

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5993379号
(P5993379)

(45) 発行日 平成28年9月14日(2016.9.14)

(24) 登録日 平成28年8月26日(2016.8.26)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 J 3/24 (2006.01) C O 8 J 3/24
C O 8 F 8/36 (2006.01) C O 8 F 8/36

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-548589 (P2013-548589)	(73) 特許権者	390041542
(86) (22) 出願日	平成24年1月6日(2012.1.6)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公表番号	特表2014-510799 (P2014-510799A)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 3
(43) 公表日	平成26年5月1日(2014.5.1)		4 5、スケネクタデイ、リバーロード、1
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/020543		番
(87) 国際公開番号	W02012/094632	(74) 代理人	100137545
(87) 国際公開日	平成24年7月12日(2012.7.12)		弁理士 荒川 聡志
審査請求日	平成26年12月26日(2014.12.26)	(74) 代理人	100105588
(31) 優先権主張番号	201110002777.8		弁理士 小倉 博
(32) 優先日	平成23年1月7日(2011.1.7)	(74) 代理人	100129779
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		弁理士 黒川 俊久
		(74) 代理人	100113974
			弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋法及びそれにより製造される物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

部分スルホン化スチレン系ポリマーを用意するステップと、
 ポリリン酸の存在下で前記部分スルホン化スチレン系ポリマーを架橋するステップと
 を含む、スチレン系ポリマーの架橋方法。

【請求項 2】

前記スチレン系ポリマーが、スチレン系モノマーのホモポリマー、スチレン系モノマー
 と1種以上のコモノマーとのコポリマー、及びこれらの組合せからなる群から選択される
 、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記架橋が 1 0 0 以上の温度で行われる、請求項1又は請求項2記載の方法。

【請求項 4】

前記架橋が 1 2 0 ~ 2 0 0 の範囲の温度で行われる、請求項1乃至請求項3のい
 ずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

前記部分スルホン化スチレン系ポリマーが 1 0 % ~ 8 0 % のスルホン化度を有する、請
 求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の方法。

【請求項 6】

前記部分スルホン化スチレン系ポリマーが 2 0 % ~ 7 0 % のスルホン化度を有する、請
 求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の方法。

10

20

【請求項 7】

前記架橋が、前記部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物を成形して成形物を得るステップと、前記成形物を前記ポリリン酸中に浸漬するステップとにより行われる、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記成形物がフィルム、イオン交換樹脂及び中空繊維からなる群から選択される、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記部分スルホン化スチレン系ポリマーを用意するステップが、
スチレン系ポリマーを用意するステップと、
無水酢酸を濃硫酸と接触させてアセチル硫酸を形成するステップと、
前記アセチル硫酸を前記スチレン系ポリマーと反応させて前記部分スルホン化スチレン系ポリマーを得るステップと
を含む、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法でスチレン系ポリマーを架橋して物品を得ることを含む、物品の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法でスチレン系ポリマーを架橋してイオン交換膜を得ることを含む、イオン交換膜の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法でスチレン系ポリマーを架橋してイオン交換膜を得るステップと、
前記イオン交換膜に、水を接触させるステップと
を含む、水の処理方法。

【請求項 13】

前記イオン交換膜が約 $1.9 \sim 2.5 \text{ meq/g}$ のイオン交換容量 (IEC) を有する、請求項 12 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、架橋法及びそれにより製造される物品、特にスチレン系ポリマーの架橋方法及びそれにより製造される物品に関する。

【背景技術】

【0002】

陽イオン交換ポリマーは、広範な工業用途を有する。イオン交換容量 (IEC) は、ポリマー特性に高い効果を及ぼす最も重要なパラメータの 1 つである。高い IEC は、陽イオン交換ポリマーに高いイオン伝導性を与える。しかしながら、高い IEC を有するポリマーは、しばしば過剰な膨潤又は水への溶解さえ引き起こす。実用の観点から、高い IEC、低い膨潤度及び高い熱安定性を有する陽イオン交換ポリマーを開発することが強く望まれている。架橋は、膨潤度を抑制し、安定性を改善するための一般的かつ効果的方法である。

【発明の概要】

【0003】

一態様では、本明細書に開示する実施形態は、部分的スルホン化スチレン系ポリマーを用意するステップと、ポリリン酸の存在下で部分スルホン化スチレン系ポリマーを架橋するステップとを含む、スチレン系ポリマーの架橋方法に関する。

【0004】

一実施形態では、スチレン系ポリマーは、スチレン系モノマーのホモポリマー、スチレ

10

20

30

40

50

ン系モノマーと１種以上のコモノマーとのコポリマー、及びこれらの組合せからなる群から選択される。

【０００５】

一実施形態では、架橋は約１００以上の温度、特に約１２０～約２００の範囲の温度で行われる。

【０００６】

一実施形態では、部分スルホン化スチレン系ポリマーは約１０％～８０％、好ましくは約２０％～７０％のスルホン化度を有する。

【０００７】

一実施形態では、架橋は、部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物を成形して成形物を得るステップと、成形物をポリリン酸に浸漬するステップとにより行われる。別の実施形態では、成形物は、フィルム、イオン交換樹脂及び中空繊維からなる群から選択される。

10

【０００８】

別の態様では、本明細書に開示する実施形態は、本開示の方法で製造された架橋ポリスチレンを含む１以上の部品を含む物品に関する。

【０００９】

別の態様では、本明細書に開示する実施形態は、本開示の方法で製造された架橋ポリスチレンを含む１以上の部品を含む水処理装置に関する。

【００１０】

20

別の態様では、本明細書に開示する実施形態は、本開示の方法で製造された架橋ポリスチレンを含むイオン交換膜に関する。一実施形態では、イオン交換膜は、約１．９～約２．５ｍeq／gのイオン交換容量（IEC）を有する。

【００１１】

別の態様では、本明細書に開示する実施形態は、本開示のイオン交換膜に水を接触させるステップを含む、水の処理方法に関する。

【００１２】

本開示のこれらの及び他の特徴、態様並びに利点は、以下の詳細な説明を参照することによりさらに容易に理解することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【００１３】

以下の明細書及び続く特許請求の範囲では、以下の意味を有すると定義されるいくつかの用語を参照する。

【００１４】

単数形で記載したものであっても、文脈から別途明らかでない限り、複数形も含む。

【００１５】

「任意の」又は「適宜」は、その後に記載される事象又は状況が起こっても起こらなくてもよいこと、並びに記載が、事象が起こる例及び事象が起こらない例を含むことを意味する。

