

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4477149号
(P4477149)

(45) 発行日 平成22年6月9日 (2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日 (2010.3.19)

(51) Int.Cl.	F I
CO8F 8/44 (2006.01)	CO8F 8/44
BO1D 71/32 (2006.01)	BO1D 71/32
BO1D 71/68 (2006.01)	BO1D 71/68
BO1D 71/82 (2006.01)	BO1D 71/82 500
BO1J 31/06 (2006.01)	BO1J 31/06 Z
請求項の数 32 (全 17 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平11-538749	(73) 特許権者	ハイドローケベック
(86) (22) 出願日	平成11年1月29日 (1999.1.29)		カナダ国、ケベック エイチ2ゼット 1
(65) 公表番号	特表2001-522401 (P2001-522401A)		エー4、モントリオール、ブルーバード
(43) 公表日	平成13年11月13日 (2001.11.13)		レネールベスクエスト、75
(86) 国際出願番号	PCT/CA1999/000078	(74) 代理人	弁理士 石田 敬
(87) 国際公開番号	W01999/038897	(74) 代理人	弁理士 鶴田 準一
(87) 国際公開日	平成11年8月5日 (1999.8.5)	(74) 代理人	弁理士 福本 積
審査請求日	平成18年1月18日 (2006.1.18)	(74) 代理人	弁理士 西山 雅也
(31) 優先権主張番号	2,228,467	(74) 代理人	弁理士 樋口 外治
(32) 優先日	平成10年1月30日 (1998.1.30)		
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		
(31) 優先権主張番号	2,236,197		
(32) 優先日	平成10年4月28日 (1998.4.28)		
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 架橋したスルホン化ポリマーおよびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン化ポリマーのスルホニル基を架橋するための方法であって、ポリマーと架橋剤とを接触させ、隣接するポリマー鎖の2個のスルホニル基の間の反応を行わせて架橋結合を形成させることを含み、前記架橋結合の少なくとも一部分がイオン電荷を有し、
前記架橋結合は、

$P-SO_2-Y^-(M^+)-SO_2-P'$ または

$P-SO_2(M^+)Y^-SO_2-(Q-SO_2)_rY^-(M^+)SO_2-P'$

(式中、PおよびP'は同一であるかまたは異なり、そしてポリマー鎖の一部であり、
YはNまたはCRであり、RはH、CN、F、 SO_2R^3 、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキル、置換もしくは未置換の C_{1-20} アリール、または、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキレンを含み、この置換基は1以上のハロゲンを含み、そして、鎖は1以上の置換基F、 SO_2R (Rは上述のとおり)、アザ、オキサ、チアまたはジオキサチアを含み、
 R^3 はF、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキル、置換もしくは未置換の C_{1-20} アリール、または、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキレンであり、この置換基は1以上のハロゲンを含み、

M^+ は H^+ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および稀土類から選ばれる金属カチオン、有機金属カチオンまたは有機カチオンオニウムであり、

Qは二価の基である C_{1-20} アルキレン、 C_{1-20} オキサアルキレン、 C_{1-20} アザアルキレン、 C_{1-20} チアアルキレン、 C_{1-20} アリーレンまたは C_{1-20} アルキレンアリーレンであり、こ

の各々は1以上のハロゲンにより置換されていてよく、鎖は1以上の置換基オキサ、アザまたはチアを含み、そして、
 r は0または1である)であり、前記二価の基およびスルホン化ポリマーは部分的にまたは完全にフッ素化されている、方法。

【請求項2】

M^+ は1以上の有機基により置換されていてよく、前記有機基は、

- プロトン、アルキル、アルケニル、オキサアルキル、オキサアルケニル、アザアルキル、アザアルケニル、チアアルキル、チアアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解可能であってよいシラアルキル、または、加水分解可能であってよいシラアルケニルであって、各々が直鎖、枝分かれまたは環式であり、そして1～18個の炭素原子を含むもの、
- 4～26個の炭素原子を含む脂環式または複素環式脂肪族基であって、窒素、酸素および硫黄から選ばれるヘテロ原子を1以上含む少なくとも1つの側鎖を含んでよいもの、
- アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはアルケニルアリールであって、5～26個の炭素原子を有するものであり、芳香核もしくは置換基中に1以上のヘテロ原子を含んでよいもの、から選ばれる、請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

前記有機金属カチオンはメタロセニウム、アレーンメタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫から選ばれる、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記有機カチオンオニウムは $NR^+ (アンモニウム)$ 、 $R^+C(NHR^+)_2 (アミジニウム)$ 、 $C(NHR^+)_3 (グアニジニウム)$ 、 $C_5R^+N^+ (ピリジニウム)$ 、 $C_3R^+N_2^+ (イミダゾリウム)$ 、 $C_2R^+N_3^+ (トリアゾリウム)$ 、 $C_3R^+N_2^+ (イミダゾリニウム)$ 、 $SR^+ (スルホニウム)$ 、 $PR^+ (ホスホニウム)$ 、 $IR^+ (ヨードニウム)$ 、 $(C_6R^+)_3C^+ (カルボニウム)$ を含み、 R^+ は請求項2に規定の有機基として規定した通りであり、そして有機カチオンがHとは異なる R^+ を少なくとも2個含むときには、これらの基は芳香族であるかまたはそうでない環を形成することができ、最終的にカチオン電荷含有中心を含む、請求項1記載の方法。

20

【請求項5】

架橋を行う前に脱離基がスルホニル基に結合されている、請求項1記載の方法。

【請求項6】

前記脱離基はF、Cl、Br、求電子性複素環N-イミダゾリル、N-トリアゾリルおよび R^2SO_3 から選ばれ、 R^2 はハロゲン化されていてよい有機基であり、前記有機基は、
 - プロトン、アルキル、アルケニル、オキサアルキル、オキサアルケニル、アザアルキル、アザアルケニル、チアアルキル、チアアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解可能であってよいシラアルキル、または、加水分解可能であってよいシラアルケニルであって、各々は直鎖、枝分かれまたは環式であり、そして1～18個の炭素原子を含むもの、
 - 4～26個の炭素原子を含む脂環式または複素環式脂肪族基であって、窒素、酸素および硫黄から選ばれる1以上のヘテロ原子を含む少なくとも1つの側鎖を含んでよいもの、
 - アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはアルケニルアリールであって、5～26個の炭素原子を有するものであり、芳香核もしくは置換基中に1以上のヘテロ原子を含んでよいもの、から選ばれる、請求項5記載の方法。

30

40

【請求項7】

架橋剤は有機リチウム、有機マグネシウムもしくは有機アルミニウムまたは下記一般式

$(M^+)A_2Y^-$ 、

$(M^+)AY^-SO_2Y^-A(M^+)$ 、

$(M^+)AY^-SO_2(QSO_2)_rY^-A(M^+)$

(式中、Y、Q、Mおよび r は請求項1に規定される通りであり、そしてAはM、Si(R')₃、Ge(R')₃およびSn(R')₃から選ばれ、 R' はC₁₋₁₈アルキルである)の化合物から選ばれる、請求項1記載の方法。

