

【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25年5月2日 (2013.5.2)

【公表番号】特表2012-522882(P2012-522882A)

【公表日】平成24年9月27日 (2012.9.27)

【年通号数】公開・登録公報2012-039

【出願番号】特願2012-504709(P2012-504709)

【国際特許分類】

C 0 8 L 27/12 (2006.01)

C 0 8 K 5/14 (2006.01)

C 0 8 F 8/44 (2006.01)

C 0 8 F 216/14 (2006.01)

C 0 8 J 7/04 (2006.01)

C 0 9 D 4/00 (2006.01)

C 0 9 D 171/00 (2006.01)

C 0 9 D 127/18 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 27/12

C 0 8 K 5/14

C 0 8 F 8/44

C 0 8 F 216/14

C 0 8 J 7/04 C E W T

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 171/00

C 0 9 D 127/18

【手続補正書】

【提出日】平成25年3月11日 (2013.3.11)

【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】

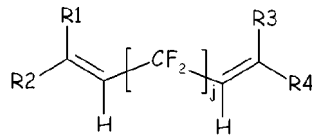
フッ素化イオノマーを溶解または分散させて含有するフルオロカーボン液状媒体を含むフルオロカーボン液体組成物であって、前記フッ素化イオノマーの少なくとも 90 重量%は 200 nm 未満の粒度の粒子からなり、前記フッ素化イオノマーは：

エチレン基と、 $-SO_2F$ 、 $-COOR$ 、 $-COF$  およびこれらの組み合わせからなる群より選択される親水性基に変換可能な官能基 [ここで、R は、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキルラジカルまたは  $C_6 \sim C_{20}$  アリールラジカルである] とを含有するフッ素化モノマー単位；

式 (OF - 1)、(OF - 2)、(OF - 3) の間で選択されるビス - オレフィンに由来するモノマー単位であって、ここで：

## 【化 1】

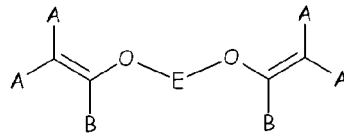
(OF-1)



[ 式中、j は、2 ～ 10 の間、好ましくは、4 ～ 8 の間の整数であり、そして、R 1、R 2、R 3、R 4 は、同一または互いに異なり、H、F または C<sub>1</sub> ～ C<sub>5</sub> アルキルもしくは ( ペル ) フルオロアルキル基である ] であり ;

## 【化 2】

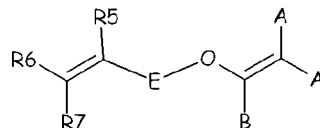
(OF-2)



[ 式中、A の各々は、同一または互いに異なり、各出現で独立して、F、C<sub>1</sub>、および H から選択され ; B の各々は、同一または互いに異なり、各出現で独立して、F、C<sub>1</sub>、H および ORB から選択され、ここで、RB は、部分的に、実質的にまたは完全に、フッ素化または塩素化され得る分枝状もしくは直鎖状のアルキルラジカルであり ; E は、エーテル結合で挿入され得る、必要に応じてフッ素化されている、2 個 ～ 10 個の炭素原子を有する二価の基であり ; 好ましくは、E は、- ( CF<sub>2</sub> )<sub>m</sub> - 基であり、ここで、m は 3 ～ 5 の整数であり ; ( OF - 2 ) 型の好ましいビス - オレフィン は、F<sub>2</sub>C = CF - O - ( CF<sub>2</sub> )<sub>5</sub> - O - CF = CF<sub>2</sub> である ] であり ;

## 【化 3】

(OF-3)



[ 式中、E、A および B は、上で規定された同じ意味を有し ; R 5、R 6、R 7 は、同一または互いに異なり、H、F または C<sub>1</sub> ～ 5 アルキルもしくは ( ペル ) フルオロアルキル基である ] である

モノマー単位 ; 並びに

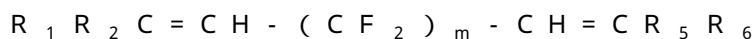
ヨウ素および / または臭素原子を含む、フルオロカーボン液体組成物。

## 【請求項 2】

前記イオノマーが、380 g / 当量 ～ 620 g / 当量の間の当量重量を有する、請求項 1 に記載の液体組成物。

## 【請求項 3】

前記ビス - オレフィンが、式 :



