

【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】令和 2 年 5 月 7 日 (2020.5.7)

【公表番号】特表 2019-518809 (P2019-518809A)

【公表日】令和 1 年 7 月 4 日 (2019.7.4)

【年通号数】公開・登録公報 2019-026

【出願番号】特願 2018-550323 (P2018-550323)

【国際特許分類】

C 0 8 G 10/00 (2006.01)

H 0 1 M 8/1018 (2016.01)

H 0 1 M 8/10 (2016.01)

H 0 1 M 8/106 (2016.01)

H 0 1 M 8/1062 (2016.01)

H 0 1 M 4/86 (2006.01)

H 0 1 B 1/06 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 10/00

H 0 1 M 8/1018

H 0 1 M 8/10 1 0 1

H 0 1 M 8/106

H 0 1 M 8/1062

H 0 1 M 4/86 B

H 0 1 B 1/06 A

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 3 月 26 日 (2020.3.26)

【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

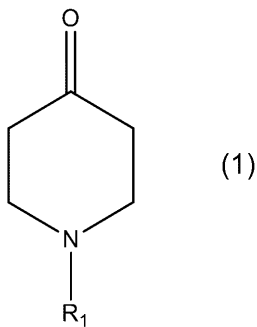
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

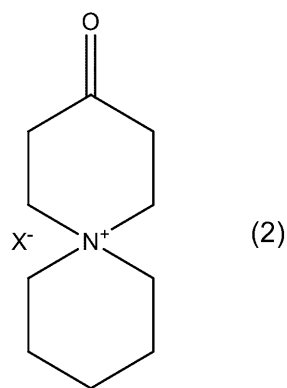
( i ) 式：

【化 1】



を有するピペリドンモノマー、または式：

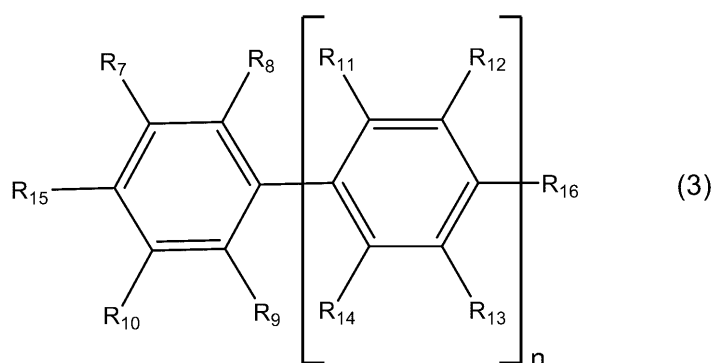
## 【化 2】



を有する 3 - オキソ - 6 - アゾニアスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン塩モノマー；

( i i ) 式：

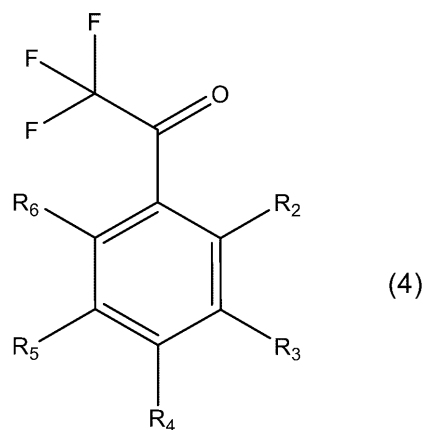
## 【化 3】



を有する芳香族モノマー；および

( i i i ) 任意選択で、式：

## 【化 4】



を有するトリフルオロアセトフェノンモノマー；

を含む重合混合物の反応生成物を含むポリマーであって、式中、

$R_1$  は、アルキル、アルケニルまたはアルキニルであり、任意選択で前記アルキル、アルケニルまたはアルキニルはフルオライドで置換されていてもよく；

$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、および  $R_{16}$  は、それぞれ独立的に、水素、アルキル、アルケニルまたはアルキニルであり、任意選択で前記アルキル、アルケニルまたはアルキニルはフルオライドで置換されていてもよく；

$n$  は 0、1、2 または 3 であり；

$X^-$  はアニオンであり；

以下のいずれかの特徴を有する、ポリマー。

1) 前記重合混合物が前記トリフルオロアセトフェノンモノマーを含む。

2) 前記ピペリドンモノマーまたは前記 3 - オキソ - 6 - アゾニアスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン塩モノマー、前記芳香族モノマー、および任意選択で前記重合混合物の前記トリフルオロアセトフェノンモノマーが、有機溶媒中に溶解され、かつ重合触媒の存在下で - 78 ~ 0 の温度範囲内にて、1時間 ~ 121時間放置される処理により、前記ポリマーが取得される。

