

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5514440号
(P5514440)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl.

C08G 65/40
H01B 1/12(2006.01)
(2006.01)

F 1

C08G 65/40
H01B 1/12

Z

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2008-533729 (P2008-533729)
 (86) (22) 出願日 平成18年9月29日 (2006.9.29)
 (65) 公表番号 特表2009-510231 (P2009-510231A)
 (43) 公表日 平成21年3月12日 (2009.3.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/038281
 (87) 國際公開番号 WO2007/041415
 (87) 國際公開日 平成19年4月12日 (2007.4.12)
 審査請求日 平成21年9月29日 (2009.9.29)
 (31) 優先権主張番号 60/722,857
 (32) 優先日 平成17年9月30日 (2005.9.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/731,441
 (32) 優先日 平成17年10月28日 (2005.10.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 504294547
 パトル、メモリアル、インスティテュート
 アメリカ合衆国オハイオ州43201、カラムバス、キング・アヴァニュー 505
 番
 (74) 代理人 100073841
 弁理士 真田 雄造
 (74) 代理人 100104053
 弁理士 尾原 静夫
 (72) 発明者 ラマナサン、ラルガディ、エス
 アメリカ合衆国オハイオ州43235、カラムバス、リヴァ・ラン・トレイス 21
 43番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池構成要素に使用するポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ(アリールエーテルスルfonyl)ポリマーの主鎖と、前記主鎖のベンゼン環に結合した脂肪族炭化水素側鎖と、前記側鎖に結合したスルfonyl酸基とを含み、前記スルfonyl酸基が前記主鎖から7~12炭素原子離れている前記側鎖上の炭素原子に結合しており、前記スルfonyl酸基が主鎖から6炭素原子を超えた位置にある-CH₂-に結合するよう、前記側鎖は直鎖状に結合した6個を超える-CH₂-を含んでいて、前記ポリマーは化学的にポリマーと結合したリン酸金属塩またはホスホン酸金属塩をさらに含む、プロトン伝導性ポリ(アリールエーテルスルfonyl)ポリマー。

【請求項 2】

金属リン酸塩または金属ホスホン酸塩の金属が遷移金属である、請求項1に記載のプロトン伝導性ポリ(アリールエーテルスルfonyl)ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、その開示が参考により本明細書に組み込まれている、2005年9月30日出願の米国仮特許出願第60/722,857号、2005年10月28日出願の米国仮特許出願第60/731,441号、2005年11月15日出願の米国仮特許出願第60/736,815号、2005年12月8日出願の米国仮特許出願第60/748,658号に対する特典を主張する。

【0002】

本発明は概してポリマー、特に、燃料電池のポリマー電解質膜および電極などの燃料電池構成要素に使用するのに適切なプロトン伝導性ポリマーに関する。

【背景技術】

【0003】

燃料電池は、大部分の現行法よりも高い効率および低い排出量で発電する、将来有望な技術である。ポリマー電解質膜 (polymer electrolyte membrane) (「PEM」) 燃料電池は、アノード (anode) とカソード (cathode) とに挟まれたプロトン伝導性ポリマー膜を含む。水素またはメタノールなどの燃料は流れアノードと接触し、そこで電子とプロトンに解離する。膜を通過できない電子は、アノードからカソードへ電気負荷を含有する外部回路を通って流れ、電池から生じた電力が電気負荷によって消費される。電池の反対側では、カソードが空気から酸素を吸着し、外部回路を通る電子を引きつける電位を発生させることにより、吸着した酸素に電子を付与する。吸着した酸素が 2 個の電子を受け取ると、負に帯電した酸素陰イオンを形成する。ポリマー電解質膜によって、プロトンは膜を通過して分散することができる。2 個のプロトンが酸素陰イオンと出会うと、共に結合して水を形成する。

10

【0004】

燃料電池はかなり進歩したが、商用化に向けて未だ存在する障壁は大きい。特に燃料電池のコストは未だに高い。最も広く使用されているポリマー電解質膜は、DuPont よりナフィオン (Nafion) (登録商標) の商品名で販売されているフッ素系ポリマー膜であり、比較的高価で売られている。フッ素系ポリマー膜は、高温での耐久性が低いこと、通常の作動温度で一酸化炭素による汚染を受けやすいこと、直接メタノール型燃料電池におけるメタノールのクロスオーバー (methanol crossover) があること、および水分管理特性が悪いなど他の欠点もある。

20

【0005】

したがって、燃料電池のポリマー電解質膜を作製するのに使用する代替のプロトン伝導性ポリマーを提供することは、望ましいであろう。

【0006】

プロトン伝導性ポリマーは、ポリマー電解質膜に加え他の燃料電池構成要素にも使用することができる。例えば、プロトン伝導性ポリマーは、燃料電池用の電極を調製する上で、炭素担持触媒の粒子と共に、バインダーとしても使用できる。電極など他の燃料電池構成要素を作製するのに使用する代替のプロトン伝導性ポリマーを提供することは、望ましいであろう。