【００１６】

40

明細書及び特許請求の範囲の全体に渡って、本明細書で使用する近似言語は、それが関連する基本的な機能の変化をもたらさずに差し支えなく変化し得る任意の量的表現を修飾するために適用することができる。したがって、「約」及び「実質的に」などの用語により修飾される値は、指定されている正確な値に限定されるべきではない。少なくともいくつかの例では、近似言語は、値を測定するための装置の精度に対応する。文脈上又は言語上そうでないとする指示がない限り、明細書及び特許請求の範囲のここから全体に渡って、範囲の限定は、組合せる及び／又は交換することができ、そのような範囲は、同一性を認められ、そこに含まれる全ての部分範囲を含む。

【００１７】

本明細書で用いる「ポリマー」とは、モノマーを、それが同じ種類でも異なる種類でも

50

、重合によって製造される高分子化合物を意味する。総称用語「ポリマー」は、用語「ホモポリマー」、「コポリマー」などを包含する。

【 0 0 1 8 】

本明細書で用いる「コポリマー」とは、2種以上の異なる種類のモノマーの重合で製造されるポリマーを意味する。総称用語「コポリマー」は、用語「ビポリマー」（通常は2種の異なるモノマーから製造されるポリマーを指すために使用される）及び用語「ターポリマー」（通常は3種の異なる種類のモノマーから製造されるポリマーを指すために使用される）を含む。コポリマーはまた、4種以上のモノマーを重合させることにより作られるポリマーを包含する。

【 0 0 1 9 】

第1の態様では、本開示は、
部分スルホン化スチレン系ポリマーを用意するステップと、
ポリリン酸の存在下で部分スルホン化スチレン系ポリマーを架橋するステップと
を含む、スチレン系ポリマーの架橋方法に関する。

【 0 0 2 0 】

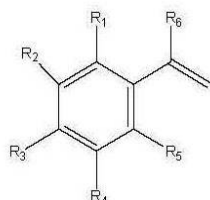
本明細書で用いる用語「スチレン系ポリマー」とは、スチレン系単量体単位を含むポリマーを指し、ホモポリマー、コポリマー及びこれらの組合せを含んでもよい。

【 0 0 2 1 】

本明細書で用いる用語「スチレン系モノマー」は、式 $C_6H_5CH=CH_2$ で表されるスチレン及び例えばスチレン系誘導体などのスチレン由来化合物を含む。一実施形態では、
スチレン系モノマーは、以下の式のものである。

【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



式中、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又はアルコキシ、及びハロゲンからなる群から選択されるが、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つが水素であることを条件とする。一実施形態では、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル又はアルコキシには、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、*t*-ブチルオキシ及びヘキシルオキシが含まれるが、これらに限らない。一実施形態では、ハロゲンの例として、例えば、フルオロ、クロロ及びブロモが挙げられる。好ましい実施形態では、 $R_1 \sim R_6$ は各々独立に水素である、すなわち、スチレン系モノマーはスチレンである。

【 0 0 2 3 】

一実施形態では、スチレン系ポリマーは、スチレン系モノマーのホモポリマー、スチレン系モノマーと1種以上のコモノマーのコポリマー、及びこれらの組合せからなる群から
選択される。

【 0 0 2 4 】

本明細書に開示する実施形態に使用することができる適当なコモノマーには、スチレン系モノマーと重合可能な当技術分野で公知の様々な化合物が含まれる。コモノマーとしては、エチレン、プロピレン及びブチレンなどの α -オレフィン、1,3-ブタジエン及びイソプレンなどの共役ジエンと1,2-ブタジエン及び1,4-ペンタジエンなどの非共役ジエンを含むジエン、アクリロニトリルなどの他のコモノマーなどが挙げられるが、これらに限らない。

【 0 0 2 5 】

一実施形態では、スチレン系ポリマーは、スチレンのホモポリマー、スチレンと1種以

10

20

30

40

50

上のモノマーのコポリマー、及びこれらの組合せからなる群から選択される。好ましい実施形態では、スチレン系ポリマーはスチレンのホモポリマー、すなわちポリスチレンである。スチレン系ポリマーがポリスチレンである場合、架橋ポリスチレンが本開示の方法で得られる。

【0026】

一実施形態では、本開示に有用なスチレン系ポリマーは、少なくとも約5000原子質量単位、具体的には少なくとも約8000原子質量単位の数平均分子量を有することができる。別の実施形態では、本開示に有用なスチレン系ポリマーは、約5000000原子質量単位以下、具体的には約2000000原子質量単位以下の数平均分子量を有することができる。一実施形態では、本開示に有用なスチレン系ポリマーは、約10000～約1000000原子質量単位、具体的には約20000～約800000原子質量単位の数平均分子量を有することができる。

10

【0027】

一実施形態では、本開示に有用なスチレン系ポリマーは、約10000～約2000000原子質量単位、具体的には約20000～約800000原子質量単位の数平均分子量を有するポリスチレンから選択される。

【0028】

スチレン系ポリマーは、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合を含む、当業者に公知の任意の方法で連続法又は回分法で製造することができる。

【0029】

例えば、スチレン系ポリマーは、以下の通り溶液重合法で製造することができる。スチレン系モノマー、溶媒、重合開始剤及び適宜1種以上のモノマーを反応器に導入し、加熱して重合反応させる。溶液重合では、単一反応器、又は2以上、3以上の反応器を備える複数反応器などを使用することができる。溶媒を連鎖移動剤として使用して粘度を制御し、分子量を制御することができるが、その量は反応器の構造及び生成物の所望の分子量に依存する。反応器の温度は、所望の通り、例えば約90～200に選択することができる。

20

【0030】

本開示に有用なスチレン系ポリマーは市販されているものであってもよい。

【0031】

スルホン化スチレン系ポリマーの製造では、スチレン系モノマーの反復単位中のフェニル環は、典型的には1個のスルホン酸基で置換され、まれに複数のスルホン酸基で置換される。本明細書で用いる用語「部分スルホン化スチレン系ポリマー」とは、100%未満のスルホン化度を有するスルホン化スチレン系ポリマーを指し、換言すれば、部分スルホン化スチレン系ポリマー中、スチレン系モノマーの反復単位中のいくつかのフェニル環がスルホン酸基で置換されているが、他のフェニル環はいかなるスルホン酸基によっても置換されていない。スルホン化度は、フェニル環の総数基準で、スルホン化スチレン系ポリマーの構造中のスルホン化フェニル環（すなわち、スルホン酸基に結合しているフェニル環）の百分率として定義される。

