

(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2007-516324

(P2007-516324A)

(43) 公表日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)		
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J	3/24	CERZ	4FO70		
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1B	1/06	A	5G301		
HO1M 8/02 (2006.01)	HO1M	8/02	P	5HO26		
HO1B 13/00 (2006.01)	HO1B	13/00	Z			

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-542603 (P2006-542603)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成16年11月16日 (2004.11.16)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成18年7月13日 (2006.7.13)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/038336		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02005/061592		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成17年7月7日 (2005.7.7)		センター
(31) 優先権主張番号	10/730, 238	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成15年12月8日 (2003.12.8)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋ポリマー

(57) 【要約】

架橋ポリマーを、特にペンダントスルホン酸基を有するフッ化ポリマーを、塩化スルホン基(-SO₂Cl)を含むペンダント基を介して架橋することにより得る方法を提供する。その塩化スルホン基は、典型的には、紫外線帯に、電磁波放射を適用、あるいは、ラジカル開始剤を適用することで除去でき、他のポリマーランド、あるいは、架橋剤と直ちに共有結合して、架橋を形成するラジカルを残す。典型的には、式-SO₂Fで表される基を含むペンダント基を含むポリマーを用意し、少なくともその-SO₂F基の一部を-SO₂Clに変換することにより製造される。架橋後、残りの-SO₂F基は、スルホン酸基に変換され、架橋ポリマー電解質を生じる。かかる架橋ポリマー電解質は、燃料電池等の電解槽において使用されるポリマー電解質膜(PEM)を製造するのに使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 式 - SO_2Cl で表される基を含む第 1 ペンダント基を含むポリマーを用意するステップと、

b) 前記 - SO_2Cl 基を除去することを含むプロセスにより前記ポリマーを架橋するステップと、

を含む架橋ポリマーを得る方法。

【請求項 2】

前記第 1 のペンダント基が式 - $\text{R}^1 - \text{SO}_2\text{Cl}$ (式中、 R^1 は、直鎖基、分枝基、環状基、ヘテロ原子基、重合性基、ハロゲン化基、フッ素化基、あるいは、置換基である) で表される、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記ポリマーが、式 - $\text{SO}_2\text{X}'$ (式中、各 X' は、F および -OH からなる群から独立して選択される) で表される基を含む第 2 のペンダント基を含むさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリマーがさらに、式 - $\text{R}^1 - \text{SO}_2\text{F}$ で表される第 2 のペンダント基を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

R^1 が、-O- R^{12} - (式中、 R^{12} は、1 ~ 15 の炭素原子、および、0 ~ 4 の酸素原子を含む、分枝、あるいは、非分岐のペルフルオロアルキル基、あるいは、ペルフルオロエーテル基である) である、請求項 2 または 4 に記載の方法。 20

【請求項 6】

R^1 が、-O-(CF_2)₄- である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリマーが高度にフッ素化されている、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマーを架橋する前記ステップ b) が前記ポリマーに電磁波放射を照射することを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 9】

前記ポリマーを架橋する前記ステップ b) が前記ポリマーにラジカル開始剤を曝すことを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ステップ b) の前に、

c) 前記ポリマーを膜に成形するステップ

をさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法により製造された架橋ポリマー。

【請求項 12】 40

請求項 10 に記載の方法により製造されたポリマー電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋ポリマーを、特にペンダントスルホン酸基を有するフッ化ポリマーを、塩化スルホニル基 (- SO_2Cl) を含むペンダント基を介して架橋することにより得る方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

テトラフルオロエチレン (TFE) の共重合体および式 $\text{F SO}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} -$ 50

$CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$ で表される共重合用単量体は既知で、スルホン酸形で、すなわち、 FSO_2 -末端基を HSO_3 -に加水分解させて、「ナフィオン」(登録商標)(Nafion)という商品名で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)によって販売されている。「ナフィオン」(登録商標)(Nafion)は、通常、燃料電池に使用されるポリマー電解質膜を製造する際に使用される。