30

【発明の要約】

【0007】

本発明は、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖と、主鎖に結合した側鎖と、側鎖に結合した酸性基とを含み、酸性基が、主鎖から原子 7 ~ 12 個分離れた、側鎖上の原子に結合しているプロトン伝導性炭化水素系ポリマーに関する。

【0008】

本発明はまた、半フッ素化芳香族炭化水素ポリマーの主鎖と、主鎖に結合した側鎖とを含み、側鎖が各側鎖内に少なくとも 1 個の -CF₂- 基と、各側鎖に結合した酸性基とを含むプロトン伝導性炭化水素系ポリマーに関する。

40

【0009】

本発明はまた、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖と、主鎖に結合した側鎖とを含むプロトン伝導性炭化水素系ポリマーであって、側鎖が、各側鎖内に少なくとも 1 個の -CH₂-CF₂- 基と、各側鎖に結合した酸性基とを含む、プロトン伝導性炭化水素系ポリマーに関する。

【0010】

本発明はまた、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖と、主鎖に結合した側鎖とを含み、かつ主鎖と側鎖との両方に結合し、その約 65 重量 % 未満が側鎖に結合している酸性基を含む

50

、プロトン伝導性炭化水素系ポリマーに関する。

【0011】

本発明はまた、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖と、少なくとも1個のアリール環を含む、主鎖に結合した側鎖と、主鎖と側鎖のアリール基との両方に結合した酸性基とを含む、プロトン伝導性炭化水素系ポリマーに関する。

【0012】

本発明はまた、脂肪族炭化水素ポリマーの主鎖と、少なくとも1個の不活性化アリール環を含む、主鎖に結合した側鎖と、側鎖の不活性化アリール環に結合した酸性基とを含む、プロトン伝導性炭化水素系ポリマーに関する。

【0013】

本発明はまた、脂肪族炭化水素ポリマーの主鎖と、各側鎖内の-CF₂-基および各側鎖に結合した酸性基を含む、主鎖に結合した側鎖とを含む、プロトン伝導性炭化水素系ポリマーに関する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、燃料電池システム用の燃料電池構成要素を作製するために使用することができるプロトン伝導性ポリマーのいくつかの実施形態を提供する。この燃料電池構成要素は、ポリマーが有用であると判定されるものであればいずれの種類でもよい。いくつかの非限定的な例として、膜電極接合体、膜、電極、触媒インク、ガス拡散層、および膜電極接合体を作製するためのバインダーが挙げられる。

20

【0015】

1. 側鎖がスルホン酸-CH₂->6またはスルホン酸-CF₂-もしくは-CH₂-CF₂-

このポリマーは、プロトン伝導性の炭化水素系ポリマーである。「プロトン伝導性」とは、プロトンが、燃料電池のポリマー電解質膜として使用するのに十分な速度でポリマーの膜を通過して拡散することが、ポリマーによって可能になることを意味する。「炭化水素系」とは、他の原子も存在し得るが、ポリマーは主にその主鎖に沿って炭素原子および水素原子で構成されていることを意味する。これには、米国特許第5094995号(本明細書に参照により組み込まれている)に開示されているようなNafion(登録商標)タイプのパーフルオロポリマーは含まれない。

30

【0016】

該ポリマーは、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖を含む。この芳香族ポリマーは、その主鎖の酸化に対して耐性を示すことが好ましい。任意の適切な芳香族ポリマー(複数可)を主鎖に使用することができる。非限定的ないいくつかの例としては、ポリスルホン(PS)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)、およびポリチオエーテルスルホンが挙げられる。

【0017】

該ポリマーは、主鎖に結合した側鎖も含む。該ポリマーはさらに側鎖に結合した酸性基も含む。本明細書で使用する場合、「酸性基」という用語は、酸性基および酸性基の塩の両方を含む。スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、またはボロン酸基など、このようなポリマーを作製するのに適切な任意の酸性基を使用することができる。異なる酸性基の混合物も使用できる。好ましくは、酸性基はスルホン酸基である。いくつかの実施形態において、酸性基は、末端基、すなわち側鎖の末端に結合する基である。

40

【0018】

本発明の第1の実施形態の一態様において、酸性基は、主鎖から原子7~12個分離れた側鎖上の原子に結合している。ポリマーの全酸性基のうちの少なくとも約65重量%、好ましくは約75%、さらに好ましくは少なくとも約85%、最も好ましくは実質的にすべての酸性基が、これらの位置のうちの1箇所に結合している。例えば、側鎖は炭化水素の側鎖から構成され、酸性基は主鎖から炭素原子7~12個分離れた、結合した炭素原子

50

であってもよい。好ましい実施形態において、側鎖は6個を超える-CH₂-基を含み、酸性基は、主鎖から6個よりも多く離れた-CH₂-基に結合している。

【0019】

本発明の第1の実施形態の別の態様において、該ポリマーは、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖を含むが、該主鎖は半フッ素化している。「半フッ素化」とは、ポリマーは、主鎖に沿って主に炭素原子および水素原子により構成されるが、ポリマーは主鎖に沿ってフッ素原子のかなりの部分も含むことを意味する。一実施形態において、主鎖は-C(CF₃)₂-基を含む。任意の適切な半フッ素化芳香族炭化水素ポリマー(複数可)を主鎖に使用することができる。

