

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-517095

(P2007-517095A)

(43) 公表日 平成19年6月28日(2007.6.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 8/18 (2006.01)	CO8F 8/18	4J100
CO8F 214/26 (2006.01)	CO8F 214/26	5G301
CO8F 214/28 (2006.01)	CO8F 214/28	5H026
CO8F 214/22 (2006.01)	CO8F 214/22	
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1B 1/06 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-545669 (P2006-545669)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成16年11月19日 (2004.11.19)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成18年8月2日 (2006.8.2)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/038966	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02005/061559		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成17年7月7日 (2005.7.7)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	10/738, 083		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成15年12月17日 (2003.12.17)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100098486
			弁理士 加藤 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接フッ素化により架橋されたポリマー電解質膜

(57) 【要約】

ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含有する非ペルフルオロ化ポリマーを直接フッ素化することによって、または非ペルフルオロ化ポリマーである第1のポリマーのポリマーと、ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含む第2のポリマーとのポリマー混合物を直接フッ素化することによって、架橋ポリマーを形成する方法を提供する。かかる架橋ポリマーまたはポリマー混合物を、燃料電池などの電解槽に使用することができるポリマー電解質膜 (PEM) を形成するために用いてもよく、これは燃料電池に使用すると耐久性が増大することを示すであろう。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ハロゲン化スルホニル基を含む第 1 のペンダント基を含有する非ペルフルオロ化ポリマーを提供する工程と、

b) 前記ポリマーを直接フッ素化する工程と、を含む、架橋ポリマーを製造する方法。

【請求項 2】

a) 非ペルフルオロ化ポリマーである第 1 のポリマーと、ハロゲン化スルホニル基を含む第 1 のペンダント基を含む第 2 のポリマーとのポリマー混合物を提供する工程と、

b) 前記ポリマー混合物を直接フッ素化する工程と、を含む、架橋ポリマー混合物を製造する方法。

10

【請求項 3】

前記第 1 のポリマーがテトラフルオロエチレン (TFE) と、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) とフッ化ビニリデン (VDF) とのターポリマーである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリマーを直接フッ素化する工程 b) の後に、

d) 前記ハロゲン化スルホニル基をスルホン酸基に転化する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 のペンダント基が式 $-R^1-SO_2X$ (式中 X は、ハロゲンであり、 R^1 は、1 ~ 15 個の炭素原子と 0 ~ 4 個の酸素原子とを含む分枝状または非分枝状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) で表される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記ポリマーを直接フッ素化する工程 b) の前に、

c) 前記ポリマーを膜に成形する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 c) が、多孔性の担体マトリックスに前記ポリマーを吸収させることを含む、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記膜の厚さが 90 ミクロン以下である、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法で製造した架橋ポリマーを含む、ポリマー電解質膜。

【請求項 10】

請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法で製造したポリマー電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、非ペルフルオロ化ポリマーを直接フッ素化する工程を含む方法で製造した架橋ポリマー電解質膜に関し、一般には、高フッ素化ポリマーは、ハロゲン化スルホニル基を含む第 1 のペンダント基または非ペルフルオロ化ポリマーである第 1 のポリマーと、ハロゲン化スルホニル基を含む第 1 のペンダント基を含む第 2 のポリマーとのポリマー混合物を直接フッ素化したものを含有する。この方法を用いて、架橋ポリマー電解質膜 (PEM) を製造することができ、これは燃料電池などの電解槽で用いることができる。

【背景技術】

【0002】

式、 $FSO_2-CF_2-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ で表されるテトラフルオロエチレン (TFE) とコモノマーとのコポリマーは、周知であり、スル

50

ホン酸の形態で(すなわち、 FSO_2 -末端基を HSO_3 -に加水分解された)、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ケミカル・カンパニー(DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware)からナフィオン(Nafion)(登録商標)という商品名で販売されている。ナフィオン(Nafion)(登録商標)とは、通常、燃料電池に使用するためのポリマー電解質膜を製造するために用いるものである。

【0003】

式、 $\text{FSO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ で表されるテトラフルオロエチレン(TFE)とモノマーとのコポリマーは、周知であり、スルホン酸形態で用いる。すなわち、燃料電池に使用するためのポリマー電解質膜を製造する際に FSO_2 -末端基を HSO_3 -に加水分解する。