【請求項8】

50

Aはトリアルキルシリル基である、請求項7記載の方法。

【請求項9】

架橋剤は Li_3N 、 C_3Al_4 、 $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_2\text{NLi}$ 、 $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_2\text{NNa}$ 、 $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_2\text{NK}$ 、 $\text{NH}_3 + 3(1, 4\text{-ジアザビシクロ}[2, 2, 2]\text{オクタン})$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}[\text{Li}((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)]_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 + 3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$ 、 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2 + 4(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$ 、 $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}(\text{Li})\text{N}\}_2\text{SO}_2$ 、 $\{(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{Mg})\text{N}\}_2\text{SO}_2$ 、 CH_3Li 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 NH_2Li 、 NH_2Na 、 NH_2K 、 $\{[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](\text{Li})\text{NSO}_2\}_2\text{CF}_2$ 、 $\{[\text{Li}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\text{NSO}_2\text{CF}_2\}_2\text{CF}_2$ 、 $\{(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2\}$ 、 $\{[\text{Li}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 3(1, 4\text{-ジアザビシクロ}[2, 2, 2]\text{オクタン})$ 、 $\text{SO}_2(\text{イミダゾイル})_2$ 、 $\{\text{FSO}_2\text{CF}_2\}_2 + 3(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$ 、 $(\text{ClSO}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2 + 3(1, 4\text{-ジアザビシクロ}[2, 2, 2]\text{オクタン})$ および $(\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{O} + 3(1, 4\text{-ジアザビシクロ}[2, 2, 2]\text{オクタン})$ から選ばれる、請求項7記載の方法。

10

【請求項10】

架橋されていないポリマーが架橋前に成形される、請求項1記載の方法。

【請求項11】

架橋されていないポリマーが架橋剤と機械ブレンドされ、プレスされ、そして加熱される、請求項1記載の方法。

20

【請求項12】

架橋されていないポリマーが成形され、不活性溶剤中の架橋剤の溶液と接触される、請求項1記載の方法。

【請求項13】

架橋密度が溶剤中の浸漬時間、溶剤の温度または溶剤中の架橋剤の濃度により制御される、請求項12記載の方法。

【請求項14】

溶剤は芳香族炭化水素、炭化水素および脂肪族エーテルで、部分的にまたは完全にハロゲン化されているもの、THF、モノ-、ジ-、トリ-およびテトラ-エチレングリコールのアルキルエーテル、DMF、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレアおよびその環状類似体から選ばれる第三級アルキルアミド、N-アルキルイミダゾール、テトラアルキルスルファミドおよびそれらの混合物から選ばれる、請求項12記載の方法。

30

【請求項15】

架橋されていないポリマーが成形され、そして架橋剤および非架橋性イオノゲン剤と接触され、末端基 $-\text{SO}_3^-(\text{M}^+)$ または $-\{[\text{SO}_2\text{YSO}_2\text{R}]^-(\text{M}^+)\}$ (式中、 M^+ 、YおよびRは請求項1に規定される通り) が形成される、請求項1記載の方法。

【請求項16】

Rはハロゲン化されている、請求項15記載の方法。

【請求項17】

Rはペルフルオロ化されている、請求項15記載の方法。

40

【請求項18】

架橋されていないポリマーが成形され、そして架橋剤および非架橋性イオノゲン剤と同時にまたは逐次的に接触される、請求項15～17のいずれか1項記載の方法。

【請求項19】

前記非架橋性イオノゲン剤は $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-(\text{M}^+)$ または $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{C(R)}_f\}^-(\text{M}^+)$ (式中、 M^+ は請求項1に規定の通りであり、 R_f は本質的にペルフルオロ化され、そして1～12個の炭素原子を含むアルキル、オキサアルキル、アザアルキルまたはチアアルキル基である、請求項15記載の方法。

【請求項20】

強化剤が架橋前にポリマーに添加される、請求項1記載の方法。

50

【請求項 2 1】

請求項 1 記載の架橋したポリマーを含む膜が固体電解質として使用される、電気化学セル。

【請求項 2 2】

フューエルセル、水電気分解器、アルカリ - クロリドセル、酸もしくは塩電気化学セルまたはオゾン製造セルを含む、請求項 2 1 記載のセル。

【請求項 2 3】

M^+ が水和されたプロトンであり、そして正電極が酸素還元触媒を含む、フューエルセルの要素を形成するものである、請求項 2 2 記載のセル。

【請求項 2 4】

完全にまたは部分的に架橋したスルホン基を含み、そして架橋結合の少なくとも一部分がイオン電荷を有し、
架橋結合は、

$P - SO_2 - Y^-(M^+) - SO_2 - P'$ または

$P - SO_2 (M^+) Y^- SO_2 - (Q - SO_2)_r Y^-(M^+) SO_2 - P'$

(式中、P および P' は同一であるかまたは異なり、そしてポリマー鎖の一部であり、
Y は N または C R であり、R は H、CN、F、 SO_2R^3 、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキル、置換もしくは未置換の C_{1-20} アリール、または、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキレンを含み、この置換基は 1 以上のハロゲンを含み、そして、鎖は 1 以上の置換基 F、 SO_2R (R は上述のとおり)、アザ、オキサ、チアまたはジオキサチアを含み、
 R^3 は F、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキル、置換もしくは未置換の C_{1-20} アリール、または、置換もしくは未置換の C_{1-20} アルキレンであり、この置換基は 1 以上のハロゲンを含み、

M^+ は H^+ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および稀土類から選ばれる金属カチオン、有機金属カチオンまたは有機カチオンオニウムであり、

Q は二価の基である C_{1-20} アルキレン、 C_{1-20} オキサアルキレン、 C_{1-20} アザアルキレン、 C_{1-20} チアアルキレン、 C_{1-20} アリーレンまたは C_{1-20} アルキレンアリールであり、この各々は 1 以上のハロゲンにより置換されていてよく、鎖は 1 以上の置換基オキサ、アザまたはチアを含み、そして、

r は 0 または 1 である) であり、前記二価の基およびスルホン化ポリマーは部分的にまたは完全にフッ素化されている、請求項 1 記載の方法により得られるスルホン化ポリマー。

【請求項 2 5】

M^+ は、1 以上の有機基により置換されていてよく、前記有機基は、

- プロトン、アルキル、アルケニル、オキサアルキル、オキサアルケニル、アザアルキル、アザアルケニル、チアアルキル、チアアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解可能であってよいシラアルキル、または、加水分解可能であってよいシラアルケニルであって、各々が直鎖、枝分かまたは環式であり、そして 1 ~ 18 個の炭素原子を含むもの、
- 4 ~ 26 個の炭素原子を含む脂環式または複素環式脂肪族基であって、窒素、酸素および硫黄から選ばれるヘテロ原子を 1 以上含む少なくとも 1 つの側鎖を含んでよいもの、
- アリール、アリールアルキル、アルキルアリールまたはアルケニルアリールであって、5 ~ 26 個の炭素原子を有するものであり、芳香核もしくは置換基中に 1 以上のヘテロ原子を含んでよいもの、から選ばれる、請求項 2 4 記載のポリマー。

【請求項 2 6】

前記有機金属カチオンはメタロセニウム、アレーンメタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫から選ばれ、そして有機カチオンオニウムは NR^{n+} (アンモニウム)、 $R^n C(NHR^n)_2^+$ (アミジニウム)、 $C(NHR^n)_3^+$ (グアニジニウム)、 $C_5R^n N^+$ (ピリジニウム)、 $C_3R^n N_2^+$ (イミダゾリウム)、 $C_2R^n N_3^+$ (トリアゾリウム)、 $C_3R^n N_2^+$ (イミダゾリニウム)、 SR^{n+} (スルホニウム)、 PR^{n+} (ホスホニウム)、 IR^{n+} (ヨードニウム) および $(C_6R^n)_3C^+$ (カルボニウム) から選ばれ、 R^n は請求項 2 5 に規定の有機基として規定した通りであり、そして

