

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年11月29日(2007.11.29)

【公表番号】特表2007-513219(P2007-513219A)

【公表日】平成19年5月24日(2007.5.24)

【年通号数】公開・登録公報2007-019

【出願番号】特願2006-539506(P2006-539506)

【国際特許分類】

**C 0 8 J 5/22 (2006.01)**

**C 0 8 F 214/18 (2006.01)**

**C 0 8 F 8/48 (2006.01)**

**B 0 1 D 71/32 (2006.01)**

【F I】

C 0 8 J 5/22 1 0 1

C 0 8 J 5/22 C E W

C 0 8 F 214/18

C 0 8 F 8/48

B 0 1 D 71/32

【手続補正書】

【提出日】平成19年10月11日(2007.10.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

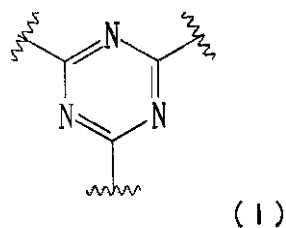
【特許請求の範囲】

【請求項1】

過フッ素化主鎖と、式 - S O<sub>2</sub> X (式中、XはF、Cl、Br、OH、または - O M<sup>+</sup> であり、ここでM<sup>+</sup>は一価のカチオンである) に従う基を含む第1のペンダント基と、

式

【化1】



に従う三価の基を含む架橋とを含む高フッ素化ポリマーを含むポリマー膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】ニトリルの三量体化により架橋されたポリマー膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーからのペンダント基に含有されるニトリル基の三量体化によって、燃料電池などの電解槽中でポリマー電解質膜として使用するために一般的には膜形態である架橋ポリマー電解質を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

国際公開第02/50142A1号パンフレットは、その称するところでは、フッ化ビニリデンに基づく低Tgのフルオロスルホン化ニトリル架橋性エラストマーを開示する。

【0003】

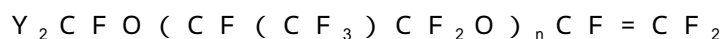
米国特許第5,260,351号明細書は、その称するところでは、硬化剤を存在させずに放射線により硬化されるペルフルオロエラストマーを開示する。参照文献は、その称するところでは、テトラフルオロエチレンと、ペルフルオロアルキルペルフルオロビニルエーテルと、得られるターポリマー中にニトリル、ペルフルオロフェニル、臭素またはヨウ素のうちの少なくとも1つを提供する硬化部位または架橋単位とから調製されるものなどの完全フッ素化ポリマーの硬化に関する。

【0004】

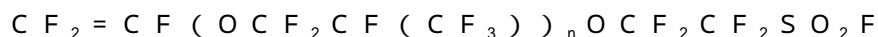
米国特許第5,527,861号明細書は、その称するところでは、ニトリル基を用いて架橋を形成させる、過酸化物、助剤(coagulant)、および触媒の組み合わせにより硬化されるニトリル含有ペルフルオロエラストマーを開示する。

【0005】

米国特許第4,334,082号明細書、同第4,414,159号明細書、同第4,440,917号明細書、および同第4,454,247号明細書は、その称するところでは、式



(式中、Yは、 $CF_2CN$ 、 $CF_2CO_2R$ 、 $CF_2CO_2H$ 、 $CF_2CO_2M$ 、 $CF_2CONH_2$ および $CF_2CONR$ からなる群から選択される)のビニルエーテルモノマーと、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、およびペルフルオロアルキルビニルエーテルから選択される過フッ素化モノマーと、



(式中、nは、1または2である)とのコポリマーから形成されるクロルアルカリ電解槽において使用するためのイオン交換膜を開示する(4,454,247号特許、請求項1)。これらの参照文献は、その称するところでは、ニトリルを三量体化してトリアジン環を形成することによるフルオロエラストマーの硬化方法を開示する(4,454,247号特許、10欄、60~68行)。

