

(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2023-516947
(P2023-516947A)

(43)公表日 令和5年4月21日(2023.4.21)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 8 L	27/12	(2006.01)	C 0 8 L	27/12
C 0 8 K	3/00	(2018.01)	C 0 8 K	3/00
				4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21)出願番号	特願2022-551608(P2022-551608)	(71)出願人	591001248 ソルヴェイ (ソシエテ アノニム) ベルギー・B-1120・ブリュッセル・ リュ・ドゥ・ランズベーク・310
(86)(22)出願日	令和3年2月11日(2021.2.11)	(71)出願人	506075182 ポリテクニコ ディ トリノ イタリア国、10129 トリノ、コルソ デュカ デグリ アブルツツイ、24
(85)翻訳文提出日	令和4年10月21日(2022.10.21)	(74)代理人	110002077 園田・小林弁理士法人
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/053328	(72)発明者	バッテガッツォーレ、 ダニエレ イタリア国 15121 アレッサンドリ ア、 アレッサンドリア、 ヴィア ガリ レイ 74
(87)国際公開番号	W02021/170414		
(87)国際公開日	令和3年9月2日(2021.9.2)		
(31)優先権主張番号	20159669.9		
(32)優先日	令和2年2月27日(2020.2.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気化学デバイスのための無塩フルオロポリマー膜

(57)【要約】

本発明は、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜の製造のための方法、それから得られるポリマー膜並びにそれから得られる前記膜の、様々な用途、特に電気化学及び光電気化学用途での使用に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜を製造する方法であって、液体媒体（L）を含むフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含むポリマー膜を得るために、以下の工程：

（i）混合物であって、

－ 式（I）

$X_{4-m}A Y_m$ （I）

（式中、mは、1～4の整数であり、Aは、S i、T i及びZ rからなる群から選択される金属であり、Yは、アルコキシ基、アシルオキシ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基であり、Xは、任意選択的に1つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である）

の金属化合物、

- － 前記液体媒体〔媒体（L）〕、
- － 任意選択的に、少なくとも1種の酸触媒、及び
- － 任意選択的に、水性液体媒体〔媒体（A）〕

を含む混合物を提供する工程、

（i i） $\equiv A-O-A$ 結合からなる1つまたは複数の無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基Y（ここで、A及びYは、上記で定義された通りである）を含む金属化合物〔金属化合物（M）〕を含む固体混合物（SM）が得られるまで、工程（i）で提供された前記混合物を攪拌することにより、前記式（I）の金属化合物を部分的に加水分解及び／又は重縮合させる工程、及び

（i i i）固体組成物（SC）を提供するために、工程（i i）で提供された前記固体混合物（SM）を、少なくとも1種のフッ素化モノマー〔モノマー（FM）〕及び少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種のモノマー〔モノマー（OH）〕に由来する繰り返し単位を含む少なくとも1種のフルオロポリマー〔ポリマー（F）〕と混合する工程、及び

（i v）ポリマー（F）の前記モノマー（OH）のヒドロキシル基の少なくとも一部が前記化合物（M）の残留加水分解性基Yの少なくとも一部と反応するように、工程（i i i）で提供された前記固体組成物（SC）を溶融状態で加工する工程を含む方法。

【請求項2】

工程（i i）において、工程（i）で提供された前記混合物が、24～48時間の範囲に含まれる時間にわたり、少なくとも30℃の温度での激しい攪拌に供される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程（i i）が、工程（i i）で得られた前記固体混合物（SM）を少なくとも50℃の温度で乾燥させる工程（i i b i s）をさらに含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

工程（i i）が、工程（i i）又は工程（i i b i s）で得られた前記固体混合物を粉碎して、微粉末の形態の前記固体混合物（SM）を提供する工程（i i t e r）をさらに含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー電解質を製造する方法であって、液体媒体（L）を含むフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含むポリマー膜を得るために、以下の工程：

（a）混合物であって、

－ 式（I）

$X_{4-m}A Y_m$ （I）

（式中、mは、1～4の整数であり、Aは、S i、T i及びZ rからなる群から選択され

10

20

30

40

50

る金属であり、Yは、アルコキシ基、アシルオキシ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基であり、Xは、任意選択的に1つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である)

の金属化合物、

- 前記液体媒体 [媒体 (L)]、
 - 任意選択的に、少なくとも1種の酸触媒、及び
 - 任意選択的に、水性液体媒体 [媒体 (A)]、並びに
 - 少なくとも1種のフッ素化モノマー [モノマー (FM)] 及び少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種のモノマー [モノマー (OH)] に由来する繰り返し単位を含む少なくとも1種のフルオロポリマー [ポリマー (F)]
- を含む混合物を提供する工程、及び

(b) $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる1つまたは複数の無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基Y (ここで、A及びYは、上記で定義された通りである) を含む金属化合物 [金属化合物 (M)] と、上記で定義された少なくとも1種のポリマー (F) とを含む固体組成物 (SCP) が得られるまで、工程 (a) で提供された前記混合物を攪拌することにより、前記式 (I) の金属化合物を部分的に加水分解及び/又は重縮合させる工程、及び

(c) ポリマー (F) の前記モノマー (OH) のヒドロキシル基の少なくとも一部が前記化合物 (M) の残留加水分解性基Yの少なくとも一部と反応するように、工程 (b) で提供された前記固体組成物 (SCP) を溶融状態で加工する工程を含む方法。

【請求項6】

工程 (b) が、工程 (b) で得られた前記組成物を少なくとも50℃の温度で乾燥させるさらなる工程 (b_{bis}) を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

工程 (b) が、工程 (b) 又は工程 (b_{bis}) で得られた前記固体混合物を粉碎して、微粉末の形態の前記固体混合物を提供する工程 (b_{ter}) をさらに含む、請求項5又は6に記載の方法。

【請求項8】

前記式 (I) の金属化合物が、トリエトキシシラン、トリメトキシシラン、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラ-*n*-ペンチルチタネート、テトラ-*n*-ヘキシルチタネート、テトライソオクチルチタネート、テトラ-*n*-ラウリルチタネート、テトラエチルジルコネート、テトラ-*n*-プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-*n*-ブチルジルコネート、テトラ-*sec*-ブチルジルコネート、テトラ-*tert*-ブチルジルコネート、テトラ-*n*-ペンチルジルコネート、テトラ-*tert*-ペンチルジルコネート、テトラ-*tert*-ヘキシルジルコネート、テトラ-*n*-ヘプチルジルコネート、テトラ-*n*-オクチルジルコネート、テトラ-*n*-ステアリルジルコネートからなる群から選択される非官能性化合物である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記酸触媒が、有機酸であり、好ましくはクエン酸又はギ酸である、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記媒体 (A) が、水及びエタノールからなる、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

前記モノマー (OH) が、式 (V) の (メタ) アクリルモノマー又は式 (VI) のビニルエーテルモノマー

10

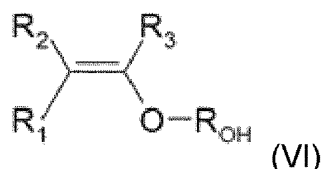
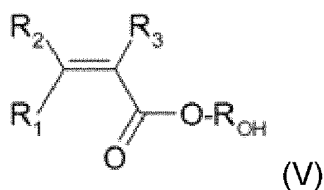
20

30

40

50

【化1】



10

(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基であり、及び R_{OH} は、水素原子又は少なくとも1つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素部位である)
 からなる群から選択される、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記ポリマー (F) が、

20

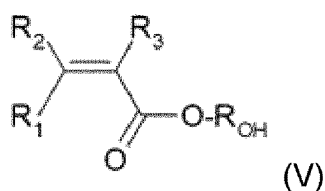
(a) 少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも75モル%、より好ましくは少なくとも85モル%のフッ化ビニリデン (VDF)、

(b) 任意選択的に、0.1モル%～15モル%、好ましくは0.1モル%～12モル%、より好ましくは0.1モル%～10モル%の、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、テトラフルオロエチレン (TFE)、トリフルオロエチレン (TrFE)、パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 及びそれらの混合物から選択されるフッ素化モノマー、及び

(c) 0.05モル%～10モル%、好ましくは0.1モル%～7.5モル%、より好ましくは0.2モル%～3.0モル%の、式 (V)

【化2】

30



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基であり、及び R_{OH} は、少なくとも1つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素部位である)

40

のモノマー (OH)

を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

請求項1に記載の方法の工程 (iii) に従って得られる固体組成物 (SC)。

【請求項14】

請求項5に記載の方法の工程 (b) に従って得られる固体組成物 (SCP)。

【請求項15】

請求項1～12のいずれか一項に記載の方法によって得られるポリマー膜。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2020年2月27日出願の欧州特許出願公開第20159669.9号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜の製造のための方法、それから得られるポリマー膜並びにそれから得られる前記膜の、様々な用途、特に電気化学及び光電気化学用途での使用に関する。

10

【背景技術】

【0003】

ナノレベル又は分子レベルで無機固体が有機ポリマー中に分散している有機－無機ポリマーハイブリッドは、それらの独特な特性のため、多大な科学的、技術的及び工業的関心を集めている。

【0004】

有機－無機ポリマーハイブリッド複合材料を作り出すために、金属アルコキシドを使用するゾルゲル法が最も有用且つ重要な手法である。

【0005】

予め形成された有機ポリマーの存在下において、金属アルコキシド、特にアルコキシシラン（例えば、テトラメトキシシラン（TMOS）又はテトラエトキシシラン（TEOS））の加水分解及び重縮合の反応条件を適切に制御することにより、元の化合物と比べて特性が改善されたハイブリッドを得ることが可能である。ポリマーは、さもないと脆い無機材料の靱性及び加工性を向上させることができ、ここで、無機ネットワークは、前記ハイブリッドの耐引掻性、機械的特性及び表面特性を向上させることができる。

