

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成20年9月4日(2008.9.4)

【公表番号】特表2005-509243(P2005-509243A)

【公表日】平成17年4月7日(2005.4.7)

【年通号数】公開・登録公報2005-014

【出願番号】特願2002-584415(P2002-584415)

【国際特許分類】

H 01 B 1/06 (2006.01)

H 01 B 13/00 (2006.01)

H 01 M 8/02 (2006.01)

H 01 M 8/10 (2006.01)

【F I】

H 01 B 1/06 A

H 01 B 13/00 Z

H 01 M 8/02 P

H 01 M 8/10

【誤訳訂正書】

【提出日】平成20年5月13日(2008.5.13)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素を含む疎水性ブロックと、

共有結合された酸性官能基及び他のプロトン性官能基を含む親水性ブロックとを備え、

前記他のプロトン性官能基は、水酸基及びアミンとなる群から選択され、

前記疎水性ブロック及び前記親水性ブロックは単一の高分子を形成すべく共有結合する高分子電解質膜。

【請求項2】

高分子電解質膜を形成する方法であって、

開始剤を提供する工程と、

非官能基化した疎水性モノマーを提供する工程と、

試薬を提供して、開始剤及び非官能基化した疎水性モノマーを反応させてブロック共重合体を形成する工程であって、該ブロック共重合体は、炭化水素を含む疎水性ブロックと、共有結合された酸性官能基及び他のプロトン性官能基を含む親水性ブロックとを有し、前記他のプロトン性官能基は、水酸基及びアミンとなる群から選択される工程と、

前記ブロック共重合体を、高分子電解質膜を構成するフィルムに注入する工程とを備える方法。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】発明の名称

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の名称】高分子電解質膜およびその形成方法

【誤訳訂正3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0002

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0002】

燃料電池技術は水素プロトンと空気中又は純ガス中の酸素との結合を提供する。この処理は2つの電極、すなわちアノード及びカソードに挟まれたプロトン交換膜(PEM)を利用して実現される。典型的に高分子電解質膜燃料電池(PEMFC)に使用される膜物質はナフィオン(Nafion登録商標)パーフルオロスルホン酸重合体である。パーフルオロスルホン酸重合体はミクロ層分離をすると考えられており、これは親水性スルホン酸基がパーフルオロカーボン重合体骨格から分離領域に結合することを意味する。骨格領域は疎水性であり、及び物理的に架橋されないため、分子鎖の移動は厳しい制約を受けていないことを意味する。膜が水酸化された場合、水分子が親水性領域に入り、膜のイオン伝導率と同様に、その大きさと形状を増加する。この動的な結果による効果は燃料電池性能の最大化にとって非常に狭い作動枠をもたらす。低い湿度と80以上の中温、つまり低水準の水酸化において、ナフィオン(登録商標)のプロトン伝導性は顕著に減少する。ナフィオン(登録商標)による他の問題は高価であること、水の浸透性抵抗が高いこと、及びメタノールの高透過性である。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0003

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0003】

燃料電池膜としてナフィオンの利点の一つはフィルム構造上にミクロ層分離構成を形成することである。特に、フィルムは疎水性のマトリックス内で分散される親水性(水を好む)の“クラスター”又は“チャンネル”から構成される。その反面、共有架橋結合が欠如するために、最高の性能のための最適構造を固定することができない、つまり、プロトン伝導性、チャンネル大きさ、水酸化の程度が動的であり、作動状況とともに変化する。ナフィオン(登録商標)膜の別の問題はプロトンが膜を通して移動するために水又は他の同様な官能基が必要なことである。ナフィオン(登録商標)内にこの機能を実行し得る余分な水酸基は無い。チャンネル内のエーテルの酸素原子は強電子吸引性のCF₂基により側面を攻撃され、これはエーテルの酸素上の孤立電子対を移動プロトンと共有する能力を大幅に低下させる。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0004

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0004】

一般的に、新しい膜物質に対する現行の手法は予備的形成品の芳香族重合体にスルホン酸基を付加することである。この手法は幾つかの問題がある。第一に、スルホン酸基の酸性度は一般的にナフィオン(登録商標)のフルオロスルホン酸基より非常に低く、これは極度に高度なスルホン化によらなければ、匹敵するプロトンの伝導性を実現することが非常に困難になり、これはフィルムの機械的及び溶解性の問題を引き起こし得る。第2にスルホン化がフィルムにチャンネル構造を生じ得る保証が無いことである。立体的な理由により、ポリイミド及びポリベンズアミダゾールなど、高芳香性、高度重合体はフィルムを通過する適切なプロトン移動性のために必須の構造を取り入れ得ない。第三に、現在プロトンと水素結合し搬送を促進する他の官能基が無い傾向にあるため、水はこれらのフィルム内でプロトンを搬送するために依然として必要とされる。

【誤訳訂正 6】**【訂正対象書類名】**明細書**【訂正対象項目名】**0009**【訂正方法】**変更**【訂正の内容】****【0009】**

準リビング又は制御ラジカル重合(CR P)等、リビング重合処理における最近の発達は、燃料電池の構造に関して燃料電池膜を改良することを可能にしてきた。より詳細には、ブロック共重合体により形成されている膜は、フィルム構造上でミクロ層分離を提供する。形成される形態の制御は各ブロックの分子構造、各ブロックの相対的長さを最適化することによって、及び必要に応じて、パターン化された自己組織化単層膜がコートされた表面上にフィルムを形成するなど追加の処理により実現され得る。“制御”ラジカル重合処理を使用するブロック共重合体の合成によって、各ブロックの大きさは変更され得、各ブロックは狭い多分散性になり得る。さらに、ラジカル重合処理は多様な官能基に対応する。従って、分子構造、親水官能基の密度、重合体Tg、及び機械的性質は明確に定義され得る。高分子電解質膜の化学反応案のより詳細な記載は以下に、準リビングラジカル重合処理の記載から始める。