10

【0004】

2002年12月19日に出願された米国特許出願第10/325,278号明細書には、膜の厚さが90ミクロン以下でポリマーを含有するポリマー電解質膜が開示されており、このポリマーは、式、

$\text{YOSO}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ (ポリマー骨格)

(式中、Yは、 H^+ またはアルカリ金属カチオンなどの1価のカチオンである)で表される高フッ素化骨格と反復ペンダント基とを含有する。一般には、この膜はキャスト膜である。一般には、このポリマーは、22,000を超える水和物を有する。一般には、このポリマーは、800~1200の当量を有する。

20

【0005】

米国特許第6,277,512号明細書には、イオノマー性ポリマーと構造フィルム形成性ポリマーとの均質混合物を含有するポリマー電解質膜が開示されている。任意選択で、片方または両方が架橋されている。

【0006】

米国特許第5,986,012号明細書には、電離放射線に暴露することであらかじめ架橋パーフルオロエラストマーをフッ素化する製造工程が開示されている。これにより、低減されたガス放出をする生成物が得られると考えられる。

【0007】

米国特許第4,755,567号明細書には、フッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムなどのフッ化水素スカベンジャーの存在下で、エーテルを直接フッ素化する方法が開示されていると考えられる。

30

【0008】

米国特許第4,743,419号明細書には、連続ポリマーフィルムをオンラインフィルムフッ素化する方法が開示されていると考えられる。

【0009】

米国特許第4,686,024号明細書には、新規なペルフルオロ化合物およびその調製方法が開示されていると考えられ、中間炭素ラジカルが相互に反応するよりもフッ素と反応するように過剰のフッ素ガスによるフッ素化も包含されている。

【0010】

カーク・オスマー(Kirk-Othmer)著、「Encyclopedia of Chemical Technology」、第3版、第10巻、第840~855頁(1980年)では直接フッ素化について述べている。この文献の851頁では、「フルオロカーボンポリマーは、ポリエチレンとポリプロピレンのペルフルオロアナログとのフッ素直接反応によるポリテトラフルオロエチレンに極めて類似の化学組成で生成可能なものであり、ポリスチレンが調製可能である。これらのフルオロカーボンポリマーは、よりよく知られた線形構造とは異なる。というのは、炭素-炭素の架橋がフッ素化過程に顕著な程度生じるからである。」と述べられている。

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

50

【0011】

本発明は、a) ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含有する非ペルフルオロ化ポリマーを準備する工程と、b) 前記ポリマーを直接フッ素化する工程と、を含む架橋ポリマーを製造する方法を提供する。本方法はさらに、b) ポリマーを直接フッ素化する工程の前に、c) ポリマーを膜（一般には、厚さが90ミクロン以下であり、より一般には、60ミクロン以下、そして最も一般には、30ミクロン以下である）を形成する工程をさらに含んでもよい。本方法はさらに、b) ポリマーを直接フッ素化する工程の後に、d) ハロゲン化スルホニル基をスルホン酸基に転化する工程を含む。非ペルフルオロ化ポリマーは、高フッ素化してもよいものである。非ペルフルオロ化ポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）とフッ化ビニリデン（VDF）とを含有する単量体のポリマーでもよい。第1のペンダント基は、以下の式、 $-R^1-SO_2X$ （式中、Xは、ハロゲンであり、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状または非分枝状ペルフルオロアルキル、あるいは $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X$ または $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ などのペルフルオロエーテル基である）で表されてもよい。任意選択で、工程c)は、多孔性のポリテトラフルオロエチレンウェブまたは高フッ素化した多孔性のウェブ、非ペルフルオロ化ポリマーなどの多孔性の担体マトリックスにポリマーを吸収させる工程を含んでもよい。