20

【0006】

フルオロポリマー、特にフッ化ビニリデンポリマーから出発するゾルゲル手法により製造されるハイブリッドは、当技術分野において公知である。

【0007】

国際公開第2013/160240号パンフレットは、液体媒体を安定に含んで保持し、且つ傑出したイオン伝導性を有する自立型フルオロポリマー膜を提供するための、液体媒体の存在下でのフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料の製造を開示している。ハイブリッド有機／無機複合材料が、電気化学的及び光電気化学的デバイスにおけるポリマー電解質セパレータとしての使用のためのものである場合、それは、フルオロポリマー、式 $X_{4-m}AY_m$ の金属化合物、イオン液体、フルオロポリマーのための溶媒及び1つの電解質塩を含む混合物を加水分解及び／又は重縮合することを含む方法によって得ることができる。その後、得られた液体混合物は、溶媒キャスト手順によって膜に加工され、乾燥されることで膜が得られる。前記膜は、二次電池などの電気化学デバイスにおいて使用するのに適したポリマー膜として使用することができる。

30

【0008】

国際公開第2015/169834号パンフレットも、傑出した架橋密度特性、優れたイオン伝導特性及びポリマー膜内への電解質保持の増加を備えたフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合体を製造する方法を記載している。しかしながら、この方法も、ポリマー溶液を調製するために処理溶媒を必要とし、そのため、膜を得るために処理溶媒の蒸発工程を必要とする。

40

【0009】

残念ながら、前記溶媒キャスト技術による膜の作製は、工業的生産プロセスにおいて望ましくないNMP、DMA、アセトン及び類似のもののような有機溶媒の使用を必要とする。

【0010】

50

したがって、この分野では、処理溶媒を使用せずにフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を製造する方法が求められている。

【0011】

先行技術の方法によって製造される、ハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜は、典型的には、金属電解質塩、特にリチウム塩を含有するゲル化ポリマー電解質膜である。

【0012】

金属塩、例えばリチウム塩を含まないことを特徴とするフルオロポリマー電解質膜も、例えば、国際公開第2017/216184号パンフレットから当技術分野で公知である。

【0013】

しかしながら、望ましくない処理溶媒を使用しない金属塩含有膜の製造は、乾燥室内において、制御された湿度条件下で行わなければならない、なせなら、そうでない場合、膜は、加水分解し易い場合があるためである。

【0014】

本出願人は、ここで、驚くべきことに、望ましくない溶媒を用いるキャストイングを含まない方法により、金属塩を含まない、ハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜を製造することが可能であることを見出した。この方法は、前記溶媒の使用並びにその後の回収及び廃棄を回避できるという利点を有する。

【0015】

本発明による方法は、高い湿度の環境でも実施できるというさらなる利点を有する。

【0016】

本発明の方法に従って調製されたハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜は、電気化学デバイスにおいて、例えばセパレータコーティングとして又は電解質に浸した後にポリマー電解質膜として使用するのに特に適している。

【発明の概要】

【0017】

したがって、本発明の目的は、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜を製造する方法であって、液体媒体（L）を含むフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含むポリマー膜を得るために、以下の工程：

（i）混合物であって、

— 式（I）



（式中、mは、1～4の整数であり、Aは、Si、Ti及びZrからなる群から選択される金属であり、Yは、アルコキシ基、アシルオキシ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基であり、Xは、任意選択的に1つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である）

の金属化合物、

— 液体媒体〔媒体（L）〕、

— 任意選択的に、少なくとも1種の酸触媒、及び

— 任意選択的に、水性液体媒体〔媒体（A）〕

を含む混合物を提供する工程、

（ii）≡A—O—A≡結合からなる1つまたは複数の無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基Y（ここで、A及びYは、上記で定義された通りである）を含む金属化合物〔金属化合物（M）〕を含む固体混合物（SM）が得られるまで、工程（i）で提供された混合物を攪拌することにより、式（I）の金属化合物を部分的に加水分解及び／又は重縮合させる工程、及び

（iii）固体組成物（SC）を提供するために、工程（ii）で提供された固体混合物（SM）を、少なくとも1種のフッ素化モノマー〔モノマー（FM）〕及び少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種のモノマー〔モノマー（OH）〕に由来する繰り返し単位を含む少なくとも1種のフルオロポリマー〔ポリマー（F）〕と混合する工程

10

20

30

40

50

、及び

(i v) ポリマー (F) のモノマー (OH) のヒドロキシル基の少なくとも一部が前記化合物 (M) の残留加水分解性基 Y の少なくとも一部と反応するように、工程 (i i i) で提供された固体組成物 (S C) を溶融状態で加工する工程を含む方法である。

【0018】

別の目的では、本発明は、金属化合物 (M) 及び少なくとも 1 種のポリマー (F) を含む、上記で定義された方法の工程 (i i i) に従って得られる固体組成物 (S C) を提供する。

【0019】

さらに別の目的では、本発明は、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜を製造する代替の方法であって、液体媒体 (L) を含むフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含むポリマー膜を得るために、以下の工程：

(a) 混合物であって、

— 式 (I)

$X_{4-m}A Y_m$ (I)

(式中、m は、1～4 の整数であり、A は、S i、T i 及び Z r からなる群から選択される金属であり、Y は、アルコキシ基、アシルオキシ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基であり、X は、任意選択的に 1 つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である)

の金属化合物、

— 液体媒体 [媒体 (L)]、

— 任意選択的に、少なくとも 1 種の酸触媒、及び

— 任意選択的に、水性液体媒体 [媒体 (A)]、並びに

— 少なくとも 1 種のフッ素化モノマー [モノマー (F M)] 及び少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含む少なくとも 1 種のモノマー [モノマー (O H)] に由来する繰り返し単位を含む少なくとも 1 種のフルオロポリマー [ポリマー (F)]

を含む混合物を提供する工程、及び

(b) $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる 1 つまたは複数の無機ドメイン及び 1 つまたは複数の残留加水分解性基 Y (ここで、A 及び Y は、上記で定義された通りである) を含む金属化合物 [金属化合物 (M)] と、上記で定義された少なくとも 1 種のポリマー (F) とを含む固体組成物 (S C P) が得られるまで、工程 (a) で提供された混合物を攪拌することにより、式 (I) の金属化合物を部分的に加水分解及び／又は重縮合させる工程、及び

(c) ポリマー (F) のモノマー (OH) のヒドロキシル基の少なくとも一部が前記化合物 (M) の残留加水分解性基 Y の少なくとも一部と反応するように、工程 (b) で提供された固体組成物 (S C P) を溶融状態で加工する工程

を含む方法である。

【0020】

別の目的では、本発明は、金属化合物 (M) 及び少なくとも 1 種のポリマー (F) を含む、上記で定義された方法の工程 (b) に従って得られる固体組成物 (S C P) を提供する。

【0021】

本発明のさらなる目的は、上記で定義された方法のいずれかによって得ることができるポリマー膜である。

【0022】

本発明のポリマー膜は、溶媒中のポリマーの溶液をキャストする工程を含まない方法によって得られるにもかかわらず、優れた機械的特性及びその構造の全体にわたる原子分布の均質性を付与され、その結果、表面組成の著しい変動が回避され、予測可能且つ効率的なイオン輸送経路が形成されることが見出された。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0023】

本明細書で使用される「固体混合物」又は「固体組成物」という用語は、固体形態である任意の組成物を指す。「固体混合物」又は「固体組成物」という用語は、固体マトリックスの隙間に閉じ込められた少量の液体を含む、半液体形態又は半固体形態の高粘度混合物である組成物も包含する。例えば、固体組成物は、粉末、顆粒、ペースト、ピューレ、湿潤混合物の形態であり得る。

【0024】

式(I)の金属化合物は、1つまたは複数の官能基をX基上及びY基上のいずれか、好ましくは少なくとも1つのX基上で含むことができる。

【0025】

式(I)の化合物が少なくとも1つの官能基を含む場合、これは、官能性化合物と呼ばれ、X基及びY基がいずれも官能基を含まない場合、式(I)の化合物は、非官能性化合物(I)と呼ばれる。

【0026】

官能性化合物は、有利には、官能基を有するフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を提供することができ、その結果、ハイブリッド複合材料の化学的性質及び特性は、本来のポリマー(F)及び本来の無機相よりもさらに改質される。

【0027】

官能基の非限定的な例としては、エポキシ基、カルボン酸基（その酸、エステル、アミド、無水物、塩又はハライドの形態における）、スルホン酸基（その酸、エステル、塩又はハライドの形態における）、ヒドロキシ基、リン酸基（その酸、エステル、塩又はハライドの形態における）、チオール基、アミン基、四級アンモニウム基、エチレン系不飽和基（ビニル基など）、シアノ基、尿素基、有機シラン基、芳香族基を挙げることができる。

【0028】

官能基を有するフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜を得る目的のために、式(I)の金属化合物の基Xのいずれか又はより多くの官能基であり、mが1～3の整数であり、その結果、有利には、各A原子が、本発明の方法の工程(i)又は工程(b)のいずれかにおける完全な加水分解及び／又は重縮合後でも官能基を含む基に結合していることが通常好ましい。

【0029】

好ましくは、式(I)の金属化合物におけるXは、任意選択的に1つまたは複数の官能基を含むC₁～C₁₈炭化水素基から選択される。より好ましくは、式(I)の金属化合物におけるXは、任意選択的に1つまたは複数の官能基を含むC₁～C₁₂炭化水素基である。

【0030】

親水性又はイオン伝導性に関する機能挙動を発揮することができるフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜を製造することを目的とする場合、式(I)の金属化合物の官能基は、好ましくは、カルボン酸基（その酸、無水物、塩又はハライド形態における）、スルホン酸基（その酸、塩又はハライド形態における）、リン酸基（その酸、塩又はハライド形態における）、アミン基及び第四級アンモニウム基、最も好ましくはカルボン酸基（その酸、無水物、塩又はハライド形態における）及びスルホン酸基（その酸、塩又はハライド形態における）から選択されるであろう。

【0031】

式(I)の金属化合物の加水分解性基Yの選択は、適切な条件下で-O-A≡結合を形成できるものであれば特に限定されず、前記加水分解性基は、特に、ハロゲン（特に塩素原子）、ヒドロカルボキシ基、アシルオキシ基又はヒドロキシ基であり得る。

【0032】

式(I)の官能性金属化合物の例は、特に、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、式CH₂=CHSi(OC₂H₄OC₂H₅)₃のビニルトリスメトキシエト

