

(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2020-534400
(P2020-534400A)

(43) 公表日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 214/26 (2006.01)	C08F 214/26	4 J 1 O O
C08F 216/14 (2006.01)	C08F 216/14	4 K O 2 1
H01M 8/10 (2016.01)	H01M 8/10	1 O 1
H01M 8/1039 (2016.01)	H01M 8/1039	5 H 1 2 6
H01M 8/1067 (2016.01)	H01M 8/1067	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-515159 (P2020-515159)	(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成30年9月14日 (2018.9.14)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(85) 翻訳文提出日	令和2年3月13日 (2020.3.13)	(74) 代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(86) 國際出願番号	PCT/US2018/051094	(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(87) 國際公開番号	W02019/055791	(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(87) 國際公開日	平成31年3月21日 (2019.3.21)	(74) 代理人	100171701 弁理士 浅村 敏一
(31) 優先権主張番号	62/558,655		
(32) 優先日	平成29年9月14日 (2017.9.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	62/558,671		
(32) 優先日	平成29年9月14日 (2017.9.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スルホニルベンダント基を有するフッ素化コポリマー、並びにそれを含む組成物及び物品

(57) 【要約】

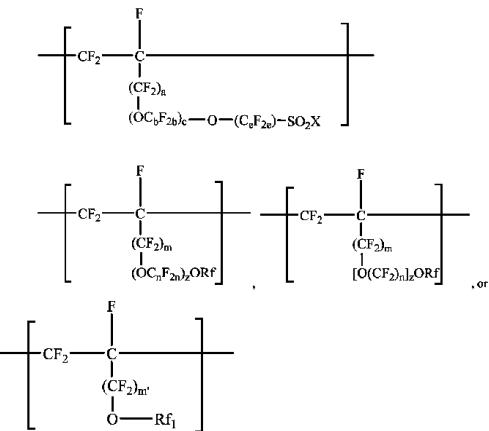
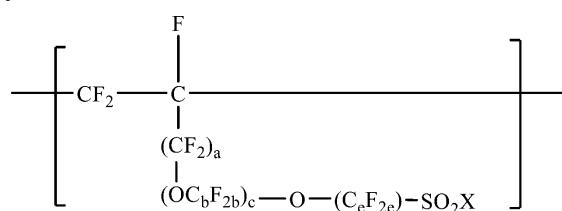
コポリマーは、式 - [C F 2 - C F 2] - で表される

二価の単位と、式

で表される二価の単位と、独立して式

又は

で表される 1 つ以上の二価の単位とを含む。コポリマーは、300 ~ 2000 の範囲の - S O 2 X 当量重量を有する。コポリマーを含むポリマー電解質膜、及びこのようなポリマー電解質膜を含む膜電極接合体も提供する。

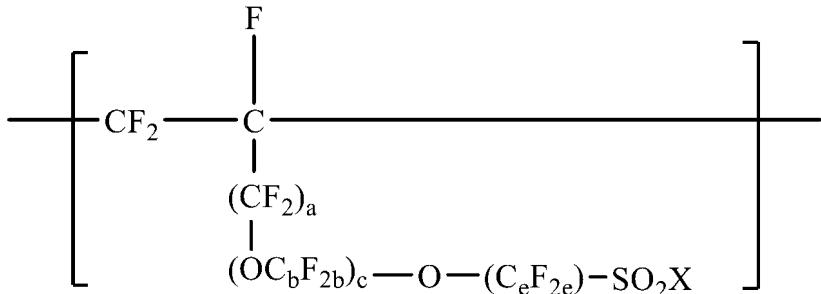


【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 - [C F₂ - C F₂] - で表される二価の単位と、
独立して式

【化1】



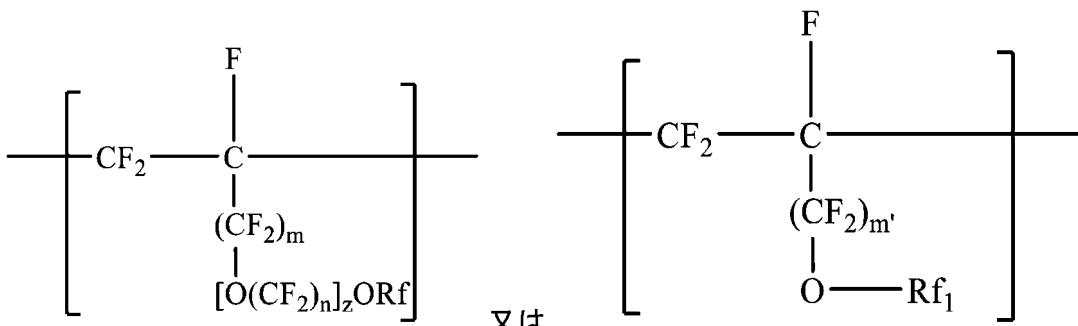
10

[式中、aは0又は1であり、bは2~8であり、cは0~2であり、eは1~8であり、各Xは独立して、F、-NZH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X'、又は-OZであり、ここで、Zは独立して、水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、X'は独立して、-NZH又は-OZであり、各dは独立して1~6である]で表される二価の単位と、

独立して式

20

【化2】



30

[式中、Rf₁は、1~8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは1又は2であり、各nは独立して1、3又は4であり、mは0又は1であり、m'は0又は1であり、Rf₁は、3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、ただし、zが2である場合、1つのnは2であってもよく、aが1である場合、nは2であってもよく、且つ、m'が1である場合、Rf₁は3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5~8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基である]で表される1つ以上の二価の単位とを含む、コポリマーであって、

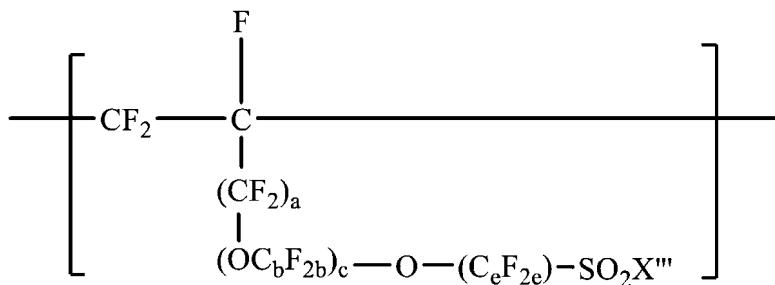
300~2000の範囲の-SO₂X当量重量を有する、コポリマー。

40

【請求項2】

式 - [C F₂ - C F₂] - で表される二価の単位と、
独立して式

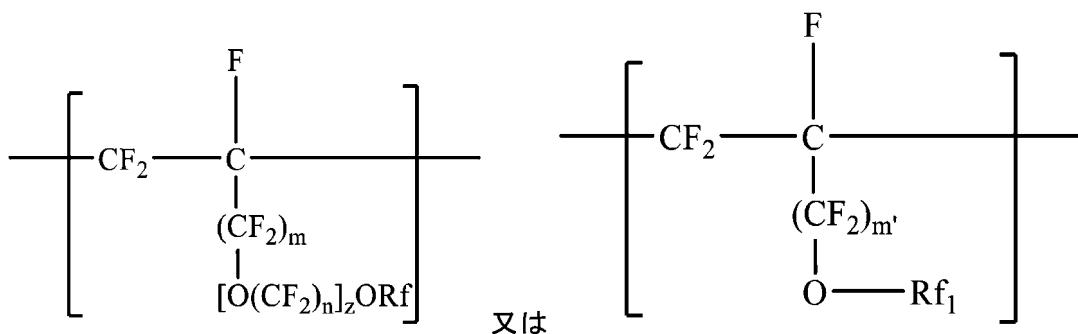
【化3】



[式中、aは0又は1であり、bは2~8であり、cは0~2であり、eは1~8であり、各X'、'は独立して、-NZH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、又は-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X'であり、ここで、Zは水素、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、X'は独立して、-NZH又は-OZであり、各dは独立して1~6である]で表される二価の単位と、

独立して式

【化4】



[式中、Rfは、1~8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは1又は2であり、各nは独立して1~4であり、mは0又は1であり、m'は0又は1であり、Rf₁は、3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、ただし、m'が1である場合、Rf₁は3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5~8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基である]で表される、1つ以上の他のフッ素化された二価の単位とを含む、コポリマーであって、

300~2000の範囲の-SO₂X当量重量を有する、コポリマー。

【請求項3】

bが2又は3であり、cが0又は1であり、eが2又は4である、請求項1又は2に記載のコポリマー。

【請求項4】

更に、次のうちの少なくとも1つ：

aが0である場合、nは3ではない、又は

a及びcが0である場合、eは2ではない

を条件とする、請求項1~3のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項5】

少なくとも1つのnが1である、請求項1~4のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項6】

クロロトリフルオロエチレンに由来する二価の単位、又はヘキサフルオロプロピレンに由来する二価の単位のうちの少なくとも1つを更に含む、請求項1~5のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項7】

前記コポリマーが、独立して式

10

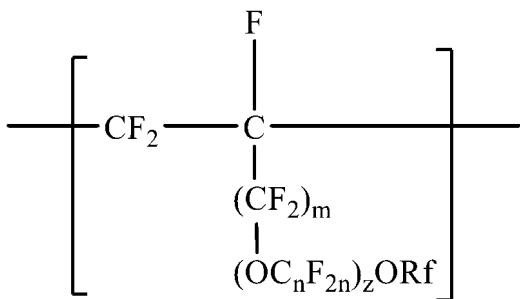
20

30

40

50

【化5】

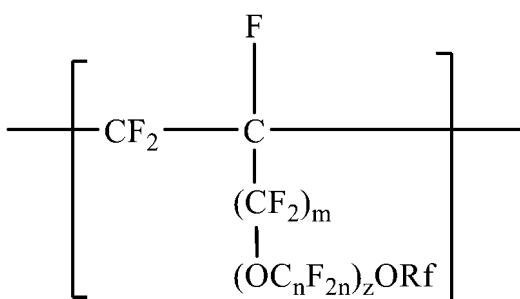


で表される二価の単位を含み、 a のうちの少なくとも1つが1であるか、又は m が1である、請求項1～6のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項8】

独立して式

【化6】



で表される二価の単位が、前記コポリマー中の二価の単位の総モル数を基準として、3～20又は4～15モルパーセントの範囲で存在する、請求項1～7のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項9】

最高で20のガラス転移温度を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項10】

1000超の-SO₂X当量重量を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載のコポリマー。

30

【請求項11】

c のうちの少なくとも1つが1若しくは2であるか、又は e が3～8である、請求項1～10のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一項に記載のコポリマーを含む、触媒インク。

【請求項13】

請求項1～11のいずれか一項に記載のコポリマーを含む、ポリマー電解質膜。

【請求項14】

セリウムカチオン、マンガンカチオン、ルテニウムカチオン、又は酸化セリウムのうちの少なくとも1つを更に含む、請求項13に記載のポリマー電解質膜。

40

【請求項15】

請求項13若しくは14に記載のポリマー電解質膜、又は請求項12に記載の触媒インクのうちの少なくとも1つを含む、膜電極接合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年9月14日に出願された米国特許仮出願第62/558,655号及び同第62/558,671号、並びに2018年9月13日に出願された同第62

50

/ 7 3 0 , 6 4 8 号の優先権を主張し、これらの開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0 0 0 2】

テトラフルオロエチレンと、スルホニルフルオリドペンドント基を含むポリフルオロビニルオキシモノマーとのコポリマーが作製されている。例えば、米国特許第3,282,875号(Connolly)、同第3,718,627号(Groot)、及び同第4,267,364号(Groot)を参照されたい。フッ素化オレフィンと、ポリフルオロアリルオキシスルホニルフルオリドとのコポリマーが作製されている。例えば、米国特許第4,273,729号(Krespan)、及び同第8,227,139号(Watakabe)、並びに国際公開PCT出願第00/24709号(Farnhamら)を参照されたい。これらのコポリマーのスルホニルフルオリドを加水分解して、酸又は酸塩を形成することで、アイオノマーとも呼ばれるイオン性コポリマーがもたらされる。

10

【0 0 0 3】

最近開示されたあるアイオノマーは、高い酸素透過性を有すると言われている。例えば、米国特許出願公開第2017/0183435号(Ino)、同第2013/0253157号(Takami)、同第2013/0245219号(Perry)、及び同第2013/0252134号(Takami)、並びに米国特許第8,470,943号(Watakabe)を参照されたい。

20

【発明の概要】

【0 0 0 4】

テトラフルオロエチレンと、ポリフルオロビニルオキシ又はポリフルオロアリルオキシスルホニルフルオリドモノマーとから作製されたアイオノマーは公知であるが、これらの材料のあるものは高度に結晶質であり、一般的な溶媒(例えば、水及びアルコール混合物)中に高い固体割合(例えば、少なくとも20%固体)で分散させるのは困難である。高い割合の固体を達成することは、高当量重量のアイオノマーが所望される場合、特に困難であり得る。高い固体割合は、膜電極接合体のためのより厚い膜を作製するのに有用である。薄い膜が望ましい用途もある(例えば、自動車用の膜は約12マイクロメートルの厚さであり得る)が、より厚い膜(例えば、30マイクロメートル超又は50マイクロメートル超)を必要とする用途もある。より高い割合の固体を使用することで厚さを増加させることは、マルチパスプロセスによって厚さを構築するより有利である。更に、一般的な溶媒中の溶解度が上昇することによって、DMF又はDMSOなどの高沸点溶媒を使用する必要性をなくすことができ、アイオノマー膜の製造プロセスの際に、より低い製造温度を使用することが可能になる。膜又は電極触媒粒子について、より低いコーティング温度で動作させることは、製造する物品全体を保護するのに役立つ。

30

【0 0 0 5】

燃料電池における膜用途のための低い水素透過性を有する加工しやすいアイオノマー、又は電極用途のための高い酸素透過性のアイオノマーも、実現することは困難である。固体ポリマー電解質燃料電池において有用な膜電極接合体は、触媒(例えば、白金)とアイオノマーとを含む電極触媒層を含む。触媒(例えば、白金)は典型的に高価であるため、触媒の量を減少させることが望ましい場合がある。電極に使用されるアイオノマーについては、抵抗を最小化するために高い酸素透過性が望ましい。イオン性触媒層においては、イオン伝導性を低下させることなく、高い酸素透過性を有することが望ましい。

40

【0 0 0 6】

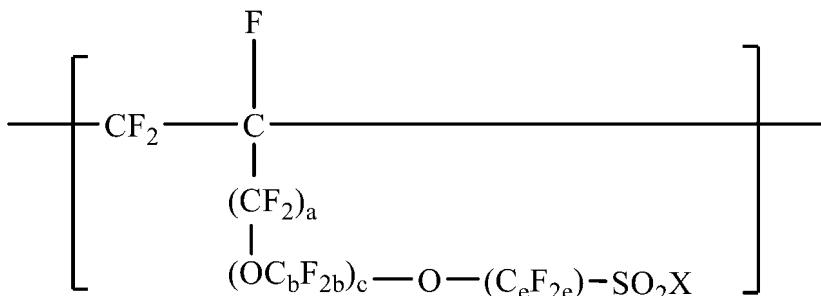
本開示のコポリマーは、テトラフルオロエチレンと、スルホニル基含有モノマー単位とに加えて、より長い鎖又は分枝状のビニルエーテル又はアリルエーテルモノマー単位を含む。このようなビニル及びアリルエーテルを含むことにより、溶解性が向上することによって、一般的な溶媒中の加工性プロファイルが改善され得る。このようなモノマー単位を含むことはまた、典型的には、燃料電池における膜用途のための低い水素透過性、又は電極用途のための高い酸素透過性のアイオノマーをもたらす場合がある。

50

【0007】

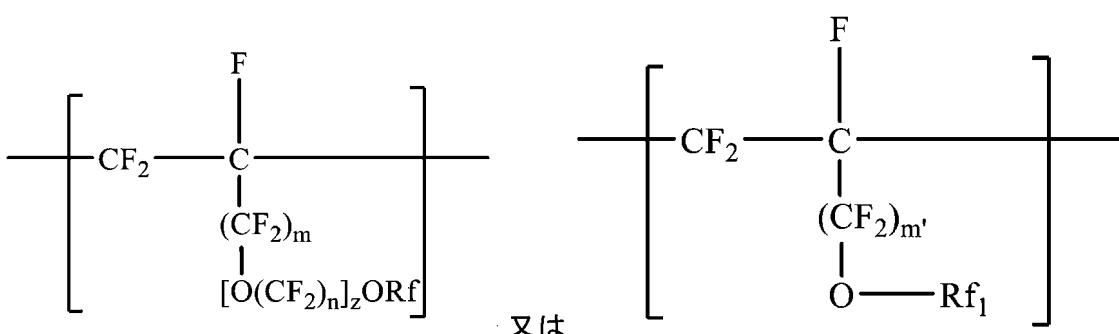
一様では、本開示は、式 - [C F₂ - C F₂] - で表される二価の単位と、独立して式

【化1】



で表される二価の単位と、独立して式

【化2】



で表される1つ以上の二価の単位とを含む、コポリマーを提供する。

【0008】

これらの式において、aは0又は1であり、bは2~8の数であり、cは0~2の数であり、eは1~8の数である。各-SO₂Xにおいて、Xは独立して、F、-NZH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X'、又は-OZ[式中、各Zは独立して、水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、X'は独立して、-NZH又は-OZであり、各dは独立して1~6である]であり、Rf₁は、1~8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは1又は2であり、各nは独立して、1、3又は4であり、m及びm'は各々独立して、0又は1であり、Rf₁は、3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、ただし、zが2である場合、1つのnは2であってもよく、aが1である場合、nは2であってもよく、且つ、m'が1である場合、Rf₁は3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5~8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基である。コポリマーは、300~2000の範囲の-SO₂X当量重量を有する。いくつかの実施形態では、Xは独立して、F、-NZH、又は-OZ[式中、各Zは独立して、水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]である。

【0009】

別の態様では、本開示は、式 - [C F₂ - C F₂] - で表される二価の単位と、独立して式

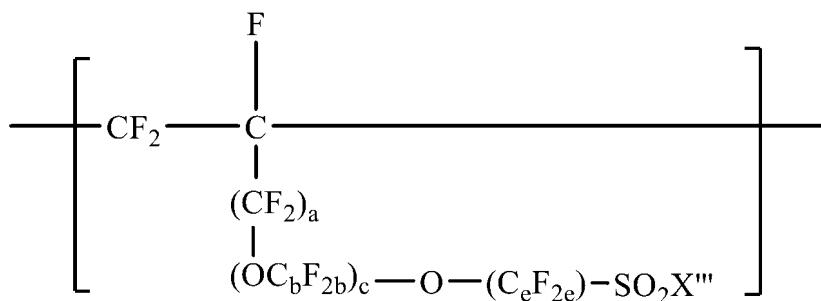
10

20

30

40

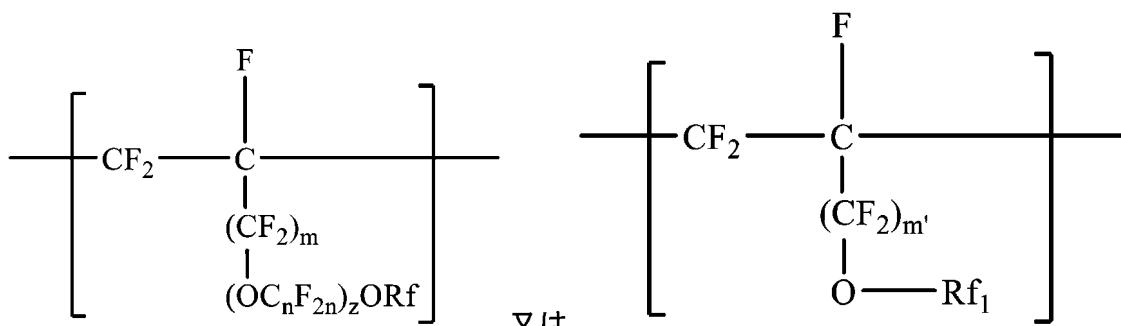
【化3】



で表される二価の単位と、独立して式

10

【化4】



20

で表される、1つ以上の他のフッ素化された二価の単位とを含む、コポリマーを提供する。

【0010】

これらの式において、aは0又は1であり、bは2~8であり、cは0~2であり、eは1~8であり、各X'、'、'は独立して、-NZH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、又は-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X' [式中、Zは水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、X'は独立して、-NZH又は-OZであり、各dは独立して1~6である]であり、Rf₁は、1~8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは1又は2であり、各nは独立して1~4であり、mは0又は1であり、m'は0又は1であり、Rf₁は3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、ただし、m'が1である場合、Rf₁は3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5~8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基である。コポリマーは300~2000の範囲の-SO₂X'、'、'当量重量を有する。

30

【0011】

別の態様では、本開示は、本開示のコポリマーを含む、ポリマー電解質膜を提供する。

【0012】

別の態様では、本開示は、本開示のコポリマーを含む、触媒インクを提供する。

40

【0013】

別の態様では、本開示は、このようなポリマー電解質膜又は触媒インクのうちの少なくとも1つを含む、膜電極接合体を提供する。

【0014】

別の態様では、本開示は、本開示のコポリマーを含む、電気化学系のためのバインダーを提供する。

【0015】

別の態様では、本開示は、このようなバインダーを含むバッテリー、又は電極を提供する。

【0016】

本出願において、

50

「1つの(a)」、「1つの(an)」及び「その(the)」などの用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示するために用いることができる一般的な種類を含む。「1つの(a)」、「1つの(an)」及び「その(the)」などの用語は、「少なくとも1つの」という用語と互換可能に使用される。

【0017】

列挙が後に続く、「のうちの少なくとも1つを含む」という語句は、列挙中の項目のうちのいずれか1つ、及び列挙中の2つ以上の項目の任意の組み合わせを含むことを指す。列挙が後に続く、「のうちの少なくとも1つ」という語句は、列挙中の項目のうちのいずれか1つ、又は列挙中の2つ以上の項目の任意の組み合わせを指す。

【0018】

「アルキル基」及び接頭辞「アルキ(alk-)」は直鎖及び分枝鎖の両方の基、並びに環状基を含む。特に指定しない限り、本明細書におけるアルキル基は最大20個の炭素原子を有する。環状基は单環であっても多環であってもよく、いくつかの実施形態では、3~10個の環状炭素原子を有してもよい。

