

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4361608号
(P4361608)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.	F I	
C 0 8 J 5/22 (2006.01)	C 0 8 J	5/22
B 0 1 D 69/12 (2006.01)	B 0 1 D	69/12
B 0 1 D 71/82 (2006.01)	B 0 1 D	71/82 5 0 0
B 3 2 B 5/18 (2006.01)	B 3 2 B	5/18
C 2 2 B 3/42 (2006.01)	C 2 2 B	3/00 M
請求項の数 15 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-539163	(73) 特許権者	391028362
(86) (22) 出願日	平成9年4月29日(1997.4.29)		ダブリュ.エル.ゴア アンド アソシエ
(65) 公表番号	特表2000-510510(P2000-510510A)		イツ, インコーポレイティド
(43) 公表日	平成12年8月15日(2000.8.15)		W. L. GORE & ASSOCIA
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/007176		TES, INCORPORATED
(87) 国際公開番号	W01997/041168		アメリカ合衆国, デラウェア 1 9 7 1 4
(87) 国際公開日	平成9年11月6日(1997.11.6)		, ニューアーク, ビー. オー. ボックス
審査請求日	平成16年4月30日(2004.4.30)		9 2 0 6, ペーパー ミル ロード 5 5
審判番号	不服2006-17135(P2006-17135/J1)		1
審判請求日	平成18年8月7日(2006.8.7)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	60/016, 504		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成8年4月30日(1996.4.30)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一体多層式のイオン交換複合膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

裏張り材に取り付けられた微細多孔質ポリマーシートの一方向の面の気孔に第1イオン交換材料が含浸され、他方の面に、構造、官能基又は当量、又はこれらの組み合わせが前記第1イオン交換材料と相異なる第2イオン交換材料が含浸されていること、並びに各々の前記材料が、前記シート of 各面において、微細多孔質ポリマーシート of 少なくとも表面の気孔を完全に満たして塞いでいることを特徴とする複合膜。

【請求項 2】

シート of 全気孔領域が、イオン交換材料で満たされて塞がれた請求項 1 に記載の複合膜。

【請求項 3】

一方 of イオン交換材料が、他方 of 材料よりも前記微細多孔質ポリマーシート of 気孔体積をより多く占拠した請求項 2 に記載の複合膜。

【請求項 4】

複合膜 of 厚さが 0 . 1 3 m m (5 ミル) 未満である請求項 1、2 又は 3 に記載の複合膜。

【請求項 5】

イオン交換材料が、フッ素化されたイオン性のポリマーである請求項 1、2 又は 3 に記載の複合膜。

【請求項 6】

微細多孔質ポリマーシートが微細多孔質ポリテトラフルオロエチレンシートである請求項 1 に記載の複合膜。

10

20

【請求項 7】

微細多孔質ポリマーシートが微細多孔質ポリテトラフルオロエチレンシートである請求項 5 に記載の複合膜。

【請求項 8】

フッ素化されたイオン性のポリマーが、カルボキシル官能基とスルホン官能基からなる部類より選択された官能基を有する請求項 5 に記載の複合膜。

【請求項 9】

一方のイオン交換材料が、粉末を含む請求項 2 に記載の複合膜。

【請求項 10】

一方のイオン交換材料が非イオン性のポリマーを含む請求項 2 に記載の複合膜。

10

【請求項 11】

粉末が金属酸化物である請求項 9 に記載の複合膜。

【請求項 12】

一方のイオン交換材料が電気触媒でコーティングされた請求項 2 に記載の複合膜。

【請求項 13】

分離装置に装着された請求項 1 に記載の複合膜。

【請求項 14】

電気化学的電池に装着された請求項 1 に記載の複合膜。

【請求項 15】

層に重ねられた請求項 1 に記載の複合膜のアセンブリ。

20

【発明の詳細な説明】

発明の分野

電解プロセスその他の化学的・物理的な分離に有用な一体多層式のイオン交換複合膜が提供される。

発明の背景

イオン交換複合膜 (IEM) は、燃料電池の固体電解質として有用である。カソードとアノードの間に膜が配置され、水素電極の触媒の近くで発生したプロトン、酸素電極まで輸送し、それにより、燃料電池から電流が取り出されるのを可能にする。これらの高分子電解質の燃料電池は、それ以外の燃料電池よりも低い温度で作動するため特に有利である。また、これらの高分子電解質の燃料電池は、リン酸型燃料電池に見られるような腐食性の酸を含まない。

30

イオン交換複合膜は、塩水混合物を分解して塩素ガスとアルカリ水酸化物を製造するため、クロロアルカリ法においても使用される。この膜は、塩素イオンを除外しながら、膜を横切ってアルカリ金属イオンを選択的に移動させる。

また、イオン交換複合膜は、拡散透析、電気透析、浸透気化分離、蒸気浸透分離の分野に有用である。

電気透析において、電解質を、濃厚な流れと希薄な流れに分割することができる。このことは、フィルタプレスの配置においてアニオンとカチオンの交換膜を配列することによって達成することができる。膜の間の交互の区画が、供給流れ又は生成流れで満たされる。端の区画に電極を挿入することにより、このシリーズを渡して電場が印加される。

40

拡散透析において、汚染された酸又は塩基の流れから、溶解した金属イオン、コロイド種、又は非イオン種を分離することができる。酸又は塩基を、元のプロセスに戻すことができる。拡散透析システムは、そのシステムの区画の間にフィルタプレス型に配置したアニオン又はカチオンのイオン交換膜からなることができる。交互の区画が、廃物質又は水のいずれかで満たされる。目的とするイオンが膜を通して拡散する。不所望のイオンは排斥され、廃棄物として取り出される。

イオン交換複合膜は、それらの種々の用途に使えるように十分な強度を有する必要がある。例えば、強化されていないイオン交換複合膜 (例えば、デュポン社から市販の登録商標 N a f i o n[®] として販売されているもの) は、本質的に弱い。強度を高めることは膜をより厚くすることを必要とすることが多いが、これはそれらのイオン伝導度を低下さ

50

せる。

下記に示すように、カルボン酸及び／又はスルホン酸の官能基やその塩を有するフッ素化されたイオン交換ポリマーが公知であり、燃料電池やクロロアルカリ電解槽などに使用されている。このような用途において、ポリマーは、一般に、膜ラミネートの1つの層として使用される。多層ラミネートは、ある運転条件下では、ラミネート剥離の問題がある。G r o tらの米国特許第4469744号は、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの層を含む布帛の保護クロスにこのようなポリマーを使用する。例1は、米国特許第3962153号に記載のような127 μ mの厚さを有する微細多孔質ポリテトラフルオロエチレンフィルムに言及している。イオン交換ポリマーの溶液が、真空を利用して施される。次いでそのフィルムが、120 のオープン（減圧下）に5時間入れられる。得られた生產品は、約127 μ m（5ミル）の厚さを有し、ポリマーの含浸を与えるには減圧の利用を必要とする。

10

M a l l o u kらの米国特許第4902308号は、ペルフルオロカチオン交換ポリマーの金属塩でその外側と内側の両面をコーティングされた多孔質延伸膨張P T F Eの膜に関する。多孔質延伸膨張P T F E（e P T F E）の基材フィルムは、1ミル～6ミル（0.025～0.150 mm）の厚さを有する。得られる複合生產品は、少なくとも1ミル（0.025 mm）の厚さを有し、好ましくは、1.7～3ミル（0.043～0.075 mm）の厚さを有する。この複合生產品は、空気に対して透過性であり、空気流量は、ガーレイデンソメーター（A S T MのD 7 2 6 - 5 8）で測定して12～22秒であった。このように、この構造体は、流体を透過させることができる。

