

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5262227号
(P5262227)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 65/40 (2006.01) CO8G 65/40
HO1M 8/02 (2006.01) HO1M 8/02 P
HO1M 8/10 (2006.01) HO1M 8/10

請求項の数 8 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2008-81682 (P2008-81682)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成20年3月26日(2008.3.26)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(65) 公開番号	特開2009-235202 (P2009-235202A)	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(43) 公開日	平成21年10月15日(2009.10.15)	(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
審査請求日	平成22年9月22日(2010.9.22)	(72) 発明者	高杉晋吾 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
		(72) 発明者	大塚巧治 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

最終頁に続く

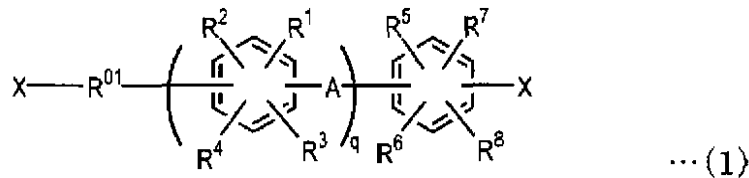
(54) 【発明の名称】 芳香族化合物、分岐状ポリアリーレン系共重合体およびそれを用いた固体高分子電解質膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

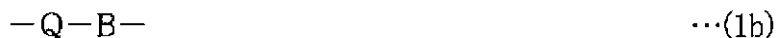
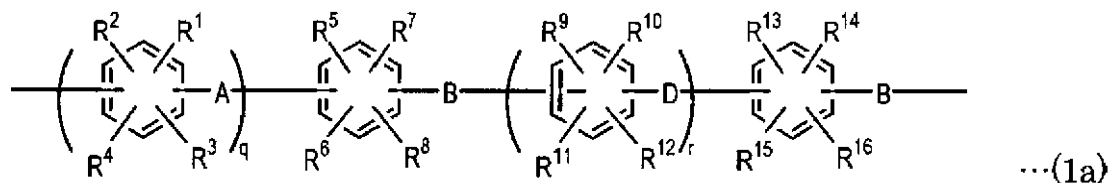
下記一般式(1)で表される芳香族化合物；

【化1】



(R⁰¹は、下記式(1a)および(1b)で表される構造単位がそれぞれ独立に1~40個結合してなる。該式(1a)および(1b)の構造単位は、規則的に結合していても、不規則に結合していてもよく、また(1a)で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックと下記式(1b)で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックとが結合した構造を形成してもよい。)

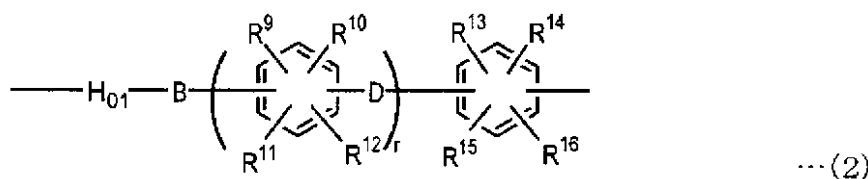
【化2】



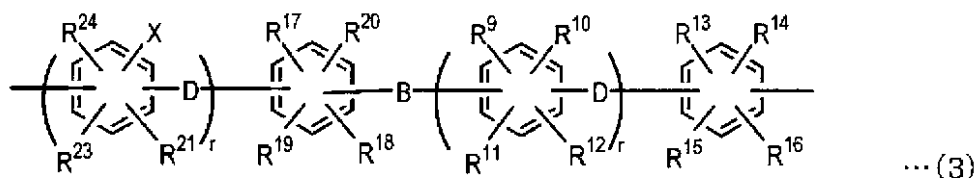
(式(1)、(1a)、および(1b)中、Xはフッ素を除くハロゲン原子から選ばれる原子を示し、A、Dはそれぞれ独立に直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_i- (iは1~10の整数である)、-(CH₂)_j- (jは1~10の整数である)、-CR''₂- (R''は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Bは独立に酸素原子または硫黄原子を示し、Qは下記式(2)~(4)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。)