10

20

30

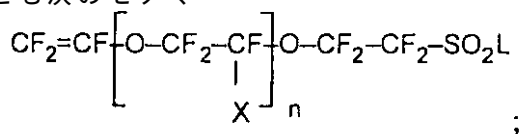
40

50

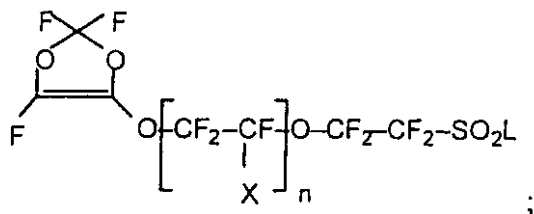
有機カチオンがHとは異なるR⁺を少なくとも2個含むときには、これらの基は芳香族であるかまたはそうでない環を形成することができ、最終的にカチオン電荷含有中心を含む、請求項24記載のポリマー。

【請求項27】

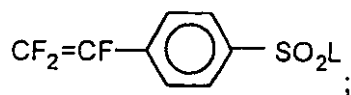
少なくとも次のモノマー



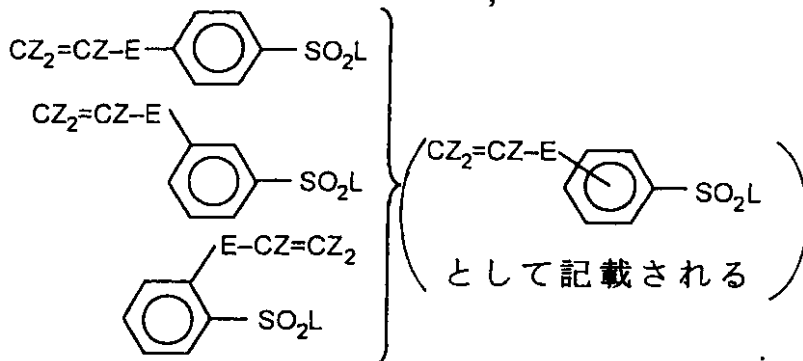
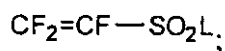
;



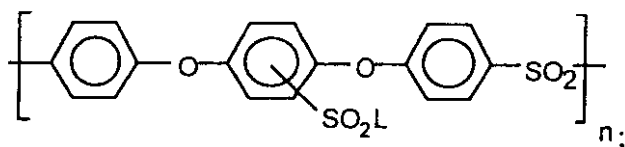
;



;



または



(式中、XはF、ClまたはCF₃であり、
nは0~10であり、
Eは存在しないか、O、SまたはSO₂であり、
ZはHまたはFであり、
Lは脱離基である)から誘導された、請求項24記載のポリマー。

【請求項28】

強化剤が請求項24記載のポリマーに添加されたポリマー複合材であって、該強化剤が該ポリマーの架橋前に添加されたものである、ポリマー複合材。

【請求項29】

請求項24記載の架橋したポリマーのアルカリ-クロリド電気分解プロセスにおける使用。

【請求項30】

請求項24記載の架橋したポリマーの有機および無機化合物の電気化学製造におけるセパレータとしての使用。

【請求項31】

10

20

30

40

50

請求項 2 4 記載の架橋したポリマーの水性相および有機相の間のセパレータとしての使用。

【請求項 3 2】

請求項 2 4 記載の架橋したポリマーのディールスアルダー付加、フリーデル - クラフト反応、アルドール縮合、カチオン重合、エステル化もしくはアセタール生成のための触媒としての使用。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

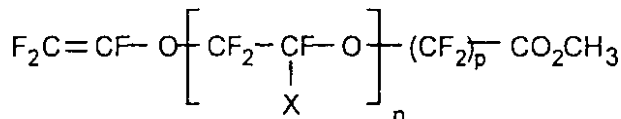
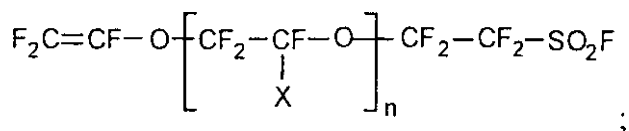
本発明は、カチオンイオン交換樹脂であって、特に膜の形態であり、好ましくは部分的にまたは完全にフッ素化されているもの、その用途、特に、フューエルセル、アルカリクロリドプロセス、電気透析、オゾン製造のような電気化学用途、並びに、有機化学における不均一触媒のような膜に結合したアニオン中心の解離に関連した他の用途に関する。

10

発明の背景

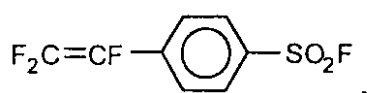
化学不活性のために、部分的にまたは完全にフッ素化されたイオン交換膜が、通常、水素またはメタノールを消費するアルカリクロリドプロセスまたはフューエルセルために選択される。このような膜はNafion (商標)、Flemion (商標)、Dow (商標) のような商品名で市販されている。他の同様の膜はW097/25369明細書においてBallard Inc. により提案されており、この明細書はテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルエーテルまたはトリフルオロビニルスチレンとのコポリマーを記載している。これらのコポリマーを得るための活性モノマーはスルホネートもしくはカルボキシレートタイプのイオン性基の前駆体である化学官能基を有する。このような前駆体の例は、

20



または

30

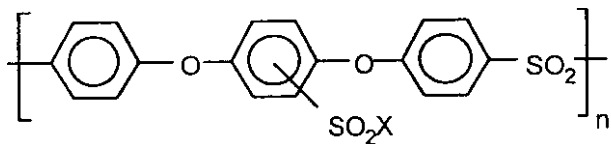


(式中、XはF、ClまたはCF₃であり、

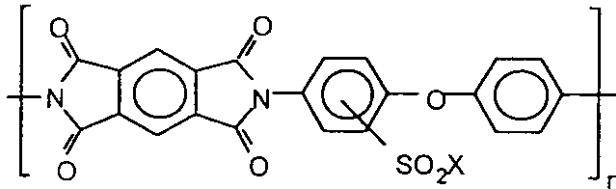
nは0～10であり、そして、

pは1または2である)である。

ポリイミドまたはスルホン化ポリエーテルスルホンタイプの芳香族ポリマー、例えば、



または



10

も考案されている。

一度得られたら、上記の前駆体を含むコポリマーは、例えば、シートの形態に成形され、そして加水分解によりイオンの形態に転化され、スルホネートもしくはカルボキシレートタイプの種を提供する。スルホネートもしくはカルボキシレートアニオンに結合するカチオンは、プロトン、アルカリ金属カチオン (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、アルカリ土類金属カチオン (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+})、遷移金属カチオン (Zn^{2+} 、 Cu^{2+})、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、稀土類金属カチオン (Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+})、オキソニウム、アンモニウム、ピリジニウム、グアニジニウム、アミジニウム、スルホニウム、ホスホニウムのようなオニウムタイプのカチオンで、これらの有機カチオンは1以上の有機基により置換されていてよいもの、メタロセニウム、アレーン-メタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫のような有機金属カチオンを含む。