【0003】

テトラフルオロエチレン(TFE)の共重合体および式 $FSO_2 - CF_2 - CF_2 - O - CF = CF_2$ で表される共重合用単量体は既知で、スルホン酸形で、すなわち、 FSO_2 -末端基を HSO_3 -に加水分解させて、燃料電池に使用されるポリマー電解質膜を製造する際に使用されている。

10

【0004】

2002年12月19日に出願された米国特許第10/325,278号明細書は、90ミクロン以下の厚さを有するポリマー電解質膜を開示しており、そのポリマー電解質膜は、ポリマーを含んでおり、そのポリマーは、高度にフッ素化されたバックボーンと、式 $YOSO_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - O -$ (ポリマーバックボーン)で表される繰り返しペンダント基とを有し、式中、Yは H^+ 、または、アルカリ金属カチオン等の一価のカチオンである。典型的には、その膜はキャスト膜である。典型的には、そのポリマーは、22,000を超える水和物を有する。典型的には、そのポリマーは、800~1200の等量を有する。

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、a)式 $-SO_2Cl$ で表される基を含む第1のペンダント基を有するポリマーを用意するステップと、b)そのポリマーを架橋するステップとを有する架橋ポリマーを製造する方法を提供するものである。架橋ステップは、典型的には、電磁波放射の照射、典型的には、紫外線帯において、あるいは、ラジカル開始剤へ曝すことを含む。第1のペンダント基は、典型的には、式 $-R^1 - SO_2Cl$ (式中、 R^1 は、直鎖基、分枝基、環状基、ヘテロ原子基、重合性基、ハロゲン化基、フッ素化基、あるいは、置換基である)で表される。 R^1 は、典型的には、1~20の炭素原子、あるいは、酸素原子を含む脂肪族架橋基であり、より典型的には、 R^1 は、 $-O - R^{12}$ であり、式中、 R^{12} は、1~15の炭素原子、および、0~4の酸素原子を含む、分枝、あるいは、非分岐のペルフルオロアルキル基、あるいは、ペルフルオロエーテル基であり、典型的には、 $-O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2 - CF_2 -$ であり、より典型的には、 $-O - (CF_2)_4 -$ である。そのポリマーは、式 $-SO_2X'$ (式中、各 X' は、Fおよび-OHからなる群から独立して選択される)で表される基を含む第2のペンダント基を含み、第2のペンダント基は典型的には、式 $-R^1 - SO_2F$ (式中、 R^1 は上述の通りである)で表される。そのポリマーは、典型的には、フッ素化されており、より典型的には、高度にフッ素化されており、そして、最も典型的には、過フッ素化されている。任意で、ポリマーは、架橋前に、典型的には、90ミクロン以下の厚さを有する膜に成形できる。任意で、成膜ステップは、混合物を多孔質支持マトリックス、典型的には、多孔質ポリテトラフルオロエチレンウエブへ吸入することも含む。任意で、架橋前に、ポリマーを、ポリ芳香族種、あるいは、ポリビニル種等の架橋剤に接触させることができる。典型的には、架橋ステップ後に、式 $-SO_2X'$ で表される任意の残りの基を、スルホン酸基に変換するステップが続く。得られるポリマーは、典型的には、1200以下の等量を有する。式 $-SO_2X$ で表される基を含むペンダント基を含むポリマーを用意し、少なくともその $-SO_2X$ 基の一部を $-SO_2Cl$ に変換することにより、ポリマーを製造できる。

30

40

【0006】

別の態様においては、本発明は、本発明の方法により製造された架橋ポリマー、あるい

50

は、膜を提供する。

【0007】

本出願においては、

ポリマーの「等量」(EW)は、塩基の1等量を中和するポリマーの重量を意味し、

ポリマーの「水和生成物」(HP)は、ポリマーの等量を掛け合わせた、膜に存在するスルホン酸基1等量あたりの、膜が吸収する水の等量数(モル)を意味し、そして、

「高度にフッ素化された」とは、40重量%以上、典型的には、50重量%以上、より典型的には、60重量%以上フッ素を含むということの意味し、そして

「置換された」とは、化学種が、所望の製品、あるいは、プロセスに影響を及ぼさない従来の置換基によって置換されることを意味し、例えば、その置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フェニル基、ハロ基(F、Cl、Br、I)、シアン基、ニトロ基等である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