10

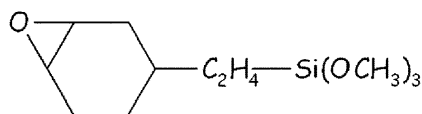
20

30

40

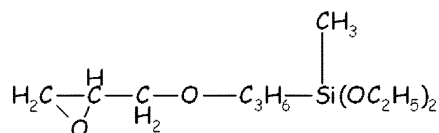
50

キシシラン、式：
【化1】



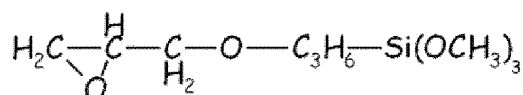
の2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン)、式：
【化2】

10

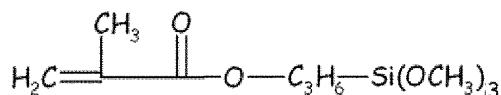


のグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、式：
【化3】

20

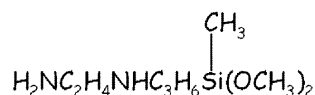


のグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、式：
【化4】



30

のメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、式：
【化5】

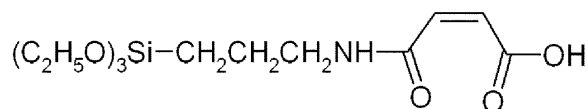


のアミノエチルアミンプロピルメチルジメトキシシラン、式： $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のアミノエチルアミンプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-クロロイソブチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、n-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジクロロシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-(n-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、2-(4-クロロスルホンルフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(4-クロロスルホンルフェニル)エチルトリクロ

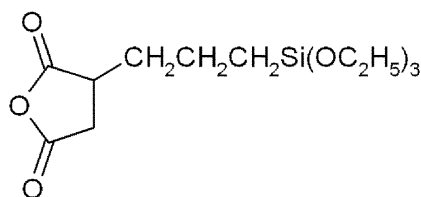
40

50

ロシラン、カルボキシエチルシラントリオール及びそのナトリウム塩、式：
【化6】



のトリエトキシシリルプロピルマレアミン酸、式 $HOSO_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OH)_3$ の3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン三酢酸及びそのナトリウム塩、式：
【化7】



の3-(トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物、式 $H_3C-C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$ のアセトアミドプロピルトリメトキシシラン、式 $Ti(A)_x(OR)_y$ (式中、Aは、アミン置換アルコキシ基、例えば $OCH_2CH_2NH_2$ であり、Rは、アルキル基であり、x及びyは、 $x+y=4$ であるような整数である)のアルカノールアミンチタネートである。

【0033】

式(I)の非官能性金属化合物の例は、特に、トリエトキシシラン、トリメトキシシラン、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-イソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート、テトラ-n-ペンチルチタネート、テトラ-n-ヘキシルチタネート、テトライソオクチルチタネート、テトラ-n-ラウリルチタネート、テトラエチルジルコネート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、テトラ-sec-ブチルジルコネート、テトラ-tert-ブチルジルコネート、テトラ-n-ペンチルジルコネート、テトラ-tert-ペンチルジルコネート、テトラ-n-ヘキシルジルコネート、テトラ-n-ヘプチルジルコネート、テトラ-n-オクチルジルコネート、テトラ-n-ステアリルジルコネートである。

【0034】

「媒体(L)」という用語は、本明細書では、電気化学的に安定であり、電解質塩を溶解することができる任意の液体を意味することが意図されている。

【0035】

本発明の方法における使用に適した媒体(L)の非限定的な例としては、典型的には、イオン性液体(IL)、有機カーボネート及びそれらの混合物が挙げられる。

【0036】

好適な有機カーボネートの非限定的な例としては、とりわけ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合物、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及びそれらの混合物、好ましくはエチレンカーボネート及びプロピレンカ

10

20

30

40

50

ーボネートが挙げられる。

【0037】

本発明の第2の実施形態によれば、媒体(L)は、少なくとも1つの有機カーボネートと、任意選択的に少なくとも1つのイオン液体とを含む。

【0038】

本発明の目的のために、用語「イオン液体」は、大気圧下で100℃未満の温度において液体状態で正に帯電したカチオン及び負に帯電したアニオンの組み合わせによって形成される化合物を意味することを意図する。

【0039】

イオン液体(IL)は、典型的には、プロトン性イオン液体(IL_p)及び非プロトン性イオン液体(IL_a)から選択される。

10

【0040】

「プロトン性イオン液体(IL_p)」という用語は、本明細書では、カチオンが1つまたは複数のH⁺水素イオンを含むイオン液体を示すことを意図する。

【0041】

1つまたは複数のH⁺水素イオンを含むカチオンの非限定的な例としては、特に、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム又はピペリジニウム環が挙げられ、正電荷を有する窒素原子は、H⁺水素イオンに結合している。

【0042】

「非プロトン性イオン液体(IL_a)」という用語は、本明細書では、カチオンがH⁺水素イオンを含まないイオン液体を示すことを意図する。

20

【0043】

液体媒体は、典型的には、少なくとも1種のイオン液体(IL)と、任意選択的に少なくとも1種の添加剤(A)とから本質的になり、ここで、前記イオン液体(IL)は、プロトン性イオン液体(IL_p)、非プロトン性イオン液体(IL_a)及びそれらの混合物から選択される。

【0044】

イオン液体(IL)は、典型的には、カチオンとしてスルホニウムイオン又はイミダゾリウム環、ピリジニウム環、ピロリジニウム環若しくはピペリジニウム環(前記環は、特に1~8つの炭素原子を有する1つまたは複数のアルキル基によって任意選択的に窒素原子上で置換されており、且つ特に1~30の炭素原子を有する1つまたは複数のアルキル基によって炭素原子上で置換されている)を含むものから選択される。

30

【0045】

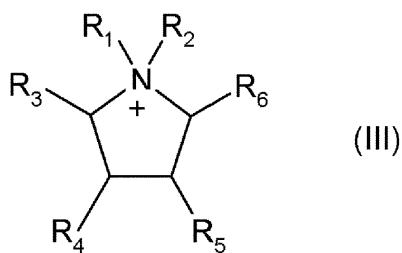
本発明の意味において、用語「アルキル基」は、飽和炭化水素鎖又は1つまたは複数の二重結合を有する及び1~30の炭素原子、有利には1~18の炭素原子、さらにより有利には1~8つの炭素原子を有するものを意味する。例として、メチル、エチル、プロピル、i s o-プロピル、n-ブチル、イソブチル、s e c-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、2, 2-ジメチル-プロピル、ヘキシル、2, 3-ジメチル-2-ブチル、ヘプチル、2, 2-ジメチル-3-ペンチル、2-メチル-2-ヘキシル、オクチル、4-メチル-3-ヘプチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシル基を挙げることができる。

40

【0046】

本発明の有利な実施形態では、イオン液体(IL)のカチオンは、以下から選択される：
ー 以下の式(II)：

【化 8】



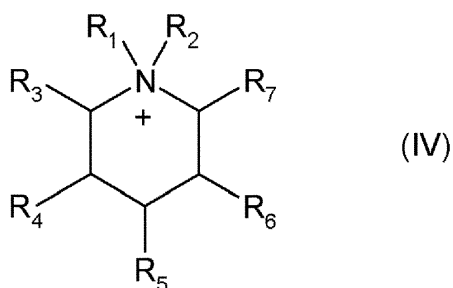
10

(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、1～8つの炭素原子を有するアルキル基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立して、水素原子又は1～30の炭素原子、有利には1～18の炭素原子、より有利には1～8つの炭素原子を有するアルキル基を表す)

のピロリジニウム環、及び

— 以下の式 (IV) :

【化 9】



20

(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ互いに独立して、1～8つの炭素原子を有するアルキル基を表し、 $R_3 \sim R_7$ は、それぞれ互いに独立して、水素原子又は1～30の炭素原子、有利には1～18の炭素原子、さらに有利には1～8つの炭素原子を有するアルキル基を表す)

30

のピペリジニウム環。

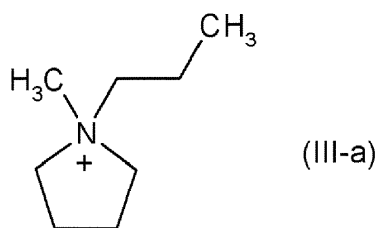
【0047】

本発明の特に有利な実施形態では、イオン液体 (IL) のカチオンは、以下から選択される。

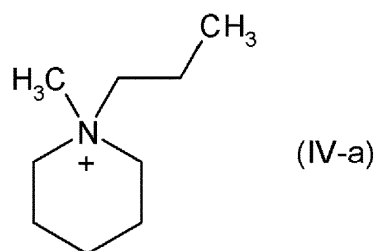
40

50

【化10】



10



【0048】

20

イオン液体（IL）は、有利には、アニオンとして、ハライドアニオン、パーフルオロアニオン及びボレートから選択されるものを含むものから選択される。

【0049】

ハライドアニオンは、特に、塩化物アニオン、臭化物アニオン、フッ化物アニオン又はヨウ化物アニオンから選択される。

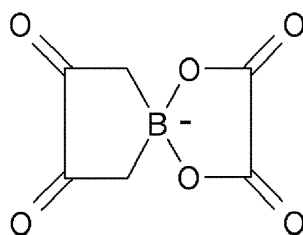
【0050】

本発明の特に有利な実施形態では、イオン液体（IL）のアニオンは、以下から選択される：

- － 式 $(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ のビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、
- － 式 PF_6^- のヘキサフルオロホスフェート、
- － 式 BF_4^- のテトラフルオロボレート、
- － 式：