20

このような膜は多くの重大な欠点に悩まされる。

A) 膜を形成するコポリマーはイオンの形態において不溶性であるが、膜は良好な寸法安定性を有せず、そして水中または極性溶剤中において有意に膨潤する。これらのコポリマーは特定の混合物の水-アルコール中において高温に加熱したときにのみ逆ミセリアを形成し、蒸発後にフィルムを製造することができる。しかしながら、固体形態に再生されたこのフィルムは良好な機械特性を有しない。

30

B) テトラフルオロエチレン (TFE) は取扱が危険な製品である。というのは、その重合は加圧下に行われ、そして、特に酸素の存在下において、制御しえない反応を起こすことがあるからである。コポリマーを形成する2種のモノマーの沸点の相違並びにそれらの極性の相違により、各モノマーの添加速度に対応する統計的コポリマーを得ることが困難である。

C) 鎖における高濃度のイオン基はコポリマーを可溶化させる傾向がある。この現象を防止するために、大きなモル分率のTFEモノマーを添加しおよび/または第二鎖の長さ ($n > 1$) を増加させることにより、イオン基の濃度をある程度低く維持し、結果的に、交換可能なイオン基の濃度は1ミリ当量/グラム未満となる。結果的に、特に膜がフューエルセルにおける使用のために酸性化されるときに、導電性が比較的に低くそして膜の水分含有量に非常に感受性である。

40

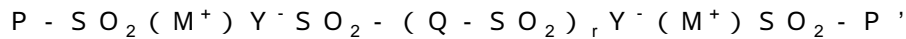
D) 膜を通過するメタノールおよび酸素の透過性が高い。というのは、ポリマーのペルフルオロカーボン化部分により、これらの分子種の拡散が容易になるからであり、それらは、主としてメタノールフューエルセルにおいて、反対側の電極において化学反応しそしてファラデー効率の損失を生じる。

スルホン化ポリイミドまたはスルホン化ポリエーテルスルホンのような非フッ素化系は同一の欠点を有する。というのは、電荷密度、その為に導電率と、溶解度もしくは過度の膨潤との間で妥協しなければならないからである。

発明の要旨

50

本発明は、スルホニル基の一部または全部が架橋している前記スルホニル基を含み、架橋結合の少なくとも一部分がイオン電荷を有する、スルホン化ポリマーに関する。より詳細には、架橋結合は次のタイプのものである。



(式中、PおよびP'は同一であるかまたは異なり、そしてポリマー鎖の一部であり、YはNまたはCRを含み、RはH、CN、F、 SO_2R^3 、置換されているかまたは未置換の C_{1-20} アルキル、置換されているかまたは未置換の C_{1-20} アリール、置換されているかまたは未置換の C_{1-20} アルキレンを含み、その置換基は1以上のハロゲンを含み、そして、前記鎖は1以上の置換基のF、 SO_2R 、アザ、オキサ、チアまたはジオキサチアを含み、

R^3 はF、置換されているかまたは未置換の C_{1-20} アルキル、置換されているかまたは未置換の C_{1-20} アリール、または、置換されているかまたは未置換の C_{1-20} アルキレンを含み、その置換基は1以上のハロゲンを含み、

M^+ は無機もしくは有機カチオンを含み、

Qは二価の基である C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} オキサアルキル、 C_{1-20} アザアルキル、 C_{1-20} チアアルキル、 C_{1-20} アリールまたは C_{1-20} アルキルアリールを含み、これらの各々は1以上のハロゲンにより置換されていてよく、そして前記鎖は1以上の置換基のオキサ、アザまたはチアを含み、そして、

rは0または1である)。

好ましい態様において、 M^+ はプロトン、金属カチオン、有機金属カチオンまたは有機カチオンを含み、最後の2つのカチオンは1以上の有機基により置換されていてよく、この有機基は、

- プロトン、アルキル、アルケニル、オキサアルキル、オキサアルケニル、アザアルキル、アザアルケニル、チアアルキル、チアアルケニル、ジアルキルアゾ、加水分解性であってよいシラアルキル、加水分解性であってよいシラアルケニルで、その各々は直鎖であるか、枝分かれであるかまたは環式であり、そして1~18個の炭素原子を含むもの、

- 脂環式基または複素環式脂肪族基であって、窒素、酸素または硫黄のような1以上のヘテロ原子を含む少なくとも1つの側鎖を含んでいてよい4~26個の炭素原子を含むもの、

- アリール、アリールアルキル、アルキルアリールおよびアルケニルアリールであって、5~26個の炭素原子であり、芳香核または置換基中に1以上のヘテロ原子を含んでいてよいもの、

を含む。

金属は好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、稀土類金属または遷移金属を含み、有機金属カチオンは、メタロセニウム、アレーン-メタロセニウム、アルキルシリル、アルキルゲルマニルまたはアルキル錫を含み、そして有機カチオンは $R''O^+$ (オニウム)、 NR''^+ (アンモニウム)、 $R''C(NHR'')_2^+$ (アミジニウム)、 $C(NHR'')_3^+$ (グアニジニウム)、 $C_5R''N^+$ (ピリジニウム)、 $C_3R''N_2^+$ (イミダゾリウム)、 $C_2R''N_3^+$ (トリアゾリウム)、 $C_3R''N_2^+$ (イミダゾリニウム)、 SR''^+ (スルホニウム)、 PR''^+ (ホスホニウム)、 IR''^+ ヨードニウム)、 $(C_6R'')_3C^+$ (カルボニウム)(式中、 R'' は上記に規定した通りの有機基として定義され、そして有機カチオンがH以外の少なくとも2つの R'' 基を含むときには、これらの基は一緒に芳香族であるかまたは芳香族でない環を形成し、最終的にカチオン電荷を有する中心を含むことができる)を含む。

さらに好ましい態様において、二価の基Qおよびスルホン化ポリマーは部分的にまたは完全にフッ素化されている。

本発明はスルホン化ポリマーのスルホニル基を架橋するための方法をさらに含み、架橋結合の少なくとも一部分はイオン電荷を有し、この方法はポリマーと架橋剤とを混合し、隣接するポリマー鎖からの2つのスルホニル基の間で反応させ、前記架橋結合を形成させる

10

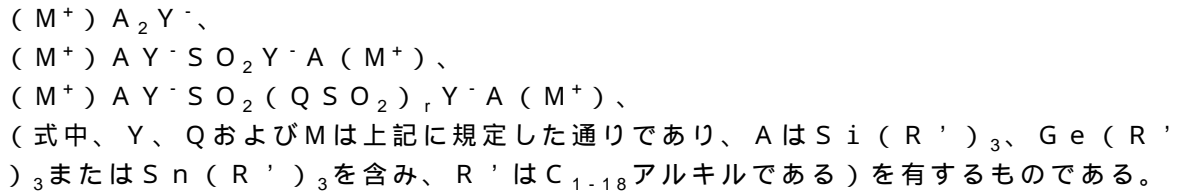
20

30

40

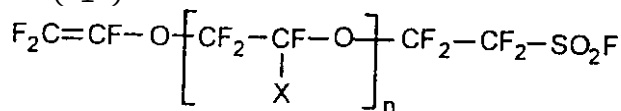
50

ことを含む。好ましい架橋剤は、下記式、



発明の詳細な説明

過フッ素化ポリマーは、フッ素化物イオンが容易に脱離しそして過フッ素化鎖が立体障害となるので、非フッ素化ポリマーのために用いられている従来の技術によっては、通常に架橋されえないことはよく知られている。しかしながら、本発明は、架橋、即ち、隣接するポリマー鎖に結合したスルホニル基の間の結合を形成させるための新規の一般技術を記載し、前記ポリマーとしては過フッ素化骨格を有するポリマーであって、例えば、モノマー(I)