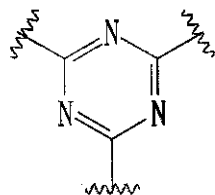
【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、過フッ素化主鎖と、式-SO<sub>2</sub>X(式中、XはF、Cl、Br、OH、または-O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>であり、ここでM<sup>+</sup>は一価のカチオンである)に従う基を含む第1のペンダント基と、式

## 【化1】



(1)

に従う三価の基を含む架橋とを含む高フッ素化ポリマーを含むポリマー膜を提供する。

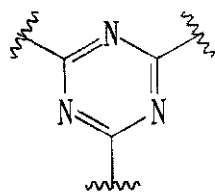
## 【0007】

ここでは、好ましくは、第1のペンダント基が、式  $-R^1-SO_2X$  (式中、 $R^1$ は、1~15個の炭素原子および0~4個の酸素原子を含む分枝または非分枝状のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基である) に従うものである。

## 【0008】

尚、本出願は、過フッ素化主鎖と、式  $-SO_2X$  (式中、 $X$ はF、Cl、Br、OH、または  $-O M^+$  であり、ここで  $M^+$  は一価のカチオンである) に従う基を含む第1のペンダント基と、式

## 【化2】



(1)

に従う三価の基を含む架橋とを含む高フッ素化ポリマーを含むポリマーを提供する。

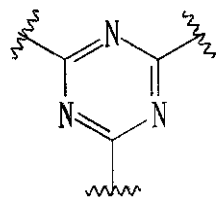
## 【0009】

ここでは、第1のペンダント基が、式  $-R^1-SO_2X$  (式中、 $R^1$ は、1~15個の炭素原子および0~4個の酸素原子を含む分枝または非分枝状のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基である) に従うものである。

## 【0010】

本出願は、過フッ素化主鎖と、スルホン酸基を含む第1のペンダント基と、式

## 【化 3】



(1)

に従う三価の基を含む架橋とを含む高フッ素化ポリマーを含むポリマー電解質膜を提供する。第1のペンダント基は、一般的に、式  $-R^1-SO_3H$  に従い、式中  $R^1$  は、1～15個の炭素原子および0～4個の酸素原子を含む分枝または非分枝状のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基であり、最も一般的には  $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_3H$  または  $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$  である。

## 【0011】

更に本出願は、a) 過フッ素化主鎖と、ハロゲン化スルホン基を含む第1のペンダント基と、ニトリル基を含む第2のペンダント基とを含む高フッ素化ポリマーを提供するステップと、b) 前記フルオロポリマーを膜に形成するステップと、c) 前記ニトリル基の三量化化により、架橋を形成するステップと、d) 前記ハロゲン化スルホン基をスルホン酸基に変換するステップとを含むポリマー電解質膜の製造方法を提供する。前記第2のペンダント基は、一般的に、式  $-C\equiv N$  または  $-R^{11}-C\equiv N$  に従い、式中  $R^{11}$  は、1～15個の炭素原子および0～4個の酸素原子を含む分枝または非分枝状のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基である。第1のペンダント基は、一般的に、式  $-R^1-SO_2X$  に従い、式中  $X$  はハロゲンであり、 $R^1$  は、1～15個の炭素原子および0～4個の酸素原子を含む分枝または非分枝状のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基であり、最も一般的には  $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X$  または  $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$  である。

## 【0012】

更に本出願は、その方法のいずれかに従って製造される架橋ポリマーを提供する。

## 【0013】

本出願では、

ポリマーの「当量」(EW)は、1当量の塩基を中和し得るポリマーの重量を意味し、ポリマーの「水和物(hydration product)」(HP)は、膜中に存在するスルホン酸基1当量につき膜により吸収された水の当量(モル)数にポリマーの当量に乗じたものを意味し、

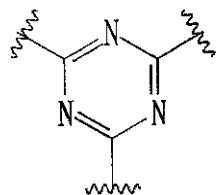
「高フッ素化」は、40重量%以上、一般的には50重量%以上、そしてより一般的には60重量%以上の量のフッ素を含有することを意味する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