30

【化11】



40

のオキサロボレート。

【0051】

媒体（L）は、1種または複数種の添加剤をさらに含むことができる。

【0052】

1種または複数種の添加剤が液体媒体中に存在する場合、好適な添加剤の非限定的な例としては、とりわけ、液体媒体に可溶であるものが挙げられる。

【0053】

酸触媒の選択は、特に限定されない。酸触媒は、典型的には、有機酸及び無機酸からなる

50

群から選択される。

【0054】

酸触媒は、有機酸からなる群から選択され、好ましくは、酸触媒は、クエン酸又はギ酸である。

【0055】

当業者は、本発明の方法で使用される酸触媒の量が酸触媒自体の性質に大きく依存することを認識するであろう。

【0056】

したがって、本発明の方法で使用される触媒の量は、式（I）の金属化合物の総重量を基準として有利には少なくとも0.1重量%であり得る。

【0057】

本発明の一実施形態では、本発明の方法の工程（i）で提供される混合物は、少なくとも1種の触媒を含む。

【0058】

本発明の別の実施形態では、本発明の方法の工程（i）で提供される混合物は、触媒を含まない。

【0059】

本発明の方法において任意選択的に使用される触媒の量は、有利には、式（I）の金属化合物の総重量を基準として最大40重量%、好ましくは最大30重量%である。

【0060】

本発明のより好ましい一実施形態では、本発明の方法の工程（i）で提供される混合物は、少なくとも1種の酸触媒、好ましくはクエン酸を含む。

【0061】

本発明の方法では、式（I）の金属化合物は、任意選択的に、水性媒体〔媒体（A）〕の存在下で部分的に加水分解及び／又は重縮合され得る。

【0062】

用語「水性媒体」は、本明細書では、大気圧下で20℃において液体状態である、水を含む液体媒体を意味することが意図されている。

【0063】

水性媒体（A）は、より好ましくは、水及び1種または複数種のアルコールからなる。媒体（A）に含まれるアルコールは、好ましくは、エタノールである。

【0064】

本発明の方法の工程（i）において、混合物は、好ましくは、以下に示される順序において、上記で定義された以下の成分を反応容器に添加することによって好都合に調製される：

- 液体媒体（L）、
- 式（I）の金属化合物、
- 任意選択的に、少なくとも1種の酸触媒、及び
- 任意選択的に、水性媒体〔媒体（A）〕。

【0065】

本発明の方法で使用される式（I）の金属化合物の量は、工程（i）の混合物が、式（I）の金属化合物の総重量を基準として、有利には少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも25重量%、より好ましくは少なくとも30重量%の前記式（I）の金属化合物を含むような量である。

【0066】

本発明の一実施形態では、本発明の方法の工程（i）で提供される混合物は、水及び1種または複数種のアルコールを含む、好ましくはそれからなる媒体（A）を含む。

【0067】

工程（i）において提供される組成物中における媒体（A）の量は、特に決定的に重要であるわけではない。

10

20

30

40

50

【0068】

好ましい実施形態では、媒体（A）の量は、本発明の方法の工程（i）で提供される組成物の1～60重量%、好ましくは5～20重量%を占めるような量である。

【0069】

本発明の一実施形態では、本発明の方法の工程（i）で提供される混合物は、媒体（A）を全く含まない。

【0070】

本発明の方法のこの工程（ii）では、上記で定義された式（I）の金属化合物の加水分解性基Yが部分的に加水分解及び／又は重縮合されて、 $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基Yを含む金属化合物（M）を生成することが理解される。

10

【0071】

当業者によって認識されるように、一般に、加水分解及び／又は重縮合反応によって低分子量の副生成物が生成する（上記で定義された式（I）の金属化合物の性質に応じて、特に水又はアルコールとなる可能性がある）。

【0072】

本発明の方法の工程（ii）では、工程（i）で提供される混合物は、中程度から激しい攪拌まで、好ましくは200～400rpmの範囲において、金属化合物（M）中の加水分解性基Yの少なくとも残留部分を維持しながら、固体混合物（SM）を得ることを可能にする程度の式（I）の金属化合物の加水分解及び／又は重縮合を得るのに十分な温度及び時間で攪拌される。

20

【0073】

上記で定義された式（I）の金属化合物の部分加水分解及び／又は重縮合は、室温において又は100℃より低い温度で加熱して適切に行われる。20℃～90℃、好ましくは20℃～70℃の温度が好ましいであろう。

【0074】

工程（ii）において、攪拌時間は、特に限定されないが、通常、10分～50時間の範囲に含まれる時間である。

【0075】

本発明による好ましい実施形態では、工程（ii）は、工程（i）で提供された混合物を、24～48時間の範囲に含まれる時間にわたり、少なくとも30℃の温度において200～400rpmの範囲での激しい攪拌に供することによって行われる。

30

【0076】

本発明の好ましい実施形態では、工程（ii）における激しい攪拌は、30℃～70℃の範囲の温度で行われる。

【0077】

加水分解及び／若しくは重縮合反応中に形成された残留水及び／若しくはアルコール副生成物並びに／又は残留水性液体媒体（A）は、工程（ii）の終わりに固体混合物（SM）中に依然として存在し得る。したがって、これらの残留液体を除去するために、追加の乾燥工程を含めることができる。

40

【0078】

したがって、本発明の一実施形態では、上記で定義された方法の工程（ii）は、工程（ii）で得られた固体混合物（SM）を少なくとも50℃の温度で乾燥させるさらなる工程（iibis）を含む。

【0079】

工程（iibis）が行われる雰囲気は、特に限定されない。例えば、工程（iibis）は、空気雰囲気又は窒素雰囲気中で行うことができる。

【0080】

乾燥工程（iibis）は、換気オーブン、流動床、回転炉、固定床などにおいて適切に行うことができる。

50

【0081】

乾燥工程 (i i b i s) は、50℃～90℃の範囲の温度において、2～50時間の範囲に含まれる時間で適切に行われる。

【0082】

本発明による好ましい実施形態では、本発明の方法は、工程 (i i) 又は工程 (i i b i s) で得られた固体混合物を粉砕して、微粉末の形態の固体混合物 (S M) を提供するさらなる工程 (i i t e r) を含む。

【0083】

固体混合物 (S M) に関して、「微粉末」という用語は、本明細書では、平均粒子サイズ直径が100ミクロン未満、好ましくは50ミクロン未満、より好ましくは20ミクロン未満の粉末を意味することが意図されている。

10

【0084】

この追加の粉砕工程 (i i t e r) では、当業者に公知の任意の粉砕方法及び装置を使用することができる。

【0085】

微粉末の形態の固体混合物 (S M) は、方法の以下の工程で使用される装置の取り扱い及び供給に関して利点を有する。

【0086】

したがって、本発明の好ましい実施形態は、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜を製造する方法であって、以下の工程：

20

(i) 混合物であって、

— 式 (I)



(式中、mは、1～4の整数であり、Aは、S i、T i 及びZ r からなる群から選択される金属であり、Yは、アルコキシ基、アシルオキシ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基であり、Xは、任意選択的に1つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である)

の金属化合物、

— 液体媒体 [媒体 (L)]、

— 任意選択的に、少なくとも1種の酸触媒、及び

30

— 任意選択的に、水性液体媒体 [媒体 (A)]

を含む混合物を提供する工程、

(i i) ≡ A—O—A≡結合からなる1つまたは複数の無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基Y (ここで、A及びYは、上記で定義された通りである) を含む金属化合物 [金属化合物 (M)] を含む固体混合物 (S M) が得られるまで、工程 (i) で提供された混合物を攪拌することにより、式 (I) の金属化合物を部分的に加水分解及び／又は重縮合させる工程、及び

(i i b i s) 工程 (i i) で得られた固体混合物 (S M) を少なくとも50℃の温度で乾燥させる工程、及び

(i i t e r) 工程 (i i b i s) で得られた固体混合物 (S M) を粉砕して、微粉末の形態の固体混合物 (S M) を提供する工程を含む方法を提供する。

40

【0087】

本発明の方法の工程 (i i i) では、工程 (i i) に従って得られた固体混合物 (S M) は、固体組成物 (S C) を得るために、少なくとも1種のフッ素化モノマー [モノマー (F M)] 及び少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種のモノマー [モノマー (O H)] に由来する繰り返し単位を含む少なくとも1種のフルオロポリマー [ポリマー (F)] と混合される。

【0088】

ポリマー (F) は、アモルファス又は半結晶性であり得る。

50

【0089】

用語「アモルファス」は、ASTM D-3418-08に従って測定される、5 J/g未満、好ましくは3 J/g未満、より好ましくは2 J/g未満の融解熱を有するポリマー(F)を意味することを本明細書では意図する。

【0090】

用語「半結晶性」は、ASTM D3418-08に従って測定される、10~90 J/g、好ましくは20~75 J/g、より好ましくは25~65 J/gの融解熱を有するポリマー(F)を意味することを本明細書では意図する。

【0091】

ポリマー(F)は、好ましくは、半結晶性である。

10

【0092】

ポリマー(F)は、とりわけ、N, N-ジメチルホルムアミド中で25℃において測定される、0.03~0.501/gに含まれる、好ましくは0.05~0.401/gに含まれる、より好ましくは0.08~0.301/gに含まれる固有粘度を有する。

【0093】

好適なフッ素化モノマー(FM)の非限定的な例としては、とりわけ、以下が挙げられる：

- テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロペンなどのC₃~C₈パーフルオロオレフィン、
- C₂~C₈水素化フルオロオレフィン、例えばフッ化ビニリデン、フッ化ビニル、1, 2-ジフルオロエチレン及びトリフルオロエチレン、
- 式CH₂=CH-R_{f0} (式中、R_{f0}は、C₁~C₆パーフルオロアルキルである) に従うパーフルオロアルキルエチレン、
- クロロトリフルオロエチレンのようなクロロー及び／又はブロモー及び／又はヨード
- C₂~C₆フルオロオレフィン、
- 式CF₂=CFOR_{f1} (式中、R_{f1}は、C₁~C₆フルオロー又はパーフルオロアルキル、例えばCF₃、C₂F₅、C₃F₇である) に従う(パー)フルオロアルキルビニルエーテル、
- CF₂=CFOX₀ (パー)フルオローオキシアルキルビニルエーテル (式中、X₀は、C₁~C₁₂アルキル若しくはC₁~C₁₂オキシアルキル又はパーフルオロー2-プロポキシ-プロピルのような、1つまたは複数のエーテル基を有するC₁~C₁₂ (パー)フルオロオキシアルキルである)、
- 式CF₂=CFOCF₂OR_{f2} (式中、R_{f2}は、C₁~C₆フルオロー若しくはパーフルオロアルキル、例えばCF₃、C₂F₅、C₃F₇又は-C₂F₅-O-CF₃のような、1つまたはそれ以上のエーテル基を有するC₁~C₆ (パー)フルオロオキシアルキル基である) に従う(パー)フルオロアルキルビニルエーテル、
- 式CF₂=CFOY₀ (式中、Y₀は、C₁~C₁₂アルキル若しくは(パー)フルオロアルキル又は1つまたは複数のエーテル基を含むC₁~C₁₂オキシアルキル若しくはC₁~C₁₂ (パー)フルオロオキシアルキルであり、Y₀は、カルボン酸又はスルホン酸基をその酸、酸ハロゲン化物又は塩形態で含む) に従う官能性(パー)フルオローオキシアルキルビニルエーテル、
- フルオロジオキソール、特にパーフルオロジオキソール。