10

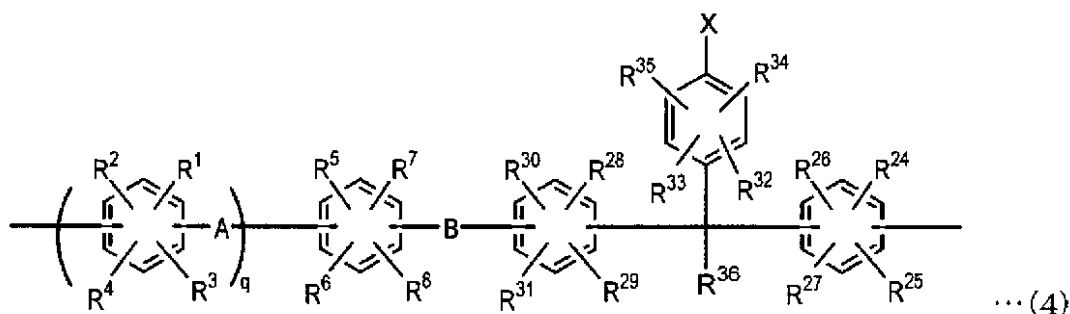
【化3】



20



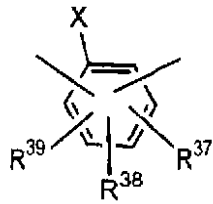
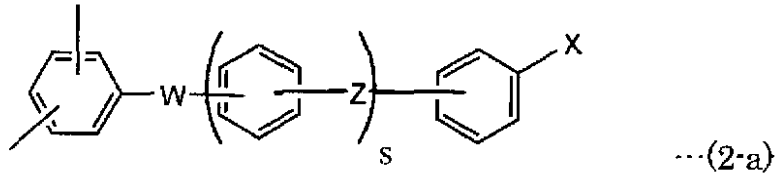
30



[式(2)~(4)中、X、A、D、Bおよびは上記一般式(1)、(1a)、および(1b)と同じ定義であり、H₀₁は下記式(2-a)~(2-b)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。R¹~R³⁶は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基を示す。q、rは、それぞれ独立に、0~4の整数を示す。]

40

【化4】



10

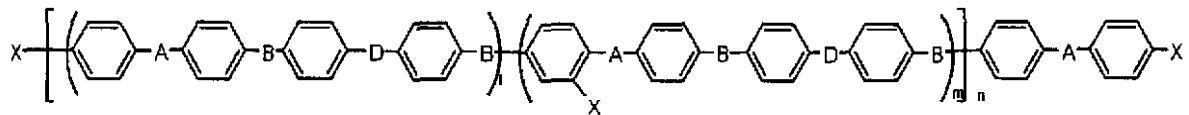
[式(2-a)および(2-b)中、Xは前記式(1)と同じであり、Wは $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-C(CF_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Zは直接結合または、 $-(CH_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、 $R^{37} \sim R^{39}$ は、 $R^1 \sim R^{36}$ と同じである。また、 s は0~4の整数を示す。]

【請求項2】

20

下記式(1A)で表される請求項1に記載の芳香族化合物。

【化5】



(1A)