【0019】

本明細書で使用するとき、「アリール」及び「アリーレン」という用語は、例えば、1、2又は3つの環を有し、最大4個の炭素原子を有する1つ以上のアルキル基（例えば、メチル又はエチル）、最大4個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロ基（すなわち、フルオロ、クロロ、プロモ若しくはヨード）、ヒドロキシ基、又はニトロ基を含む、任意に最大5つの置換基で置換されている環内に、任意に少なくとも1個のヘテロ原子（例えば、O、S又はN）を含有する、炭素環式芳香環又は環系を含む。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フルオレニル、並びにフリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、及びチアゾリルが挙げられる。

【0020】

「アルキレン」は、上記定義の「アルキル」基の、多価（例えば、二価又は三価）の形態である。「アリーレン」は、上記定義の「アリール」基の、多価（例えば、二価又は三価）の形態である。

【0021】

「アリールアルキレン」は、アリール基が結合している「アルキレン」部分を指す。「アルキルアリーレン」は、アルキル基が結合している「アリーレン」部分を指す。

【0022】

「ペルフルオロ」及び「ペルフルオロ化」という用語は、すべてのC-H結合がC-F結合によって置き換えられている基を指す。

【0023】

例えばペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレン基に関する、「少なくとも1つの-O-基が介在している」という語句は、その-O-基の両側にペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレンの一部を有することを指す。例えば、-CF₂-CF₂-O-CF₂-CF₂-は、1つの-O-が介在しているペルフルオロアルキレン基である。

【0024】

すべての数値範囲は、特に記述されない限り、これらの範囲の端点、及び端点同士の間の非整数値を含む（例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

【発明を実施するための形態】

【0025】

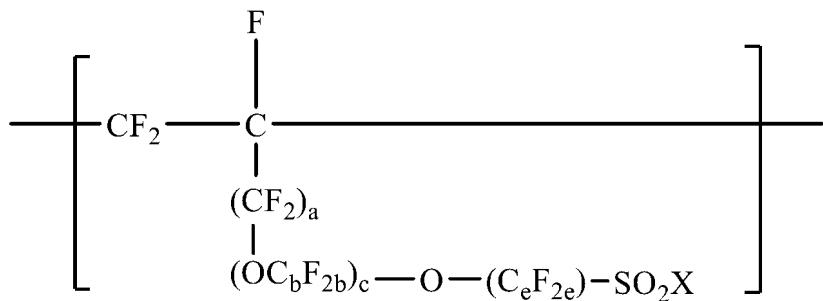
本開示によるコポリマーは、式-[CF₂-CF₂]-で表される二価の単位を含む。いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、二価の単位の総モル数を基準として少なくとも60モル%の、式-[CF₂-CF₂]-で表される二価の単位を含む。いくつかの実施形態では、コポリマーは、二価の単位の総モル数を基準として、少なくとも

65、70、75、80、又は90モル%の、式-[CF₂-CF₂]-で表される二価の単位を含む。式-[CF₂-CF₂]-で表される二価の単位は、テトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene、TFE)を含む構成成分を共重合させることによって、コポリマーに組み込まれる。いくつかの実施形態では、重合させる構成成分は、重合させる構成成分の総モル数を基準として、少なくとも60、65、70、75、80、又は90モル%のTFEを含む。

【0026】

本開示によるコポリマーは、独立して式

【化5】



10

で表される二価の単位を含む。

【0027】

この式において、aは0又は1であり、bは2~8の数であり、cは0~2の数であり、eは1~8の数である。いくつかの実施形態では、bは2~6又は2~4の数である。いくつかの実施形態では、bは2である。いくつかの実施形態では、eは1~6又は2~4の数である。いくつかの実施形態では、eは2である。いくつかの実施形態では、eは4である。いくつかの実施形態では、cは0又は1である。いくつかの実施形態では、cは0である。いくつかの実施形態では、cは0であり、eは2又は4である。いくつかの実施形態では、cは0であり、eは3~8、3~6、3~4、又は4である。いくつかの実施形態では、cのうちの少なくとも1つは1若しくは2であるか、又はeは3~8、3~6、3~4、若しくは4である。いくつかの実施形態では、a及びcが0である場合、eは3~8、3~6、3~4、又は4である。いくつかの実施形態では、bは3であり、cは1であり、eは2である。いくつかの実施形態では、bは2又は3であり、cは1であり、eは2又は4である。いくつかの実施形態では、a、b、c、及びeは、2個超、少なくとも3個、又は少なくとも4個の炭素原子をもたらすように選択され得る。C_eF_{2e}は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、C_eF_{2e}は、(CF₂)_eと表記する場合があり、これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。cが2である場合、2つのC_bF_{2b}基におけるbは、独立して選択され得る。しかしながら、C_bF_{2b}基内では、bは独立して選択されないことを当業者は理解するであろう。この式及び存在し得る任意の-SO₂X末端基においても、Xは独立して、-F、-NH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X' [式中、各dは独立して、1~6、1~4、若しくは2~4である]、又は-OZである。いくつかの実施形態では、Xは独立して、-F、-NZH、又は-OZである。いくつかの実施形態では、Xは、-NZH又は-OZである。いくつかの実施形態では、Xは-OZである。いくつかの実施形態では、Xは独立して、-NZH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、又は-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X'である。X'は独立して、-NZH又は-OZ(いくつかの実施形態では、-OZ)である。これらの実施形態のうちのいずれかでは、各Zは独立して、水素、最大4、3、2、若しくは1個の炭素原子を有するアルキル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである。四級アンモニウムカチオンは、水素及びアルキル基の任意の組み合わせで置換されていてよく、いくつかの実施形態では、アルキル基は独立して1~4個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、Zはアルカリ金属カチオンである。いくつかの実施形態では、Zは

20

30

40

50

、ナトリウム又はリチウムカチオンである。いくつかの実施形態では、Zはナトリウムカチオンである。この式で表される二価の単位を有するコポリマーは、式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 X$ ”[式中、a、b、c、及びeは、これらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりであり、各X”は独立して、-F、-NZH、又は-OZである]で表される、少なくとも1つのポリフルオロアリルオキシ又はポリフルオロビニルオキシ化合物を含む構成成分を、共重合させることによって調製することができる。この式の好適なポリフルオロアリルオキシ及びポリフルオロビニルオキシ化合物としては、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F (C F_3) - O - (C F_2)_e - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F - O - C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F - O - C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F - O - C F_2 C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F - O - C F_2 C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、及び $C F_2 = C F - O - C F_2 - C F (C F_3) - O - (C F_2)_e - SO_2 X$ ”が挙げられる。いくつかの実施形態では、式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 X$ ”で表される化合物は、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F - O - C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、又は $C F_2 = C F - O - C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”である。いくつかの実施形態では、式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 X$ ”で表される化合物は、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、又は $C F_2 = C F - O - C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”である。いくつかの実施形態では、式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 X$ ”で表される化合物は、 $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”、又は $C F_2 = C F C F_2 - O - C F_2 C F_2 C F_2 - SO_2 X$ ”である。

【0028】

式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 X$ ”で表される化合物は、公知の方法によって作製することができる。例えば、式 $F S O_2 (C F_2)_e - 1 - C (O) F$ 、又は $F S O_2 (C F_2)_e - (O C_b F_2 b)_c - 1 - C (O) F$ で表される酸フルオリドを、米国特許第4,273,729号(Krespan)に記載されているように、フッ化カリウムの存在下において、ペルフルオロアリルクロリド、ペルフルオロアリルブロミド、又はペルフルオロアリルフルオロサルフェートと反応させて、式 $C F_2 = C F C F_2 - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 F$ の化合物を作製することができる。式 $C F_2 = C F C F_2 - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 F$ の化合物を、塩基(例えば、アルカリ金属水酸化物、又は水酸化アンモニウム)で加水分解して、式 $C F_2 = C F C F_2 - (O C_b F_2 b)_c - O - (C_e F_2 e) - SO_2 X$ ”で表される化合物を得ることができる。

【0029】

本開示によるコポリマーのいくつかの実施形態では、フッ素化された二価の単位のうちの少なくともいくつかは、少なくとも1つの短鎖 $SO_2 X$ ”含有ビニルエーテルモノマーに由来する。同様に、短鎖 $SO_2 X$ ”含有ビニルエーテルモノマーは、本開示による方法で重合させるのに有用な構成成分であり得る。式 $C F_2 = C F - O - (C F_2)_2 - SO_2 X$ ”で表される短鎖 $SO_2 X$ ”含有ビニルエーテルモノマー(例えば、式 $[C F_2 = C F - O - (C F_2)_2 - SO_3]M$ [式中、Mはアルカリ金属である]、及び $C F_2 = C F - O - (C F_2)_2 - SO_2 NZH$ で表されるもの)は、公知の方法によって作製することができる。都合の良いことに、式 $[C F_2 = C F - O - (C F_2)_2 - SO_3]M$ の化合物は、式 $F C(O) - C F(C F_3) - O - (C F_2)_2 - SO_2 F$ で表される公知の化合物から、3工程で調製することができる。Gronwald, O.ら、「Synthesis of difluoroethyl perfluorosulfonat

10

20

30

40

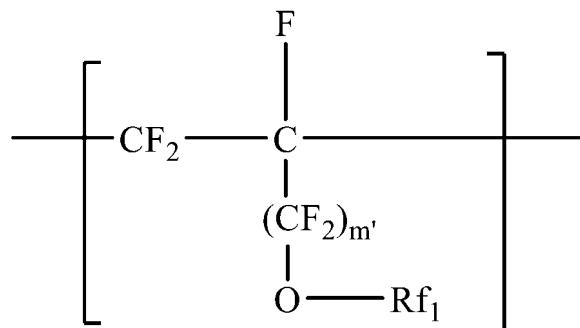
50

e monomer and its application」、J. Fluorine Chem.、2008、129、535～540において報告されているように、酸フルオリドを、水酸化ナトリウムのメタノール溶液と組み合わせて二ナトリウム塩を形成してもよく、これを無水ジグリム中で乾燥及び加熱して、カルボキシル化をもたらしてもよい。FC(=O)-CF(CF₃)-O-(CF₂)₂-SO₂Fは、米国特許第4,962,292号(Marracciniら)に記載されているように、テトラフルオロエタン- -スルトンの開環及び誘導体化によって調製することができる。式CF₂=CF-O-(CF₂)_a-SO₂X”で表される化合物は、米国特許第6,388,139号(Resnick)に記載されている式CF₂Cl-CFC1-O-(CF₂)₂-SO₂Fの化合物からハロゲンを脱離させた生成物を加水分解すること、及び又は米国特許第6,624,328号(Guerrra)に記載されているFSO₂-(CF₂)₃-O-CF(CF₃)-COO⁻)_pM⁺Pを脱カルボキシル化した生成物を加水分解することによって調製することもできる。式CF₂=CF-O-(CF₂)₂-SO₂NH₂の化合物は、例えば、Uematsu, N.ら、「Synthesis of novel perfluorosulfonamide monomers and their applications」、J. Fluorine Chem.、2006、127、1087～1095に記載されているように、環状スルホンを1当量のLHMDSと反応させることによって調製することができる。

10

【0030】

本開示によるコポリマーのいくつかの実施形態では、コポリマーは、独立して式
【化6】



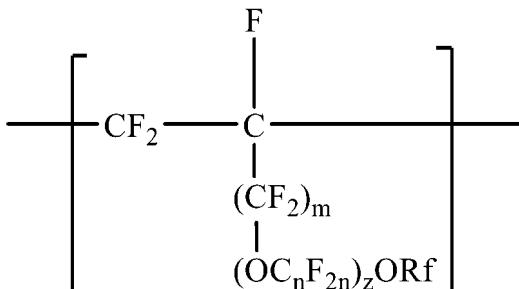
20

30

で表される二価の単位を含む。この式中、m'は0又は1であり、Rf₁は、3～8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。しかしながら、m'が1である場合、Rf₁は、3～8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5～8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基であってもよい。いくつかの実施形態では、Rf₁は、3～6個又は3～4個の炭素原子を有する、分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。これらの二価の単位が由来する有用なペルフルオロアルキルビニルエーテル(perfluoroalkyl vinyl ether、PAVE)の例は、イソ-PPVEとも呼ばれるペルフルオロイソプロピルビニルエーテル(CF₂=CFOCF(CF₃)₂)である。

【0031】

本開示によるコポリマーのいくつかの実施形態では、コポリマーは、独立して式
【化7】



40

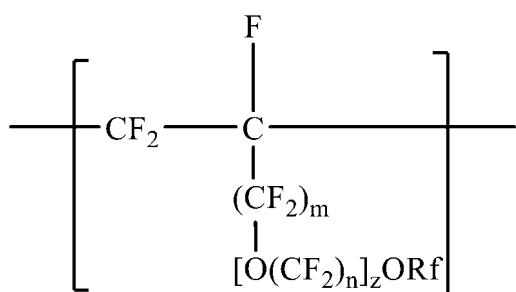
50

で表される二価の単位を含む。この式において、Rfは、1～8個の炭素原子を有し、

任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは1又は2であり、各nは独立して1~4であり、mは0又は1である。いくつかの実施形態では、nは1、3、若しくは4、又は1~3、又は2~3、又は2~4である。例えば、zが2である場合、1つのnは2であってもよい。これらの場合、1つのnは2であり、他のnは1、3、又は4である。上記式のいずれかにおいてaが1である場合、例えば、nは2であってもよい。いくつかの実施形態では、nは1又は3である。いくつかの実施形態では、nは1である。いくつかの実施形態では、nは3ではない。zが2である場合、2つのC_nF_{2n}基におけるnは、独立して選択され得る。しかしながら、C_nF_{2n}基内では、nは独立して選択されないことを当業者は理解するであろう。C_nF_{2n}は、直鎖又は分枝鎖であり得る。いくつかの実施形態では、C_nF_{2n}は分枝鎖であり、例えば、-CF₂-CF(CF₃)-である。いくつかの実施形態では、C_nF_{2n}は、(CF₂)と表記する場合があり、これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。

これらの場合、この式の二価の単位は式

【化 8】

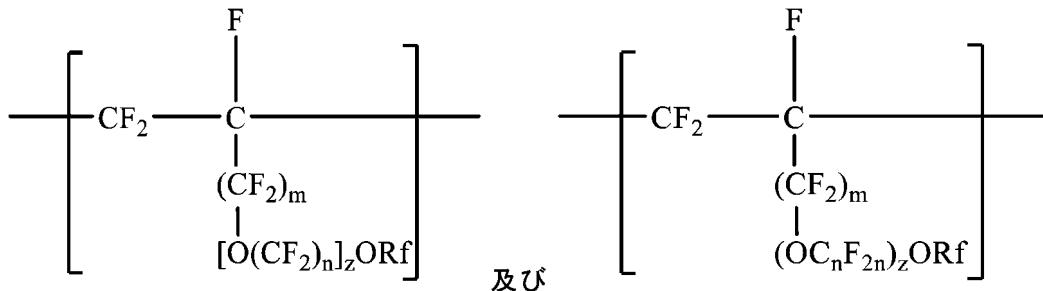


で表される。いくつかの実施形態では、 C_nF_{2n} は、-CF₂-CF₂-CF₂-である。いくつかの実施形態では、(OC_nF_{2n})_zは、-O-(CF₂)₁₋₄-[O(CF₂)₁₋₄]₀₋₁で表される。いくつかの実施形態では、Rfは、1~8個（又は1~6個）の炭素原子を有し、任意に最大4、3、又は2つの-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。いくつかの実施形態では、Rfは、1~4個の炭素原子を有し、任意に1つの-O-基が介在しているペルフルオロアルキル基である。

【 0 0 3 2 】

式

【化 9】

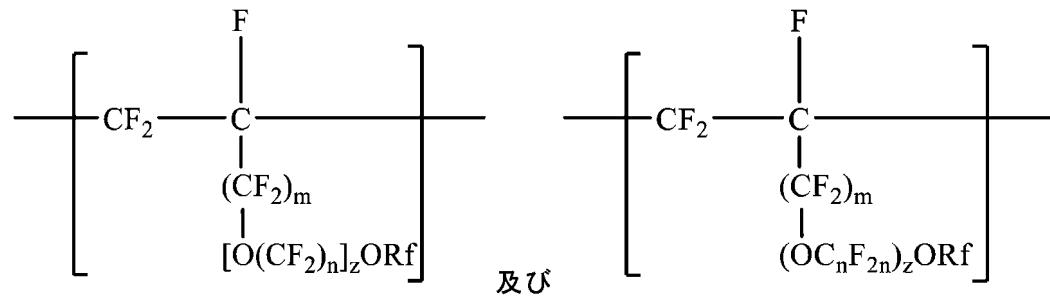


$C F_2 O C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 O C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O$
 $C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 C F$
 $_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2$
 $= C F O C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F$
 $_2 C F_2 (O C F_2)_3 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 (O C F_2)_4 O C F_3$
 $、C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 O C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2$
 $O C F_2 C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 C F$
 $_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) - O - C_3 F_7 (P P V E - 2)$ 、 $C F_2 = C$
 $F (O C F_2 C F (C F_3))_2 - O - C_3 F_7 (P P V E - 3)$ 、及び $C F_2 = C F ($
 $O C F_2 C F (C F_3))_3 - O - C_3 F_7 (P P V E - 4)$ が挙げられる。いくつかの
 実施形態では、ペルフルオロアルコキシアルキルビニルエーテルは、 $C F_2 = C F O C F$
 $_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 O C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F$
 $_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_2 C$
 $F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_2 O C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F$
 $_2 C F_2 C F_2 C F_2 O C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 O C F_3$ 、
 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F$
 $_2 O C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2 C F_2 C$
 $F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 (O C F_2)_3 O C F_3$ 、 $C F$
 $_2 = C F O C F_2 C F_2 (O C F_2)_4 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_2$
 $O C F_2 O C F_3$ 、及びこれらの組み合わせから選択される。これらのペルフルオロアル
 コキシアルキルビニルエーテルの多くは、米国特許第6,255,536号(Wormら)
)、及び同第6,294,627号(Wormら)に記載されている方法によって調製する
 ことができる。いくつかの実施形態では、PAOVEは、ペルフルオロ-3-メトキシ
 $-n$ -プロピルビニルエーテル以外である。

【 0 0 3 3 】

式

【化 1 0】



[式中、mは1である]で表される二価の単位は、典型的には、少なくとも1つのペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテルに由来する。好適なペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテルとしては、式 $C_2F_2 = CFCF_2(O_{C_n}F_{2n})_zORf$ [式中、n、z、及びRfは、それらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである]で表されるものが挙げられる。好適なペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテル

[0 0 3 4]

これらのペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテルの多くは、例えば、米国特許第4,349,650号(Krespan)に記載されている方法によって調製することができる。ペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテルは、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{OSO}_2\text{C}_1$ 又は $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{OSO}_2\text{CF}_3$ のうちの少なくとも1つと、少なくとも1つのケトン若しくはカルボン酸ハライド、又はこれらの組み合わせを含むポリフッ素化化合物と、フッ化物イオンを含む第1の構成成分とを組み合わせることによっても、調製することができる。少なくとも1つのケトン若しくはカルボン酸ハライド、又はこれらの組み合わせと、フッ化物イオンとを含むポリフッ素化化合物は、例えば、米国特許第4,349,650号(Krespan)に記載されているもののいずれかであり得る。

【 0 0 3 5 】

$\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{C F}_2 - \text{O S O}_2 \text{C l}$ は、三塩化ホウ素 (B C l_3) と $\text{C l S O}_3 \text{H}$ を反応させて、 $\text{B}(\text{O S O}_2 \text{C l})_3$ をもたらし、続いて $\text{B}(\text{O S O}_2 \text{C l})_3$ とヘキサフルオロプロピレン (hexafluoropropylene, HFP) とを反応させることによって、都合良く調製することができる。 B C l_3 と $\text{C l S O}_3 \text{H}$ との反応は、例えば、未希釈の $\text{C l S O}_3 \text{H}$ をガス状 B C l_3 に、50 未満で、又は濃縮された B C l_3 の場合は周囲温度未満で、滴加することによって実施することができる。反応は、低くとも -20 、 -10 、 0 、 10 又は 20 、且つ最高で 30 、 40 又は 50 の温度で実施することができる。 $\text{C l S O}_3 \text{H}$ の B C l_3 への添加は、例えば、混合物の温度を 10 以下に維持する速度で、実施することができる。揮発性出発材料を真空中で除去した後に、 $\text{B}(\text{O S O}_2 \text{C l})_3$ を白色粉末として単離することができる。次いで、 $\text{B}(\text{O S O}_2 \text{C l})_3$ を溶媒中に懸濁又は溶解させることができ、HFPを50未満、いくつかの実施形態では、周囲温度未満で添加することができる。例えば、反応は、低くとも -20 、 -10 、 0 、 10 又は 20 、且つ最高で 30 、 40 又は 50 の温度で実施することができる。好適な溶媒としては、ハロゲン化溶媒 (例えば、塩化メチレン、又はフレオン-113) が挙げられる。いくつかの実施形態では、溶媒は非芳香族溶媒である。 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{C F}_2 - \text{O S O}_2 \text{C l}$ を単離し、従来の方法を用いて任意に精製することができる。

【 0 0 3 6 】

$M(O\text{S}O_2CF_3)_3$ を含む構成成分とヘキサフルオロプロピレン (HFP) とを組み合わせることによって、 $CF_2 = CF - CF_2 - OSO_2CF_3$ をもたらす [式中、M

はA1又はBである]。A1(OSO_2CF_3)₃は、例えば、a b c r G m b H (Karlruhe, Germany)、及びSigma-Aldrich (St. Louis, Missouri)などの化学物質供給元から市販されている。BCl₃とCF₃SO₃Hとの反応は、B(OSO_2CF_3)₃をもたらすのに有用であり得る。BCl₃とCF₃SO₃Hとの反応は、例えば、未希釈のCF₃SO₃Hをガス状BCl₃に、50未満で、又は濃縮されたBCl₃の場合は周囲温度未満で、滴加することによって実施することができる。反応は、低くとも-20、-10、0、10又は20、且つ最高で30、40又は50の温度で実施することができる。CF₃SO₃HのBCl₃への添加は、例えば、混合物の温度を10以下に維持する速度で、実施することができる。揮発性出発材料を真空下で除去した後に、B(OSO_2CF_3)₃を白色粉末として単離することができる。
10