簡潔に述べると、本発明は、架橋ポリマーを、特にペンダントスルホン酸基を有するフッ化ポリマーを、塩化スルホニル基(-SO₂Cl)を含むペンダント基を介して架橋することにより得る方法を提供するものである。その塩化スルホニル基は、典型的には、紫外線帯に、電磁波放射を適用、あるいは、ラジカル開始剤を適用することで除去でき、他のポリマースtrand、あるいは、架橋剤と直ちに共有結合し架橋を形成するラジカルを残す。典型的には、式-SO₂Fで表される基を含むペンダント基を含むポリマーを用意し、少なくともその-SO₂F基の一部を-SO₂Clに変換することにより、ポリマーを製造できる。架橋後、残りの-SO₂F基は、スルホン酸基に変換され、架橋ポリマー電解質を生じる。ポリマー電解質は、典型的に、フッ素化されているが、非フッ素化されていてもよい。かかる架橋ポリマー電解質は、燃料電池等の電解槽において使用できるポリマー電解質膜(PEM)を製造するのに使用できる。

20

【0009】

本発明の架橋ポリマーにより製造されるPEMは、燃料電池に使用される膜電極接合体(MEA)を製造する際に使用できる。MEAは、水素燃料電池等のプロトン交換膜燃料電池の中心要素である。燃料電池は、水素等の燃料と酸素等の酸化剤とを組み合わせた触媒により、使用可能な電気を発生する電気化学電池である。典型的なMEAは、固体電解質として機能するポリマー電解質膜(PEM)(イオン伝導膜(ICM)としても知られている)を含む。PEMの一面は、アノード電極層と接触し、そして反対側の面は、カソード電極層と接触している。各電極層は、電気化学触媒を、典型的には、白金族を含む。ガス拡散層(GDL)は、アノード電極材料とカソード電極材料との間のガス輸送を促進し、そして電流を導通させる。GDLは、また、流体輸送層(FTL)、あるいは、ディフューザ/カレントコレクタ(DCC)とも呼ばれている。アノード電極層およびカソード電極層は、触媒インクの形でGDLに適用でき、得られる塗布されたGDLは、PEMと重ね合わされ、5層構造のMEAを形成する。あるいは、アノード電極層およびカソード電極層は、触媒インクの形でPEMの反対側に適用でき、得られる触媒が塗布された膜(CCM)は、2つのGDLと重ね合わされ、5層構造のMEAを形成する。5層構造のMEAの5層とは、順番に、アノードGDL、アノード電極層、PEM、カソード電極層、そしてカソードGDLである。典型的なPEM燃料電池では、プロトンが水素酸化を介してアノードに形成され、PEMを横切って、カソードまで輸送され、酸素と反応し、電流を生じ、その電極に接続している外部回路を流れる。PEMは、反応ガス間に、耐久性を有する、無孔の、非導電性の機械的障壁を形成するが、それは、H⁺イオンを直に通す。

30

40

【0010】

架橋するポリマーは、典型的には、フッ素化されており、より典型的には、高度にフッ素化されており、そして、最も典型的には、過フッ素化されているが、非フッ素化されていてもよい。架橋するポリマーは、分枝、あるいは、非分岐の、しかし、典型的には、非