を有し、式中 : m = 2 ～ 10 であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> は、互いに同一または異なり、H または C<sub>1</sub> ～ C<sub>5</sub> アルキル基である、請求項 1 に記載の液体組成物。

## 【請求項 4】

前記ヨウ素および / または臭素原子が、イオノマー主鎖の末端位にあり、前記ヨウ素および / または臭素原子が、式 :



[ 式中、 $X_1$  および  $X_2$  は、I、Br およびこれらの組み合わせからなる群より選択される ] のフルオロカーボン連鎖移動剤に由来する、請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 5】

前記ヨウ素および / または臭素原子の含有量が、前記イオノマーに基づき 0.1 重量 % ~ 5 重量 % の間である、請求項 4 に記載の液体組成物。

【請求項 6】

前記フルオロカーボン液状媒体が、ペルフルオロポリエーテルを含むか、またはペルフルオロポリエーテルの混合物からなる、請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 7】

前記含まれるペルフルオロポリエーテルが、一般式  $F_3C - O - [CF_2 - CF(CF_3) - O]_n - [CF_2 - O]_m - CF_3$  [ 式中、 $m$  および  $n$  は、 $n > 0$  かつ  $m = 0$  の整数である ] を有し、前記ペルフルオロポリエーテルは、各々、300 原子質量単位 (amu) ~ 600 amu の間の分子量および 20 ~ 150 の間の沸点を有する、請求項 6 に記載の液体組成物。

【請求項 8】

前記液体組成物が、一般式  $F_3C - O - [CF_2 - CF(CF_3) - O]_n - [CF_2 - O]_m - CF_3$  を有するペルフルオロポリエーテルの混合物を含有し、前記混合物は、55 ~ 135 の間に含まれる、一般的、平均的、沸点、および 0.05 未満の添字  $m$  と  $n$  との間の平均比率 ( $m/n$ ) を有する、請求項 7 に記載の液体組成物。

【請求項 9】

前記液体組成物が、一般式  $F_3C - O - [CF_2 - CF(CF_3) - O]_n - [CF_2 - O]_m - CF_3$  を有するペルフルオロポリエーテルの混合物を含有し、各ペルフルオロポリエーテルは、400 amu ~ 600 amu の間の分子量を有し、前記混合物は、80 ~ 100 の間に含まれる一般的 (「平均的」) 沸点および 0.05 未満の添字  $m$  と  $n$  との間の平均比率 ( $m/n$ ) を有する、請求項 7 に記載の液体組成物。

【請求項 10】

前記フルオロカーボン液状媒体が、水素化フルオロポリエーテル (HFPE) を含むか、または水素化フルオロポリエーテルの混合物からなり、該水素化フルオロポリエーテルが、一般式  $R^* - O - R_f' - R^{*'}$  を有し、式中：

-  $R^*$  および  $R^{*'}$  は、同一または互いに異なり、 $-C_mF_{2m+1}$  基と  $-C_nF_{2n+1}H_h$  基との間で独立して選択され、ここで、 $m$ 、 $n$  は、1 ~ 3 の整数であり、 $h$  は、 $2n+1$  となるように選択される 1 の整数であるが、但し、 $R^*$  および  $R^{*'}$  のうちの少なくとも一方は、上で規定された通りの  $-C_nF_{2n+1}H_h$  基であり；

$R_f'$  は、以下の構造 (1)、(2) および (3) の間で選択され、ここで：

構造 (1) は、 $-(CF_2O)_a - (CF_2CF_2O)_b - (CF_2 - (CF_2)_{z'} - CF_2O)_c$  であり、ここで、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は、10 まで、好ましくは 50 までの整数であり、 $z'$  は、1 または 2 の整数であり、 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 0$  かつ  $a + b > 0$  であり；好ましくは、 $a$  および  $b$  は、各々、 $> 0$  であり、 $b/a$  は、0.1 ~ 1.0 の間に含まれ；

構造 (2) は、 $-(C_3F_6O)_c - (C_2F_4O)_b - (CFXO)_t$  - であり、ここで、 $X$  は、各出現で独立して、 $-F$  および  $-CF_3$  の間で選択され； $b$ 、 $c'$  および  $t$  は、10 までの整数であり、 $c' > 0$ 、 $b = 0$ 、 $t = 0$  であり；好ましくは、 $b$  および  $t$  は、 $> 0$  であり、 $c'/b$  は、0.2 ~ 5.0 の間に含まれ、 $(c' + b)/t$  は、5 ~ 50 の間に含まれ；そして