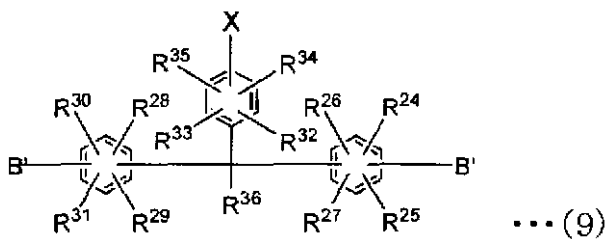
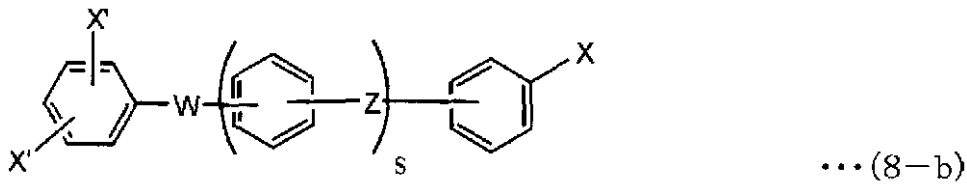
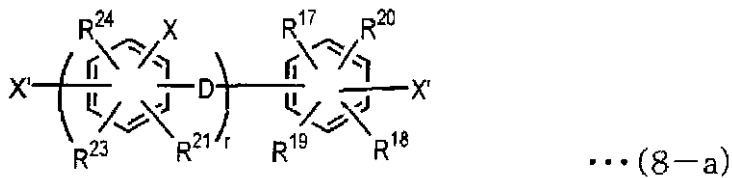
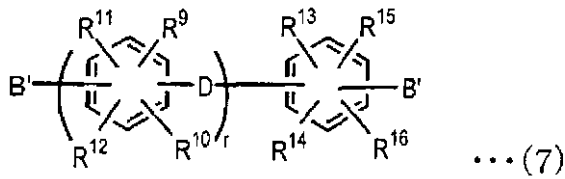
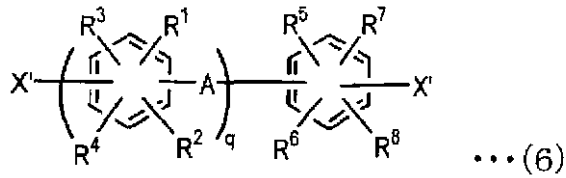
(式中、Aは、互いに同一であっても異なってもよく、 $-CO-$ または $-SO_2-$ であり、Bは酸素原子であり、Dは $-C(CF_3)_2-$ であり、Xは塩素原子である。また、 l 、 m は、当該化合物中に占める各構造ブロックのモル分率(%)であって、 $l + m = 100$ であり、 $l, m > 0$ である。モル分率 l および m で示される構造ブロックは、同一の構造ブロックどうしが集合して存在する必要はない。)

30

【請求項3】

下記式(6)で表されるモノマーおよび下記式(7)で表されるモノマーと、ハロゲン化合物である下記式(8-a)~(8-c)または(9)で表されるモノマーの少なくとも1種とを、縮合させたものであることを特徴とする請求項1に記載の芳香族化合物。

【化6】

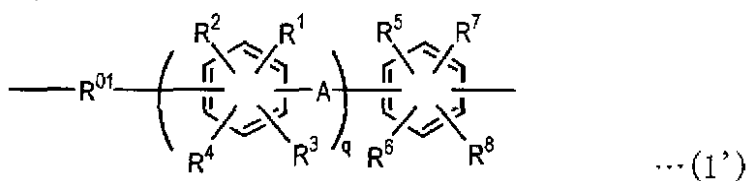


【式中、X'はハロゲン原子、B'は-OH基または-SH基を示す。X、A、D、Z、W、R¹~R³⁹、q、r、sは前記したものと同一である。】

【請求項4】

下記式(1')で表される構造および下記式(5)で表される構造を有する分岐状ポリアリーレン系共重合体；

【化7】



(R⁰¹は、下記式(1a')および(1b')で表される構造単位がそれぞれ独立に1~40個結合してなる。該式(1a')および(1b')の構造単位は、規則的に結合していても、不規則に結合していてもよく、また(1a')で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックと下

10

20

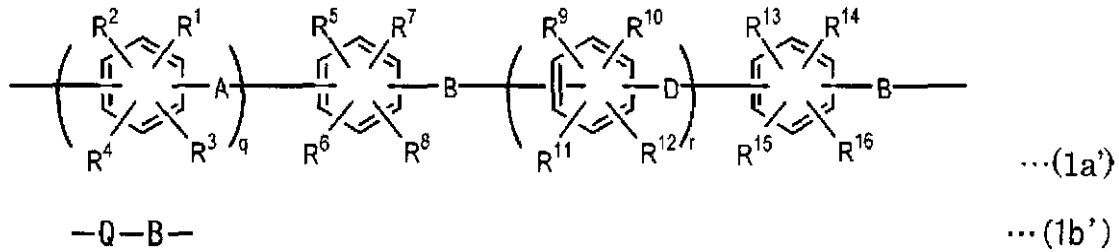
30

40

50

記式(1b')で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックとが結合した構造を形成してもよい。))