本出願は、架橋ポリマー電解質膜を提供する。膜は、高フッ素化主鎖と、式  $-SO_2X$  (式中、 $X$  はハロゲンである)に従う基を含む第1のペンダント基と、ニトリル基( $-C\equiv N$ )を含む第2のペンダント基とを含むポリマーから誘導され、ニトリル基は三量化化されて、式

## 【化 4】



(1)

に従う三価の基を含む架橋を形成することができる。このような架橋ポリマー電解質膜 (PEM) は、燃料電池などの電解槽において使用することができる。

## 【0015】

本発明に従う架橋ポリマーから製造される PEM は、燃料電池で使用するための膜電極アセンブリ (MEA) の組立において使用することができる。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となる要素である。燃料電池は、水素などの燃料と、酸素などの酸化剤の触媒される組み合わせによって使用可能な電気を生成する電気化学セルである。一般的な MEA は、固体電解質としての役割を果たすポリマー電解質膜 (PEM) (イオン導電性膜 (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。各電極層は電気化学触媒を含み、一般的には白金金属が含まれる。気体拡散層 (GDL) は、アノードおよびカソード電極材料との間の気体の輸送を容易にし、電流を導く。また GDL は、流体輸送層 (FTL) またはディフューザ/電流コレクタ (DCC) と呼ばれることもある。アノードおよびカソード電極層は触媒インクの形態で GDL に施され、得られた被覆 GDL は PEM と重ね合わせられ、5 層 MEA を形成することができる。あるいは、アノードおよびカソード電極層は触媒インクの形態で PEM の反対側に施され、得られた触媒被覆膜 (CCM) は 2 つの GDL と重ね合わせられ、5 層 MEA を形成することができる。5 層 MEA の 5 つの層は、順に、アノード GDL、アノード電極層、PEM、カソード電極層、およびカソード GDL である。典型的な PEM 燃料電池では、水素酸化によりアノードでプロトンが形成され、PEM を横切ってカソードへ輸送されて酸素と反応し、電極を接続する外部回路に電流を流させる。PEM は、耐久性、非多孔性、非導電性の機械的バリアを反応ガスの中に形成するが、 $H^+$  イオンを容易に通過させる。

## 【0016】

架橋すべきポリマーは、分枝状でも非分枝状でもよいが一般的には非分枝状の主鎖を含む。主鎖は高フッ素化されており、より一般的には過フッ素化されている。主鎖は、テトラフルオロエチレン (TFE) から誘導される単位、すなわち一般的には  $-CF_2-CF_2-$  単位と、一般的に式  $CF_2 = CY-R$  (式中、Y は一般的に F であるが  $CF_3$  でもよく、R は、ハロゲン化スルホニルである式  $-SO_2X$  に従う基を含む第 1 のペンダント基である) に従うものを少なくとも含むモノマーから誘導される単位とを含むことができる。X は F であるのが最も一般的である。別の実施形態では、第 1 の側基 R は、グラフトすることにより主鎖に付加することができる。一般的に、第 1 の側基 R は高フッ素化されており、より一般的には過フッ素化されている。R は、芳香族でも芳香族でなくてもよい。一般的に、R は  $-R^1-SO_2X$  であり、式中  $R^1$  は、1 ~ 15 個の炭素原子および 0 ~ 4 個の酸素原子を含む分枝または非分枝状のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基である。 $R^1$  は一般的には  $-O-R^2-$  であり、式中  $R^2$  は、1 ~ 15 個の炭素原子および 0 ~ 4 個の酸素原子を含む分枝または非分枝状のペルフルオロアルキルまたはペルフルオロエーテル基である。 $R^1$  はより一般的には  $-O-R^3-$  であり、式中  $R^3$  は、1 ~ 1

5 個の炭素原子を含むペルフルオロアルキル基である。R<sup>1</sup>の例としては、

- (CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (式中nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15である)、

