【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成20年9月25日(2008.9.25)

【公表番号】特表2005-534785(P2005-534785A)
【公表日】平成17年11月17日(2005.11.17)
【年通号数】公開・登録公報2005-045
【出願番号】特願2004-526831(P2004-526831)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｊ　5/22　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ　2/44　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ 283/04　(2006.01)
Ｃ０８Ｇ　73/08　(2006.01)
Ｈ０１Ｂ　1/06　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　8/02　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　8/10　(2006.01)
Ｃ０８Ｌ　51/08　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｊ　5/22　１０２
Ｃ０８Ｆ　2/44　Ｃ
Ｃ０８Ｆ 283/04
Ｃ０８Ｇ　73/08
Ｈ０１Ｂ　1/06　Ａ
Ｈ０１Ｍ　8/02　Ｐ
Ｈ０１Ｍ　8/10
Ｃ０８Ｌ　51:08

【手続補正書】
【提出日】平成20年7月29日(2008.7.29)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ）ビニル含有スルホン酸を、カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含む１以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む１以上の芳香族テトラアミノ化合物と混合し、および／または
ビニル含有スルホン酸を１以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物と混合し、
Ｂ）工程Ａ）により得られる混合物を、不活性ガス下で、３５０℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、
Ｃ）工程Ａ）および／またはＢ）による混合物を用いて、支持体に層を塗布し、
Ｄ）工程Ｃ）により得られるシート状構造体に存在するビニル含有スルホン酸を重合する
工程を含む方法によって得られるスルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜。
【請求項２】
芳香族テトラアミノ化合物として、３，３’，４，４’－テトラアミノビフェニル、２

，３，５，６－テトラアミノビリジン、１，２，４，５－テトラアミノベンゼン、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルスルホン、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルエーテル、３，３’，４，４’－テトラアミノベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルメタンおよび３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルジメチルメタンを用いることを特徴とする請求項１記載の膜。

【請求項３】

芳香族カルボン酸として、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、５－ヒドロキシイソフタル酸、４－ヒドロキシイソフタル酸、２－ヒドロキシテレフタル酸、５－アミノイソフタル酸、５－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノイソフタル酸、５－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノイソフタル酸、２，５－ジヒドロキシテレフタル酸、２，５－ジヒドロキシイソフタル酸、２，３－ジヒドロキシイソフタル酸、２，３－ジヒドロキシフタル酸、２，４－ジヒドロキシフタル酸、３，４－ジヒドロキシフタル酸、３－フルオロフタル酸、５－フルオロイソフタル酸、２－フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、１，８－ジヒドロキシナフタレン－３，６－ジカルボン酸、ジフェニルエーテル４，４’－ジカルボン酸、ベンゾフェノン－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン４，４’－ジカルボン酸、ビフェニル－４，４‘－ジカルボン酸、４－トリフルオロメチルフタル酸、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－スチルベンジカルボン酸、４－カルボキシ桂皮酸、またはそのＣ１～Ｃ２０アルキルエステル、そのＣ５～Ｃ１２アリールエステル、その酸無水物またはその酸塩化物を用いることを特徴とする請求項１または２記載の膜。

【請求項４】

芳香族カルボン酸として、トリカルボン酸、そのＣ１～Ｃ２０アルキルエステル、そのＣ５～Ｃ１２アリールエステル、その酸無水物またはその酸塩化物、またはテトラカルボン酸、そのＣ１～Ｃ２０アルキルエステル、Ｃ５～Ｃ１２アリールエステル、その酸無水物またはその酸塩化物を用いることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の膜。

【請求項５】

芳香族カルボン酸として、１，３，５－ベンゼントリカルボン酸（トリメシン酸）；２，４，５－ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）；（２－カルボキシフェニル）イミノジ酢酸、３，５，３’－ビフェニルトリカルボン酸；３，５，４’－ビフェニルトリカルボン酸、２，４，６－ピリジントリカルボン酸、ベンゼン－１，２，４，５－テトラカルボン酸；ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸、３，５，３’，５’－ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸および／または１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸を用いることを特徴とする請求項４記載の膜。

【請求項６】

トリカルボン酸および／またはテトラカルボン酸の量が、用いるジカルボン酸に対して０～３０モル％、好ましくは０．１～２０モル％、特に０．５～１０モル％であることを特徴とする請求項４記載の膜。

【請求項７】

ヘテロ芳香族カルボン酸として、芳香族部位に少なくとも１つの窒素、酸素、硫黄またはリン原子を含むヘテロ芳香族ジカルボン酸、ヘテロ芳香族トリカルボン酸および／またはヘテロ芳香族テトラカルボン酸を用いることを特徴とする請求項１記載の膜。