20

M a l l o u kらの米国特許第4954388号は、多孔質延伸膨張P T F Eの内側層を用いて強化用布帛に取り付けられた連続的なイオン交換ポリマーのフィルムを有する耐摩耗性で耐引裂抵抗性の多層複合膜に関する。イオン交換樹脂のコーティングが、布帛と多孔質延伸膨張P T F Eの内側と外側の表面の少なくとも一部の上に存在する。この発明の教示によって得られた複合膜は、多孔質延伸膨張P T F Eが1ミル（0.025 mm）未満の厚さを有するときであっても、1ミル（0.025 mm）を上回る厚さをもたらした。

M a l l o u kらの米国特許第5082472号は、連続的なイオン交換樹脂層と接触するラミネート状の微細多孔質フィルムの複合膜に関するものであり、双方の層が同様な表面寸法を有する。多孔質e P T F Eの内部の結節とフィブリルの表面は、少なくとも部分的にイオン交換樹脂のコーティングで被覆されることができる。e P T F Eの膜は、約2ミル（0.050 mm）以下の厚さを有することができ、イオン交換層は約2ミルの厚さを有することができる。この複合膜のe P T F E層は、複合構造体に機械的強度を付与する。この特許は、気孔がイオン交換樹脂で満たされることができると記載しているが、流体の流れが阻止される箇所まで満たされることはできない。

30

B r a n c aらの米国特許第5094895号と同5183545号は、一緒に結合した多孔質e P T F Eの多層を有し且つイオン交換ポリマーでコーティングされた内側と外側の表面を有する複合多孔質の液体透過性物品に関する。この複合多孔質物品は、電解槽のダイヤフラムとしてとりわけ有用である。この複合物品は割合に厚く、好ましくは0.76～5 mmと記載されている。

40

B a h a rらの1995年3月15日に出願された米国特許第5547551号は、気孔がイオン交換材料で完全に含浸された0.025 mm（25 μ m）未満の延伸膨張多孔質P T F Eのイオン交換膜を記載している。

特開昭63-99246号（特願昭62-240627号）は、ペルフルオロ型イオン交換樹脂と多孔質P T F Eフィルムを用いて作成され、一体ユニットを形成した、コーティング又は含浸された膜に関するものである。得られた複合材料は、この特許が樹脂溶液の十分な含浸のみを記載しているため、樹脂で十分には塞がれていないと思われる。

上記の材料はいずれも、イオン交換膜についての現状の及び予期される厳しい要求に適切に対処していない。長期間の化学的機械的安定性と非常に高いイオン伝導度を有し、且つ非常に薄い、高強度で極めて薄い一体の複合イオン交換膜に対し、明確なニーズが残存し

50

ている。例えば、布帛で強化したイオン交換膜は、厚い複合材料をもたらす、より大きな厚さはより高い電気抵抗を意味するため、高い電圧での運転に帰着する。単に膜を薄くしようとすると、弱くて裂け易い膜に帰結するに過ぎない。

発明の要旨

本発明は、従来のイオン交換複合膜よりもイオン伝導度がかなり高い、薄い多層複合膜を提供する。

本発明は、現状で知られるイオン交換複合膜、及びこうした膜の製造技術を超える明確な進歩を提供する。本発明の1つの態様において、このことは、多孔質ポリマーフィルムの一つの面でイオン交換ポリマー樹脂又は材料を支持して、他の面で別な異なるイオン交換ポリマー樹脂を支持する強化性支持を提供する、ポリマーのフィブリルによって画定された多孔質微細構造を有する延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンのような微細多孔質ポリマーフィルムからなる薄い一体の複合膜によって達成される。即ち、本発明の1つの新規な局面は、多孔質ポリマーの支持フィルムの各面に2つの異なるイオン交換樹脂を使用することである。構造や官能基や当量又はこれらの組み合わせが相異なるイオン交換樹脂を採用することにより、様々な複合材料を製造することができ、特定の最終用途に応じて調整することができる。当業者には本発明にとって重要なことは材料のイオン移動特性であることが認識されるはずである。異なるイオン交換材料は、当量が異なっている、同様なイオン移動特性を有することができる。水のような極性化合物を吸収するいろいろなイオン交換材料の性能は、それらのイオン移動特性に関連づけることができる。これは、当量や分子構造に影響される。当量は、場合により、ミリ当量/gの単位で表わされる。本発明は、水のような極性化合物の吸収に対して乏しい物理的特性を示すイオン交換材料について、明確な特長を提供する。

例えば、一方のイオン交換樹脂はカチオン系で、他方はアニオン系である。この場合、一方は特定の化学種の通過を許容又は阻止し、他方は別な化学種の通過を許容又は阻止することができる。同様に、一方が特定のカルボキシル官能基を、他方がスルホン官能基を含むことができ、あるいは、双方が同じ官能基を含んで、その2種の当量を変化させることによって、化学種に対して選択的な異なる透過又はバリア特性を提供することもできる。この場合、より高い当量の樹脂は、アニオンイオンの移動に対してより抵抗性である。また、2種のイオン交換樹脂は、化学的構造と当量に関して同じであるが、一方の樹脂(第1樹脂)が化学的成分の通過に影響を及ぼすフィラー材料を含み、他方の又は第2樹脂がフィラー材料を含まないか又は第1樹脂中のフィラー材料と異なる相互作用を化学的成分に及ぼす別なフィラー材料を含むことであってもよい。

双方のイオン交換樹脂材料は、ポリマーフィルムの少なくとも表面付近で、微細多孔質ポリマーフィルムの気孔に完全に侵入し、表面部分でポリマーフィルムの全ての気孔を塞ぐ。即ち、得られた複合材料は、全体として流体不透過性でピンホールが存在しない。好ましくは、2種のイオン交換樹脂は、ポリマーフィルムの気孔体積を完全に満たし、このため、気孔が完全に塞がれる。何らかの気孔は不都合な化学種を膜を透過させ得るため、層は連続的であるべきである。

ポリマーフィルムの微細気孔は、一方の面から他方の面まで延在する。

望ましい性能を与えるには、2種のイオン交換ポリマーの樹脂層が、何らかの点で異なることが重要である。ある場合には、一方のイオン交換ポリマー樹脂材料は、その官能基が実質的に全てカルボキシル基($-COOM$ 、 M は H^+ 、又は金属カチオン Na^+ 、 K^+ 、又は NH_4^+)であり、他方のイオン交換ポリマー樹脂材料は、その官能基が実質的に全てスルホン基($-SO_3M$ 、 M は H^+ 、又は金属カチオン Na^+ 、 K^+ 、又は NH_4^+)である。別な場合には、それらはいずれもスルホン基である。双方のタイプのイオン交換樹脂材料は、特定のアニオンの通過を阻止又は防止する。スルホンイオン交換樹脂材料は、 Na^+ のようなカチオンの通過をある程度許容する。いずれも OH^- イオンは遅い通過であるが、この点ではカルボキシル樹脂がより好ましい。ある用途においては、2種のイオン交換樹脂材料が異なる当量を有すればよいこともある。例えば、双方がスルホン官能基のみを有することができ、その場合、より高い当量を有する樹脂は、 OH^- イオンの移動を大幅に

