロポリマー分散体を提供する。

【0008】

これらの式において、aは0又は1であり、bは2～8の数であり、cは0～2の数であり、eは1～8の数であり、ただし、a及びcが0である場合、eは3～8であり、Zは独立して、水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、Rfは、1～8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは0、1又

50

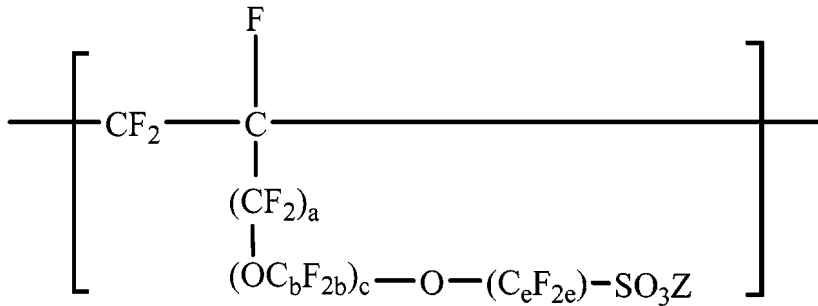
は 2 であり、各 n は独立して 1、2、3 又は 4 であり、m は 0 又は 1 である。フルオロポリマー分散体は、分散体の総重量を基準として少なくとも 10 重量%のコポリマーを含み、コポリマーは、600～2000 の範囲の -SO₃Z 当量重量を有する。-SO₃Z が -SO₂F で置き換えられているコポリマーの変形体は、10 分当たり最大 80 グラムの、265 の温度及び 5 kg の支持重量で測定されるメルトフローインデックスを有する。いくつかの実施形態では、分散体は有機溶媒も含有する。

【0009】

別の態様では、本開示は、フルオロポリマー分散体を製造する方法を提供する。この方法は、水と、有機溶媒と、構成成分の総重量を基準として少なくとも 10 重量%のコポリマーとを含む構成成分を組み合わせること、並びに周囲温度及び周囲圧力において構成成分を混合して、フルオロポリマー分散体を製造することを含む。コポリマーは、式 - [CF₂-CF₂]- で表される二価の単位と、独立して式

10

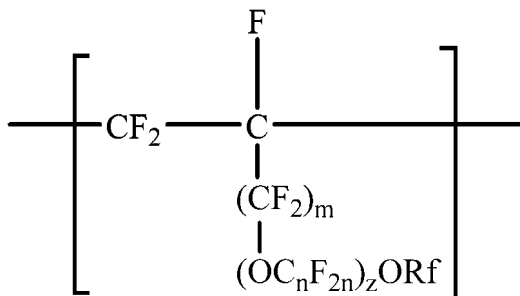
【化 3】



20

で表される二価の単位と、独立して式

【化 4】



30

で表される 1 つ以上の二価の単位とを含む。

【0010】

これらの式において、a は 0 又は 1 であり、b は 2～8 の数であり、c は 0～2 の数であり、e は 1～8 の数であり、Z は独立して、水素、最大 4 個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、Rf は、1～8 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ以上の -O- 基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、z は 0、1 又は 2 であり、各 n は独立して 1、2、3 又は 4 であり、m は 0 又は 1 である。コポリマーは、600～2000 の範囲の -SO₃Z 当量重量を有する。

40

【0011】

本出願において、

「1 つの (a)」、「1 つの (an)」及び「その (the)」などの用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示するために用いることができる一般的な種類を含む。「1 つの (a)」、「1 つの (an)」及び「その (the)」などの用語は、「少なくとも 1 つの」という用語と互換可能に使用される。

【0012】

列挙に続く、「のうちの少なくとも 1 つを含む」という語句は、列挙中の項目のうちのいずれか 1 つ、及び列挙中の 2 つ以上の項目の任意の組み合わせを含むことを指す。列挙

50

に続く、「のうちの少なくとも1つ」という語句は、列挙中の項目のうちのいずれか1つ、又は列挙中の2つ以上の項目の任意の組み合わせを指す。

【0013】

「アルキル基」及び接頭辞「アルキ(alk-)」は直鎖及び分枝鎖の両方の基、並びに環状基を含む。特に指定しない限り、本明細書におけるアルキル基は最大20個の炭素原子を有する。環状基は単環であっても多環であってもよく、いくつかの実施形態では、3~10個の環炭素原子を有してもよい。

【0014】

本明細書で使用するとき、「アリール」及び「アリーレン」という用語は、例えば、1、2又は3つの環を有し、最大4個の炭素原子を有する1つ以上のアルキル基(例えば、メチル又はエチル)、最大4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロ基(すなわち、フルオロ、クロロ、プロモ若しくはヨード)、ヒドロキシ基、又はニトロ基を含む、任意に最大5つの置換基で置換されている環内に、任意に少なくとも1個のヘテロ原子(例えば、O、S又はN)を含有する、炭素環式芳香環又は環系を含む。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フルオレニル、並びにフリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、及びチアゾリルが挙げられる。

10

【0015】

「アルキレン」は、上記定義の「アルキル」基の、多価(例えば、二価又は三価)の形態である。「アリーレン」は、上記定義の「アリール」基の、多価(例えば、二価又は三価)の形態である。

20

【0016】

「アリールアルキレン」は、アリール基が結合している「アルキレン」部分を指す。「アルキルアリーレン」は、アルキル基が結合している「アリーレン」部分を指す。

【0017】

「ペルフルオロ」及び「ペルフルオロ化」という用語は、すべてのC-H結合がC-F結合によって置き換えられている基を指す。

【0018】

例えばペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレン基に関する、「少なくとも1つの-O-基が介在している」という語句は、その-O-基の両側にペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレンの一部を有することを指す。例えば、 $-CF_2CF_2-O-CF_2-CF_2-$ は、1つの-O-が介在しているペルフルオロアルキレン基である。

30

【0019】

すべての数値範囲は、特に記述されない限り、これらの範囲の端点、及び端点同士の間の非整数値を含む(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む)。

【発明を実施するための形態】

【0020】

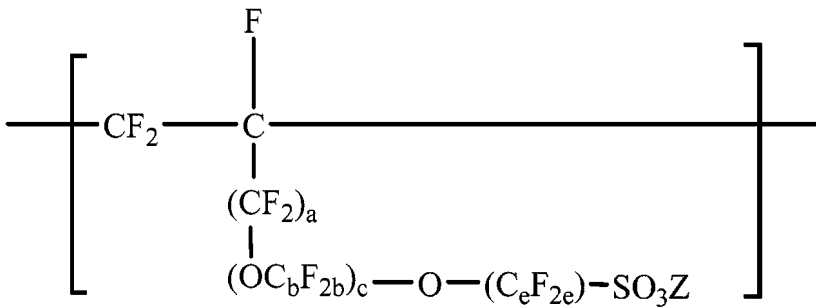
本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、式 $-[CF_2-CF_2]-$ で表される二価の単位を含む。いくつかの実施形態では、コポリマーは、二価の単位の総モル数を基準として少なくとも60モル%の、式 $-[CF_2-CF_2]-$ で表される二価の単位を含む。いくつかの実施形態では、コポリマーは、二価の単位の総モル数を基準として、少なくとも65、70、75、80、又は90モル%の、式 $-[CF_2-CF_2]-$ で表される二価の単位を含む。式 $-[CF_2-CF_2]-$ で表される二価の単位は、テトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene、TFE)を含む構成成分を共重合させることによって、コポリマーに組み込まれる。いくつかの実施形態では、重合させる構成成分は、重合させる構成成分の総モル数を基準として、少なくとも60、65、70、75、80、又は90モル%のTFEを含む。

40

【0021】

50

本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、独立して式【化5】



10

で表される二価の単位を含む。

【0022】

この式において、aは0又は1であり、bは2～8の数であり、cは0～2の数であり、eは1～8の数である。いくつかの実施形態では、bは2～6又は2～4の数である。いくつかの実施形態では、bは2である。いくつかの実施形態では、eは1～6又は2～4の数である。いくつかの実施形態では、eは2である。いくつかの実施形態では、eは4である。いくつかの実施形態では、cは0又は1である。いくつかの実施形態では、cは0である。いくつかの実施形態では、cは0であり、eは2又は4である。いくつかの実施形態では、cは0であり、eは3～8、3～6、3～4、又は4である。いくつかの実施形態では、a及びcが0である場合、eは3～8、3～6、3～4、又は4である。いくつかの実施形態では、bは3であり、cは1であり、eは2である。いくつかの実施形態では、a、b、c、及びeは、2個超、少なくとも3個、又は少なくとも4個の炭素原子をもたらすように選択され得る。C_eF_{2e}は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、C_eF_{2e}は、(CF₂)_eと表記する場合があり、これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。cが2である場合、2つのC_bF_{2b}基におけるbは、独立して選択され得る。しかしながら、C_bF_{2b}基内では、bは独立して選択されないことを当業者は理解するであろう。C_bF_{2b}は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、C_bF_{2b}は、(CF₂)_bと表記する場合があり、これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。この式においても、各Zは独立して、水素、最大4、3、2、若しくは1個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである。四級アンモニウムカチオンは、水素及びアルキル基の任意の組み合わせで置換されていてもよく、いくつかの実施形態では、アルキル基は独立して1～4個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、Zはアルカリ金属カチオンである。いくつかの実施形態では、Zは、ナトリウム又はリチウムカチオンである。いくつかの実施形態では、Zはナトリウムカチオンである。この式で表される二価の単位を有するコポリマーは、式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂X”[式中、a、b、c、及びeは、これらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりであり、各X”は独立して、-F、-NZH、又は-OZである]で表される、少なくとも1つのポリフルオロアリルオキシ又はポリフルオロビニルオキシ化合物を含む構成成分を、共重合させることによって調製することができる。この式の好適なポリフルオロアリルオキシ及びポリフルオロビニルオキシ化合物としては、CF₂=CF(CF₂)_a-O-CF₂-SO₂X”、CF₂=CF(CF₂)_a-O-CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF(CF₂)_a-O-CF₂CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF(CF₂)_a-O-CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF(CF₂)_a-O-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”、CF₂=CF(CF₂)_a-O-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”、及びCF₂=CF(CF₂)_a-O-CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-SO₂X”が挙げられる。いくつかの実施形態では、式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O

20

30

40

50

- (C_eF_{2e}) - SO₂X” で表される化合物は、CF₂ = CFCF₂ - O - CF₂CF₂ - SO₂X”、CF₂ = CF - O - CF₂CF₂ - SO₂X”、CF₂ = CFCF₂ - O - CF₂CF₂CF₂CF₂ - SO₂X”、又はCF₂ = CF - O - CF₂CF₂CF₂CF₂ - SO₂X”である。いくつかの実施形態では、式CF₂ = CF(CF₂)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO₂X” で表される化合物は、CF₂ = CFCF₂ - O - CF₂CF₂ - SO₂X”、CF₂ = CFCF₂ - O - CF₂CF₂CF₂CF₂ - SO₂X”、又はCF₂ = CF - O - CF₂CF₂CF₂CF₂ - SO₂X”である。いくつかの実施形態では、式CF₂ = CF(CF₂)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO₂X” で表される化合物は、CF₂ = CFCF₂ - O - CF₂CF₂CF₂CF₂ - SO₂X”である。

10

【0023】

式CF₂ = CF(CF₂)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO₂X” で表される化合物は、公知の方法によって製造することができる。例えば、式FSO₂(CF₂)_{e-1} - C(O)F、又はFSO₂(CF₂)_e - (OC_bF_{2b})_{c-1} - C(O)Fで表される酸フルオリドを、米国特許第4,273,729号(Krespan)に記載のとおり、フッ化カリウムの存在下において、ペルフルオロアシルクロリド、ペルフルオロアシルプロミド、又はペルフルオロアシルフルオロサルフェートと反応させて、式CF₂ = CFCF₂ - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO₂Fの化合物を製造することができる。式CF₂ = CFCF₂ - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO₂Fの化合物を、塩基(例えば、アルカリ金属水酸化物、又は水酸化アンモニウム)で加水分解して、式CF₂ = CFCF₂ - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO₃Zで表される化合物をもたらすことができる。

20

【0024】

本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーのいくつかの実施形態では、フッ素化された二価の単位のうちの少なくともいくつかは、少なくとも1つの短鎖SO₂X”含有ビニルエーテルモノマーに由来する。同様に、短鎖SO₂X”含有ビニルエーテルモノマーは、本開示による方法で重合させるのに有用な構成成分であり得る。式CF₂ = CF - O - (CF₂)₂ - SO₂X”で表される短鎖SO₂X”含有ビニルエーテルモノマー(例えば、式[CF₂ = CF - O - (CF₂)₂ - SO₃]M[式中、Mはアルカリ金属である]及びCF₂ = CF - O - (CF₂)₂ - SO₂NZHで表されるもの)は、公知の方法によって製造することができる。都合の良いことに、式[CF₂ = CF - O - (CF₂)₂ - SO₃]Mの化合物は、式FC(O) - CF(CF₃) - O - (CF₂)₂ - SO₂Fで表される公知の化合物から、3工程で調製することができる。Gronwald, O.ら、「Synthesis of difluoroethyl perfluorosulfonate monomer and its application」、J. Fluorine Chem.、2008、129、535~540において報告されているように、酸フルオリドを、水酸化ナトリウムのメタノール溶液と組み合わせて二ナトリウム塩を形成してもよく、これを無水ジグリム中で乾燥及び加熱して、カルボキシル化をもたらしてもよい。FC(O) - CF(CF₃) - O - (CF₂)₂ - SO₂Fは、米国特許第4,962,292号(Marracciniら)に記載されているように、テトラフルオロエタン - スルトンの開環及び誘導体化によって調製することができる。式CF₂ = CF - O - (CF₂)_a - SO₂X”で表される化合物は、米国特許第6,388,139号(Resnick)に記載されている式CF₂Cl - CFCF₂ - O - (CF₂)₂ - SO₂Fの化合物からハロゲンを脱離させた生成物を加水分解すること、及び又は米国特許第6,624,328号(Guerra)に記載されているFSO₂ - (CF₂)₃₋₄ - O - CF(CF₃) - COO⁻)_pM^{+p}を脱カルボキシル化した生成物を加水分解することによって調製することもできる。式CF₂ = CF - O - (CF₂)₂ - SO₂NH₂の化合物は、例えば、Uematsu, N.ら、「Synthesis of novel perfluorosulfonamide monom

30

40

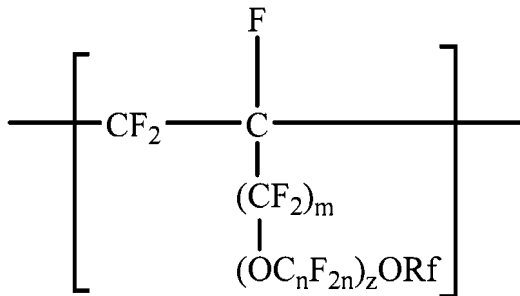
50

ers and their application」、J. Fluorine Chem.、2006、127、1087～1095に記載されているように、環状スルホンを1当量のLHMDSと反応させることによって調製することができる。

【0025】

本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーのいくつかの実施形態では、コポリマーは、独立して式

【化6】

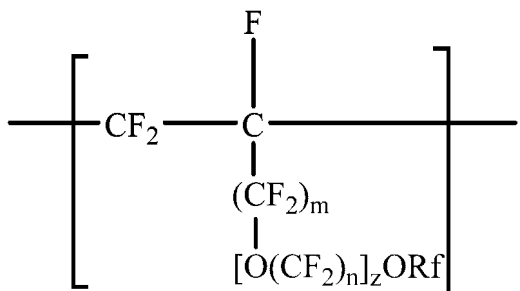


10

で表される二価の単位を含む。この式において、Rfは、1～8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは0、1又は2であり、各nは独立して1～4であり、mは0又は1である。いくつかの実施形態では、nは1、3、若しくは4、又は1～3、又は2～3、又は2～4である。いくつかの実施形態では、zが2である場合、1つのnは2であり、他方のnは1、3、又は4である。いくつかの実施形態では、上記の式のいずれかにおいてaが1である場合、例えば、nは、1～4、1～3、2～3、又は2～4である。いくつかの実施形態では、nは1又は3である。いくつかの実施形態では、nは1である。いくつかの実施形態では、nは3ではない。zが2である場合、2つのC_nF_{2n}基におけるnは、独立して選択され得る。しかしながら、C_nF_{2n}基内では、nは独立して選択されないことを当業者は理解するであろう。C_nF_{2n}は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、C_nF_{2n}は分枝鎖であり、例えば、-CF₂-CF(CF₃)-である。いくつかの実施形態では、C_nF_{2n}は、(CF₂)_nと表記する場合があります、これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。これらの場合、この式の二価の単位は式

20

【化7】



30

で表される。いくつかの実施形態では、C_nF_{2n}は、-CF₂-CF₂-CF₂-で表される。いくつかの実施形態では、(OC_nF_{2n})_zは、-O-(CF₂)₁₋₄-[O(CF₂)₁₋₄]₀₋₁で表される。いくつかの実施形態では、Rfは、1～8個(又は1～6個)の炭素原子を有し、任意に最大4、3、又は2つの-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。いくつかの実施形態では、Rfは、1～4個の炭素原子を有し、任意に1つの-O-基が介在しているペルフルオロアルキル基である。いくつかの実施形態では、zは0であり、mは0であり、Rfは、1～4個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。いくつかの実施形態では、zは0であり、mは0であり、Rfは、3～8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。いくつかの実施形態では、mは1であり、Rfは、3～8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5～8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基である。いくつかの実施形態では、Rfは、3～6個又は3～4個

40

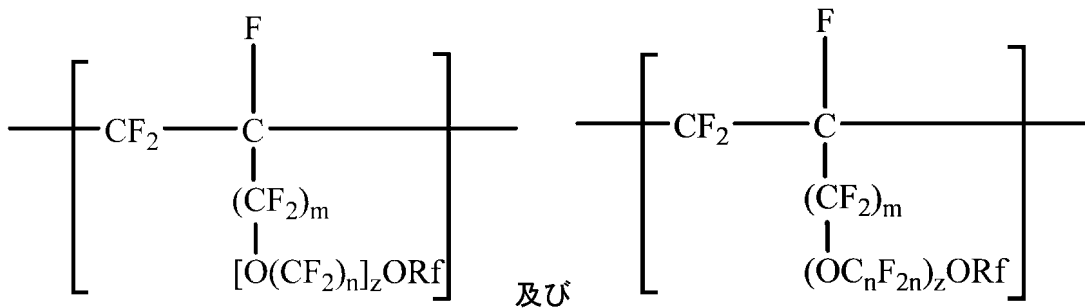
50

の炭素原子を有する、分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。m及びzが0であるこれらの二価の単位が由来する、有用なペルフルオロアルキルビニルエーテル(perfluoroalkyl vinyl ether、PAVE)の例は、イソ-PPVEとも呼ばれるペルフルオロイソプロピルビニルエーテル(CF₂=CFOCF(CF₃)₂)である。他の有用なPAVEとしては、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロエチルビニルエーテル、及びペルフルオロプロピルビニルエーテルが挙げられる。