50

分岐のバックボーンを含む。バックボーンは、任意で、フッ素化されており、典型的には、高度にフッ素化されており、そして、より典型的には、過フッ素化されている。そのポリマーは、典型的には、式 $-R^1-SO_2Cl$ (式中、 R^1 は、直鎖基、分枝基、環状基、ヘテロ原子基、重合性基、ハロゲン化基、フッ素化基、あるいは、置換基である) で表される、塩化スルホン基を含む、第1のペンダント基を含む。 R^1 は、典型的には、1~20の炭素原子、あるいは、酸素原子を含む脂肪族連結基である。ポリマーは、典型的には、式 $-R^1-SO_2X'$ (式中、 X' は、F、あるいは、OHであり、 R^1 は上述の通りである) で表される、スルホンフルオリド基、あるいは、スルホン酸基を含む、第2のペンダント基を含む。各 R^1 は、独立して選択できるが、より典型的には、実質的に、全ての R^1 は同一である。バックボーンは、テトラフルオロエチレン (TFE)、すなわち、典型的には、 $-CF_2-CF_2-$ 単位に由来する単位と、共重合用単量体に由来する単位とを含み、その共重合用単量体に由来する単位は、典型的には、式 $CF_2=CY-R^{10}$ (式中、Yは、典型的には、Fであるが、 CF_3 でもよく、そして R^{10} は、式 $-SO_2X$ (式中、Xは、F、Cl、Br、I、あるいは、 $-OH$ から選択される) で表される基を含むペンダント基である) で表される少なくとも1つを含む。Xは、最も典型的には、Fである。代替実施態様において、ペンダント基はバックボーンにグラフトすることにより付加できる。典型的には、ペンダント基 R^{10} は、高度にフッ素化されており、そして、より典型的には、過フッ素化されている。 R^{10} は芳香族、あるいは、非芳香族である。典型的には、 R^{10} は $-R^{11}-SO_2X$ (式中、 R^{11} は、1~15の炭素原子、および、0~4の酸素原子を含む、分枝、あるいは、非分岐のペルフルオロアルキル基、あるいは、ペルフルオロエーテル基である) である。 R^{11} は、典型的には、 $-O-R^{12}-$ (式中、 R^{12} は、1~15の炭素原子、および、0~4の酸素原子を含む、分枝、あるいは、非分岐のペルフルオロアルキル基、あるいは、ペルフルオロエーテル基である) である。 R^{11} はより典型的には、 $-O-R^{13}-$ (式中、 R^{13} は、1~15の炭素原子を含むパーフルオロアルキル基である) である。 R^{11} の例としては、以下のものを含む。

10

20

30

40

50

- $(CF_2)_n$ - (式中、nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14あるいは15である)、
- ($-CF_2CF(CF_3)-$)_n (式中、nは、1、2、3、4あるいは5である)、
- ($-CF_2(CF_3)CF_2-$)_n (式中、nは、1、2、3、4あるいは5である)、
- ($-CF_2CF(CF_3)-$)_n - CF_2- (式中、nは、1、2、3あるいは4である)
- 、
- ($-O-CF_2CF_2-$)_n (式中、nは、1、2、3、4、5、6あるいは7である)
- 、
- ($-O-CF_2CF_2CF_2-$)_n (式中、nは、1、2、3、4、あるいは5である)、
- ($-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-$)_n (式中、nは、1、2あるいは3である)、
- ($-O-CF_2CF(CF_3)-$)_n (式中、nは、1、2、3、4あるいは5である)
- 、
- ($-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-$)_n (式中、nは、1、2あるいは3である)、
- ($-O-CF(CF_3)CF_2-$)_n (式中、nは、1、2、3、4あるいは5である)
- 、
- ($-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-$)_n (式中、nは、1、2あるいは3である)、
- ($-O-CF_2CF(CF_3)-$)_n - $O-CF_2CF_2-$ (式中、nは、1、2、3あるいは4である)、
- ($-O-CF_2CF(CF_2CF_3)-$)_n - $O-CF_2CF_2-$ (式中、nは、1、2あるいは3である)、
- ($-O-CF(CF_3)CF_2-$)_n - $O-CF_2CF_2-$ (式中、nは、1、2、3あるいは4である)、
- ($-O-CF(CF_2CF_3)CF_2-$)_n - $O-CF_2CF_2-$ (式中、nは、1、2あるいは3である)、
- $O-(CF_2)_n$ (式中、nは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、