10

20

30

40

50

遅らすことができよう。

イオン交換樹脂には、フッ素化又は非フッ素化ポリエステル基剤のスルホネート又はスルホン化ポリテトラフルオロエチレンのような周知のイオン交換樹脂が挙げられる。樹脂は、好ましくはフッ素化され、より好ましくは過フッ素化される。特に好ましくは、スルホン酸成分、カルボン酸成分、ホスホン酸成分、又はスルホンイミド成分を含む樹脂である。また、これらは、ポリビニルアルコール（PVA）又はスチレンベースのポリマーから誘導されたイオン性ポリマーであることもできる。これらのイオン交換樹脂を作成するには、PVAに金属塩を混合することができる。スチレンはスルホン化することができる。スルホン化したトリフルオロスチレンや置換したトリフルオロスチレン又は同様なモノマーのコポリマーを使用することができる。イオン交換樹脂と多孔質ポリマー基材によっ

10

て作成した複合膜を織物又は不織物の材料の強化裏張りに結合することができる。本発明の1つの態様において、微細多孔質ポリマーフィルムは、延伸膨張多孔質ポリテトラフルオロエチレンのような、フィブリルによって相互に接続された結節により実質的に画定された多孔質微細構造を有する材料を含んでなる。本複合材料は、本質的に空気不透過性である。

本発明のイオン交換膜を製造する方法は、次の工程を含むものとして提供される。

（a）多孔質微細構造を有して、好ましくは0.05mm（50μm）未満の厚さの膜を提供し、

（b）その膜のそれぞれの面を、異なるイオン交換材料で含浸してその膜を実質的に空気不透過性にし、

20

（c）所望により、その含浸した膜を、60℃を上回る高温に所定の時間加熱する。

以上の及びその他の局面は、添付の図面と併せて下記の詳細な説明を考慮される時、明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

図1は、イオン交換材料を完全に含浸させた本発明の複合材料の主要の断面図である。

図2は、イオン交換材料を完全に含浸させた、本発明の参照例の複合膜の主要の断面図であり、それに取り付けられた裏張り材料もまた備える。

図3は、イオン交換材料を各表面付近に含浸させた本発明の複合膜の主要の横断面図である。

30

発明の詳細な説明

図1～3に示すように、微細多孔質ポリマーフィルム11、及びその微細多孔質フィルムの少なくとも表面付近の気孔を完全に塞ぐようにフィルム11のいずれかの面の気孔の中に埋設されたイオン交換樹脂材料12・13を備えた複合膜10が提供される。

イオン交換作用を与えるそれらの機能を行うには、イオン交換樹脂が微細多孔質ポリマーフィルム11の表面の連続的カバーを提供することが重要である。樹脂の一部がフィルム11の中に入り込むことが、これら二つの接着を改良する。微細多孔質構造を採用することにより、複合材料を通る化学物質の改良された移動を提供する薄い複合材料を得ることができる。イオン交換樹脂材料12・13は、図1と2のように、微細多孔質ポリマーフィルム11の気孔を完全に塞ぎ、あるいは、図3のように、フィルムの表面付近の気孔を完全に塞ぐ。このように、イオン交換樹脂は、フィルム11の微細多孔質構造の中まで樹脂が侵入するおかげで、フィルム11にしっかりと取り付けられる。また、図2は、裏張り支持14を示すが、これは布帛のような任意のタイプの支持でよい。

40

微細多孔質ポリマーフィルム

適切な微細多孔質ポリマーフィルムには、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロース誘導体、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアクリレート、コポリエーテルエステル、コポリエーテルアミド、キト・サン、及びフルオロポリマーから得られるものが挙げられる。適切なフルオロポリマーには、多孔質ポリテトラフルオロエチレンの膜、より好ましくは、米国特許第3953566号（Gore）に教示のプロセスによって製造された延伸膨張多孔質PTFE（場合により、「ePTFE」と称す）の膜が挙げられる。

50

その他のポリマーの熱可塑性ポリマーの微細多孔質フィルムが、S h e r m a nの米国特許第4539256号に記載されており、本願でも参考にして取り入れられている。微細多孔質ポリウレタンの調製が米国特許第4429000号に記載されている。微細多孔質ポリマーフィルム、特に微細多孔質ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ブテン、ペンテンなど）の調製が、英国特許第1339207号に記載されている。伸長による微細多孔質フィルムの調製が、米国特許第4726989号に記載されており、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリカプロラクタンの使用が記載されている。液体抽出による微細多孔質フィルムの調製が、英国特許出願公開明細書第2026381号に記載されている。伸長が米国特許第4100238号に記載されている。フィルム破碎と加熱伸長による調製が米国特許第3679540号に記載されている。これらの特許はいずれも、ポリマーの説明に関して参考される。

10

英国特許出願公開明細書第2026381号は、ポリマーに液体成分を配合して二成分の二相系を形成することによる多孔質表面を有する膜の調製を開示しており、この系は、液体の集合状態において、混和性領域と混和性ギャップ領域を有し、配合物のシートを作成し、液体成分の浴の中にフィルムを注型し、液体成分を除去して多孔性を与える。得られた非配向性の多孔質シートは、割合に低い引張強度を有する。

米国特許第3953566号、同3962153号、同4096227号、同4110392号、同4187390号、及び同4194041号は、いずれも参考にして取り入れられており、フィブリルによって接続された結節の微細構造を有することによって特徴づけられるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、非熱可塑性ポリマーからなる多孔質シートを含む多孔質物品の調製を記載している。このような物品は、PTFE粒子と潤滑剤からなるペーストを押出し、潤滑剤を除去して伸長し、得られた生産品をアニールすることによって製造される。得られた生産品は、焼成・配向されたPTFEの多孔質フィルムである。

20

米国特許第4100238号と同4197148号も参考にして取り入れられており、2つの成分の配合物を押出し、1つの分散された成分を溶媒抽出し、得られた抽出後のフィルムを伸長し、所望の多孔性を得ることによる微細多孔質フィルムの調製を記載している。この配合物は、ポリマーと、抽出可能な非混和性の物質からなる。抽出可能な分散されたポリマー相が除去されてフィルムが配向されると、多孔質フィルムが得られる。

米国特許第3679540号も参考にして取り入れられており、この特許は、フィルムの損傷によって多孔質表面領域が生成するまでゴム弾性ポリマーフィルムを冷間で伸長し、フィブリルと気孔又は連続気孔が生成するまでその冷間伸長したフィルムを熱間伸長し、次いで得られたフィルムをヒートセットすることによる微細多孔質ポリマーフィルムの製造方法を開示している。このフィルムでは、特定の気孔サイズに均一にフィブリル化するとは限らないため、一般に、コントロールされた多孔性は得られない。

30

あるいくつかの米国特許は、スターチや塩などのような非混和性で抽出可能な粒状物質をポリマーの中に配合し、シートを作成し、そのポリマーシートから粒状物質を抽出することによる多孔質ポリマーフィルムの調製を開示している。参考にして取り入れられているこのような米国特許には米国特許第3214501号、同3640829号、同3870593号があり、最後の特許は、非混和性で非抽出性のフィラーをポリマーの中に配合し、配合物のシートを作成し、シートを伸長し、フィラー粒子の箇所で開始する気孔を形成することによる微細多孔質ポリマーシートの調製を開示している。

40

米国特許第4539256号も参考にして取り入れられており、この特許は、結晶性熱可塑性ポリマーに、ポリマーの融点ではその熱可塑性ポリマーと混和するがポリマー融点より低い温度に冷却すると混和しない化合物を溶融混合し、その溶融配合物のシートを作成し、その化合物がポリマーと混和しなくなる温度までシートを冷却し、熱可塑性ポリマーとその化合物の間で相分離を生じさせ、シートを得る各工程を含む微細多孔質シートの製造方法を教示している。