【0026】

式

【化8】



10

〔式中、mは0である〕で表される二価の単位は、典型的には、ペルフルオロアルコキシアシルキルビニルエーテルから生じる。好適なペルフルオロアルコキシアシルキルビニルエーテル(perfluoroalkoxyalkyl vinyl ether、PAOVE)としては、式CF₂=CF[O(CF₂)_n]_zORf、及びCF₂=CF(OC_nF_{2n})_zORf〔式中、n、z、及びRfは、それらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである〕で表されるものが挙げられる。好適なペルフルオロアルコキシアシルキルビニルエーテルの例としては、CF₂=CFOCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂OCF₂CF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₂CF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₂CF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂OCF₂CF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、CF₂=CFOCF₂CF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₂OCF₃、及びこれらの組み合わせから選択される。これらのペルフルオロアルコキシアシルキルビニルエーテルの多くは、米国特許第6,255,536号(Wormら)、及び同第6,294,627号(Wormら)に記載されている方法によって調製す

20

30

40

50

第4,349,650号(Krespan)に記載されている方法によって調製することができる。ペルフルオロアルコキシアリルエーテルはまた、 $CF_2 = CF - CF_2 - OSO_2Cl$ 又は $CF_2 = CF - CF_2 - OSO_2CF_3$ のうちの少なくとも1つ、及び少なくとも1つのケトン若しくはカルボン酸ハライド又はこれらの組み合わせと、フッ化物イオンを含むポリフッ素化合物を含む、第1の構成成分を組み合わせることによって調製することもできる。少なくとも1つのケトン若しくはカルボン酸ハライド、又はこれらの組み合わせと、フッ化物イオンを含むポリフッ素化合物は、例えば、米国特許第4,349,650号(Krespan)に記載されているもののいずれかであり得る。

【0029】

$CF_2 = CF - CF_2 - OSO_2Cl$ は、三塩化ホウ素(BCl_3)と $ClSO_3H$ とを反応させて、 $B(OSO_2Cl)_3$ をもたらす。続いて $B(OSO_2Cl)_3$ とヘキサフルオロプロピレン(hexafluoropropylene、HFP)とを反応させることによって、都合良く調製することができる。 BCl_3 と $ClSO_3H$ との反応は、例えば、未希釈の $ClSO_3H$ をガス状 BCl_3 に、50未満で、又は濃縮された BCl_3 の場合は周囲温度未満で、滴加することによって実施することができる。反応は、少なくとも-20、-10、0、10又は20、かつ最高30、40又は50の温度で実施することができる。 $ClSO_3H$ の BCl_3 への添加は、例えば、混合物の温度を10以下に維持する速度で実施することができる。揮発性出発材料を真空下で除去した後に、 $B(OSO_2Cl)_3$ を白色粉末として単離することができる。次いで、 $B(OSO_2Cl)_3$ を溶媒中に懸濁又は溶解させることができ、HFPを50未満、いくつかの実施形態では、周囲温度未満で添加することができる。例えば、反応は、少なくとも-20、-10、0、10又は20、かつ最高30、40又は50の温度で実施することができる。好適な溶媒としては、ハロゲン化溶媒(例えば、塩化メチレン又はFreon-113)が挙げられる。いくつかの実施形態では、溶媒は非芳香族溶媒である。 $CF_2 = CF - CF_2 - OSO_2Cl$ を単離し、従来の方法を用いて任意に精製することができる。

【0030】

$M(OSO_2CF_3)_3$ とヘキサフルオロプロピレン(HFP)を含む構成成分を組み合わせることは、 $CF_2 = CF - CF_2 - OSO_2CF_3$ [式中、MはAl又はBである]をもたらす。Al(OSO_2CF_3)₃は、例えば、abcrgmbh(Karlsruhe, Germany)及びSigma-Aldrich(St. Louis, Missouri)などの化学物質供給業者から市販されている。 BCl_3 と CF_3SO_3H との反応は、 $B(OSO_2CF_3)_3$ をもたらすのに有用であり得る。 BCl_3 と CF_3SO_3H との反応は、例えば、未希釈の CF_3SO_3H をガス状 BCl_3 に、50未満で、又は濃縮された BCl_3 の場合は周囲温度未満で、滴加することによって実施することができる。反応は、少なくとも-20、-10、0、10又は20、かつ最高30、40又は50の温度で実施することができる。 CF_3SO_3H の BCl_3 への添加は、例えば、混合物の温度を10以下に維持する速度で実施することができる。揮発性出発材料を真空下で除去した後に、 $B(OSO_2CF_3)_3$ を白色粉末として単離することができる。

【0031】

$B(OSO_2CF_3)_3$ は、0超の温度でHFPと組み合わせることができる。いくつかの実施形態では、反応は、最高50、40、30、20又は10の温度で実施することができる。反応は、0超~10の範囲、いくつかの実施形態では2~10の範囲、いくつかの実施形態では4~8の範囲の温度で実施することができる。反応混合物は、28未満、いくつかの実施形態では、25超~27の範囲の温度で、水と組み合わせる。次いで、反応生成物を単離ことができ、任意に、従来の方法(例えば、有機画分の分離、乾燥剤上での乾燥、濾過、及び蒸留)を使用して精製することができる。生成物 $CF_2 = CF - CF_2 - OSO_2CF_3$ は、75%の収率で単離する

10

20

30

40

50

ことができ、これは、Petrov, V. A., J. Fluorine Chem., 1995, 73, 17~19に報告されている収率より改善されている。

【0032】

上記のビニルエーテル及びアリルエーテルは、それらの実施形態のうちのいずれかで、重合させる構成成分中に任意の有用な量、いくつかの実施形態では、重合性構成成分の総量を基準として、最大20、15、10、7.5、若しくは5モル%、少なくとも3、4、4.5、5、若しくは7.5モル%、又は3~20、4~20、4.5~20、5~20、7.5~20、若しくは5~15モル%の範囲の量で存在してもよい。したがって、本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、これらのビニルエーテル及びアリルエーテルに由来する二価の単位を、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、二価の単位の総モル数を基準として、最大20、15、10、7.5、若しくは5モル%、少なくとも3、4、4.5、5、若しくは7.5モル%、又は3~20、4~20、4.5~20、5~20、7.5~20、若しくは5~15モル%の範囲の量で含むことができる。

10

【0033】

本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーのいくつかの実施形態では、コポリマーは、独立して式 $C(R)_2 = CF - Rf_2$ で表される少なくとも1つのフッ素化オレフィンに由来する、二価の単位を含む。これらのフッ素化された二価の単位は、式 - $[CR_2 - CFRf_2]$ - で表される。式 $C(R)_2 = CF - Rf_2$ 及び - $[CR_2 - CFRf_2]$ - において、 Rf_2 はフッ素、又は1~8個の、いくつかの実施形態では1~3個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルであり、各Rは独立して、水素、フッ素又は塩素である。重合の構成成分として有用なフッ素化オレフィンのいくつかの例としては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、トリフルオロクロロエチレン(trifluorochloroethylene、CTFE)、並びに部分フッ素化オレフィン(例えば、フッ化ビニリデン(vinylidene fluoride、VDF)、テトラフルオロプロピレン(R1234yf)、ペンタフルオロプロピレン、及びトリフルオロエチレン)が挙げられる。いくつかの実施形態では、コポリマーは、クロロトリフルオロエチレンに由来する二価の単位、又はヘキサフルオロプロピレンに由来する二価の単位のうちの少なくとも1つを含む。式 - $[CR_2 - CFRf_2]$ - で表される二価の単位は、コポリマー中に、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、二価の単位の総モル数を基準として、最大10、7.5、又は5モル%の量で存在してもよい。

20

30

【0034】

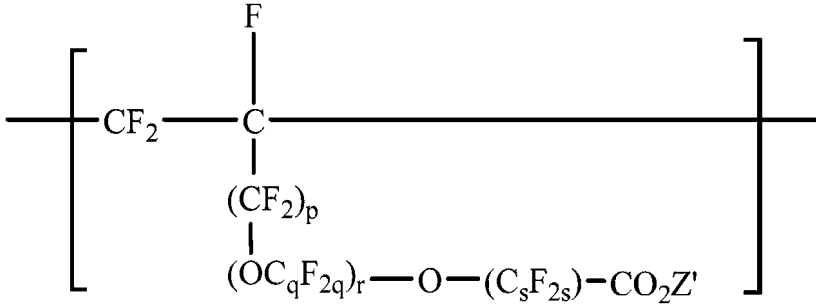
本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーのいくつかの実施形態では、コポリマーはVDF単位を本質的に含まず、共重合させる構成成分はVDFを本質的に含まない。例えば、8より高いpHにおいては、VDFは脱フッ化水素を受ける場合があり、重合させる構成成分からVDFを排除することが有用であり得る。「VDFを本質的に含まない」とは、VDFが、重合させる構成成分中に1モル%未満(いくつかの実施形態では、0.5、0.1、0.05、又は0.01モル%未満)存在することを意味し得る。「VDFを本質的に含まない」ことは、VDFを含まないことを包含する。

【0035】

本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、独立して式

40

【化10】

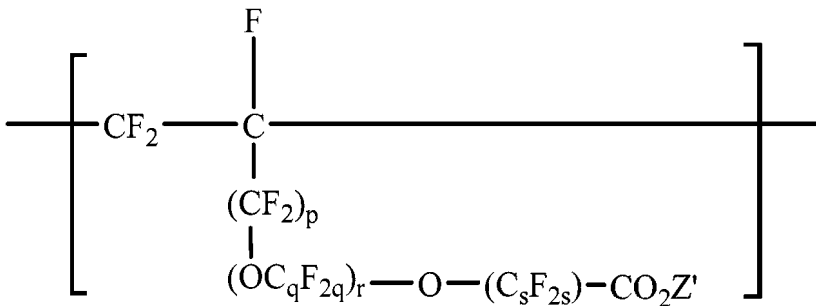


10

[式中、pは0又は1であり、qは2～8であり、rは0～2であり、sは1～8であり、Z'は、水素、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]で表される二価の単位を含むことができる。いくつかの実施形態では、qは2～6又は2～4の数である。いくつかの実施形態では、qは2である。いくつかの実施形態では、sは1～6又は2～4の数である。いくつかの実施形態では、sは2である。いくつかの実施形態では、sは4である。いくつかの実施形態では、rは0又は1である。いくつかの実施形態では、rは0である。いくつかの実施形態では、rは0であり、sは2又は4である。いくつかの実施形態では、qは3であり、rは1であり、sは2である。C_sF_{2s}は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、C_sF_{2s}は、(CF₂)_sと表記する場合があります、これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。rが2である場合、2つのC_qF_{2q}基におけるqは、独立して選択され得る。しかしながら、C_qF_{2q}基内では、qは独立して選択されないことを当業者は理解するであろう。各Z'は独立して、水素、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである。四級アンモニウムカチオンは、水素及びアルキル基の任意の組み合わせで置換されていてもよく、いくつかの実施形態では、アルキル基は独立して1～4個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、Z'はアルカリ金属カチオンである。いくつかの実施形態では、Z'は、ナトリウム又はリチウムカチオンである。いくつかの実施形態では、Z'はナトリウムカチオンである。式

20

【化11】



30

で表される二価の単位は、コポリマー中に、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、二価の単位の総モル数を基準として、最大10、7.5、又は5モル%の量で存在してもよい。

40

【0036】

本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、式X₂C=C₂Y-(CW₂)_m-(O)_n-R_F-(O)_o-(CW₂)_p-CY=CX₂で表されるビスオレフィンに由来する単位を含むこともできる。この式において、X、Y、及びWの各々は独立して、フルオロ、水素、アルキル、アルコキシ、ポリオキシアルキル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、又はペルフルオロポリオキシアルキルであり、m及びpは独立して0～15の整数であり、n、oは独立して0又は1である。いくつかの実施形態では、X、Y、及びWは各々独立して、フルオロ、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、水素、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉である。いくつかの実施形態では、X、Y、

50

及びWは各々フルオロである（例えば、 $CF_2 = CF - O - R_F - O - CF = CF_2$ 、及び $CF_2 = CF - CF_2 - O - R_F - O - CF_2 - CF = CF_2$ の場合）。いくつかの実施形態では、*n*及び*o*は1であり、ビスオレフィン、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、又はビニル-アリルエーテルである。R_Fは、直鎖又は分枝鎖の、ペルフルオロアルキレン若しくはペルフルオロポリオキシアルキレン、又はフッ素化されていなくてもフッ素化されていてもよいアリーレンを表す。いくつかの実施形態では、R_Fは、1~12個、2~10個、又は3~8個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンである。アリーレンは、5~14個、5~12個、又は6~10個の炭素原子を有してもよく、置換されていなくてもよく、又は1つ以上の、フルオロ以外のハロゲン、ペルフルオロアルキル（例えば、-CF₃及び-CF₂CF₃）、ペルフルオロアルコキシ（例えば、-O-CF₃、-OCF₂CF₃）、ペルフルオロポリオキシアルキル（例えば、-OCF₂OCF₃、-CF₂OCF₂OCF₃）、フッ素化、ペルフルッ素化、若しくは非フッ素化フェニル若しくはフェノキシで置換されていてもよく、フェニル若しくはフェノキシは、1つ以上の、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、ペルフルオロポリオキシアルキル基、1つ以上のフルオロ以外のハロゲン、又はこれらの組み合わせで置換されていてもよい。いくつかの実施形態では、R_Fは、エーテル基がオルト、パラ又はメタ位に結合した、フェニレン又はモノ、ジ、トリ若しくはテトラフルオロフェニレンである。いくつかの実施形態では、R_Fは、CF₂、(CF₂)_q [式中、*q*は2、3、4、5、6、7、又は8である]、CF₂-O-CF₂、CF₂-O-CF₂-CF₂、CF(CF₃)CF₂、(CF₂)₂-O-CF(CF₃)-CF₂、CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)CF₂、又は(CF₂)₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF₂である。ビスオレフィン、米国特許出願公開第2010/0311906号(Lavalleeら)に記載されているように、長鎖分枝を導入することができる。上記のビスオレフィンは、それらの実施形態のうちいずれかで、重合させる構成成分中に、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、重合性構成成分の総量を基準として、最大2、1、又は0.5モル%の量、かつ少なくとも0.1モル%の量で存在してもよい。

【0037】

本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、非フッ素化モノマーに由来する単位も含むことができる。好適な非フッ素化モノマーの例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、エチルビニルエーテル、安息香酸ビニル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸、クロトン酸アルキル、アクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル、及びヒドロキシブチルビニルエーテルが挙げられる。これらの非フッ素化モノマーの任意の組み合わせが有用であり得る。いくつかの実施形態では、重合させる構成成分は、アクリル酸又はメタクリル酸を更に含み、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、アクリル酸又はメタクリル酸に由来する単位を含む。

【0038】

典型的には、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、フッ素化炭素原子及び酸素原子を含む環状構造（すなわち、そのような環状構造を含む二価の単位）を、主鎖に含まない。

【0039】

いくつかの実施形態では、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、例えば、下に記載する方法によって、スルホニルフルオリド化合物から製造することができ、ここで、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_2)_e - SO_2X$ で表される上述の化合物のうちいずれかにおけるXは、Fである。-SO₂F基を有するコポリマーを、アルカリ性水酸化物（例えば、LiOH、NaOH、又はKOH）溶液で加水分解することによって-SO₃Z基をもたらし、続いてこれを酸性化してSO₃H基をもたらしてもよい。-SO₂F基を有するコポリマーを水及び水蒸気で処理することにより、-SO₃H基を形成することができる。したがって、-SO₂F基を有す

10

20

30

40

50

る本開示のコポリマー（すなわち、XがFであるもの）は、本開示の他のコポリマーを製造するための有用な中間体である。

【0040】

いくつかの実施形態では、本開示による方法は、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_3Z$ [式中、Z、b、c、及びeは、これらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである] で表される少なくとも1つの化合物を含む構成成分を、共重合させることを含む。いくつかの実施形態では、Zはアルカリ金属カチオンである。いくつかの実施形態では、Zは、ナトリウム又はリチウムカチオンである。いくつかの実施形態では、Zはナトリウムカチオンである。いくつかの実施形態では、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_3Z$ で表される化合物は、 $CF_2 = CFCF_2 - O - CF_2CF_2 - SO_3Na$ である。

10

【0041】

本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、最大2000、1900、1800又は1750の-SO₃Z当量重量を有し得る。いくつかの実施形態では、コポリマーは、少なくとも600、700、800、900、950、又は1000の-SO₃Z当量重量を有する。いくつかの実施形態では、コポリマーは、600~2000、800~2000、950~2000、又は1000~2000の範囲の-SO₃Z当量重量を有する。一般に、コポリマーの-SO₃Z当量重量は、1モルの-SO₃Z基を含有するコポリマーの重量を指す[式中、Zは、実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである]。いくつかの実施形態では、コポリマーの-SO₃Z当量重量は、1当量の塩基を中和するコポリマーの重量を指す。いくつかの実施形態では、コポリマーの-SO₃Z当量重量は、1モルのスルホネート基（すなわち、-SO₃⁻）を含有するコポリマーの重量を指す。コポリマーの-SO₃Z当量重量を低下させると、コポリマーのプロトン伝導性は増加する傾向にあるが、その結晶化度は低下する傾向にあり、これによって、コポリマーの機械的特性（例えば引張強度）を損なう場合がある。したがって、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーの-SO₃Z当量重量は、典型的には、コポリマーの電氣的及び機械的特性についての要件のバランスを有利に提供する。当量重量は、例えば、下の実施例に示す等式を使用して、コポリマー中のモノマー単位のモル比から計算することができる。

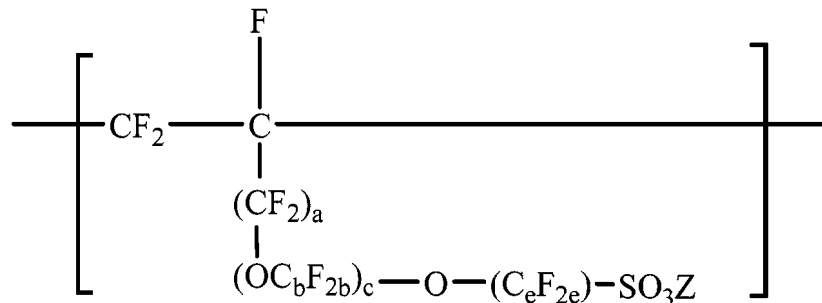
20

【0042】

本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、二価の単位の総量を基準として最大30モル%の、式

30

【化12】



40

で表される二価の単位を有することができる。いくつかの実施形態では、コポリマーは、これらの二価の単位の総量を基準として、最大25又は20モル%の、これらの二価の単位を含む。本明細書に記載する方法で共重合させる構成成分は、構成成分の総量を基準として最大30モル%の、上記のこれらの実施形態のうちのいずれかで、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_2X$ で表される少なくとも1つの化合物を含み得る。いくつかの実施形態では、構成成分は、構成成分の総量を基準として最大25又は20モル%の、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_2X$ で表される化合物を含む。