12、13あるいは14である)。

【0011】

R¹⁰は、典型的には、 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X$ 、または、 $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_2X$ であり、最も典型的には、 $-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-SO_2X$ である。その $-SO_2X$ 基は、重合時、最も典型的には、 $-SO_2F$ であり、すなわち、XはFである。その $-SO_2X$ 基は、高分子電解質としてフルオロポリマーを使用する前の、ある時点で、典型的には、 $-SO_3H$ に変換される。第1の側基R¹⁰を供給するフルオロモノマーは、米国特許第6,624,328号明細書に開示される方法を含むいかなる適切な手段によっても合成できる。

【0012】

そのポリマーは、いかなる適切な方法によっても製造でき、その方法には、乳化重合、押出し重合、超臨界二酸化炭素中の重合、溶液、あるいは、懸濁液内での重合等が含まれ、2003年10月30日に出願された米国特許出願第10/697,768号明細書(代理人整理番号58585US002)および上記特許内に引用されている引例に開示されている方法が含まれる。

【0013】

ある実施態様においては、ペンダント基に含まれる、ほとんどの、あるいは、全ての $-SO_2X$ 基は、重合時、 $-SO_2F$ 形状で、そして、架橋前に、 $-SO_2F$ 基の一部が $-SO_2Cl$ に変換される。典型的には、 $-SO_2F$ 基の1~50%が $-SO_2Cl$ に変換される。変換度は、選択できるので、得られる架橋ポリマーは、非架橋スルホン基がスルホン酸に変換されるとき、下記の水和生成物および等量パラメータを満たす。 $-SO_2F$ は、いかなる適切な方法によっても $-SO_2Cl$ に変換できる。かかる一方法において、 $-SO_2F$ 基は、ヒドラジン、あるいは、メルカプトエタノール等のメルカプタン等の適切な還元剤を使用して $-SO_2H$ に還元され、そして、その後、ハイポクロリド、あるいは、塩素を有する $-SO_2Cl$ に変換される。他のかかる方法において、 $-SO_2F$ 基は、その $-SO_2F$ 基をスルホン酸に加水分解し、そして、その後、ピリジン触媒を有する乾燥トルエン中で塩化オキサリルと反応させることにより、 $-SO_2Cl$ 基に変換できる。あるいは、用意されたそのポリマーは、 $-SO_3H$ 基を含んでおり、その $-SO_3H$ 基の一部は、その後、架橋前に $-SO_2Cl$ 基に変換される。典型的に、1~50%の $-SO_3H$ 基が $-SO_2Cl$ 基に変換される。変換度は選択できるので、非架橋基がスルホン酸に変換されるとき、得られる架橋ポリマーは、下記の水和生成物および等量パラメータを満たす。 $-SO_3H$ 基は、いかなる適切な方法によっても $-SO_2Cl$ 基に変換できる。かかる一方法において、 $-SO_3H$ 基は、ピリジン触媒を有する乾燥トルエン中で塩化オキサリルと反応させて $-SO_2Cl$ 基に変換できる。

【0014】

一実施態様においては、重合時、ペンダント基に含まれる $-SO_2X$ 基は、 $-SO_2F$ 形状、あるいは、 $-SO_2H$ 形状(スルホン酸)であり、すなわち、モノマー混合物は、スルホンフルオリド官能性モノマーおよびスルフィン酸官能性モノマーの両方を含む。モノマーの割合は選択できるので、スルホンフルオリド基がスルホン酸に変換されるとき、得られる架橋ポリマーは、下記の水和生成物および等量パラメータを満たす。したがって、スルフィン酸基が架橋されるとき、所望の重合度が達成される。架橋前、その $-SO_2H$ 基は、いかなる適切な方法によっても $-SO_2Cl$ に変換できる。かかる一方法においては、 $-SO_2H$ 基は、ハイポクロリド、あるいは、塩素を有する $-SO_2Cl$ に変換される。