このような多孔質ポリマーのフィルム又はシートは、好ましくは、35%を上回る気孔率を有する。より好ましくは、気孔率は70~95%である。フィルムの厚さは、好ましく

50

は、2ミル(0.05mm~50μm)未満である。好ましくは、厚さは0.06ミル(1.5μm)~1.6ミルであり、最も好ましくは、厚さは0.50ミル(0.013mm)~1.50ミル(0.038mm)である。

好ましいフィルムは、W. L. Gore & Associates社より商標GORE-TEX[®]膜としていろいろな形態で市販されている延伸膨張多孔質PTFEである。このような延伸膨張多孔質PTFEフィルムの多孔質微細構造は、フィブリルによって相互に接続された結節を含むか、結節が実質的に存在しなくて実質的にフィブリルからなる。好ましい多孔質延伸膨張フィルムは、10~60psiの泡立ち点、20のフレイジャー数と10のガーレイ秒の間の空気流量を有するものとして特徴づけることができる。また、1.05~1.20の気孔サイズ分布値と0.9~17ポンド/力のボール破裂強度を有することができる。

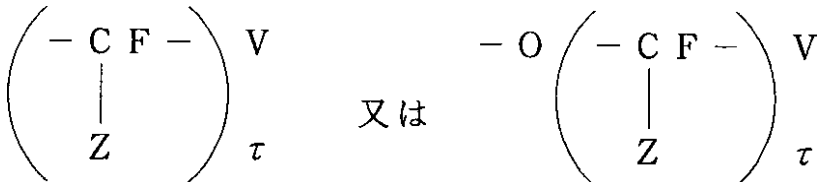
10

イオン交換ポリマー樹脂

使用されるイオン交換ポリマー材料は、所望の結果を与える任意のイオン交換材料であることができる。この材料はフッ素化合物が好ましいが、これは、この材料が化学的活性種に対して実質的に不活性であって、耐熱性であることを必要とするためである。

イオン交換ポリマー材料は、当然ながら、ある種のイオン官能基を含み、好ましくはスルホン成分、カルボキシル成分、又はホスホン成分である。この官能基は、ポリマーにイオン交換特性を付与するのに十分な量で存在する。過度に高い当量は、過度に高い電気抵抗に帰着する。しかしながら、当量が過度に低いと、機械的強度が乏しくなる。イオン官能基は、一般に、ポリマー主鎖、又はポリマー主鎖から延びる側鎖に繰り返しの状態で存在するカルボキシル、スルホン又はホスホンの基によって与えられる。ポリマー主鎖は、好ましくは、フッ素化された炭化水素の主鎖である。官能基は、好ましくは、-COOM、-SO₃M、又はPO₃M₂の構造を有し、Mは水素、金属カチオン、又はNH₄⁺である。金属カチオンの場合、好ましくはアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、例えばNa⁺、K⁺などである。上記の官能基を有する側鎖は、次式の基を側鎖の末端に有することができる。

20



30

ここで、デュポン社の米国特許第4437951号に記載のように、Vは-COOM、Zは-F又は-CF₃、τは1~12の整数で好ましくは1又は2であり、上記の特許は、カルボキシル官能基とスルホン官能基の官能基について参考にして取り入れられている。本発明が関係するスルホンポリマーは、一般に、側鎖としてスルホン含有官能基が結合したフッ化炭化水素主鎖を有するポリマーである。スルホンポリマーに関し、側鎖の末端部分は



40

であることができ、RはF、Cl、又はペルフルオロアルキルであり、Mは前述の通りである。

リン酸ポリマーについても、同じ種類の側基が存在する。

本発明で有用なその他のイオン交換樹脂には、上記のフッ素化カルボキシル樹脂とフッ素化スルホン樹脂とリン酸樹脂の他に、限定されるものではないが、ポリビニルアルコール(PVA)、ジビニルベンゼン/スチレンコポリマーが挙げられ、但し、それらが必要な官能基の側鎖を有することを要する。ポリマーに金属塩を混合し、所望の官能基を得ることができる。トリフルオロスチレンのスルホン化ポリマーの例えばホモポリマーやテトラフルオロエチレンとのコポリマーも使用可能である。

上記のイオン交換樹脂は、限定的なものではなく、代表的なものであることを理解すべき

50

である。本発明は、任意のポリマー型イオン交換材料を採用できることを理解すべきである。即ち、上記から分るように、ポリマーの一部としての官能基を有する樹脂に限られず、ポリマーに付加することによって与えられた官能基を有する樹脂も含まれる。

本発明に使用されるイオン交換樹脂は、フッ素化エチレンのとりわけ上記文献に記載のテトラフルオロエチレンについて使用されるホモ重合や共重合について開発された一般的重合技術によって調製することができる。コポリマーを調製する非水系技術には、米国特許第3041317号に記載の技術があり、主成分モノマー（例えば、テトラフルオロエチレン）とスルホニルフルオリド基含有のフッ素化エチレンの混合物を、フリーラジカル開始剤（好ましくは、ペルフルオロ炭素過酸化物又はアゾ化合物）の存在下で、0～200

の温度と $10^5 \sim 2 \times 10^7$ パスカル（1～200気圧）又はそれ以上の圧力下で重合させることによる。非水系の重合は、所望により、フッ素化溶媒の存在中で行うことができる。適切なフッ素化溶媒は、不活性で液体の過フッ素化炭化水素であり、例えば、ペルフルオロメチルシクロヘキサン、ペルフルオロジメチルシクロブタン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロベンゼンなどであり、また、不活性で液体のクロロフルオロカーボンの例えば1, 1, 2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンなどである。このようなコポリマーを調製する水系技術には、モノマーにフリーラジカル開始剤を含有する水系媒体を接触させ、非水系の湿った又は顆粒形態のポリマー粒子のスラリーを得る（米国特許第2393967号に記載）、又はモノマーにフリーラジカル開始剤と末端（telogenically）不活性の分散剤の双方を含む水系媒体を接触させ、ポリマー粒子の水系コロイド状ディスパーションを作成し、そのディスパーションを凝固させる（例えば、米国特許第2559752号、同2593583号に記載）技術が挙げられる。

また、デュポン社の米国特許第4267364号、デュポン社の同4544458号、アサヒ社の同4178218号、アサヒ社の同4255523号、Mallickらの同5082472号、Weiらの同5422411号の記載にしたがって調製されたイオン交換ポリマー樹脂も使用可能であり、これらの特許はいずれも参考にして取り入れられている。

所望により、イオン交換樹脂材料は、微細に分割された粉末又は他の非イオン性ポリマーによって補完され、最終複合物を得ることもできる。このような微細に分割されたポリマーは、広範囲な有機と無機の化合物から選択され、限定されるものではないが、例えば、金属酸化物、カーボンブラック、グラファイト、ニッケル、シリカ、二酸化チタン、白金ブラックなどがあり、例えば、特定の付加的作用の美的外観（色）、導電率、熱伝導率、触媒作用、あるいは高められた又は低められた反応体特性を与えることができる。非イオン性ポリマーの例には、限定されるものではないが、ポリオレフィン、その他のフルオロポリマーの例えばポリフッ素化ビニリデン（PVDF）、又はその他の熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂が挙げられる。このような非イオン性ポリマーは、基材マトリックスの閉塞を助長させるため又は反応体の移動特性を高める又は抑えるために添加することができる。