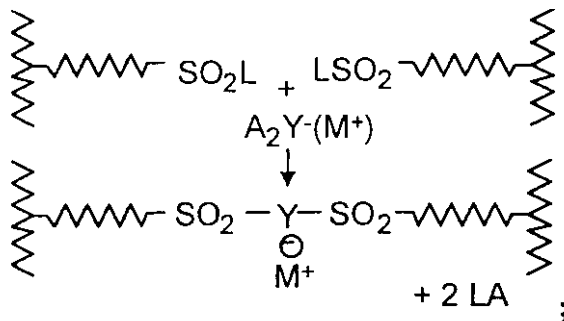


I

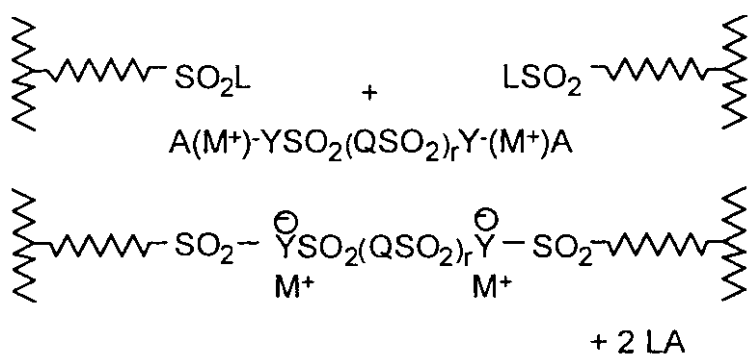
から誘導されたポリマーおよびそのコポリマーを含む。

ポリマーは非イオン性ポリマー前駆体の形態のときであるが、所望の形状に成形された後に、架橋を有利に行うことができる。それ故、その結果として向上した機械耐性を有する材料となる。本発明は、フューエルセル、水電気分解器、アルカリクロリドプロセス、電気合成、水処理およびオゾン製造における使用のための膜または中空繊維（以下において「膜」）の形態の架橋ポリマーの成形にも関する。架橋技術により導入されるイオン性基が強い解離性であり、そしてポリマー鎖が不溶性であることによる、特定の化学反応のための触媒としての架橋ポリマーの使用も本発明の一部である。

安定な架橋の形成は隣接するポリマー鎖からの2つのSO₂Y基の間の反応により行われる。反応は架橋剤により開始され、そして次の形の誘導体を生成する。



または



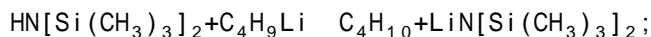
(式中、 r 、 M 、 Y および Q は上記に規定した通りであり、

- A は M 、 $Si(R')_3$ 、 $Ge(R')_3$ または $Sn(R')_3$ を含み、 R' は C_{1-18} アルキルであり、

- L は脱離基、例えば、ハロゲン(F 、 Cl 、 Br)、求電子性の複素環式の N -イミダゾリルまたは N -トリアゾリル、 R^2SO_3 を含み、 R^2 は上記に規定した通りの有機基である)。

カチオン M^+ は、それ自体が、溶媒和しまたは錯体化して、その溶解度および/または反応性を増加することができる。例えば、もし M がプロトンであるならば、それは、強い求核性を有する第三級塩基、例えば、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(10)の助けにより錯体化されるか、プロトンと $CH_2=C(CH_3)_3$ とに容易に分離するターシオブチル基の形態になることができる。もし M が金属イオンであるときには、オリゴエチレングリコールのジアルキルエーテルまたはメチル化されたオリゴエチレンジアミンにより溶媒和されることができる。

または、架橋剤 $A_2Y^-(M^+)$ は、次の通りに、強塩基、例えば、有機金属もしくは金属ジアルキルアミン、例えば、ジイソプロピルアミド-リチウムの存在下に Y 基に結合した脱離性プロトン上で反応して生成されることができる。

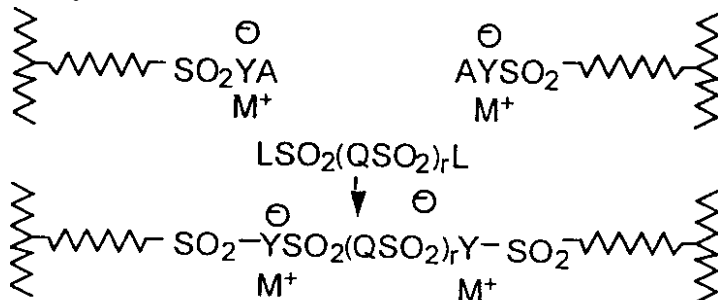


好ましい有機金属架橋剤は、 $Y = CR$ であるときに炭素源である有機リチウム、有機マグネシウムまたは有機アルミニウムを含み、 $Y = N$ であるときに窒素源としてアミドおよび金属窒化物を含む。

本発明の利点は、ポリマーのスルホン基に結合しそして隣接するポリマー鎖の橋かけとして使用される負に帯電した種を提供することである。スルホンイミド基およびジ-もしくはトリスルホンメタン基が殆どの媒体中において強電解質であることがよく知られており、それ故、架橋反応が、機械特性を改良することに加えて、導電性に悪影響を与えない。実際、これはしばしば増加される。

次の化合物は L がポリマー鎖上にあるときに好ましい架橋性イオノゲン剤、即ち、イオン性基発生剤である： Li_3N 、 C_3Al_4 、 $[(CH_3)_3Si]_2NLi$ (または Na もしくは K)、 $NH_3 + 3DABCO$ 、 $CF_3SO_2C[(CH_3)_3Si][Li(TMEDA)]_2$ 、 $(CH_3)_3CNH_2 + 3TEA$ 、 $NH_2SO_2NH_2 + 4TEA$ 、 $[(CH_3)_3Si](Li)N]_2SO_2$ 、 $[(TMEDA)(Mg)N]_2SO_2$ 、 CH_3Li 、 $(CH_3)_3Al$ 、 NH_2Li (または Na もしくは K)、 $[(Si(CH_3)_3)(Li)NSO_2]_2CF_2$ 、 $[Li[Si(CH_3)_3]NSO_2CF_2]_2CF_2$ 、 $[(Li)Si(CH_3)_3NSO_2CF_2]$ および $[Li[Si(CH_3)_3]NSO_2CF_2CF_2]_2O$ (式中、 TEA はトリエチルアミンであり、 $TMEDA$ は N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミンであり、そして $DABCO$ は1,4-ジアザビシクロ-[2,2,2]-オクタンである)。

または、架橋反応はポリマーの前駆体上にすでに Y 基が存在しているときに、例えば、置換アミドの場合に行われることができる。このような場合に、一般スキームは次の通りである。



+ 2 LA

次の化合物は L が試薬上にあるときに好ましいイオノゲン架橋剤の例である： SO_2Cl_2

+ 3 D A B C O、 SO_2 (イミダゾール) $_2$ 、 $\{\text{F SO}_2\text{CF}_2\}_2 + 3 \text{TEA}$ 、 $(\text{Cl SO}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2 + 3 \text{D A B C O}$ および $(\text{F SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_1)_2\text{O} + 3 \text{D A B C O}$ 。