【請求項８】

ピリジン－２，５－ジカルボン酸、ピリジン－３，５－ジカルボン酸、ビリジン－２，６－ジカルボン酸、ピリジン－２，４－ジカルボン酸、４－フェニル－２，５－ビリジンジカルボン酸、３，５－ピラゾールジカルボン酸、２，６－ピリミジンジカルボン酸、２

，５－ピラジンジカルボン酸、２，４，６－ピリジントリカルボン酸、ベンゾイミダゾール－５，６－ジカルボン酸、およびそのＣ１～Ｃ２０アルキルエステルまたはＣ５～Ｃ１２アリールエステル、またはその酸無水物またはその酸塩化物を用いることを特徴とする請求項７記載の膜。

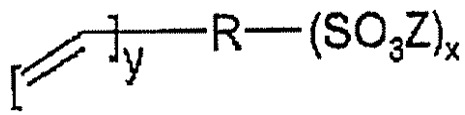
【請求項９】

芳香族ジアミノカルボン酸として、ジアミノ安息香酸および／またはそのモノ－およびジ塩酸塩誘導体を用いることを特徴とする請求項１記載の膜。

【請求項１０】

工程Ａ）で調製された混合物が、式：

【化１】



［式中、Ｒは結合、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、NZ_2によって置換されていてもよく、

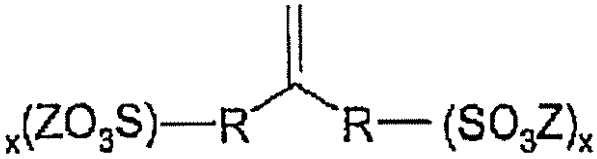
Ｚは、独立して、各々が水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、－ＣＮによって置換されていてもよく、

ｘは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９または１０であり、

ｙは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９または１０である］

および／または式：

【化２】



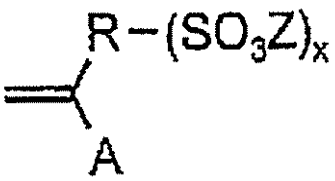
［式中、Ｒは結合、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、NZ_2によって置換されていてもよく、

Ｚは、独立して、各々が水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、－ＣＮによって置換されていてもよく、

ｘは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９、または１０である］

および／または式：

【化３】



［式中、Ａは式ＣＯＯＲ^2、ＣＮ、ＣＯＮＲ$^2{}_2$、ＯＲ^2、および／またはＲ^{2}の基であり、

ここに、Ｒ^{2}は水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５－アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、NZ_2によって置換されていてもよく、

Ｒは結合、二価のＣ１～Ｃ１５アルキレン基、エチレンオキシ基のような二価のＣ１～Ｃ１５アルキレンオキシ基、またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、NZ_2によって置換されていてもよく、

Ｚは、独立して、各々が水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、－ＣＮによって置換されていてもよく、

ｘは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９または１０である］

の化合物を含むことを特徴とする請求項１記載の膜。

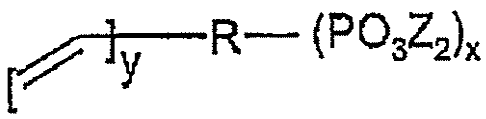
【請求項１１】

工程Ａ）および／または工程Ｂ）で調製される混合物が、ビニル含有ホスホン酸を含むことを特徴とする請求項１記載の膜。

【請求項１２】

工程Ａ）および／または工程Ｂ）で調製される混合物が、式：

【化４】



［式中、Ｒは結合、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、NZ_2によって置換されていてもよく、

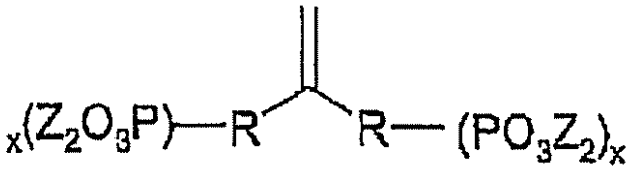
Ｚは、独立して、各々が水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、－ＣＮによって置換されていてもよく、

ｘは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９または１０であり、

ｙは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９または１０である］

および／または式：

【化５】



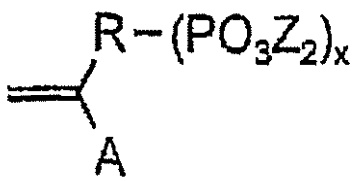
［式中、Ｒは結合、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、NZ_2によって置換されていてもよく、

Ｚは、独立して、各々が水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、－ＣＮによって置換されていてもよく、