50

【0043】

本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーの分子量は、 $-SO_3Z$ が $-SO_2F$ で置き換えられているコポリマーの変形体の溶融粘度又はメルトフローインデックス (melt flow index、MFI、例えば、 $265 / 5 \text{ kg}$) を特徴とし得る。いくつかの実施形態では、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは最大で、10分当たり80グラム、10分当たり70グラム、10分当たり60グラム、10分当たり50グラム、10分当たり40グラム、10分当たり30グラム、又は10分当たり20グラムのMFIを有する。いくつかの実施形態では、本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、10分当たり最大15グラム、又は10分当たり最大12グラムのMFIを有する。MFIが10分当たり最大80、70、60、50、40、30、20、15、又は12グラムである場合、良好な機械的特性が達成される。コポリマーのMFIは、重合中に用いる開始剤及び/又は連鎖移動剤の量を調整することによる影響を受ける場合があり、これらはいずれも、コポリマーの分子量及び分子量分布に影響を与える。MFIは、開始剤を重合に添加する速度によっても制御することができる。モノマー組成の変化もMFIに影響を与え得る。本開示の目的のために、下の実施例に記載する試験方法に準拠して、MFIを測定する。 $270 / 2.16 \text{ kg}$ において測定される10分当たり約20グラムのMFIは、 $265 / 5 \text{ kg}$ において測定される10分当たり43グラムのMFIを与えることに留意するべきである。一般に、 $265 / 5 \text{ kg}$ においてMFIを測定する場合、 $270 / 2.16 \text{ kg}$ において測定されるMFIの2倍超の値を得る。

10

【0044】

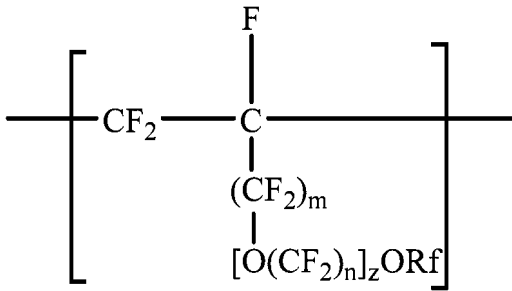
本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、一般にアイオノマーとして考える。アイオノマーは、典型的には、イオンクラスタが密接に会合している状態と、これらのクラスタ間の相互作用が弱まっている状態との間の熱転移を呈する。この転移は 転移として記載され、転移温度は $T(\quad)$ である。 $T(\quad)$ が高いアイオノマーは、典型的には、対応する $T(\quad)$ が低い材料より、高温において高い機械的完全性を有する。結果として、アイオノマーについて高い利用温度を得るために、アイオノマーとしては相対的に高い $T(\quad)$ が望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーの分散温度 $T(\quad)$ は、少なくとも95、100、105、110 又は115 である。しかしながら、本発明者らは、 $T(\quad)$ を低下させることによって酸素透過性を上昇させることができ、機械的完全性と酸素透過性とのバランスを得るように $T(\quad)$ を選択することが有用であり得ることを見出した。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの分散温度 $[T(\quad)]$ は、最高110、105 若しくは100、又は100未満であり、いくつかの実施形態では、最高99.5 又は99 である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの分散温度 $[T(\quad)]$ は、少なくとも室温(例えば、25)であり、いくつかの実施形態では、少なくとも60、65、70、75、80、85、90 又は95 である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの分散温度 $[T(\quad)]$ は、60~100、70~100、80~100、90~100、又は95~100の範囲である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの分散温度 $[T(\quad)]$ は、60~99.5、70~99.5、80~99.5、90~99.5、又は95~99.5の範囲である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの分散温度 $[T(\quad)]$ は、60~99、70~99、80~99、90~99、又は95~99の範囲である。本開示のコポリマーにおいて、様々な因子が $[T(\quad)]$ に影響を及ぼし得る。例えば、a、b、c、及びeを、スルホニル置換された二価の単位の側鎖に、2個超、少なくとも3個、又は少なくとも4個の炭素原子をもたらすように選択する場合、最高100 (例えば、80~100、90~100、又は95~100の範囲)の $T(\quad)$ が達成され得る。m、m'、n、z、Rf、及びRf₁を、式

20

30

40

【化 1 3】



で表される二価の単位の側鎖に、2個超、少なくとも3個、若しくは少なくとも4個の炭素原子、及び/又は少なくとも1個若しくは2個の酸素原子をもたらすように選択する場合にも、最高100（例えば、80～100、90～100、又は95～100の範囲）のT（ ）が達成され得る。3、4、4.5、5、又は7.5モル%超のこれらの二価の単位を含むことは、これらの範囲におけるT（ ）を達成するために、有用であり得る。アイオノマー中に存在するカチオンも、T（ ）に影響を及ぼす。したがって、本開示のコポリマー中のT（ ）は、例えばイオン交換によって変化させることができる。

10

【0045】

この転移に伴ってポリマー物性が変化するため、動的機械分析（dynamic mechanical analysis、DMA）は、T（ ）を測定するための有用なツールである。DMA試料セルを、ねじれ、圧縮、又は張力に設定してもよい。本開示の目的のために、下の実施例に記載する方法によって、T（ ）を測定する。本開示の目的のために、T（ ）は異なるカチオンによって変化するため、T（ ）は、Zが水素である場合のT（ ）であると理解されたい。

20

【0046】

ガラス転移温度（T_g）は、典型的には、ポリマー内の非晶質ポリマー又は非晶質領域が、ガラス状材料（T_g未満）からゴム状材料（T_g超）に転移する温度として定義される。ガス拡散速度は、ポリマー中の自由体積に相関がある[例えば、P. Neogiにより編集された、Diffusion in Polymers、Marcel Dekker（New York）、1996を参照されたい]。自由体積は、温度、特にポリマーのT_gを大きく超える温度によって、増加する。ガスの分子輸送は、動作温度がポリマーのT_gを大きく超えるほど、増大する。結果として、ガス拡散が必要となる用途には、相対的に低いT_gを有するポリマーが望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーにおいて、a、b、c、及びeは、スルホン置換された二価の単位の側鎖に、2個超、少なくとも3個、又は少なくとも4個の炭素原子をもたらす、より低いT_gを達成するように選択され得る。いくつかの実施形態では、-SO₃Zが-SO₂Fで置き換えられているコポリマーの変形体は、30未満、室温未満、又は最高25、20、15、若しくは10のT_gを有する。ポリマーの複数のバルク物性は、ガラス状態においてはゴム状態に対して異なるため、T_gを測定するために様々な方法が使用され得る。示差走査熱量測定（differential scanning calorimetry、DSC）及び膨張測定は、2つの状態におけるポリマーの熱容量及び熱膨張の変化を検出し、一方、熱機械分析（thermal mechanical analysis、TMA）及び動的機械分析（DMA）などの方法は、2つの状態における物性の差を検出する。本開示の目的のために、下の実施例に記載する方法によって、T_gを測定する。

30

40

【0047】

いくつかの実施形態では、本開示のフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、相対的に高いT（ ）（例えば、少なくとも100、105、110、115、120、若しくは125）、又は相対的に低いT_g（-SO₃Zが-SO₂Fで置き換えられているコポリマーの変形体について測定した場合、例えば、最高25、20、15、若しくは10）のうちの少なくとも1つを有する。いくつかの実施形態では、本開

50

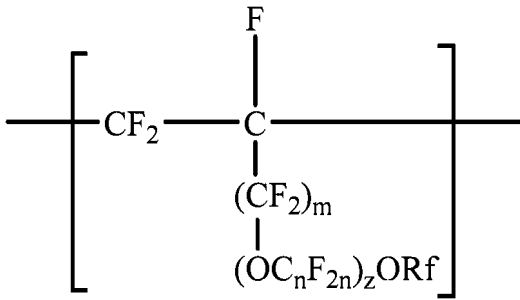
示のコポリマーは、相対的に低いT () (例えば、最高110、105、100、99.5、若しくは99)、又は相対的に低いTg (例えば、最高25、20、15、若しくは10)のうちの少なくとも1つを有する。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、相対的に高いT () (例えば、少なくとも100、105、110、115、120、又は125)、及び相対的に低いTg (-SO₃Zが-SO₂Fで置き換えられているコポリマーの変形体について測定した場合、例えば、最高25、20、15、又は10)の両方を有する。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、相対的に低いT () (例えば、最高110、105、100、99.5、又は99)、及び相対的に低いTg (例えば、最高25、20、15、又は10)の両方を有する。

10

【0048】

本明細書に開示するコポリマーにおける高い酸素透過性は、例えば、燃料電池の効率を向上させるのに有用であり得る。本開示によるフルオロポリマー分散体中のコポリマーは、典型的には、燃料電池用途に有用な酸素透過性を有する。酸素透過性は、下の実施例に記載するタイムラグ法を含めた、当技術分野において公知の方法によって測定することができる。下の実施例1と比較例Aとの比較において示すように、式

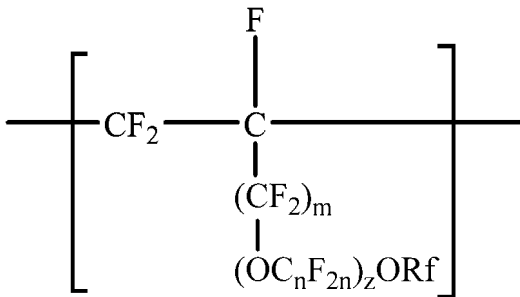
【化14】



20

で表される二価の単位を加えることによって、これらの単位を含まない比較用のコポリマーと比較して、コポリマーの酸素透過性を4倍にすることができる。同等とは、当量重量において、本開示のコポリマーと類似することを意味し得る。zが1又は2である場合、式

【化15】

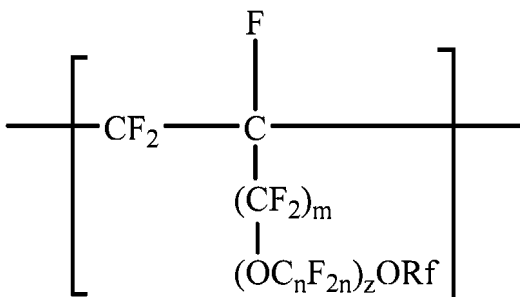


30

で表される二価の単位を加えることによって、予想外にも、これらの単位を含まない比較用のコポリマーと比較して、コポリマーの酸素透過性を1桁上昇させることができる。したがって、zが1又は2である場合、式

40

【化16】



50

で表される二価の単位を加えることによって、予想外にも、 z が0である場合より大きく、コポリマーの酸素透過性を上昇させることができる。

【0049】

コポリマーを製造する方法は、フリーラジカル重合によって実施することができる。都合の良いことには、いくつかの実施形態では、本明細書に開示するフルオロポリマー分散体中のコポリマーを製造する方法としては、ラジカル水性乳化重合が挙げられる。

【0050】

コポリマーを製造する方法のいくつかの実施形態では、水溶性開始剤（例えば、過マンガン酸カリウム又はペルオキシ硫酸塩）が重合プロセスを開始するために有用であり得る。過硫酸アンモニウム若しくは過硫酸カリウムなどのペルオキシ硫酸塩は、単独で、又は還元剤、例えば亜硫酸水素塩若しくはスルフィン酸塩（例えば、いずれもGrooteaertへの米国特許第5,285,002号及び同第5,378,782号に開示されているフッ素化スルフィン酸塩）若しくはヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩（商品名「RONGALIT」で販売、BASF Chemical Company, New Jersey, USA）の存在下のいずれかで、適用することができる。存在する場合、開始剤及び還元剤の選択は、コポリマーの末端基に影響を及ぼすであろう。開始剤及び還元剤についての濃度範囲は、水性重合媒体を基準として、0.001重量%～5重量%で変動し得る。

【0051】

コポリマーを製造する方法のいくつかの実施形態では、重合プロセス中に SO_3^- ラジカルを生成することによって、本開示によるコポリマーに $-\text{SO}_2\text{X}^-$ 末端基を導入する。亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩（例えば、亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸カリウム）の存在下でペルオキシ硫酸塩を使用する場合、重合プロセス中に SO_3^- ラジカルが生成し、 $-\text{SO}_3^-$ 末端基をもたらす。 $-\text{SO}_3^-$ ラジカルの形成を触媒又は加速するために、金属イオンを添加することが有用であり得る。亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩の、ペルオキシ硫酸塩に対する化学量論比を変えることによって、 $-\text{SO}_2\text{X}^-$ 末端基の量を変化させることができる。

【0052】

上記の開始剤、及び重合に使用することができる任意の乳化剤の大部分は、それらが最も高い効率性を示す最適なpH範囲を有する。pHは、本開示による方法のため、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_3\text{Z}'$ [式中、 Z' はアルカリ金属カチオン、又はアンモニウムカチオンである]の化合物の塩形態で重合が実施されるように、及びコポリマーの塩形態を維持するように選択され得る。これらの理由のため、緩衝剤が有用であり得る。緩衝剤としては、リン酸塩、酢酸塩、若しくは炭酸塩（例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 若しくは NaHCO_3 ）緩衝剤、又はアンモニア若しくはアルカリ金属水酸化物などの任意の他の酸若しくは塩基が挙げられる。いくつかの実施形態では、少なくとも8、8超、少なくとも8.5、又は少なくとも9のpHで、共重合を実施する。開始剤及び緩衝剤の濃度範囲は、水性重合媒体を基準として、0.01重量%～5重量%で変動し得る。いくつかの実施形態では、pHを少なくとも8、8超、少なくとも8.5、又は少なくとも9に調整する量で、アンモニアを反応混合物に添加する。

【0053】

H_2 、低級アルカン、アルコール、エーテル、エステル、及び CH_2Cl_2 のような典型的な連鎖移動剤は、本開示によるコポリマー及びアイオノマーの調製において有用であり得る。主に連鎖移動による停止は、約2.5以下の多分散度をもたらす。本開示による方法のいくつかの実施形態では、重合は、いずれの連鎖移動剤も伴わずに実施される。連鎖移動剤の非存在下では、ときとして、より低い多分散度を達成することができる。少しの変換についての再結合は、典型的には約1.5の多分散度をもたらす。

【0054】

有用な重合温度は、20～150の範囲であり得る。典型的には、重合は、30～

10

20

30

40

50

120、40 ~ 100、又は50 ~ 90の温度範囲で実施する。重合圧力は、通常、0.4 MPa ~ 2.5 MPa、0.6 ~ 1.8 MPa、0.8 MPa ~ 1.5 MPaの範囲、いくつかの実施形態では、1.0 MPa ~ 2.0 MPaの範囲である。HFPなどのフッ素化モノマーは、例えば、Modern Fluoropolymers, ed. John Scheirs, Wiley & Sons, 1997, p. 241に記載されているように、反応器に事前に投入及び供給することができる。式 $CF_2 = CF(OC_nF_{2n})_zORf$ で表されるペルフルオロアルコキシアリルエーテル、及び式 $CF_2 = CFCF_2(OC_nF_{2n})_zORf$ で表されるペルフルオロアルコキシアリルエーテル[式中、n、z、及びRfは、それらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである]は、典型的には液体であり、反応器に噴霧してもよく、又は直接的に添加し、気化若しくは霧化させてもよい。

10

【0055】

都合の良いことに、コポリマーを製造する方法のいくつかの実施形態では、乳化剤を伴わずに(例えば、フッ素化乳化剤を伴わずに)重合プロセスを実行してもよい。驚くべきことに、本発明者らは、液体のペルフルオロアルコキシアリル若しくはペルフルオロアルコキシアリルエーテル、又はビスオレフィンを多量に組み込む場合でも、これらのモノマーの適正な組み込みを確保するのに、フッ素化乳化剤を必要としないことを見出した。式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_2X$ で表される化合物と、非官能性モノマー(例えば、ペルフルオロアルコキシアリル若しくはペルフルオロアルコキシアリルエーテル、又はビスオレフィン)とを、均質混合物として重合に供給することが有用であり得る。いくつかの実施形態では、 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_2F$ のうちの一部(例えば、最大5 ppm)を加水分解して、「in situ」乳化剤を得ることが可能である。有利には、この方法を、いずれの他のフッ素化乳化剤も伴わずに実行してもよい。

20

【0056】

しかしながら、いくつかの実施形態では、ペルフルオロ化又は部分フッ素化乳化剤が有用であり得る。一般に、これらのフッ素化乳化剤は、ポリマーに対して、約0.02重量% ~ 約3重量%の範囲で存在する。フッ素化乳化剤によって生成したポリマー粒子は、典型的には、動的光散乱技法によって決定する場合、約10ナノメートル(nm) ~ 約500 nmの範囲、いくつかの実施形態では約50 nm ~ 約300 nmの範囲の平均直径を有する。好適な乳化剤の例としては、式 $[R_f - O - L - COO^-]_i X^{i+}$ [式中、Lは直鎖部分フッ素化若しくは全フッ素化アルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、R_fは直鎖部分フッ素化若しくは全フッ素化脂肪族基、又は1つ以上の酸素原子が介在している直鎖部分フッ素化若しくは全フッ素化脂肪族基を表し、Xⁱ⁺は価数iを有するカチオンを表し、iは1、2又は3である]を有するペルフルオロ化乳化剤及び部分フッ素化乳化剤が挙げられる。(例えば、Hintzerらへの米国特許第7,671,112号を参照されたい。)好適な乳化剤の追加の例としては、式 $CF_3 - (OCF_2)_x - O - CF_2 - X'$ [式中、xは1 ~ 6の値を有し、X'はカルボン酸基又はその塩を表す]並びに式 $CF_3 - O - (CF_2)_3 - (OCF(CF_3) - CF_2)_y - O - L - Y'$ [式中、yは0、1、2又は3の値を有し、Lは $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 及び $-CF_2CF_2-$ から選択される二価結合基を表し、Y'はカルボン酸基又はその塩を表す]を有するペルフルオロ化ポリエーテル乳化剤も挙げられる。(例えば、Hintzerらへの米国特許公開第2007/0015865号を参照されたい。)他の好適な乳化剤としては、式 $R_f - O(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ [式中、R_fは $C_bF_{(2b+1)}$ であり、ここで、bは1 ~ 4であり、Aは水素原子、アルカリ金属、又はNH₄であり、xは1 ~ 3の整数である]を有するペルフルオロ化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。(例えば、Funakiraへの米国特許公開第2006/0199898号を参照されたい。)好適な乳化剤としては、式 $F(CF_2)_bO(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ [式中、Aは水素原子、アルカリ金属又はNH₄であり、bは3 ~ 10の整数であり、xは0