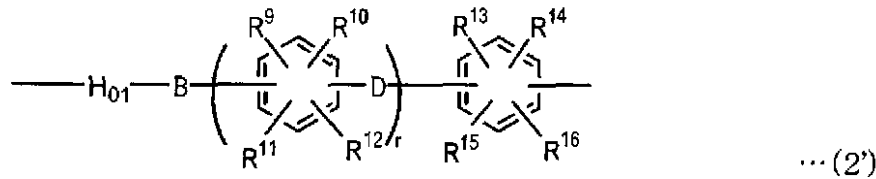
【化8】



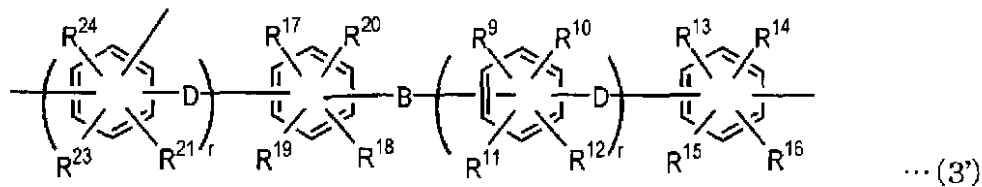
10

[式中、A、Dはそれぞれ独立に直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_i- (iは1~10の整数である)、-(CH₂)_j- (jは1~10の整数である)、-CR''₂- (R''は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Bは独立に酸素原子または硫黄原子を示し、Qは下記式(2')~(4')で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。]

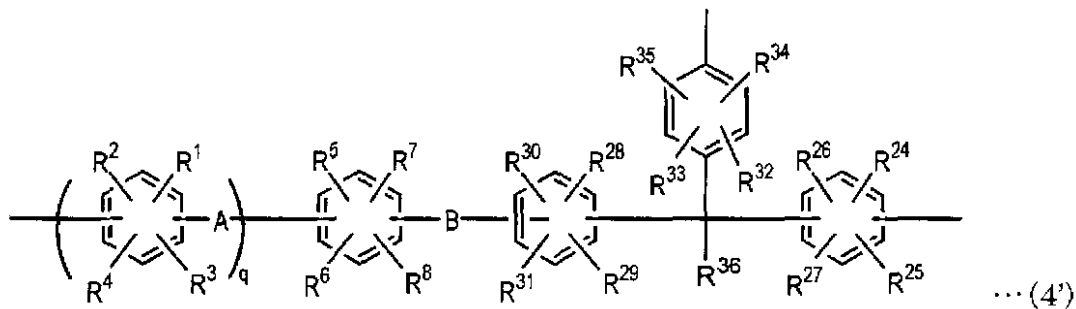
【化9】



20



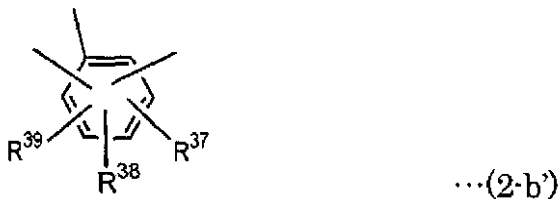
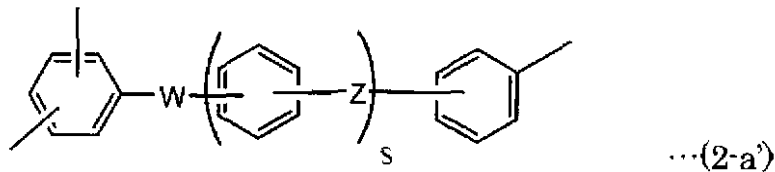
30



[式(2')~(4')中、A、D、Bおよびは上記一般式(1')と同じ定義であり、H₀₁は下記式(2-a')~(2-b')で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。R¹~R³⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリアル基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基を示す。q、rは、それぞれ独立に、0~4の整数を示す。]