本発明の複合材料の調製

本発明の複合材料は、熱可塑性にする形態である前駆体のイオン交換ポリマーを用いて首尾よく調製することができる。即ち、1つの仕方において、微細多孔質ポリマーフィルムの支持材料が、先ず、熔融加工性又は他の前駆体ポリマーのフィルムの1つの面の中に完全に埋め込まれる。驚くべきことに、290℃を上回る温度において、一般に、重力と毛管作用が、付加的な力又は圧力を使用せずに、この目的を達成するのに十分であることが見出された。このことは、本発明の有用な点である。したがって、支持材料のシートを、オープン中でアルミニウム箔のような剥離材の適当なシートの上に配置し、前駆体ポリマーのフィルムで覆い、290～340℃で2～25分間加熱することができる。他方で、剥離材の載置に代えて、支持材料のシートをオープン中の水平な位置に自由に吊ることもできる。いずれの場合も、本プロセスは、互いに接触する構成部分を、オープン中、又は例えば輻射熱やマイクロ波照射によって加熱した領域を通過させることによって連続的に行うことができる。次いでこの複合材料は反転させ、同じ方法によって別な前駆体が施さ

れる。

例えば、第1ポリマーがスルホニルポリマーの場合、時間と温度の組み合わせ、e P T F E 支持材料を前駆体フィルムの中に部分的に埋め込み、好ましくは支持材料の50～95%の厚さが前駆体フィルムの中に埋め込まれるように選択される。次いでその複合材料を反転させ、先に支持材料の下面であったその上にカルボキシレート前駆体ポリマーのフィルムを配置し、加熱工程を繰り返す。

次いで、得られた複合材料は、双方の前駆体ポリマーをイオン性のナトリウム又はカリウム塩の形態に転化させるため、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの高温溶液中に浸す。この転化に必要な時間は、アルカリ性溶液の温度と濃度によって決まり、10%の水酸化ナトリウム溶液で90分では、60分間が一般的な値であろう。ジメチレンスルホキシドのような溶媒の添加がこの反応の速度を高めることが知られている。

10

結合プロセスのもう1つの仕方において、前記プロセスの第2の工程が最初に行われる。支持材料のシートの上に乗るカルボキシレート前駆体ポリマーのフィルムを、そのフィルムの中に支持材料を部分的に埋め込ませる（即ち、その厚さの50%以下）のに十分な長い時間にわたって290～330の温度まで加熱する。次いで、得られた複合材料は、水中又は水と有機物の混合物中の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの加熱溶液中に浸すことによってカルボン酸塩に転化させる。水洗と乾燥の後、支持材料の残りの厚さを、下記のように、スルホン酸ポリマーの液体アルコール組成物で完全に含浸する。

もう1つの方法において、任意の通常の技術の例えば加熱ロールラミネーション、超音波ラミネーション、接着剤ラミネーション、又は強制高温空気ラミネーション（但し、これらの方法が基材の完全性を損なわないことを要す）によって、ポリプロピレン不織布やe P T F E 織物のような支持構造を、先ず、未処理多孔質ポリマーフィルムにラミネートすることができる。

20

あるいは、メタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、又はジメチルスルホキシドのような溶媒中にイオン交換樹脂材料を含む液体組成物を調製することができる。使用に適する溶媒には、例えば、アルコール、カーボネート、THF（テトラヒドロフラン）、水、及びこれらの組み合わせが挙げられる。液体組成物は、通常のコーティング技術の例えば正転ロールコーティング、反転ロールコーティング、グラビアコーティング、ドクターコーティング、キスクーティング、さらに、浸漬、ブラシがけ、塗布、スプレー（但し、液体溶液がフィルムの間隙と内部空間に浸透可能なことを要す）によって、多孔質フィルムに施すことができる。過剰な液体組成物は、フィルムの表面から除去してよい。次いで処理したフィルムは、乾燥のために直ちにオープンの中に入れる。ポリプロピレン布帛については、オープン温度は60～200の範囲でよいが、好ましくは120～160を採用することができる。処理した膜をオープン中で乾燥すると、イオン交換樹脂材料が、膜表面の外側と内側に、即ち、多孔質P T F E ポリマーのフィブリル及び/又は結節にしっかりと接着するに到る。

30

付加的な液体組成物の適用工程とその後の乾燥が繰り返されてよい。この材料を反転し、第2のイオン交換樹脂材料をその材料のもう1つの面に施す。一般に数回の処理が必要であるが、膜の実際の処理数は、イオン濃度と膜の厚さによって決まる。

あるいは、支持布帛が存在することなく、多孔質ポリマーフィルムに使用される必要のある不織布を単独で処理することもできる。

40

複合材料

本複合材料は、優れた長期間の化学的安定性を有する。

本複合材料が損傷すると、その損傷領域を追加のイオン交換樹脂で処理することができる。

本発明の複合膜は、布帛又は不織布で強化した構造よりも薄くできるため、従来得られるよりも低い抵抗でイオンを移動させることができる。

本発明の複合材料は、均一であり機械的に強い。本願における用語「均一」は、複合構造の中にピンホールその他の不連続が存在しないイオン交換材料の連続的含浸と定義する。

本複合膜は「閉塞的」である必要があり、この意味は、多孔質膜の内部体積が含浸され、

50

その内部体積がイオン交換材料で実質的に満たされて最終的な膜が本質的に空気不透過性で、10000秒を上回るガーレイ数を有することである。

本発明の複合材料は、種々の用途に採用されることができ、限定されるものではないが、極性に基づく化学的分離、電解質、燃料電池とバッテリー、透析蒸発、ガス分離、透析分離、工業的電気化学の例えばクロロアルカリ製法その他の電気化学用途に採用可能である。

本発明の最終的な複合膜は、表面に何らかの不連続性やピンホールが存在せずに均一な厚さを有する。膜の内側体積は塞がれ、このため、本複合膜は非極性ガスや流体のまとまった流れに対して不透過性である。

所望により、図2に概略で示したように、本複合膜は、織物又は不織物の材料14で強化することができる。適切な織物には、例えば、延伸膨張多孔質ポリテトラフルオロエチレンの織物繊維からなるスクリム、押出又は配向されたポリプロピレン又はポリプロピレンのネットからなるウェブ（ミシガン州のミネアポリスにあるConwed社より市販）、ポリプロピレンとポリエステルの織物（ニューヨーク州のブリアークリフマナーにあるTetko社）が挙げられる。適切な不織材には、例えば、スパンボンドのポリプロピレン（テネシー州のオールドヒッコリーにあるReemay社）が挙げられる。

本発明の複合材料の1つの用途は電気化学的電池である。このような電池は、アノード、アノードの区画、カソード、カソードの区画、その2つの区画を分離するために配置される膜を含んでなる。1つの例は、クロロアルカリ電池であり、この用途の膜は、塩の形態の官能基を有するべきであり、こうした電池の中で、カルボキシル官能基を有する膜の層が、カソード区画の方に配置される。

電気化学的電池のとりわけクロロアルカリセルは、通常、アノードとカソードの間の隙間又はスペースが狭く、約3mm以下であるように構成される。また、このセルと電解プロセスは、膜をアノードとカソードのいずれかに接触させて運転するのが有益なことが多く、これは、1つのセル区画の中で適当な液圧ヘッドを利用して、又は膜を選択電極に強制的に接触させる開口メッシュ又はグリッドセパレーターによって行うことができる。また、ゼロギャップ構造と称される配置でアノードとカソードの双方に膜を接触させることが有益な場合が多い。このような配置は、陽極液と陰極液によって寄与される抵抗を最少限にし、したがって低電圧での運転を提供する長所を提供する。このような配置が使用されてもされなくても、電極の一方又は双方は、電極での過電圧を下げるために当該技術で公知のタイプの適当な触媒活性の表面層を有することができる。