【0015】

一実施態様においては、重合時、ペンダント基に含まれる $-SO_2X$ 基は、 $-SO_2F$ 形状、あるいは、 $-SO_2Cl$ 形状であり、すなわち、モノマー混合物は、スルホンフルオリド官能性モノマーおよび塩化スルホン官能性モノマーの両方を含む。モノマーの割合は選択できるので、スルホンフルオリド基がスルホン酸に変換されるとき、得られる架橋ポリマーは、下記の水和生成物および等量パラメータを満たす。したがって、塩化ス

10

20

30

40

50

ルホニル基が架橋されるとき、所望の架橋度が達成される。

【0016】

本発明の一実施態様において、架橋前に、そのポリマーを架橋剤に接触させる。いかなる適切な架橋剤も使用できるので、ペンダント基から $-SO_2Cl$ を除去することにより生成された、少なくとも2つのラジカルと反応する。本発明を実施するのに有益であろう架橋剤には、多芳香族種、あるいは、ポリビニル種が含まれる。本発明を実施するのに有益な架橋剤の例には、ジフェニルエーテル、ジフェノキシアルカン、ジフェノキシエーテル、ジフェノキシポリエーテル、ジアリル種、トリアリル種、テトラアリル種等が含まれる。架橋剤とポリマーとは、溶液中あるいは懸濁液中で混合する、混練する、練る等の方法を含む、いかなる適切な方法によっても混合される。架橋剤は、第1のペンダント基の数に対していかなる適量も加えることができる。過剰な量の架橋剤が加えられた場合は、架橋後、余分な架橋剤は除去できる。あるいは、等モル量に満たない量の架橋剤が加えられた場合は、形成された架橋の一部のみが架橋剤の分子を通るであろうと思われる。

10

【0017】

本発明の一実施態様においては、ポリマー、あるいはポリマー/架橋剤ブレンドは、架橋前に、膜中に形成される。膜を形成するのにいかなる適切な方法も使用できる。ポリマーは、典型的には、懸濁液あるいは溶液からキャストされる。バー塗布、スプレー塗布、スリット塗布、刷毛塗布等が含まれる、任意適切なキャスト法も使用される。あるいは、膜は、押し出し成形等の熔融加工によりニートポリマーから形成できる。形成後、その膜はアニールできる。典型的には、その膜は、90ミクロン以下の厚さを、より典型的には、60ミクロンの以下の厚さを、そして、最も典型的には30ミクロンの厚さを有する。膜の厚さが薄いほど、イオン通過に対する抵抗はより小さくなる。燃料電池を使用する際には、このことにより、より低い温度での作業を提供し、使用可能エネルギーをより多く出力することになる。より薄い膜は、使用時に構造状の完全性を保持できる材料で製造されねばならない。

20

【0018】

更なる実施態様においては、ポリマーは、架橋前に、典型的には、90ミクロン以下の厚さを、より典型的には、60ミクロンの以下の厚さを、そして、最も典型的には30ミクロンの厚さを有する薄膜の形状で、多孔質支持マトリックスへ吸入できる。ポリマーを多孔質支持マトリックスへ吸入させるのには、超過圧力、真空、ウィッキング、浸漬等の方法を含むいかなる適切な方法も使用できる。ポリマーがアミジン基に反応すると、マトリックスに埋め込まれる。いかなる適切な支持マトリックスも使用できる。典型的には、支持マトリックスは、非導電性である。典型的には、支持マトリックスは、フルオロポリマーを、最も典型的には、過フッ素化されているフルオロポリマーから構成される。典型的なマトリックスには、二軸延伸されたポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ウェブ等のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が含まれる。追加の実施態様は、再発行米国特許第 Re. 37, 307号明細書、再発行米国特許第 Re. 37, 656号明細書、再発行米国特許第 Re. 37, 701号明細書および米国特許第 6, 254, 978号明細書にある。