10

【0012】

他の態様において、本発明は、a) 非ペルフルオロ化ポリマーである第1のポリマーと、ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含む第2のポリマーとのポリマー混合物を提供する工程と、b) 前記ポリマー混合物を直接フッ素化する工程と、を含む架橋ポリマーを製造する方法を提供する。この方法はさらに、b) ポリマー混合物を直接フッ素化する工程の前に、c) 前記ポリマーを膜（一般には、厚さが90ミクロン以下であり、より一般には、60ミクロン以下、最も一般には、30ミクロン以下である）に形成する工程を含んでもよい。この方法はさらに、b) ポリマー混合物を直接フッ素化する工程の後に、d) ハロゲン化スルホニル基をスルホン酸基に転化する工程を含んでもよい。第1のポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）とフッ化ビニリデン（VDF）のコポリマーでもよい。第1のポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）とフッ化ビニリデン（VDF）とのターポリマーでもよい。第2のポリマーは、ペルフルオロ化または非ペルフルオロ化してもよい。第1のペンダント基は、式、 $-R^1-SO_2X$ （式中、Xは、ハロゲンであり、式中、 R^1 は、分枝状または非分枝状ペルフルオロアルキルまたは $-O-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2X$ または $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ などの1～15個の炭素原子と0～4個の酸素原子を含むペルフルオロエーテル基である）で表されてもよい。任意に、工程c)は、多孔性のポリテトラフルオロエチレンウェブまたは高フッ素化した多孔性のウェブ、非ペルフルオロ化ポリマーなどの多孔性の担体マトリックスにポリマー混合物を吸収させる工程を含んでもよい。

20

30

【0013】

他の態様において、本発明は、本発明の方法のいずれかによって製造した架橋ポリマーを含むポリマー電解質膜を提供する。

40

【0014】

他の態様において、本発明は、本発明の方法のいずれかによって製造したポリマー電解質膜を提供する。

【0015】

本出願において、

ポリマーの「当量」（EW）とは、基の1つの当量を中和するポリマーの量を意味する。

ポリマーの「水和物」（HP）とは、ポリマーの当量を掛けた膜中にあるスルホン酸基の1当量当たりの膜に吸収された水の当量（モル）の数を意味する。

「高フッ素化」とは、フッ素を40重量%以上、一般には50重量%以上、さらに一般

50

には60重量%以上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】

【0016】

本発明は、架橋ポリマーを提供し、一般には、ポリマー電解質膜は、ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含有する非ペルフルオロ化ポリマーを直接フッ素化することによって、または非ペルフルオロ化ポリマーである第1のポリマーと、ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含む第2のポリマーとのポリマー混合物を直接フッ素化することによって製造する。かかる架橋ポリマーまたはポリマー混合物を、燃料電池などの電解槽で使用することができるポリマー電解質膜(PEM)の製造に用いることができる。本発明による架橋ポリマーまたはポリマー混合物を使用すると、耐久性が増大したPEMおよび燃料電池に使用した際に耐用年数が増大したPEMが得られるだろう。

【0017】

本発明による架橋ポリマーから製造したPEMを燃料電池に使用するための膜-電極接合体(MEA)の二次加工に用いることができる。MEAとは、水素燃料電池などのプロトン交換膜燃料電池の主要な要素である。燃料電池とは、水素などの燃料と、酸素などの酸化体とを組み合わせることで触媒することによって使用できる電気を生成させる電気化学電池である。一般的なMEAは、固体電解質として機能するポリマー電解質膜(PEM)(イオン伝導性膜(ICM)としても周知)を含む。PEMの一方の面は陽極層と接触し、反対面は陰極層と接触する。各電極層とも電気化学触媒を含み、一般には、白金金属を含む。ガス拡散層(GDL)は、陽極および陰極の電極材料へ、またはそれらからのガスの輸送を促進し、電流を伝導する。このGDLは、流体輸送層(FTL)または拡散/電流コレクター(DCC)と称してもよい。陽極層および陰極層を、触媒インキの形態でGDLに塗布してもよく、得られた被覆GDLをPEMに挟み5層のMEAを形成する。触媒インキの形態で、陽極層および陰極層を交互にPEMの反対側に塗布してもよく、得られた触媒-被覆膜(CCM)を2つのGDLに挟み5層のMEAを形成する。5層のMEAの5層を順に挙げると、陽極GDL、陽極層、PEM、陰極層、陰極GDLである。一般的なPEM燃料電池においてプロトンは、水素酸化を介在して陽極で形成され、PEMを通過して陰極に輸送され、酸素と反応し、電極を接続する外部回路に電流が流れる。このPEMは、反応ガス間に耐久性があり、非多孔性で、非導電性の機械的障壁を形成するが、これは容易にH⁺イオンを通すものでもある。