クロロアルカリセルのような電解槽のアノード又はカソードの区画を分離するためにフィルム又は膜を使用する場合、本発明にしたがって処理した過フッ素化スルホネートポリマーは、イオン化の転化の後、 $0.5 \sim 3.3 \text{ meq/g}$ （ミリ当量/グラム）、好ましくは少なくとも 0.6 meq/g 、より好ましくは $0.8 \sim 2.5 \text{ meq/g}$ の全イオン交換容量を有するべきである。 0.5 meq/g のイオン交換容量未満では、電気抵抗が過大になり、 3.3 meq/g を上回ると、ポリマーの過度の膨潤のため、電気化学的特性が乏しい。ポリマーを形成するモノマーの相対量は、ポリマーが約2000以下、好ましくは約1600以下の当量を有するように調節又は選択されるべきであり、もっとも1400以下のような低い値も電解槽のイオン交換バリアの用途に使用可能である。これらの値を上回る当量は、フィルム又は膜の抵抗が、フィルム又は膜の厚さとともに若干変化して電解槽の実際の使用にとって過大になる。本発明のより薄いフィルムと膜について、約2000以下の当量に調整することができる。通常、当量は少なくとも300であり、好ましくは少なくとも500である。イオン交換形態のスルホニル基を有するポリマーのフィルムは、好ましくは、1500又は1600以下の当量を有する。

本発明において処理されるカルボキシレートポリマーに関し、クロロアルカリセルの区画を分離するために使用される場合、そのイオン交換容量に関する要件は、スルホネートポリマーのそれと相異なる。カルボキシレートポリマーは、許容できる低い抵抗を有するように、少なくとも 0.6 meq/g 、好ましくは少なくとも 0.7 meq/g 、最も好ましくは少なくとも 0.8 meq/g のイオン交換容量を有するべきである。このような値

10

20

30

40

50

は、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の特定の厚さ範囲の下限の厚さを有するフィルムの場合にとりわけ適切であり、この範囲に中央値又は上限があるフィルムについては、イオン交換容量は少なくとも 0.7 meq/g 、好ましくは少なくとも 0.8 meq/g であるべきである。このイオン交換容量は、 2.5 以下、好ましくは 2 meq/g 以下、より好ましくは 1.8 meq/g 以下、さらに好ましくは 1.3 meq/g 以下である。当量に関し、カルボキシレートポリマーは、 550 又は 770 から 1250 までの範囲の当量を有することが最も好ましい。

本願で説明する膜は、その一方の面又は双方の面で電気触媒組成物を支持する基材として使用することができ、得られる物品は、複合膜/電極のアセンブリである。この複合材料の厚さは 5 ミル以下でよい。

10

このような電気触媒は、当該技術で公知のタイプでよく、例えば、米国特許第 4224121 号、同 3134697 号、英国特許出願公開明細書第 2009788 に記載のものが挙げられる。好ましいカソード電気触媒として、支持体上に貴金属を含むものが好ましく、例えば白金系の白金ブラック、カーボンブラックに支持された白金、ラネーニッケル、ルテニウムブラックがある。好ましいアノード電気触媒には、酸化タングステン、白金ブラック、シリカ、カーボンブラックに支持された白金、ルテニウムとイリジウムの混合酸化物、白金ルテニウム合金が挙げられる。

また、本願で説明する複合材料は、高められたガス離脱性を有するように、その一方の面又は双方の面を改質することができ、例えば、最適な表面粗さ又は平滑さを与える、又は好ましくは、その上にガスと液体を透過する多孔質の非電極層又は非多孔質のイオン透過性親水性層を与えることによる。このような非電極層は、 $10 \sim 99\%$ 、好ましくは $30 \sim 70\%$ の気孔率、 $0.01 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の平均気孔直径、ほぼ $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 300 \mu\text{m}$ の厚さを有するべきである。非電極層は、通常、無機成分とバインダーを含み、無機成分は英国特許出願公開明細書第 2064586 号に記載のタイプでよく、好ましくは、酸化錫、酸化チタン、酸化ジルコニウム、又は酸化鉄の Fe_2O_3 もしくは Fe_3O_4 である。イオン交換膜の非電極層についてのその他の情報は、ヨーロッパ特許公開明細書第 0031660 号、特開昭 $56-108888$ と同 $56-112487$ 号に見られる。

20

非電極層と電気触媒組成物層のバインダー成分は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、空気中でのイオン化照射又は $-\text{COOH}$ もしくは $-\text{SO}_3\text{H}$ のような官能基を導入するための改質剤による処理（英国特許出願公開明細書第 2060703 号に記載）又は液体アンモニア中のナトリウムのような薬剤で処理することにより少なくとも表面が親水性であるフルオロカーボンポリマー、カルボキシレート又はスルホネート官能基を有する官能基を置換したフルオロカーボンポリマー又はコポリマー、又は酸タイプの官能基を有するフッ素化ポリマーで表面を改質したポリテトラフルオロエチレン粒子（英国特許出願公開明細書第 2064586 号）であることができる。このようなバインダーは、電気触媒組成物層の非電極層の $10 \sim 50$ 重量%の量で適切に使用される。

30

非電極層及び/又は電気触媒組成物層をその上に有する複合構造は、種々の公知技術によって作成することができ、膜表面にその後プレスされるデカルコマニアの調製、バインダーの液体組成物中のスラリー（例えば、ディスパージョン又は溶液）の適用とその後の乾燥、ペースト状組成物のスクリーン又はグラビア印刷、膜表面上に分散させた粉末のホットプレス、及び英国特許出願公開明細書第 2064586 号に記載のようなその他の方法が挙げられる。このような構造は、溶融加工できる形態で膜の上に所定の層を施し、イオン交換形態で膜の上に何らかの方法によって、溶融加工できる形態のときに得られた構造のポリマー成分を公知の仕方で加水分解し、イオン交換形態にすることができる。

40

非電極層と電極触媒組成物層は、膜の上にいろいろな仕方で組み合わせて使用することができる。例えば、膜の表面を非電極層で改質し、電気触媒層をその上を覆って配置することができる。また、膜の上に、電気触媒と伝導性非電極材料の例えば電気触媒よりも高い過電圧を有する金属粉末を、バインダーの単層と組み合わせて、電気触媒と伝導性非電極材料の双方を含む層を配置することができる。膜の好ましいタイプは、その1つの面上に

50

陰極電気触媒組成物を、その反対面上に非電極層を支持するタイプである。

1つ以上の電気触媒層、又は1つ以上の非電極層、又はそれらの組み合わせをその上に支持する膜は、前述のような狭いギャップ又はゼロギャップの構造の電解槽に採用可能である。

以下のテスト法は、本発明の教示にしたがって調製したサンプルについて採用した。

- テスト法 -

引張試験

引張試験は、ASTMのD 638 - 91にしたがい、インストロン 1122 型引張試験機を用いて行った。機器パラメーターは、以下のように設定した。

クロスヘッド速度 : 0.432 cm / 秒

フルスケール荷重範囲 : 222.4 N

湿度 : 50 %

温度 : 22.8

グリップ距離 : 6.35 cm

試料は、ASTMのD 638のタイプ(II)に一致するように打ち抜いた。試料は0.635 cmの幅と2.54 cmのゲージ長さを有した。

厚さ

基材の厚さは、スナップゲージ(Johannes Kafer社のF1000/302型)を使用して測定した。測定値は、各試料の少なくとも4つの領域で求めた。乾燥した複合膜の厚さは、スナップゲージを用いて求めた。膨潤サンプルの厚さは、膨潤膜の表面の圧縮又は残存水のため、スナップゲージでは測定できなかった。膨潤膜の厚さの測定は、膨潤する薬剤の妨害のため、走査型電子顕微鏡写真を使用しても求めることができなかった。