30

【0032】

スルホン化度は以下の通り計算することができる。

40

【0033】

【数1】

$$\text{スルホン化度} = n_{\text{SO}_3\text{H}} / n_{\text{phenyl ring}} \times 100\%$$

式中、 $n_{\text{SO}_3\text{H}}$ 及び $n_{\text{phenyl ring}}$ はそれぞれスルホン酸基のモル数及びベンゼン環のモル数を表す。

各ベンゼン環が1個のスルホン酸基で置換されている場合、スルホン化度は100%に等しい。スルホン化度は滴定及び $^1\text{H-NMR}$ などの任意の当技術分野で公知の方法で測定することができる。

【0034】

50

本開示に使用する部分スルホン化スチレン系ポリマーは、スルホン化試薬によるスチレン系ポリマーのスルホン化によって得ることができる。

【 0 0 3 5 】

スルホン化工程では、溶媒が通常使用され得る。溶媒には、当業者に公知の様々な溶媒、例えば、塩化アルカンなどのハロゲン化炭化水素、及びシクロヘキサンなどのシクロアルカンが挙げられる。さらに、濃硫酸を溶媒として使用することができるが、この場合、濃硫酸自体がスルホン化試薬としても働く。

【 0 0 3 6 】

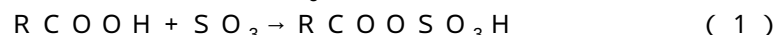
一実施形態では、本開示に有用なスルホン化試薬には、濃硫酸、発煙硫酸、 SO_3 、アシル硫酸が挙げられるが、これらに限らない。別の実施形態では、スルホン化試薬は、アシル硫酸から選択することができる。アシル硫酸の例としては、アセチル硫酸、プロピオニル硫酸及びブチリル硫酸が挙げられるが、これらに限らない。

【 0 0 3 7 】

一実施形態では、スチレン系ポリマーのスルホン化を、以下の通り行うことができる。スチレン系ポリマーを 1 , 2 - ジクロロエタンなどの適当な溶媒に溶解し、引き続いて、アセチル硫酸、プロピオニル硫酸及びブチリル硫酸などのアシル硫酸、特にアセチル硫酸を添加して、反応を可能にする。反応はアルコール（例えばエタノール）によりクエンチすることができる。溶媒を除去し、洗浄及び乾燥した後、部分スルホン化スチレン系ポリマーが得られる。このようにして得られた部分スルホン化スチレン系ポリマーのスルホン化度は、特定の範囲内ではスルホン化試薬の量と直線関係にあり、スルホン化度の容易な制御がもたらされる。

【 0 0 3 8 】

一実施形態では、アシル硫酸を以下の通り製造することができる。高分子量の脂肪酸をシクロヘキサンに溶解し、次いで、特定の割合（例えば、酸と SO_3 のモル比 = 1 : 6 : 1）の SO_3 で処理する。 SO_3 はシクロヘキサンに可溶性ではないが、室温でカルボン酸の存在下では急速に溶解し、均質な溶液を形成することができる。例えば、 C_{12} 脂肪酸及び C_{18} 脂肪酸を SO_3 と混合すると、それぞれラウロイル硫酸及びステアロイル硫酸が得られる。脂肪酸と SO_3 との反応は、以下の通り表すことができる。



別の実施形態では、アシル硫酸は、塩化アシルと硫酸との反応で製造することができる。塩化アシルと硫酸との反応は、以下の通り表すことができる。



別の実施形態では、アシル硫酸は、酸無水物と濃硫酸との反応で製造することができる。酸無水物と硫酸との反応は、以下の通り表すことができる。



上記の 3 つの式では、R は、例えば、メチル、エチル、プロピル、n - ウンデシル及び n - ヘプタデシルを含む C_{1-20} アルキルから選択することができる。

【 0 0 3 9 】

適当な条件及びスルホン化試薬を選択することにより、様々なスルホン化度を有する部分スルホン化スチレン系ポリマーを得ることができる。一実施形態では、本開示に有用な部分スルホン化スチレン系ポリマーは、約 10 % ~ 80 % のスルホン化度を有する。別の実施形態では、本開示に有用な部分スルホン化スチレン系ポリマーは、約 20 % ~ 70 % のスルホン化度を有する。スルホン化度が低すぎる場合、得られる最終生成物の IEC は比較的小さくなり、最終生成物の適用性を限定する可能性がある。スルホン化度が大きすぎる場合、部分スルホン化スチレン系ポリマーは水への溶解度が大きくなり、最終生成物の安定性に悪影響を及ぼし得る。

【 0 0 4 0 】

本開示の方法では、部分スルホン化スチレン系ポリマーを架橋するための触媒としてポリリン酸を使用する。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

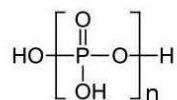
40

50

本明細書で用いる用語「ポリリン酸」とは、以下の式の化合物をいう。

【 0 0 4 2 】

【 化 2 】



ポリリン酸は、脱水による 2 個以上のオルトリン酸分子の縮合で得ることができる。例えば、2 個のオルトリン酸分子の脱水により、n が 2 に等しいポリリン酸（すなわちピロリン酸）が得られる。例えば、3 個のオルトリン酸分子の脱水により、n が 3 に等しいポリリン酸（すなわち三リン酸）が得られる。同様に、4 個のオルトリン酸分子の脱水により、n が 4 に等しいポリリン酸（すなわち四リン酸）が得られる。