【0018】

本発明の一実施態様において、ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含有する非ペルフルオロ化ポリマーが直接フッ素化される。第1のペンダント基を含有するこのポリマーはこの第1の実施態様で非ペルフルオロ化されなければならない。本発明の第2の実施態様では、非ペルフルオロ化ポリマーである第1のポリマーと、ハロゲン化スルホニル基を含む第1のペンダント基を含む第2のポリマーとのポリマー混合物が直接フッ素化される。第1のペンダント基を含有するこのポリマーは、この第2の実施態様でペルフルオロ化または非ペルフルオロ化されてもよい。第1のポリマーは、この第2の実施態様で非ペルフルオロ化されなければならない。

【0019】

本発明による方法で使用した第1のペンダント基を含有するポリマーは、骨格を含む。この骨格は分枝状または非分枝状でもよいが、より一般には、非分枝状第1のペンダント基である。このポリマーを非ペルフルオロ化する場合、水素は骨格または側基に生じてもよいが一般には、骨格に生じる。骨格は、テトラフルオロエチレン(TFE)由来の単位を含む、一般には、-CF₂-CF₂-単位、フッ化ビニリデン(VDF)由来の単位、一般には、-CF₂-CH₂-単位、および他のコモノマー由来の単位、一般には、式CF₂=CY-R(式中Yは、一般には、FであるがCF₃でもよく、式中Rは、式-SO₂Xで表される基を含む第1のペンダント基であり(式中Xは、ハロゲンであるがXは最も一般には、Fである))で表される少なくとも1つを含む、任意の適当な単量体由来の単位を

含んでもよい。一般には、 $-SO_2X$ 基に直ぐに結合された部分は、 $-CF_2-$ 基である。というのも、これにより、フッ素化過程において安定度が優れた $-SO_2X$ 基が得られる場合があるからである。他の実施態様では、第1の側基Rは、グラフトによって骨格に加えてもよい。一般には、第1の側基Rは、高フッ素化したものであり、フッ素で置換された50%~100%の水素を含む。一般には、Rは、 $-R^1-SO_2X$ (式中 R^1 は、1~15個の炭素原子と0~4個の酸素原子とを含有する分枝状または非分枝状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) である。 R^1 は一般には、 $-O-R^2-$ (式中 R^2 は、1~15個の炭素原子と0~4個の酸素原子とを含有する分枝状または非分枝状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) である。 R^1 は、より一般には、 $-O-R^3-$ (式中 R^3 は、1~15個の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基である) である。 10

R^1 の例として、

$-(CF_2)_n-$ (式中nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、または15)

$(-CF_2CF(CF_3)-)_n$ (式中nは、1、2、3、4、または5)

$(-CF(CF_3)CF_2-)_n$ (式中nは、1、2、3、4、または5)

$(-CF_2CF(CF_3)-)_n-CF_2-$ (式中nは、1、2、3、または4)

$(-O-CF_2CF_2-)_n$ (式中nは、1、2、3、4、5、6、または7)

$(-O-CF_2CF_2CF_2-)_n$ (式中nは、1、2、3、4、または5)

$(-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-)_n$ (式中nは、1、2、または3) 20

$(-O-CF_2CF(CF_3)-)_n$ (式中nは、1、2、3、4、または5)

$(-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-)_n$ (式中nは、1、2、または3)

$(-O-CF(CF_3)CF_2-)_n$ (式中nは、1、2、3、4、または5)

$(-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-)_n$ (式中nは、1、2、または3)

$(-O-CF_2CF(CF_3)-)_n-O-CF_2CF_2-$ (式中nは、1、2、3、または4)

$(-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-)_n-O-CF_2CF_2-$ (式中nは、1、2、または3)

$(-O-CF(CF_3)CF_2-)_n-O-CF_2CF_2-$ (式中nは、1、2、3、または4) 30

$(-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-)_n-O-CF_2CF_2-$ (式中nは、1、2、または3)

$-O-(CF_2)_n-$ (式中nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、または14) が挙げられる。

Rは、一般には、 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X$ または $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ および最も一般には、 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X$ (式中Xは、ハロゲンである) である。この $-SO_2X$ 基は、重合過程において最も一般には、 $-SO_2F$ である。すなわち、Xは、Fであり、フッ化スルホニル基は、一般には、イオノマーとしてフルオロポリマーを使用する前に $-SO_3H$ に加水分解する。 40