ｘは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９、または１０である］

および／または式：

【化６】



［式中、Ａは式ＣＯＯＲ^{2}、ＣＮ、ＣＯＮＲ$^{2}{}_{2}$、ＯＲ^{2}および／またはＲ^{2}の基であり、
ここに、Ｒ^{2}は水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、ＮＺ$_{2}$によって置換されていてもよく、
Ｒは結合、二価のＣ１～Ｃ１５アルキレン基、エチレンオキシ基のような二価のＣ１～Ｃ１５アルキレンオキシ基、または二価のＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、ＣＯＯＺ、－ＣＮ、ＮＺ$_{2}$によって置換されていてもよく、
Ｚは、独立して、各々が水素、Ｃ１～Ｃ１５アルキル基、Ｃ１～Ｃ１５アルコキシ基、エチレンオキシ基、またはＣ５～Ｃ２０アリールもしくはヘテロアリール基であり、前記の基は、ハロゲン、－ＯＨ、－ＣＮによって置換されていてもよく、
ｘは整数１、２、３、４、５、６、７、８、９または１０である］
の化合物を含むことを特徴とする請求項１１記載の膜。
【請求項１３】
ビニル含有スルホン酸に対するビニル含有ホスホン酸の重量比が１：１００から９９：１までの範囲にあることを特徴とする請求項１１または１２記載の膜。
【請求項１４】
工程Ｄ）において、少なくとも２つの炭素－炭素二重結合を含む架橋することができるモノマーが重合されることを特徴とする請求項１記載の膜。
【請求項１５】
工程Ｄ）による重合が、ラジカルを形成することができる物質の作用によって行われることを特徴とする請求項１記載の膜。
【請求項１６】
工程Ｄ）による重合が、ＩＲまたはＮＩＲ光、ＵＶ光、β、γおよび／または電子線の照射によって起こることを特徴とする請求項１記載の膜。
【請求項１７】
工程Ａ）および／または工程Ｂ）で製造される混合物が、溶解、分散および／または懸濁されたポリマーを含むことを特徴とする請求項１記載の膜。
【請求項１８】
工程Ｃ）において、２０～４０００μｍ、好ましくは３０～３５００μｍ、特に５０～３０００μｍの厚みを有する層が、生成されることを特徴とする請求項１記載の膜。
【請求項１９】
工程Ｄ）によって形成された膜が、１５～３０００μｍ、好ましくは２０～２０００μｍ、特に２０～１５００μｍの厚みを有することを特徴とする請求項１記載の膜。
【請求項２０】
Ａ）カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含む１以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む１以上の芳香族テトラアミノ化合物、または１以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を、ビニル含有スルホン酸と混合し、
Ｂ）工程Ａ）により得られる混合物を、不活性ガス下で、３５０℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、
Ｃ）工程Ａ）および／またはＢ）による混合物を用いて、電極に層を塗布し、
Ｄ）ビニル含有スルホン酸を重合する
工程を含む方法によって得られるポリアゾール系プロトン伝導性ポリマーコーティングを有する電極。
【請求項２１】
該コーティングが、２～３０００μｍ、好ましくは３～２０００μｍ、特に５～１５００μｍの厚みを有する請求項２０記載の電極。
【請求項２２】

少なくとも１つの電極および請求項１から１９のいずれか１つの項に記載の少なくとも１つの膜を含む膜電極接合体。
【請求項２３】
請求項２０または２１記載の少なくとも１つの電極、および請求項１から１９のいずれか１つの項に記載の少なくとも１つの膜を含む膜電極接合体。
【請求項２４】
請求項２２または２３記載の膜電極接合体を含む燃料電池。
【請求項２５】
Ａ）カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含む１以上の芳香族カルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を含む１以上の芳香族テトラアミノ化合物、または１以上の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸、そのエステル、その酸ハライドまたはその酸無水物を、ビニル含有スルホン酸と混合し、
Ｂ）工程Ａ）により得られる混合物を、不活性ガス下で、３５０℃までの温度に加熱して、ポリアゾールポリマーを形成し、
Ｃ）工程Ａ）および／またはＢ）による混合物を用い、支持体に層を塗布し、
Ｄ）ビニル含有スルホン酸を重合する
工程を含む、スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜の製造方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２４】
これらの目的は、請求項１の全ての特徴を有する、スルホン酸基含有ポリマーを含むプロトン伝導性ポリマー膜によって達成される。さらに、基礎となる目的は、請求項２０の全ての特徴を持つ、ポリアゾールをベースとするプロトン伝導性ポリマーコーティングを有する電極によって達成される。