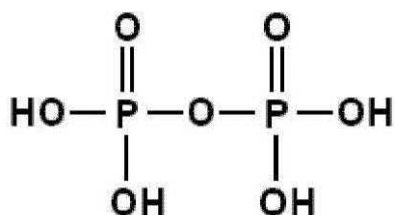
10

【 0 0 4 3 】

ピロリン酸、三リン酸及び四リン酸は、それぞれ以下の式を有する。

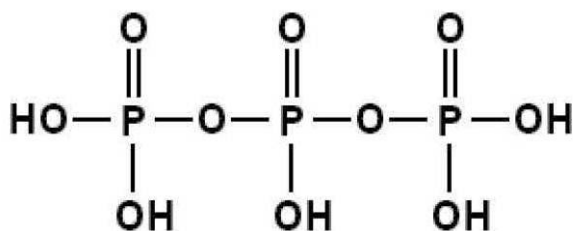
【 0 0 4 4 】

【 化 3 】



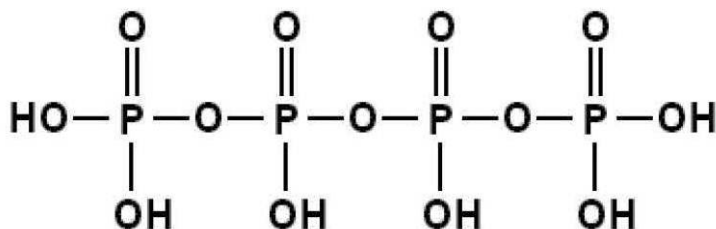
ピロリン酸

20



三リン酸

30



四リン酸

40

ポリリン酸は、典型的には、例えば、加熱及び蒸発により水を除去することによる、リン酸の脱水により形成される。したがって、得られるポリリン酸は、通常、異なる n 値を有するポリリン酸の混合物である。ポリリン酸は市販されてもいる。

【 0 0 4 5 】

ポリリン酸は、五酸化リン（ P_2O_5 ）の形のリン量により特徴づけることができる。一実施形態では、本開示に使用するポリリン酸は、ポリリン酸の総重量基準で少なくとも約

50

30重量%の五酸化リン(P_2O_5)によるリン量を有する。好ましい実施形態では、本開示に使用するポリリン酸は、ポリリン酸の総重量基準で約60重量%～約90%、特に約75重量%～約85%の五酸化リン(P_2O_5)によるリン量を有する。

【0046】

本開示の方法に使用する条件下では、ポリリン酸は液体形態で存在する。そのため、一実施形態では、本開示の方法を、部分スルホン化スチレン系ポリマーをポリリン酸に浸漬するステップにより行うことができる。

【0047】

一実施形態では、本開示の方法を、部分スルホン化スチレン系ポリマー（又は部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物）を成形して成形物を得るステップと、成形物をポリリン酸に浸漬するステップとにより行うことができる。成形は、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、注型成形又は押出成形を含む当業者に公知の任意の方法で行うことができるが、これらに限らない。当業者は、所望であれば、フィルム、イオン交換樹脂及び中空繊維などを含む成形物の形を選択することができるが、これらに限らない。

【0048】

一実施形態では、部分スルホン化スチレン系ポリマーの架橋を、約100℃以上、好ましくは少なくとも約120℃、より好ましくは少なくとも約140℃の温度で行うことができる。一般的に、架橋温度は高すぎるべきではない。別の実施形態では、架橋を最高で約250℃、好ましくは最高で約220℃、より好ましくは最高で約200℃の温度で行うことができる。好ましい実施形態では、架橋を約120℃～約200℃（好ましくは約140℃～約190℃）の温度で行うことができる。

【0049】

当業者は、架橋条件（温度など）、成形物の寸法及び最終製品の特性などの因子に応じて架橋時間を選択することができる。例えば、架橋温度が低い場合、より長い時間を選択することができる。一実施形態では、架橋時間は約5分～約5時間の範囲であり得る。別の実施形態では、架橋時間は約2時間以下、約1.5時間以下又は約1.2時間以下であり得る。

【0050】

本開示の発明者らは、部分スルホン化スチレン系ポリマーを、本開示の方法で処理する前に、エタノール、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの大量の溶媒によく溶解することができることを見出した。処理後、ポリマーはこれらの溶媒に完全に不溶性になり、このことは部分スルホン化スチレン系ポリマーが架橋したことを意味する。本発明者らは、ポリリン酸の効果により、部分スルホン化スチレン系ポリマー中のスルホン酸基がポリマー中の非スルホン化ベンゼン環上の活性水素原子と反応して、高度に安定なスルホニル結合を形成し、それによって異なるスチレン系ポリマー鎖が安定なスルホニル結合で結びつけられることにより架橋が形成されると推定している。

【0051】

本開示の第2の態様は、部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物を含む物品を用意するステップと、ポリリン酸の存在下で物品を処理するステップとを含む、物品を処理する方法に関する。

【0052】

一実施形態では、物品は、水処理に使用するイオン交換膜、イオン交換樹脂及び中空繊維からなる群から選択される。

【0053】

一実施形態では、処理は、物品をポリリン酸中に浸漬することにより行われる。一実施形態では、処理は約100℃以上の温度で行われる。好ましい実施形態では、処理は約120℃～約200℃、好ましくは約140℃～約190℃の範囲の温度で行われる。処理時間は、物品の処理条件（温度など）、種類、寸法及び/又は所望の特性により選択することができる。

【0054】

本開示の第１の態様において上記した実施形態は、第２の態様にも適し得る。

【００５５】

本開示の第３の態様は、部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物を用意するステップと、組成物を成形して成形物を得るステップと、ポリリン酸の存在下で成形物进行处理して物品を得るステップとを含む、物品の製造方法に関する。

【００５６】

一実施形態では、物品は、水処理に使用するイオン交換膜、イオン交換樹脂及び中空繊維からなる群から選択される。

【００５７】

成形は、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、注型成形又は押出成形を含む当業者に公知の任意の方法で行うことができる。当業者は、所望であれば、フィルム、イオン交換樹脂及び中空繊維などを含む成形物の形を選択することができるが、これらに限らない。

【００５８】

一実施形態では、処理は、成形物をポリリン酸中に浸漬することにより行われる。一実施形態では、処理は約１００以上の温度で行われる。好ましい実施形態では、処理は約１２０～約２００、好ましくは約１４０～約１９０の範囲の温度で行われる。処理時間は、物品の処理条件（温度など）、種類、寸法及び／又は所望の特性により選択することができる。

【００５９】

本開示の第１の態様において上記した実施形態は、第３の態様にも適し得る。

【００６０】

本開示の第４の態様は、特に、部分スルホン化ポリスチレンを含む組成物を用意するステップと、組成物をフィルムに成形するステップと、フィルムをポリリン酸中に浸漬することによりフィルム进行处理して陽イオン交換膜を得るステップとを含む、水処理に使用する陽イオン交換膜の製造方法に関する。