【0020】

該ポリマーは、主鎖に結合した側鎖も含む。側鎖は、各側鎖内に少なくとも1個の-CH₂-基を含む。一実施形態において側鎖は、各側鎖内に少なくとも2個または3個の基を含む。該側鎖は、上記の酸性基などの、側鎖に結合した酸性基も含む。いくつかの実施形態においてこの鎖は、末端の酸性基を除いて、本質的に-CH₂-基から構成される。

【0021】

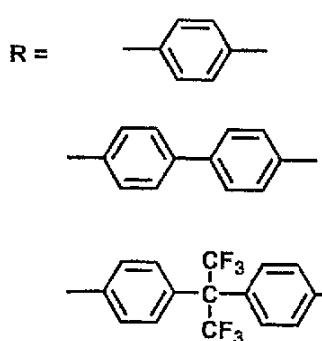
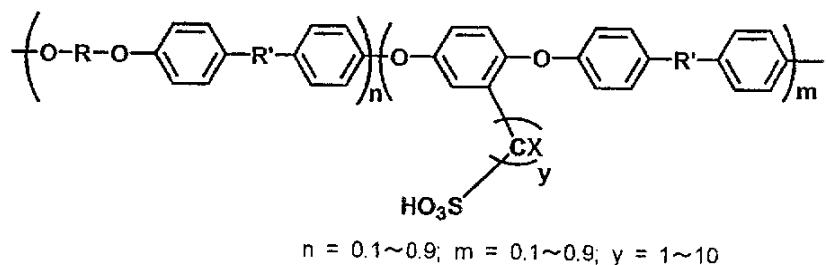
本発明の第1の実施形態の別の態様において、該ポリマーは、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖を含み、各側鎖内に少なくとも1個の-CH₂-CF₂-基を含む側鎖を含む。一実施態様において該側鎖は、各側鎖内に少なくとも2個または3個の-CH₂-CF₂-基を含む。該側鎖は、上記の酸性基などの、側鎖に結合した酸性基も含む。いくつかの実施形態においてこの鎖は、末端の酸性基を除いて、本質的に-CH₂-CF₂-基から構成される。

【0022】

本発明の第1の実施形態による好ましいポリマーをいくつか以下に示す。

【0023】

【化1】



【0024】

2. 主鎖および側鎖の混在スルホン酸

該ポリマーは、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖と、主鎖に結合した側鎖とを含む。いくつかの実施形態において、側鎖は-CH₂-基または-CF₂-基を含む。該ポリマーは、主鎖と側鎖との両方に結合した、上記の酸性基なども含む。好ましくは、酸性基の約6

10

20

30

40

50

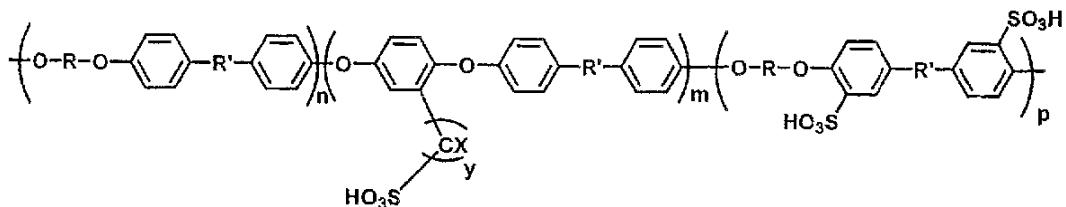
5重量%未満が側鎖に結合している。

【0025】

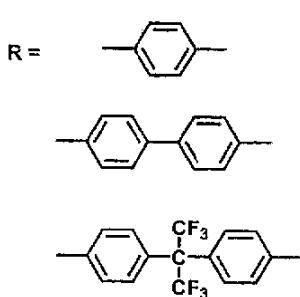
本発明の第2の実施形態による好ましいポリマーをいくつか以下に示す。

【0026】

【化2】



$n = 0.1 \sim 0.9$; $m = 0.1 \sim 0.5$; $p = 0.1 \sim 0.5$ および $y = 1 \sim 10$



【0027】

3. 側鎖がアリールスルホン酸

該ポリマーは、芳香族炭化水素ポリマーの主鎖を含む。該ポリマーは、少なくとも1個のアリール環を含む、主鎖に結合した側鎖も含む。いくつかの実施形態において、側鎖は少なくとも2個または3個のアリール環を含む。側鎖は、アリール環に加えて他の基を含んでもよい。

【0028】

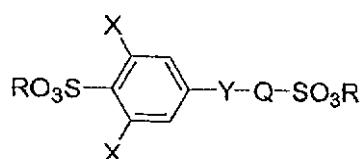
該ポリマーは、主鎖と側鎖のアリール基との両方に結合した、上記の酸性基などをさらに含む。いくつかの実施形態において側鎖は、各側鎖に結合した2個以上の酸性基を含む。主鎖に結合した酸性基は、任意の適切な位置に結合でき、通常主鎖のアリール基に結合している。