【0037】

B(OSO_2CF_3)₃は、0超の温度で、HFPと組み合わせることができる。いくつかの実施形態では、反応は、最高で50、40、30、20、又は10の温度で実施することができる。反応は、0超~10の範囲、いくつかの実施形態では2~10の範囲、いくつかの実施形態では4~8の範囲の温度で実施することができる。反応混合物を、28未満、いくつかの実施形態では25超~27の範囲の温度で、水と組み合わせる。次いで、反応生成物を単離し、任意に、従来の方法(例えば、有機画分の分離、乾燥剤上での乾燥、濾過、及び蒸留)を使用して精製することができる。生成物 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{OSO}_2\text{CF}_3$ は、75%の収率で単離することができ、これは、Petrov, V. A.、J. Fluorine Chem.、1995、73、17~19に報告されている収率より改善されている。
20

【0038】

上記のビニルエーテル及びアリルエーテルは、それらの実施形態のうちのいずれかで、重合させる構成成分中に任意の有用な量、いくつかの実施形態では、重合性構成成分の総量を基準として、最大20、15、10、7.5、若しくは5モルパーセント、少なくとも3、4、4.5、5、若しくは7.5モルパーセント、又は3~20、4~20、4.5~20、5~20、7.5~20、若しくは5~15モルパーセントの範囲の量で存在してもよい。したがって、本開示によるコポリマーは、これらのビニルエーテル及びアリルエーテルに由来する二価の単位を、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、二価の単位の総モル数を基準として、最大20、15、10、7.5、若しくは5モルパーセント、少なくとも3、4、4.5、5、若しくは7.5モルパーセント、又は3~20、4~20、4.5~20、5~20、7.5~20、若しくは5~15モルパーセントの範囲の量で含むことができる。
30

【0039】

本開示によるコポリマーのいくつかの実施形態では、コポリマーは、独立して式C(R)₂=CF-Rf₂で表される少なくとも1つのフッ素化オレフィンに由来する、二価の単位を含む。これらのフッ素化された二価の単位は、式-[CR₂-CFRf₂]-で表される。式C(R)₂=CF-Rf₂及び-[CR₂-CFRf₂]-において、Rf₂はフッ素、又は1~8個の、いくつかの実施形態では1~3個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルであり、各Rは独立して、水素、フッ素又は塩素である。重合の構成成分として有用なフッ素化オレフィンのいくつかの例としては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、トリフルオロクロロエチレン(trifluorochloroethylene、CTFE)、並びに部分フッ素化オレフィン(例えば、フッ化ビニリデン(vinylidene fluoride、VDF)、テトラフルオロプロピレン(R1234yf)、ペンタフルオロプロピレン、及びトリフルオロエチレン)が挙げられる。いくつかの実施形態では、コポリマーは、クロロトリフルオロエチレンに由来する二価の単位、又はヘキサフルオロプロピレンに由来する二価の単位のうちの少なくとも1つを含む。式-[CR₂-CFRf₂]-で表される二価の単位は、コポリマー中に、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、二価の単位の総モル数を基準として、最大10、7.5、又は5モルパーセントの量で存在してもよい
40

10

20

30

40

50

。

【0040】

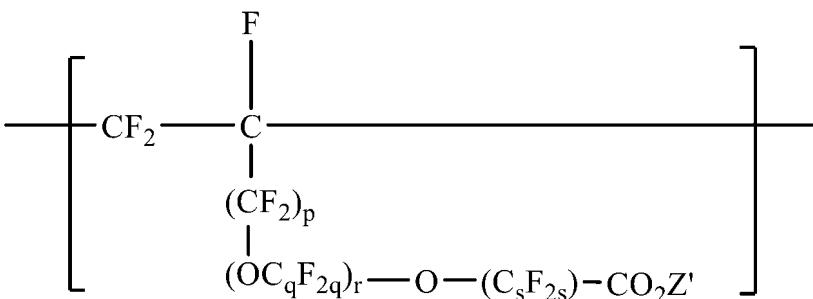
本開示によるコポリマー及び方法のいくつかの実施形態では、コポリマーはVDF単位を本質的に含まず、共重合させる構成成分はVDFを本質的に含まない。例えば、8より高いpHにおいては、VDFは脱フッ化水素を受ける場合があり、重合させる構成成分からVDFを排除することが有用であり得る。「VDFを本質的に含まない」とは、VDFが、重合させる構成成分中に1モルパーセント未満（いくつかの実施形態では、0.5、0.1、0.05、又は0.01モルパーセント未満）存在することを意味し得る。「VDFを本質的に含まない」ことは、VDFを含まないことを包含する。

【0041】

10

本開示のコポリマーは、独立して式

【化11】

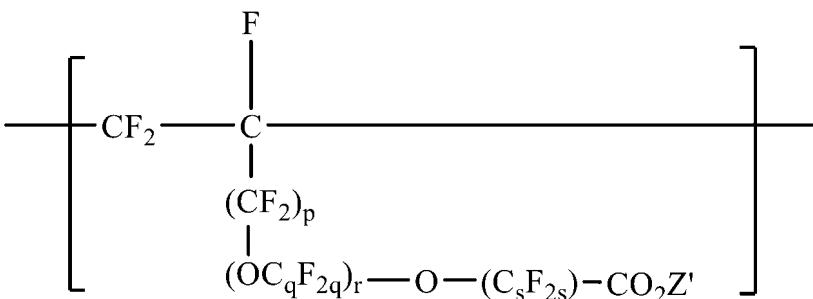


20

[式中、pは0又は1であり、qは2～8であり、rは0～2であり、sは1～8であり、Z'は、水素、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]で表される二価の単位を含むことができる。いくつかの実施形態では、qは2～6又は2～4の数である。いくつかの実施形態では、qは2である。いくつかの実施形態では、sは1～6又は2～4の数である。いくつかの実施形態では、sは2である。いくつかの実施形態では、sは4である。いくつかの実施形態では、rは0又は1である。いくつかの実施形態では、rは0である。いくつかの実施形態では、rは0であり、sは2又は4である。いくつかの実施形態では、qは3であり、rは1であり、eは2である。CsF2sは、直鎖であっても、分枝鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、CsF2sは、(CF2)sと表記する場合があり、これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。rが2である場合、2つのCqF2q基におけるqは、独立して選択され得る。しかしながら、CqF2q基内では、qは独立して選択されないことを当業者は理解するであろう。各Z'は独立して、水素、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである。四級アンモニウムカチオンは、水素及びアルキル基の任意の組み合わせで置換されていてよく、いくつかの実施形態では、アルキル基は独立して1～4個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、Z'はアルカリ金属カチオンである。いくつかの実施形態では、Z'は、ナトリウム又はリチウムカチオンである。いくつかの実施形態では、Z'はナトリウムカチオンである。式

【化12】

30



40

で表される二価の単位は、コポリマー中に、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、二価の単位の総モル数を基準として、最大10、7.5、又は5モルパーセントの量で存在してもよい。

50

【0042】

本開示のコポリマーは、式 $X_2C = CY - (CW_2)_m - (O)_n - R_F - (O) - (CW_2)_p - CY = CX_2$ で表されるビスオレフィンに由来する単位を含むこともできる。この式において、X、Y、及びWの各々は独立して、フルオロ、水素、アルキル、アルコキシ、ポリオキシアルキル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、又はペルフルオロポリオキシアルキルであり、m及びpは独立して0～15の整数であり、n、oは独立して0又は1である。いくつかの実施形態では、X、Y、及びWは各々独立して、フルオロ、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、水素、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉である。いくつかの実施形態では、X、Y、及びWは各々フルオロである（例えば、CF₂ = CF - O - R_F - O - CF = CF₂、及びCF₂ = CF - CF₂ - O - R_F - O - CF₂ - CF = CF₂の場合）。いくつかの実施形態では、n及びoは1であり、ビスオレフィンは、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、又はビニル-アリルエーテルである。R_Fは、直鎖又は分枝鎖の、ペルフルオロアルキレン若しくはペルフルオロポリオキシアルキレン、又はフッ素化されていなくてもフッ素化されていてもよいアリーレンを表す。いくつかの実施形態では、R_Fは、1～12個、2～10個、又は3～8個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンである。アリーレンは、5～14個、5～12個、又は6～10個の炭素原子を有してもよく、非置換であっても、フルオロ以外の1つ以上のハロゲン、ペルフルオロアルキル（例えば、-CF₃及び-CF₂CF₃）、ペルフルオロアルコキシ（例えば、-O-CF₃、-OCF₂CF₃）、ペルフルオロポリオキシアルキル（例えば、-OCF₂OCF₃、-CF₂OCF₂OCF₃）、フッ素化、ペルフルオロ化又は非フッ素化フェニル又はフェノキシで置換されていてもよく、フェニル又はフェノキシは、1つ以上のペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、ペルフルオロポリオキシアルキル基、フルオロ以外の1つ以上のハロゲン又はこれらの組み合わせで置換されていてもよい。いくつかの実施形態では、R_Fは、エーテル基がオルト、パラ又はメタ位に結合した、フェニレン又はモノ、ジ、トリ若しくはテトラフルオロフェニレンである。いくつかの実施形態では、R_Fは、CF₂、(CF₂)_q [式中、qは2、3、4、5、6、7、又は8である]、CF₂-O-CF₂、CF₂-O-CF₂-CF₂、CF(CF₃)CF₂、(CF₂)₂-O-CF(CF₃)-CF₂、CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF₂である。ビスオレフィンは、米国特許出願公開第2010/0311906号（Lava11eela）に記載されているように、長鎖分枝を導入することができる。上記のビスオレフィンは、それらの実施形態のうちのいずれかで、重合させる構成成分中に、任意の有用な量で、いくつかの実施形態では、重合性構成成分の総量を基準として、最大2、1、又は0.5モルパーセントの量、且つ少なくとも0.1モルパーセントの量で存在してもよい。

【0043】

本開示のコポリマーはまた、非フッ素化モノマーに由来する単位を含むことができる。好適な非フッ素化モノマーの例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、エチルビニルエーテル、安息香酸ビニル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシリアルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸、クロトン酸アルキル、アクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル、及びヒドロキシブチルビニルエーテルが挙げられる。これらの非フッ素化モノマーの任意の組み合わせが有用であり得る。いくつかの実施形態では、重合させる構成成分は、アクリル酸又はメタクリル酸を更に含み、本開示のコポリマーは、アクリル酸又はメタクリル酸に由来する単位を含む。

【0044】

典型的には、本開示のコポリマーは、フッ素化炭素原子及び酸素原子を含む環状構造（すなわち、そのような環状構造を含む二価の単位）を、主鎖に含まない。

【0045】

いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、例えば、下に記載する方法によって、スルホニルフルオリド化合物から作製することができ、ここで、式 CF₂ = CF (

10

20

30

40

50

$\text{C F}_2)_a - (\text{O C}_b \text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e \text{F}_{2e}) - \text{SO}_2 \text{X}$ " で表される上述の化合物のうちのいずれかにおける X" は、F である。これらの実施形態では、従来の方法を使用して、-SO₂F 基を加水分解し、又はアンモニアで処理し、-SO₃Z、又は-SO₂NZH 基をもたらしてもよい。-SO₂F 基を有するコポリマーを、アルカリ性水酸化物（例えば、LiOH、NaOH、又はKOH）溶液で加水分解することによって-SO₃Z 基をもたらし、続いてこれを酸性化してSO₃H 基をもたらしてもよい。-SO₂F 基を有するコポリマーを水及び水蒸気で処理することにより、SO₃H 基を形成することができる。したがって、-SO₂F 基を有する本開示のコポリマー（すなわち、X が F であるもの）は、本開示の他のコポリマーを作製するための有用な中間体である。

【0046】

10

いくつかの実施形態では、本開示による方法は、式 $\text{CF}_2 = \text{C F} (\text{C F}_2)_a - (\text{O C}_b \text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e \text{F}_{2e}) - \text{SO}_2 \text{X}$ ’ [式中、b、c、及び e は、これらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである] で表される少なくとも 1 つの化合物を含む構成成分を、共重合させることを含む。この式において、X' は、-NZ' H 又は-OZ' [式中、各 Z' は独立して、水素、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである] である。四級アンモニウムカチオンは、水素及びアルキル基の任意の組み合わせで置換されていてもよく、いくつかの実施形態では、アルキル基は独立して 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、Z' はアルカリ金属カチオンである。いくつかの実施形態では、Z' は、ナトリウム又はリチウムカチオンである。いくつかの実施形態では、Z' はナトリウムカチオンである。いくつかの実施形態では、式 $\text{CF}_2 = \text{C F} (\text{C F}_2)_a - (\text{O C}_b \text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e \text{F}_{2e}) - \text{SO}_2 \text{X}$ ’ で表される化合物は、 $\text{CF}_2 = \text{C F CF}_2 - \text{O} - \text{C F}_2 \text{CF}_2 - \text{SO}_3 \text{Na}$ である。

【0047】

20

本開示によるコポリマーは、最大 2000、1900、1800、1750、1500、1400、1300、1200、1100、1000、900、800、750、700、又は 600 の -SO₂X 当量重量を有し得る。いくつかの実施形態では、コポリマーは、少なくとも 300、400、500、600、700、800、900、950、又は 1000 の -SO₂X 当量重量を有する。いくつかの実施形態では、コポリマー又はアイオノマーは、800 ~ 2000、950 ~ 2000、又は 1000 ~ 2000 の範囲の -SO₂X 当量重量を有する。いくつかの実施形態では、コポリマーは、300 ~ 1400、300 ~ 1300、300 ~ 1200、400 ~ 1200、又は 400 ~ 1000 の範囲の -SO₃Z 当量重量を有する。一般に、コポリマーの -SO₂X 当量重量は、1 モルの -SO₂X 基を含有するコポリマーの重量を指す [式中、X は、実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである]。いくつかの実施形態では、コポリマーの -SO₂X 当量重量は、1 当量の塩基を中和するコポリマーの重量を指す。いくつかの実施形態では、コポリマーの -SO₂X 当量重量は、1 モルのスルホネート基（すなわち、-SO₃-）を含有するコポリマーの重量を指す。コポリマー又はアイオノマーの -SO₂X 当量重量が低下すると、コポリマー又はアイオノマーのプロトン伝導性は増加する傾向にあるが、その結晶化度は低下する傾向にあり、これによって、コポリマーの機械的特性を損なう場合がある。したがって、-SO₂X 当量重量は、コポリマー又はアイオノマーの電気的及び機械的特性に対する要件のバランスに基づいて選択され得る。いくつかの実施形態では、コポリマーの -SO₂X 当量重量は、1 モルのスルホンアミド基（すなわち、-SO₂NH）を含有するコポリマーの重量を指す。下に更に詳細に記載するように、スルホンイミド基（例えば、X が -NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、及び -NZ[SO₂(CF₂)_aSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_aSO₂X' である場合）も、塩基を中和することができる酸性基として機能する。これらの基を含むコポリマーの有効な当量重量は、1000 よりも遙かに低い場合がある。当量重量は、例えば、下の実施例に示す等式を使用して、コポリマー中のモノマー単位のモル比から計算することができる。

【0048】

30

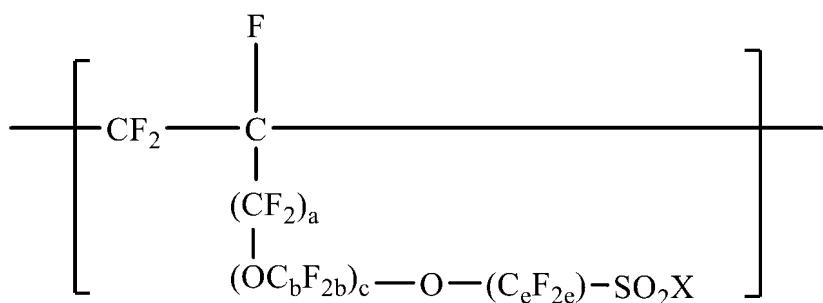
本開示によるコポリマーは、二価の単位の総量を基準として最大 30 モルパーセントの

40

50

、独立して式

【化13】



10

で表される二価の単位を有し得る。いくつかの実施形態では、コポリマーは、これらの二価の単位の総量を基準として、最大25又は20モルパーセントの、これらの二価の単位を含む。本明細書に記載する方法で共重合させる構成成分は、構成成分の総量を基準として最大30モルパーセントの、上記のこれらの実施形態のうちのいずれかで、式 $\text{C}\text{F}_2 = \text{C}\text{F}(\text{C}\text{F}_2)_a - (\text{O}\text{C}_b\text{F}_2\text{b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_2\text{e}) - \text{S}\text{O}_2\text{X}$ 、又は $\text{C}\text{F}_2 = \text{C}\text{F}(\text{C}\text{F}_2)_a - (\text{O}\text{C}_b\text{F}_2\text{b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_2\text{e}) - \text{S}\text{O}_2\text{X}$ で表される少なくとも1つの化合物を含み得る。いくつかの実施形態では、構成成分は、構成成分の総量を基準として、最大25又は20モルパーセントの、式 $\text{C}\text{F}_2 = \text{C}\text{F}(\text{C}\text{F}_2)_a - (\text{O}\text{C}_b\text{F}_2\text{b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_2\text{e}) - \text{S}\text{O}_2\text{X}$ 、又は $\text{C}\text{F}_2 = \text{C}\text{F}(\text{C}\text{F}_2)_a - (\text{O}\text{C}_b\text{F}_2\text{b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_2\text{e}) - \text{S}\text{O}_2\text{X}$ で表される化合物を含む。

20

【0049】

本開示によるコポリマーの分子量は、XがFであるコポリマーの変形の溶融粘度又はマルトフローインデックス(melt flow index, MFI、例えば、265 / 5 kg)を特徴とし得る。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは最大で、10分当たり80グラム、10分当たり70グラム、10分当たり60グラム、10分当たり50グラム、10分当たり40グラム、10分当たり30グラム、又は10分当たり20グラムのMFIを有する。いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、10分当たり最大15グラム、又は10分当たり最大12グラムのMFIを有する。MFIが10分当たり最大80、70、60、50、40、30、20、15、又は12グラムである場合、良好な機械的特性が達成される。コポリマーのMFIは、重合中に用いる開始剤及び/又は連鎖移動剤の量を調整することによる影響を受ける場合があり、これらはいずれも、コポリマーの分子量及び分子量分布に影響を与える。MFIは、開始剤を重合に添加する速度によっても制御することができる。モノマー組成の変化もMFIに影響を与える。本開示の目的のために、下の実施例に記載する試験方法に準拠して、MFIを測定する。

30

270 / 2.16 kgにおいて測定した10分当たり約20グラムのMFIは、265 / 5 kgにおいて測定した10分当たり43グラムのMFIを与えることに留意するべきである。一般に、265 / 5 kgにおいてMFIを測定する場合、270 / 2.16 kgにおいて測定したMFIの2倍超の値を得る。

【0050】

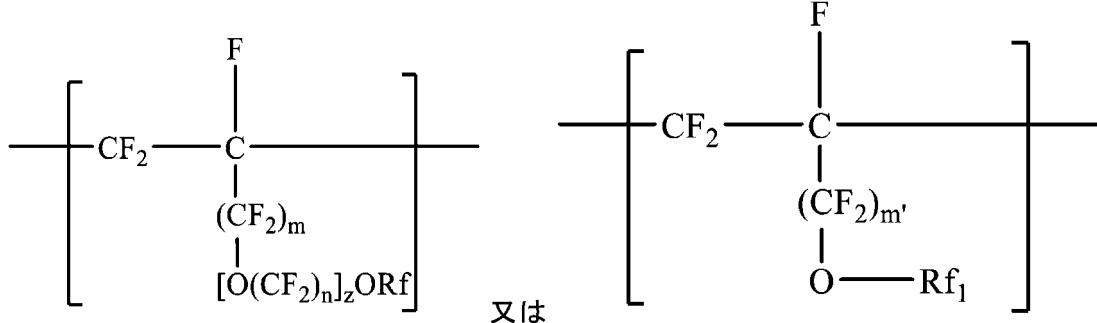
いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、アイオノマーである(例えば、XがF以外である場合)。アイオノマーは、典型的には、イオンクラスタが密接に会合している状態と、これらのクラスタ間の相互作用が弱まっている状態との間の熱転移を呈する。この転移は転移として記載され、転移温度はT()である。T()が高いアイオノマーは、典型的には、対応するT()が低い材料より、高温において高い機械的完全性を有する。結果として、アイオノマーについて高い利用温度を得るために、アイオノマーとしては相対的に高いT()が望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの分散温度T()は、低くとも95、100、105、110、又は115である。しかしながら、本発明者らは、T()を低下させることにより、酸素透過性を上昇させることができ、機械的完全性と酸素透過性のバランスを得るようにT()を選択することは、有用であり得ることを見出した。いくつかの実施形態では

40

50

、本開示のコポリマーの 分散温度 [T ()] は、最高で 110 、 105 、若しくは 100 、又は 100 未満であり、いくつかの実施形態では、最高で 99.5 又は 99 である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの 分散温度 [T ()] は、低くとも室温（例えば、25）であり、いくつかの実施形態では、低くとも 60 、 65 、 70 、 75 、 80 、 85 、 90 、又は 95 である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの 分散温度 [T ()] は、 60 ~ 100 、 70 ~ 100 、 80 ~ 100 、 90 ~ 100 、又は 95 ~ 100 の範囲である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの 分散温度 [T ()] は、 60 ~ 99.5 、 70 ~ 99.5 、 80 ~ 99.5 、 90 ~ 99.5 、又は 95 ~ 99.5 の範囲である。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーの 分散温度 [T ()] は、 60 ~ 99 、 70 ~ 99 、 80 ~ 99 、 90 ~ 99 、又は 95 ~ 99 の範囲である。本開示のコポリマーにおいて、様々な因子が [T ()] に影響を及ぼし得る。例えば、a、b、c、及び e を、スルホニル置換された二価の単位の側鎖に、2個超、少なくとも3個、又は少なくとも4個の炭素原子をもたらすように選択する場合、最高で 100 （例えば、80 ~ 100 、 90 ~ 100 、又は 95 ~ 100 の範囲）の T () が達成され得る。m、m'、n、z、Rf、及び Rf₁ を、式

【化14】



で表される二価の単位の側鎖に、2個超、少なくとも3個、若しくは少なくとも4個の炭素原子、及び / 又は少なくとも1個若しくは2個の酸素原子をもたらすように選択する場合にも、最高で 100 （例えば、80 ~ 100 、 90 ~ 100 、又は 95 ~ 100 の範囲）の T () が達成され得る。3、4、4.5、5、又は 7.5 モルパーセント超のこれらの二価の単位を含むことは、これらの範囲における T () を達成するために、有用であり得る。アイオノマー中に存在するカチオンも、T () に影響を及ぼす。したがって、本開示のコポリマー中の T () は、例えばイオン交換によって変化させることができる。