【００６１】

一実施形態では、部分スルホン化ポリスチレンは、約１０％～８０％、好ましくは約２０～７０％のスルホン化度を有する。

【００６２】

一実施形態では、処理は、約１２０～約２００、好ましくは約１４０～約１９０の範囲の温度で行われる。

【００６３】

一実施形態では、成形は、組成物を注型成形することにより行われる。注型成形により製造されるフィルムの厚さは、要求に応じて選択することができる。

【００６４】

高いイオン交換容量、少ない水の取り込み及び低い膨潤率などのそれ自体優れた特性を有する、結果として生じる陽イオン交換膜は、支持体なしで直接使用することができる。一実施形態では、結果として生じる陽イオン交換膜は、約１．９～２．５ｍeq／gのIECを有する。

【００６５】

一実施形態では、膜の特性を改善するために、膜を不織布などの支持体上に設置することができる。膜を支持体に押圧することができる。

【００６６】

本開示の第５の態様は、本開示の第１の態様に記載されている方法で製造される架橋ポリスチレンを含む１以上の部品を含む物品に関する。

【００６７】

物品は、膜、イオン交換樹脂などの当技術分野で公知の任意の形態であり得る。一実施形態では、上記のように、スルホン化ポリスチレンを成形してフィルムを得て、これその後ポリリン酸中に浸漬して本開示の第１の態様に記載されている方法で処理することができる。それによって、イオン交換膜を得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

別の実施形態では、スルホン化ポリスチレンを顆粒化して微粒子を得て、これをその後ポリリン酸中に浸漬して本開示の第 1 の態様に記載されている方法で処理することができる。それによって、イオン交換樹脂を得ることができる。

【 0 0 6 9 】

本開示の第 6 の態様は、本開示の第 1 の態様に記載されている方法で製造される架橋ポリスチレンを含む 1 以上の部品を含む水処理装置に関する。

【 0 0 7 0 】

本開示の第 7 の態様は、本開示の第 1 の態様に記載されている方法で製造される架橋ポリスチレンを含むイオン交換膜に関する。膜は、第 4 の態様の方法で製造することもできる。膜は約 $1.9 \sim 2.5 \text{ meq/g}$ のイオン交換容量 (IEC) を有する。

10

【 0 0 7 1 】

本開示の第 8 の態様は、水を第 7 の態様のイオン交換膜と接触させるステップを含む、水の処理方法に関する。水の処理方法は、当技術分野の従来法により行うことができる。例えば、圧力下でイオン交換膜を通過させることにより、水を処理することができる。当業者は、膜の特性により、圧力、温度、流速などの水を処理するためのパラメータを選択することができる。

【 0 0 7 2 】

従来技術では、架橋ポリスチレンは一般的に、ポリスチレンの合成中に架橋剤であるジビニルベンゼンを添加することにより製造される。結果として生じる架橋ポリスチレンは、架橋しているので加工しにくい。さらに、従来技術の方法は、複雑な合成手順を伴い、追加の架橋基がポリマー構造中に導入される。架橋手順を制御することも困難である。

20

【 0 0 7 3 】

本開示の方法では、スチレン系ポリマーは、合成された後に架橋される。さらに、部分スルホン化スチレン系ポリマーを成形して成形物を得て、次いでこれを直接架橋する。したがって、従来技術の方法と比較して、本方法は操作が単純であるというような利点を有し、必要条件により架橋手順を制御することが容易である。架橋される前の部分スルホン化スチレン系ポリマーは、優れた加工性を有し、所望であれば容易に成形して様々な成形物を得ることができる。本方法を利用することにより、様々な架橋物品を得ることができる。

30

【 0 0 7 4 】

ポリリン酸及び五酸化リン溶液という、スルホン化ポリマーの架橋を触媒する観点からの 2 種の異なる触媒は、単純に交換することができないことが分かった。さらに、スルホン化ポリマーの構造も適当な触媒の種類に大いに影響を及ぼし得る。

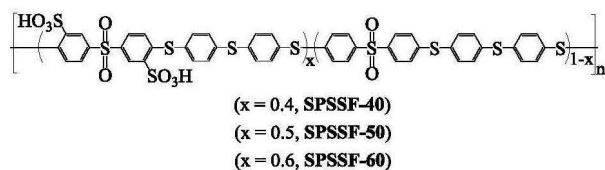
【 0 0 7 5 】

例えば、以下の式を有するスルホン化ポリ(スルフィドスルホン)は、触媒としてポリリン酸を用いてのみ架橋させることができる。

【 0 0 7 6 】

【 化 4 】

40



(I).

スルホン化ポリ(スルフィドスルホン)は、180 で、非常に短時間で(例えば 0.5 ~ 5 時間)、触媒としてポリリン酸を用いて十分に架橋された。溶解度を試験した後、結果として生じた生成物は DMSO に完全に不溶性であった。しかしながら、五酸化リン

50

／メタンスルホン酸溶液（五酸化リン／メタンスルホン酸＝１／１０、重量／重量）を触媒として使用した場合、スルホン化ポリ（スルフィドスルホン）は、五酸化リン／メタンスルホン酸溶液の最適使用温度である８０℃で非常に長時間（４８時間超）の場合でさえ、十分に架橋させることができない。溶解度を試験した後、結果として生じた生成物はＤＭＳＯにまだ部分的に（大部分は）可溶性であった。

【００７７】

触媒としてポリリン酸を用いてスルホン化スチレン系ポリマー（特にスルホン化ポリスチレン）の架橋方法は自明ではなく、その効果は予期しないものである。

【００７８】

ポリリン酸を、部分スルホン化スチレン系ポリマーを架橋するための触媒として使用する
方法は、容易に操作することができ、ポリリン酸が不揮発性の酸であるのでほとんど環
境を汚染しない。部分スルホン化スチレン系ポリマーの架橋中のポリリン酸の加水分解産
物はリン酸であり、これは強酸ではなく、苛性化率が比較的低く、最終架橋生成物の特性
に悪影響を及ぼさない。

10

【００７９】

反対に、五酸化リン溶液を、スルホン化ポリマーを架橋するための触媒として使用す
ると、メタンスルホン酸などの溶媒を使用しなければならない。メタンスルホン酸などの溶
媒は非常に揮発性であり、結果として容易に環境を汚染する。メタンスルホン酸はまた強
力な苛性溶媒であり、本方法に使用する装置を大いに腐食する。さらに、メタンスルホン
酸は強酸であり、ポリマーの架橋中にスルホン化ポリマーを分解し、架橋生成物の特性の
悪化をもたらす。