30

40

【0094】

ポリマー(F)は、好ましくは、25モル%超、好ましくは30モル%超、より好ましくは40モル%超の、少なくとも1種のフッ素化モノマー(FM)に由来する繰り返し単位を含む。

【0095】

好ましいポリマー(F)は、フッ素化モノマー(FM)がフッ化ビニリデン(VDF)、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)及びクロロトリフルオロエチレン(CTFE)からなる群から選択されるものである。

50

【0096】

モノマー（OH）は、少なくとも1つのヒドロキシル基を含むフッ素化モノマー及び少なくとも1つのヒドロキシル基を含む水素化モノマーからなる群から選択され得る。

【0097】

用語「フッ素化モノマー」は、少なくとも1つのフッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーを意味することを本明細書では意図する。

【0098】

用語「水素化モノマー」は、少なくとも1つの水素原子を含み、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーを意味することを本明細書では意図する。

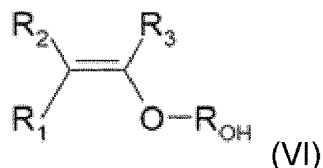
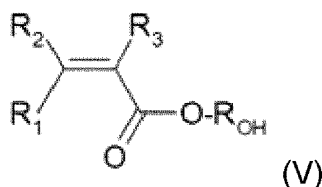
【0099】

モノマー（OH）は、典型的には、少なくとも1つのヒドロキシル基を含む水素化モノマーからなる群から選択される。

【0100】

モノマー（OH）は、好ましくは、式（V）の（メタ）アクリルモノマー又は式（VI）のビニルエーテルモノマー

【化12】

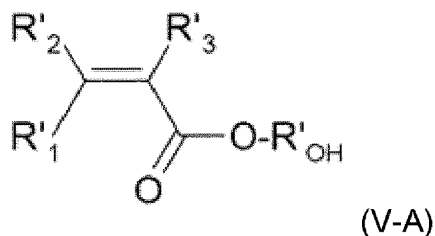


（式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、水素原子又は $C_1 \sim C_3$ 炭化水素基であり、及び R_{OH} は、少なくとも1つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素部位である）からなる群から選択される。

【0101】

モノマー（OH）は、さらに好ましくは、式（V-A）：

【化13】



（式中、 R'_1 、 R'_2 及び R'_3 は、水素原子であり、及び R'_{OH} は、少なくとも1つのヒドロキシル基を含む $C_1 \sim C_5$ 炭化水素部位である）に従う。

【0102】

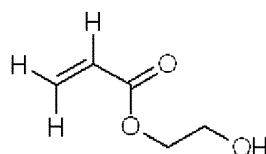
好適なモノマー（OH）の非限定的な例としては、とりわけ、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチルヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0103】

モノマー（OH）は、より好ましくは、

－ 式：

【化14】

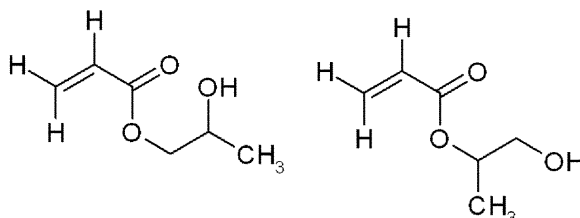


10

のヒドロキシエチルアクリレート（HEA）、

－ 式：

【化15】



20

のいずれかの2-ヒドロキシプロピルアクリレート（HPA）、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0104】

モノマー（OH）は、さらに好ましくは、HPA及び／又はHEAである。

【0105】

「少なくとも1種のフッ素化モノマー〔モノマー（FM）〕」という用語は、ポリマー（F）が、上記で定義された1種または複数種のモノマー（FM）に由来する繰り返し単位を含み得ることを意味すると理解される。本文の残りにおいて、表現「モノマー（FM）」は、本発明の目的のために、複数形及び単数形の両方において、すなわち、それらが、上記で定義された通りの1種のモノマー（FM）および複数のモノマー（FM）の両方を意味すると理解される。

【0106】

「少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種のモノマー〔モノマー（OH）〕」という用語は、ポリマー（F）が、上記で定義された1種または複数種のモノマー（OH）に由来する繰り返し単位を含み得ることを意味すると理解される。本文の残りにおいて、表現「モノマー（OH）」は、本発明の目的のために、複数形及び単数形の両方において、すなわち、それらが、上記で定義された通りの1種のモノマー（FM）および複数のモノマー（OH）の両方を意味すると理解される。

【0107】

ポリマー（F）は、好ましくは、少なくとも0.01モル%、より好ましくは少なくとも0.05モル%、さらにより好ましくは少なくとも0.1モル%の、上記で定義されたような少なくとも1つのモノマー（OH）に由来する繰り返し単位を含む。

50

【0108】

ポリマー (F) は、好ましくは、最大で20モル%、より好ましくは最大で15モル%、さらにより好ましくは最大で10モル%、最も好ましくは最大で3モル%の、上記で定義されたような少なくとも1つのモノマー (OH) に由来する繰り返し単位を含む。

【0109】

ポリマー (F) 中のモノマー (OH) 繰り返し単位の平均モル百分率の測定は、任意の好適な方法によって行うことができる。とりわけNMR法を挙げることができる。

【0110】

ポリマー (F) は、好ましくは、

(a) 少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも75モル%、より好ましくは少なくとも85モル%のフッ化ビニリデン (VDF)、

(b) 任意選択的に、0.1モル%~15モル%、好ましくは0.1モル%~12モル%、より好ましくは0.1モル%~10モル%の、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、テトラフルオロエチレン (TFE)、トリフルオロエチレン (TrFE)、パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 及びそれらの混合物から選択されるフッ素化モノマー、及び

(c) 0.05モル%~10モル%、好ましくは0.1モル%~7.5モル%、より好ましくは0.2モル%~3.0モル%の、上記で定義された式 (V) を有するモノマー (OH)

を含む。

【0111】

本発明の方法の工程 (iii) で提供される固体組成物 (SC) は、好ましくは、固体組成物 (SC) の総重量を基準として5重量%~99.99重量%、好ましくは10重量%~70重量%に含まれる量のポリマー (F) を含む。

【0112】

本発明の方法の工程 (iii) では、粉末の混合を実現するために、任意の適切な装置を使用することができる。

【0113】

固体組成物 (SC) は、将来の使用のために適切に貯蔵及び保管することができ、プロセス最適化の点で利点を有する。

【0114】

本発明の方法の工程 (iv) において、固体組成物 (SC) は、典型的には、溶融加工技術を使用して、好ましくは押出技術により、典型的には50℃~300℃、好ましくは80℃~200℃の温度で加工される。

【0115】

本発明による好ましい実施形態では、有機カーボネートから構成される液体媒体 (L) を使用することによって調製される固体組成物 (SC) は、工程 (iv) において、通常、80℃~120℃に含まれる温度での押出によって加工される。

【0116】

本発明の方法の工程 (iv) における反応は、通常、二軸スクリー押出機において行われる。過剰の反応熱は、一般にバレル壁を通して放熱される。

【0117】

本発明の方法のこの工程 (iv) において、ポリマー (F) のヒドロキシル基の少なくとも一部と、金属化合物 (M) の残留加水分解性基 Y の少なくとも一部とは、ポリマー (F) の鎖からなる有機ドメイン及び $\text{A}-\text{O}-\text{A}$ 結合からなる無機ドメインからなるフルオロポリマーハイブリッド複合材料を生成するように反応し、その結果、液体媒体 (L) を既に含むフルオロポリマーハイブリッド有機/無機複合材料を含むポリマー膜が提供されることが理解される。

【0118】

本発明の方法から得られるポリマー膜中に含まれるフルオロポリマーハイブリッド有機/

10

20

30

40

50

無機複合材料は、有利には、0.01～60重量%、好ましくは0.1～40重量%の、 $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる無機ドメインを含む。

【0119】

本発明の方法の工程 (iv) では、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含む固体組成物 (SC) が押出機内で直接、膜の形態で加工されて、ポリマー膜が提供される。

【0120】

第2の目的では、本発明は、金属化合物 (M) 及び少なくとも1種のポリマー (F) を含む、上記で定義された方法の工程 (iii) に従って得られる固体組成物 (SC) を提供する。

【0121】

別の目的では、本発明は、上記で定義されたフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料に基づくポリマー膜の製造のための代替の方法を提供する。

【0122】

本発明の方法の工程 (a) において、混合物は、好ましくは、以下に示される順序において、上記で定義された以下の成分を反応容器に添加することによって好都合に調製される：

- 液体媒体 (L)、
- 式 (I) の金属化合物、
- 少なくとも1種のポリマー (F)、
- 任意選択的に、少なくとも1種の酸触媒、及び
- 任意選択的に、水性液体媒体 [媒体 (A)] 。

【0123】

本発明の方法において使用される式 (I) の金属化合物の量は、工程 (a) の混合物が、前記混合物中の式 (I) の金属化合物及び液体媒体 (L) の総重量を基準として、有利には少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも25重量%、より好ましくは少なくとも30重量%の前記式 (I) の金属化合物を含むような量である。

【0124】

本発明の好ましい一実施形態では、本発明の方法の工程 (a) で得られる混合物は、少なくとも1種の酸触媒を含む。酸触媒は、好ましくは、ギ酸又はクエン酸から選択される。

【0125】

本発明の一実施形態では、本発明の方法の工程 (a) で提供される混合物は、水及び1種または複数種のアルコールを含む、好ましくはそれからなる媒体 (A) を含む。

【0126】

工程 (a) において提供される組成物中における媒体 (A) の量は、特に決定的に重要であるわけではない。

【0127】

好ましい実施形態では、媒体 (A) の量は、本発明の方法の工程 (a) で提供される組成物の1～60重量%、好ましくは5～20重量%を占めるような量である。

【0128】

本発明の方法のこの工程 (b) では、上記で定義された式 (I) の金属化合物の加水分解性基 Y が部分的に加水分解及び／又は重縮合されて、 $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基 Y を含む金属化合物 (M) を生成することが理解される。