【0051】

この転移に伴ってポリマー物性が変化するため、動的機械分析 (dynamic mechanical analysis、DMA) は、T () を測定するための有用なツールである。DMA 試料セルを、ねじれ、圧縮、又は張力に設定してもよい。本開示の目的のために、下の実施例に記載する方法によって、T () を測定する。本開示の目的のために、T () は異なるカチオンによって変化するため、T () は、Z が水素である場合の T () であると理解されたい。

【0052】

ガラス転移温度 (Tg) は、典型的には、ポリマー内の非晶質ポリマー又は非晶質領域が、ガラス状材料 (Tg 未満) からゴム状材料 (Tg 超) に転移する温度として定義される。ガス拡散速度は、ポリマー中の自由体積に相関がある [例えば、P. Neogi により編集された、Diffusion in Polymers, Marcel Dekker (New York)、1996 を参照されたい]。自由体積は、温度、特にポリマーの Tg を大きく超える温度によって、増加する。ガスの分子輸送は、動作温度がポリマーの Tg を大きく超えるほど、増大する。結果として、ガス拡散が必要となる用途には、

10

20

30

40

50

相対的に低い T_g を有するポリマーが望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーにおいて、a、b、c、及びeは、スルホニル置換された二価の単位の側鎖に、2個超、少なくとも3個、又は少なくとも4個の炭素原子をもたらし、より低い T_g を達成するように選択され得る。いくつかの実施形態では、XがFであるコポリマーは、30未満、室温未満、又は最高で25、20、15、若しくは10の T_g を有する。ポリマーの複数のバルク物理的特性は、ガラス状態においては、ゴム状態に対して異なるため、 T_g を測定するために様々な方法を使用することができる。示差走査熱量測定 (differential scanning calorimetry、DSC) 及び膨張測定は、2つの状態におけるポリマーの熱容量及び熱膨張の変化を検出し、一方、熱機械分析 (thermal mechanical analysis、TMA) 及び動的機械分析 (DMA) などの方法は、2つの状態における物理的特性の差を検出する。本開示の目的のために、下の実施例に記載する方法によって、 T_g を測定する。

10

【0053】

いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、相対的に高い T () (例えば、低くとも100、105、110、115、120、若しくは125)、又は相対的に低い T_g (例えば、最高で25、20、15、若しくは10)のうちの少なくとも1つを有する。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、相対的に低い T () (例えば、最高で110、105、若しくは100)、又は相対的に低い T_g (例えば、最高で25、20、15、若しくは10)のうちの少なくとも1つを有する。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、相対的に高い T () (例えば、低くとも100、105、110、115、120、又は125)、及び相対的に低い T_g (例えば、最高で25、20、15、又は10)の両方を有する。いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、相対的に低い T () (例えば、最高で110、105、又は100)、及び相対的に低い T_g (例えば、最高で25、20、15、又は10)の両方を有する。

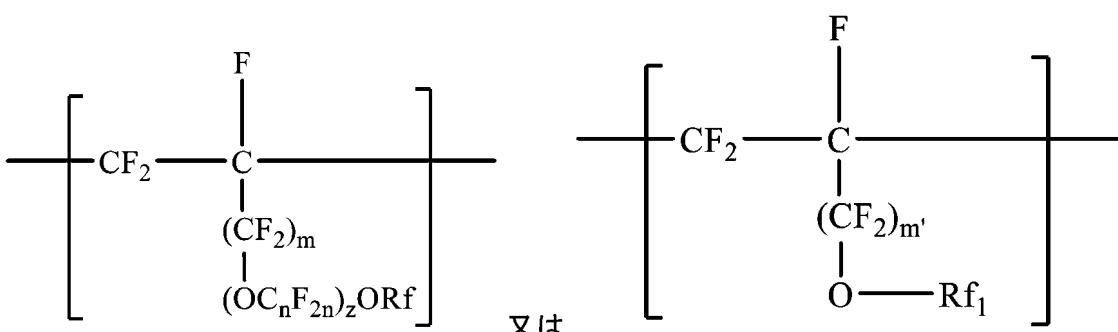
20

【0054】

本明細書に開示するコポリマーにおける高い酸素透過性は、例えば、燃料電池の効率を向上させるのに有用であり得る。本開示のコポリマーは、典型的には、燃料電池用途に有用な酸素透過性を有する。酸素透過性は、下の実施例に記載するタイムラグ法を含めた、当技術分野において公知の方法によって測定することができる。下の実施例において、実施例1と比較例Aとの比較に示すように、式

30

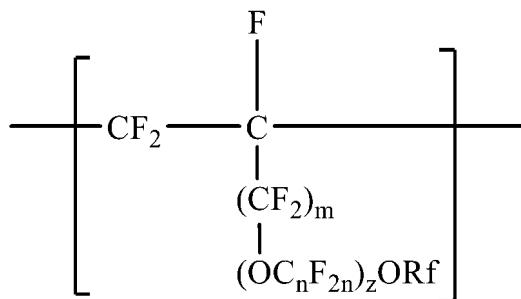
【化15】



40

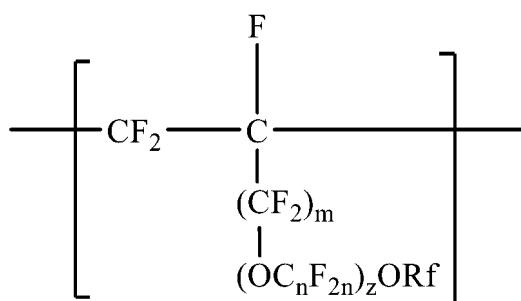
で表される二価の単位の添加によって、これらの単位を含まない同等のコポリマーと比較して、コポリマーの酸素透過性を4倍にすることができる。同等とは、当量重量において、本開示のコポリマーと類似することを意味し得る。式

【化16】



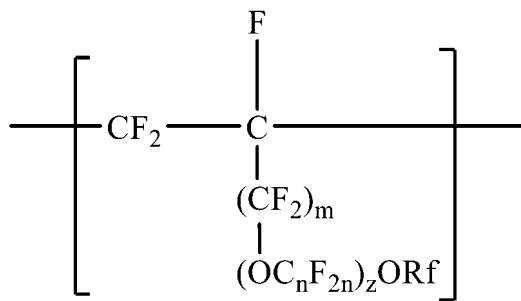
[式中、m、n、z、及びR_fは、上に定義したとおりである]で表される二価の単位の添加によって、予想に反して、これらの単位を含まない同等のコポリマーと比較して、コポリマーの酸素透過性を1桁上昇させることができる。更に、実施例1と例示的実施例3との比較に示すように、式

【化17】



[式中、m、n、z、及びR_fは、上に定義したとおりである]で表される二価の単位の添加によって、式

【化18】



で表される二価の単位の代わりに、CF₂ = CF - O - (CF₂)₂ - CF₃に由来する二価の単位を含む同等のコポリマーと比較して、コポリマーの酸素透過性を予想外に大きな量、上昇させることができる。

【0055】

より低い当量重量が所望される実施形態を含めた、いくつかの実施形態では、例えば耐久性を改善するため、コポリマーを架橋してもよい。1つの有用な架橋方法は、米国特許第7,265,162号(Y andrasitsら)に記載されているように、クロロ、ブロモ、又はヨード基を含むコポリマーを、電子ビーム架橋することである。クロロ、ブロモ、又はヨード基、いくつかの実施形態ではブロモ又はヨード基の、本明細書において開示する方法によって調製するコポリマーへの組み込みは、重合させる構成成分中に式CX₂ = CX(Q)を有する化合物を含ませることによって実施することができる。式CX₂ = CX(Q)において、各Xは独立してH又はFであり、WはI、Br、又はR_f-Q[式中、QはI又はBrであり、R_fは、任意にO原子を含有する、ペルフルオロ化又は部分ペルフルオロ化アルキレン基である]である。有用な式CX₂ = CX(Q)のモノマーの例としては、CF₂ = CHI、CF₂ = CFI、CF₂ = CFCF₂I、CF₂ = CFCF₂CF₂I、CF₂ = CFOCF₂CF₂I、CF₂ = CFOCF₂CF₂CF₂I、CF₂ = CFO(CF₂)₃OCAF₂

40

50

$C F_2$ I、 $C F_2 = C H B r$ 、 $C F_2 = C F B r$ 、 $C F_2 = C F C F_2 B r$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 B r$ 、 $C F_2 = C F C l$ 、 $C F_2 = C F C F_2 C l$ 、又はこれらの組み合わせが挙げられる。電子ビーム架橋は、例えば、下に記載するように、コポリマーを膜へと形成した後にコポリマーに実施してもよい。

【0056】

コポリマーを作製する方法は、フリーラジカル重合によって実施することができる。都合の良いことに、いくつかの実施形態では、本明細書において開示するコポリマーを作製する方法としては、ラジカル水性乳化重合が挙げられる。

【0057】

本開示によるコポリマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、水溶性開始剤（例えば、過マンガン酸カリウム又はペルオキシ硫酸塩）が重合プロセスを開始するために有用であり得る。過硫酸アンモニウム若しくは過硫酸カリウムなどのペルオキシ硫酸塩は、単独で、又は還元剤、例えば亜硫酸水素塩若しくはスルフィン酸塩（例えば、いずれもGrootaertへの米国特許第5,285,002号及び同第5,378,782号に開示されているフッ素化スルフィン酸塩）若しくはヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩（商品名「RONGALIT」で販売、BASF Chemical Company, New Jersey, USA）の存在下のいずれかで、適用することができる。存在する場合、開始剤及び還元剤の選択は、コポリマーの末端基に影響を及ぼすであろう。開始剤及び還元剤についての濃度範囲は、水性重合媒体を基準として、0.001重量%～5重量%で変動し得る。

10

20

【0058】

コポリマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、重合プロセス中に $S O_3^-$ ラジカルを生成することによって、本開示によるコポリマーに $-S O_2 X$ 末端基を導入する。亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩（例えば、亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸カリウム）の存在下でペルオキシ硫酸塩を使用する場合、重合プロセス中に $S O_3^-$ ラジカルが生成し、 $-S O_3^-$ 末端基をもたらす。 $-S O_3^-$ ラジカルの形成を触媒又は加速するために、金属イオンを添加することが有用であり得る。亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩の、ペルオキシ硫酸塩に対する化学量論比を変えることによって、 $-S O_2 X$ 末端基の量を変化させることができる。

30

【0059】

上記の開始剤、及び重合に使用することができる任意の乳化剤の大部分は、それらが最も高い効率性を示す最適なpH範囲を有する。pHは、本開示による方法のため、式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_{2b})_c - O - (C_e F_{2e}) - S O_2 X'$ [式中、X'はアルカリ金属カチオン、又はアンモニウムカチオンである]の化合物の塩形態で重合が実施されるように、及びコポリマーの塩形態を維持するように選択され得る。これらの理由のため、緩衝剤が有用であり得る。緩衝剤としては、リン酸塩、酢酸塩、若しくは炭酸塩（例えば、 $(N H_4)_2 C O_3$ 若しくは $N a H C O_3$ ）緩衝剤、又はアンモニア若しくはアルカリ金属水酸化物などの任意の他の酸若しくは塩基が挙げられる。いくつかの実施形態では、低くとも8、8超、低くとも8.5、又は低くとも9のpHで、共重合を実施する。開始剤及び緩衝剤の濃度範囲は、水性重合媒体を基準として、0.01重量%～5重量%で変動し得る。いくつかの実施形態では、pHを低くとも8、8超、低くとも8.5、又は低くとも9に調整する量で、アンモニアを反応混合物に添加する。

40

【0060】

H_2 、低級アルカン、アルコール、エーテル、エステル、及び $C H_2 C l_2$ のような典型的な連鎖移動剤は、本開示によるコポリマー及びアイオノマーの調製において有用であり得る。主に連鎖移動による停止は、約2.5以下の多分散度をもたらす。本開示による方法のいくつかの実施形態では、重合は、いずれの連鎖移動剤を伴わずに実施される。連鎖移動剤の非存在下では、ときとして、より低い多分散度を達成することができる。少しの変換についての再結合は、典型的には約1.5の多分散度をもたらす。

【0061】

50

有用な重合温度は、20～150の範囲であり得る。典型的には、30～120、40～100、又は50～90の温度範囲で、重合を実施する。重合圧力は、通常、0.4 MPa～2.5 MPa、0.6～1.8 MPa、0.8 MPa～1.5 MPaの範囲であり、いくつかの実施形態では、1.0 MPa～2.0 MPaの範囲である。HFPなどのフッ素化モノマーは、例えば、Modern Fluoropolymers, ed. John Scheirs, Wiley & Sons, 1997, p. 241に記載されているように、反応器に事前に投入及び供給することができる。式 $C F_2 = C F (O C_n F_{2n})_z O R f$ で表されるペルフルオロアルコキシアルキルビニルエーテル、及び式 $C F_2 = C F C F_2 (O C_n F_{2n})_z O R f$ で表されるペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテル [式中、n、z、及びRfは、それらの実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである] は、典型的には液体であり、反応器に噴霧してもよく、又は直接的に添加し、気化若しくは霧化させてもよい。

10

【0062】

都合の良いことに、本開示によるコポリマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、乳化剤を伴わずに（例えば、フッ素化乳化剤を伴わずに）重合プロセスを実行してもよい。驚くべきことに、本発明者らは、液体のペルフルオロアルコキシアルキルビニル若しくはペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテル、又はビスオレフィンを多量に組み込む場合でも、これらのモノマーの適正な組み込みを確保するのに、フッ素化乳化剤を必要としないことを見出した。式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_{2b})_c - O - (C_e F_{2e}) - S O_2 X'$ で表される化合物と、非官能性コモノマー（例えば、ペルフルオロアルコキシアルキルビニル若しくはペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテル、又はビスオレフィン）とを、均質混合物として重合に供給することが有用であり得る。いくつかの実施形態では、 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_{2b})_c - O - (C_e F_{2e}) - S O_2 F$ のうちの一部（例えば、最大5 ppm）を加水分解して、「in situ」乳化剤を得ることが可能である。有利には、この方法を、いずれの他のフッ素化乳化剤も伴わずに実行してもよい。

20

【0063】

しかしながら、いくつかの実施形態では、ペルフルオロ化又は部分フッ素化乳化剤が有用であり得る。一般に、これらのフッ素化乳化剤は、ポリマーに対して、約0.02重量%～約3重量%の範囲で存在する。フッ素化乳化剤によって生成したポリマー粒子は、典型的には、動的光散乱技法によって決定する場合、約10ナノメートル(nm)～約500nmの範囲、いくつかの実施形態では約50nm～約300nmの範囲の平均直径を有する。好適な乳化剤の例としては、式 $[R_f - O - L - COO^-]_i X^{i+}$ [式中、Lは直鎖状の部分若しくは完全フッ素化アルキレン基、又は脂肪族炭化水素基を表し、Rfは直鎖状の部分若しくは完全フッ素化脂肪族基、又は1個以上の酸素原子が介在している直鎖状の部分若しくは完全フッ素化脂肪族基を表し、Xⁱ⁺は価数iを有するカチオンを表し、iは1、2又は3である] を有するペルフルオロ化及び部分フッ素化乳化剤が挙げられる。（例えば、Hintzerらへの米国特許第7,671,112号を参照されたい。）好適な乳化剤の追加の例としては、式 $C F_3 - (O C F_2)_x - O - C F_2 - X'$ [式中、xは1～6の値を有し、X'はカルボン酸基又はその塩を表す] 並びに式 $C F_3 - O - (C F_2)_3 - (O C F(C F_3) - C F_2)_y - O - L - Y'$ [式中、yは0、1、2又は3の値を有し、Lは-CF(CF₃)_y-、-CF₂-及び-CF₂CF₂-から選択される二価結合基を表し、Y'はカルボン酸基又はその塩を表す] を有するペルフルオロ化ポリエーテル乳化剤も挙げられる。（例えば、Hintzerらへの米国特許公開第2007/0015865号を参照されたい。）他の好適な乳化剤としては、式 $R_f - O (C F_2 C F_2 O)_x C F_2 COOA$ [式中、RfはC_bF_(2b+1)であり、ここで、bは1～4であり、Aは水素原子、アルカリ金属、又はNH₄であり、xは1～3の整数である] を有するペルフルオロ化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。（例えば、Funakiらへの米国特許公開第2006/0199898号を参照されたい。）好適な乳化剤としては、式 $F(C F_2)_b O (C F_2 C F_2 O)_x C F_2 COOA$ [式中、Aは水

30

40

50

素原子、アルカリ金属又はNH₄であり、bは3～10の整数であり、xは0又は1～3の整数である]を有するペルフルオロ化乳化剤も挙げられる。(例えば、Funakiらへの米国特許公開第2007/0117915号を参照されたい。)更なる好適な乳化剤としては、Morganらへの米国特許第6,429,258号に記載されているフッ素化ポリエーテル乳化剤、及びペルフルオロアルコキシのペルフルオロアルキル構成成分が4～12個の炭素原子又は7～12個の炭素原子を有する、ペルフルオロ化又は部分フッ素化アルコキシ酸及びその塩が挙げられる。(例えば、Morganへの米国特許第4,621,116号を参照されたい。)好適な乳化剤としては、式[R_f-(O)_t-CHF-(CF₂)_x-COO-]_iXⁱ⁺[式中、R_fは任意に1個以上の酸素原子が介している部分又は完全フッ素化脂肪族基を表し、tは0又は1であり、xは0又は1であり、Xⁱ⁺は価数iを有するカチオンを表し、iは1、2又は3である]を有する部分フッ素化ポリエーテル乳化剤も挙げられる。(例えば、Hintzlerらへの米国特許公開第2007/0142541号を参照されたい。)更なる好適な乳化剤としては、各々Tsuchidaらへの、米国特許公開第2006/0223924号、同第2007/0060699号及び同第2007/0142513号、並びにMoritaらへの同第2006/0281946号に記載されている、ペルフルオロ化又は部分フッ素化エーテル含有乳化剤が挙げられる。フルオロアルキル、例えば6～20個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、例えばアンモニウムペルフルオロオクタノエート(ammonium perfluorooctanoate、APFO)及びアンモニウムペルフルオロノナノエート(例えば、Berryへの米国特許第2,559,752号を参照されたい)も有用であり得る。都合の良いことに、いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーを作製する方法は、これらの乳化剤又はその任意の組み合わせのいずれも併わずに実行してもよい。

【0064】

フッ素化乳化剤を使用する場合、所望により、Obermeierらへの米国特許第5,442,097号、Felixらへの同第6,613,941号、Hintzlerらへの同第6,794,550号、Burkardらへの同第6,706,193号、及びHintzlerらへの同第7,018,541号に記載されているように、乳化剤は、フルオロポリマーラテックスから除去又は再利用され得る。

【0065】

いくつかの実施形態では、凝固又は噴霧乾燥(下に記載)の前に、アニオン又はカチオン交換プロセスのうちの少なくとも1つによって、得られたコポリマーラテックスを精製し、官能性コモノマー、アニオン、及び/又はカチオンを除去する。本明細書で使用する場合、「精製する」という用語は、除去が完了するかどうかに関わらず、不純物を少なくとも部分的に除去することを指す。不純物を構成し得るアニオン種としては、例えば、フルオリド、界面活性剤及び乳化剤に由来するアニオン性残留物(例えば、ペルフルオロオクタノエート)、並びに式CF₂=CF(CF₂)_a-(OC_bF_{2b})_c-O-(C_eF_{2e})-SO₂X'で表される残留化合物が挙げられる。しかしながら、分散体からイオン性フルオロポリマーを除去しないことが望ましい場合があることに留意するべきである。有用なアニオン交換樹脂は、典型的には、様々なアニオン(例えば、ハライド又は水酸化物)と対になった複数のカチオン性基(例えば、四級アルキルアンモニウム基)を有するポリマー(典型的には架橋されている)を含む。フルオロポリマー分散体と接触すると、分散体中のアニオン性の不純物は、アニオン交換樹脂と会合する。アニオン交換工程の後、得られたアニオン交換された分散体は、例えば濾過によって、アニオン交換樹脂から分離される。米国特許第7,304,101号(Hintzlerら)において、アニオン性加水分解フルオロポリマーは、アニオン交換樹脂上に明らかには固定されず、これが凝固及び/又は材料の損失をもたらし得ることが報告された。アニオン交換樹脂は、様々な供給元から市販されている。アニオン交換樹脂が水酸化物形態でない場合は、使用前に、水酸化物塩の形態へと少なくとも部分的に又は完全に変換することができる。これは、典型的には、アニオン交換樹脂を、アンモニア水又は水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって行う。典型的には、マクロ多孔質アニオン交換樹脂を用いるよりも、ゲル型

10

20

30

40

50

アニオン交換樹脂を使用した場合に、より良好な収率が得られる。

【0066】

上述の重合から生じるカチオン性不純物の例としては、アルカリ金属カチオン（例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ ）、アンモニウム、四級アルキルアンモニウム、アルカリ土類カチオン（例えば、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）、マンガンカチオン（例えば Mn^{2+} ）、及び第ⅡⅠ族金属カチオンのうちの1つ以上が挙げられる。有用なカチオン交換樹脂としては、例えばポリスルホネート若しくはポリスルホン酸、ポリカルボキシレート、又はポリカルボン酸などの、複数のペンドントアニオン性基又は酸性基を有するポリマー（典型的には架橋されている）が挙げられる。有用なスルホン酸カチオン交換樹脂の例としては、スルホン化スチレン-ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノール-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂、及びベンゼン-ホルムアルデヒド-スルホン酸樹脂が挙げられる。カルボン酸カチオン交換樹脂は、カルボン酸カチオン交換樹脂などの有機酸のカチオン交換樹脂である。カチオン交換樹脂は、様々な供給元から市販されている。カチオン交換樹脂は、一般に、その酸形態又はそのナトリウム形態のいずれかで商業的に供給されている。カチオン交換樹脂が酸形態（すなわち、プロトン化形態）でない場合は、一般的には所望されない、分散体への他のカチオンの導入を回避するために、酸形態へと少なくとも部分的に又は完全に変換することができる。この酸形態への変換は、当該技術分野において周知の手段、例えば、任意の適切な強酸による処理によって実現することができる。