20

【００８０】

さらに、ポリリン酸は何度も再利用することができる。同様の架橋条件下では、ポリリ
ン酸を五酸化リン溶液よりも約５倍多く再利用することができる。

【００８１】

本開示は以下の実施形態を含む。

【００８２】

実施形態１．部分スルホン化スチレン系ポリマーを用意するステップと、
ポリリン酸の存在下で部分スルホン化スチレン系ポリマーを架橋するステップと
を含む、スチレン系ポリマーの架橋方法。

30

【００８３】

実施形態２．スチレン系ポリマーが、スチレン系モノマーのホモポリマー、スチレン系
モノマーと１種以上のコモノマーとのコポリマー、及びこれらの組合せからなる群から選
択される、実施形態１の方法。

【００８４】

実施形態３．架橋が約１００℃以上の温度で行われる、実施形態１又は２の方法。

【００８５】

実施形態４．架橋が約１２０℃～約２００℃の範囲の温度で行われる、実施形態１～３
のいずれかの方法。

【００８６】

実施形態５．部分スルホン化スチレン系ポリマーが約１０％～８０％のスルホン化度を
有する、実施形態１～４のいずれかの方法。

40

【００８７】

実施形態６．部分スルホン化スチレン系ポリマーが約２０％～７０％のスルホン化度を
有する、実施形態１～５のいずれかの方法。

【００８８】

実施形態７．架橋が、部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物を成形して成形
物を得るステップと、成形物をポリリン酸中に浸漬するステップとにより行われる、実施
形態１～６のいずれかの方法。

【００８９】

50

実施形態 8 . 成形物がフィルム、イオン交換樹脂及び中空繊維からなる群から選択される、実施形態 7 の方法。

【 0 0 9 0 】

実施形態 9 . 部分スルホン化スチレン系ポリマーを用意するステップが、スチレン系ポリマーを用意するステップと、無水酢酸を濃硫酸と接触させてアセチル硫酸を形成するステップと、アセチル硫酸をスチレン系ポリマーと反応させて部分スルホン化スチレン系ポリマーを得るステップとを含む、実施形態 1 ~ 8 のいずれかの方法。

【 0 0 9 1 】

実施形態 10 . 実施形態 1 ~ 9 のいずれかの方法で製造された架橋ポリスチレンを含む 1 以上の部品を含む物品。

【 0 0 9 2 】

実施形態 11 . 実施形態 1 ~ 9 のいずれかの方法で製造された架橋ポリスチレンを含む 1 以上の部品を含む水処理装置。

【 0 0 9 3 】

実施形態 12 . 実施形態 1 ~ 9 のいずれかの方法で製造された架橋ポリスチレンを含むイオン交換膜。

【 0 0 9 4 】

実施形態 13 . 約 1 . 9 ~ 2 . 5 m e q / g のイオン交換容量 (I E C) を有する、実施形態 12 のイオン交換膜。

【 0 0 9 5 】

実施形態 14 . 水を実施形態 12 又は 13 のイオン交換膜と接触させるステップを含む、水の処理方法。

【 0 0 9 6 】

実施形態 15 . 部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物を含む物品を用意するステップと、ポリリン酸の存在下で物品を処理するステップとを含む、物品を処理する方法。

【 0 0 9 7 】

実施形態 16 . 物品が水処理用のイオン交換膜、イオン交換樹脂及び中空繊維からなる群から選択される、実施形態 15 の方法。

【 0 0 9 8 】

実施形態 17 . 処理が、物品をポリリン酸中に浸漬することにより行われる、実施形態 15 ~ 16 のいずれかの方法。

【 0 0 9 9 】

実施形態 18 . 処理が約 100 以上の温度で行われる、実施形態 15 ~ 17 のいずれかの方法。

【 0 1 0 0 】

実施形態 19 . 処理が約 120 ~ 約 200 の範囲の温度で行われる、実施形態 15 ~ 18 のいずれかの方法。

【 0 1 0 1 】

実施形態 20 . 部分スルホン化スチレン系ポリマーが約 20 % ~ 80 % のスルホン化度を有する、実施形態 15 ~ 19 のいずれかの方法。

【 0 1 0 2 】

実施形態 21 . スチレン系ポリマーが、スチレン系モノマーのホモポリマー、スチレン系モノマーと 1 種以上のコモノマーとのコポリマー、及びこれらの組合せからなる群から選択される、実施形態 15 ~ 20 のいずれかの方法。

【 0 1 0 3 】

実施形態 22 . スチレン系ポリマーが、スチレンのホモポリマー、スチレンと 1 種以上

10

20

30

40

50

のコモノマーとのコポリマー、及びこれらの組合せからなる群から選択される、実施形態 15 ~ 21 のいずれかの方法。

【0104】

実施形態 23 . 部分スルホン化スチレン系ポリマーを用意するステップが、スチレン系ポリマーを用意するステップと、無水酢酸を濃硫酸と接触させてアセチル硫酸を形成するステップと、アセチル硫酸をスチレン系ポリマーと反応させて部分スルホン化スチレン系ポリマーを得るステップとを含む、実施形態 15 ~ 22 のいずれかの方法。

【0105】

実施形態 24 . 部分スルホン化スチレン系ポリマーを含む組成物を用意するステップと、組成物を成形して成形物を得るステップと、ポリリン酸の存在下で成形物进行处理して物品を得るステップとを含む、物品の製造方法。

【0106】

実施形態 25 . 物品が水処理用のイオン交換膜、イオン交換樹脂及び中空繊維からなる群から選択される、実施形態 24 の方法。

【0107】

実施形態 26 . 処理が、成形物をポリリン酸中に浸漬することにより行われる、実施形態 24 ~ 25 のいずれかの方法。

【0108】

実施形態 27 . 処理が約 100 以上の温度で行われる、実施形態 24 ~ 26 のいずれかの方法。

【0109】

実施形態 28 . 処理が約 120 ~ 約 200 の範囲の温度で行われる、実施形態 24 ~ 27 のいずれかの方法。

【0110】

実施形態 29 . 部分スルホン化スチレン系ポリマーが約 20 % ~ 80 % のスルホン化度を有する、実施形態 24 ~ 28 のいずれかの方法。

【0111】

実施形態 30 . 組成物の成形が、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、注型成形又は押出成形により行われる、実施形態 24 ~ 29 のいずれかの方法。