30

40

50

又は1～3の整数である]を有するペルフルオロ化乳化剤も挙げられる。(例えば、Funakuraへの米国特許公開第2007/0117915号を参照されたい。)更なる好適な乳化剤としては、Morganへの米国特許第6,429,258号に記載されているフッ素化ポリエーテル乳化剤、及びペルフルオロアルコキシのペルフルオロアルキル構成成分が4～12個の炭素原子又は7～12個の炭素原子を有する、ペルフルオロ化又は部分フッ素化アルコキシ酸及びその塩が挙げられる。(例えば、Morganへの米国特許第4,621,116号を参照されたい。)好適な乳化剤としては、式 $[R_f - (O)_t - CHF - (CF_2)_x - COO -]_i X^{i+}$ [式中、 R_f は任意に1個以上の酸素原子が介在している部分又は全フッ素化脂肪族基を表し、 t は0又は1であり、 x は0又は1であり、 X^{i+} は価数 i を有するカチオンを表し、 i は1、2又は3である]を有する部分フッ素化ポリエーテル乳化剤も挙げられる。(例えば、Hintzerへの米国特許公開第2007/0142541号を参照されたい。)更なる好適な乳化剤としては、各々Tsudaへの、米国特許公開第2006/0223924号、同第2007/0060699号及び同第2007/0142513号、並びにMoritaへの同第2006/0281946号に記載されている、ペルフルオロ化又は部分フッ素化エーテル含有乳化剤が挙げられる。フルオロアルキル、例えば6～20個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、例えばアンモニウムペルフルオロオクタノエート(ammonium perfluorooctanoate、APFO)及びアンモニウムペルフルオロノナノエート(例えば、Berryへの米国特許第2,559,752号を参照されたい)も有用であり得る。都合の良いことに、いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーを製造する方法は、これらの乳化剤又はその任意の組み合わせのいずれも伴わずに実行してもよい。

10

20

【0057】

フッ素化乳化剤を使用する場合、所望により、Obermeierへの米国特許第5,442,097号、Felixへの同第6,613,941号、Hintzerへの同第6,794,550号、Burkardへの同第6,706,193号、及びHintzerへの同第7,018,541号に記載されているように、乳化剤は、フルオロポリマーラテックスから除去又は再利用され得る。

【0058】

いくつかの実施形態では、凝固又は噴霧乾燥(下に記載)の前に、アニオン又はカチオン交換プロセスのうち少なくとも1つによって、得られたコポリマーラテックスを精製し、官能性モノマー、アニオン、及び/又はカチオンを除去する。本明細書で使用する場合、「精製する」という用語は、除去が完了するかどうかに関わらず、不純物を少なくとも部分的に除去することを指す。不純物を構成し得るアニオン種としては、例えば、フルオリド、界面活性剤及び乳化剤に由来するアニオン性残留物(例えば、ペルフルオロオクタノエート)、並びに式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_3Z$ で表される残留化合物が挙げられる。しかしながら、分散体からイオン性フルオロポリマーを除去しないことが望ましい場合があることに留意すべきである。有用なアニオン交換樹脂は、典型的には、様々なアニオン(例えば、ハライド又は水酸化物)と対になった複数のカチオン性基(例えば、四級アルキルアンモニウム基)を有するポリマー(典型的には架橋されている)を含む。フルオロポリマー分散体と接触すると、分散体中のアニオン性の不純物は、アニオン交換樹脂と会合する。アニオン交換工程の後、得られたアニオン交換された分散体は、例えば濾過によって、アニオン交換樹脂から分離される。米国特許第7,304,101号(Hintzer)において、アニオン性加水分解フルオロポリマーは、アニオン交換樹脂上に明らかに固定されず、これが凝固及び/又は材料の損失をもたらし得ることが報告された。アニオン交換樹脂は、様々な供給元から市販されている。アニオン交換樹脂が水酸化物形態でない場合は、使用前に、水酸化物塩の形態へと少なくとも部分的に又は完全に交換することができる。これは、典型的には、アニオン交換樹脂を、アンモニア水又は水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって行う。典型的には、マクロ多孔質アニオン交換樹脂を用いるよりも、ゲル型ア

30

40

50

ニオン交換樹脂を使用した場合に、より良好な収率が得られる。

【0059】

上述の重合から生じるカチオン性不純物の例としては、アルカリ金属カチオン（例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ ）、アンモニウム、四級アルキルアンモニウム、アルカリ土類カチオン（例えば、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）、マンガカチオン（例えば Mn^{2+} ）、及び第III族金属カチオンのうちの1つ以上が挙げられる。有用なカチオン交換樹脂としては、例えばポリスルホネート若しくはポリスルホン酸、ポリカルボキシレート、又はポリカルボン酸などの、複数のペンダントアニオン性基又は酸性基を有するポリマー（典型的には架橋されている）が挙げられる。有用なスルホン酸カチオン交換樹脂の例としては、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノール-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂、及びベンゼン-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂が挙げられる。カルボン酸カチオン交換樹脂は、カルボン酸カチオン交換樹脂などの有機酸のカチオン交換樹脂である。カチオン交換樹脂は、様々な供給元から市販されている。カチオン交換樹脂は、一般に、その酸形態又はそのナトリウム形態のいずれかで商業的に供給されている。カチオン交換樹脂が酸形態（すなわち、プロトン化形態）でない場合は、一般的には所望されない、分散体への他のカチオンの導入を回避するために、酸形態へと少なくとも部分的に又は完全に変換することができる。この酸形態への変換は、当該技術分野において周知の手段、例えば、任意の適切な強酸による処理によって実現することができる。

10

【0060】

フルオロポリマー分散体の精製を、アニオン交換プロセス及びカチオン交換プロセスの両方を使用して実施する場合、アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂は個別に使用してもよく、又は例えばアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との両方を有する混合樹脂床の場合のように、組み合わせて使用してもよい。

20

【0061】

得られたコポリマーラテックスを凝固させるには、フルオロポリマーラテックスの凝固のために一般に使用される任意の凝固剤を使用することができ、例えば、水溶性塩（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム若しくは硝酸アルミニウム）、酸（例えば、硝酸、塩酸若しくは硫酸）、又は水溶性有機液体（例えば、アルコール若しくはアセトン）であってもよい。添加する凝固剤の量は、ラテックス100質量部当たり、0.001~20質量部の範囲、例えば、0.01~10質量部の範囲であってもよい。代替的又は追加的に、ラテックスを凝固のために凍結させてもよく、又は米国特許第5,463,021号（Beyerら）に記載されているように、例えばホモジナイザーによって機械的に凝固させてもよい。代替的又は追加的に、ポリカチオンを添加することによって、ラテックスを凝固させてもよい。また、金属汚染物質を回避するために、凝固剤としての酸及びアルカリ土類金属塩を回避することが有用であり得る。全体としての凝固を回避し、かつ凝固剤に由来するあらゆる汚染物質を回避するために、重合及び任意のイオン交換精製の後にラテックスを噴霧乾燥させることが、固体のコポリマーを提供するには有用であり得る。

30

【0062】

凝固したコポリマーを濾過によって回収し、水によって洗浄してもよい。洗浄水は、例えば、イオン交換水、純水又は超純水であってもよい。洗浄水の量は、コポリマー又はアイオノマーに対して1~5倍の質量であってもよく、これにより、1回の洗浄で、コポリマーに結合している乳化剤の量を十分に低減することができる。

40

【0063】

生成するコポリマーは、50ppm未満の金属イオン含有量を、いくつかの実施形態では、25ppm未満、10ppm未満、5ppm未満、又は1ppm未満の金属イオン含有量を有し得る。具体的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属（例えば、ニッケル、コバルト、マンガ、カドミウム、及び鉄）などの金属イオンを低減することができる。50ppm未満、25ppm未満、10ppm未満、5ppm未満、又は1ppm

50

未満の金属イオン含有量を達成するために、重合は、金属イオンの添加を伴わずに実行することができる。例えば、過硫酸アンモニウムの一時的な代替的開始剤又は共開始剤である過硫酸カリウムを使用せず、金属塩による凝固の代わりに、上に記載した機械的凝固及び凍結凝固を使用してもよい。米国特許第5,182,342号(Feiringer)に開示されているように、有機開始剤を使用することも可能である。このような低いイオン含有量を達成するために、上に記載したように、イオン交換を使用することができ、重合及び洗浄のための水は脱イオン水であってもよい。

【0064】

コポリマーの金属イオン含有量は、コポリマーを燃焼させ、残留物を酸性水溶液に溶解させた後に、フレイム原子吸光分析によって測定することができる。分析物としてのカリウムについては、検出下限は1ppm未満である。

10

【0065】

コポリマーを製造する方法のいくつかの実施形態では、懸濁重合によってラジカル重合を実施することもできる。懸濁重合は、典型的には、最大数ミリメートルの粒子サイズを生成するであろう。

【0066】

本明細書において開示するフルオロポリマー分散体のためのコポリマーを製造するための方法は、 SO_2F 含有ビニル又はアリルエーテル(例えば、 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_2F$)を含む構成成分を共重合させること、ポリマー分散体から固体を単離すること、ポリマーを加水分解すること、任意にイオン交換精製によってポリマーを精製すること、及び得られたポリマーを乾燥させることを含むことができる。いくつかの実施形態では、コポリマーを製造する方法は、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_3Z$ で表される少なくとも1つの化合物を含む構成成分を共重合させること、任意にイオン交換精製によってコポリマーを精製すること、及び得られた分散体を噴霧乾燥させることを含む。この方法は、都合の良いことに、固体ポリマーを単離する工程、及び加水分解する工程を排除し、より効率的かつ費用対効果が高いプロセスをもたらすことができる。

20

【0067】

本開示による方法において重合させる構成成分は、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_3Z$ で表される2つ以上の化合物を含むことができる。式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_3Z$ で表される2つ以上の化合物が存在する場合、 a 、 b 、 c 、 e 、及び Z の各々は、独立して選択され得る。これらの実施形態のいくつかでは、各 Z は独立して、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである。

30

【0068】

いくつかの実施形態では、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_3Z$ で表される化合物は、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_2F$ で表される化合物から、*in situ*で調製されない。いくつかの実施形態では、本明細書において開示する方法で重合させる構成成分は、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_2F$ で表される化合物を実質的に含まない。この関連で、「式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_2F$ で表される化合物を実質的に含まない」とは、本明細書において開示する方法で重合させる構成成分が、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_2F$ で表される化合物を含まないか、又はこのような化合物が、構成成分の総量を基準として、最大5、4、3、2、1、0.5、0.1、0.05、若しくは0.01モル%の量で存在することを意味し得る。

40

【0069】

他の実施形態では、本開示のコポリマーは、式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (CF_{2e}) - SO_2F$ で表される化合物と、これらの実施形態のうち

50

のいずれかで、上に記載した他のフッ素化モノマーとを共重合させることによって、製造することができる。これらの実施形態では、 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - O - (C_eF_{2e}) - SO_2F$ のうちの一部（例えば、最大5ppm）を加水分解して、上に記載したように、「in situ」乳化剤を得ることが可能である。

【0070】

無機開始剤（例えば、過硫酸塩、 $KMnO_4$ など）による水性乳化重合によって得られるフルオロポリマーは、典型的には、多数の不安定な炭素系末端基（例えば、炭素原子 10^6 個当たり200個超の $-COOM$ 又は $-COF$ 末端基〔式中、Mは水素、金属カチオン、又は NH_2 である〕）を有する。例えば、電気化学セルにおいて有用なフッ素化アイオノマーの場合、スルホネート当量重量が低下するにつれて、この影響は自然に増加する。これらのカルボニル末端基は、過酸化ラジカルの攻撃に対して脆弱であり、これによりフッ素化アイオノマーの酸化安定性が低下する。燃料電池、電解セル、又は他の電気化学セルの動作中、過酸化物が形成され得る。これにより、フッ素化アイオノマーが劣化し、それに応じて、所与の電解質膜の動作寿命は低減する。

10

【0071】

重合した際に、本開示によるフルオロポリマー分散体のために有用なコポリマーは、炭素原子 10^6 個当たり最大400個の $-COOM$ 及び $-COF$ 末端基〔式中、Mは独立してアルキル基、水素原子、金属カチオン、又は第四級アンモニウムカチオンである〕を有し得る。有利には、いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、炭素原子 10^6 個あたり最大200個の不安定な末端基を有する。不安定な末端基とは、 $-COOM$ 又は $-COF$ 基〔式中、Mはアルキル基、水素原子、金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである〕である。いくつかの実施形態では、コポリマーは、炭素原子 10^6 個当たり最大150、100、75、50、40、30、25、20、15、又は10個の不安定な末端基を有する。不安定な末端基の数は、下に記載する方法を使用して、フーリエ変換赤外分光法によって決定することができる。いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、重合した際に、炭素原子 10^6 個あたり最大50個（いくらかの実施形態では、最大40、30、25、20、15、又は10個）の不安定な末端基を有する。

20

【0072】

本開示のいくつかの実施形態によるフルオロポリマー分散体のために有用なコポリマーは、 $-SO_2X$ 末端基を有する。上に記載したように、 $-SO_2X$ 末端基は、重合プロセス中に SO_3^- ラジカルを生成することによって、本開示によるコポリマーに導入され得る。

30

【0073】

いくつかの実施形態では、不安定な末端基の数を減少させることは、米国特許第7,214,740号(Lochhaasら)に記載されているように、塩又は擬ハロゲンの存在下で、上に開示した方法で重合を実施することによって実現することができる。好適な塩は、塩化物アニオン、臭化物アニオン、ヨウ化物アニオン、又はシアン化物アニオンと、ナトリウム、カリウム、又はアンモニウムカチオンとを含み得る。フリーラジカル重合において使用される塩は、均質な塩であってもよく、あるいは異なる塩のブレンドであってもよい。有用な擬ハロゲンの例は、ニトリル末端基を提供するニトリル含有化合物である。擬ハロゲンニトリル含有化合物は、1つ以上のニトリル基を有し、ニトリル基がハロゲンで置き換えられている化合物と同様に機能する。好適な擬ハロゲンニトリル含有化合物の例としては、 $NC-CN$ 、 $NC-S-S-CN$ 、 $NCS-CN$ 、 $Cl-CN$ 、 $Br-CN$ 、 $I-CN$ 、 $NCN=NCN$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。フリーラジカル重合中、塩の反応性原子/反応性基、又は擬ハロゲンのニトリル基は、フルオロポリマーの主鎖の少なくとも1つの末端に化学的に結合する。これにより、カルボニル末端基の代わりに、 CF_2Y^1 末端基〔式中、 Y^1 はクロロ、プロモ、ヨード、又はニトリルである〕がもたらされる。例えば、フリーラジカル重合を KCl 塩の存在下で実行した場合、もたらされる末端基の少なくとも1つは、 $-CF_2Cl$ 末端基であろう。あるいは、フリーラジカル重合を $NC-CN$ 擬ハロゲンの存在下で実行した場合、もたらされる末端基の

40

50

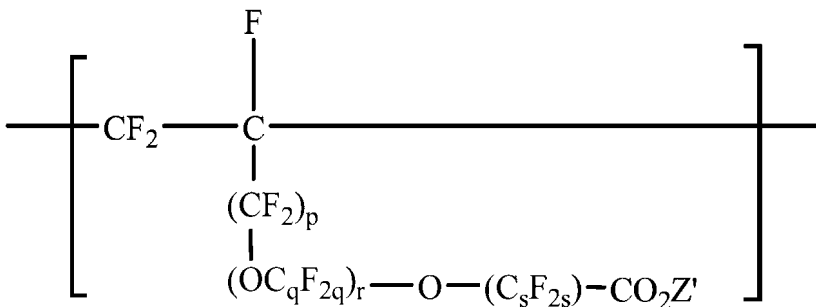
少なくとも1つは、 $-CF_2CN$ 末端基であろう。

【0074】

フッ素ガスによる後フッ素化も、不安定な末端基及び任意の付随する劣化に対処するために使用され得る。フルオロポリマーの後フッ素化によって、 $-COOH$ 、アミド、ヒドリド、 $-COF$ 、 $-CF_2Y^1$ 、及び他の非ペルフルオロ化末端基、又は $-CF=CF_2$ を、 $-CF_3$ 末端基へと変換することができる。後フッ素化は、任意の都合の良い方法で実施することができる。後フッ素化は、 $20 \sim 250$ 、いくつかの実施形態では、 $150 \sim 250$ 又は $70 \sim 120$ の範囲の温度、及び $10\text{KPa} \sim 1000\text{KPa}$ の圧力において、 $75 \sim 90 : 25 \sim 10$ の比の窒素/フッ素ガス混合物によって、都合良く実施することができる。反応時間は、約4時間～約16時間の範囲であってよい。これらの条件下では、大部分の不安定な炭素系末端基が除去される一方で、 $-SO_2X$ 基は大部分が残存し、 $-SO_2F$ 基へと変換される。いくつかの実施形態では、上記の非フッ素化モノマーを重合においてモノマーとして使用する場合、又は本開示によるコポリマーが、これらの実施形態のうちのいずれかで、独立して上に記載した式

10

【化17】



20

で表される二価の単位を含む場合、後フッ素化を実施しない。

【0075】

上記の末端基 $-CF_2Y^1$ における基 Y^1 はフッ素ガスに対して反応性であるため、これらの実施形態では、コポリマーを後フッ素化するために必要となる時間及びエネルギーが低減される。本発明者らはまた、コポリマー中にアルカリ金属カチオンが存在することによって、不安定なカルボン酸末端基の分解速度が上昇するため、必要とされる場合、後続の後フッ素化工程をより容易に、より速く、かつより安価にできることを見出した。

30

【0076】

いくつかの従来フルオロポリマーは、分散させることが困難な場合がある。フルオロポリマーを所望の媒体中に分散させるために有用であり得る技法は、フルオロポリマーの希釈分散体の高濃縮(up-concentration)である。例えば、米国特許出願公開第2017/0183435号(Ino)は、50重量%の水中エタノール溶液における固体フルオロポリマー電解質の溶液を、オートクレーブ中、 160 において攪拌しながら5時間加熱することによるフルオロポリマー電解質溶液の調製は、5重量%の固体濃度を有するフルオロポリマー電解質溶液を達成することを報告している。減圧下で濃縮することによって、20重量%の固体濃度を有するフルオロポリマー電解質溶液をもたらした。

40

【0077】

対照的に、本開示の方法は、本明細書に開示するコポリマーが、高濃縮を必要とせずに、水及び有機溶媒の溶液中に、少なくとも10、15、20、又は25重量%の濃度で直接分散することを可能にする。いくつかの実施形態では、本開示の方法は、本明細書に開示するコポリマーが、高濃縮を必要とせずに、水及び有機溶媒の溶液中に、最大30、40、又は50重量%の濃度で直接分散することを可能にする。本開示の方法について、構成成分の総重量を基準として、少なくとも10重量%のコポリマーを含む構成成分を組み合わせることは、組み合わせた構成成分のいずれの攪拌よりも前の、構成成分を最初に組み合わせた時点(例えば、有機溶媒を、まずフルオロポリマーの水性分散体に添加した時点)の、コポリマーの濃度を指すことを理解するべきである。本開示の方法のいくつかの