【0067】

フルオロポリマー分散体の精製を、アニオン交換プロセス及びカチオン交換プロセスの両方を使用して実施する場合、アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂は個別に使用してもよく、又は例えばアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との両方を有する混合樹脂床の場合のように、組み合わせて使用してもよい。

【0068】

得られたコポリマーラテックスを凝固させるには、フルオロポリマーラテックスの凝固のために一般に使用される任意の凝固剤を使用することができ、例えば、水溶性塩（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム若しくは硝酸アルミニウム）、酸（例えば、硝酸、塩酸若しくは硫酸）、又は水溶性有機液体（例えば、アルコール若しくはアセトン）であってもよい。添加する凝固剤の量は、ラテックス100質量部当たり、0.001~20質量部の範囲、例えば、0.01~10質量部の範囲であってもよい。代替的又は追加的に、ラテックスを凝固のために凍結させてもよく、又は米国特許第5,463,021号（Beyerら）に記載されているように、例えばホモジナイザーによって機械的に凝固させてもよい。代替的又は追加的に、ポリカチオンを添加することによって、ラテックスを凝固させてもよい。また、金属汚染物質を回避するために、凝固剤としての酸及びアルカリ土類金属塩を回避することが有用であり得る。全体としての凝固を回避し、且つ凝固剤に由来するあらゆる汚染物質を回避するために、重合及び任意のイオン交換精製の後にラテックスを噴霧乾燥させることができ、固体のコポリマーを提供するには有用であり得る。

【0069】

凝固したコポリマーを濾過によって回収し、水によって洗浄してもよい。洗浄水は、例えば、イオン交換水、純水又は超純水であってもよい。洗浄水の量は、コポリマー又はアイオノマーに対して1~5倍の質量であってもよく、これにより、1回の洗浄で、コポリマーに結合している乳化剤の量を十分に低減することができる。

【0070】

生成するコポリマーは、50 ppm未満の金属イオン含有量を、いくつかの実施形態では、25 ppm未満、10 ppm未満、5 ppm未満、又は1 ppm未満の金属イオン含有量を有し得る。具体的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属（例えば、ニッケル、コバルト、マンガン、カドミウム、及び鉄）などの金属イオンを低減することができる。50 ppm未満、25 ppm未満、10 ppm未満、5 ppm未満、又は1 ppm

10

20

30

40

50

未満の金属イオン含有量を達成するために、重合は、金属イオンの添加を伴わずに実行することができる。例えば、過硫酸アンモニウムの一般的な代替的開始剤又は共開始剤である過硫酸カリウムを使用せず、金属塩による凝固の代わりに、上に記載した機械的凝固及び凍結凝固を使用してもよい。米国特許第5,182,342号(Feirringら)に開示されているように、有機開始剤を使用することも可能である。このような低いイオン含有量を達成するために、上に記載したように、イオン交換を使用することができ、重合及び洗浄のための水は脱イオン水であってもよい。

【0071】

コポリマーの金属イオン含有量は、コポリマーを燃焼させ、残留物を酸性水溶液に溶解させた後に、フレーム原子吸光分析によって測定することができる。分析物としてのカリウムについては、検出下限は1 ppm未満である。10

【0072】

本開示によるコポリマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、懸濁重合によってラジカル重合を実施することもできる。懸濁重合は、典型的には、最大数ミリメートルの粒子サイズを生成するであろう。

【0073】

コポリマーを作製するための方法は、 SO_2F 含有ビニル及びアリルエーテル(例えば、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{F}$)を含む構成成分を共重合させること、ポリマー分散体から固体を単離すること、ポリマーを加水分解すること、任意にイオン交換精製によってポリマーを精製すること、及び得られたポリマーを乾燥させることを含むことができる。いくつかの実施形態では、コポリマーを作製する方法は、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{X}'$ で表される少なくとも1つの化合物を含む構成成分を共重合させること、任意にイオン交換精製によってコポリマーを精製すること、及び得られた分散体を噴霧乾燥させることを含む。この方法は、都合の良いことに、固体ポリマーを単離する工程、及び加水分解する工程を排除し、より効率的且つ費用対効果が高いプロセスをもたらすことができる。20

【0074】

本開示による方法において重合させる構成成分は、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{X}''$ で表される2つ以上の化合物を含むことができる。式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{X}'''$ で表される2つ以上の化合物が存在する場合、a、b、c、e、及びX''の各々は、独立して選択され得る。いくつかの実施形態では、構成成分は、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_3\text{Z}$ 、及び $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{NZH}$ [式中、各a、b、c、及びeは、独立して選択される]で表される化合物を含む。 SO_3Z 含有構成成分と、 SO_2NZH 含有構成成分との比は、99:1~1:99の範囲であり得る。これらの実施形態のいくつかでは、各Zは独立して、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである。30

【0075】

本開示による方法のいくつかの実施形態では、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{X}'$ で表される化合物は、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{F}$ で表される化合物から、in situで調製されない。いくつかの実施形態では、本明細書において開示する方法で重合させる構成成分は、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{F}$ で表される化合物を実質的に含まない。この関連で、「式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{F}$ で表される化合物を実質的に含まない」とは、本明細書において開示する方法で重合させる構成成分が、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{F}$ で表される化合物を含まないか、又はこのような化合物が、構成成分の総量を基準として、最40

10

20

30

40

50

大5、4、3、2、1、0.5、0.1、0.05、若しくは0.01モルパーセントの量で存在することを意味し得る。

【0076】

他の実施形態では、本開示のコポリマーは、式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_{2b})_c - O - (C_e F_{2e}) - SO_2 F$ で表される化合物と、これらの実施形態のうちのいずれかで、上に記載したフッ素化モノマーとを共重合させることによって、作製することができる。これらの実施形態では、 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_{2b})_c - O - (C_e F_{2e}) - SO_2 F$ のうちの一部（例えば、最大5 ppm）を加水分解して、上に記載したように、「in situ」乳化剤を得ることが可能である。

【0077】

無機開始剤（例えば、過硫酸塩、KMnO₄など）による水性乳化重合によって得られるフルオロポリマーは、典型的には、多数の不安定な炭素系末端基（例えば、炭素原子10⁶個当たり200個超の-COO M又は-COF末端基[式中、Mは水素、金属カチオン、又はNH₂である]）を有する。例えば、電気化学セルにおいて有用なフッ素化アイオノマーの場合、スルホネート当量重量が低下するにつれて、この影響は自然に増加する。これらのカルボニル末端基は、過酸化物ラジカルの攻撃に対して脆弱であり、これによりフッ素化アイオノマーの酸化安定性が低下する。燃料電池、電解セル、又は他の電気化学セルの動作中、過酸化物が形成され得る。これにより、フッ素化アイオノマーが劣化し、それに応じて、所与の電解質膜の動作寿命は低減する。

【0078】

重合した際に、本開示によるコポリマーは、炭素原子10⁶個当たり最大400個の-COO M及び-COF末端基[式中、Mは独立してアルキル基、水素原子、金属カチオン、又は第四級アンモニウムカチオンである]を有し得る。有利には、いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、炭素原子10⁶個あたり最大200個の不安定な末端基を有する。不安定な末端基とは、-COOM又は-COF基[式中、Mはアルキル基、水素原子、金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]である。いくつかの実施形態では、コポリマーは、炭素原子10⁶個当たり最大150、100、75、50、40、30、25、20、15、又は10個の不安定な末端基を有する。不安定な末端基の数は、下に記載する方法を使用して、フーリエ変換赤外分光法によって決定することができる。いくつかの実施形態では、本開示によるコポリマーは、重合した際に、炭素原子10⁶個あたり最大50個（いくらかの実施形態では、最大40、30、25、20、15、又は10個）の不安定な末端基を有する。

【0079】

本開示のいくつかの実施形態によるコポリマーは、-SO₂X末端基を有する。上に記載したように、-SO₂X末端基は、重合プロセス中にSO₃⁻ラジカルを生成することによって、本開示によるコポリマーに導入され得る。

【0080】

いくつかの実施形態では、不安定な末端基の数を減少させることは、米国特許第7,214,740号（Lochhaasら）に記載されているように、塩又は擬ハロゲンの存在下で、本明細書において開示する方法で重合を実施することによって実現することができる。好適な塩は、塩化物アニオン、臭化物アニオン、ヨウ化物アニオン、又はシアン化物アニオンと、ナトリウム、カリウム、又はアンモニウムカチオンとを含み得る。フリーラジカル重合において使用される塩は、均質な塩であってもよく、あるいは異なる塩のブレンドであってもよい。有用な擬ハロゲンの例は、ニトリル末端基を提供するニトリル含有化合物である。擬ハロゲンニトリル含有化合物は、1つ以上のニトリル基を有し、ニトリル基がハロゲンと置き換えられている化合物と同様に機能する。好適な擬ハロゲンニトリル含有化合物の例としては、NC-CN、NC-S-S-CN、NCS-CN、Cl-CN、Br-CN、I-CN、NCN=NCN、及びこれらの組み合わせが挙げられる。フリーラジカル重合中、塩の反応性原子/反応性基、又は擬ハロゲンのニトリル基は、フルオロポリマーの主鎖の少なくとも1つの末端に化学的に結合する。これにより、カルボ

10

20

30

40

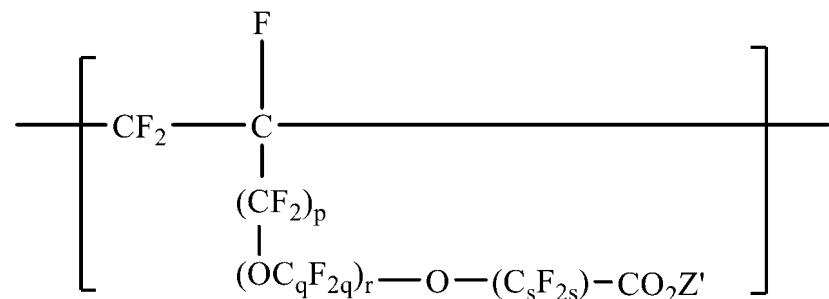
50

ニル末端基の代わりに、 CF_2Y^1 末端基 [式中、 Y^1 はクロロ、ブロモ、ヨード、又はニトリルである] がもたらされる。例えば、フリーラジカル重合を KC1 塩の存在下で実行した場合、もたらされる末端基の少なくとも 1 つは、 $-\text{CF}_2\text{C1}$ 末端基であろう。あるいは、フリーラジカル重合を NC-CN 擬ハロゲンの存在下で実行した場合、もたらされる末端基の少なくとも 1 つは、 $-\text{CF}_2\text{CN}$ 末端基であろう。

【0081】

フッ素ガスによる後フッ素化も、不安定な末端基及び任意の付随する劣化に対処するために、一般に使用される。フルオロポリマーの後フッ素化によって、 $-\text{COOH}$ 、アミド、ヒドリド、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{CF}_2\text{Y}^1$ 、及び他の非ペルフルオロ化末端基、又は $-\text{CF}=\text{CF}_2$ を、 $-\text{CF}_3$ 末端基へと変換することができる。後フッ素化は、任意の都合の良い方法で実施することができる。後フッ素化は、20 ~ 250 、いくつかの実施形態では、150 ~ 250 又は 70 ~ 120 の範囲の温度、及び 10 KPa ~ 1000 KPa の圧力において、75 ~ 90 : 25 ~ 10 の比の窒素 / フッ素ガス混合物によって、都合良く実施することができる。反応時間は、約 4 時間 ~ 約 16 時間の範囲であってよい。これらの条件下では、大部分の不安定な炭素系末端基が除去される一方で、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 基は大部分が残存し、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基へと変換される。いくつかの実施形態では、上記の非フッ素化モノマーを重合においてモノマーとして使用する場合、又は本開示によるコポリマーが、これらの実施形態のうちのいずれかで、独立して上に記載した式

【化19】



で表される二価の単位を含む場合、後フッ素化を実施しない。

【0082】

上記の末端基 $-\text{CF}_2\text{Y}^1$ における基 Y^1 はフッ素ガスに対して反応性であるため、これらの実施形態では、コポリマーを後フッ素化するために必要となる時間及びエネルギーが低減される。本発明者らはまた、コポリマー中にアルカリ金属カチオンが存在することによって、不安定なカルボン酸末端基の分解速度が上昇するため、必要とされる場合、後続の後フッ素化工程をより容易に、より速く、且つより安価にできることを見出した。

【0083】

$-\text{SO}_2\text{X}$ 基が $-\text{SO}_2\text{F}$ 基であるコポリマーについて、コポリマーは、アミン（例えば、アンモニア）によって処理して、スルホンアミド（例えば、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基を有する）をもたらすことができる。この方法において作製したスルホンアミド、又は上に記載したように重合させる構成成分において $\text{CF}_2 = \text{CF}\text{CF}_2 - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - \text{O} - (\text{CF}_2)_e - \text{SO}_2\text{NH}_2$ を使用することによって調製したスルホンアミドは、多官能性スルホニルフルオリド又はスルホニルクロリド化合物と、更に反応させることができる。有用な多官能性化合物の例としては、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-1,3-ジスルホニルフルオリド、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,3-ジスルホニルフルオリド、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル-1,4-ジスルホニルフルオリド、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-ペルフルオロベンチル-1,5-ジスルホニルフルオリド、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-1,2-ジスルホニルクロリド、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロピル-1,3-ジスルホニルクロリド、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブチル-1,4-ジスルホニルクロリド、及び1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-ペルフルオロベンチル-1,5-ジスルホニルクロリドが挙げられる。スルホニルハライ

10

20

30

40

50

ド基の加水分解後、Xが $-N\text{Z}\text{S}\text{O}_2(\text{C}\text{F}_2)_{1-6}\text{S}\text{O}_3\text{Z}$ である得られたコポリマーは、重合した際のコポリマーより多くの数のイオン性基を有し得る。したがって、コポリマーの主鎖構造に影響を及ぼすことなく、イオン性基の数を増加させることができ、当量重量を低下させることができる。また、不十分な量の多官能性スルホニルフルオリド又はスルホニルクロリド化合物を使用することにより、ポリマー鎖の架橋がもたらされる可能性があり、これは、いくつかの場合では（例えば、低い当量重量を有するコポリマーについて）、耐久性を改善するのに有用であり得る。更なる詳細は、例えば、米国特許出願公開第20020160272号（Tanakaら）において見出すことができる。このような架橋を防止するために、所望により、 $-\text{S}\text{O}_2\text{NH}_2$ 基を有するコポリマーを、式 $\text{FSO}_2(\text{C}\text{F}_2)_{1-6}\text{S}\text{O}_3\text{H}$ で表される化合物によって処理してもよく、これらの化合物は、2011年2月24日に公開された特開2011-40363に記載されているように、上記の多官能性スルホニルフルオリド又はスルホニルクロリドのうちのいずれかを、塩基（例えば、N,N-ジイソプロピルエチルアミン（diisopropylethylamine、DIP EA））の存在下において、1当量の水で加水分解することによって作製することができる。 $-\text{S}\text{O}_2\text{NH}_2$ 基を有するコポリマーはまた、式 $\text{FSO}_2(\text{C}\text{F}_2)_a[\text{SO}_2\text{NZ}\text{S}\text{O}_2(\text{C}\text{F}_2)_a]_{1-10}\text{S}\text{O}_2\text{F}$ 、又は $\text{FSO}_2(\text{C}\text{F}_2)_a[\text{SO}_2\text{NZ}\text{S}\text{O}_2(\text{C}\text{F}_2)_a]_{1-10}\text{S}\text{O}_3\text{H}$ 〔式中、各aは独立して、1~6、1~4、又は2~4である〕で表されるポリスルホンイミドによって処理してもよい。ポリスルホンイミドを作製するためには、スルホニルハライドモノマー（例えば、上記のうちのいずれか）と式 $\text{H}_2\text{NSO}_2(\text{C}\text{F}_2)_a\text{SO}_2\text{NH}_2$ で表されるスルホンアミドモノマーとを、 $(k+1)/k$ 〔式中、kはスルホンアミドモノマーのモル数を表し、k+1はスルホニルハライドモノマーのモル数を表す〕のモル比で反応させる。反応は、例えば、塩基の存在下、好適な溶媒（例えば、アセトニトリル）中、0において実施することができる。スルホニルハライドモノマー及びスルホンアミドモノマーは、同じ又は異なる値のaを有してもよく、各繰り返し単位について同じ又は異なる値のaがもたらされる。得られる生成物（例えば $\text{FSO}_2(\text{C}\text{F}_2)_a[\text{SO}_2\text{NZ}\text{S}\text{O}_2(\text{C}\text{F}_2)_a]_{1-10}\text{S}\text{O}_2\text{F}$ ）は、特開2011-40363号に記載されているように、塩基（例えば、N,N-ジイソプロピルエチルアミン（DIP EA））の存在下、1当量の水で処理して、例えば $\text{FSO}_2(\text{C}\text{F}_2)_a[\text{SO}_2\text{NZ}\text{S}\text{O}_2(\text{C}\text{F}_2)_a]_{1-10}\text{S}\text{O}_3\text{H}$ をもたらすことができる。

【0084】

他の実施形態では、 $-\text{S}\text{O}_2\text{X}$ 基が $-\text{S}\text{O}_2\text{F}$ 基であるコポリマーは、低分子スルホンアミド、例えば式 $\text{NH}_2\text{SO}_2(\text{C}\text{F}_2)_{1-6}\text{S}\text{O}_3\text{Z}$ 〔式中、Zは、その実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである〕で表されるものによって処理して、 $-\text{S}\text{O}_2\text{NH}\text{S}\text{O}_2(\text{C}\text{F}_2)_{1-6}\text{S}\text{O}_3\text{Z}$ 基をもたらすことができる。式 $\text{NH}_2\text{SO}_2(\text{C}\text{F}_2)_{1-6}\text{S}\text{O}_3\text{Z}$ で表される化合物は、米国特許第4,423,197号（Behr）に記載されている方法によって、環状ペルフルオロジスルホン酸無水物を、アミンと反応させることにより合成することができる。これも、非常に低い当量重量を有するコポリマーをもたらすことができる。

【0085】

いくつかの従来のフルオロポリマーは、分散させることが困難な場合がある。フルオロポリマーを所望の媒体中に分散させるために有用であり得る技法は、フルオロポリマーの希釈分散体の高濃縮（up-concentration）である。例えば、米国特許出願公開第2017/0183435号（Ino）は、50重量%の水中エタノール溶液における固体フルオロポリマー電解質の溶液を、オートクレーブ中、160において攪拌しながら5時間加熱することによるフルオロポリマー電解質溶液の調製は、5重量%の固体濃度を有するフルオロポリマー電解質溶液を達成することを報告している。減圧下で濃縮することによって、20重量%の固体濃度を有するフルオロポリマー電解質溶液をもたらした。

【0086】

対照的に、本明細書に開示するコポリマーは、典型的には、高濃縮を必要とせずに、水

10

20

30

40

50

及び有機溶媒の溶液中に、少なくとも 10、15、20、又は 25 重量パーセントの濃度で直接分散させることができる。いくつかの実施形態では、本明細書に開示するコポリマーは、高濃縮を必要とせずに、水及び有機溶媒の溶液中に、最大 30、40、又は 50 重量パーセントの濃度で直接分散させることができる。有用な方法は、水と、有機溶媒と、構成成分の総重量を基準として、少なくとも 10 重量パーセントの本開示のコポリマーとを含む構成成分を組み合わせること、並びに周囲温度及び周囲圧力において構成成分を混合し、フルオロポリマー分散体を作製することを含む。この方法において、構成成分の総重量を基準として、少なくとも 10 重量パーセントのコポリマーを含む構成成分を組み合わせることは、組み合わせた構成成分のいずれの搅拌よりも前の、構成成分を最初に組み合わせた時点（例えば、有機溶媒を、まずフルオロポリマーの水性分散体に添加した時点）の、コポリマーの濃度を指すことを理解するべきである。この方法のいくつかの実施形態では、X は O_Z であり、Z は水素である。本開示のコポリマーのフルオロポリマー分散体を調製するために有用な好適な有機溶媒の例としては、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール）、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン）、ジグリム、ポリグリコールエーテル、酢酸エーテル、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド（dimethylsulfoxide、DMSO）、N,N-ジメチルアセトアミド（dimethylacetamide、DMA）、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミド（dimethylformamide、DMF）、N-メチルピロリジノン（N-methylpyrrolidinone、NMP）、ジメチルイミダゾリジノン、ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド（hexamethylphosphoric triamide、HMPt）、イソブチルメチルケトン、スルホラン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、コポリマーと、水と、有機溶媒とを、最高で 0.2 MPa 又は 0.15 MPa の圧力、最高で 100、90、80、70、60、50、又は 40 の温度において、加熱することができる。有利には、フルオロポリマー分散体はまた、周囲温度及び周囲圧力において作製され得る。

【0087】

本開示のコポリマーは、例えば、燃料電池又は他の電解セルにおいて使用するための、触媒インク及びポリマー電解質膜の製造において、有用であり得る。膜電極接合体（membrane electrode assembly、MEA）は、水素燃料電池などのプロトン交換膜燃料電池の中心的要素である。燃料電池は、水素などの燃料と酸素などの酸化剤とを触媒的に組み合わせることによって使用可能な電気を生み出す、電気化学セルである。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（polymer electrolyte membrane、PEM）（イオン伝導膜（ion conductive membrane、ICM）としても知られる）を含む。PEMの一方の面はアノード電極層と接触し、反対側の面はカソード電極層と接触する。各電極層には、典型的には白金金属を含む、電気化学的触媒が含まれる。ガス拡散層（gas diffusion layer、GDL）が、アノード及びカソード電極材料との間を出入りするガス輸送を促進して、電流を伝導する。GDLはまた、流体輸送層（fluid transport layer、FTL）又は拡散体／集電体（diffuser / current collector、DCC）と呼ばれることがある。アノード及びカソード電極層を、触媒インクの形態で GDL に適用してもよく、得られるコーティングされた GDL は PEM で挟まれ、5 層MEA を形成する。あるいは、アノード及びカソード電極層を、触媒インクの形態で PEM の両側に適用してもよく、得られる触媒コーティング膜（catalyst-coated membrane、CCM）は、2 層の GDL で挟まれ、5 層MEA を形成する。触媒インクの調製及び膜接合体におけるそれらの使用に関する詳細は、例えば、米国特許公開第 2004/0107869 号（Vela amakanri）において見出すことができる。典型的な PEM 燃料電池においては、プロトンが、水素の酸化によってアノードで形成され、PEM を越えてカソードに輸送されて酸素と反応し、電極同士を接続する外部回路に電流が流れる。PEM は、反応物質であるガスの間に、耐久性のある、非多孔性で非導電性の機械的障壁を形成するが、それでもな