ボール破裂テスト

このテストは、破断時の最大荷重を測定することにより、サンプルの相対強度を測定する。サンプルは、2枚の板に締めつけられながら、直径1インチのボールにより攻撃される。材料を測定装置にぴんと張って配置し、ボール破裂プローブによって圧力を加える。破壊時の圧力を記録する。

イオン伝導度

膜のイオン伝導度は、Palico 9100 - 2型テスト装置を用いてテストした。このテスト装置は、25の一定温度に維持した1モルの硫酸の浴を備える。電流を印加するために使用する4つのプローブを浴の中に沈め、標準的な「ケルビン」4点測定法で電圧を測定した。テストすべきサンプル膜のようなセパレーターを保持できる装置を、プローブの間に配置した。まず、セパレーターをその場所に配置せずに浴の中に方形波の電流信号を入れ、得られた方形波の電圧を測定した。これは、酸浴の抵抗の指示を与えた。次いで、サンプル膜を膜保持装置に配置し、第2の方形波の電流信号を浴の中に入れた。得られた方形波の電圧をプローブ間で測定した。これは、浴の膜による抵抗の測定値であった。この値を第1の値から差し引くことで、膜のみによる抵抗が分かる。

選択率

1モルと0.5モルの濃度をそれぞれ有するKClの2つの溶液を、本発明の膜を用いて分離した。2つのカロメル基準電極(ペンシルバニア州のピッツバーグにあるフッシャーサイエンティフィック社より入手、カタログ番号13 - 620 - 52)を各溶液の中に入れ、デジタルマルチメーター(カリフォルニア州のイングルウッドにあるヒューレットパッカード社より入手、カタログ番号HP34401A)を用いて膜を横切る電位差を測定した。得られた値は、膜を横切る塩素イオン活性の差に相当し、膜を横切るアニオンの移動速度で減じられる(reduced)。したがって、得られた値は、膜の選択性の指標を与える。測定電圧が高い程、膜選択率は高い。

泡立ち点テスト

伸長された多孔質PTFEよりも表面自由エネルギーが低い液体は、圧力差を与えることによって構造体から追い出すことができる。この明示は、まず、最大の通路から生じる。

次いで、まとまった空気の流れが生じる得る通路が形成される。この空気の通路は、サンプル上部の液体層を通る小さな泡の安定な流れに見える。最初のまとまった空気の流れが生じる圧力が泡立ち点と称され、テスト流体の表面張力と最大開口サイズによって決まる。泡立ち点は、膜の構造の相対的尺度として使用でき、濾過効率のようなある種の別な性能基準に関連づけられることが多い。

泡立ち点は、ASTMのF 316 - 86の方法にしたがって測定した。テスト試料の気孔を満たす湿潤用液体として、イソプロピルアルコールを使用した。

泡立ち点は、テスト試料の最大気孔からイソプロピルアルコールを追い出し、多孔質媒体を覆うイソプロピルアルコールの層を貫いて上昇することにより検出できる泡の最初の連続した流れを形成するのに必要な圧力である。この測定値は、最大気孔サイズの目安を与える。

10

空気流量

ガーレイ空気流量テストは、水柱4.88インチにおいて1平方インチのサンプルを通して100ccの空気が流れる時間を秒の単位で測定する。サンプルは、ガーレイデンソメーター（ASTMのO 726 - 58）で測定する。サンプルを固定板の間に配置する。次いで、シリンダーを穏やかに下ろす。自動タイマー（又はストップウォッチ）を使用し、シリンダーによって置換されるべき上記の特定の体積に必要な時間（秒）を記録する。この時間がガーレイ数である。

フレイジャー空気流量テストも同様であるが、主として、はるかに薄い又は開口した膜について使用される。このテストは、0.5インチの水圧における1平方フィートの材料あたりの立方フィート/分の流れを測定する。このテストにおいて、実験者は、広い範囲にわたる任意の圧力を選択することができる。また、ポロメロターは、圧力保持テストを行うことができ、減圧カーブの際の空気流量を測定する。

20

- 例の背景 -

当業者に認識されるように、本発明は、従来の多層膜の厚さよりも顕著に薄い厚さを有する極めて薄い一体式複合膜を提供する。このため、本発明の膜は、より低い電気抵抗を与える。また、本発明においては、多孔質表面は全く露出していないため、ガスが膜の内部体積の中に捕獲されてそれによって高められた電気抵抗を引き起こす性向はない。

前述のように、本発明の極めて薄い一体式複合膜は、電解プロセスや化学的分離に有益に採用されることができる。プレートフレーム式電気透析装置において、本発明の膜は、既存のカチオン交換膜に置き換わるであろう。この膜は、特定の用途に応じてスペーサースクリーンにラミネートされた型式であることができる。この膜の高いコンダクタンスのため、電気透析装置は、所与のフラックス速度を得るのに少ない膜の使用でよく、それにより、スペースとコストを節約する。装置をこの膜に置き換える場合、必要な電圧は所与の電流について下げることができ、又は所与の電圧において高い電流を得ることができる。また、拡散透析システムにおいて、本発明の膜を採用する所与のユニットは、より高いフラックスを与えるであろう。

30

本発明の膜を使用する燃料電池は、この膜の改良されたイオン伝導性のおかげで、所与の電流密度についてより高い電圧で動作する。

また、膜を横切る改良された水移動のおかげで、従来採用されていた膜に比較し、少ない燃料ガス湿潤化において高い限界電流を得ることができる。以下の例において用意した全てのe P T F Eサンプルは、米国特許第3 9 5 3 5 6 6号の教示にしたがって作成した。代表的なe P T F E膜は次の特性を有する。

40

	膜 1	膜 2
ガーレイ数 (秒)	3 . 3	0 . 9
泡立ち点 (p s i)	2 8 . 3	3 2 . 6
質量／面積 (g ／ m ²)	6 . 1	4 . 4
密度 (g ／ c c)	0 . 6 5	0 . 7 7
縦の最大荷重 (ポンド)	1 . 7 6	2 . 1 8
横の最大荷重 (ポンド)	2 . 3 3	1 . 3 1

10

当業者には認識されるように、e P T F E 膜は、広範囲な物理的特性値を有して作成することができる。

本発明の範囲を限定するものではないが、本発明の物に関する装置と製造方法は、以下の例を参照することでよりの確に理解することができる。

例 1

W . L . G o r e & A s s o c i a t e s 社から入手したメチルエステル前駆体の形態の過フッ素化カルボキシルイオン交換樹脂のフィルムを、25 μm のアルミニウムスペーサーを用い、280 に予熱した液圧プレスの中で少量 (約 1 . 5 グラム) の樹脂を溶