50

実施形態では、Zは水素である。本開示のフルオロポリマー分散体を調製するために有用な好適な有機溶媒の例としては、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール）、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン）、ジグリム、ポリグリコールエーテル、酢酸エーテル、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド（dimethylsulfoxide、DMSO）、N,Nジメチルアセトアミド（dimethylacetamide、DMA）、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミド（dimethylformamide、DMF）、N-メチルピロリジノン（N-methylpyrrolidinone、NMP）、ジメチルイミダゾリジノン、ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド（hexamethyl phosphoric triamide、HMPT）、イソブチルメチルケトン、スルホラン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、コポリマーと、水と、有機溶媒とを、最高0.2MPa又は0.15MPaの圧力、最高100、90、80、70、60、50、又は40の温度において、加熱することができる。有利には、フルオロポリマー分散体は、周囲温度及び周囲圧力においても製造され得る。また有利には、本開示によるフルオロポリマー分散体は、高濃度のコポリマーを含む場合であっても、有用な粘度を有する。

【0078】

本開示のフルオロポリマー分散体は、例えば、燃料電池又は他の電解セルにおいて使用するための、触媒インク及びポリマー電解質膜の製造において、有用であり得る。膜電極接合体（membrane electrode assembly、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を触媒的に組み合わせることによって使用可能な電気を生み出す、電気化学セルである。典型的なMEAは、固体電解質として機能するポリマー電解質膜（polymer electrolyte membrane、PEM）（イオン伝導膜（ion conductive membrane、ICM）としても知られる）を含む。PEMの一方の面はアノード電極層と接触し、反対側の面はカソード電極層と接触する。各電極層には、典型的には白金金属を含む、電気化学的触媒が含まれる。ガス拡散層（gas diffusion layer、GDL）が、アノード及びカソード電極材料との間を出入りするガス輸送を促進して、電流を伝導する。GDLはまた、流体輸送層（fluid transport layer、FTL）又は拡散体/集電体（diffuser/current collector、DCC）と呼ばれることもある。アノード及びカソード電極層を、触媒インクの形態でGDLに適用してもよく、得られるコーティングされたGDLはPEMで挟まれ、5層MEAを形成する。あるいは、アノード及びカソード電極層を、触媒インクの形態でPEMの両側に適用してもよく、得られる触媒コーティング膜（catalyst-coated membrane、CCM）は、2層のGDLで挟まれ、5層MEAを形成する。触媒インクの調製及び膜接合体におけるそれらの使用に関する詳細は、例えば、米国特許公開第2004/0107869号（Velamakanniら）において見出すことができる。典型的なPEM燃料電池においては、プロトンが、水素の酸化によってアノードで形成され、PEMを越えてカソードに輸送されて酸素と反応し、電極同士を接続する外部回路に電流が流れる。PEMは、反応物質であるガス間に、耐久性のある、非多孔性で非導電性の機械的障壁を形成するが、それでもなおH⁺イオンを容易に通過させる。

【0079】

本開示のフルオロポリマー分散体は、触媒インク組成物として有用であり得、かつ/又は触媒インク組成物を製造するために有用であり得る。いくつかの実施形態では、フルオロポリマー分散体は、触媒粒子（例えば、金属粒子又は炭素担持金属粒子）を更に含む。様々な触媒が有用であり得る。典型的には、炭素担持触媒粒子が使用される。典型的な炭素担持触媒粒子は、50~90重量%の炭素と、10~50重量%の触媒金属とであり、触媒金属は、典型的には、カソードについては白金、並びにアノードについては2:1の重量比における白金及びルテニウムを含む。しかしながら、他の金属、例えば、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タ

10

20

30

40

50

ングステン、マンガン、バナジウム、及びこれらの合金が有用である場合もある。MEA又はCCMを製造するために、任意の好適な手段によって触媒をPEMに適用してもよく、これには手動方法及び機械方法の両方が含まれ、ハンドブラッシング、ノッチバーコーティング、流体ベアリングダイコーティング、巻線ロッドコーティング、流体ベアリングコーティング、スロット供給ナイフコーティング、3ロールコーティング、又はデカール転写が挙げられる。コーティングは、1回の適用で達成してもよく、又は複数回の適用で達成してもよい。有利には、本開示によるフルオロポリマー分散体は、1回のコーティング適用によって触媒層を製造するのに有用であり得る。触媒インクをPEM若しくはGDLに直接適用してもよく、又は触媒インクを転写基材に適用し、乾燥させた後、PEM若しくはFTLに対してデカールとして適用してもよい。

10

【0080】

いくつかの実施形態では、触媒インクは、本明細書に開示するコポリマーを、触媒インクの総重量を基準として、少なくとも10、15、又は20重量%、かつ最大30重量%の濃度で含む。いくつかの実施形態では、触媒インクは触媒粒子を、触媒インクの総重量を基準として、少なくとも10、15、又は20重量%、かつ最大50、40、又は30重量%の量で含む。触媒粒子は、その実施形態のいずれかで上に記載したように製造した、フルオロポリマー分散体に添加され得る。得られた触媒インクは、例えば加熱しながら混合され得る。触媒インク中の固体の割合は、例えば、望ましいレオロジー特性を得るように選択され得る。触媒インクに含むことについて有用な、好適な有機溶媒の例としては、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール）、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン）、ジグリム、ポリグリコールエーテル、酢酸エーテル、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,Nジメチルアセトアミド（DMA）、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリジノン（NMP）、ジメチルイミダゾリジノン、ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPT）、イソブチルメチルケトン、スルホラン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、触媒インクは、0重量%~50重量%の低級アルコール、及び0重量%~20重量%のポリオールを含有する。加えて、インクは、0%~2%の好適な分散剤を含有してもよい。

20

30

【0081】

いくつかの実施形態では、フルオロポリマー分散体は、ポリマー電解質膜を製造するのに有用であり得る。フルオロポリマー分散体は、注型、鑄造、及び押出を含めた任意の好適な方法によって、ポリマー電解質膜に形成され得る。典型的には、膜は、フルオロポリマー分散体から注型し、次いで乾燥、アニール、又は両方を行う。コポリマーは、懸濁液から注型してもよい。バーコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティング、及びブラシコーティングを含めた、任意の好適な注型方法を使用してもよい。形成後、膜は、典型的には120以上、より典型的には130以上、最も典型的には150以上の温度でアニールされ得る。本開示による方法のいくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜は、フルオロポリマー分散体を得ること、任意にイオン交換精製によって分散体を精製すること、及び分散体を濃縮して膜を製造することによって得ることができる。典型的には、フルオロポリマー分散体を使用して膜を形成する場合、コポリマーの濃度は、有利には高い（例えば、少なくとも20、30、又は40重量%）。多くの場合、フィルム形成を促進するために、水混和性有機溶媒を添加する。水混和性溶媒の例としては、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール）、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン）、酢酸エーテル、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,Nジメチルアセトアミド（DMA）、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリジノン（

40

50

NMP)、ジメチルイミダゾリジノン、ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPT)、イソブチルメチルケトン、スルホラン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

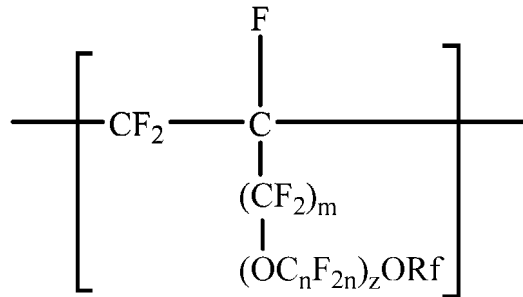
【0082】

本開示は、本開示のフルオロポリマー分散体を含む触媒インク、及び/若しくは本開示のフルオロポリマー分散体から調製した触媒インク、又は本開示のフルオロポリマー分散体から製造したポリマー電解質膜のうちの少なくとも1つを含む、膜電極接合体を提供する。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜及び触媒インクは、本明細書に開示するコポリマーの実施形態を使用する。触媒インク及びポリマー電解質膜は、同じ又は異なるコポリマーを使用してもよい。いくつかの実施形態では、触媒インクは、本開示のフルオ

10

ロポリマー分散体を含み、かつ/又は本開示のフルオロポリマー分散体から調製され、ポリマー電解質膜は従来のコポリマー(例えば、独立して式

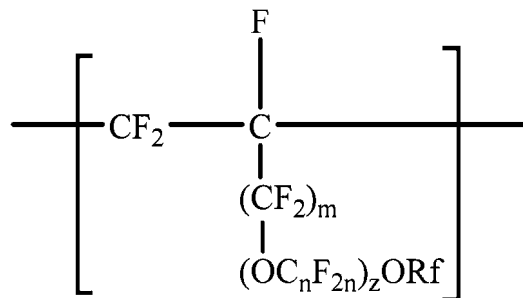
【化18】



20

で表される、1つ以上の二価の単位を含まないもの)を含む。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜は本開示のフルオロポリマー分散体から調製され、触媒インクは従来のコポリマー(例えば、独立して式

【化19】



30

で表される、1つ以上の二価の単位を含まないもの)を含む。

【0083】

本開示のフルオロポリマー分散体のいくつかの実施形態では、セリウム、マンガン若しくはルテニウムのうちの少なくとも1つの塩、又は1つ以上の酸化セリウム若しくは酸化ジルコニウム化合物を、膜形成の前に、コポリマーの酸形態に対して添加する。典型的には、セリウム、マンガン若しくはルテニウムの塩、及び/又は酸化セリウム若しくは酸化ジルコニウム化合物を、コポリマーとよく混合し、又はコポリマー中に溶解させ、実質的に均一な分散を達成する。

40

【0084】

セリウム、マンガン、又はルテニウムの塩は、塩化物イオン、臭化物イオン、水酸化物イオン、硝酸イオン、スルホン酸イオン、酢酸イオン、リン酸イオン、及び炭酸イオンを含めた、任意の好適なアニオンを含み得る。2種以上のアニオンが存在してもよい。他の金属カチオン又はアンモニウムカチオンを含む塩を含めて、他の塩が存在してもよい。遷移金属塩と酸形態のアイオノマーとの間でカチオン交換が起こったら、遊離したプロトンと元の塩のアニオンとの組み合わせによって形成される酸を除去することが望ましい場合がある。したがって、揮発性又は可溶性の酸を生成するアニオン、例えば塩化物イオン又は硝酸イオンを使用することが有用であり得る。マンガンカチオンは、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+}

50

$+$ 、及び Mn^{4+} を含めた任意の好適な酸化状態であってもよいが、最も典型的には Mn^{2+} である。ルテニウムカチオンは、 Ru^{3+} 及び Ru^{4+} を含めた任意の好適な酸化状態であってもよいが、最も典型的には Ru^{3+} である。セリウムカチオンは、 Ce^{3+} 及び Ce^{4+} を含めた任意の好適な酸化状態であってもよい。理論によって束縛されることを意図するものではないが、セリウム、マンガン、又はルテニウムカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基に由来する H^+ イオンと交換されて、それらのアニオン基と会合するため、ポリマー電解質中に留まると考えられる。更に、多価のセリウム、マンガン、又はルテニウムカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基同士の間で架橋を形成して、ポリマーの安定性を更に高め得ると考えられる。いくつかの実施形態では、塩は、固体形態で存在してもよい。カチオンは、溶媒和カチオン、ポリマー電解質膜の結合アニオン基と会合したカチオン、及び塩沈殿物に結合したカチオンを含めた、2つ以上の形態の組み合わせで存在してもよい。塩の添加量は、典型的には、ポリマー電解質中に存在する酸官能基のモル量を基準として、0.001~0.5 電荷当量、より典型的には0.005~0.2 電荷当量、より典型的には0.01~0.1 電荷当量であり、より典型的には0.02~0.05 電荷当量である。アニオン性コポリマーと、セリウム、マンガン、又はルテニウムカチオンとの組み合わせに関する更なる詳細は、各々、Freyらへの、米国特許第7,575,534号及び同第8,628,871号において見出すことができる。

【0085】

酸化セリウム化合物は、(IV)酸化状態、(III)酸化状態、又はこれら両方のセリウムを含有していてもよく、結晶質であっても非晶質であってもよい。酸化セリウムは、例えば、 CeO_2 であっても Ce_2O_3 であってもよい。酸化セリウムは、金属セリウムを実質的に含まなくてもよく、あるいは金属セリウムを含有してもよい。酸化セリウムは、例えば、金属セリウム粒子上の薄い酸化反応生成物であってもよい。酸化セリウム化合物は、他の金属元素を含有しても含有しなくてもよい。酸化セリウムを含む混合金属酸化物化合物の例としては、ジルコニア-セリアなどの固溶体、及びセリウム酸バリウムなどの多成分酸化物化合物が挙げられる。理論によって束縛されることを意図するものではないが、酸化セリウムは、キレート化及び結合したアニオン基同士の間での架橋の形成によって、ポリマーを強化し得ると考えられる。酸化セリウム化合物の添加量は、典型的には、コポリマーの総重量を基準として、0.01~5重量%、より典型的には0.1~2重量%であり、より典型的には0.2~0.3重量%である。酸化セリウム化合物は、典型的には、ポリマー電解質膜の総体積に対して1体積%未満、より典型的には0.8体積%未満の量で存在し、より典型的には0.5体積%未満の量で存在する。酸化セリウムは、任意の好適なサイズの、いくつかの実施形態では、1nm~5000nm、200nm~5000nm、又は500nm~1000nmの粒子であってもよい。酸化セリウム化合物を含むポリマー電解質膜に関する更なる詳細は、米国特許第8,367,267号(Freyら)において見出すことができる。

【0086】

ポリマー電解質膜は、いくつかの実施形態では、最大90ミクロン、最大60ミクロン、又は最大30ミクロンの厚みを有してもよい。膜が薄いほど、イオンが通過する際の抵抗が少なくなり得る。燃料電池において使用する場合、この結果として、動作がより低温となり、使用可能なエネルギーの出力が大きくなる。より薄い膜は、使用中の構造的完全性を維持する材料で製造しなければならない。

【0087】

いくつかの実施形態では、本開示のフルオロポリマー分散体は、典型的には最大90ミクロン、最大60ミクロン、又は最大30ミクロンの厚さを有する薄い膜の形態で、多孔質支持体マトリックスに同化(imbibed)されてもよい。過剰圧力、減圧、ウィッキング、及び液浸を含めた、任意の好適な、支持体マトリックスの細孔にポリマーを同化する方法を使用することができる。いくつかの実施形態では、コポリマーは、架橋の際にマトリックスに埋め込まれる。任意の好適な支持体マトリックスを使用することができる。典型的には、支持体マトリックスは非導電性である。典型的には、支持体マトリックスはフル

オロポリマーで構成され、これはより典型的にはペルフルオロ化されている。典型的なマトリックスとしては、二軸延伸PTFEウェブなどの多孔質ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene、PTFE) が挙げられる。別の実施形態では、膜を補強するために、充填剤 (例えば、繊維) をポリマーに添加してもよい。

【0088】

MEAを製造するために、任意の好適な手段によって、CCMのいずれかの側にGDLを適用してもよい。任意の好適なGDLを、本開示の実践において使用してもよい。典型的には、GDLは、炭素繊維を含むシート材料で構成される。典型的には、GDLは、織布及び不織布炭素繊維構造から選択される炭素繊維構造である。本開示の実践において有用であり得る炭素繊維構造としては、東レ(商標)カーボンペーパー、SpectraCarb(商標)カーボンペーパー、AFN(商標)不織布カーボンクロス、及びZoltek(商標)カーボンクロスを挙げることができる。GDLは、様々な材料によってコーティング又は含浸することができ、炭素粒子コーティング、親水化処理、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)によるコーティングなどの疎水化処理などが挙げられる。

【0089】

使用する際、本開示によるMEAは、典型的に、分配プレートとして知られ、バイポーラプレート(bipolar plate、BPP)又はモノポーラプレートとしても知られる2つの剛性プレート間に挟まれる。GDLと同様に、分配プレートは、典型的には導電性である。分配プレートは、典型的には、炭素複合体、金属、又はめっき金属材料で製造される。分配プレートは、反応物質又は生成物の流体を、典型的には、MEAに面する表面に刻まれたか、フリス処理されたか、成型されたか、又は型打ちされた1つ以上の流体伝導チャンネルを通じてMEA電極表面に、かつMEA電極表面から分配する。これらのチャンネルは、流動場と呼ばれることもある。分配プレートは、スタック中の2つの連続的なMEAに、かつそれらから流体を分配することができ、一方の面が燃料を第1のMEAのアノードに導く一方で、他方の面は酸化剤を次のMEAのカソードに導く(かつ生成水を取り除く)ため、「バイポーラプレート」という用語で称される。あるいは、分配プレートは、一方の側にのみチャンネルを有して、その側においてのみMEAに又はそれから流体を分配することができ、これは「モノポーラプレート」と称されることがある。典型的な燃料電池スタックは、バイポーラプレートと交互に積層された複数のMEAを含む。

【0090】

別の種類の電気化学的デバイスは電解セルであり、これは電気を使用して化学変化又は化学エネルギーを生み出すものである。電解セルの一例は、クロルアルカリ膜電池であり、ここでは、塩化ナトリウム水溶液が、アノードとカソードとの間の電流によって電解される。電解質は、厳しい条件に供される膜によって、アノード液部分とカソード液部分とに分離される。クロルアルカリ膜電池においては、腐食性の水酸化ナトリウムがカソード液部分に集まり、水素ガスがカソード部分で生じ、塩素ガスがアノードの塩化ナトリウムリッチなアノード液部分から生じる。本開示のフルオロポリマー分散体は、例えば、クロルアルカリ膜電池又は他の電解セルにおいて使用するための、触媒インク及び電解質膜の製造において有用であり得る。

【0091】

本開示によるコポリマーはまた、他の電気化学セル(例えば、リチウムイオンバッテリー)における電極のためのバインダーとしても有用であり得る。電極を製造するために、粉末化した活性成分を、コポリマーとともに溶媒中に分散させ、金属箔基材又は集電体上にコーティングしてもよい。得られた複合体電極は、金属基材に接着されたポリマーバインダー中に粉末化した活性成分を含有する。負極の製造のために有用な活性材料としては、典型元素の合金及び黒鉛などの導電性粉末が挙げられる。負極の製造のために有用な活性材料の例としては、酸化物(酸化スズ)、炭素化合物(例えば、人工黒鉛、天然黒鉛、土状黒鉛、膨張黒鉛、及び鱗状黒鉛)、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、及び炭化ホウ素化合物が挙げられる。正極の製造のために有用な活性材料としては、リチウム化合物、例えば $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 Li