架橋反応はスルホン基の全てまたはその一部が用いられることができる。これらの架橋剤は当業者によく知られている種々の技術により添加されまたは使用されてよい。有利には、ポリマーは架橋の前に所望の形状、例えば、膜または中空繊維の形に成形され、そしてその材料がカップリング反応を起こさせる 1 種以上の溶剤中の架橋剤の溶液に浸漬されまたはそれにより被覆される。好ましい溶剤はポリハロカーボン、テトラヒドロフラン (THF)、グライム、第三級アルキルアミド、例えば、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、テトラメチルウレアおよびその環式類似体、N - アルキルイミダゾールおよびテトラアルキルスルファミドである。所望の架橋度は種々のファクター、例えば、架橋剤を含有する溶剤中への浸漬時間、溶剤の温度、溶剤中の架橋剤の濃度またはそれらの組み合わせにより制御できる。好ましくは、これらのパラメータは数秒間 ~ 約 10 時間の比較的短い時間内に所望の性質を生じるように調節され、そして温度は通常の溶剤に適合するように - 10 ~ 250 で選択される。比較の目的で、Nafion (商標) 膜の加水分解は通常の厚さで 24 時間より長時間で起こる。

または、成形されるポリマーのラテックスは、好ましくは溶剤でない流体、例えば、通常の炭化水素またはフッ素化炭化水素の存在下に、固体の架橋剤と混合され、そしてその混合物はヒートプレスされまたはカレンダー加工される。この技術は薄い膜に有利に応用することができ、そして膜の均一性がより低くなる可能性があるが、高い生産性を提供する。有機または無機の充填剤、例えば、粉末、織物であるか織物でない繊維またはストランドのような補強剤は構造を強化するために架橋反応の前にポリマーに添加されてよい。外部流体との交換表面を増加すること (触媒的な目的で) が必要ならば、多孔性を付与する薬剤も添加されてよい。

もし、ポリマー鎖を橋かけするために一部のみの結合が要求されるならば、残りの SO_2Y 基は、アルカリ加水分解によりスルホンートの形に従来のように加水分解されることができる。または、好ましい態様において、スルホンート基 - $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ および非架橋基 - $\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}_\text{F}^- \text{M}^+$ または - $\text{SO}_2\text{C}(\text{R})\text{SO}_2\text{R}_\text{F}^- \text{M}^+$ (式中、 R_F は好ましくはハロゲン化され、特にフッ素化されている有機基を含む) は、架橋反応と同一の条件下において、 $\text{M}\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\}$ 、 $\text{M}\{(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{R}_\text{F}\}$ または Y の代わりに $\text{M}\{(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{R})\text{SO}_2\text{R}_\text{F}\}$ のような非架橋性イオノゲン剤または - $\text{NSO}_2\text{R}_\text{F}$ もしくは $\text{C}(\text{R})\text{SO}_2\text{R}_\text{F}$ 基を導入することができる他の薬剤から得ることができる。膜は、順番に、架橋剤、次に非架橋性イオノゲン剤により処理されることが有利でありうる。または、架橋剤および非架橋性イオノゲン剤は溶剤中において予め決められた濃度で混合されそして溶解され、それにより、同時に反応することができる。

本発明の方法により得られる架橋したポリマーは、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ または $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ のような揮発性である反応二次生成物から容易に分離されうる。または、架橋したポリマーは、このポリマーが不溶性である水または有機溶剤のような適切な溶剤で洗浄されてよい。さらに、当業者によく知られている従来技術、例えば、イオン交換または電気泳動は、架橋反応により得られたおよび / または非架橋性イオノゲン剤からのカチオン M^+ を、最終用途のために所望のカチオンに変えるために使用されてよい。

次の例は本発明を例示するために提供され、そしてその範囲を制限するものと解釈されるべきでない。

例 1

粉末形態の 15 g のポリエーテルスルホン、75 ml の 1, 2 - ジクロロエタン中の 1 g のクロロスルホン酸によりスルホン化する。スルホン基の濃度は 1 つの芳香核当たり 0.47 単位の SO_3H に達する。 SO_3H 基を、DMF 中の過剰のクロロジメチルアミノウムクロリドを添加することにより SO_2Cl 基に転化する。粉末の形態のポリマーをろ過し、無水アセトニトリルで洗浄し、そして真空下に乾燥する。無水雰囲気下に、クロロスルホン化形態のポリマーを、150 でプレスしそしてカレンダー加工することによりフィルム形態に成形する。50 ミクロンの厚さのフィルムを 4 cm 四方の正方形に切断

し、そして50 mlのジメチルエチレンウレア(DMEU)中の0.6 gのヘキサメチルジシラザンリチウム化誘導体 $\text{Li}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ の溶液中に浸漬させる。このポリマーをこれらの条件下に110で1時間、乾燥アルゴン雰囲気下に処理する。膜を反応媒体から取り出し、THFによりリンスし、そして50 mlの1, 2-ジメトキシエタン中の過剰量のリチウムトリメチルシラノエート(1 g)をアルゴン雰囲気下に25で24時間処理する。膜を蒸留水で数回リンスし、そして金属イオンを、水中の共沸濃度(即ち、20.2重量%)で塩化水素酸溶液によりソックレー抽出器でプロトンと交換する。このようにして得られた膜は25および95%相対湿度において 10^{-3}Scm^{-1} を超える導電率を有する。スルホン基の24%はイミド橋かけの形成にかかわり、そして膜は、水、メタノール、エタノール、アセトニトリルおよびプロピレンカーボネートを含む、試験した種々の溶剤中において知覚されうる寸法変化を示さない。

10

例 2

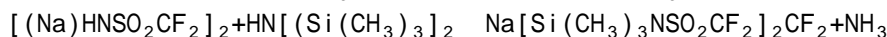
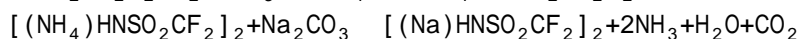
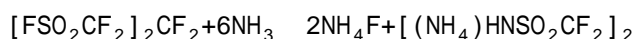
175 μm の厚さで、リチウム塩の形のNafion 117(商標)の市販膜を乾燥し、そして4 cm x 10 cmのスライスに切断する。スパイラル状に巻き上げた膜を、50 mlのTHF中の2 gの硫黄ジメチルアミノトリフルオリド $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_3$ により還流下に処理し、その後、リンスする。今や SO_2F の形でスルホン基を含むポリマーを20 mlの無水ジグリム中の60 mgのヘキサメチルジシラザンナトリウム塩の溶液中に浸漬し、そしてアルゴン下に還流する。3時間後に、膜を反応媒体から取り出し、THFによりリンスし、そして同溶剤中の500 mgのナトリウムトリメチルシラノエートの溶液により処理する。48時間後に、膜を水およびエタノールにより洗浄し、そして60で水中の2 Mの硝酸溶液中に数回逐次的に浸漬することにより、ヒドロニウム塩の形に転化させる。高解像固体NMRは膜中のスルホン基の32%がスルホンイミドの形であり、そして78%がスルホネートの形であることを示す。水またはメタノール中に浸漬したときのこれらの溶剤の存在下における膜の体積の増加は、沸点におけるものを含めて、10%未満である。