【0112】

実施形態 31 . 部分スルホン化ポリスチレンを含む組成物を用意するステップと、組成物を膜に成形するステップと、膜をポリリン酸中に浸漬することにより処理して陽イオン交換膜を得るステップとを含む、陽イオン交換膜の製造方法。

【0113】

実施形態 32 . 部分スルホン化スチレン系ポリマーが約 20 % ~ 80 % のスルホン化度を有する、実施形態 31 の方法。

【0114】

実施形態 33 . 処理が約 120 ~ 約 200 の範囲の温度で行われる、実施形態 31 又は 32 の方法。

【0115】

実施形態 34 . 組成物の成形が注型成形により行われる、実施形態 31 ~ 33 のいずれかの方法。

【0116】

実施形態 35 . 部分スルホン化ポリスチレンを用意するステップが、ポリスチレンを用意するステップと、

10

20

30

40

50

無水酢酸を濃硫酸と接触させてアセチル硫酸を形成するステップと、アセチル硫酸をポリスチレンと反応させて部分スルホン化スチレンを得るステップとを含む、実施形態 31 ~ 34 のいずれかの方法。

【実施例】

【0117】

本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明する。しかしながら、これらの実施例は代表的なものであるに過ぎず、限定するものと解釈すべきでないことを理解されたい。特に指示がない限り、全ての材料は市販されているものである。

【0118】

測定法

10

1. スルホン化度の測定

スルホン化度を以下の通り測定した。WSPSの質量（例えば1g）を有する乾燥スルホン化ポリスチレンフィルムの試料を秤量する。これを飽和塩化ナトリウム溶液200ml中に浸漬する。室温で3日間攪拌する。膜を取り出し、脱イオン水で完全に洗浄する。水溶液を合わせる。モル濃度（ C_{NaOH} mol/L）が公知のNaOH溶液で当量点（フェノールフタレインが赤になり、色が1分以内に退色しない）まで滴定する。消費されたNaOHの容積（ V_{NaOH} L）を記録する。スルホン化度は以下の式から計算した。

【0119】

スルホン化度 = $104 \times C_{NaOH} \times V_{NaOH} / (WSPS - 80 \times C_{NaOH} \times V_{NaOH})$ 20

【0120】

2. イオン交換容量（IEC）の測定

IECは滴定法で測定した。

【0121】

実施例1及び比較例1の膜については、乾燥膜（0.2 ~ 0.8g）を小片に切り分け、攪拌しながら飽和塩化ナトリウム溶液中に1日間浸漬した。得られた溶液を、指示薬としてフェノールフタレインを用いて0.01N水酸化ナトリウム溶液で滴定した。ECをmeq/gで報告した。実施例1及び比較例1の膜は支持体を有さなかったため、そのIECを直接計算することができた。

30

【0122】

比較例2のGE CR61CMP膜については、これを最初に1M HCl溶液に24時間浸漬して-SO₃H型膜を形成した。H⁺型膜を攪拌しながら飽和塩化ナトリウム溶液中に1日間浸漬した。得られた溶液を指示薬としてフェノールフタレインを用いて0.01N水酸化ナトリウム溶液で滴定した。ECをmeq/gで報告した。GE CR61CMP膜は支持体として不織布を有していたため、計算ではその重量を除いた。

【0123】

3. 水の取り込み（WU）

水の取り込みを以下の通り測定した。各フィルムの3枚のシート（1シート当たり20 ~ 80mg）を所与の温度で5時間水中に浸漬した。その後、フィルムを取り出し、ティッシュペーパーで拭き取り、素早く微量天秤で秤量した。フィルムのWUを以下の式から計算した。

40

【0124】

【数 2】

$$WU(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

$$WU(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

式中、 W_d 及び W_s はそれぞれ乾燥フィルムシート及び対応する水膨潤フィルムシートの重量である。

10

各フィルムの水の取り込みを各シートのWUの平均値から推定した。

【0125】

4. 膨潤率

膜を所与の温度で7時間脱イオン水中に浸漬することにより、寸法変化を測定した。面積変化を以下の式から計算した。

【0126】

【数 3】

$$\Delta A = \frac{A - A_0}{A_0}$$

20

式中、 A_0 及び A はそれぞれ浸漬処理前後の膜の面積である。

製造例 1：スルホン化ポリスチレン (SPS) の合成

濃硫酸 1.7 mL、無水酢酸 3.1 mL 及び 1,2-ジクロロエタン (DCE) 6.0 mL を窒素流下、氷浴で予冷却した 5 mL 乾燥ビーカーに添加した。混合物を 2 時間磁氣的に攪拌した。アセチル硫酸が DCE 中で形成された。溶液混合物を滴下漏斗に移し、次のステップのスルホン化剤として使用した。

30

【0127】

ポリスチレン 5.2 g ($M_n = 140000$ 、Ardrich から市販されている) 及び DCE 150 mL を窒素流下 250 mL 乾燥ビーカーに添加した。混合物は、反応全体を通して磁氣的に攪拌した。ポリスチレンが完全に溶解した後、混合物を 50 に加熱し、上記のように製造したアセチル硫酸 / DCE 溶液を滴加した。反応をその温度で 24 時間続けた。沈殿が現れたら単離し、DCE、次いで n-ヘキサンで洗浄し、真空下で乾燥させてスルホン化ポリスチレン (SPS) を得た。そのスルホン化度は 51% であった。

【0128】

製造例 2：膜の成形

製造例 1 の SPS をエタノールに溶解して約 8% ($g / 100 mL$) の濃度にした。SPS 溶液を Teflon プレートに注ぎ、50 で 8 時間乾燥させた。その後、これを室温に冷却した。膜を Teflon プレートから剥ぎ取り、真空下 100 で 10 時間乾燥させて SPS 膜を得た。

40

【0129】

製造例 2 の SPS 膜の IEC を上記のように決定したところ 3.55 meq / g であった。膨潤率は 50 で 195% であった。水の取り込みは機械的強度が欠如していたため測定しなかった。