10

20

30

40

50

$\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、及び LiCoO_2 などが挙げられる。また、電極は、導電性希釈剤及び接着促進剤を含むこともできる。

【0092】

本明細書に開示するコポリマーをバインダーとして含む電気化学セルは、電解質中に、正極及び負極の各々を少なくとも1つ配置することによって製造することができる。典型的には、マイクロ多孔性のセパレータが、負極と正極が直接接触することを防止するために使用され得る。電極同士が外部で接続されると、リチウム化及び脱リチウム化が電極において起こり、電流が生成され得る。リチウムイオン電池では、様々な電解質を採用することができる。代表的な電解質は、1つ以上のリチウム塩と、固体、液体又はゲルの形態の電荷輸送媒体とを含有する。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、リチウムビス(オキサレート)ボレート、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。固体電荷輸送媒体の例としては、ポリマー性媒体、例えばポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素含有コポリマー、ポリアクリロニトリル、これらの組み合わせ、及び当業者によく知られるであろう他の固体媒体が挙げられる。液体電荷輸送媒体の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、メチルジフルオロアセテート、エチルジフルオロアセテート、ジメトキシエタン、ジグリム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、これらの組み合わせ、及び当業者によく知られるであろう他の媒体が挙げられる。電荷輸送媒体ゲルの例としては、米国特許第6,387,570号(Nakamuraら)、及び同第6,780,544号(Noh)に記載されているものが挙げられる。電解質は、他の添加剤(例えば、共溶媒又はレドックス化学シャトル)を含んでもよい。

【0093】

電気化学セルは、充電式バッテリーとして有用であり得、携帯型コンピュータ、タブレット型ディスプレイ、携帯情報端末、携帯電話、モータ駆動デバイス(例えば、個人用又は家庭用の機器及び車両)、装置、照明デバイス(例えば、懐中電灯)、及び加熱デバイスを含めた、様々なデバイスに使用することができる。1つ以上の電気化学セルを組み合わせ、バッテリーパックを提供することができる。

【0094】

本開示のいくつかの実施形態

第1の実施形態では、本開示は、

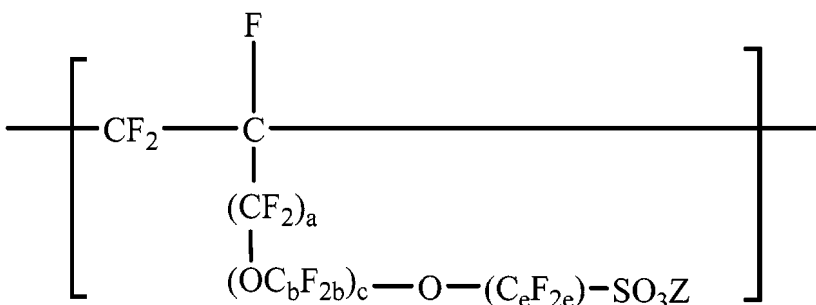
水、及びコポリマーを含むフルオロポリマー分散体であって、

コポリマーが、

式 - $[\text{CF}_2 - \text{C}]$ - で表される二価の単位と、

独立して式

【化20】

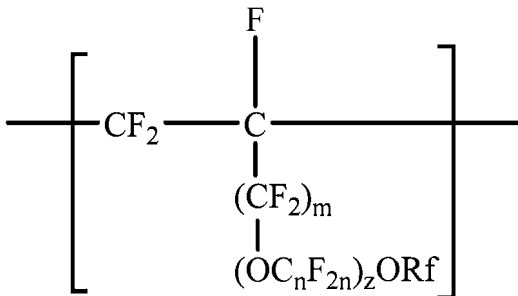


[式中、aは0又は1であり、bは2~8であり、cは0~2であり、eは1~8であ

り、ただし、 a 及び c が 0 である場合、 e は 3 ~ 8 であり、 Z は独立して、水素、最大 4 個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである] で表される二価の単位と、

独立して式

【化 2 1】



10

[式中、 Rf は、1 ~ 8 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ以上の - O - 基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、 z は 0、1 又は 2 であり、各 n は独立して 1、2、3 又は 4 であり、 m は 0 又は 1 である] で表される 1 つ以上の二価の単位を含むコポリマーを含むフルオロポリマー分散体であって、

フルオロポリマー分散体が、分散体の総重量を基準として少なくとも 10 重量%のコポリマーを含み、コポリマーが、600 ~ 2000 の範囲の - $\text{SO}_3 Z$ 当量重量を有し、- $\text{SO}_3 Z$ が - $\text{SO}_2 F$ で置き換えられているコポリマーの変形体が、10 分当たり最大 80 グラムの、265 の温度及び 5 kg の支持重量で測定されるメルトフローインデックスを有する、フルオロポリマー分散体を提供する。

20

【0095】

第 2 の実施形態では、本開示は、 b が 2 又は 3 であり、 c が 0 又は 1 であり、 e が 4 である、第 1 の実施形態に記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0096】

第 3 の実施形態では、本開示は、 b が 2 又は 3 であり、 c が 1 であり、 e が 2 又は 4 である、第 1 の実施形態に記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0097】

第 4 の実施形態では、本開示は、 a が 0 である場合、 n は 3 ではない、第 1 ~ 第 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

30

【0098】

第 5 の実施形態では、本開示は、 z は 1 又は 2 であり、 C_nF_{2n} は $(\text{CF}_2)_n$ であり、 n は 1、2 又は 3 である、第 1 ~ 第 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0099】

第 6 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの n は 1 である、第 1 ~ 第 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0100】

第 7 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、クロロトリフルオロエチレンに由来する二価の単位、又はヘキサフルオロプロピレンに由来する二価の単位のうちの少なくとも 1 つを更に含む、第 1 ~ 第 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

40

【0101】

第 8 の実施形態では、本開示は、コポリマーが少なくとも 100 の転移温度 [T ()] を有する、第 1 ~ 第 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0102】

第 9 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、最高 100 又は 100 未満の T () を有する、第 1 ~ 第 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体

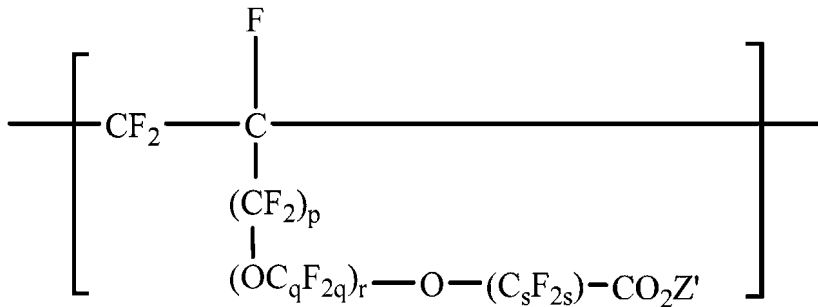
50

提供する。

【0103】

第10の実施形態では、本開示は、コポリマーが、独立して式

【化22】



10

[式中、pは0又は1であり、qは2～8であり、rは0～2であり、sは1～8であり、Z'は、水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル基、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]で表される二価の単位を更に含む、第1～第9の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0104】

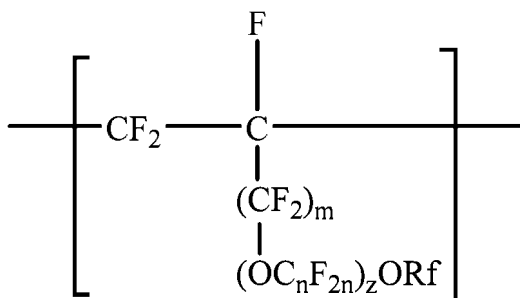
第11の実施形態では、本開示は、二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総量を基準として少なくとも60モル%の $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ を含む、第1～第10の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

20

【0105】

第12の実施形態では、本開示は、式

【化23】



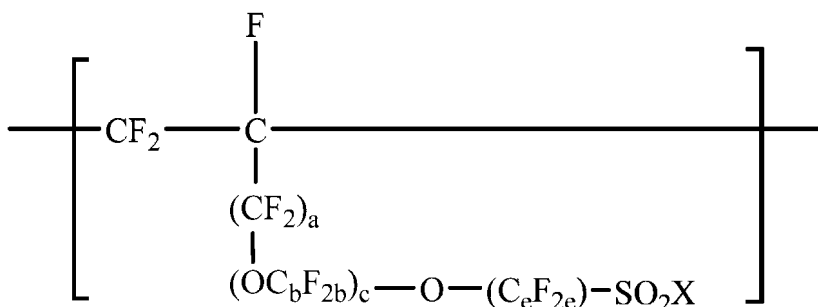
30

で表される二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総モル数を基準として、最大20若しくは最大15モル%、又は3～20若しくは4～15モル%の範囲で存在する、第1～第11の実施形態のいずれか1つに記載のフッ素化分散体を提供する。

【0106】

第13の実施形態では、本開示は、式

【化24】



40

で表される二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総モル数を基準として、最大30若しくは最大25モル%、又は10～30若しくは15～25モル%の範囲で存在する、第1～第12の実施形態のいずれか1つに記載のフッ素化分散体を提供する。

50

【 0 1 0 7 】

第 1 4 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、式 $X_2 C = C Y - (C W_2)_m - (O)_n - R_F - (O)_o - (C W_2)_p - C Y = C X_2$ [式中、X、Y、及びWの各々は独立して、フルオロ、水素、アルキル、アルコキシ、ポリオキシアルキル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、又はペルフルオロポリオキシアルキルであり、m及びpは独立して0～15の整数であり、n、oは独立して0又は1である] で表されるビスオレフィンに由来する二価の単位を更に含む、第 1～第 1 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【 0 1 0 8 】

第 1 5 の実施形態では、本開示は、X、Y、及びWが各々独立して、フルオロ、 $C F_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $C_3 F_7$ 、 $C_4 F_9$ 、水素、 $C H_3$ 、 $C_2 H_5$ 、 $C_3 H_7$ 、 $C_4 H_9$ である、第 1 4 の実施形態に記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

10

【 0 1 0 9 】

第 1 6 の実施形態では、本開示は、Zがアルカリ金属カチオンである、第 1～第 1 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【 0 1 1 0 】

第 1 7 の実施形態では、本開示は、Zがナトリウムである、第 1 6 の実施形態に記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【 0 1 1 1 】

第 1 8 の実施形態では、本開示は、Zが水素である、第 1～第 1 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

20

【 0 1 1 2 】

第 1 9 の実施形態では、本開示は、コポリマーが 1 0 0 0 超の $-S O_2 X$ 当量重量を有する、第 1～第 1 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【 0 1 1 3 】

第 2 0 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、エチレン、プロピレン、イソブチレン、エチルビニルエーテル、安息香酸ビニル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸、クロトン酸アルキル、アクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル、又はヒドロキシブチルビニルエーテルのうち少なくとも 1 つに由来する二価の単位を更に含む、第 1～第 1 9 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

30

【 0 1 1 4 】

第 2 1 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、炭素原子 $1 0^6$ 個当たり最大 1 0 0 個の $-C O O M$ 及び $-C O F$ 末端基 [式中、Mは独立して、アルキル基、水素原子、金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである] を有する、第 1～第 2 0 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【 0 1 1 5 】

第 2 2 の実施形態では、本開示は、コポリマーが 2 5 p p m 未満の金属イオンを含む、第 1～第 2 1 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

40

【 0 1 1 6 】

第 2 3 の実施形態では、本開示は、コポリマーが $-S O_2 X$ 末端基を含む、第 1～第 2 2 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【 0 1 1 7 】

第 2 4 の実施形態では、本開示は、分散体の総重量を基準として少なくとも 1 5 重量%のコポリマーを含む、第 1～第 2 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【 0 1 1 8 】

第 2 5 の実施形態では、本開示は、分散体の総重量を基準として少なくとも 2 5 重量%のコポリマーを含む、第 1～第 2 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマー

50

分散体を提供する。

【0119】

第26の実施形態では、本開示は、 $-SO_3Z$ が $-SO_2F$ で置き換えられているコポリマーの変形体が、10分当たり最大40グラムの、265の温度及び5kgの支持重量で測定されるメルトフローインデックスを有する、第1～第25の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0120】

第27の実施形態では、本開示は、 $-SO_3Z$ が $-SO_2F$ で置き換えられているコポリマーの変形体が、10分当たり最大25グラムの、265の温度及び5kgの支持重量で測定されるメルトフローインデックスを有する、第1～第26の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

10

【0121】

第28の実施形態では、本開示は、 $-SO_3Z$ が $-SO_2F$ で置き換えられているコポリマーの変形体が、最高20のガラス転移温度を有する、第1～第27の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0122】

第29の実施形態では、本開示は、有機溶媒を更に含む、第1～第28の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

【0123】

第30の実施形態では、本開示は、触媒粒子を更に含む、第1～第29の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を提供する。

20

【0124】

第31の実施形態では、本開示は、第1～第30の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を含む、触媒インクを提供する。

【0125】

第32の実施形態では、本開示は、第1～第29の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体から調製した、ポリマー電解質膜を提供する。

【0126】

第33の実施形態では、本開示は、セリウムカチオン、マンガンカチオン、ルテニウムカチオン、又は酸化セリウムのうちの少なくとも1つを更に含む、第25の実施形態に記載のポリマー電解質膜を提供する。

30

【0127】

第34の実施形態では、本開示は、セリウムカチオン、マンガンカチオン、又はルテニウムカチオンのうちの少なくとも1つが、コポリマー中のスルホネート基の量に対して0.2～20パーセントの範囲で存在する、第33の実施形態に記載のポリマー電解質膜を提供する。

【0128】

第35の実施形態では、本開示は、第32～第34の実施形態のいずれか1つに記載のポリマー電解質膜、又は第31の実施形態に記載の触媒インクのうちの少なくとも1つを含む、膜電極接合体を提供する。

40

【0129】

第36の実施形態では、本開示は、第1～第29の実施形態のいずれか1つに記載のフルオロポリマー分散体を含む、電極のためのバインダーを提供する。

【0130】

第37の実施形態では、本開示は、第36の実施形態に記載のバインダーを含む、電気化学セルを提供する。

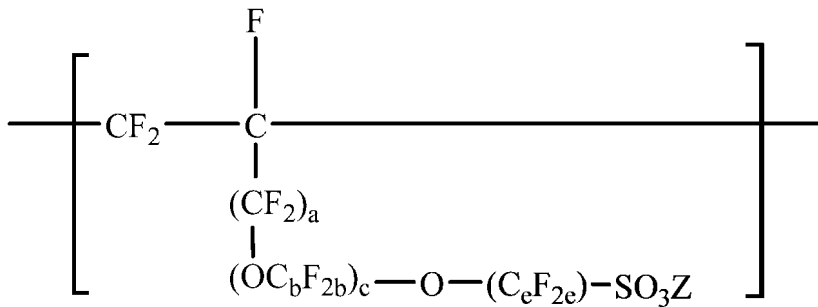
【0131】

第38の実施形態では、本開示は、フルオロポリマー分散体を製造する方法であって、水と、有機溶媒と、構成成分の総重量を基準として少なくとも10重量%のコポリマーとを含む構成成分を組み合わせることであって、コポリマーが、

50

式 - [C F ₂ - C F ₂] - で表される二価の単位と、
独立して式

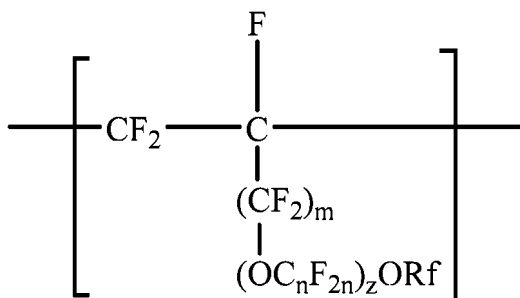
【化 2 5】



10

[式中、 a は 0 又は 1 であり、 b は 2 ~ 8 であり、 c は 0 ~ 2 であり、 e は 1 ~ 8 であり、 Z は独立して、水素、最大 4 個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである] で表される二価の単位と、
独立して式

【化 2 6】



20

[式中、 R f は、 1 ~ 8 個の炭素原子を有し、任意に 1 つ以上の - O - 基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、 z は 0、 1 又は 2 であり、各 n は独立して 1、 2、 3 又は 4 であり、 m は 0 又は 1 である] で表される 1 つ以上の二価の単位とを含み、

コポリマーが 6 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲の - S O ₃ Z 当量重量を有する、組み合わせること、並びに、

30

構成成分を、周囲圧力及び 1 0 0 未満の温度で混合して、フルオロポリマー分散体を製造することを含む、方法を提供する。

【 0 1 3 2】

第 3 9 の実施形態では、本開示は、フルオロポリマー分散体をフィルムに形成することを更に含む、第 3 8 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 1 3 3】

第 4 0 の実施形態では、本開示は、 a 及び c が 0 である場合、 e が 3 ~ 8 である、第 3 8 又は第 3 9 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 1 3 4】

第 4 1 の実施形態では、本開示は、 b が 2 又は 3 であり、 c が 0 又は 1 であり、 e が 4 である、第 3 8 ~ 第 4 0 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

40

【 0 1 3 5】

第 4 2 の実施形態では、本開示は、 b が 2 又は 3 であり、 c が 1 であり、 e が 2 又は 4 である、第 3 8 ~ 第 4 1 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 3 6】

第 4 3 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、アイオノマーに共有結合していないアニオン種を含み、フルオロポリマー分散体を、会合した水酸化物イオンを有するアニオン交換樹脂と接触させることと、アニオン種の少なくとも一部を水酸化物イオンと交換して、アニオン交換された分散体を提供することとを更に含む、第 3 8 ~ 第 4 2 の実施形態

50

のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 3 7 】

第 4 4 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、コポリマーに共有結合していないカチオン種を含み、フルオロポリマー分散体を、酸性プロトンをも有するカチオン交換樹脂と接触させることと、カチオン種の少なくとも一部をプロトンと交換して、カチオン交換された分散体を提供することとを更に含む、第 3 8 ~ 第 4 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 3 8 】

第 4 5 の実施形態では、本開示は、コポリマーを噴霧乾燥させることを更に含む、第 3 8 ~ 第 4 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

10

【 0 1 3 9 】

第 4 6 の実施形態では、本開示は、コポリマーを後フッ素化することを更に含む、第 3 8 ~ 第 4 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 4 0 】

第 4 7 の実施形態では、本開示は、 a が 0 である場合、 n は 3 ではない、第 3 8 ~ 第 4 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 4 1 】

第 4 8 の実施形態では、本開示は、 z が 1 又は 2 であり、 $C_n F_{2n}$ が $(CF_2)_n$ であり、 n が 1、2 又は 3 である、第 3 8 ~ 第 4 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

20

【 0 1 4 2 】

第 4 9 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの n が 1 である、第 3 8 ~ 第 4 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 4 3 】