20

例 3

35モル%のスルホン化モノマーを含む、ペルフルオロビニルオキシエタン-スルホンフルオリド中のテトラフルオロエチレンのコポリマーを20ミクロンの厚さのフィルムを形成するようにヒートカレンダー加工する。化合物 $[\text{Na}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2]$ を次の反応シーケンスによりヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリドから調製する。

30



ポリプロピレンワイヤーメッシュにより分離された、この膜の10 cm x 10 cmの10個の正方形セクションをガラスレシピエント中に浸漬し、そして50 mlのジグリム中の600 mgのスルファミドの二ナトリウム化誘導体の溶液によりカバーする。この混合物を125でアルゴン下に24時間加熱する。その後、膜を50 mlのメタノール中の1 gの水酸化リチウム LiOH の溶液中に浸漬し、そして残りの SO_2F 官能基のスルホネート基への加水分解を50で4時間続ける。架橋した膜を脱イオン水で洗浄し、そして2 Mの硝酸によりナトリウムイオンをプロトンに交換する。この膜を脱イオン水リンスの後に空気下に維持する。

40

化合物 $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ 、 $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ および $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]\text{CF}_2$ は橋かけ剤の前駆体としてのヘキサフルオロプロパン-1, 3-ジスルホン酸フルオリドに同様に置換されうる。

例 4

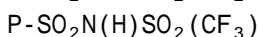
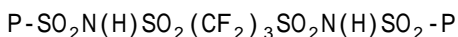
例3のテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルオキシスルホンフルオリドとのコポリマーの20 μm の膜を、50 mlのジグリム中の800 mgの例3のスルファミド二ナトリウム化誘導体および400 mgのナトリウムトリメチルシラノエートの溶液において処理する。この混合物をアルゴン下に125で4時間加熱する。この膜を取り出

50

し、そして脱イオン水により洗浄し、そして例 3 に記載した通りにプロトンにより交換する。

例 5

例 3 の 35 モル % のスルホン化モノマーのペルフルオロビニルオキシエタンスルホンフルオリドとテトラフルオロエチレンとのコポリマーを例 3 の条件下に橋かけ剤 $[\text{Na}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2]$ 中に浸漬することにより同様に架橋させる。このように架橋しそして残存基 - SO_2F を含む膜をジグライム中の 3 g の式 $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ のトリフルオロメタンスルホンアミド誘導体のナトリウム塩により 110 で処理する。この膜をリンスし、そしてナトリウムイオンを 2 M の硝酸によりプロトンにより交換する。膜の全てのスルホネート官能基は橋かけであるかまたは遊離であるスルホンアミド基の形である。



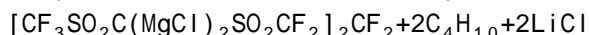
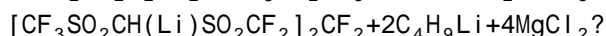
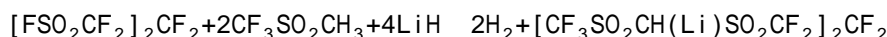
(式中、P はポリマー鎖を表す)。

例 6

例 3 において用意したのと同様であり、そして 35 % スルホン化モノマーを含むペルフルオロビニルオキシエタンスルホンフルオリドとテトラフルオロエチレンとのコポリマーを熱い間に 2 ミクロン未満の粒径で 45 % の体積分率の塩化ナトリウムの粉末と混合し、その後、約 25 ミクロンの直径の粒径に顆粒化する。5 g のこの複合材コポリマーを、30 ml のジグライム中の 2 g のヘキサメチルジシラザンのナトリウム化誘導体により 125 で 3 時間処理し、そして残存の SO_2F 官能基をジグライム中の式 $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ のトリフルオロメタンスルホンアミドのナトリウム塩と 125 で反応させる。水により洗浄し、そして気泡形成剤 (即ち、除去後に孔を形成する) として作用する塩化ナトリウムを除去した後に、ポリマーはイオン性サイトに急速にアクセスすることができる高い比表面積を有する顆粒の形になる。

例 7

化合物 $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{MgCl})_2\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ を次の反応シーケンスによりヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホン酸フルオリドから調製する。



反応シーケンスはジエチレングリコールジブチルエーテル (Ferro、USA) 中で同一のレシピエント (「ワンポット」合成) で行う。例 3 のコポリマーから調製した 20 ミクロンの厚さおよび 10 cm x 10 cm のサイズの膜を、30 ml の無水のジエチレングリコールジブチルエーテル中の 200 mg のテトラスルホンのクロロマグネシウム四塩の溶液中に浸漬する。反応を脱酸素された窒素下に 110 で 6 時間行う。膜を反応媒体から取り出し、THF でリンスし、そして残存の SO_2F 基の加水分解をリチウムトリメチルシラノエートにより上記の通りに行う。膜を洗浄し、そして例 3 に記載したのと同じの条件でプロトンにより交換する。化合物 $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ 、 $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ および $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]\text{CF}_2$ は橋かけ剤の前駆体としてヘキサフルオロプロパン - 1, 3 - ジスルホン酸フルオリドに同様に置換されうる。

例 8

4 - トリフルオロビニル - ベンゼンスルホンフルオリドのポリマーはジメチルホルムアミド中においてベンゾイルペルオキシドによるラジカル開始により調製される。このポリマーをエーテル中に沈殿させる。シクロペンタノン中のこのポリマーの 12 % の溶液を広げ、そして溶剤を乾燥空気下に乾燥する。得られたポリマーフィルムは 24 ミクロンの厚さを有する。100 cm² のこの膜を 10 ml の混合物である o - キシレン / ジグライム (50 : 50 v / v) 中の 200 mg のヘキサメチルジシラザンのナトリウム塩と 100 mg のナトリウムトリメチルシラノエートの混合物中に浸漬する。この反応媒体を 80 に 10 時間維持し、そして反応の副生成物を THF、メタノールおよび水の逐次的な洗浄

10

20

30

40

50

により除去する。リチウムのプロトンによるイオン交換により、95%の相対湿度で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超える導電率を有する材料が得られる。

例 9

例 7 のポリ(4-トリフルオロビニルベンゼンスルホンフルオリド)を溶液の形でポリプロピレン支持体状に広げ、35ミクロンの厚さのフィルムを形成し、次に、1メートル×10cmの膜に切断する。ステンレススチールワイヤーメッシュを用いてスパイラル状に巻き上げたこの膜は膜の全ての表面がアクセス可能である。このアセンブリーを100ml反応器に入れ、それに、ジオキサン中0.5Mアンモニア2mlの溶液および80mlのジメトキシエタン中700mgのDABCO(1,4-ジアザビスクロ-[2,2,2]-オクタン)を添加する。反応器を閉じ、そして115℃で4時間、自己発生圧力下に保持する。冷却し、そして周囲圧力に回復した後に、膜を反応媒体から分離し、そして残存の SO_2F 基の加水分解をエタノール-水混合物(80:20v/v)中の5gのカセイソーダの溶液により行う。プロトン交換を例 8 の条件と同一の条件にて行う。

10

例 10

粉末の形(サブミクロン径)の300mgの窒化リチウム中での乳化重合によりラテックスの形で得られる、28%のスルホネートモノマーを含む、ペルフルオロビニルオキシエタンスルホンクロリドとテトラフルオロエチレンとのコポリマー10gを50mlのFluorinert FC-75(商標)(3M, USA)中においてブレンダー中で分散させる。この懸濁液を25ミクロンの厚さのステンレススチールシート上に広げ、そして溶剤を蒸発させて30ミクロンの厚さのフィルムを形成させ、次に、さらなるステンレススチールシートによりカバーする。このフッ素化ポリマーを100kg・cm⁻²および150℃での1時間のヒートプレスにより架橋させる。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基の間の架橋反応または橋かけは次の式により行われる。