【0029】

好ましい実施形態においてポリマーは、以下一般構造式を有するスルホン化ジハロモノマーから得る。

【0030】

【化3】



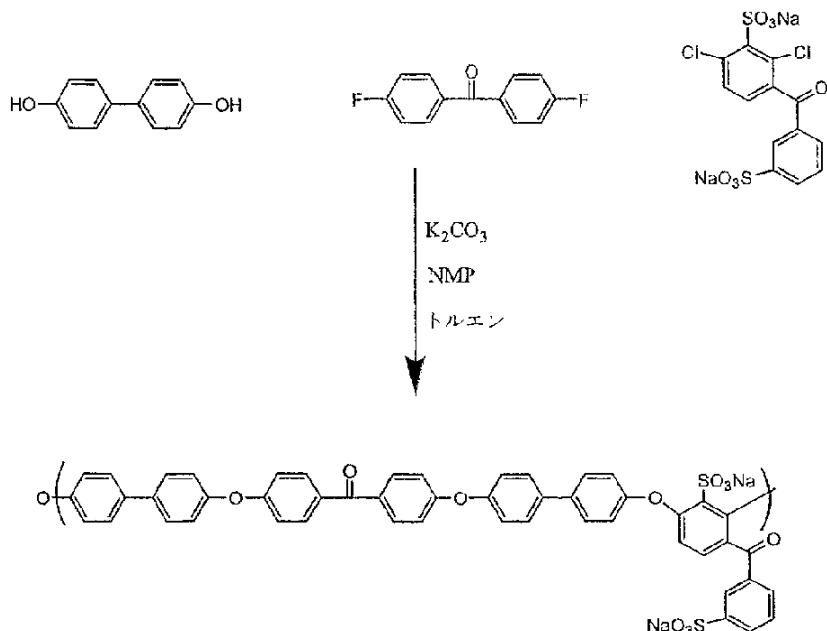
R = H、Li、Na、K、Cs であり、
 X = F、Cl であり
 Y = 結合、-C(=O)-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_n-
 n = 1 ~ 10 であり、
 Q = 結合、アリール、アルキル、フルオロアルキル、縮合複素環などである。】

【0031】

本発明の第3の実施形態による好ましいポリマーを以下に示す。

【0032】

【化4】



【0033】

4. 主鎖が脂肪族炭化水素および側鎖が芳香族スルホン酸

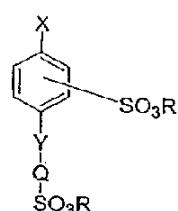
該ポリマーは、脂肪族炭化水素ポリマーの主鎖を含む。該ポリマーは、少なくとも1個の不活性化アリール環を含む、主鎖に結合した側鎖と、側鎖の不活性化アリール環に結合した酸性基とをも含む。「不活性化」アリール環とは、プロトン伝導性の酸性基が、スルホン、ケトン、ニトリル、ニトロ、四級アンモニウム塩などの不活性化した官能基に対してメタ配置されていることを意味する。これら不活性化官能基によって、芳香環は、燃料電池の作動条件下でプロトン伝導性酸性基が膜から脱離しにくくなる。酸性基を不活性化アリール環上に配置することによって、燃料電池作動中の脱離反応および望まない架橋を回避し得る。

【0034】

本発明のいくつかの実施形態において、該ポリマーは、置換反応を受ける官能基を有するポリマーと、芳香族ハロ化合物とを反応させることによって得られる。例えば、芳香族ハロ化合物は、以下の一般構造式を有するスルホン化芳香族ハロ化合物であつてよい。

【0035】

【化5】



10

20

30

40

50

[式中、

R = H、Li、Na、K、Csであり、

X = F、Clであり、

Y = 結合、-C(=O)-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-、-(CH₂)_n-、n=1~10であり、