【0129】

本発明の方法の工程 (b) では、工程 (a) で提供される混合物は、中程度から激しい攪拌まで、好ましくは200～400 rpmの範囲において、金属化合物 (M) 中の加水分解性基 Y の少なくとも残留部分を維持しながら、固体組成物 (SCP) を得ることを可能にする程度の式 (I) の金属化合物の加水分解及び／又は重縮合を得るのに十分な温度及び時間で攪拌される。

10

20

30

40

50

【0130】

上記で定義された式（I）の金属化合物の部分加水分解及び／又は重縮合は、室温において又は100℃より低い温度で加熱して適切に行われる。20℃～90℃、好ましくは20℃～70℃の温度が好ましいであろう。

【0131】

工程（b）において、攪拌時間は、特に限定されないが、通常、10分～50時間の範囲に含まれる時間である。

【0132】

本発明による好ましい実施形態では、工程（b）は、有利には、工程（a）で提供された混合物を、24～48時間の範囲に含まれる時間にわたり、少なくとも30℃の温度において200～400rpmの範囲での激しい攪拌に供することによって行われる。

10

【0133】

本発明の好ましい実施形態では、工程（b）における激しい攪拌は、30℃～70℃の範囲の温度で行われる。

【0134】

加水分解及び／若しくは重縮合反応中に形成された残留水及び／若しくはアルコール副生成物並びに／又は残留水性液体媒体（A）は、工程（b）の終わりに固体組成物（SCP）中に依然として存在し得る。したがって、これらの残留液体を除去するために、追加の乾燥工程を含めることができる。

【0135】

したがって、本発明の一実施形態では、上記で定義された方法の工程（b）は、工程（b）で得られた固体組成物を少なくとも50℃の温度で乾燥させるさらなる工程（b_{bis}）を含む。

20

【0136】

工程（b_{bis}）が行われる雰囲気は、特に限定されない。例えば、工程（b_{bis}）は、空気雰囲気又は窒素雰囲気中で行うことができる。

【0137】

乾燥工程（b_{bis}）は、換気オーブン、流動床、回転炉、固定床又は市場で入手可能な任意の乾燥機（熱風、デシカント、圧縮空気、真空）などにおいて適切に行うことができる。

30

【0138】

乾燥工程（b_{bis}）は、50℃～90℃の範囲の温度において、2～50時間の範囲に含まれる時間で適切に行われる。

【0139】

当業者は、工程（a）で提供される混合物から出発して固体組成物（SCP）を得るための工程（b）の合計時間が、前記混合物中に存在する液体の量に大きく依存することを認識するであろう。

【0140】

本発明による好ましい実施形態では、本発明の方法は、工程（b）又は工程（b_{bis}）で得られた固体混合物を粉砕して、微粉末の形態の固体混合物を提供するさらなる工程（b_{ter}）を含む。

40

【0141】

固体混合物（SCP）に関して、「微粉末」という用語は、本明細書では、平均粒子サイズ直径が100ミクロン未満、好ましくは50ミクロン未満、より好ましくは20ミクロン未満の粉末を意味することが意図されている。

【0142】

この追加の粉砕工程（b_{ter}）では、当業者に公知の任意の粉砕方法及び装置を使用することができる。

【0143】

前記好ましい実施形態によれば、本発明は、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複

50

合材料に基づくポリマー膜を製造する方法であって、以下の工程：

(a) 混合物であって、

— 式 (I)

$X_{4-m}A Y_m$ (I)

(式中、mは、1～4の整数であり、Aは、Si、Ti及びZrからなる群から選択される金属であり、Yは、アルコキシ基、アシルオキシ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される加水分解性基であり、Xは、任意選択的に1つまたは複数の官能基を含む炭化水素基である)

の金属化合物、

— 有機カーボネートから形成された液体媒体 [媒体 (L)]、

— 任意選択的に、少なくとも1種の酸触媒、

— 任意選択的に、水性液体媒体 [媒体 (A)]、及び

— 少なくとも1種のフッ素化モノマー [モノマー (FM)] 及び少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種のモノマー [モノマー (OH)] に由来する繰り返し単位を含む少なくとも1種のフルオロポリマー [ポリマー (F)]

を含む混合物を提供する工程、

(b) $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる1つまたは複数の無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基Y (ここで、A及びYは、上記で定義された通りである) を含む金属化合物 [金属化合物 (M)] を含む固体組成物 (SCP) が得られるまで、工程 (a) で提供された混合物を攪拌することにより、式 (I) の金属化合物を部分的に加水分解及び／又は重縮合させる工程、及び

(b_{bis}) 工程 (b) で得られた固体組成物を少なくとも50℃の温度で乾燥させる工程、及び

(b_{ter}) 工程 (b_{bis}) で得られた固体混合物を粉碎して、微粉末の形態の固体混合物 (SCP) を提供する工程

を含む方法を提供する。

【0144】

固体組成物 (SCP) は、好ましくは、固体組成物 (SCP) の総重量を基準として5重量%～99.99重量%、好ましくは10重量%～50重量%に含まれる量のポリマー (F) を含む。

【0145】

固体組成物 (SCP) は、将来の使用のために適切に貯蔵及び保管することができ、プロセス最適化の点で利点を有する。

【0146】

本出願人は、驚くべきことに、固体組成物 (SCP) が特に流動性が高く、そのため、保管が容易であり、取り扱いの点で特に有利であり、これにより溶融状態で次の工程を行う装置への供給が特に容易且つ効率的に行われることを見出した。

【0147】

前記工程 (c) において、ポリマー (F) 及び金属化合物 (M) は、典型的には、溶融加工技術を使用して加工される。

【0148】

本方法の工程 (c) において用いられる好ましい溶融加工技法は、通常、50℃～300℃に含まれる温度での押出である。

【0149】

本発明の方法の工程 (c) における反応は、通常、二軸スクリュウ押出機において行われる。過剰の反応熱は、一般にバレル壁を通して放熱される。

【0150】

本発明の方法のこの工程 (c) において、ポリマー (F) のヒドロキシル基の少なくとも一部と、金属化合物 (M) の残留加水分解性基Yの少なくとも一部とは、ポリマー (F) の鎖からなる有機ドメイン及び $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる無機ドメインからなるフル

10

20

30

40

50

オロポリマーハイブリッド複合材料を生成するように反応し、その結果、有機カーボネートを既に含むフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含むポリマー膜が提供することが理解される。

【0151】

本発明の方法から得られるポリマーフィルム又は膜中に含まれるフルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料は、有利には、0.01～60重量%、好ましくは0.1～40重量%の、 $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる無機ドメインを含む。

【0152】

本発明の方法の工程(c)では、フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含む固体組成物(SCP)が押出機内で直接膜の形態で加工されて、ポリマー膜が得られる。

10

【0153】

本発明の方法で使用される式(I)の金属化合物の量は、工程(b)で提供される固体組成物(SCP)が、有利には、前記固体組成物(SCP)中のポリマー(F)及び化合物(M)の総重量を基準として少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも5重量%の化合物(M)を含むような量である。

【0154】

本発明の方法で使用される式(I)の金属化合物の量は、工程(b)で提供される固体組成物(SCP)が、有利には、前記固体組成物(SCP)中のポリマー(F)及び化合物(M)の総重量を基準として、最大95重量%、好ましくは最大75重量%、より好ましくは最大55重量%の前記化合物(M)を含むような量である。

20

【0155】

本発明の方法の工程(b)で得られる固体組成物(SCP)は、好ましくは、固体組成物(SCP)の総重量を基準として5重量%～99.99重量%、好ましくは10重量%～50重量%に含まれる量のポリマー(F)を含む。

【0156】

別の目的では、本発明は、 $\equiv A-O-A \equiv$ 結合からなる1つまたは複数の無機ドメイン及び1つまたは複数の残留加水分解性基Y(ここで、Aは、Si、Ti及びZrからなる群から選択される金属であり、Yは、アルコキシ基及びアシルオキシ基からなる群から選択される加水分解性基である)を含む金属化合物[化合物(M)]と、少なくとも1種のフッ素化モノマー[モノマー(FM)]及び少なくとも1つのヒドロキシル基を含む少なくとも1種のモノマー[モノマー(OH)]に由来する繰り返し単位を含む少なくとも1種のフルオロポリマー[ポリマー(F)]とを含む固体組成物(SCP)を提供し、前記固体組成物(SCP)は、上記で定義された方法の工程(b)に従って得られる。

30

【0157】

本発明の目的のために、「膜」という用語は、これに接触する化学種の浸透を緩和する別個の、一般に薄い緻密な界面を示すことを意図する。この界面は、通常、均質で完全に均一な構造である。

【0158】

本発明のポリマー膜は、典型的には、5 μ m～500 μ m、好ましくは10 μ m～250 μ m、より好ましくは15 μ m～50 μ mに含まれる厚さを有する。

40

【0159】

本発明のさらなる目的は、上記で定義された方法のいずれかによって得ることができるポリマー膜である。

【0160】

本発明のポリマー膜は、液体媒体(L)がイオン液体から形成される場合、その機械的特性をさらに改善するために、好都合には、熱による後処理に供され得る。熱による後処理は、膜を、100～150℃の範囲に含まれる温度に20分～3時間の範囲の時間さらすことによって適切に行うことができる。

【0161】

50

さらなる例では、本発明は、正極（p E）と負極（n E）との間に配置された本発明の少なくとも1つのポリマー膜を含む電気化学デバイス、好ましくは二次電池であって、正極（p E）及び負極（n E）の少なくとも1つは、

- 集電体と、
- 前記集電体に付着された少なくとも1つのフルオロポリマー層であって、
- 少なくとも1種のフルオロポリマー（P）、
- 少なくとも1種の電気活性化合物〔化合物（E A）〕、
- 液体媒体〔媒体（L）〕、
- 少なくとも1種の金属塩〔塩（M）〕、
- 任意選択的に、少なくとも1種の導電性化合物〔化合物（C）〕、及び
- 任意選択的に、1種または複数種の添加剤