【請求項 2】

前記重合混合物が前記トリフルオロアセトフェンモノマーを含む、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

前記ピペリドンモノマーまたは前記 3 - オキソ - 6 - アゾニアスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン塩モノマー、前記芳香族モノマー、および任意選択で前記重合混合物の前記トリフルオロアセトフェノンモノマーが、有機溶媒中に溶解され、かつ重合触媒の存在下で - 78 ~ 0 の温度範囲内にて、1時間 ~ 121時間放置される処理により、前記ポリマーが取得される、請求項 1 または請求項 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

アルキル化剤と、前記ピペリドンモノマーを含む重合混合物の反応生成物を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリマーと、の反応生成物を含む、ポリマー。

【請求項 5】

塩基と、請求項 4 のポリマーまたは前記 3 - オキソ - 6 - アゾニアスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン塩を含む重合混合物の反応生成物を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリマーのいずれかと、の反応生成物を含む、ポリマー。

【請求項 6】

前記ピペリドンモノマーが N - メチル - 4 - ピペリドンを含み；前記 3 - オキソ - 6 - アゾニアスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカン塩モノマーが 3 - オキソ - 6 - アゾニアスピロ [ 5 . 5 ] ウンデカンヨードライドを含み；前記 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセトフェノンモノマーが 2 , 2 , 2 - トリフルオロアセトフェノンを含み；前記芳香族モノマーがビフェニル、パラ - テルフェニル、パラ - クアテルフェニルまたはベンゼンを含む、または

$R_1$  がアルキルであり； $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、および  $R_{16}$  が、それぞれ独立的に、水素、あるいは任意選択でフルオライドで置換されていてもよいアルキルである、または、

$R_1$  がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシルであり； $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、および  $R_{16}$  が、それぞれ独立的に、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシルであるか、あるいは任意選択でフルオライドで置換されていてもよいメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシルである、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項のポリマー。

【請求項 7】

前記塩基がヒドロキシド含有塩基を含む、請求項 5 または請求項 6 に記載のポリマー。

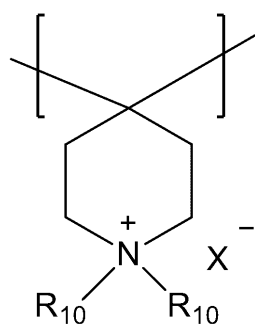
【請求項 8】

前記ヒドロキシド含有塩基が水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを含む、請求項 7 のポリマー。

【請求項 9】

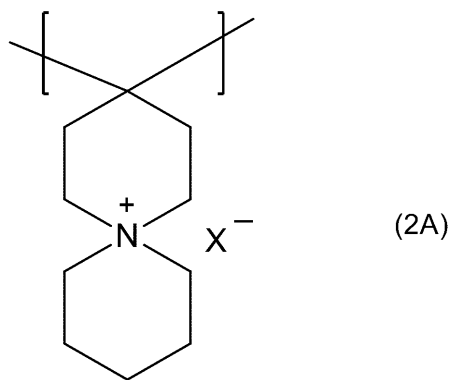
式 1 A または 2 A、3 A、および任意選択で 4 A、の構造単位を含むアニオン交換ポリマーであって、前記ポリマーを形成するための重合反応で使用されるモノマーの量から計算された前記ポリマー中の式 1 A または 2 A および式 4 A の構造単位のマール分率の合計が式 3 A のマール分率と等しく、前記重合反応で使用されるモノマーの量から計算された式 3 A の構造単位に対する式 1 A または 2 A の構造単位のマール比が 0 . 01 ~ 1 であり、式 1 A、2 A、3 A および 4 A の構造単位が、構造：

【化 5】

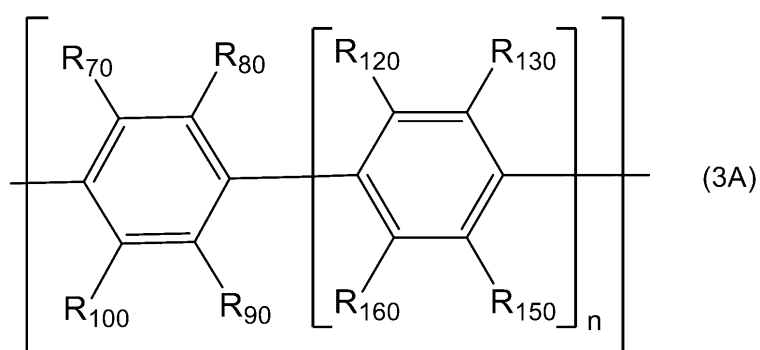


(1A)