10

20

30

40

50

お H⁺ イオンを容易に通過させる。

【 0 0 8 8 】

本開示のコポリマーは、触媒インク組成物を作製するために有用であり得る。いくつかの実施形態では、コポリマー（例えば、上記のフルオロポリマー分散体の構成成分として）を、触媒粒子（例えば、金属粒子又は炭素担持金属粒子）と組み合わせることができる。様々な触媒が有用であり得る。典型的には、炭素担持触媒粒子が使用される。典型的な炭素担持触媒粒子は、50～90重量%の炭素と、10～50重量%の触媒金属とであり、触媒金属は、典型的には、カソードについては白金、並びにアノードについては2：1の重量比における白金及びルテニウムを含む。しかしながら、他の金属、例えば、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タンクステン、マンガン、バナジウム、及びこれらの合金が有用である場合もある。MEA又はCCMを作製するために、任意の好適な手段によって触媒インクをPEMに適用してもよく、これには手動方法及び機械的方法の両方が含まれ、例えばハンドブラッシング、ノッチバーコーティング、流体ベアリングダイコーティング、巻線ロッドコーティング、流体ベアリングコーティング、スロット供給ナイフコーティング、3ロールコーティング、又はデカール転写が挙げられる。コーティングは、1回の適用で達成してもよく、又は複数回の適用で達成してもよい。有利には、本開示によるコポリマーは、1回のコーティング適用によって触媒層を作製するのに有用であり得る。触媒インクをPEM若しくはGDLに直接適用してもよく、又は触媒インクを転写基材に適用し、乾燥させた後、PEM若しくはFTLに対してデカールとして適用してもよい。

10

20

30

40

【 0 0 8 9 】

いくつかの実施形態では、触媒インクは、本明細書に開示されるコポリマーを、触媒インクの総重量を基準として、少なくとも10、15、又は20重量パーセント、且つ最大30重量パーセントの濃度で含む。いくつかの実施形態では、触媒インクは触媒粒子を、触媒インクの総重量を基準として、少なくとも10、15、又は20重量パーセント、且つ最大50、40、又は30重量パーセントの量で含む。触媒粒子は、その実施形態のいずれかで上に記載したように作製した、フルオロポリマー分散体に添加され得る。得られた触媒インクは、例えば加熱しながら混合され得る。触媒インク中の固体の割合は、例えば、望ましいレオロジー特性を得るように選択され得る。触媒インクに含むことについて有用な、好適な有機溶媒の例としては、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール）、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン）、ジグリム、ポリグリコールエーテル、酢酸エーテル、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,Nジメチルアセトアミド（DMA）、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリジノン（NMP）、ジメチルイミダゾリジノン、ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド（HMP）、イソブチルメチルケトン、スルホラン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、触媒インクは、0重量%～50重量%の低級アルコール、及び0重量%～20重量%のポリオールを含有する。加えて、インクは、0%～2%の好適な分散剤を含有してもよい。

【 0 0 9 0 】

いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、ポリマー電解質膜として有用であり得る。コポリマーは、注型、鋳造、及び押出を含めた任意の好適な方法によって、ポリマー電解質膜に形成され得る。典型的には、膜は、フルオロポリマー分散体（例えば、それらの実施形態のいずれかで上に記載したもの）から注型し、次いで乾燥させ、アニールし、又はその両方を行う。コポリマーは、懸濁液から注型してもよい。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、及びブラシコーティングを含めた、任意の好適な注型方法を使用してよい。形成後、膜は、典型的には120以上、より典型的には130以上、最も典型的には150以上の温度でアニールされ得る。本開示によ

50

る方法のいくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜は、フルオロポリマーの分散体中のコポリマーを得ること、任意にイオン交換精製によって分散体を精製すること、及び分散体を濃縮して膜を作製することによって得ることができる。典型的には、フルオロポリマー分散体を使用して膜を形成する場合、コポリマーの濃度は、有利には高い（例えば、少なくとも20、30、又は40重量パーセント）。多くの場合、フィルム形成を促進するために、水混和性有機溶媒を添加する。水混和性溶媒の例としては、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール）、ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン）、酢酸エーテル、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,Nジメチルアセトアミド（DMA）、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリジノン（NMP）、ジメチルイミダゾリジノン、ブチロラクトン、ヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPt）、イソブチルメチルケトン、スルホラン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

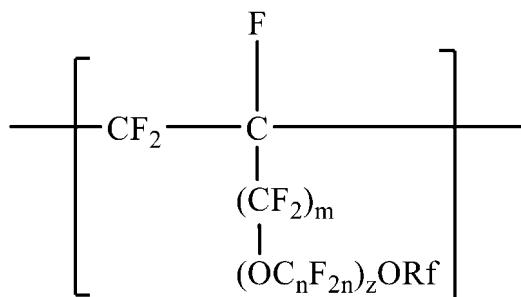
10

【0091】

本開示は、本開示のコポリマーを含む触媒インク、又は本開示のコポリマーを含むポリマー電解質膜のうちの少なくとも1つを含む、膜電極接合体を提供する。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜と触媒インクとの両方が、本明細書に開示するコポリマーの実施形態を含む。触媒インク及びポリマー電解質膜は、同じ又は異なるコポリマーを使用してもよい。いくつかの実施形態では、触媒インクは本開示のコポリマーを含み、ポリマー電解質膜は従来のコポリマー（例えば、独立して式

20

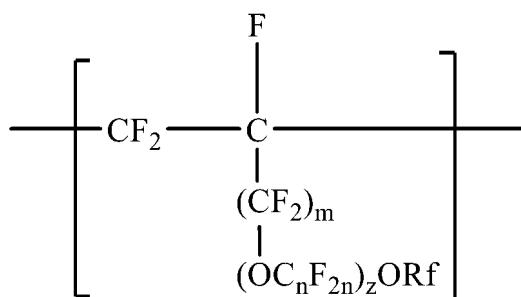
【化20】



30

で表される、1つ以上の二価の単位を含まないもの）を含む。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜は本開示のコポリマーから調製され、触媒インクは従来のコポリマー（例えば、独立して式

【化21】



40

で表される、1つ以上の二価の単位を含まないもの）を含む。

【0092】

本開示のポリマー電解質膜のいくつかの実施形態では、セリウム、マンガン若しくはルテニウムのうちの少なくとも1つの塩、又は1つ以上の酸化セリウム若しくは酸化ジルコニウム化合物を、膜形成の前に、コポリマーの酸形態に対して添加する。典型的には、セリウム、マンガン若しくはルテニウムの塩、及び／又は酸化セリウム若しくは酸化ジルコニウム化合物を、コポリマーとよく混合し、又はコポリマー中に溶解させ、実質的に均一な分散を達成する。

50

【0093】

セリウム、マンガン、又はルテニウムの塩は、塩化物イオン、臭化物イオン、水酸化物イオン、硝酸イオン、スルホン酸イオン、酢酸イオン、リン酸イオン、及び炭酸イオンを含めた、任意の好適なアニオンを含み得る。2種以上のアニオンが存在してもよい。他の金属カチオン又はアンモニウムカチオンを含む塩を含めて、他の塩が存在してもよい。遷移金属塩と酸形態のアイオノマーとの間でカチオン交換が起こったら、遊離したプロトンと元の塩のアニオンとの組み合わせによって形成される酸を除去することが望ましい場合がある。したがって、揮発性又は可溶性の酸を生成するアニオン、例えば塩化物イオン又は硝酸イオンを使用することが有用であり得る。マンガンカチオンは、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、及び Mn^{4+} を含めた任意の好適な酸化状態であってもよいが、最も典型的には Mn^{2+} である。ルテニウムカチオンは、 Ru^{3+} 及び Ru^{4+} を含めた任意の好適な酸化状態であってもよいが、最も典型的には Ru^{3+} である。セリウムカチオンは、 Ce^{3+} 及び Ce^{4+} を含めた任意の好適な酸化状態であってもよい。理論によって束縛されることを意図するものではないが、セリウム、マンガン、又はルテニウムカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基に由来する H^+ イオンと交換されて、それらのアニオン基と会合するため、ポリマー電解質中に留まると考えられる。更に、多価のセリウム、マンガン、又はルテニウムカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基同士の間で架橋を形成して、ポリマーの安定性を更に高め得ると考えられる。いくつかの実施形態では、塩は、固体形態で存在してもよい。カチオンは、溶媒和カチオン、ポリマー電解質膜の結合アニオン基と会合したカチオン、及び塩沈殿物に結合したカチオンを含めた、2つ以上の形態の組み合わせで存在してもよい。塩の添加量は、典型的には、ポリマー電解質中に存在する酸官能基のモル量を基準として、0.001～0.5電荷当量、より典型的には0.005～0.2電荷当量、より典型的には0.01～0.1電荷当量であり、より典型的には0.02～0.05電荷当量である。アニオン性コポリマーと、セリウム、マンガン、又はルテニウムカチオンとの組み合わせに関する更なる詳細は、各々、Freylへの、米国特許第7,575,534号及び同第8,628,871号において見出すことができる。

10

20

30

40

50

【0094】

酸化セリウム化合物は、(IV)酸化状態、(III)酸化状態、又はこれら両方のセリウムを含有していてもよく、結晶質であっても非晶質であってもよい。酸化セリウムは、例えば、 CeO_2 であっても Ce_2O_3 であってもよい。酸化セリウムは、金属セリウムを実質的に含まなくてもよく、あるいは金属セリウムを含有してもよい。酸化セリウムは、例えば、金属セリウム粒子上の薄い酸化反応生成物であってもよい。酸化セリウム化合物は、他の金属元素を含有しても含有しなくてもよい。酸化セリウムを含む混合金属酸化物化合物の例としては、ジルコニア・セリアなどの固溶体、及びセリウム酸バリウムなどの多成分酸化物化合物が挙げられる。理論によって束縛されることを意図するものではないが、酸化セリウムは、キレート化及び結合したアニオン基同士の間での架橋の形成によって、ポリマーを強化し得ると考えられる。酸化セリウム化合物の添加量は、典型的には、コポリマーの総重量を基準として、0.01～5重量パーセント、より典型的には0.1～2重量パーセントであり、より典型的には0.2～0.3重量パーセントである。酸化セリウム化合物は、典型的には、ポリマー電解質膜の総体積に対して1体積%未満、より典型的には0.8体積%未満の量で存在し、より典型的には0.5体積%未満の量で存在する。酸化セリウムは、任意の好適なサイズの、いくつかの実施形態では、1nm～5000nm、200nm～5000nm、又は500nm～1000nmの粒子であってもよい。酸化セリウム化合物を含むポリマー電解質膜に関する更なる詳細は、米国特許第8,367,267号(Freyl)において見出すことができる。

【0095】

ポリマー電解質膜は、いくつかの実施形態では、最大90ミクロン、最大60ミクロン、又は最大30ミクロンの厚みを有してもよい。膜が薄いほど、イオンが通過する際の抵抗が少くなり得る。燃料電池において使用する場合、この結果として、動作がより低温となり、使用可能なエネルギーの出力が大きくなる。より薄い膜は、使用中の構造的完全

性を維持する材料で作製しなければならない。

【0096】

いくつかの実施形態では、本開示のコポリマーは、典型的には最大90ミクロン、最大60ミクロン、又は最大30ミクロンの厚さを有する薄い膜の形態で、多孔質支持体マトリックスに同化(imbibed)されてもよい。過剰圧力、減圧、ウィッキング、及び液浸を含めた、任意の好適な、支持体マトリックスの細孔にポリマーを同化する方法を使用することができる。いくつかの実施形態では、コポリマーは、架橋の際にマトリックスに埋め込まれる。任意の好適な支持体マトリックスを使用することができる。典型的には、支持体マトリックスは非導電性である。典型的には、支持体マトリックスはフルオロポリマーで構成され、これはより典型的にはペルフルオロ化されている。典型的なマトリックスとしては、二軸延伸PTFEウェブなどの多孔質ポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene、PTFE)が挙げられる。別の実施形態では、膜を補強するために、充填剤(例えば、繊維)をポリマーに添加してもよい。

10

【0097】

MEAを作製するために、任意の好適な手段によって、CCMのいずれかの側にGDLを適用してもよい。任意の好適なGDLを、本開示の実践において使用してもよい。典型的には、GDLは、炭素繊維を含むシート材料で構成される。典型的には、GDLは、織布及び不織布炭素繊維構造から選択される炭素繊維構造である。本開示の実践において有用であり得る炭素繊維構造としては、東レ(商標)カーボンペーパー、Spectracarb(商標)カーボンペーパー、AFN(商標)不織布カーボンクロス、及びZoltex(商標)カーボンクロスを挙げることができる。GDLは、様々な材料によってコーティング又は含浸することができ、炭素粒子コーティング、親水化処理、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)によるコーティングなどの疎水化処理などが挙げられる。

20

【0098】

使用する際、本開示によるMEAは、典型的に、分配プレートとして知られ、バイポーラプレート(bipolar plate、BPP)又はモノポーラプレートとしても知られる2つの剛性プレートの間に挟まれる。GDLと同様に、分配プレートは、典型的には導電性である。分配プレートは、典型的には、炭素複合体、金属、又はめっき金属材料で作製される。分配プレートは、反応物質又は生成物の流体を、典型的には、MEAに面する表面に刻まれたか、フライス処理されたか、成型されたか、又は型打ちされた1つ以上の流体伝導チャネルを通じてMEA電極表面に、且つMEA電極表面から分配する。これらのチャネルは、ときとして、流动場と呼ばれる。分配プレートは、スタック中の2つの連続的なMEAに、且つそれらから流体を分配することができ、一方の面が燃料を第1のMEAのアノードに導く一方で、他方の面は酸化剤を次のMEAのカソードに導く(且つ生成水を取り除く)ため、「バイポーラプレート」という用語で称される。あるいは、分配プレートは、一方の側にのみチャネルを有して、その側においてのみMEAに又はそれから流体を分配することができ、これは「モノポーラプレート」と称されることがある。典型的な燃料電池スタックは、バイポーラプレートと交互に積層された複数のMEAを含む。

30

【0099】

別の種類の電気化学的デバイスは電解セルであり、これは電気を使用して化学変化又は化学エネルギーを生み出すものである。電解セルの一例は、クロルアルカリ膜電池であり、ここでは、塩化ナトリウム水溶液が、アノードとカソードとの間の電流によって電解される。電解質は、厳しい条件に供される膜によって、アノード液部分とカソード液部分とに分離される。クロルアルカリ膜電池においては、腐食性の水酸化ナトリウムがカソード液部分に集まり、水素ガスがカソード部分で生じ、塩素ガスがアノードの塩化ナトリウムリッチなアノード液部分から生じる。本開示のコポリマーは、例えば、クロルアルカリ膜電池又は他の電解セルにおいて使用するための、触媒インク及び電解質膜の製造において有用であり得る。

40

【0100】

本開示によるコポリマーはまた、他の電気化学セル(例えば、リチウムイオンバッテリ

50

ー)における電極のためのバインダーとしても有用であり得る。電極を作製するために、粉末化した活性成分を、コポリマーとともに溶媒中に分散させ、金属箔基材又は集電体上にコーティングしてもよい。得られた複合体電極は、金属基材に接着されたポリマーバインダー中に粉末化した活性成分を含有する。負極の作製のために有用な活性材料としては、典型元素の合金及び黒鉛などの導電性粉末が挙げられる。負極の作製のために有用な活性材料の例としては、酸化物(酸化スズ)、炭素化合物(例えば、人工黒鉛、天然黒鉛、土状黒鉛、膨張黒鉛、及び鱗状黒鉛)、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、及び炭化ホウ素化合物が挙げられる。正極の作製のために有用な活性材料としては、リチウム化合物、例えば $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiV_3O_8 、 LiV_2O_5 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 、及び LiCoO_2 などが挙げられる。また、電極は、導電性希釈剤及び接着促進剤を含むこともできる。

【0101】

本明細書に開示するコポリマーをバインダーとして含む電気化学セルは、電解質中に、正極及び負極の各々を少なくとも1つ配置することによって作製することができる。典型的には、ミクロ多孔性のセパレータが、負極と正極が直接接触することを防止するために使用され得る。電極同士が外部で接続されると、リチウム化及び脱リチウム化が電極において起こり、電流が生成され得る。リチウムイオン電池では、様々な電解質を採用することができる。代表的な電解質は、1つ以上のリチウム塩と、固体、液体又はゲルの形態の電荷輸送媒体とを含有する。リチウム塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiC_1O_4 、リチウムビス(オキサレート)ボレート、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。固体電荷輸送媒体の例としては、ポリマー性媒体、例えばポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素含有コポリマー、ポリアクリロニトリル、これらの組み合わせ、及び当業者によく知られるであろう他の固体媒体が挙げられる。液体電荷輸送媒体の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピレンカーボネート、-ブチロラクトン、メチルジフルオロアセテート、エチルジフルオロアセテート、ジメトキシエタン、ジグリム(ビス(2-メトキシエチル)エーテル)、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、これらの組み合わせ、及び当業者によく知られるであろう他の媒体が挙げられる。電荷輸送媒体ゲルの例としては、米国特許第6,387,570号(Nakamuraら)、及び同第6,780,544号(Noh)に記載されているものが挙げられる。電解質は、他の添加剤(例えば、共溶媒又はレドックス化学シャトル)を含んでもよい。

【0102】

電気化学セルは、充電式バッテリーとして有用であり得、携帯型コンピュータ、タブレット型ディスプレイ、携帯情報端末、携帯電話、モータ駆動デバイス(例えば、個人用又は家庭用の機器及び車両)、装置、照明デバイス(例えば、懐中電灯)、及び加熱デバイスを含めた、様々なデバイスに使用することができる。1つ以上の電気化学セルを組み合わせて、バッテリーパックを提供することができる。

【0103】

本開示のいくつかの実施形態

第1の実施形態では、本開示は、

式 - [$\text{CF}_2 - \text{CF}_2$] - で表される二価の単位と、

独立して式

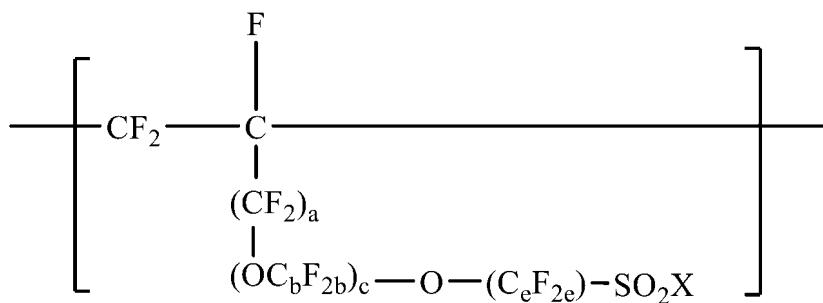
10

20

30

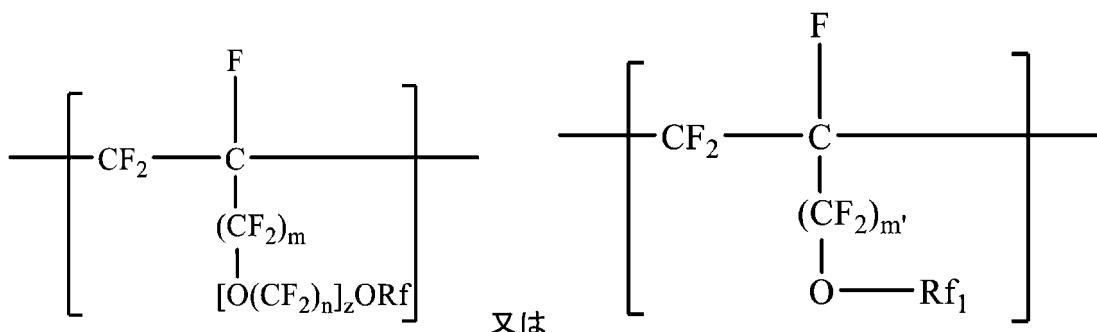
40

【化22】



[式中、aは0又は1であり、bは2~8であり、cは0~2であり、eは1~8であり、各Xは独立して、F、-NZH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X'、又は-OZであり、ここで、Zは独立して、水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル基、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、X'は独立して、-NZH又は-OZであり、各dは独立して1~6である]で表される二価の単位と、
独立して式

【化23】



[式中、Rf₁は、1~8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは1又は2であり、各nは独立して1、3又は4であり、mは0又は1であり、m'は0又は1であり、Rf₁は、3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、ただし、zが2である場合、1つのnは2であってもよく、aが1である場合、nは2であってもよく、且つ、m'が1である場合、Rf₁は3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5~8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基である]で表される1つ以上の二価の単位とを含む、コポリマーを提供する。

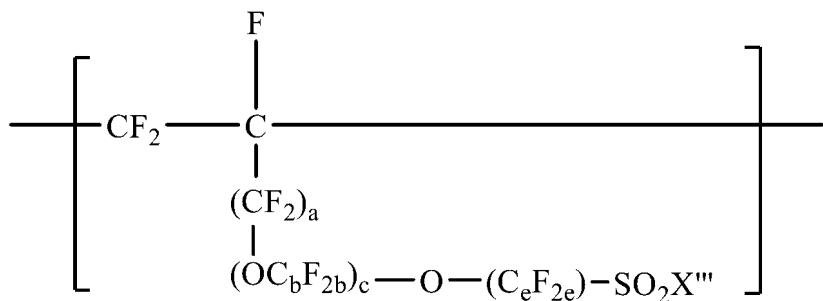
【0104】

第2の実施形態では、本開示は、

式-[CF₂-CF₂]-で表される二価の単位と、

独立して式

【化24】

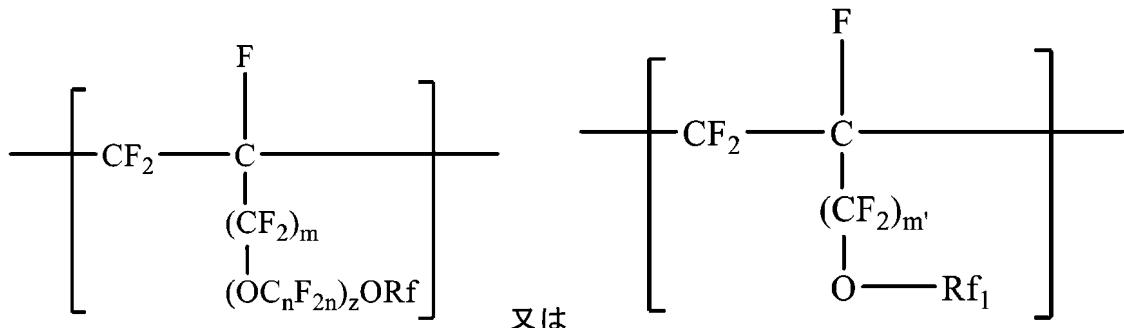


[式中、aは0又は1であり、bは2~8であり、cは0~2であり、eは1~8であり、各X'''は独立して、-NZH、-NZSO₂(CF₂)_{1~6}SO₂X'、又は-NZ[SO₂(CF₂)_dSO₂NZ]_{1~10}SO₂(CF₂)_dSO₂X'であり