第 5 0 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、クロロトリフルオロエチレンに由来する二価の単位、又はヘキサフルオロプロピレンに由来する二価の単位のうちの少なくとも 1 つを更に含む、第 3 8 ~ 第 4 9 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 4 4 】

第 5 1 の実施形態では、本開示は、コポリマーが少なくとも 100 の転移温度 $[T()]$ を有する、第 3 8 ~ 第 5 0 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

30

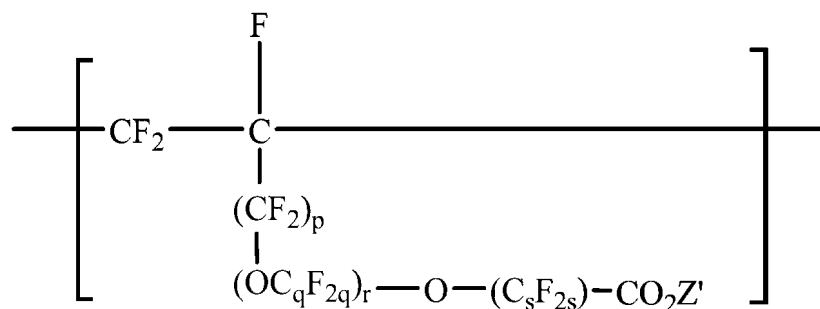
【 0 1 4 5 】

第 5 2 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、最高 100 又は 100 未満の転移温度 $[T()]$ を有する、第 3 8 ~ 第 5 0 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 4 6 】

第 5 3 の実施形態では、本開示は、コポリマーが、独立して式

【 化 2 7 】



40

[式中、 p は 0 又は 1 であり、 q は 2 ~ 8 であり、 r は 0 ~ 2 であり、 s は 1 ~ 8 であり、 Z' は、水素、最大 4 個の炭素原子をも有するアルキル基、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである] で表される二価の単位を更に含む、第 3 8 ~ 第 5 2 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

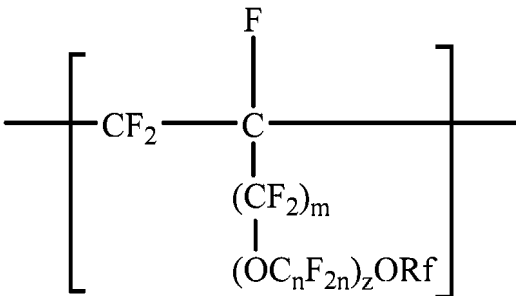
50

【0147】

第54の実施形態では、本開示は、二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総量を基準として少なくとも60モル%の $-[CF_2-CF_2]-$ を含む、第38～第53の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0148】

第55の実施形態では、本開示は、式
【化28】

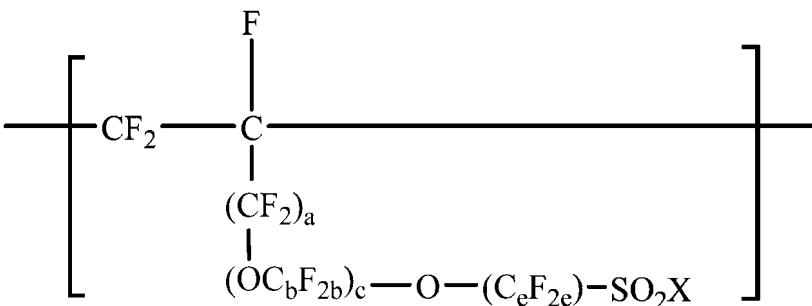


10

で表される二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総モル数を基準として、最大20若しくは最大15モル%、又は3～20若しくは4～15モル%の範囲で存在する、第38～第54の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0149】

第56の実施形態では、本開示は、式
【化29】



30

で表される二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総モル数を基準として、最大30若しくは最大25モル%、又は10～30若しくは15～25モル%の範囲で存在する、第38～第55の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0150】

第57の実施形態では、本開示は、コポリマーが、式 $X_2C=CY-(CW_2)_m-(O)_n-R_F-(O)_o-(CW_2)_p-CY=CX_2$ [式中、X、Y、及びWの各々は独立してフルオロ、水素、アルキル、アルコキシ、ポリオキシアルキル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、又はペルフルオロポリオキシアルキルであり、m及びpは独立して0～15の整数であり、n、oは独立して0又は1である]で表されるビスオレフィンに由来する二価の単位を更に含む、第38～第56の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

40

【0151】

第58の実施形態では、本開示は、X、Y、及びWが各々独立してフルオロ、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、水素、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 である、第57の実施形態に記載の方法を提供する。

【0152】

第59の実施形態では、本開示は、Zがアルカリ金属カチオンである、第38～第58の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0153】

第60の実施形態では、本開示は、Zがナトリウムである、第59の実施形態に記載の

50

方法を提供する。

【0154】

第61の実施形態では、本開示は、Zが水素である、第38～第58の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0155】

第62の実施形態では、本開示は、コポリマーが1000超の-SO₂X当量重量を有する、第38～第61の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0156】

第63の実施形態では、本開示は、コポリマーが、エチレン、プロピレン、イソブチレン、エチルビニルエーテル、安息香酸ビニル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルア
10
リルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸、クロトン酸アルキル、アクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル、又はヒドロキシブチルビニルエーテルのうち少なくとも1つに由来する二価の単位を更に含む、第38～第62の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0157】

第64の実施形態では、本開示は、コポリマーが、炭素原子10⁶個当たり最大100個の-COOM及び-COF末端基〔式中、Mは独立してアルキル基、水素原子、金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである〕を有する、第38～第63の実施形態の
20
いずれか1つに記載の方法を提供する。

【0158】

第65の実施形態では、本開示は、コポリマーが25ppm未満の金属イオンを含む、第38～第64の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0159】

第66の実施形態では、本開示は、コポリマーが-SO₂X末端基を含む、第38～第65の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0160】

第67の実施形態では、本開示は、フルオロポリマー分散体が、分散体の総重量を基準として少なくとも20重量%のコポリマーを含む、第38～第66の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0161】

第68の実施形態では、本開示は、フルオロポリマー分散体が、分散体の総重量を基準として少なくとも25重量%のコポリマーを含む、第38～第67の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。
30

【0162】

第69の実施形態では、本開示は、-SO₃Zが-SO₂Fで置き換えられているコポリマーの変形体が、10分当たり最大80グラムの、265の温度及び5kgの支持重量で測定されるメルトフローインデックスを有する、第38～第68の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0163】

第70の実施形態では、本開示は、-SO₃Zが-SO₂Fで置き換えられているコポリマーの変形体が、10分当たり最大40グラムの、265の温度及び5kgの支持重量で測定されるメルトフローインデックスを有する、第38～第69の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。
40

【0164】

第71の実施形態では、本開示は、-SO₃Zが-SO₂Fで置き換えられているコポリマーの変形体が、最高25又は最高20のガラス転移温度を有する、第38～第70の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0165】

第72の実施形態では、本開示は、フルオロポリマー分散体が触媒粒子を更に含む、第38～第71の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。
50

【0166】

第73の実施形態では、本開示は、第38～第72の実施形態のいずれか1つに記載の方法によって製造した、触媒インクを提供する。

【0167】

第74の実施形態では、本開示は、第38～第73の実施形態のいずれか1つに記載の方法から調製した、ポリマー電解質膜を提供する。

【0168】

第75の実施形態では、本開示は、セリウムカチオン、マンガンカチオン、ルテニウムカチオン、又は酸化セリウムのうちの少なくとも1つを更に含む、第74の実施形態に記載のポリマー電解質膜を提供する。

10

【0169】

第76の実施形態では、本開示は、セリウムカチオン、マンガンカチオン、又はルテニウムカチオンのうちの少なくとも1つが、コポリマー中のスルホネート基の量に対して0.2～20パーセントの範囲で存在する、第75の実施形態に記載のポリマー電解質膜を提供する。

【0170】

第77の実施形態では、本開示は、第74～第76の実施形態のいずれか1つに記載の方法によって製造したポリマー電解質膜、又は第73の実施形態に記載の方法によって製造した触媒インクのうちの少なくとも1つを含む、膜電極接合体を提供する。

【0171】

第78の実施形態では、本開示は、第38～第73の実施形態のいずれか1つに記載の方法によって製造した、電極のためのバインダーを提供する。

20

【0172】

第79の実施形態では、本開示は、第78の実施形態に記載のバインダーを含む、電気化学セルを提供する。

【0173】

本開示がより十分に理解され得るように、以下の実施例を記載する。これらの実施例は単に例示を目的とするものであり、いかなる方法でも本開示を限定すると解釈してはならないことを理解すべきである。

【実施例】

30

【0174】

すべての材料は、他に記述がない又は明らかでない限り、例えば、Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, WIから市販されている、又は当業者に公知のものである。以下の省略形をこの項で使用する：L = リットル、mL = ミリリットル、g = グラム、min = 分、rpm = 回転毎分、sec = 秒、h = 時間、mol = モル、mol% = モル%、wt% = 重量%、nm = ナノメートル、 μ m = マイクロメートル、mm = ミリメートル、cm = センチメートル、ppm = 百万分率、NMR = 核磁気共鳴、 $^{\circ}$ = 摂氏度、kPa = キロパスカル、mW = ミリワット、kcps = 1000カウント毎秒。

【0175】

40

特記しない限り、結果は、以下の試験方法を使用して得た。

【0176】

固形分含有量

固形分含有量は、分散体の試料を加熱した天秤に置き、溶媒の蒸発の前後で質量を記録することによって、重量測定により決定した。固形分含有量は、試料の初期質量と継続的な加熱によって質量が更に減少しなかった時点の試料の質量の比であった。

【0177】

当量重量 (Equivalent Weight、EW)

TFEと、スルホニルフルオリドモノマー(M2)と、ビニルエーテル又はアリルエーテルモノマー(M3)とのコポリマーのEWは、以下の式によって計算することができる

50

【数 1】

$$EW = \left(\frac{\left(\text{モル\%TFE} + \left(\frac{\text{モル質量M3}}{\text{モル質量TFE}} \right) \times \text{mol\%M3} \right)}{\text{mol\%M2}} \right) \times 100$$

+モル質量M2

【0178】

コポリマー組成

¹⁹F-NMRスペクトルを使用して、精製したポリマーの組成を決定した。5 mm広帯域プローブを有する、Bruker、Billerica、MA、USAから、商品名AVANCE I I 300で入手可能なNMR分光計を使用した。約13重量%のポリマー分散体の試料を、60において測定した。

10

【0179】

カルボキシル末端基の決定

フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy、FT-IR) 測定を使用して、コポリマー中のC原子10⁶個当たりのカルボキシル末端基の数を決定することができる。測定は、FT-IRによって、透過法で実行した。測定した試料は、100 μmのフィルム厚さを有する。対象のCOOHピークの波数は、1776 cm⁻¹及び1807 cm⁻¹である。C(O)Fピークの波数は、1885 cm⁻¹である。(C(O)Fはカルボキシル基に変換されることになる。)ポリマーのカルボキシル(C(O)F)末端基の量を定量するために、2つのIRスペクトルを取得した。1つはカルボキシル含有試料から取得し、1つは基準試料(カルボキシル基を有しない)から取得した。

20

【0180】

炭素原子10⁶個当たりの末端基の数は、F₁、F₂、及びF₃に関して、等式1、2、及び3で計算することができる。

$$(\text{ピーク高さ} \times F_1) / \text{フィルム厚さ [mm]} \quad (1)$$

$$(\text{ピーク高さ} \times F_2) / \text{フィルム厚さ [mm]} \quad (2)$$

$$(\text{ピーク高さ} \times F_3) / \text{フィルム厚さ [mm]} \quad (3)$$

30

ここで、

F₁ : 基準スペクトルに関して計算された因子であり、 = 1776 cm⁻¹

F₂ : 基準スペクトルに関して計算された因子であり、 = 1807 cm⁻¹

F₃ : 基準スペクトルに関して計算された因子であり、 = 1885 cm⁻¹

等式1~3による結果の合計から、炭素原子10⁶個当たりのカルボキシル末端基の数が得られる。

【0181】

動的光散乱法による粒子サイズ

粒子サイズの決定は、ISO 13321 (1996) に準拠した動的光散乱法によって実行した。分析については、532 nmで動作する50 mWレーザーを装備した、Malvern Instruments Ltd、Malvern、Worcestershire、UKから入手可能な、Zeta Sizer Nano ZSを使用した。1 mLの体積の試料を載置するために、円形開口部及びキャップを有する、12 mm平方のガラス製キュベット (PCS 8501、Malvern Instruments Ltdから入手可能) を使用した。界面活性剤の光散乱は、より大きい粒子、例えばダスト粒子の存在に対して極端に感受性が強いいため、測定の前にキュベットを十分に洗浄することで、汚染物質の存在を最小化した。キュベットは、キュベット洗浄デバイス内で8時間、蒸留したばかりのアセトンを用いて洗浄した。また、実験室遠心分離機において14,500 G (142,196 N/kg) で10分、測定前に界面活性剤溶液を遠心分離することによって、試料に対してダスト統制 (dust discipline) を適用した。25におい

40

50

て、 173° 後方散乱モードで測定デバイスを動作させた。研究ツール（この研究ツールは、供給業者が提供した標準的計器のソフトウェアアップグレードである）によって、 $t < 1 \cdot 10^{-6}$ 秒の低い相関時間が可能となった。試料体積の完全な散乱能力を利用するために、すべての場合において次の設定を適用した；「減衰器」、11；「測定位置」、4.65 mm（セルの中心）。これらの条件の下で、純水（標準）のベースライン散乱は約 250 kcps である。10 回のサブランからなる各測定を、5 回繰り返した。粒子サイズは、 D_{50} 値として表される。

【0182】

メルトフローインデックス

5.0 kg の支持重量及び 265 の温度において、DIN EN ISO 1133 - 1 に記載される手順と同様の手順に従って、Goettfert MPD、MI-Robo、MI 4 メルトインデクサ（Buchen, Germany）を用いて、g / 10 分で報告するメルトフローインデックス（melt flow index、MFI）を測定した。直径 2.1 mm 及び長さ 8.0 mm の標準化された押出成形ダイによって、MFI を得た。

10

【0183】

T () 測定

TA Instruments AR2000 EX レオメータを使用して、ポリマー試料の T () を測定した。 -100 から約 125 まで 2 / 分の温度傾斜で、試料を加熱した。測定は、1 ヘルツの周波数で行った。

20

【0184】

ガラス転移温度

TA Instruments Q2000 DSC を使用して、ポリマー試料のガラス転移温度 (Tg) を測定した。 -50 から約 200 まで 10 / 分の温度傾斜で、試料を加熱した。転移温度は、第 2 の加熱に関して分析した。

【0185】

酸素透過性

タイムラグ法を使用して、各膜について、温度の関数として酸素透過性を決定した。 1 cm^2 の作用面積を有する膜を、透過セルに配置した。続いて、セルの両方のチャンバを 6 時間排気した。試験について、時間ゼロは、課題のガス（酸素）による、上部チャンバの 760 cmHg への加圧と一致した。排気した下部チャンバ内の圧力の変動を、時間の関数として、 10^{-3} cmHg の感度を有する圧力センサ（Baratron（登録商標）、MKS, MA, USA）を使用して測定した。

30

【0186】

パーラー ($\text{cm}^3 \text{stp} \text{ cm} / \text{sec} \text{ cm}^2 \text{ cmHg}$) における酸素透過性 P を、次の式を使用して計算した。

【数 2】

$$P = \left[V_b l / A T R p_a \right] dp_b / dt$$

40

[式中、 V_b は cm^3 における下部チャンバの体積であり、 l は cm における膜厚であり、 A は cm^2 における膜の露出表面積であり、 T は $^\circ \text{K}$ における温度であり、 p_a は、 cmHg における上部チャンバの圧力であり、 R は気体定数 ($6236.367 \text{ cmHg} \text{ cm}^3 / \text{mol} \text{ }^\circ \text{K}$) であり、 dp_b / dt は圧力 - 時間曲線 ($\text{cmHg} / \text{秒}$) の直線部分において測定される、時間の関数としての下部チャンバ内の圧力の変化率である。]

【0187】

粘度

分散体の粘度は、 1° 、60 mm の円錐形固定具及びペルチエプレート接合体を装備した TA Instruments AR2000 ex レオメータを使用して測定した。測

50

定は、20 及び 1 s^{-1} の定常剪断速度で行った。60 秒間にわたって10 秒毎にデータを取得し、平均を報告する。

【0188】

実施例1 (EX-1)

テトラフルオロエチレン (TFE)、 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}$
 O_2F (MV4S)、及び $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{OCF}_3$ (MV31) のポリマーを調製した。

【0189】

MV4Sは、米国特許第6,624,328号 (Guerra) に記載される方法によって調製した。MV31は、米国特許第6,255,536号 (Wormら) に記載される方法によって調製した。

10

【0190】

インペラ攪拌器システムを装備した4Lの重合ケトルに、 H_2O (2000g)、及び米国特許第7,671,112号の「化合物11の調製」に記載されているように調製した40gの $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ の30重量%水溶液中、シュウ酸アンモニウム一水和物 (5g)、及びシュウ酸二水和物 (1g) を投入した。ケトルを脱気し、続いて窒素を複数回投入して、すべての酸素を確実に除去した。その後、ケトルをTFEでパージした。次いでケトルを、50 に加熱して、攪拌システムを320rpmに設定した。MV4S (260g)、MV31 (50g)、及び8.6gの30重量% $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 溶液、並びに脱イオン水 (165g) の混合物を、24000rpmにおいて動作させた、IKA Works, Wilmington, NC, USAから商品名「ULTRA-TURRAX T 50」で入手可能な攪拌器によって、2分間、高剪断下で乳化させた。MV4SとMV31との乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルにTFE (127g) を、6bar (600kPa) の圧力まで更に投入した。脱イオン水中 KMnO_4 (33g) の0.045%溶液によって、重合を開始した。反応が開始すると、50 の反応温度、及び6bar (600kPa) の反応圧力を、TFEを気相に供給することによって維持した。第1の圧力低下後、MV4SとMV31との乳濁液 (合計1037g : 353gの脱イオン水中、557gのMV4S、及び106gのMV31、及び21gの30% $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 溶液)、TFE (458g)、並びに脱イオン水 (350g) 中 KMnO_4 の0.045%溶液の連続供給を継続した。連続供給のモル比は、72mol%のTFE、23mol%のMV4S、及び5mol%のMV31であった。0.045% KMnO_4 溶液の連続添加の平均供給速度は92g/hであり、23.2%の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は228分であった。動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、126nmであった。

20

30

【0191】

ポリマー分散体を、実験室攪拌機 (PENDRAULIK) を装備した100Lガラス容器に投入した。ガラス容器の実験室攪拌機を2500rpmで回転させながら、65重量%の硝酸 (170g) をガラス容器に連続的に供給して、ポリマーを沈殿させた。次いで、重合媒体 (水相) 中に1.4%の最終固形分含有量を有する同じ攪拌条件下で、混合物を1時間回転させた。