【0130】

比較例 1：触媒として P_2O_5 溶液を用いた SPS 膜の架橋

製造例 2 で製造した乾燥膜を、イートン試薬 (P_2O_5 / メタンスルホン酸溶液、ここで

50

は P_2O_5 / メタンスルホン酸 = 1 / 10 (重量 / 重量) 中に、80 (メタンスルホン酸の揮発性のため、80 がイートン試薬のための最適温度である) で 30 分間、完全に浸漬した。その後、膜を取り出し、脱イオン水で完全に洗浄して残留酸を除去し、真空下 100 ~ 120 で 24 時間乾燥させて比較例 1 の架橋 SPS 膜を得た。比較例 1 の架橋 SPS 膜の IEC は 2.14 meq / g であった。

【0131】

比較例 2 : CR61CMP 膜

CR61CMP 膜は、GE から市販されている陽イオン交換膜であり、支持体として不織布を用いて、ポリスチレンをジビニルベンゼンで架橋して得られるものである。

【0132】

比較例 2 の CR61CMP 膜の IEC は 1.9 meq / g であった。その膨潤率は 50 で $6.9 \pm 1.0\%$ であった。また水の取り込みは 50 で $50.2 \pm 0.3\%$ であった。

【0133】

実施例 1 : 触媒としてポリリン酸を用いた SPS 膜の架橋

製造例 2 で製造した乾燥膜を、30 分間ポリリン酸 (P_2O_5 の形のリン量は、ポリリン酸の重量基準で 80 重量%である。SinoPharm (中国) から市販されている) 中に完全に浸漬した。その後、膜を取り出し、脱イオン水で完全に洗浄して残留酸を除去し、真空下 100 ~ 120 で 24 時間乾燥させて実施例 1 の架橋 SPS 膜 (CSPS) を得た。

【0134】

上記のように、スルホン化ポリスチレン (SPS) はエタノールへの優れた溶解性を有する。しかしながら、実施例 1 で製造した架橋 SPS 膜はエタノールに完全に不溶性であり、ポリリン酸中での処理がスルホン化ポリスチレンを架橋することが証明された。

【0135】

実施例 1 の架橋 SPS 膜の IEC は 2.45 meq / g であった。その膨潤率は 50 で 21% であった。また水の取り込みは 50 で 48% であった。

【0136】

実施例 1 の架橋 SPS 膜と製造例 2 の SPS 膜との比較により、前者は有意に減少した膨潤率及び水の取り込み並びに有意に増加した安定性を有することが分かり、このことがさらに本開示の処理がスルホン化ポリスチレンを架橋することを証明した。さらに、触媒としてポリリン酸を用いて満足した安定性を有する架橋 SPS 膜を得るのに 170 では 30 分しかかからず、得られる架橋 SPS 膜は 2.45 meq / g 以下の IEC という非常に優れたイオン交換特性を有した。

【0137】

イオン交換膜については、イオン交換容量が最も重要な特性の 1 つである。一般に、イオン交換容量が安定性に影響を及ぼさない限りで可能な限り高く、一方で膨潤率及び水の取り込みが比較的低いことが望ましい。

【0138】

本発明者らはまた、驚くべきことに、実施例 1 の架橋 SPS 膜のイオン交換容量が比較例 1 の架橋 SPS 膜よりも有意に高い (約 15% 高い) ことを見出した。このことは、触媒として P_2O_5 を用いる架橋から得られる架橋膜と比較して、触媒としてリン酸を用いる方法は有意に優れた性能を有する架橋 SPS 膜を提供することができることを示している。

【0139】

実施例 1 の架橋 SPS 膜と比較例 2 の CR61CMP 膜との比較でさえ、実施例 1 の架橋 SPS 膜のイオン交換容量が CR61CMP 膜より有意に高く、一方でその水の取り込みも CR61CMP 膜の水の取り込みよりも有意に低いことを示すことができた。CR61CMP 膜は、本質的に水中で膨潤せず、膜の膨潤を制限してより低い膨潤率を与える支持体としての不織布を有していたので、より低い膨潤率を有していた。支持体の実施例 1

10

20

30

40

50

の架橋SPS膜にも設けられていたら、同様に優れた膨潤率が得られただろう。結果は、実施例1の架橋SPS膜の安定性が、商業的に成功した市販の陽イオン交換膜に既に匹敵することを示している。さらに、架橋SPS膜はまた有意に高いイオン交換容量、したがって優れた性能を有している。

【0140】

前述の例は、本開示の特徴のほんのいくつかを説明するのに役立つ説明的なものに過ぎない。添付の特許請求の範囲は、想像される限り広範に請求することを意図しており、本明細書に提供される例は、多数の全ての可能な実施形態から選択された実施形態を説明するものである。したがって、添付の特許請求の範囲が、本開示の特徴を説明するために利用される例の選択により限定されないことが出願人の意図である。特許請求の範囲で使用する場合、単語「含む」及びその文法的変形はまた、例えば、これらに限らないが、「から本質的になる」及び「からなる」などの変化する及び異なる程度の句も論理的に包み込みかつ含む。必要に応じて、範囲が与えられたが、それらの範囲はその間の全ての部分範囲を含む。これらの範囲における変動はそれら変動自体を当業者に示唆すると予想され、未だ公衆に示されていない場合、これらの変動は可能な限り添付の特許請求の範囲により網羅されると解釈されるべきである。科学及び技術の進歩が、言語の不正確性のために現在意図されていない均等物及び代替物を可能にすることが予期されるので、これらの変化も可能な限り添付の特許請求の範囲により網羅されると解釈されるべきである。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジア, ジジュン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59
、ワン・リサーチ・サークル、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 ファン, チャンファ
中華人民共和国・200240、シャanghai、ミンハンq、アンニンq・ロード、458番、14
#・ルーム302
- (72)発明者 マクドナルド, ラッセル・ジェームズ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59
、ワン・リサーチ・サークル、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 ルー, スー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59
、ワン・リサーチ・サークル、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 ヤン, ハイ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59
、ワン・リサーチ・サークル、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 バーバー, ジョン・エイチ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59
、ワン・リサーチ・サークル、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー・グローバル・リサーチ

審査官 久保田 葵

- (56)参考文献 特開2007-070563(JP, A)
特開昭58-092409(JP, A)
特表2004-504928(JP, A)
米国特許第06413298(US, B1)
Zhang et al, A new and facile approach for the preparation of cross-linked sulfonated
poly(sulfide sulfone) membranes for fuel cell application, Journal of Power Sources, N
L, Elsevier B.V., 2007年 4月13日, 170, 42-45頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 3/00 - 3/28、99/00
C08F 8/36