構造 (3) は、 $-(C_3F_6O)_c - (CFXO)_t$  - であり、ここで、 $X$  は、各出現で独立して、 $-F$  および  $-CF_3$  の間で選択され； $c'$  および  $t$  は、10 までの整数であり、 $c' > 0$ 、 $t = 0$ 、好ましくは  $t > 0$  であり、 $c'/t$  は、5 ~ 50 の間に含まれる、

請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 11】

$R_f'$  が、構造 (1) および (2) の中から選択される、請求項 10 に記載の液体組成物。

【請求項 12】

前記フルオロカーボン液状媒体が、メトキシノナフルオロブタン異性体  $(CF_3)_2CF_2CF_2-O-CH_3$  および / または  $CF_3CF_2CF_2CF_2-O-CH_3$  を含む、請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 13】

前記フッ素化イオノマーが：

テトラフルオロエチレンを含むモノマー単位；

エチレン基と、親水性基に変換可能な官能基であって前記親水性基は  $-SO_2F$ 、 $-COOR$ 、 $-COF$  およびこれらの組み合わせ [ 式中、 $R$  は、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキルラジカルまたは  $C_6 \sim C_{20}$  アリールラジカルである ] からなる群より選択される官能基とを含有するフッ素化モノマー単位；

式：



[ 式中： $m=2 \sim 10$  であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、互いに同一または異なり、 $H$  または  $C_1 \sim C_5$  アルキル基である ] のビス-オレフィンに由来するモノマー単位；並びに

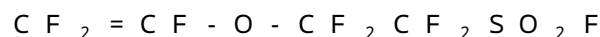
前記主鎖の末端位におけるヨウ素および / または臭素原子であって、前記ヨウ素および / または臭素が、式：



[ 式中、 $X_1$  および  $X_2$  は、 $I$ 、 $Br$  およびこれらの組み合わせからなる群より選択される ] のフルオロカーボン連鎖移動剤に由来する、ヨウ素および / または臭素原子を含む、請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 14】

エチレン基と親水性基に変換可能な官能基とを含有する前記フッ素化モノマー単位が、式：



を有する、請求項 13 に記載の液体組成物。

【請求項 15】

前記液体組成物が、追加的に、架橋剤およびラジカル開始剤を含む、請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 16】

前記架橋剤が、式：



[ 式中： $m=2 \sim 10$  であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は、互いに同一または異なり、 $H$  または  $C_1 \sim C_5$  アルキル基である ] のビス-オレフィンである、請求項 15 に記載の液体組成物。

【請求項 17】

前記ラジカル開始剤が、有機ジアルキルペルオキシドである、請求項 15 に記載の液体組成物。

【請求項 18】

前記ラジカル開始剤が、2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンである、請求項 15 に記載の液体組成物。

【請求項 19】

物品であって、

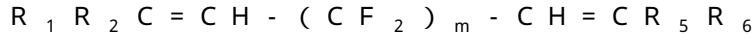
前記物品は、メタノールと水との溶液で湿潤可能な微孔質膜複合材料を含み、前記微孔質膜複合材料は、微孔質膜支持体と、前記微孔質膜支持体の表面上および細孔上に非晶質の架橋フッ素化イオノマーを含むある量のコーティングとを含み、前記微孔質膜複合材料は、水オートクレーブ後に非脱湿潤性であり、そして前記微孔質膜複合材料は、97, 9

0.5 Paの圧力で500 mLのイソプロピルアルコールを用いて測定される場合、被覆されていない微孔質膜支持体の平均イソプロピルアルコール流動損失と比較して82%以下の平均イソプロピルアルコール流動損失を有し、前記微孔質膜支持体の細孔径は、0.45ミクロン以下であり、前記架橋フッ素化イオノマーは：

テトラフルオロエチレンに由来するモノマー単位；

フッ素化エチレン基と親水性基に変換可能な官能基とを含むフッ素化モノマー単位に由来するフッ素化イオノマー単位であって、前記官能基は、 $-SO_2F$ 、 $-COOR$ 、 $-COF$ およびこれらの組み合わせ[ここで、Rは、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルラジカルまたは $C_6 \sim C_{20}$ アリールラジカルである]からなる群より選択される、親水性基に変換可能である、フッ素化イオノマー単位；並びに