Q = 結合、アリール、アルキル、フルオロアルキル、縮合複素環などである。】

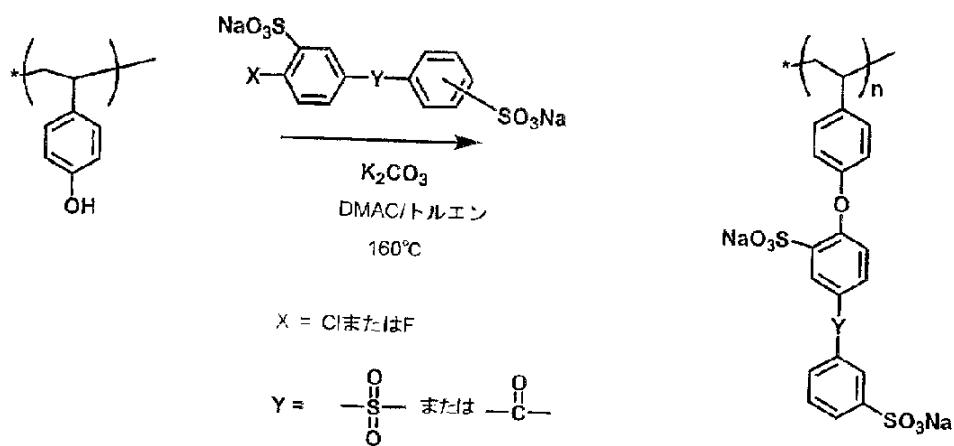
【0036】

本発明の第4の実施形態による好ましいポリマーをいくつか以下に示す。

【0037】

【化6】

10



20

【0038】

5. 主鎖が脂肪族炭化水素および側鎖がフルオロアルキルスルホン酸

30

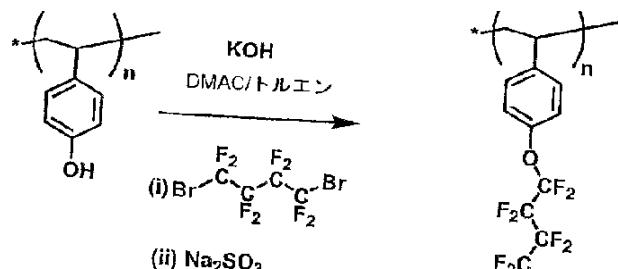
該ポリマーは脂肪族炭化水素ポリマーの主鎖を含む。該ポリマーは、-CF₂-基を含む側鎖も含む。いくつかの実施形態において、側鎖は2~3個またはそれ以上の-CF₂-基を含む。該ポリマーは、側鎖に結合している酸性基も含む。いくつかの実施形態において、酸性基は、側鎖の端に結合している。

【0039】

本発明の第5の実施形態による好ましいポリマーを以下に示す。

【0040】

【化7】



40

【0041】

6. 前記ポリマーのいずれかに対し化学結合した無機添加剤

該ポリマーは、本発明の最初の5つの実施形態に記載したポリマーのいずれかを含み、ポリマーに化学結合した（共有結合またはイオン結合した）1種または複数の無機添加剤をさらに含む。添加剤はポリマーの特性を改善する。そのような添加剤は、例えばイミダ

50

ゾール、リグノスルホネート、リンタングステン酸、ポリタングステン酸、硫酸水素セシウム、ジルコニウムオキシ塩、リンモリブデン酸、またはケイタングステン酸を含み得る。

【 0 0 4 2 】

本発明の化学結合した添加剤とは対照的に、無機添加剤とポリマーとの物理的なブレンドは、それら固有の水溶性により、時間の経過と共に浸出する傾向にある。これら添加剤を化学結合することによって、この浸出を排除し、膜の耐久性を改善し得る。例えば、化学結合した添加剤により、膜内の吸水量が減少するので耐久性は改善し、これによって膜の機械的特性および疲労抵抗（収縮 - 膨潤のサイクル）が改善し得る。これら添加剤を化学結合することにより、意図する用途に応じて、添加剤の配置を酸性基から近くにも遠くにも制御し得る。こうして膜全体にわたって水の輸送をある程度制御することにより、性能および耐久性をさらに改善し得る。物理的にブレンドした添加剤であれば、膜の T_g をもたらさないであろうが、化学結合した添加剤は T_g を増加させ、高温および低 R H において、クリープおよびピンホールの形成を低減し得る。

【 0 0 4 3 】

7. 化学結合した (chemically bonded) 金属リン酸塩または金属ホスホン酸塩

該ポリマーは、本発明の最初の 5 つの実施形態に記載したすべてのポリマーを含み、ポリマーに化学結合した金属リン酸塩または金属ホスホン酸塩をさらに含む。これらの材料とポリマーとの物理的ブレンドとは対照的に、本発明の化学結合した材料は燃料電池構成要素に有利な結果を生じ得る。任意の適切なリン酸塩もしくはホスホン酸塩またはその組合せを使用することができる。いくつかの非限定的な例は、金属リン酸塩、金属ホスホン酸塩、金属リン酸水素塩、金属ホスホン酸水素塩、金属ピロリン酸塩、および金属スルホフェニルリン酸塩を含む。任意の適切な金属グループまたはその組合せを使用することができる。いくつかの非限定的な例は、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、W、Pt、およびAuなどの遷移金属、ならびにB、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Se、およびTeなどの非遷移金属を含む。一実施態様において、ジルコニウムが好ましい金属である。

【 0 0 4 4 】

本発明の第 7 の実施形態による好ましいポリマーは、酸と錯塩を形成することのできる塩基性ポリマーである。そのような塩基性ポリマーは、ポリ(ビニルピリジン)、ポリ(5,5'-ビベンズイミダゾール-2,2'-ビフェニリレン)、ポリ(2,6-ベンズイミダゾール-ジイルスルホニル-5,2-ベンズイミダゾールジイル-1,3-フェニレン)、ポリ(m-フェニレン)、o,m-2-ベンゾオキサゾール、ポリ(m-フェニレン)、o,m-5-メチル-2-ベンゾオキサゾール、ポリ(アリーレン-1,3,4-オキサジアゾール)、ポリ(アリールエーテルフタラジン)を含むがこれらに限らない。好ましいポリマーを以下に示す。