(-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2、3、4または5である)、

(-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2、3、4または5である)、

(-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>- (式中nは、1、2、3または4である)、

(-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2、3、4、5、6または7である)、

(-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2、3、4または5である)、

(-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2または3である)、

(-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2、3、4または5である)、

(-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2または3である)、

(-O-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2、3、4または5である)、

(-O-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> (式中nは、1、2または3である)、

(-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- (式中nは、1、2、3または4である)、

(-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- (式中nは、1、2または3である)、

(-O-CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- (式中nは、1、2、3または4である)、

(-O-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- (式中nは、1、2または3である)、

-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (式中nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13または14である)

があげられる。

Rは、一般的に、-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Xまたは-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Xであり、最も一般的には-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Xである。-SO<sub>2</sub>X基は、重合中は、最も一般的には-SO<sub>2</sub>Fであり、すなわちXはFである。-SO<sub>2</sub>X基は、一般的には、フルオロポリマーをポリマー電解質として使用する前のある時点で-SO<sub>3</sub>Hに転化される。

#### 【0017】

第1の側基Rを提供するフルオロモノマーは、米国特許第6,624,328号明細書に開示される方法を含む適切な手段によって合成することができる。

#### 【0018】

更に、フルオロポリマーは、-C<sub>n</sub>N基を含有する第2のペンダント基Qを含む。第2のペンダント基は、式CF<sub>2</sub>=CY-Q(式中、Yは一般的にはFであるが、CF<sub>3</sub>でもよく、Qは、式-C<sub>n</sub>Nに従う基を含む第2のペンダント基である)に従うモノマーから誘導することができる。別の実施形態では、第2のペンダント基Qは、グラフトすることにより骨格に付加することができる。一般的に、第2のペンダント基Qは、臭素以外の位置で高フッ素化されており、より一般的には過フッ素化されている。一般的には、Qは、-R<sup>11</sup>-C<sub>n</sub>Nであり、式中R<sup>11</sup>は、上記のどのR<sup>1</sup>でもよいが、R<sup>1</sup>とは独立して選択される。

#### 【0019】

最も一般的には、フルオロポリマーは、TFE、上記のCF<sub>2</sub>=CY-R、および上記のCF<sub>2</sub>=CY-Qのターポリマーである。

#### 【0020】

架橋すべきポリマーは、乳化重合、押出重合、超臨界二酸化炭素中での重合、溶液または懸濁重合などを含む適切な方法によって製造することができる。1つの典型的な重合では、CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>F(MV4S)は、高せん断(24,000rpm)下で、乳化剤(ペルフルオロオクタン酸アンモニウム、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONH<sub>4</sub>)と共に水中で予備乳化される。インペラ攪拌システムを備えた無酸素の重合釜に

は、脱イオン水が装入されて50 に加熱され、次に、予備乳化物が重合釜に装入される。釜には、一般的には予備乳化物中で $CF_2=CF-O-C_5F_{10}-C\equiv N$ などのニトリル官能性モノマーが装入される。釜には、6～8バールの絶対反応圧力まで、気体のテトラフルオロエチレン(TFE)が更に装入される。50 で240rpmの攪拌速度において、二亜硫酸ナトリウムおよびペルオキソ二硫酸アンモニウムの添加により重合が開始される。反応の過程において、反応温度は50 に保持される。反応圧力は、追加のTFEを気相中に供給することによって、6～8バールの絶対圧力に保持される。反応の過程において、第2のMV4S予備乳化物部分が、連続的に液相中に供給され得る。更なるニトリル官能性モノマーが、反応の過程で、反応器に連続的に供給されてもよい。十分なTFEを供給した後、モノマーの供給は遮断され得る。そして連続する重合によりモノマー気相の圧力は低下される。次に反応容器を通気させ、窒素ガスを流すことができる。