10

を含む、好ましくはこれらからなるフルオロポリマー層とを含む電気化学デバイスに関する。

【0162】

さらなる例では、本発明は、正極（p E）と負極（n E）との間の本発明の少なくとも1つのポリマー膜を含む電気化学デバイス、好ましくは二次電池であって、正極（p E）及び負極（n E）の両方は、

- 集電体と、
- 前記集電体に付着された少なくとも1つのフルオロポリマー層であって、
- 少なくとも1種のフルオロポリマー（P）、
- 少なくとも1種の電気活性化合物〔化合物（E A）〕、
- 液体媒体〔媒体（L）〕、
- 少なくとも1種の金属塩〔塩（M）〕、
- 任意選択的に、少なくとも1種の導電性化合物〔化合物（C）〕、及び
- 任意選択的に、1種または複数種の添加剤

20

を含む、好ましくはこれらからなるフルオロポリマー層とを含む電気化学デバイスに関する。

【0163】

さらなる例では、本発明は、正極（p E）と負極（n E）との間の本発明の少なくとも1つのポリマー膜を含む電気化学デバイス、好ましくは二次電池であって、負極（n E）は

30

- 集電体と、
- 前記集電体に付着された少なくとも1つのフルオロポリマー層であって、
- 少なくとも1種のフルオロポリマー（P）、
- 少なくとも1種の電気活性化合物〔化合物（E A）〕、
- 液体媒体〔媒体（L）〕、
- 少なくとも1種の金属塩〔塩（M）〕、
- 任意選択的に、少なくとも1種の導電性化合物〔化合物（C）〕、及び
- 任意選択的に、1種または複数種の添加剤

40

を含む、好ましくはこれらからなるフルオロポリマー層とを含む電気化学デバイスに関する。

【0164】

電気化学デバイスの正極（p E）及び負極（n E）のいずれかの媒体（L）は、本発明のポリマー膜の媒体（L）と同じであるか又は異なり得る。

【0165】

用語「金属塩（S）」は、導電性イオンを含む金属塩を意味することを本明細書では意図する。

【0166】

様々な金属塩が金属塩（S）として用いられ得る。選択される液体媒体（L）中で安定であり、可溶である金属塩が一般に使用される。

50

【0167】

好適な金属塩 (S) の非限定的な例としては、とりわけ、 Me I 、 $\text{Me (PF}_6)_n$ 、 $\text{Me (BF}_4)_n$ 、 $\text{Me (ClO}_4)_n$ 、 $\text{Me (ビス(オキサト)ボレート)}_n$ (「 Me (BOB)_n 」)、 $\text{Me CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Me [N (CF}_3\text{SO}_2)_2]_n$ 、 $\text{Me [N (C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_n$ 、 R_F が C_2F_5 、 C_4F_9 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ である $\text{Me [N (CF}_3\text{SO}_2) (\text{R}_F\text{SO}_2)]_n$ 、 $\text{Me (AsF}_6)_n$ 、 $\text{Me [C (CF}_3\text{SO}_2)_3]_n$ 、 Me_2S_n (式中、 Me は、金属、好ましくは遷移金属、アルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、より好ましくは、 Me は、 Li 、 Na 、 K 、 Cs であり、 n は、前記金属の原子価であり、典型的には、 n は、1又は2である)が挙げられる。

【0168】

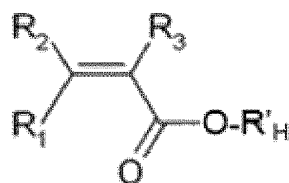
好ましい金属塩 (S) は、以下： Li I 、 Li PF_6 、 Li BF_4 、 Li ClO_4 、リチウムビス(オキサト)ボレート (「 Li BOB 」)、 $\text{Li CF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li N (CF}_3\text{SO}_2)_2$ (「 Li TFSI 」)、 $\text{Li N (C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 R_F が C_2F_5 、 C_4F_9 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ である $\text{M [N (CF}_3\text{SO}_2) (\text{R}_F\text{SO}_2)]_n$ 、 Li AsF_6 、 $\text{Li C (CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 Li_2S_n 及びこれらの組み合わせから選択される。

【0169】

フルオロポリマー (P) は、

- フッ化ビニリデン (VDF) に由来する繰り返し単位と、
- 式 (VII) :

【化16】



(VII)

(式中、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに等しいか又は異なり、水素原子及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 炭化水素基から独立して選択され、及び

R'_{H} は、水素原子又は少なくとも1つのカルボキシル基を含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 炭化水素部位である)

の少なくとも1種の親水性(メタ)アクリルモノマー(MA)由来に由来する繰り返し単位と

を含む半結晶性フルオロポリマーであり、前記フルオロポリマー(P)は、 25°C においてジメチルホルムアミド中で測定される $0.201/\text{g}$ より大きい固有粘度を有する。

【0170】

フルオロポリマー(P)は、VDFと異なる、上記で定義された少なくとも1種のフッ素化モノマー(FM)由来の繰り返し単位を、前記ポリマー(P)中の繰り返し単位の総モル数に対して $0.5 \sim 5.0$ モル%、好ましくは $1.5 \sim 4.5$ モル%、より好ましくは $1.5 \sim 3.0$ モル%、さらに好ましくは $2.0 \sim 3.0$ モル%の量で含み得る。

【0171】

フルオロポリマー(P)中のフッ素化モノマー(FM)は、好ましくは、ヘキサフルオロプロペン(HFP)である。

【0172】

本発明の好ましい実施形態では、フルオロポリマー（P）は、VDFに由来する繰り返し単位と、R'_Hが水素である式（V I I）の化合物に由来する繰り返し単位と、HFPに由来する繰り返し単位とを含むフルオロポリマーである。

【0173】

本発明のポリマー膜は、有利には、1種または複数種の金属電解質塩を含まない。

【0174】

本出願人は、これによって本発明の範囲が限定されるものではないが、1種または複数種の金属塩（S）と、任意選択的に1種または複数種の添加物とが、有利には、正極（pE）及び負極（nE）のいずれかから本発明の膜に向かって移行し、それにより、それによって提供される電気化学デバイスの良好な電気化学的性能が確保され则认为している。

10

【0175】

本発明のポリマー膜は、電気化学及び光電気化学デバイスにおけるポリマーセパレータとして有利に使用することができる。

【0176】

本発明のポリマー膜は、電気化学及び光電気化学デバイスにおけるセパレータとしても有利に使用することができる。

【0177】

適切な電気化学デバイスの非限定的な例としては、特に、二次電池、特にリチウムイオン電池及びリチウム硫黄電池並びにキャパシタ、特にリチウムイオンキャパシタが挙げられる。

20

【0178】

本発明は、上記で定義された本発明のポリマー膜をセパレータコーティングとして含む金属イオン二次電池にさらに関する。

【0179】

金属イオン二次電池は、通常、負極、上記で定義された本発明のポリマー膜及び正極並びに電池に供給される電解液を組み立てることによって形成される。

【0180】

金属イオン二次電池は、好ましくは、アルカリ又はアルカリ土類二次電池、より好ましくはリチウムイオン二次電池である。

【0181】

好適な光電気化学デバイスの非限定的な例としては、とりわけ、色素増感太陽電池、フォトリソミックデバイス及びエレクトロクロミックデバイスが挙げられる。

30

【0182】

参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願及び刊行物の開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0183】

本発明は、ここで、以下の実施例に関連して説明されるが、その目的は、単に例示的であり、本発明を限定するものではない。

【0184】

原材料

40

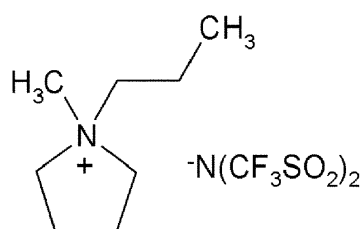
ポリマーFA：25℃のDMF中で0.111/gの固有粘度を有するVDF/HEA（0.4モル%）/HFP（2.5モル%）コポリマー。

Aldrich Chemistryから液体として市販されているテトラエチルオルトシリケート（TEOS）、純度>99%。

イオン液体（IL）：式：

50

【化17】



10

のN-プロピル-N-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（Pyr13TFSI）

クエン酸：Sigma Aldrichから結晶として商業的に入手可能、純度99%。

EC：エチレンカーボネート

PC：プロピレンカーボネート

液体媒体（L1）：Pyr13TFSI。

液体媒体（L2）：重量比1：1のEC／PC。

【0185】

ポリマー（F）の固有粘度の測定（25℃のDMF）

固有粘度 $[\eta]$ （dl/g）は、Ubbelohde粘度計において、ポリマー（F）を約0.2 g/dlの濃度でジメチルホルムアミドに溶解させて得られた溶液の25℃における落下時間に基づいて、以下の式を用いて決定した

20

【数1】

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \Gamma \cdot \ln \eta_r}{(1 + \Gamma) \cdot c}$$

（式中、cは、g/dl単位でのポリマー濃度であり、 η_r は、相対粘度、すなわち試料溶液の落下時間と、溶媒の落下時間との間の比であり、 η_{sp} は、比粘度、すなわち $\eta_r - 1$ であり、 Γ は、ポリマー（F）について3に対応する実験因子である）。

30

【0186】

イオン伝導率の決定

押出によって得た本発明の膜（約100～150ミクロン）を圧縮成形によって50ミクロンの厚さまで薄くした。次いで、膜を70℃のオーブンで3時間乾燥し、L2中の1MのLiPF₆溶液の存在下で2つのステンレス鋼電極間に置き、容器内に密封した。膜の抵抗を測定し、イオン伝導率（ σ ）を、以下の式を使用して計算した：

【数2】

40

$$\text{イオン伝導率 } [\sigma] = \frac{d}{(R_b \times S)}$$

（式中、dは、膜厚であり、 R_b は、バルク抵抗であり、及びSは、ステンレス鋼電極の面積である）。

【0187】

フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料中のSiO₂含量量の決定

フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合物中のSiO₂の量は、走査電子顕微鏡（

50

SEM) から得られた顕微鏡写真上のケイ素 (Si) 及びフッ素 (F) 要素のエネルギー分散型分光法 (EDS) 分析により測定した。SiO₂含有量は、以下の式 (1) を用いて決定した。

$$\text{SiO}_2 [\%] = [[\text{SiO}_2] / ([\text{SiO}_2] + [\text{F}])] \times 100 \quad (1)$$