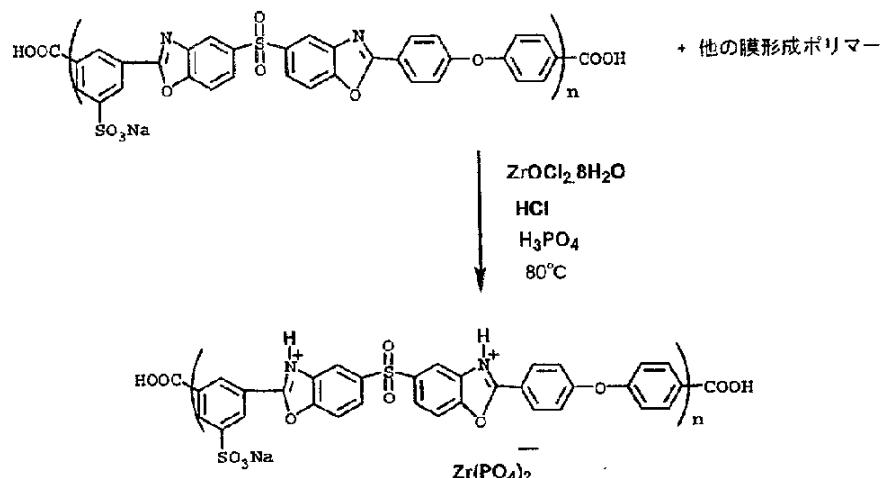
【 0 0 4 5 】

10

20

30

【化8】

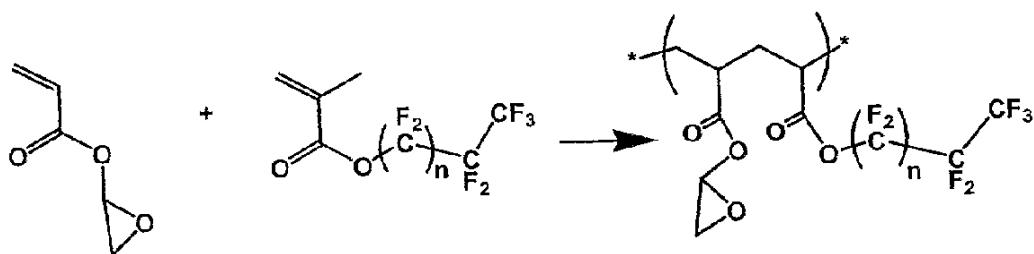


【0046】

本発明は、膨潤を低減するために、ポリ(アリーレンエーテルスルホン)ポリマーおよび他の炭化水素系ポリマーで作製されたポリマー電解質膜に、疎水性改質剤、特にパーフルオロポリマーまたはコポリマー(以下に示す)を添加することを含む。パーフルオロコポリマーは、最高30重量%までのポリ(アリーレンエーテルスルホン)と巨視的に相容である。

【0047】

【化9】

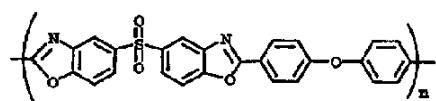
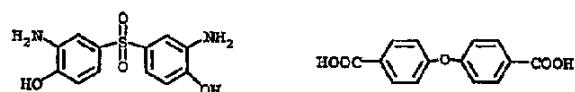


【0048】

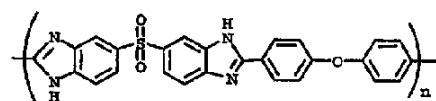
本発明は、ポリ(スルホンエーテルベンザゾール)、特にポリ(スルホンエーテルベンゾオキサゾール)およびポリ(スルホンエーテルベンズイミダゾール)(両方とも以下に示す)ならびにこれらとポリ(アリーレンエーテルスルホン)および他の炭化水素系ポリマーで作製されたポリマー電解質膜との複合材を作製する方法も含む。