20



シートの分離後に、残存の SO_2F 基を水酸化リチウムの水溶液により加水分解し、そして架橋反応または SO_2F 基の加水分解による副生成物であるフッ化リチウムを水による数回の洗浄により除去する。膜を2Mの硝酸中に60℃で数回浸漬することによりプロトンにより交換する。

スルホン橋かけを得るために、窒化リチウムを炭化アルミニウム(10gのために240mg)で置き換えることにより同一の架橋法を応用することができる。

30

例 11

例 3 と同様のテトラフルオロエチレンとペルフルオロビニルオキシエタンスルホンフルオリドのコポリマーの膜を、ジオキサン中の0.5Mアンモニア溶液中に浸漬し、そして48時間反応させる。 SO_2F 基は $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{NH}_4)$ 基に転化し、それからスルホンアミドを塩化水素酸溶液による処理により得て、そしてリンスする。10%炭酸ナトリウム溶液中への浸漬、次に、脱イオン水によるリンスによりナトリウム塩を得る。このポリマーを真空中に乾燥し、そして100cm²の膜をアセトニトリル中のヘキサメチルジシラザン溶液中に浸漬し、そして48時間還流する。反応媒体から分離し、そして乾燥した後に、100mlのアセトニトリルおよび300mgのヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホン酸フルオリド $[\text{F}\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ を含む反応器に膜を入れ、そして反応器を閉じて110℃で2時間加熱する。冷却後に、膜を取り出し、そして残存する SO_2F 基を還流下に水-アルコール(50:50v/v)の混合物中のカセイソーダ溶液により加水分解する。上記の例と同様に、2Mの硝酸によりナトリウムイオンをプロトンに交換する。

40

別法として、スルホンアミド基 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ をジブチルマグネシウムで処理し、膜を無水THF中でリンスし、そして室温で $[\text{F}\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ の溶液中加入する。両方の方法において、化合物 $[\text{F}\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ 、 $[\text{F}\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$ および $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ はヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホン酸フルオリドに置換されうる。

例 12

50

例 3 により得られた膜から実験用フューエルセルを製造する。軽質アルコール混合物中の Nafion 117 (商標) のコロイド溶液中の白金化された炭素の分散体 (5 % w / w) からセリグラフィー技術により、炭素担体上の白金のナノメートル分散体 (Degussa) を膜の各面に適用する。このシステムを 130 で処理し、Nafion (商標) 粒子の凝集を確保する。電流コレクターは溝付きグラファイトプレートから製造されており、気体の分散を確保している。実験用セルは周囲圧力における水素および酸素のフィードにより試験する。開回路の電圧は 1.2 V であり、そしてこのアセンブリーで測定される電流 - 電圧曲線は 0.65 V の電圧で 500 mA / cm² が得られることを示す。負電極において白金を白金 - ルテニウムの 50 : 50 の合金により置き換えることにより、0.6 V 電圧で 150 mA / cm² の電流密度で、燃料としてメタノールを使用することが可能である。これらの条件におけるメタノールの透過率は 5 マイクロモル / cm² · s¹ 未満である。

10

例 13

- SO₂F 前駆体の形の例 9 により得られた膜から実験フューエルを製造する。例 11 の白金化炭素電極を、1, 2 - ジクロロエタン中のポリ (トリフルオロメチルスチレンスルホン) フルオリドの溶液中のこの材料の懸濁液のセリグラフィー技術により、膜の各面に適用する。完成したシステムの - SO₂F 官能基の架橋を、o - キシレン / ジグライム (50 / 50 v / v) の混合物 10 ml 中のナトリウムトリメチルシラノエートおよびヘキサメチルジシラザンの二ナトリウム誘導体の混合物を反応させることにより、例 7 と同様に行う。架橋の後に、膜および電極バインダーの Na⁺ イオンを濃塩酸でプロトンにより交換し、そしてリンスする。このアセンブリーを用いる実験用フューエルセルは例 12

20

例 14

塩化ナトリウムの電気分解を例 3 により製造した膜により分離した 2 つのコンパートメントを有するセルにおいて行う。アノードは DSA (「寸法安定電極」) タイプであり、そして膜と接触した酸化ルテニウム RuO₂ の層によりコーティングされたチタンからできている。カソードはニッケルからできている。2 A / cm² のオームドロップは 0.4 V であり、そして膜を通した OH⁻ イオンの透過率は 8.5 マイクロモル / cm · s¹ 未満である。

例 15

例 4 により製造された膜を用いて、二酸化鉛アノード上での水の電気分解によりオゾン

30

例 16

例 5 において製造した多孔質イオン交換樹脂を化学反応触媒として用いる。真空下に脱水した後に活性プロトン形態で、樹脂はフリーデルクラフト反応、エステル化、アセタール化等を触媒する。アニソールと無水酢酸の等モル混合物に、酸性状態の 3 重量% の樹脂を添加する。4 - メトキシアセトフェノンの生成反応は室温において 45 分以内に完了する。

遷移イオンおよび稀土類金属、特に La⁺ および Y³⁺ のプロトン交換はフリーデルクラフト反応およびクロスアルドール化のための触媒を提供する。

40

シクロペンタジエンおよびビニルメチルケトン (30 cc のジクロロメタン中 10 ミリモル) の等モル混合物に、60 で真空下に乾燥した、Y³⁺ の形態の 5 重量% の樹脂を添加する。ディールスアルダー縮合化合物の生成反応は 25 で 30 分で完了し、エンド / エグゾ比 (endo/exo ratio) は 90 : 10 付近である。

両方の場合に、触媒は単純なる過により除去され、そして再使用可能である。

本発明は特定の態様に関して記載してきたが、さらなる変更を行うことができることは理解されるであろう。そして本願は、一般に本発明の原理に従う本発明のあらゆる変更、使用または応用を、本発明の属する技術分野における既知もしくは慣用の技術に入り、ここまで示してきた必須要件的特徴に適用されそして添付の請求の範囲に従う本記載から離れ

50

たものを含めて網羅することが意図される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 J 5/22 (2006.01)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)
 C 2 5 B 13/08 (2006.01)
 C 0 8 L 27/22 (2006.01)

C 0 8 J 5/22 C E R
 C 0 8 J 5/22 1 0 1
 C 0 7 B 61/00 C
 C 2 5 B 13/08 3 0 2
 C 0 8 L 27/22

(72)発明者 ミショット, クリストフ

フランス国, エフ 3 8 0 0 0 グレノーブル, リュ ニコラス ショリエール, 8

(72)発明者 アルマン, ミシェル

カナダ国, ケベック エイチ 3 ティー 1 エヌ 2, モントリオール, リュ フェンダール, 2 9 6
5

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開昭 5 4 - 1 0 7 4 8 9 (J P , A)

特開昭 5 0 - 0 9 2 3 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 8/00 - 8/50
 C08G 75/00 - 75/32
 C08G 79/00 - 79/14
 C08G 65/00 - 67/04
 C08J 5/00 - 5/22
 C08J 3/00 - 3/28