ここで、式 (1) の [SiO₂] 及び [F] は、それぞれ以下の式 (2) 及び (3) を使用して計算される：

$$[\text{SiO}_2] = ([\text{Si}_{\text{EDS}}] \times 60) / 28 \quad (2)$$

$$[\text{F}] = ([\text{F}_{\text{EDS}}] \times 64) / 38 \quad (3)$$

(式中、

- Si_{EDS} 及び F_{EDS} は、EDS により得られた Si 及び F の重量%であり、
- 60 は、SiO₂ の分子量であり、
- 28 は、Si の原子量であり、
- 64 は、CH₂=CF₂ の分子量であり、及び
- 38 は、2 つの F 元素の原子量である)。

【0188】

ポリマーFAの調製

250 rpm の速度で作動するインペラを備えた80リットルの反応器に50.2 kg の脱塩水、いくつかの懸濁剤としての3.80 g のMETHOCCEL (登録商標) K100 GR 及び15.21 g のAlkox (登録商標) E45 を連続して入れた。反応器を真空 (30 mmHg) 及び20℃での窒素パージの複数回の手順でパージした。次いで、イソドデカン中のt-アミルペルピバレート開始剤の75重量%溶液187.3 g を導入した。攪拌の速度を300 rpm に上げた。最後に、16.3 g のヒドロキシエチルアクリレート (HEA) 及び2555 g のヘキサフルオロプロピレン (HFP) モノマーを反応器に導入し、引き続き22.8 kg のフッ化ビニリデン (VDF) を反応器に導入した。反応器を55℃での設定点温度まで徐々に加熱し、圧力を120バールに固定した。重合中、188 g のHEA を含有する16.96 kg の水溶液を供給することにより、圧力を120バールに常に等しく保った。この供給後、それ以上の水溶液を導入せず、圧力が低下し始めた。次いで、大気圧に達するまで反応器を脱ガスすることによって重合を止めた。モノマーのおよそ81%転化率が得られた。そのようにして得られたポリマーを次いで回収し、脱塩水で洗浄し、65℃でオープン乾燥させた。

【0189】

実施例1：触媒としてのクエン酸及びカーボネート媒体を使用する、異なる量のTEOSでの室温における固体組成物 (SCP) の調製。

固体組成物 (SCP) 1a、1b、1c 及び1dを50又は500 ml の容量のビーカー中において、クエン酸の存在下、表1に報告されている液体混合物から出発して調製した。

【0190】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	1a 50ml	1b 50ml	1c 50ml	1d 500ml
液体媒体 (L2) (g)	16.8	16.8	18	299.25
TEOS (g)	6.62	8.28	8.28	144.87
H ₂ O (g)	2.30	2.87	2.87	50.31
EtOH (g)	1.66	2.07	2.07	36.21
クエン酸 (g)	0.089	0.11	0.11	1.95
ポリマーFA (g)	5.28	4.8	3.6	183.75

10

20

【0191】

固体組成物 1 a、1 b、1 c 及び 1 d の含有量：

1 a：70%の液体媒体 (L2)：8%のSiO₂：22%のポリマーFA

1 b：70%の液体媒体 (L2)：10%のSiO₂：20%のポリマーFA

1 c：75%の液体媒体 (L2)：10%のSiO₂：15%のポリマーFA

1 d：57%の液体媒体 (L2)：8%のSiO₂：35%のポリマーFA

30

【0192】

このようにして得たそれぞれの液体混合物を400rpmの磁気攪拌下で反応させた。24時間後、固体組成物 (SCP) が得られた。

【0193】

結果は、液体媒体 (L2) の含有量が高くても固体組成物 (SCP) を形成できることを示している。

【0194】

実施例2：ポリマーFAを用いたポリマー膜の製造。

2 a) 固体組成物 (SCP) の調製

実施例1bに記載された各成分の量の6倍ずつ増加して、200～400rpmの範囲の速度で動作するマグネチックスターラーを備えた500mlのビーカー中で実施例1bを繰り返した。その後、これを70℃のオーブンに48時間入れ、次いで粉碎して100ミクロン未満の微粒子を得た。

40

【0195】

2 b) フルオロポリマーハイブリッド有機／無機複合材料を含むポリマー膜の作製：

実施例2aで調製した固体組成物を、重量測定フィーダーを使用して、二軸同方向回転噛み合い押出機 (スクリュー直径D18mm、スクリュー長720mm (40D) のLeistritz 18ZSE 18HP) の供給ホッパーに導入した。バレルは、所望の温度プロファイルに設定することを可能にする8つの温度制御ゾーン及び1つの冷却ゾーンから構成された。この場合、温度プロファイルは、全てのゾーンで90℃に設定した。溶融ポリマーは、厚さ1mm、長さ40mmの平らな形状で構成されたダイから出た。押し

50

出した膜を、100～500 μmのギャップを有する直径100 mm及び幅100 mmの2つのシリンダー間で伸ばした。押し出された膜を空气中で冷却した。これは、100～150ミクロンの厚さを有していた。押出機のRPMは、235 rpmであった。スループットは、約0.5 Kg/hであった。膜は、優れた機械的特性を有する。これは、膜を裂くことなく取り扱うことができる。このようにして得た膜の機械的特性を表2に示す。

【0196】

実施例3：ポリマーFAを用いたポリマー膜の製造

実施例1dで得られた固体組成物（SCP）から出発して、実施例2の通りに膜を得た。このようにして得た膜の機械的特性を表2に示す。約50ミクロンの膜のイオン伝導率を測定したところ、3つのサンプルの平均値は、0.95 mS/cmであった。

【0197】

【表2】

表2

膜	ヤング率 (Mpa)	破断点応力 (MPa)	破断点歪み (%)
Ex 2 (4 サンプル)	14 ± 2	1.0 ± 0.2	120 ± 20
Ex 3 (3 サンプル)	33 ± 1	11 ± 1	77 ± 11

【0198】

実施例4 触媒としてのクエン酸及びイオン性液体媒体を使用する、室温での固体組成物（SCP）の調製。

固体組成物（SCP）を50 mlの容量のビーカー内において、表3で報告されている混合物から出発して調製した。

【0199】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

液体媒体 (L1) (g)	13.92
TEOS (g)	6.62
EtOH (g)	1.66
H ₂ O (g)	4.30
クエン酸 (g)	0.089
ポリマーFA (g)	8.16

10

20

【0200】

このようにして得た液体混合物を 400 r p m で磁気攪拌下において反応させた。20 時間後、固体組成物 (SCP) が得られた。

【0201】

固体組成物を 180℃及び約 100 r p m の速度において 15 m l の二軸混練機 (DSM X p l o r e) のマイクロ押出機で押し出した。圧縮成形により 180℃で膜を得た。

【0202】

上記を考慮して、本発明の膜は、標準的な L i 電池構成においてセパレータコーティングとして使用される優れたイオン伝導性及び良好な機械的特性を有利に示すことが見出された。

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2021/053328
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J5/18 H01G9/20 H01M8/10 H01M10/0565 C08J5/22 ADD.		
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) C08J H01M H01G		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/140473 A1 (ABUSLEME JULIO A [IT] ET AL) 21 May 2015 (2015-05-21) paragraphs [0259], [0260]; example 1 -----	1-10, 14, 15 13
A		
X	US 2018/312649 A1 (DUCROS JEAN-BAPTISTE [FR] ET AL) 1 November 2018 (2018-11-01) paragraph [0219]; examples 1,2 -----	1-10, 14, 15
X	US 2019/190058 A1 (HAMON CHRISTINE [IT] ET AL) 20 June 2019 (2019-06-20) paragraph [0246]; examples 1,2 -----	1-10, 14, 15
X	US 2015/284519 A1 (FRACHE ALBERTO [IT] ET AL) 8 October 2015 (2015-10-08) claim 1; example 1 -----	1, 13, 15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 March 2021		Date of mailing of the international search report 09/04/2021
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schweissguth, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2021/053328

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015140473 A1	21-05-2015	CA 2868237 A1	31-10-2013
		CN 104321922 A	28-01-2015
		EP 2842194 A1	04-03-2015
		JP 6270817 B2	31-01-2018
		JP 2015520781 A	23-07-2015
		KR 20150004861 A	13-01-2015
		MX 366934 B	31-07-2019
		US 2015140473 A1	21-05-2015
		WO 2013160240 A1	31-10-2013
US 2018312649 A1	01-11-2018	CA 2946345 A1	12-11-2015
		CN 106661164 A	10-05-2017
		EP 3140338 A1	15-03-2017
		HU E037626 T2	28-09-2018
		JP 6535348 B2	26-06-2019
		JP 2017525085 A	31-08-2017
		KR 20170005438 A	13-01-2017
		PL 3140338 T3	31-08-2018
		TW 201600551 A	01-01-2016
		US 2017073483 A1	16-03-2017
		US 2018312649 A1	01-11-2018
		WO 2015169834 A1	12-11-2015
US 2019190058 A1	20-06-2019	CN 109314204 A	05-02-2019
		EP 3469641 A1	17-04-2019
		JP 2019521481 A	25-07-2019
		KR 20190017874 A	20-02-2019
		US 2019190058 A1	20-06-2019
		WO 2017216184 A1	21-12-2017
US 2015284519 A1	08-10-2015	CA 2887099 A1	08-05-2014
		CN 104781312 A	15-07-2015
		EP 2914647 A1	09-09-2015
		JP 6697882 B2	27-05-2020
		JP 2015537077 A	24-12-2015
		KR 20150081437 A	14-07-2015
		KR 20200080340 A	06-07-2020
		MX 358089 B	03-08-2018
		US 2015284519 A1	08-10-2015
		WO 2014067816 A1	08-05-2014

フロントページの続き

(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, RO, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 フラッチェ, アルバート
イタリア国 1 5 1 2 1 アレッサンドリア, アレッサンドリア, ヴィア ピエトロ ミッカ
1 0

(72)発明者 リベラーレ, フランチェスコ
イタリア国 2 7 1 0 0 パビア, パビア, ヴィア ヴィッラ エレオノーラ 1 3

(72)発明者 アブスレメ, ジュリオ アー.
イタリア国 2 1 0 4 7 ヴァレーゼ, サロンノ, ヴィア ベルガモ 5

Fターム(参考) 4J002 BD141 DE096 DE136 DJ016 FD016 GQ00