【0049】

【化10】



10



20

実施例

【実施例1】

【0050】

本実施例は、側鎖にアリールスルホン酸を有する芳香族炭化水素PEMの合成を記載する。

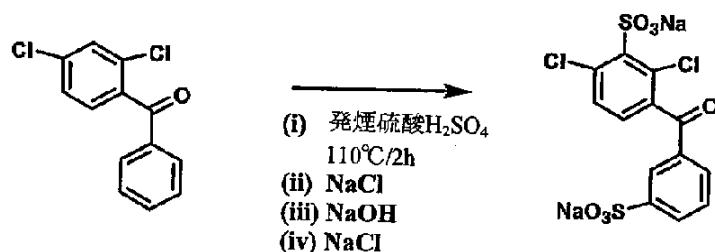
【0051】

ステップ1：アリールスルホン酸モノマー(1)の合成

30

【0052】

【化11】



40

【0053】

スキーム：アリールスルホン酸モノマー(1)の合成

標準的な実験手順で、オーバーヘッド・スターラー、不活性ガス注入口およびコンデンサーを備えた250ミリリットル(m1)の三ツ口丸底フラスコ内で2,4-ジクロロベンゾフェノン10gを計量した。発煙硫酸(15m1)をゆっくりとフラスコに加えた。フラスコの内容物を、油浴を用いてゆっくりと110℃に加熱し、その温度で2時間維持し、次いで室温に冷却した。その溶液を250m1の氷水に注いだ。酸性溶液をNaOHで中和し、NaClを用いて塩析した。生成物をろ過で単離し、NaCl飽和溶液で数回洗浄した。次いで生成物を熱エタノールから再結晶化した。

50

【0054】

ステップ2: 2,4-ジクロロベンゾフェノンを用いたPEMの合成

攪拌棒、熱電対、Dean Starkコンデンサー、およびガスバージ用の注入口が取り付けてある樹脂製反応釜(resin kettle)に、ビスフェノールA(5.0018g、0.0219モル)と、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(3.3425、0.0153モル)、2,4-ジクロロベンゾフェノン(1.6575g、0.0066モル)、K₂CO₃(6.1g)、80mlのN-メチル-2-ピロリジノン、および40mlのトルエンを仕込んだ。還流温度に達するまで(~133)試薬をゆっくりと加熱し、還流を4時間維持する。トルエンを徐々に取り去り、温度を180まで上げた。その温度で反応を20時間維持した。20時間の終わりに、反応混合液を80まで冷却し、ワットマン濾紙No.4を取り付けたブナーロートを用いて、ポリマー溶液をろ過した。ろ過したポリマー溶液を、水中で沈殿させ、真空炉内で、120で24時間乾燥させることにより単離した。原理上は、2,4-ジクロロベンゾフェノンの代わりにモノマー(1)を使用して、アリールスルホン酸側鎖を有するPEMを得ることができる。

【実施例2】

【0055】

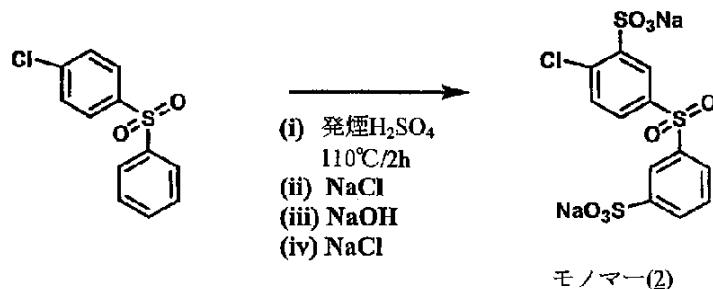
本実施例は、側鎖にアリールスルホン酸を有する脂肪族炭化水素PEMの合成を記載する。

【0056】

ステップ1: モノマー(2)の合成

【0057】

【化12】



モノマー(2)

【0058】

スキーム: モノマー(2)の合成

モノマー2を上記の反応スキームに従い合成した。標準的な実験手順で、オーバーヘッド・スターラー、不活性ガス注入口およびコンデンサーを備えた250mlの三ツ口丸底フラスコ内で4-クロロフェニルスルホン10gを計量した。発煙硫酸(40g)をゆっくりとフラスコに加えた。フラスコの内容物を、油浴を用いてゆっくりと110に加熱し、その温度で2時間維持し、次いで室温に冷却した。その溶液を250mlの氷水に注いだ。酸性溶液をNaOHで中和し、NaClを用いて塩析した。生成物をろ過で単離し、NaCl飽和溶液で数回洗浄した。次いで生成物を熱エタノールから再結晶化した。

【0059】

ステップ2: ポリマーの合成

攪拌棒、熱電対、Dean Starkコンデンサー、およびガスバージ用の注入口が取り付けてある100mlの三ツ口丸底フラスコに、1gのポリ(4-ビニルフェノール)(Aldrich社製の、平均分子量8000を有するもの)、1.22gのモノマー2(0.0028モル)、K₂CO₃(0.4g、0.0029モル)、25mlのN,N-ジメチルアセトアミド、および25mlのトルエンを仕込んだ。還流温度に達するまで(~133)まで試薬をゆっくりと加熱し、還流を4時間維持する。トルエンを徐々に取り去り、温度を160まで上げた。その温度で反応を20時間維持した。20時間

10

20

30

40

50

の終わりに、反応混合液を 80 まで冷却し、ワットマン濾紙 N o . 4 を取り付けたブフナーロートを用いて、ポリマー溶液をろ過した。ろ過したポリマー溶液を、水中で沈殿させ、真空炉内で、120 で 24 時間乾燥させることにより単離した。