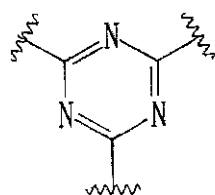
## 【0021】

一般的に、ポリマーは、架橋の前に膜に形成される。適切な膜形成方法が使用され得る。ポリマーは、一般的には、懸濁液から注型される。パーコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティング、ブラシコーティングなどを含む適切な注型方法を使用することができる。あるいは、膜は、押出などの熔融方法において、ニートポリマー(neat polymer)から形成されてもよい。形成後、膜は、アニールされ得る。一般に、膜は、90ミクロン以下、より一般的には60ミクロン以下、そして最も一般的には30ミクロン以下の厚さを有する。より薄い膜は、イオンの通過に対してより低い抵抗を提供することができる。燃料電池の使用では、この結果、より低温の動作(cooler operation)が得られ、使用可能なエネルギー出力が大きくなる。より薄い膜は、使用時にその構造の完全性を保持する材料から製造されなければならない。1つの典型的な方法では、膜は、20%固形分を含有する水懸濁液からガラスプレート上に、ナイフコーティングによって注型され、80 で10分間乾燥されて、約30ミクロンの厚さを有するフィルムを形成する。

## 【0022】

架橋(ニトリルの三量体化)ステップは、適切な方法によって達成することができる。一般的に、架橋は、適切な開始剤または触媒の存在下、一般的には160 以上の温度への加熱によって達成される。適切な開始剤または触媒としては、フッ素化カルボン酸、ルイス酸などの塩を含む1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)の塩などの環状化合物を含むアンモニウム塩および第4級アンモニウム化合物の塩を含むアンモニア、アンモニウム化合物があげられる。ポリマーを架橋するステップは、膜のアニリング中に全てまたは部分的に生じてもよいし、あるいはアニリングステップとは別に実行されてもよい。架橋ステップ中にニトリル基が三量体化して、トリアジン基、すなわち式

## 【化5】



(11)

に従う三価の基を含む結合を形成する。

## 【0023】

架橋の後、第1のペンダント基の硫黄含有官能基は、適切な方法によってスルホン酸の形態に変換され得る。ハロゲン化スルホニル基は、加水分解により変換され得る。1つの典型的な方法では、ポリマーは強塩基の水溶液に浸漬され、続いて酸性にされる。1つの典型的な実施形態では、ポリマー膜は、80で1時間、15%のKOH水中に浸漬され、次に80において20%の硝酸中で2回洗浄され、次に脱イオン水中で2回沸騰される。

【0024】

酸官能性ペンダント基は、一般的には、15,000よりも多い水和物(HP)、より一般的には18,000よりも多く、より一般的には22,000よりも多く、そして最も一般的には25,000よりも多い水和物(HP)をもたらすのに十分な量で存在する。概して、より高いHPは、より高いイオン導電率と相関する。

【0025】

酸官能性ペンダント基は、一般的には、1200よりも小さい当量(EW)、より一般的には1100よりも小さく、より一般的には1000よりも小さく、より一般的には900よりも小さい当量(EW)をもたらすのに十分な量で存在する。

【0026】

更なる実施形態では、ポリマーは、架橋の前に、一般的には90ミクロン以下、より一般的には60ミクロン以下、そして最も一般的には30ミクロン以下の厚さを有する薄膜の形態である多孔性支持マトリックス内に吸収され得る。過圧、真空、ウィッキング、浸漬などを含む、ポリマーを支持マトリックスの細孔内に吸収する適切な方法を使用することができる。ブレンドは、架橋時に、マトリックス内に埋め込まれる。適切な支持マトリックスを使用することができる。一般的に、支持マトリックスは非導電性である。一般的に、支持マトリックスはフルオロポリマーで構成され、より一般的には、過フッ素化されている。典型的なマトリックスとしては、2軸延伸PTFEウェブなどの多孔性ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)がある。

【0027】

本出願の方法に従って製造されたポリマーおよび膜は、架橋の構造、架橋の配置、酸官能基の配置、ペンダント基上の架橋または架橋上の酸官能基の有無などにおいて、その他の方法で製造されたものとは化学構造が異なり得ることが理解されるであろう。

【0028】

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

【0029】

本発明の様々な修正および変更は、本発明の範囲および原理から逸脱することなく当業者には明らかになるであろう。そして、本発明が上文に記載された説明的な実施形態に不当に限定されてはならないことは理解されるべきである。