【0020】

フルオロ単量体は、米国特許第6,624,328号明細書に開示されている方法を含む任意の適当な手段で合成してもよい第1の側基Rを提供する。

【0021】

第1のポリマーと第2のポリマーとのポリマー混合物を使用する場合は、第1のポリマーは、テトラフルオロエチレン(TFE)と、フッ化ビニリデン(VDF)とのコポリマーと、テトラフルオロエチレン(TFE)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)とフッ化ビニリデン(VDF)との三元共重合体(THVポリマーとして周知)とを含む任意の非ペルフルオロ化ポリマーでもよい。ある実施態様では、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの非フッ素化ポリマーを用いることができる。第1のポリマーのフッ素および水素含有量は、一般には、第2のポリマーと十分に架橋および混和できるように決定される。 50

【0022】

このポリマーを、エマルジョン重合、押出重合、臨界超過の二酸化炭素に重合、溶液重合、懸濁重合などを含む任意の適当な方法で形成してもよい（この方法は、回分式または連続的でもよい）。

【0023】

第1のポリマーと第2のポリマーとを、溶液または懸濁液に混合、混練、ミリングなどを含む任意の適当な方法で混合してもよい。第1のポリマーと第2のポリマーとの比は、十分な架橋を与え、かつ水和物と下記の当量条件を満たすように一般には決定される。一般には、その混合物は、1～50%、より一般には、1～25%、さらに一般には、1～10%の第1のポリマーを含んでいる。低フッ素化または非フッ素化した第1のポリマーを使用する場合、より小さい量の第1のポリマーを使用し、かつ所望の架橋の度合いを達成することが可能である。

10

【0024】

本発明の一実施態様において、このポリマーまたはポリマー混合物を架橋する前に膜を形成する。その膜を形成する任意の適当な方法を用いることができる。そのポリマーまたはポリマー混合物は、一般には、懸濁液または溶液から流延する。その方法として、バーコーティング、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の任意の適当な流延方法を用いることができる。押出などの溶解方法でニートポリマーまたはポリマー混合物からこの膜を交互に形成してもよい。形成後、この膜をアニールしてもよい。一般には、この膜の厚さは、90ミクロン以下、より一般には、60ミクロン以下、最も一般には、30ミクロン以下である。薄膜は、イオンの通過に対してより小さい抵抗を与える可能性がある。これにより、燃料電池に使用した際において、冷却作用およびより大きな有効エネルギーの出力をもたらす。薄膜は、使用時にそれらの構造上の健全性を維持する材料で製造されなければならない。

20

【0025】

更なる実施態様において、このポリマーまたはポリマー混合物を架橋の前に多孔性の担体マトリックスに、一般には、薄膜の厚さ90ミクロン以下、より一般には、60ミクロン以下、最も一般には、30ミクロン以下の形態で。吸収させてもよい、この担体マトリックスの気孔にこのポリマーまたはポリマー混合物を吸収させる任意の適当な方法を用いてもよく、この方法は、超過気圧、真空、吸上、浸漬などを含む。このポリマーまたはポリマー混合物を、架橋時にマトリックスに埋め込む。任意の適当な担体マトリックスを用いることができる。一般には、この担体マトリックスは、導電性ではない。一般には、担体マトリックスは、フルオロポリマーからなり、これをペルフルオロ化または、より一般には、非ペルフルオロ化してもよい。この場合において、非ペルフルオロ化マトリックスを使用する場合、直接フッ素化法は、このポリマーにマトリックスを共有結合させるかまたはポリマー混合物をその中に吸収させてもよい。一般的なペルフルオロ化マトリックスは、二軸延伸PTFEウェブなどの多孔性のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含む。一般的な非ペルフルオロ化マトリックスは、TFE/VDFコポリマーのウェブを含む。更なる実施態様が再発行米国特許第RE37,307号明細書、同第RE37,656号明細書、同第RE37,701号明細書、および米国特許第6,254,978号明細書で見出されうる。