、ここで、Zは水素、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンであり、X'は独立して、-NZH又は-OZである]で表される二価の単位と、

独立して式

【化25】



[式中、Rf₁は、1~8個の炭素原子を有し、任意に1つ以上の-O-基が介在している直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、zは1又は2であり、各nは独立して1~4であり、mは0又は1であり、m'は0又は1であり、Rf₁は、3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、ただし、m'が1である場合、Rf₁は3~8個の炭素原子を有する分枝鎖ペルフルオロアルキル基、又は5~8個の炭素原子を有する直鎖ペルフルオロアルキル基である]で表される、1つ以上の他のフッ素化された二価の単位とを含む、コポリマーを提供する。

10

20

20

30

40

50

【0105】

第3の実施形態では、本開示は、bが2又は3であり、cが0又は1であり、eが2又は4である、第1又は第2の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0106】

第4の実施形態では、本開示は、aが0である場合、nは3ではない、第1~第3の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0107】

第5の実施形態では、本開示は、a及びcが0である場合、eは2ではない、第1~第4の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0108】

第6の実施形態では、本開示は、少なくとも1つのnが1である、第1~第5の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

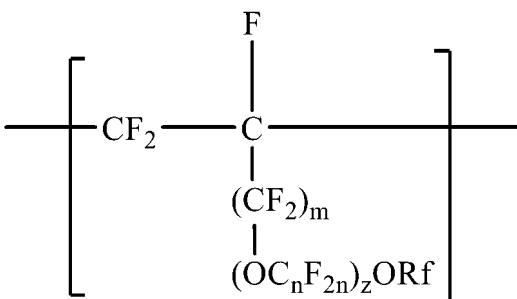
【0109】

第7の実施形態では、本開示は、クロロトリフルオロエチレンに由来する二価の単位、又はヘキサフルオロプロピレンに由来する二価の単位のうちの少なくとも1つを更に含む、第1~第6の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0110】

第8の実施形態では、本開示は、コポリマーが、独立して式

【化26】

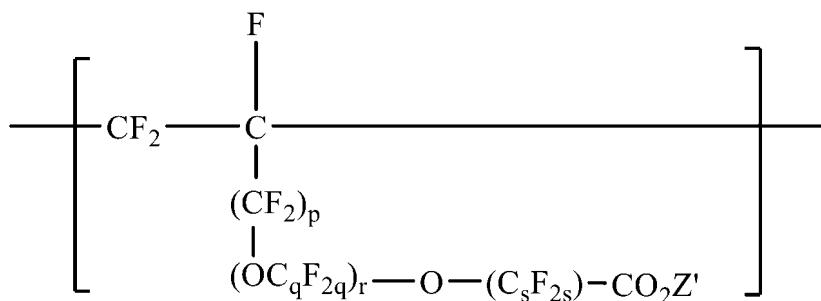


で表される二価の単位を含み、aのうちの少なくとも1つが1であるか、又はmが1である、第1~第7の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0111】

第9の実施形態では、本開示は、独立して式

【化27】



10

[式中、pは0又は1であり、qは2~8であり、rは0~2であり、sは1~8であり、Z'は水素、最大4個の炭素原子を有するアルキル基、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]で表される二価の単位を更に含む、第1~第8の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0112】

第10の実施形態では、本開示は、二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総量を基準として、少なくとも60モル%の-[CF₂-CF₂]-を含む、第1~第9の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0113】

第11の実施形態では、本開示は、二価の単位が、式X₂C=CY-(CW₂)_m-(O)_n-RF-(O)o-(CW₂)_p-CY=CX₂[式中、X、Y、及びWの各々は独立して、フルオロ、水素、アルキル、アルコキシ、ポリオキシアルキル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、又はペルフルオロポリオキシアルキルであり、m及びpは独立して0~15の整数であり、n、oは独立して0又は1である]で表されるビスオレフィンに由来することを更に含む、第1~第10の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

20

【0114】

第12の実施形態では、本開示は、X、Y、及びWが各々独立して、フルオロ、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、水素、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉である、第11の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

30

【0115】

第13の実施形態では、本開示は、X基の少なくとも一部が-OZである、第1~第12の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0116】

第14の実施形態では、本開示は、Zがアルカリ金属カチオンである、第1~第13の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0117】

第15の実施形態では、本開示は、Zが水素である、第1~第12の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

40

【0118】

第16の実施形態では、本開示は、300~2000の範囲の-SO₂X当量重量を有する、第1~第15の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0119】

第17の実施形態では、本開示は、1000超の-SO₂X当量重量を有する、第16の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0120】

第18の実施形態では、本開示は、X基の少なくとも一部が-NZH基である、第1~第17の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0121】

50

第19の実施形態では、本開示は、エチレン、プロピレン、イソブチレン、エチルビニルエーテル、安息香酸ビニル、エチルアリルエーテル、シクロヘキシリアルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸、クロトン酸アルキル、アクリル酸、アクリル酸アルキル、メタクリル酸、メタクリル酸アルキル、又はヒドロキシブチルビニルエーテルのうちの少なくとも1つに由来する二価の単位を更に含む、第1～第18の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0122】

第20の実施形態では、本開示は、炭素原子 10^6 個当たり最大100個の-COOOM及び-COF末端基[式中、Mは独立して、アルキル基、水素原子、金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]を有する、第1～第19の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。10

【0123】

第21の実施形態では、本開示は、最高で20のガラス転移温度を有する、第1～第20の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0124】

第22の実施形態では、本開示は、低くとも100の転移温度[T()]を有する、第1～第21の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0125】

第23の実施形態では、本開示は、最高で100又は100未満のT()を有する、第1～第21の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。20

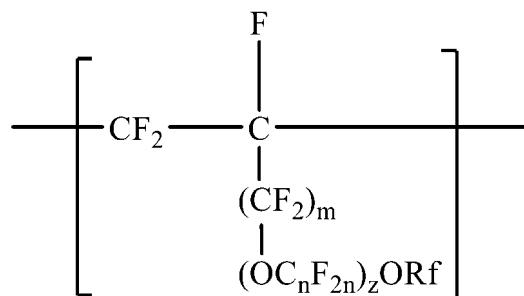
【0126】

第24の実施形態では、本開示は、cのうちの少なくとも1つが1若しくは2であるか、又はeが3～8である、第1～第23の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0127】

第25の実施形態では、本開示は、独立して式

【化28】

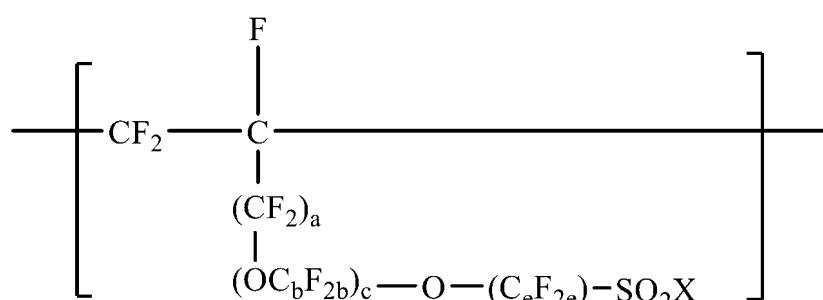


で表される二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総モル数を基準として、最大20若しくは最大15モルパーセント、又は3～20若しくは4～15モルパーセントの範囲で存在する、第1～第24の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。30

【0128】

第26の実施形態では、本開示は、独立して式

【化29】



で表される二価の単位が、コポリマー中の二価の単位の総モル数を基準として、最大340

10

20

30

40

50

0若しくは最大25モルパーセント、又は10～30若しくは15～25モルパーセントの範囲で存在する、第1～第25の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0129】

第27の実施形態では、本開示は、第1～第26の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを含む、ポリマー電解質膜を提供する。

【0130】

第28の実施形態では、本開示は、セリウムカチオン、マンガンカチオン、ルテニウムカチオン、又は酸化セリウムのうちの少なくとも1つを更に含む、第27の実施形態に記載のポリマー電解質膜を提供する。10

【0131】

第29の実施形態では、本開示は、セリウムカチオン、マンガンカチオン、又はルテニウムカチオンのうちの少なくとも1つが、コポリマー中のスルホネート基の量に対して0.2～20パーセントの範囲で存在する、第28の実施形態に記載のポリマー電解質膜を提供する。

【0132】

第30の実施形態では、本開示は、第1～第26の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを含む触媒インクを提供する。

【0133】

第31の実施形態では、本開示は、第27～第29の実施形態のいずれか1つに記載のポリマー電解質膜、又は第30の実施形態に記載の触媒インクのうちの少なくとも1つを含む、膜電極接合体を提供する。20

【0134】

第32の実施形態では、本開示は、第1～第26の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを含む、電極のためのバインダーを提供する。

【0135】

第33の実施形態では、本開示は、第32の実施形態に記載のバインダーを含む、電気化学セルを提供する。

【0136】

第34の実施形態では、本開示は、テトラフルオロエチレンと、独立して式 $C F_2 = C F (C F_2)_a - (O C_b F_2)_c - O - (C_e F_2)_e - S O_2 X'$ で表される化合物と、少なくとも1つのペルフルオロアルコキシアルキルビニルエーテル、ペルフルオロアルコキシアルキルアリルエーテル、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、又はペルフルオロアルキルアリルエーテルを含む構成成分を共重合させることを含む[式中、bは2～8であり、cは0～2であり、eは1～8であり、X'は-F、-NZH又は-OZであり、ここで、Zは、水素、メチル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]、第1～第26の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを作製する方法を提供する。30

【0137】

第35の実施形態では、本開示は、共重合させることを、水性乳化重合によって実施する、第34の実施形態に記載の方法を提供する。40

【0138】

第36の実施形態では、本開示は、共重合させることを、8より高いpHで実施する、第34又は第35の実施形態に記載の方法を提供する。

【0139】

第37の実施形態では、本開示は、共重合させることを、亜硫酸水素塩又は亜硫酸塩の存在下で実施して、-SO₂X末端基[式中、Xは独立して、-NZH又は-OZであり、ここで、各Zは独立して水素、メチル、アルカリ金属カチオン、又は四級アンモニウムカチオンである]を生成する、第34～第36の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。50

【0140】

第38の実施形態では、本開示は、共重合させることを、フッ素化乳化剤を伴わずに実施する、第34～第37の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0141】

第39の実施形態では、本開示は、コポリマーが、アイオノマーに共有結合していないアニオン種を含む方法であって、コポリマーの分散体を、会合した水酸化物イオンを有するアニオン交換樹脂と接触させることと、アニオン種の少なくとも一部を水酸化物イオンと交換して、アニオン交換された分散体を提供することとを更に含む、第34～第38の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0142】

第40の実施形態では、本開示は、コポリマーが、コポリマーに共有結合していないカチオン種を含む方法であって、コポリマーの分散体を、酸性プロトンを有するカチオン交換樹脂と接触させることと、カチオン種の少なくとも一部をプロトンと交換して、カチオン交換された分散体を提供することとを更に含む、第34～第39の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

10

【0143】

第41の実施形態では、本開示は、コポリマーを噴霧乾燥させることを更に含む、第34～第40の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0144】

第42の実施形態では、本開示は、コポリマーを後フッ素化することを更に含む、第34～第41の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

20

【0145】

第43の実施形態では、本開示は、後フッ素化したコポリマーをアンモニアで処理して、コポリマーに- SO_2-NH_2 基をもたらすことを更に含む、第42の実施形態に記載の方法を提供する。

【0146】

第44の実施形態では、本開示は、コポリマーをジスルホニルフルオリド又はジスルホニルクロリドで処理することを更に含む、第43の実施形態に記載の方法を提供する。

【0147】

本開示がより十分に理解され得るように、以下の実施例を記載する。これらの実施例は単に例示を目的とするものであり、いかなる方法でも本開示を限定すると解釈してはならないことを理解すべきである。

30

【実施例】

【0148】

すべての材料は、他に記述がない又は明らかでない限り、例えば、Sigma-Aldrich Chemical Company、ミルウォーキー、WIから市販されている、又は当業者に公知のものである。以下の省略形をこの項で使用する：L = リットル、mL = ミリリットル、g = グラム、min = 分、rpm = 回転毎分、sec = 秒、h = 時間、mol = モル、mol% = モルパーセント、wt% = 重量パーセント、nm = ナノメートル、μm = マイクロメートル、mm = ミリメートル、cm = センチメートル、ppm = 百万分率、NMR = 核磁気共鳴、= 摂氏度、kPa = キロパスカル、mW = ミリワット、kcps = 1000カウント毎秒。

40

【0149】

特記しない限り、結果は、以下の試験方法を使用して得た。

【0150】

固体分含有量

固体分含有量は、分散体の試料を加熱した天秤に置き、溶媒の蒸発の前後で質量を記録することによって、重量測定により決定した。固体分含有量は、試料の初期質量と継続的な加熱によって質量が更に減少しなかった時点の試料の質量の比であった。

【0151】

50

当量重量 (Equivalent Weight、 E W)

T F E と、スルホニルフルオリドモノマー (M 2) と、ビニルエーテル又はアリルエーテルモノマー (M 3) とのコポリマーの E W は、以下の式によって計算することができる。

【数1】

$$EW = \left(\frac{(\text{モル\%TFE} + (\text{モル質量M3}/\text{モル質量TFE}) \times \text{モル\% M3})}{\text{モル\% M2}} \right) \times 100 + \text{モル質量M2}$$

【0152】

コポリマー組成

^{1 9} F - N M R スペクトルを使用して、精製したポリマーの組成を決定した。5 mm 広帯域プローブを有する、Bruker、Billerica、MA、USA から、商品名 AVANCE II 300 で入手可能な N M R 分光計を使用した。約 13 重量パーセントのポリマー分散体の試料を、60 °において測定した。

【0153】

カルボキシル末端基の決定

フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy、FT - I R) 測定を使用して、コポリマー中の C 原子 10⁶ 個当たりのカルボキシル末端基の数を決定することができる。測定は、FT - I R によって、透過法で実行した。測定した試料は、100 μm のフィルム厚さを有する。対象の COOH ピークの波数は、1776 cm⁻¹ 及び 1807 cm⁻¹ である。C(O)F ピークの波数は、1885 cm⁻¹ である。(C(O)F はカルボキシル基に変換されることになる。) ポリマーのカルボキシル (C(O)F) 末端基の量を定量するために、2 つの I R スペクトルを取得した。1 つはカルボキシル含有試料から取得し、1 つは基準試料 (カルボキシル基を有しない) から取得した。

【0154】

炭素原子 10⁶ 個当たりの末端基の数は、F₁、F₂、及び F₃ に関して、等式 1、2 及び 3 で計算することができる。

$$(\text{ピーク高さ} \times F_1) / \text{フィルム厚さ [mm]} \quad (1)$$

$$(\text{ピーク高さ} \times F_2) / \text{フィルム厚さ [mm]} \quad (2)$$

$$(\text{ピーク高さ} \times F_3) / \text{フィルム厚さ [mm]} \quad (3)$$

ここで、

$$F_1 : \text{基準スペクトルに関して計算された因子であり,} \quad = 1776 \text{ cm}^{-1}$$

$$F_2 : \text{基準スペクトルに関して計算された因子であり,} \quad = 1807 \text{ cm}^{-1}$$

$$F_3 : \text{基準スペクトルに関して計算された因子であり,} \quad = 1885 \text{ cm}^{-1}$$

等式 1 ~ 3 による結果の合計から、炭素原子 10⁶ 個当たりのカルボキシル末端基の数が得られる。

【0155】

動的光散乱法による粒子サイズ

粒子サイズの決定は、ISO 13321 (1996) に準拠した動的光散乱法によって実行した。分析については、532 nm で動作する 50 mW レーザーを装備した、Malvern Instruments Ltd、Malvern、Worcestershire、UK から入手可能な、Zeta Sizer Nano ZS を使用した。1 mL の体積の試料を載置するために、円形開口部及びキャップを有する、12 mm 平方のガラス製キュベット (PCS 8501、Malvern Instruments Ltd から入手可能) を使用した。界面活性剤の光散乱は、より大きい粒子、例えばダスト 粒子の存在に対して極端に感受性が強いため、測定の前にキュベットを十分に洗浄することで、汚染物質の存在を最小化した。キュベットは、キュベット洗浄デバイス内で 8 時間、蒸留したばかりのアセトンを用いて洗浄した。また、実験室遠心分離機において 14,

500G(142, 196N/kg)で10分、測定前に界面活性剤溶液を遠心分離することによって、試料に対してダスト統制(dust discipline)を適用した。25において、173°後方散乱モードで測定デバイスを動作させた。研究ツール(この研究ツールは、供給業者が提供した標準的計器のソフトウェアアップグレードである)によって、 $t < 1^{-6}$ 秒の低い相関時間が可能となった。試料体積の完全な散乱能力を利用するためには、すべての場合において次の設定を適用した;「減衰器」、11;「測定位置」、4.65mm(セルの中心)。これらの条件の下で、純水(標準)のベースライン散乱は約250kcpsである。10回のサブランからなる各測定を、5回繰り返した。粒子サイズは、D₅₀値として表される。

【0156】

10

メルトフローインデックス

5.0kgの支持重量及び265の温度において、DIN EN ISO 1133-1に記載される手順と同様の手順に従って、Goettfert MPD、MI-Rob o、MI4メルトイントンデクサ(Buchen, Germany)を用いて、g/10分で報告するメルトフローインデックス(melt flow index, MFI)を測定した。直径2.1mm及び長さ8.0mmの標準化された押出成形ダイによって、MFIを得た。

【0157】

T()測定

TA Instruments AR 2000 EXレオメータを使用して、ポリマー試料のT()を測定した。-100から約125まで2/分の温度傾斜で、試料を加熱した。測定は、1ヘルツの周波数で行った。

20

【0158】

ガラス転移温度

TA Instruments Q 2000 DSCを使用して、ポリマー試料のガラス転移温度(T_g)を測定した。-50から約200まで10/分の温度傾斜で、試料を加熱した。転移温度は、第2の加熱に関して分析した。

30

【0159】

酸素透過性

タイムラグ法を使用して、各膜について、温度の関数として酸素透過性を決定した。1cm²の作用面積を有する膜を、透過セルに配置した。続いて、セルの両方のチャンバを6時間排気した。試験について、時間ゼロは、課題のガス(酸素)による、上部チャンバの760cmHgへの加圧と一致した。排気した下部チャンバ内の圧力の変動を、時間の関数として、10⁻³cmHgの感度を有する圧力センサ(Baratron(登録商標)、MKS、MA、USA)を使用して測定した。

【0160】

バーラー(cm³s⁻¹p⁻¹cm/sec cm² cmHg)における酸素透過性Pを、次の式を使用して計算した。

【数2】

$$P = \left[V_b I / A T R p_a \right] dp_b / dt$$

40

[式中、V_bはcm³における下部チャンバの体積であり、Iはcmにおける膜厚であり、Aはcm²における膜の露出表面積であり、Tは°Kにおける温度であり、p_aは、cmHgにおける上部チャンバの圧力であり、Rは気体定数(6236.367cmHg cm³/mol °K)であり、dp_b/dtは圧力・時間曲線(cmHg/秒)の直線部分において測定した、時間の関数としての下部チャンバ内の圧力の変化率である。]

。

【0161】

実施例1(EX-1)

50

テトラフルオロエチレン(T F E)、 $\text{F}_2\text{C} = \text{C}\text{F}-\text{O}-\text{C}\text{F}_2\text{C}\text{F}_2\text{C}\text{F}_2\text{C}\text{F}_2\text{S}$
 O_2F (M V 4 S)、及び $\text{C}\text{F}_2 = \text{C}\text{F}-\text{O}- (\text{C}\text{F}_2)_3-\text{O}\text{C}\text{F}_3$ (M V 3 1)のポリマーを調製した。

【 0 1 6 2 】

M V 4 S は、米国特許第 6 , 6 2 4 , 3 2 8 号(G u e r r a)に記載される方法によつて調製した。M V 3 1 は、米国特許第 6 , 2 5 5 , 5 3 6 号(W o r m l a)に記載される方法によつて調製した。

【 0 1 6 3 】

インペラ搅拌器システムを装備した 4 L の重合ケトルに、 H_2O (2 0 0 0 g)、及び米国特許第 7 , 6 7 1 , 1 1 2 号の「化合物 1 1 の調製」に記載されているように調製した 4 0 g の $\text{C}\text{F}_3 - \text{O} - (\text{C}\text{F}_2)_3 - \text{O} - \text{C}\text{F}\text{H} - \text{C}\text{F}_2 - \text{COONH}_4$ の 3 0 重量% 水溶液中、シユウ酸アンモニウム一水和物(5 g)、及びシユウ酸二水和物(1 g)を投入した。ケトルを脱気し、続いて窒素を複数回投入して、すべての酸素を確實に除去した。その後、ケトルを T F E でページした。次いでケトルを、 5 0 °C に加熱して、搅拌システムを 3 2 0 r p m に設定した。M V 4 S (2 6 0 g)、M V 3 1 (5 0 g)、及び 8 . 6 g の 3 0 重量% $\text{C}\text{F}_3 - \text{O} - (\text{C}\text{F}_2)_3 - \text{O} - \text{C}\text{F}\text{H} - \text{C}\text{F}_2 - \text{COONH}_4$ 溶液、並びに脱イオン水(1 6 5 g)の混合物を、 2 4 0 0 0 r p m において動作させた、 I K A Works , W i l m i n g t o n , N C , U S A から商品名「 U L T R A - T U R R A X T 5 0 」で入手可能な搅拌器によつて、 2 分間、高剪断下で乳化させた。M V 4 S と M V 3 1 との乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルに T F E (1 2 7 g)を、 6 バール(6 0 0 k P a)の圧力まで更に投入した。脱イオン水中 K M n O 4 (3 3 g)の 0 . 0 4 5 % 溶液によつて、重合を開始した。反応が開始すると、 5 0 °C の反応温度、及び 6 b a r (6 0 0 k P a)の反応圧力を、 T F E を気相に供給することによつて維持した。第 1 の圧力低下後、M V 4 S と M V 3 1 との乳濁液(合計 1 0 3 7 g : 3 5 3 g の脱イオン水中、 5 5 7 g の M V 4 S 、及び 1 0 6 g の M V 3 1 、及び 2 1 g の 3 0 % $\text{C}\text{F}_3 - \text{O} - (\text{C}\text{F}_2)_3 - \text{O} - \text{C}\text{F}\text{H} - \text{C}\text{F}_2 - \text{COONH}_4$ 溶液)、 T F E (4 5 8 g)、並びに脱イオン水(3 5 0 g)中 K M n O 4 の 0 . 0 4 5 % 溶液の連續供給を継続した。連續供給のモル比は、 7 2 m o l % の T F E 、 2 3 m o l % の M V 4 S 、及び 5 m o l % の M V 3 1 であった。0 . 0 4 5 % K M n O 4 溶液の連續添加の平均供給速度は 9 2 g / h であり、 2 3 . 2 % の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は 2 2 8 分であった。動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、 1 2 6 n m であった。