30

【0019】

架橋反応はいかなる適切な方法によっても実施できる。典型的には、所望の架橋度を形成するのに十分な電磁波放射を、典型的には紫外線帯に、照射することにより、その反応が達成される。あるいは、ポリマーにラジカル開始剤を曝すことができる。いかなる適切な開始剤も使用できるので、使用される量において、所望の架橋度を形成することが最適である。ラジカル開始剤は、熱開始剤、あるいは、光開始剤である。適切な開始剤には、ジチオン酸ナトリウム、過酸化水素、アゾ化合物、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類等のジチオン酸塩が含まれる。架橋剤とポリマーとは、溶液中あるいは懸濁液中で混合する、混練する、練る等の方法を含むいかなる適切な方法によっても混合される。膜がアニールされている間を通してまたはその一部において、開始剤の活性化が生じるであろうし、あるいは、熱、光、あるいはその両方を適用することにより、いかなるアニーリングス

40

50

トップとも別個に、開始剤の活性化を実施できる。

【0020】

理論に縛られることを望まないが、塩化スルホニル基は、典型的には、電磁波照射、あるいは、ラジカル開始剤を適用することで除去でき、他のポリマースtrand、あるいは、架橋剤と直ちに共有結合し架橋を形成するラジカルを残す。膜がアニールされている間を通してまたは一部において、ポリマーの架橋ステップが生じるであろうし、あるいは、任意のアニリングステップとは別個に、ポリマーの架橋ステップを実施できる。

【0021】

架橋後、ペンダント基の残りの硫黄含有官能基は、いかなる適切なプロセスによっても、スルホン酸形に変換できる。スルホニルハライド基は加水分解により変換できる。典型的な一プロセスにおいて、ポリマーは強塩基の水溶液に浸され、その後、酸性化される。典型的な一実施態様において、ポリマー膜を、80 のKOH15%水溶液に1時間浸し、そして、80 の20%硝酸で2度洗浄し、そして、純水で2度煮沸する。

10

【0022】

15,000超の、より典型的には、18,000超の、より典型的には、22,000超の、最も典型的には、25,000超の水和生成物(HP)を生じるのに十分な量の酸性官能ペンダント基が、典型的には存在する。一般的に、水和生成物の数が多ければ、イオン伝導度も、それに対応して高くなる。

【0023】

1200未満の、より典型的には、1100未満の、より典型的には、1000未満の、より典型的には、900未満の等量(EW)を生じるのに十分な量の酸性官能ペンダント基が、典型的には存在する。

20

【0024】

本発明の方法により製造される膜は、他の方法により製造された膜と化学構造において、架橋構造において、架橋の配置において、酸性官能基の配置等において、異なるものである場合もある。

【0025】

本発明は、燃料電池等の電解槽に使用するポリマー電解質膜を製造する際に有益である。

【0026】

本発明の種々の修正および変更は、本発明の範囲および精神から逸脱することなく当業者にとって自明であり、本発明は、本願中に記載された実施態様に、過度に限定されるものではないということが理解されるはずである。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US2004/038336
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/24 C08L27/12 C08J5/22		
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		
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.
X	US 4 734 474 A (HAMADA ET AL) 29 March 1988 (1988-03-29) column 1, line 33 - line 45 column 1, line 56 - column 2, line 22 column 6, line 26 - line 31	1, 2, 5-9, 11
X	US 4 391 844 A (BACZEK ET AL) 5 July 1983 (1983-07-05) claims 1, 4, 5 column 2, line 31 - line 54 column 3, line 12 - column 4, line 57 column 7, line 6 - line 15 examples III-VII	1, 2, 5, 7-12
<input 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		Date of mailing of the international search report
24 February 2005		03/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hallemesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/038336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4734474 A	29-03-1988	JP 1914514 C	23-03-1995
		JP 6041494 B	01-06-1994
		JP 61060712 A	28-03-1986
		CN 86101978 A ,B	16-09-1987
		EP 0233969 A1	02-09-1987
US 4391844 A	05-07-1983	NONE	

フロントページの続き

(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 ジン, ナイヨン

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, スリーエム センター

(72) 発明者 ハムロック, スティーブン ジェイ.

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, スリーエム センター

F ターム(参考) 4F070 AA77 AB09 AC38 AC65 AE08 GA04 GA05 GC02

5G301 CA30 CD01 CE01

5H026 AA06 BB00 BB10 CX04 EE18 EE19