式：



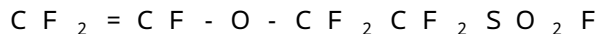
[式中： $m=2 \sim 10$ であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、互いに同一または異なり、Hまたは $C_1 \sim C_5$ アルキル基である]のビス-オレフィンに由来するモノマー架橋単位を含む、物品。

【請求項20】

前記コーティングの前記量が、前記微孔質膜複合材料の25重量%～30重量%である、請求項19に記載の物品。

【請求項21】

フッ素化イオノマー単位が、式：



のフッ素化モノマー単位に由来する、請求項19に記載の物品。

【請求項22】

前記微孔質膜複合材料が、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積および $95\text{ nmol}/\text{cm}^2$ 以上のイオン交換容量を有する、請求項19に記載の物品。

【請求項23】

前記微孔質膜複合材料が、前記微孔質膜複合材料のメチレンブルー染料で染色された試料のデンストメトリー読取り値により決定される平均デンストメーター値を有し、前記平均デンストメーター値は、前記メチレンブルー染料で染色された微孔質膜複合材料の直径4.7 mm試料を通しての、70～80の間の温度にて、少なくとも80 mL/分の流量での、5000 ppmのフルオロ界面活性剤を含有するイソプロピルアルコールとの4時間以上の貫流接触後の、前記メチレンブルー染料で染色された微孔質膜複合材料の前記デンストメーターにより決定される平均デンストメーター値の $\pm 9\%$ の範囲内にある、請求項19に記載の物品。

【請求項24】

前記微孔質膜複合材料が、前記微孔質膜複合材料のメチレンブルー染料で染色された試料のデンストメトリー読取り値により決定される平均デンストメーター値を有し、前記平均デンストメーター値は、前記メチレンブルー染料で染色された微孔質膜複合材料の直径4.7 mm試料を通しての、70～80の間の温度にて、少なくとも80 mL/分の流量での、5000 ppmのフルオロ界面活性剤を含有するイソプロピルアルコールとの、4時間以上の貫流接触後の、前記微孔質膜複合材料の前記メチレンブルー染料で染色された試料の前記デンストメーターにより決定される平均デンストメーター値と、スチューデントt検定により95%の信頼限界で異ならない、請求項19に記載の物品。

【請求項25】

前記フッ素化イオノマーが、0.01重量%～5重量%の間の前記ビス-オレフィンを含有する、請求項19に記載の物品。

【請求項26】

前記コーティングが、460 g/当量～600 g/当量の間の当量重量を有するイオノマーを含む、請求項19に記載の物品。

【請求項27】

0.1 ミクロン以下の細孔および  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する微孔質膜支持体を含む多孔質膜複合材料であって、

前記微孔質膜支持体の表面および細孔は、酸性親水性基を有し  $380 \text{ g} / \text{当量} \sim 620 \text{ g} / \text{当量}$  の間の当量重量を有する少なくとも1種の架橋非晶質イオノマーで被覆されており、

前記微孔質膜複合材料が、 $95 \text{ nmol} / \text{cm}^2$  以上のイオン交換容量を有し、非脱湿潤性であり、 $97, 905 \text{ Pa}$  の圧力で  $500 \text{ mL}$  のイソプロピルアルコールを用いて測定される場合、被覆されていない微孔質膜支持体の平均イソプロピルアルコール流動損失と比較して  $82\%$  以下の平均イソプロピルアルコール流動損失を有し、前記微孔質支持体上の架橋非晶質イオノマー重量パーセントは、 $25 \text{ 重量}\% \sim 30 \text{ 重量}\%$  の間であり；そして

前記微孔質膜複合材料は、前記微孔質膜複合材料のメチレンブルー染料で染色された試料のデンストメトリー読取り値により決定される平均デンストメーター値を有し、前記平均デンストメーター値は、前記メチレンブルー染料で染色された微孔質膜複合材料の直径  $47 \text{ mm}$  試料を通しての、 $70 \sim 80$  の間の温度にて、少なくとも  $80 \text{ mL} / \text{分}$  の流量での、 $5000 \text{ ppm}$  のフルオロ界面活性剤を含有するイソプロピルアルコールとの4時間以上の貫流接触後の、前記メチレンブルー染料で染色された微孔質膜複合材料の前記デンストメーターにより決定される平均デンストメーター値の  $\pm 9\%$  の範囲内にある、

多孔質膜複合材料。