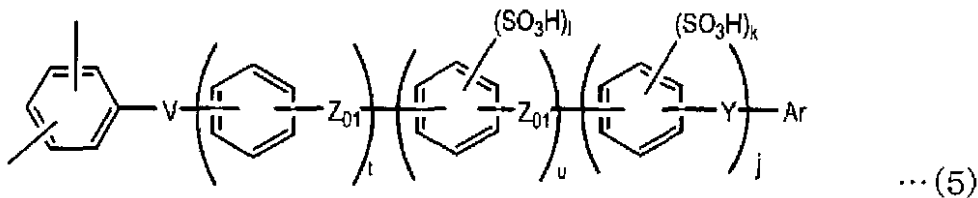
40

【化10】



[式(2-a')および(2-b')中、Wは -CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_i- (iは1~10の整数である)、-C(CF₃)₂- からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Zは直接結合または、-(CH₂)_i- (iは1~10の整数である)、-C(CH₃)₂-、-O-、-S- からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、R³⁷~R³⁹は、R¹~R³⁶と同じである。また、sは0~4の整数を示す。]

【化11】

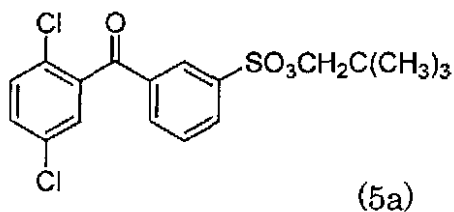


[式(5)中、Vは -CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_l- (lは1~10の整数である)、-C(CF₃)₂- からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Z₀₁は直接結合または、-(CH₂)_l- (lは1~10の整数である)、-C(CH₃)₂-、-O-、-S- からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Yは -CO- または -SO₂- または -SO- を示し、Arは -SO₃H または -O(CH₂)_pSO₃H または -O(CF₂)_pSO₃H で表される置換基を有する芳香族基を示す。tは0~2の整数を示し、uは0~2の整数を示し、jは0~2の整数を示す(ただし、uが1~2の場合はjは0であり、jが1~2の場合uは0である)。lおよびkは、1~4の整数を示す。]

【請求項5】

前記式(5)で表される構造が、下記式(5a)で表される化合物から誘導されるものであることを特徴とする請求項4に記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体。

【化12】



【請求項6】

前記重合体が、下記式(6)で表されるモノマーおよび下記式(7)で表されるモノマーと、ハロゲン化合物である下記式(8-a)~(8-c)または(9)で表されるモノマーの少なくとも1種とを縮合させたのち、得られた芳香族化合物と、下記式(10)で表されるスルホン酸化合物とを反応させ、さらにスルホン酸エステル基を加水分解またはエステル