【誤訳訂正 7】**【訂正対象書類名】**明細書**【訂正対象項目名】**0011**【訂正方法】**変更**【訂正の内容】****【0011】**

図1を参照すると、疎水性Aブロック(実線)12及び親水性Bブロック(点線)14から構成されている非対称ジブロック共重合体10の一般的構造が示されている。一連の非対称ブロック共重合体A-Bの作製が目的であり、ここでAブロックは炭化水素であり及び次の工程で光化学架橋結合を受け得る同水準の官能基を有し得、Bブロックはフルオロスルホン酸基及び水酸基又はアミン等のプロトン性官能基を有する。新しいブロック共重合体はフィルム構造上でミクロ層分離をする。より詳細には、疎水性ブロック12は炭化水素領域として形成される。親水性ブロック14は酸性官能基とプロトン性官能基の共有結合を含む。疎水性炭化水素領域12と親水性領域14は单一高分子、より詳細にはブロック共重合体を形成すべく共有結合する。

【誤訳訂正 8】**【訂正対象書類名】**明細書**【訂正対象項目名】**0012**【訂正方法】**変更**【訂正の内容】****【0012】**

上記したように、形成される形態の制御は各ブロックの分子構造、並びに各ブロックの相対的長さを最適化することにより、及び必要に応じて、パターン化された自己組織化単層膜がコートされた表面上にフィルムを形成するなど追加の処理により実現され得る。“制御”ラジカル重合処理を使用するブロック共重合体の合成により、各ブロックの大きさは変更され得、各ブロックは狭い多分散性となる。さらに、ラジカル重合処理は多様な官能基に対応する。最適なミクロ層分離を実現すべくフィルムの処理後、3D構造はAブロック内部で光化学架橋結合により固定され得る。

【誤訳訂正 9】**【訂正対象書類名】**明細書**【訂正対象項目名】**0013**【訂正方法】**変更**【訂正の内容】**

【0013】

最も多用途な準リビングラジカル重合システムは原子移動ラジカル重合（A T R P）である。A T R Pを使用すると、微量の不純物が存在していても、幅広い種類のモノマーの重合化が可能であり、高分子構成の多様な組を生成する。A T R Pは、モノマーの付加により成長し得るラジカルを形成する遷移金属触媒により、典型的にはエチル2プロモイソ酪酸など、塩化ベンジル及びハロゲン化エステルを含む基から選択される開始剤の可逆反応及び不活性化を利用する。形成される重合体の分子量又は重合化の程度は導入した開始剤に対する反応分子の濃度の比率、 $D P_n = [M] / [I]$ 。典型的には200-200,000間の値、により定義される。多分散性は非常に低く、通常1.04-1.5の間であり、平均して範囲の低位側に接近している。ここでは高分子電解質膜燃料電池（P E M F C）/直接メタノール燃料電池（D M F C）用途のために図2に示されるようなモノマー20を使用する一連のジブロック共重合体を作製する方法を記載する。より詳細には、疎水性‘A’ブロック22及び親水性‘B’ブロック24が示される。図のように、疎水性ブロック22はスチレン、4-アルキルスチレン、イソブレン、アクリルアミド、メタクリル樹脂、ビニル芳香族モノマー、ビニルエーテルモノマー、以上のモノマーによる任意の組合せなど、ラジカル重合をすることが公知であるモノマーを使用して構成される。架橋結合は任意であり、光化学放射による次の工程により実現され得る。架橋結合の最適水準は実験を通じて判定される。親水性ブロック24は水酸化アクリルアミド、アクリルニトリル、4-ビニルピリジン等のビニルアミン、4-スルホン酸スチレン等の一つ以上のスルホン酸基処理をしたモノマー、C R Pが可能であるフルオロスルホン酸置換モノマーを含む群から選択された官能基化モノマーの組合せを使用して作製され得る。本開示より、他のプロトン性官能基が親水性ブロック24に組入れられ得ることが予想される。

【誤訳訂正10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0016

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0016】

図3で示されるのは、本発明に基づく燃料電池適用のために膜を形成する重合体の処理に対する本開示に基づく方法30である。図のように、方法30の第一工程は開始分子32及び非官能基化疎水性モノマー34を提供する工程からなる。試薬36が提供され、これは反応を続行すべく提供される遷移金属化合物、溶剤、又は他の同様な物質から構成される。反応36に続き、官能基化されたモノマーが形成され38、次にブロック共重合体40が形成される。図のように、新しいブロック共重合体40は溶体注入、浸透塗布法、又は回転塗布法等、標準的な手順を使用してフィルム42内に注入され得る。溶着したフィルムの機械的、熱的、構造的特性は判定され、必要に応じて、フィルム微小構造はフィルムのTgに近い温度におけるアニリング、重合体の微細構造の変更、n/m比の変更、又は他の処理技術により最適化され得る。所望のフィルムの形状が取得されると、フィルムは光化学的に架橋結合される44。架橋結合は3次元構造を固定し、機械的、化学的及び熱的安定性を提供し得る。最終工程内で、ナフィオン（登録商標）膜の作製のために開発された方法を使用して、フィルムはフルオロスルホン酸官能基からスルホン酸官能基への変換46によりプロトン伝導性を形成され得る。フィルムの多様な厚さが本開示により予想される。

【誤訳訂正11】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0021

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0021】

【図1】本発明による非対称ジブロック共重合体の一般構造を示す。

【図2】本発明によるブロック共重合体の作製のために可能性があるモノマーを示す。

【図3】本発明による新規の高分子電解質膜の加工方法を示す。