20

融プレスすることにより、フィルムにした。750 p s i の圧力を1分間にわたって与えることにより、厚さ約 40 μm のフィルムを作成した。
このフィルムを、未だ熔融加工できる前駆体の形態のときに、W . L . G o r e & A s s o c i a t e s 社から入手した 65 % の気孔率を有する厚さ約 15 μm の延伸膨張多孔質 P T F E (e P T F E) にラミネートした。このラミネーションは、e P T F E 膜の上でフィルムを若干伸ばし、フィルムと膜の双方がぴんと張ったままであるように、その構造を拘束した。このアセンブリを 300 のオープンに1分間入れた。このフィルムは、最初のフィルムと膜の厚さを測定して複合材料の厚さを測定することにより、約 10 μm の深さまで e P T F E 膜の中に溶け込んで複合材料を形成した。

この複合材料を、5 % の K O H 溶液の中に一晚浸し、メチルエステル前駆体の形態を K⁺ イオノマー形態に転化させた。

30

次いで、e P T F E 膜のコーティングしていない面を、適切な溶媒中の過フッ素化スルホン酸 (P F S A) イオノマーの溶媒をそのコーティングしていない面にブラシ塗布することにより、その溶液で満たした。この溶液は、エタノール中の 1100 当量の 6 % 過フッ素化スルホン酸イオノマー (デュポン社より N a f i o n の商標で入手可能) を含んだ。加熱によってエタノールを飛散させた。若干過剰の過フッ素化スルホン酸が表面を被覆して e P T F E 膜を完全に包囲するまで、この充填プロセスをさらに 4 回繰り返した。この構造体の合計厚さは約 50 μm であった。

この構造体は、次の点で既存の市販 2 層膜に対して優れる。

(a) 2 種のイオノマーと e P T F E 膜との機械的結合により、スルホン酸イオノマー層からカルボン酸イオノマー層が剥離するのを防ぐ。

40

(b) イオノマーを強化するのに使用される P T F E 繊維を省略し、寸法安定性を提供する。布帛は、繊維を用意し、繊維を織り、次いでその繊維にイオノマーをラミネーションする多数の工程のためにコストが高い。各段階は必ずロスを生じる。

(c) 全体的構造の薄さにより、高いイオン伝導性が実現する (布帛で強化した構造は本質的に厚い)。

例 2

液体ポリエチレンイミンのアニオン交換樹脂 (B A S F 社の P o l y m i n) にジエポキシ架橋剤 (チバガイギー社のビスフェノール F) を混合し、延伸膨張 P T F E 膜 (G O R E - T E X (商標) 膜、気孔率 80 %、厚さ 1 . 7 ミル) にコーティングした。アニオン

50

樹脂を、樹脂が架橋する前に、加熱ロールニップを用いて e P T F E の一方の側の表面から気孔の中に押し込んだ。次いで、そのアニオン樹脂は、経時とともに架橋した。アニオン樹脂層の厚さは、1.7ミルであり、e P T F E 支持体の中に50%入り込んだ。次いで、その反対側に、エタノール中の9重量%のペルフルオロスルホン酸コポリマー（アサヒガラス社のフレミオン950EW）の液体組成物を施し、その適用の間に乾燥させることにより、カチオン交換樹脂を充填した。液体組成物の3回の適用が、e P T F E マトリックス中の全ての空隙を完全に満たすのに十分であった。得られた複合材料は厚さ3ミルの寸法であった。

例 3

2種の異なる当量の過フッ素化スルホン酸（P F S A）イオノマーを用い、複合膜を調製した。初期気孔率が80%で厚さが1.7ミルのG O R E - T E X（商標）膜に、メタノール中の1500当量のP F S A（デュポン社より入手）の10重量%液体組成物を施し、それがe P T F Eの表面を濡らすが全体を浸透しないようにして、1500当量のP F S Aポリマーでその第1面を満たした。穏やかに加熱することによって溶媒を飛散させ、全ての溶媒を飛散された後にe P T F E基材の上に若干過剰のイオノマーが残るまで、この手順を繰り返した。これは、2回の追加の適用を要し、合計で3回であった。このようにして、1500当量のP F S Aポリマーの連続層を、支持膜の一方の面にのみ形成した。G O R E - T E X（商標）膜の次の面に、エタノール中の9重量%の950当量のポリマー（アサヒガラス社のフレミオン950EW）の液体組成物を施し、1500当量の層に達するまで十分に基材に浸透させた。これは、e P T F E膜が半透明から透明に変わること容易に分かる。溶媒を飛散させ、e P T F E支持体の全ての適用可能な気孔体積が満たされるまで、このプロセスを繰り返した。次いで、140のオープンに1.5分間それを入れることによって全構造を熱処理し、普通の温度と圧力では溶媒によって除去し得ないように、P F S Aポリマーを「固定（lock）」した。複合膜の最終的な厚さは、構造の若干の潰れのため1.3ミルであった。選択率は90%と測定され、コンダクタンスは $6.7 \text{ S} / \text{cm}^2$ と測定された。

例 4

例3と同じ手順にしたがい、但し、第2の面を950当量イオノマーで満たして構造体中のP F S Aを固定する前の、e P T F E膜の第1の面を1500当量イオノマーで満たした後に、追加の熱処理を行った。このことは、P F S Aの第1層を膜の中で安定にし、第2のイオノマー層の適用で使用する溶媒による不都合な作用の全ての可能性を防ぐ。

例 5

例3に記載のようにして膜を調製し、但し、使用したe P T F E支持膜は、1インチあたり100デニールの繊維の78×78ストランドからなるe P T F E織物に1つの面にラミネートした厚さ0.9ミルで気孔率85%のe P T F E膜であった。このe P T F E膜の面を最初に1500当量のイオノマーで満たし、次いで第2の面を950当量で満たした（織物繊維の方向に）。5回の被覆を施し、織物の窓領域のe P T F E膜の上に若干過剰のイオノマーを提供した。この複合膜の選択率は91%で、コンダクタンスは $2.1 \text{ S} / \text{cm}^2$ と測定された。

【図 1】

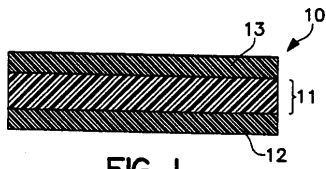


FIG. 1

【図 2】

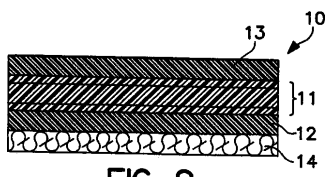


FIG. 2

【図 3】

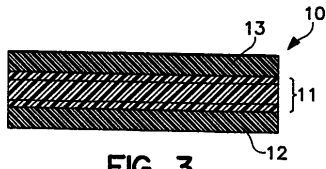


FIG. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>6/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>6/18</i>	<i>E</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>8/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>8/02</i>	<i>P</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>8/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>8/10</i>	

- (72)発明者 ラッシュ, グレグ
 アメリカ合衆国, デラウェア 1 9 7 1 1, ウィルミントン, ウッズデイル ロード 8 0 6
- (72)発明者 コールド, ジェフリー エー.
 アメリカ合衆国, メリーランド 2 1 9 2 1, エルクトン, インディペンデンス ドライブ 1 1
 8

合議体

審判長 宮坂 初男
 審判官 前田 孝泰
 審判官 一色 由美子

- (56)参考文献 特開昭55-145540(JP,A)
 特開昭57-137490(JP,A)
 特開昭60-243129(JP,A)
 特開平02-088645(JP,A)
 特開平02-085387(JP,A)
 特開平08-162132(JP,A)
 特表平11-501964(JP,A)
 特表平06-503258(JP,A)
 特開平06-029032(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J5/04-5/10
 C08J5/20-5/24
 B29B11/16
 B29B15/08-15/14