【 0 1 6 4 】

ポリマー分散体を、実験室搅拌機(P E N D R A U L I K)を装備した 1 0 0 L ガラス容器に投入した。ガラス容器の実験室搅拌機を 2 5 0 0 r p m で回転させながら、 6 5 重量% の硝酸(1 7 0 g)をガラス容器に連続的に供給して、ポリマーを沈殿させた。次いで、重合媒体(水相)中に 1 . 4 % の最終固形分含有量を有する同じ搅拌条件下で、混合物を 1 時間回転させた。

【 0 1 6 5 】

残りの水性重合媒体を除去し、搅拌機を 9 3 0 r p m で回転させながら、湿潤重合クラムを 4 L の D I 水で 7 回洗浄した。7 回目の洗浄媒体の pH 値は、ほぼ 4 であった。湿潤重合体を、空気循環乾燥機内で 2 つの部分に移した。各部分を 8 0 °C において 1 7 時間乾燥させ、熱天秤によつて決定した最終的な含水量は、 0 . 1 % 以下であった。

【 0 1 6 6 】

凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、 4 1 g / 1 0 分の M F I (2 6 5 / 5 k g)を有していた。ポリマーは、 ^{19}F - N M R 分光法によつて決定した場合、 7 0 . 3 m o l % の T F E 、 2 4 . 4 m o l % の M V 4 S 、及び 5 . 3 m o l % の M V 3 1 の組成を有していた。これは、 7 4 0 の当量重量 E W に相当する。ガラス転移温度(T g)を上記の試験方法を使用して測定し、 3 °C であることがわかつた。

【 0 1 6 7 】

P a r r 4 8 4 8 R e a c t o r C o n t r o l l e r 2 7 0 0 W H e a t

10

20

30

40

50

er、Parr Magnetic Drive Mixer、及び冷却のためのNes lab Thermoflex 2500冷却器を装備した、Parr 4554 2-Gallon Floor Stand Reactorで、ポリマーの加水分解を行った。反応器に、1.5 Lの脱イオン(deionized、DI)水、24 gのLiOH^{*}H₂O、14.1 gのLi₂CO₃、及び141 gのポリマーを投入した。容器を密封し、ミキサーを300 rpmに設定した。次いで、反応器を111分の期間をかけて、255に加熱した。この温度を60分保持した。次いで、これを23分かけて25に冷却し、この温度に達したら、ミキサーを止めた。この分散体を反応器から4 LのHDPEボトルに排出し、一晩静置した。

【0168】

38×500 mmの寸法を有する、300 mLのAmberlite IR-120(Plus)水素形態イオン交換樹脂を充填した、Kimble Chromaflexカラムからなるイオン交換床に、分散体を通過させた。まず、ストップコックを完全に開いて、3 LのDI水によってカラムをフラッシングすることによって、樹脂を調製した。900 mLの5% HCl溶液を30分かけてカラムを通過させた後、続いて600 mLのDI水を20分かけてカラムを通過させた。次に、ストップコックを完全に開いて、3 LのDI水を通過させた。次いで、分散体を1時間当たり1200 mLの速度でイオン交換した。加水分解後に形成された沈殿物はいずれも、イオン交換カラムに供給しなかった。樹脂は、上に概説したものと同じプロセスを使用して、400 mLの分散体毎に再生させた。

10

【0169】

アイオノマーを乾燥させ、溶媒及び水ベースの分散体を調製するために、20~25 mLのイオン交換分散体を40 mLのHDPEボトルに入れた。蓋を開けたボトルを70に設定したマッフル炉内に置き、水分含有量が10%未満に低下し、アイオノマーが脆い固体になるまで、20~24時間放置した。分散体が乾燥したら、最終的な水分含有量を決定し、n-プロパノール及び18.2 M ohm-cmの抵抗を有するDI H₂Oを添加した。この実施例では、1.96 gのアイオノマーを、4.32 gのn-プロパノール及び2.72 gのH₂Oと組み合わせて、20%のアイオノマー、48%のn-プロパノール、及び32%の水からなる分散体を得た。次いで、ボトルを、45~65 rpmに設定したローラー上に、24時間の期間、載置した。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。

20

【0170】

膜を作製するために、分散体を、回転蒸留によって固体付近まで濃縮し、次いで窒素ガス流に暴露した。乾燥させたアイオノマーを、室温において、n-プロパノールと水との60/40ブレンドに、28~30重量%で分散させた。溶液を、ガラス基材に固定した2 mil(50.8マイクロメートル)の厚さの「KAPTON」ポリイミドライナー上に、コーティングした。フィルムを120において30分乾燥させ、次いで、ガラス基材からアルミニウムパンに移した。乾燥を140において15分継続し、10分間で160まで上昇させ、次いで室温に冷却した。

30

【0171】

上記の試験方法に準拠してT()を測定し、98であると決定した。

40

【0172】

上記の酸素透過性評価方法を使用して、30において膜を評価した。161(バーラー×10¹⁰)という値が測定された。50及び70における酸素透過性は、検出限界より高いことがわかった。

【0173】

実施例2(EX-2)

テトラフルオロエチレン(TFE)、F₂C=CF-O-CF₂CF₂CF₂SO₂F(MV4S)、及びCF₂=CF-O-(CF₂)₃-OCF₃(MV31)のポリマーを調製した。

50

【 0 1 7 4 】

MV4S 及び MV31 は、実施例 1 に記載したように調製した。

【 0 1 7 5 】

インペラ攪拌器システムを装備した4 Lの重合ケトルに、H₂O(2000 g)、及び40 gのCF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄の30重量%水溶液中、シュウ酸アンモニウム一水和物(5 g)、及びシュウ酸二水和物(1 g)を投入した。ケトルを脱気し、続いて窒素を複数回投入して、すべての酸素を確実に除去した。

【 0 1 7 6 】

その後、ケトルを T F E でページした。次いでケトルを、 5 0 に加熱して、攪拌システムを 3 2 0 r p m に設定した。M V 4 S (2 3 7 g)、M V 3 1 (7 8 g)、及び 9 . 6 g の 3 0 重量 % C F ₃ - O - (C F ₂) ₃ - O - C F H - C F ₂ - C O O N H ₄ 溶液、並びに脱イオン水 (1 4 7 g) の混合物を、 2 4 0 0 0 r p m において動作させた、 I K A Works から商品名「 U L T R A - T U R R A X T 5 0 」で入手可能な攪拌器によって、 2 分間、高剪断下で乳化させた。M V 4 S と M V 3 1 との乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルに T F E (1 2 6 g) を、 6 バール (6 0 0 k P a) の圧力まで更に投入した。脱イオン水中 K M n O ₄ (2 0 g) の 0 . 0 4 5 % 溶液によって、重合を開始した。反応が開始すると、 5 0 の反応温度、及び 6 b a r (6 0 0 k P a) の反応圧力を、 T F E を気相に供給することによって維持した。第 1 の圧力低下後、M V 4 S と M V 3 1 との乳濁液（合計 1 1 2 8 g : 3 5 1 g の脱イオン水中、 5 6 7 g の M V 4 S 、及び 1 8 7 g の M V 3 1 、及び 2 3 g の 3 0 % C F ₃ - O - (C F ₂) ₃ - O - C F H - C F ₂ - C O O N H ₄ 溶液）、 T F E (3 5 1 g) 、並びに脱イオン水 (1 2 0 g) 中 K M n O ₄ の 0 . 0 4 5 % 溶液の連続供給を継続した。0 . 0 4 5 % K M n O ₄ 溶液の連続添加の平均供給速度は 3 7 g / h であり、 1 9 . 7 % の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は 1 9 4 分であった。動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、 1 1 4 n m であった。

[0 1 7 7]

コポリマーを凝固させ、洗浄し、実施例1と同様に乾燥させた。凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、57g / 10分のMFI(265 / 5kg)を有していた。計算による当量重量FWは742であった。

【 0 1 7 8 】

例示的塞施例 3 (T 11 , E X - 3)

テトラフルオロエチレン(TFE)、 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}$
 O_2F (MVF4S)、及び $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_2-\text{CF}_3$ (PPVE-1)の
ポリマーを調製した。

【 0 1 7 9 】

インペラ攪拌器システムを備える4Lの重合ケトルに、2000gのH₂O、及び40gのCF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄の30重量%水溶液中、5gのシュウ酸アンモニウム一水和物、及び1gのシュウ酸二水和物を投入した。ケトルを脱気し、続いて窒素を複数回投入して、すべての酸素を確實に除去した。その後、ケトルをTFEでパージした。次いでケトルを、50℃に加熱して、攪拌システムを320rpmに設定した。80gのMV4S、2.7gの30重量%CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄溶液、及び51gの脱イオン水の混合物を、24000rpmにおいて動作させた、IKA Worksからの「ULTRA-TURRAX T 50」攪拌器によって、2分間、高剪断下で乳化させた。MV4S乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルに、114gのTFE及び40gのPPVE-1を、6バルの圧力(600kPa)まで更に投入した。16gの脱イオン水中過マンガン酸カリウム(KMnO₄)の0.09%溶液によって、重合を開始した。反応が開始すると、50

の反応温度、及び 6 bar (600 kPa) の反応圧力を、TFE 及び PPVE-1 を気相に供給することによって維持した。第 1 の圧力低下後、190 g の MV4S 乳濁液 (72 g の脱イオン水中、114 g の MV4S、及び 4 g の 30 重量% CF₃-O-(CF₃)₂) を

$\text{CF}_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 溶液)、193 g の TFE、121 g の PPVE-1、並びに 235 g の脱イオン水中 KMnO_4 の 0.09% 溶液の連続供給を継続した。0.09% KMnO_4 溶液の連続的な添加の平均供給速度は 123 g/h であり、14.1% の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は 115 分であり、動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、150 nm であった。

【0180】

コポリマーを凝固させ、洗浄し、実施例 1 と同様に乾燥させた。凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、66 g / 10 分の MFI (265 / 5 kg) を有していた。ポリマーは、¹⁹F-NMR 分光法によって決定した場合、74.2 mol% の TFE、16.1 mol% の MV4S、及び 9.7 mol% の PPVE-1 の化学組成を示した。これは、1000 の当量重量に相当する。ガラス転移温度 (Tg) を上記の試験方法を使用して測定し、10 であることがわかった。
10

【0181】

16.2 g の $\text{LiOH}^* \text{H}_2\text{O}$ 、9.5 g の Li_2CO_3 、及び 129 g のポリマーを反応器に投入したこと以外は、実施例 1 と同様にポリマーを加水分解した。次いで、反応器を 114 分の期間をかけて、255 に加熱した。分散体をイオン交換し、乾燥させ、n-プロパノールベースの分散体を、実施例 1 と同様に調製した。実施例 2 では、2.14 g のアイオノマーを、4.70 g の n-プロパノール及び 2.96 g の DI H_2O と組み合わせた。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。
20

【0182】

実施例 1 と同様に、膜を作製した。上記の試験方法に準拠して T() を測定し、93 であると決定した。上記の酸素透過性評価方法を使用して、30 において膜を評価した。2.6 (バーラー $\times 10^{10}$) という値が測定された。50 及び 70 における酸素透過性は、それぞれ 5.8 及び 10.1 (バーラー $\times 10^{10}$) であることがわかった。
。

【0183】

比較例 A

テトラフルオロエチレン (TFE)、及び $\text{CF}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (MV4S) のポリマーを調製した。
30

【0184】

MV4S を上記のように調製した。

【0185】

インペラ搅拌器システムを装備した 4 L の重合ケトルに、 H_2O (2000 g)、及び 40 g の $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ の 30 重量% 水溶液中、シュウ酸アンモニウム水和物 (5 g)、及び シュウ酸二水和物 (1 g) を投入した。ケトルを脱気し、繰り返して窒素を複数回投入して、すべての酸素を確実に除去した。その後、ケトルを TFE でバージした。次いでケトルを、50 に加熱して、搅拌システムを 320 rpm に設定した。MV4S (200 g)、15 g の 30 重量% $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 溶液、及び 脱イオン水 (360 g) の混合物を、24000 rpm において動作させた、IKA Works から商品名「ULTTRA-TURRAX T 50」で入手可能な搅拌器によって、2 分間、高剪断下で乳化させた。
40

【0186】

MV4S 乳濁液を、反応ケトルに投入した。ケトルに TFE (115 g) を、6 バール (600 kPa) の圧力まで更に投入した。脱イオン水中 KMnO_4 (13 g) の 0.06% 溶液によって、重合を開始した。反応が開始すると、50 の反応温度、及び 6 bar (600 kPa) の反応圧力を、TFE を気相に供給することによって維持した。第 1 の圧力低下後、MV4S 乳濁液 (合計 1234 g : 580 g の脱イオン水中、630 g の MV4S、及び 24 g の 30% $\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{O}-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 溶液)、TFE (450 g)、並びに 脱イオン水 (297 g) 中 KMnO_4 の 0.50

0.45% 溶液の連続供給を継続した。0.06% KMnO₄ 溶液の連続添加の平均供給速度は 80 g / h であり、22% の固形分含有量を有するポリマー分散体を得た。重合時間は 232 分であった。動的光散乱法によるラテックス粒子直径は、75 nm であった。

【0187】

22% の固形分含有量を有する 4.1 kg のポリマー分散体を、実験室搅拌機 (PEN DRAULIK) を装備した 10 L ガラス容器に投入した。ガラス容器の実験室搅拌機を 2500 rpm で回転させながら、65 重量 % の硝酸 (170 g) をガラス容器に連続的に供給して、ポリマーを沈殿させた。次いで、重合媒体（水相）中に 1.4% の最終固形分含有量を有する同じ搅拌条件下で、混合物を 1 時間回転させた。残りの水性重合媒体を除去し、搅拌機を 930 rpm で回転させながら、湿潤重合クラムを 4 L の DI 水で 7 回洗浄した。7 回目の洗浄媒体の pH 値は、ほぼ 4 であった。

10

【0188】

湿潤重合体を、空気循環乾燥機内で 2 つの部分に移した。各部分を 80 において 17 時間乾燥させ、熱天秤によって決定した最終的な含水量は、0.1% 以下であった。乾燥させたポリマーの収量は 840 g であった。

【0189】

コポリマーを凝固させ、洗浄し、実施例 1 と同様に乾燥させた。凝固させ、洗浄し、乾燥させたポリマーは、38 g / 10 分の MFI (265 / 5 kg) を有していた。このようにして得たポリマーは、¹⁹F-NMR 分光法によって決定した場合、78 mol % の TFE、22 mol % の MV4S の化学組成を示した。これは、734 の当量重量に相当する。

20

【0190】

4 L の DI 水、200 g の LiOH * H₂O、100 g の Li₂CO₃、及び 1000 g のポリマーを反応器に投入したこと以外は、実施例 1 と同様にポリマーを加水分解した。実施例 1 と同様に分散体をイオン交換し、乾燥させた。実施例 1 と同様に、分散体を調製した。分散体は、目に見える未分散材料を含まずに透明であったが、分散体は非常に粘稠であった。膜を調製するために、55 : 45 の比のエタノール : 水に分散した 20 重量 % の固体からなる別の分散体を調製した。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。フィルムを 80 で 10 分乾燥させ、次いで 200 において 15 分乾燥させたこと以外は、実施例 1 と同様に分散体をコーティングした。上記の試験方法に準拠して T() を測定し、104 であると決定した。

30

【0191】

15 重量 % のアイオノマー、46.75% の n - プロパノール、及び 38.25% の水からなる分散体を、実施例 1 と同様に調製した。目に見える未分散材料を含まない、透明な分散体が形成された。フィルムを 90 で 10 分、次いで 100 で 15 分間乾燥させ、次いで 12 分間で 190 まで上昇させ、次いで室温まで冷却したこと以外は、実施例 1 と同様に膜を作製した。上記の酸素透過性評価方法を使用して、30 において膜を評価した。0.64 (バーラー × 10¹⁰) という値が測定された。50 及び 70 における酸素透過性は、それぞれ 1.4 及び 2.8 (バーラー × 10¹⁰) であることがわかった。

40

【0192】

本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者によって本開示の様々な修正及び変更を行うことができ、本開示は、本明細書に記載される例示的な実施形態に不当に限定されるものではない点を理解するべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2018/051094																				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L 27/18 (2006.01) H01M 8/1039 (2016.01) H01M 8/1032 (2016.01) C08F 214/26 (2006.01)																						
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)																						
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 practicable, search terms used) CAPLUS structure search and PATENW database search using IPC/CPC Marks and keywords (C08L27/18, H01M8/1039, C08F214/26, sulfon+, ether+ etc.) covering the full scope of the claims. Applicant and Inventor search also carried out in Google Scholar.																						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																						
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																				
	Documents are listed in the continuation of Box C																					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table> <tr> <td>"A"</td> <td>document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"E"</td> <td>earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"L"</td> <td>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)</td> <td>"Y"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"O"</td> <td>document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P"</td> <td>document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family	"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																			
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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																			
"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)	"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																			
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family																			
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																					
Date of the actual completion of the international search 31 October 2018	Date of mailing of the international search report 31 October 2018																					
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustralia.gov.au	Authorised officer Ravi Ananthakrishnan AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. +61399359610																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International application No. PCT/US2018/051094
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/019614 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 07 February 2013 See Abstract; Examples, Pages 15-17; [00115] ; [0064]; [0023]; [0051]; [0054]; [0027]; [0032];	1-15
X	WO 2017/053563 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 30 March 2017 See Para 1, Page 8; Claims 1-15, Pages 29 & 30; Example 3, Pages 26; Para 2, Page 5 ; Last Para, Page 6; Lines 29-33, Page 16; Lines 31-34, Page 5	1-9 & 11-15
A	US 2008/0161612 A1 (YANG Z-Y) 03 July 2008 See Claims 1-14, Pages 6 & 7.	1-15
A	EP 1 091 435 B1 (DAIKIN INDUSTRIES LTD) 15 December 2004 See Claims 1-27, Pages 13-16.	1-15

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International application No. PCT/US2018/051094	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
WO 2013/019614 A2	07 February 2013	WO 2013019614 A2	07 Feb 2013
		CN 103732680 A	16 Apr 2014
		CN 103732680 B	26 Oct 2016
		EP 2739682 A2	11 Jun 2014
		EP 2739682 B1	19 Oct 2016
		EP 3138875 A1	08 Mar 2017
		JP 2014529636 A	13 Nov 2014
		JP 6382105 B2	29 Aug 2018
		US 2014141357 A1	22 May 2014
		US 9711816 B2	18 Jul 2017
WO 2017/053563 A1	30 March 2017	WO 2017053563 A1	30 Mar 2017
		CN 108137750 A	08 Jun 2018
		EP 3353221 A1	01 Aug 2018
		JP 2018528316 A	27 Sep 2018
		US 2018273663 A1	27 Sep 2018
US 2008/0161612 A1	03 July 2008	US 2008161612 A1	03 Jul 2008
		US 7456314 B2	25 Nov 2008
EP 1 091 435 B1	15 December 2004	EP 1091435 A1	11 Apr 2001
		EP 1091435 B1	15 Dec 2004
		JP H11329062 A	30 Nov 1999
		JP 4150867 B2	17 Sep 2008
		JP 2000200616 A	18 Jul 2000
		JP 4161155 B2	08 Oct 2008
		US 7455934 B1	25 Nov 2008
		US 2009075150 A1	19 Mar 2009
		US 8754140 B2	17 Jun 2014
		WO 9959216 A1	18 Nov 1999

End of Annex

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(January 2015)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 01M 8/1051 (2016.01)	H 01M 8/1051	
H 01M 4/86 (2006.01)	H 01M 4/86	B
C 25B 13/08 (2006.01)	C 25B 13/08	302
C 25B 9/10 (2006.01)	C 25B 9/10	

(31) 優先権主張番号 62/730,648

(32) 優先日 平成30年9月13日(2018.9.13)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(81) 指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW), EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM), EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR), OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 チェン,リサ ピー.

アメリカ合衆国,ミネソタ州 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72) 発明者 ダルケ,グレッグ ディー.

アメリカ合衆国,ミネソタ州 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72) 発明者 ドウチエスン,デニス

アメリカ合衆国,ミネソタ州 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,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,ミネソタ州 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72) 発明者 ヒンツァー,クラウス

ドイツ,ノイス 41453,カール・シュルツ・シュトラーセ 1

(72) 発明者 ヒルシュベルグ,マルクス エー.

ドイツ,ノイス 41453,カール・シュルツ・シュトラーセ 1

(72) 発明者 タラー,アーネ

ドイツ,ノイス 41453,カール・シュルツ・シュトラーセ 1

(72) 発明者 ジップリース,ティルマン ツェー.

ドイツ,ノイス 41453,カール・シュルツ・シュトラーセ 1

F ターム(参考) 4J100 AC26P AE38Q AE38R AE39Q AE39R BA02R BA57Q BB12Q BB12R BB18R

CA05 DA25 DA42 EA07 FA03 FA20 FA37 GC07 GC26 GC35

JA15 JA43

4K021 AA03 AB01 BA03 DB31 DB53

5H018 AA06 EE03 EE18

5H126 AA05 BB06 GG11 GG19

【要約の続き】