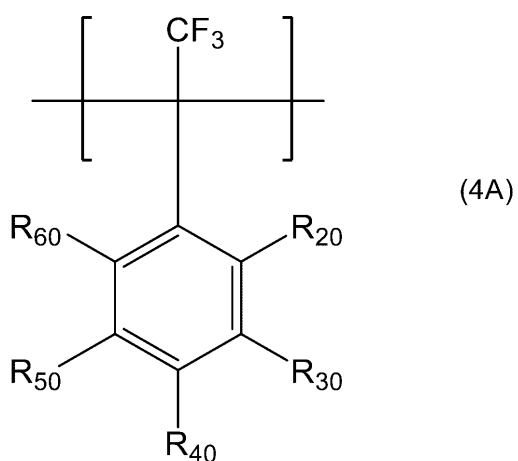
;



;



; および



を有し、式中、

$R_{10}$  は、それぞれ独立的に、アルキル、アルケニルまたはアルキニルであり、任意選択で前記アルキル、アルケニルまたはアルキニルはフルオライドで置換されていてもよく；

$R_{20}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{40}$ 、 $R_{50}$ 、 $R_{60}$ 、 $R_{70}$ 、 $R_{80}$ 、 $R_{90}$ 、 $R_{100}$ 、 $R_{120}$ 、 $R_{130}$ 、 $R_{150}$ 、および  $R_{160}$  は、それぞれ独立的に、水素、アルキル、アルケニルまたはアルキニルであり、任意選択で前記アルキル、アルケニルまたはアルキニルはフルオライドで置換されていてもよく；

$n$  は 0、1、2 または 3 であり；

$X^-$  はアニオンであり；

以下のいずれかの特徴を有する、アニオン交換ポリマー。

1) 前記アニオン交換ポリマーが式 1 A または 2 A、3 A および 4 A の構造単位を含む。

2) 前記重合混合物の前記モノマーが有機溶媒に溶解され、かつ重合触媒の存在下で - 78 ~ 0 の温度範囲内にて、1 時間 ~ 12 時間放置されることにより、前記アニオン交換ポリマーが取得可能である。

【請求項 10】

前記アニオン交換ポリマーが式 1 A または 2 A、3 A および 4 A の構造単位を含む請求項 9 に記載のアニオン交換ポリマー。

【請求項 11】

前記重合混合物の前記モノマーが有機溶媒に溶解され、かつ重合触媒の存在下で - 78 ~ 0 の温度範囲内にて、1 時間 ~ 12 時間放置されることにより、前記アニオン交換ポリマーが取得可能である、請求項 9 または請求項 10 に記載のアニオン交換ポリマー。

【請求項 12】

前記 X がハロゲン化物、 $\text{BF}_4^-$ 、または  $\text{PF}_6^-$  であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 13】

エーテル結合を含まないポリ(アリールピペリジニウム)骨格を含むヒドロキシド交換ポリマーであって、

95 の純水に浸された場合に前記ポリマーの乾燥重量に基づいて 60 % 以下の水取り込みを有するか、または少なくとも  $100 \text{ mS/cm}$  という 95 の純水中でのヒドロキシド伝導度を有する、ヒドロキシド交換ポリマーであるか；または

前記ポリマーが、ヒドロキシド交換膜燃料電池のヒドロキシド交換膜として使用され、且つ前記燃料電池のカソードとアノードの触媒層中にヒドロキシド交換アイオノマーとして 20 % で充填され、前記燃料電池が、 $50\% \text{ Pt/C}$  触媒および  $0.4 \text{ mg Pt/cm}^2$  の触媒充填を有し、試験条件が、 $0.6 \text{ L/分}$  の水素と酸素の流速、 $0.1 \text{ MPa}_g$  の背圧、ならびにそれぞれ 95 および 98 のアノード加湿器およびカソード加湿器である場合に、少なくとも  $350 \text{ mW/cm}^2$  というピーク電力密度を有するか、あるいは