30

40

【0026】

架橋の工程は、直接フッ素化によってなされる。すなわちこのポリマーにフッ素ガスを加える。ラマー（Lamar）法、あるいは記載されているか、または本出願の背景に挙げられた参考文献に引用されている他の方法を含む、任意の適当な方法を用いることができる。一般には、このフッ素ガスを窒素ガスで希釈し、この混合物は一般には、容量が5～40%のフッ素を含有する。一般的に、反応温度は-20～150である。低温はこのポリマーからハロゲン化スルホニル基を取り除くのを妨げる場合がある。理論に縛られることを望まないが、架橋を形成する反応性ラジカルを残して、骨格水素および側鎖水素をフッ素化法で抽出してもよいと、考えられている。架橋は、アニーリングの前か後

50

に生じてもよい。得られた架橋ポリマーは、一般には、ペルフルオロ化または、ほぼペルフルオロ化されている。

【0027】

架橋の後、第1のペンダント基の硫黄-含有官能基を、加水分解などの任意の適当な方法でスルホン酸形態に転化してもよい。一つの一般的な方法では、このポリマーを、LiOH、NaOHまたはKOHの水溶液に浸し、水中で洗浄し、その後硝酸に浸して酸性にし、続いて、水中でさらに洗浄する。

【0028】

酸-官能基ペンダント基は一般には、ポリマー、または水和物(HP)(22,000超、より一般には、23,000超、さらに一般には、24,000超、最も一般には、25,000超である)を得るために十分な量のポリマー混合物に存在する。概して、高HPは、高イオン伝導性と関連がある。

10

【0029】

この酸-官能基ペンダント基は、一般には、ポリマーまたは当量(EW)(1200未満、より一般には、1100未満、さらに一般には、1000未満、最も一般には、900未満である)を得るために十分な量のポリマー混合物に存在する。

【0030】

本発明の方法によって製造した膜は、他の方法で製造した膜とは化学構造(例えば、架橋の構造、架橋の配列、酸-官能基の配列、ペンダント基に架橋が存在するかしないか、または架橋に酸-官能基が存在するかしないかなど)が異なる場合があると理解されるであらう。

20

【0031】

本発明は、燃料電池などの電解槽に使用するための強化したポリマー電解質膜の製造に有用である。

【0032】

本発明の種々の修正および変更は、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明らかであろう。そして本発明は、上述された例示的な実施態様に不当に制限されるものではないということは理解されるべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/038966
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F8/18 C08F14/18 C08J5/22 C08J3/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 784 399 A (GROT W,US) 8 January 1974 (1974-01-08) column 2, lines 18-49 column 4, lines 10-40 column 5, lines 13-28	1-10
Y	US 3 853 828 A (WALL L,US ET AL) 10 December 1974 (1974-12-10) column 2, line 52 - column 3, line 7 column 4, lines 5-22 column 5, lines 1-36 examples 2-4; table 1 table 3	1-10
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 31 March 2005		Date of mailing of the international search report 18/04/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/038966

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 277 512 B1 (HAMROCK STEVEN JOSEPH ET AL) 21 August 2001 (2001-08-21) column 2, lines 25-28 column 3, lines 6-33 column 4, lines 22-32 column 5, lines 6-9 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/038966

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3784399	A	08-01-1974	CA 1000022 A1	23-11-1976
			CA 1133668 B	19-10-1982
			DE 2244154 A1	15-03-1973
			FR 2152194 A5	20-04-1973
			GB 1406673 A	17-09-1975
			IT 970703 B	20-04-1974
			JP 48044360 A	26-06-1973
			JP 52013228 B	13-04-1977
			NL 7212249 A ,B,	12-03-1973
US 3853828	A	10-12-1974	NONE	
US 6277512	B1	21-08-2001	AU 4708400 A	09-01-2001
			CA 2375463 A1	28-12-2000
			DE 60013843 D1	21-10-2004
			EP 1201001 A1	02-05-2002
			JP 2003502828 T	21-01-2003
			WO 0079629 A1	28-12-2000

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テームコード(参考)
H 0 1 M 8/02 (2006.01)	H 0 1 M	8/02		P
H 0 1 M 8/10 (2006.01)	H 0 1 M	8/10		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ゲルラ, ミゲル エー .
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4J100 AC24R AC26P AC27Q BA57H BB10H BB17H CA05 CA31 JA43
 5G301 CD01 CE01
 5H026 AA06 BB10 CX05 EE19 HH03