40

【0192】

残りの水性重合媒体を除去し、攪拌機を930rpmで回転させながら、湿潤重合クラムを4LのDI水で7回洗浄した。7回目の洗浄媒体のpH値は、ほぼ4であった。湿潤重合体を、空気循環乾燥機内で2つの部分に移した。各部分を80 において17時間乾燥させ、熱天秤によって決定した最終的な含水量は、0.1%以下であった。

【0193】

凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、41g/10分のMFI (265 / 5kg) を有していた。ポリマーは、 ^1H NMR分光測定により決定される、70.3mol%のTFE、24.4mol%のMV4S、及び5.3mol%のMV31の組成を

50

有していた。これは、740の当量重量EWに相当する。ガラス転移温度(T_g)を上記の試験方法を使用して測定し、3 であることがわかった。

【0194】

Parr 4848 Reactor Controller、2700W Heater、Parr Magnetic Drive Mixer、及び冷却のためのNeslab Thermoflex 2500冷却器を装備した、Parr 4554 2-Gallon Floor Stand Reactorで、ポリマーの加水分解を行った。反応器に、1.5Lの脱イオン(deionized、DI)水、24gのLiOH*H₂O、14.1gのLi₂CO₃、及び141gのポリマーを投入した。容器を密封し、ミキサーを300rpmに設定した。次いで、反応器を111分の期間をかけて、255 に加熱した。この温度を60分保持した。次いで、これを23分かけて25 に冷却し、この温度に達したら、ミキサーを止めた。この分散体を反応器から4LのHDPEボトルに排出し、一晚静置した。

10

【0195】

38×500mmの寸法を有する、300mLのAmberlite IR-120(Plus)水素形態イオン交換樹脂を充填した、Kimble Chromaflexカラムからなるイオン交換床に、分散体を通過させた。まず、ストップコックを完全に開いて、3LのDI水によってカラムをフラッシングすることによって、樹脂を調製した。900mLの5% HCl溶液を30分かけてカラムを通過させた後、続いて600mLのDI水を20分かけてカラムを通過させた。次に、ストップコックを完全に開いて、3LのDI水を通過させた。次いで、分散体を1時間当たり1200mLの速度でイオン交換した。加水分解後に形成された沈殿物はいずれも、イオン交換カラムに供給しなかった。樹脂は、上に概説したものと同一プロセスを使用して、400mLの分散体毎に再生させた。

20

【0196】

アイオノマーを乾燥させ、溶媒及び水ベースの分散体を調製するために、20~25mLのイオン交換分散体を40mLの高密度ポリエチレン(high density polyethylene、HDPE)ボトルに入れた。蓋を開けたボトルを70 に設定したマッフル炉内に置き、水分含有量が10%未満に低下し、アイオノマーが脆い固体になるまで、20~24時間放置した。分散体が乾燥したら、最終的な水分含有量を決定し、n-プロパノール及び18.2Mohm-cmの抵抗を有するDI H₂Oを添加した。この実施例では、1.96gのアイオノマーを、4.32gのn-プロパノール及び2.72gのH₂Oと組み合わせ、20%のアイオノマー、48%のn-プロパノール、及び32%の水からなる分散体を得た。次いで、ボトルを、45~65rpmに設定したローラー上に、24時間の期間、載置した。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。分散体の粘度を、上記の試験方法を使用して決定し、97cpsであった。

30

【0197】

膜を製造するために、分散体を、回転蒸留によって固体付近まで濃縮し、次いで窒素ガス流に曝露した。乾燥させたアイオノマーを、室温において、n-プロパノールと水との60/40ブレンドに、28~30重量%で分散させた。溶液を、ガラス基材に固定した2mil(50.8マイクロメートル)の厚さの「KAPTON」ポリイミドライナー上に、コーティングした。フィルムを120 において30分乾燥させ、次いで、ガラス基材からアルミニウムパンに移した。乾燥を140 において15分継続し、10分間で160 まで上昇させ、次いで室温に冷却した。

40

【0198】

上記の試験方法に準拠してT()を測定し、98 であると決定した。

【0199】

上記の酸素透過性評価方法を使用して、30 において膜を評価した。161(パーラ-×10¹⁰)という値が測定された。50 及び70 における酸素透過性は、検出限界より高いことがわかった。

50

【0200】

実施例2 (EX-2)

テトラフルオロエチレン (TFE)、 $F_2C=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2SO_2F$ (MV4S)、及び $CF_2=CF-O-(CF_2)_3-OCF_3$ (MV31)のポリマーを調製した。

【0201】

MV4S及びMV31は、実施例1に記載したように調製した。

【0202】

インペラ攪拌器システムを装備した4Lの重合ケトルに、 H_2O (2000g)、及び40gの $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ の30重量%水溶液中、シュウ酸アンモニウム一水和物 (5g)、及びシュウ酸二水和物 (1g)を投入した。ケトルを脱気し、続いて窒素を複数回投入して、すべての酸素を確実に除去した。

10

【0203】

その後、ケトルをTFEでパージした。次いでケトルを、50に加熱して、攪拌システムを320rpmに設定した。MV4S (237g)、MV31 (78g)、及び9.6gの30重量% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 溶液、並びに脱イオン水 (147g)の混合物を、24000rpmにおいて動作させた、IKA Worksから商品名「ULTRA-TURRAX T 50」で入手可能な攪拌器によって、2分間、高剪断下で乳化させた。MV4SとMV31との乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルにTFE (126g)を、6bar (600kPa)の圧力まで更に投入した。脱イオン水中 $KMnO_4$ (20g)の0.045%溶液によって、重合を開始した。反応が開始すると、50の反応温度、及び6bar (600kPa)の反応圧力を、TFEを気相に供給することによって維持した。第1の圧力低下後、MV4SとMV31との乳濁液 (合計1128g:351gの脱イオン水中、567gのMV4S、及び187gのMV31、及び23gの30% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 溶液)、TFE (351g)、並びに脱イオン水 (120g)中 $KMnO_4$ の0.045%溶液の連続供給を継続した。0.045% $KMnO_4$ 溶液の連続添加の平均供給速度は37g/hであり、19.7%の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は194分であった。動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、114nmであった。

20

30

【0204】

コポリマーを凝固させ、洗浄し、実施例1と同様に乾燥させた。凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、57g/10分のMFI (265 / 5kg)を有していた。計算した当量重量EWは742であった。

【0205】

実施例3 (EX-3)

テトラフルオロエチレン (TFE)、 $F_2C=CF-O-CF_2CF_2CF_2CF_2SO_2F$ (MV4S)、及び $CF_2=CF-O-(CF_2)_2-CF_3$ (PPVE-1)のポリマーを調製した。

【0206】

インペラ攪拌器システムを備える4Lの重合ケトルに、2000gの H_2O 、及び40gの $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ の30重量%水溶液中、5gのシュウ酸アンモニウム一水和物、及び1gのシュウ酸二水和物を投入した。ケトルを脱気し、続いて窒素を複数回投入して、すべての酸素を確実に除去した。その後、ケトルをTFEでパージした。次いでケトルを、50に加熱して、攪拌システムを320rpmに設定した。80gのMV4S、2.7gの30重量% $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CFH-CF_2-COONH_4$ 溶液、及び51gの脱イオン水の混合物を、24000rpmにおいて動作させた、IKA Worksからの「ULTRA-TURRAX T 50」攪拌器によって、2分間、高剪断下で乳化させた。MV4S乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルに、114gのTFE及び40gのPPVE-1を、6ba

40

50

rの圧力(600kPa)まで更に投入した。16gの脱イオン水中過マンガン酸カリウム(KMnO_4)の0.09%溶液によって、重合を開始した。反応が開始すると、50の反応温度、及び6bar(600kPa)の反応圧力を、TFE及びPPVE-1を気相に供給することによって維持した。第1の圧力低下後、190gのMV4S乳濁液(72gの脱イオン水中、114gのMV4S、及び4gの30重量% $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CFH-CF}_2\text{-COONH}_4$ 溶液)、193gのTFE、121gのPPVE-1、並びに235gの脱イオン水中 KMnO_4 の0.09%溶液の連続供給を継続した。0.09% KMnO_4 溶液の連続的な添加の平均供給速度は123g/hであり、14.1%の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は115分であり、動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、150nmであった。

10

【0207】

コポリマーを凝固させ、洗浄し、実施例1と同様に乾燥させた。凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、66g/10分のMFI(265/5kg)を有していた。ポリマーは、 $^1\text{H-NMR}$ 分光測定により得られる、74.2mol%のTFE、16.1mol%のMV4S、及び9.7mol%のPPVE-1の化学組成を示した。これは、1000の当量重量に相当する。ガラス転移温度(Tg)を上記の試験方法を使用して測定し、10であることがわかった。

【0208】

16.2gの $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、9.5gの Li_2CO_3 、及び129gのポリマーを反応器に投入したこと以外は、実施例1と同様にポリマーを加水分解した。次いで、反応器を114分の期間をかけて、255に加熱した。分散体をイオン交換し、乾燥させ、n-プロパノールベースの分散体を、実施例1と同様に調製した。実施例2では、2.14gのアイオノマーを、4.70gのn-プロパノール及び2.96gの $\text{DI}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と組み合わせた。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。分散体の粘度を、上記の試験方法によって決定し、41cpsであった。

20

【0209】

実施例1と同様に、膜を製造した。上記の試験方法に準拠してT()を測定し、93であると決定した。上記の酸素透過性評価方法を使用して、30において膜を評価した。2.6(パーラー $\times 10^{10}$)という値が測定された。50及び70における酸素透過性は、それぞれ5.8及び10.1(パーラー $\times 10^{10}$)であることがわかった。

30

【0210】

比較例A

テトラフルオロエチレン(TFE)、及び $\text{F}_2\text{C}=\text{CF-O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (MV4S)のポリマーを調製した。

【0211】

MV4Sを上記のように調製した。

【0212】

インペラ攪拌器システムを装備した4Lの重合ケトルに、 H_2O (2000g)、及び40gの $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CFH-CF}_2\text{-COONH}_4$ の30重量%水溶液中、シュウ酸アンモニウム一水和物(5g)、及びシュウ酸二水和物(1g)を投入した。ケトルを脱気し、続いて窒素を複数回投入して、すべての酸素を確実に除去した。その後、ケトルをTFEでパージした。次いでケトルを、50に加熱して、攪拌システムを320rpmに設定した。MV4S(200g)、15gの30重量% $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{)}_3\text{-O-CFH-CF}_2\text{-COONH}_4$ 溶液、及び脱イオン水(360g)の混合物を、24000rpmにおいて動作させた、IKA Worksから商品名「ULTRA-TURRAX T 50」で入手可能な攪拌器によって、2分間、高剪断下で乳化させた。

40

【0213】

MV4S乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルにTFE(115g)を、6bar

50

(600 kPa)の圧力まで更に投入した。脱イオン水中 KMnO_4 (13 g)の0.06%溶液によって、重合を開始した。反応が開始すると、50の反応温度、及び6 bar (600 kPa)の反応圧力を、TFEを気相に供給することによって維持した。第1の圧力低下後、MV4S乳濁液(合計1234 g : 580 gの脱イオン水中、630 gのMV4S、及び24 gの30% $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_3\text{-O-CFH-CF}_2\text{-COONH}_4$ 溶液)、TFE (450 g)、並びに脱イオン水(297 g)中 KMnO_4 の0.045%溶液の連続供給を継続した。0.06% KMnO_4 溶液の連続添加の平均供給速度は80 g/hであり、22%の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は232分であった。動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、75 nmであった。

【0214】

22%の固形分含有量を有する4.1 kgのポリマー分散体を、実験室攪拌機(PENDRAULIK)を装備した10 Lガラス容器に投入した。ガラス容器の実験室攪拌機を2500 rpmで回転させながら、65重量%の硝酸(170 g)をガラス容器に連続的に供給して、ポリマーを沈殿させた。次いで、重合媒体(水相)中に1.4%の最終固形分含有量を有する同じ攪拌条件下で、混合物を1時間回転させた。残りの水性重合媒体を除去し、攪拌機を930 rpmで回転させながら、湿潤重合クラムを4 LのDI水で7回洗浄した。7回目の洗浄媒体のpH値は、ほぼ4であった。

【0215】

湿潤重合体を、空気循環乾燥機内で2つの部分に移した。各部分を80において17時間乾燥させ、熱天秤によって決定した最終的な含水量は、0.1%以下であった。乾燥させたポリマーの収量は840 gであった。

【0216】

コポリマーを凝固させ、洗浄し、実施例1と同様に乾燥させた。凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、38 g/10分のMFI(265 / 5 kg)を有していた。このようにして得たポリマーは、 $^1\text{H-NMR}$ 分光測定により決定される、78 mol%のTFE、22 mol%のMV4Sの化学組成を示した。これは、734の当量重量に相当する。

【0217】

4 LのDI水、200 gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、100 gの Li_2CO_3 、及び1000 gのポリマーを反応器に投入したこと以外は、実施例1と同様にポリマーを加水分解した。実施例1と同様に分散体をイオン交換し、乾燥させた。実施例1と同様に、分散体を調製した。分散体は、目に見える未分散材料を含まずに透明であったが、分散体は非常に粘稠であった。分散体の粘度を、上記の試験方法を使用して決定し、1472 cpsであった。

【0218】

膜を調製するために、55 : 45の比のエタノール : 水に分散した20重量%の固体からなる別の分散体を調製した。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。フィルムを80で10分乾燥させ、次いで200において15分乾燥させたこと以外は、実施例1と同様に分散体をコーティングした。上記の試験方法に準拠してT()を測定し、104であると決定した。

【0219】

15重量%のアイオノマー、46.75%のn-プロパノール、及び38.25%の水からなる分散体を、実施例1と同様に調製した。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。フィルムを90で10分、次いで100で15分間乾燥させ、次いで12分間で190まで上昇させ、次いで室温まで冷却したこと以外は、実施例1と同様に膜を製造した。上記の酸素透過性評価方法を使用して、30において膜を評価した。0.64 (パーラー $\times 10^{10}$)という値が測定された。50及び70における酸素透過性は、それぞれ1.4及び2.8 (パーラー $\times 10^{10}$)であることがわかった。

【0220】

比較例 B

A Q U I V I O N D 7 2 - 2 5 B S 水性分散体の試料を S i g m a A l d r i c h から購入した。実施例 1 に記載したように、約 1 6 m L を乾燥させた。ポリマーの当量重量は、技術データシートにおいて 7 2 0 であると報告された。乾燥させたアイオノマーを、6 0 : 4 0 の重量比の n - プロパノール：水中、1 5 重量% 固体で再分散させた。混合物はゲルを形成した。

【 0 2 2 1 】

本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者によって本開示の様々な修正及び変更を行うことができ、本発明は、本明細書に記載される例示的な実施形態に不当に限定されるものではない点を理解すべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2018/051096
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08F214/26 C08J5/22 C09D127/18 C09D11/52 H01M8/1004	
	H01M4/86	
ADD.	C08K3/01 C08K3/04 C08K3/08 C08F216/14	
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) C08F C08J C08K C09D H01M		
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, 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	EP 1 126 537 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 22 August 2001 (2001-08-22)	1,2,6,7, 9-12,14, 15
Y	claims 1,6 example 1 table 1 paragraphs [0124] - [0127] paragraphs [0130] - [0133] paragraph [0034]	3,8,13
Y	----- EP 3 153 534 A1 (DAIKIN IND LTD [JP]); ASAHI CHEMICAL IND [JP]) 12 April 2017 (2017-04-12)	3,8,13
A	Comparative Example 7 table 1 paragraph [0033] paragraph [0161] - paragraph [0164] -----	1,2,4-7, 9-12,14, 15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 29 October 2018		Date of mailing of the international search report 06/11/2018
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 Rodríguez, Luis

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2018/051096

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000 188111 A (ASAHI GLASS CO LTD) 4 July 2000 (2000-07-04) paragraphs [0040] - [0047] table 1	1-15
A	----- WO 2017/053563 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 30 March 2017 (2017-03-30) claims 1,8,11,12,14,15 examples 3,4 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2018/051096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1126537	A1	22-08-2001	CA 2336720 A1	15-08-2001
			CN 1310190 A	29-08-2001
			EP 1126537 A1	22-08-2001
			KR 20010082156 A	29-08-2001
			US 2001018144 A1	30-08-2001
			US 2003198854 A1	23-10-2003
			US 2006029854 A1	09-02-2006
EP 3153534	A1	12-04-2017	CA 2949641 A1	03-12-2015
			CN 106459294 A	22-02-2017
			EP 3153534 A1	12-04-2017
			JP 6063000 B2	18-01-2017
			JP 2016006173 A	14-01-2016
			KR 20160145061 A	19-12-2016
			TW 201612203 A	01-04-2016
			US 2017183435 A1	29-06-2017
			WO 2015182676 A1	03-12-2015
JP 2000188111	A	04-07-2000	NONE	
WO 2017053563	A1	30-03-2017	CN 108137750 A	08-06-2018
			EP 3353221 A1	01-08-2018
			JP 2018528316 A	27-09-2018
			US 2018273663 A1	27-09-2018
			WO 2017053563 A1	30-03-2017

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 8/1039 (2016.01)	H 0 1 M 8/1039	
H 0 1 M 8/1067 (2016.01)	H 0 1 M 8/1067	
H 0 1 M 8/1069 (2016.01)	H 0 1 M 8/1069	
H 0 1 M 8/1081 (2016.01)	H 0 1 M 8/1081	
H 0 1 M 4/86 (2006.01)	H 0 1 M 4/86	B
H 0 1 M 8/10 (2016.01)	H 0 1 M 8/10	1 0 1
C 2 5 B 13/08 (2006.01)	C 2 5 B 13/08	3 0 2
C 2 5 B 9/10 (2006.01)	C 2 5 B 9/10	

(31) 優先権主張番号 62/730,648

(32) 優先日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 チェン, リサ ピー .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 ダルケ, グレグ ディー .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 ドゥチェスン, デニス

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(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, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72) 発明者 ヒンツァー, クラウス

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72) 発明者 ヒルシュベルグ, マルクス エー .

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72) 発明者 タラー, アーネ

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

(72) 発明者 ジップリース, ティルマン ツェー .

ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1

F ターム(参考) 4J002 BD151 BE041 DE026 DE058 DE228 EC037 FD027 FD118 GD00 GF00
GQ00 HA06
4J100 AC26P AE38Q AE38R BA02R BA57Q BB12Q BB12R BB18R CA05 EA07
FA03 FA20 FA37 GC07 GC26 GC35 JA15 JA43
4K021 AA03 AB01 BA03 DB31 DB53

5H018 AA06 BB12 EE18
5H126 AA05 BB06 GG19 HH08

【要約の続き】