前記ポリマーが、ヒドロキシド交換膜燃料電池のヒドロキシド交換膜として使用され、且つ前記燃料電池のカソードとアノードの触媒層中にヒドロキシド交換アイオノマーとして 20 % で充填され、前記燃料電池が、 $50\% \text{ Pt/C}$  触媒および  $0.4 \text{ mg Pt/cm}^2$  の触媒充填を有し、試験条件が、 $400 \text{ mA/cm}^2$  の定電流密度、 $0.2 \text{ L/分}$  の水素と酸素の流速、 $0.05 \text{ MPa}_g$  の背圧、ならびにそれぞれ 95 および 98 のアノード加湿器およびカソード加湿器である場合に、5.5 時間の稼働で電圧低下が 20 % 以下であり、5.5 時間の稼働で抵抗増加が 20 % 以下である、ヒドロキシド交換ポリマー。

【請求項 14】

請求項 5 ~ 8、または請求項 12 のいずれか 1 項のポリマーを作製する方法であって、有機溶媒および重合触媒の存在下で前記ピペリドンモノマーと、任意選択で前記 2, 2, 2-トリフルオロアセトフェノンモノマーと、前記芳香族モノマーと、を反応させてピペリジン官能化中間体ポリマーを形成すること；

有機溶媒の存在下で前記ピペリジン官能化中間体ポリマーをアルキル化してピペリジニウム官能化中間体ポリマーを形成すること；および

前記ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを塩基と反応させて前記ポリマーを形成すること、を含む、方法。

【請求項 15】

請求項 7 のポリマーを含むヒドロキシド交換ポリマー膜を作製する方法であって、

有機溶媒および重合触媒の存在下で前記ピペリドンモノマーと、任意選択で前記 2, 2, 2-トリフルオロアセトフェノンモノマーと、前記芳香族モノマーと、を反応させてピペリジン官能化中間体ポリマーを形成すること；

有機溶媒の存在下で前記ピペリジン官能化中間体ポリマーをアルキル化剤と反応させてピペリジニウム官能化中間体ポリマーを形成すること；

溶媒に前記ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを溶解させてポリマー溶液を形成すること；

前記ポリマー溶液を流延してポリマー膜を形成すること；および

前記ポリマー膜のアニオンをヒドロキシドイオンと交換して前記ヒドロキシド交換ポリマー膜を形成すること、

を含む、方法。

【請求項 16】

燃料電池、電気分解装置、電気透析装置、太陽光を利用した水素発生装置、フローバッテリー、脱塩装置、センサー、水脱塩装置、浄水器、廃水処理システム、またはイオン交換器、における使用に好適であるように任意選択で構成およびサイズ決めされたアニオン交換膜であって、請求項 5 ~ 13 のいずれか 1 項のポリマーを含む、アニオン交換膜。

【請求項 17】

燃料電池、電気分解装置、電気透析装置、太陽光を利用した水素発生装置、フローバッテリー、脱塩装置、センサー、水脱塩装置、浄水器、廃水処理システム、またはイオン交換器、における使用に好適であるように任意選択で構成およびサイズ決めされた強化電解質膜であって、請求項 5 ~ 13 のいずれか 1 項のポリマーで含浸された多孔性基材を含む、強化電解質膜。

【請求項 18】

請求項 5 ~ 13 のいずれか 1 項のポリマー、請求項 16 の前記アニオン交換膜または請求項 17 の前記強化電解質膜を備える、燃料電池、電気分解装置、電気透析装置、太陽光を利用した水素発生装置、フローバッテリー、脱塩装置、センサー、水脱塩装置、浄水器、廃水処理システム、またはイオン交換器。

【請求項 19】

前記多孔性基材が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはポリ(エーテル)ケトンを含む膜を含み、前記膜が、任意選択で寸法安定性のある膜であってもよく；

前記多孔性基材が、ポリマーフィブリルの多孔質微細構造を有するか；

前記多孔性基材の内部容積が、前記ポリマーでの含浸によって実質的に閉塞されているか；

前記多孔性基材が、フィブリルによって相互接続された節の微細構造を含むか；または

前記多孔性基材が、約 1 ミクロン ~ 約 30 ミクロンの厚さを有する、

請求項 17 に記載の膜。

【請求項 20】

前記膜が、前記基材を前記ポリマーで複数回含浸することによって調製されるか；あるいは

前記膜が、

前記多孔性基材を液体中で湿らせて湿った基材を形成すること、

前記ポリマーを溶媒に溶解させて均一な溶液を形成すること、

前記湿った基材上に前記溶液を適用して強化膜を形成すること、および

前記膜を乾燥させること、

によって調製される；

請求項 17 の膜。