【実施例 3】

【0060】

本実施例では、リン酸水素ジルコニウムの P E M へのイオン結合を実証する。この目的のために、以下の手順に従い、窒素含有の複素環式ポリマーを作製した。攪拌棒、熱電対、コンデンサー、およびガスバージ用の注入口が取り付けてある樹脂製反応釜の中に、3,3ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (4.916 g, 0.017 モル)、4,4'-オキシビス安息香酸 (2.944 g, 0.0114 モル)、5-スルホイソフタル酸 (1.548 g, 0.0061 モル) および 137 g のポリリン酸を仕込んだ。試薬を 160 に加熱し、この温度を 4 時間維持した。温度を 190 に上げ、その温度を 20 時間維持した。フラスコ内の内容物を 2 L の蒸留水に注ぎ、取得したポリマーを 10 % の水酸化アンモニウム溶液で洗浄し、次いで水で洗浄して pH を中性にする。ポリマーを真空炉で、120 で 24 時間乾燥させ、乾燥ポリマーを得た。上記で作製した窒素含有の複素環式ポリマー (1 g) をポリ(アリールエーテルスルホン) (1 g) と混合し、5 mL のジメチルアセトアミド中に溶解した。ポリマー溶液をガラスプレート上でキャスティングし、溶媒を熱で除去し、自立膜を得た。ポリマー膜を H C 1 中 12 % (重量 / 体積) の ZrOCl₂·8H₂O に浸漬した。3 時間後に膜を取り除き、50 % のリン酸溶液に 30 分間浸した。ポリマーフィルムを別のガラストレイに移し、炉内に 80 で 3 時間保った。膜を炉から取り出し、室温まで冷却し、リトマス試験紙で中性になるまで水で洗浄した。ポリマー膜を炉内で、120 で 4 時間乾燥する。単体ポリマー膜と ZrOCl₂·8H₂O 処理した膜との重量差は、~2 重量 %までのリン酸水素ジルコニウム Zr(HPO₄)₂ がポリマー膜に取込まれていることを示している。Zr(HPO₄)₂ 含有ポリマー膜 (0.1672 g) を 24 時間熱水で抽出し、ポリマー膜を真空炉で 6 時間乾燥させた。抽出後のポリマー膜の重量は、そのまま同じであり、これは Zr(HPO₄)₂ がポリマー膜に結合していることを示している。

【0061】

対照実施例 1：スルホン化ポリ(アリールエーテルスルホン) / リン酸水素ジルコニウムの複合膜

スルホン酸 % が約 35 % の寸法既知 (4 cm × 4 cm) のスルホン化ポリ(アリールエーテルスルホン)膜をビーカーの中に取り、ZrOCl₂·8H₂O の水溶液 50 mL (10 重量 / 体積 %) を加えた。内容物を 60 に 2 時間加熱した。膜を取り出し、膜表面上の過剰な溶液を、ワットマン 4 濾紙を用いて拭い取り、1 N H₃PO₄ 中に 60 で 2 時間含浸した。最後に、膜を洗浄液がリトマス試験紙で中性になるまで良く水洗した。

【0062】

対照実施例 2：スルホン化ポリ(アリールエーテルスルホン) / リンタンクス滕酸の複合膜

スルホン酸 % が約 35 % の寸法既知 (4 cm × 4 cm) のスルホン化ポリ(アリールエーテルスルホン)膜をビーカーの中に取り、1 N の H₃PO₄ 50 mL を加えた。内容物を 60 で 2 時間加熱した。膜をリトマス試験紙で中性になるまで良く水洗した。次いで膜を 50 mL のリンタンクス滕酸水溶液 (10 重量 / 体積 %) 内で含浸した。内容物を 60 に 2 時間加熱した。膜を取り出し、膜表面上の過剰な溶液を、ワットマン 4 濾紙を用いて拭い取り、乾燥させた。

【0063】

特許法の規定に従い、本発明の原理および実施例をその好ましい実施形態にて説明および例証してきた。しかし、本発明は、その趣旨または範囲から逸脱することなく、具体的に説明および例証されたものとは異なる方法で実施し得ることを理解しなければならない。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/736,815
(32)優先日 平成17年11月15日(2005.11.15)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 60/748,658
(32)優先日 平成17年12月8日(2005.12.8)
(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

(72)発明者 ヴィジェイエンドラン , ピーマ , アール
アメリカ合衆国オハイオ州43017、ダブリン、ブリジズ・クロウズ・ドライヴ 5924番
(72)発明者 キャフメイア , ジエフリ
アメリカ合衆国オハイオ州43213、カラムバス、ウォーリング・ウエイ 492番
(72)発明者 セイア , ジエイ , アール
アメリカ合衆国オハイオ州43230、ガハナ、スティングリ・ドライヴ 5550番

審査官 佐藤 のぞみ

(56)参考文献 特表2005-531646(JP, A)
特開2003-272695(JP, A)
特表2000-516014(JP, A)
特開2006-176682(JP, A)
特開2003-292608(JP, A)
特開2006-299080(JP, A)
特開2005-126721(JP, A)
特開2001-302721(JP, A)
特開2004-002596(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08G 65/00 - 65/48
C08G 75/00 - 75/32
C08F 8/00 - 8/50