10

20

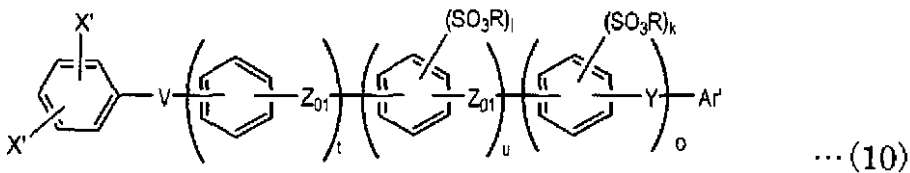
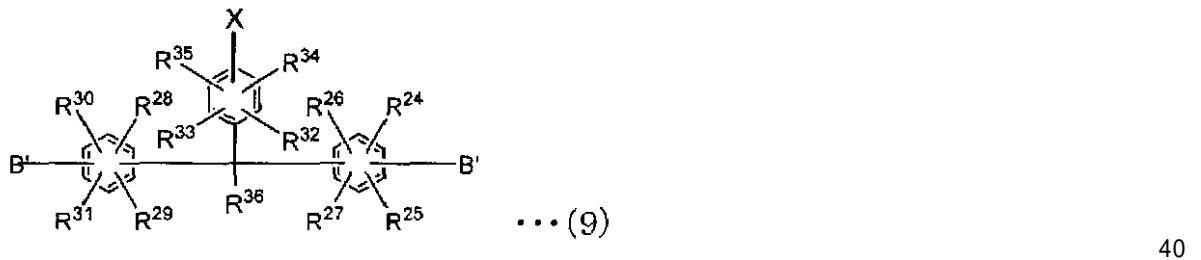
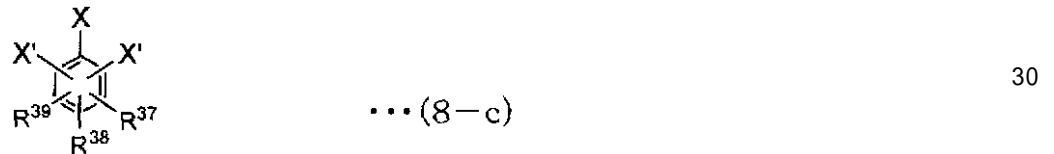
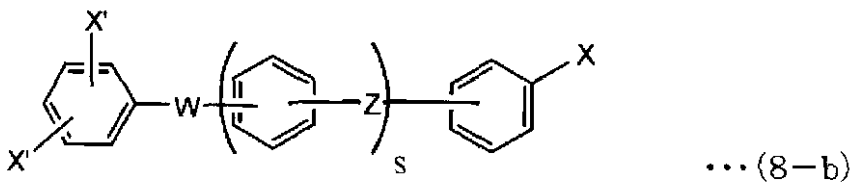
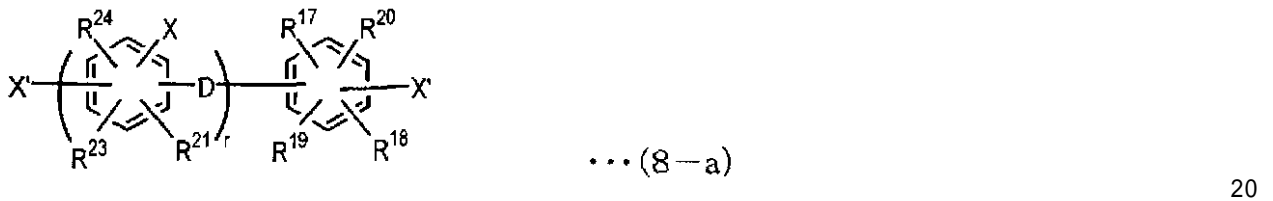
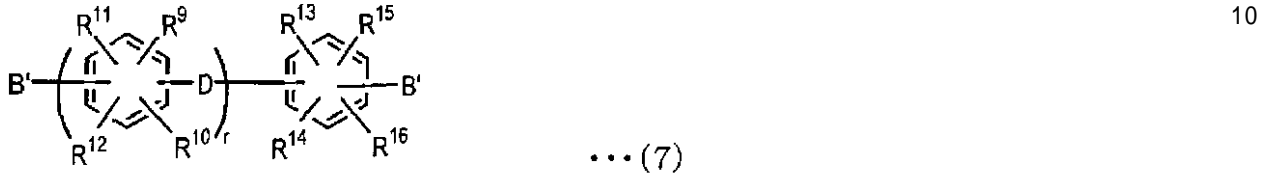
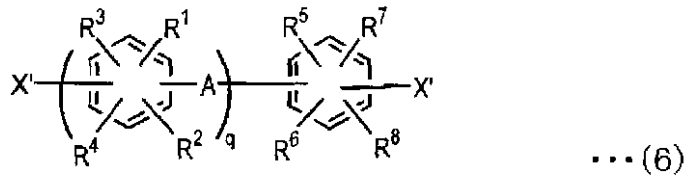
30

40

50

交換反応を行い、スルホン酸基としたものであることを特徴とする請求項 4 に記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体。

【化 1 3】



【式中、 X' 、 B' 、 X 、 A 、 D 、 Z 、 V 、 W 、 $R^1 \sim R^{39}$ 、 q 、 r 、 s 、 l 、 k 、 Z_{01} 、 Y 、 t 、 u は前記した通りである。また、 Ar' は、 $-SO_3R$ または $-O(CH_2)_pSO_3R$ または $-O(CF_2)_pSO_3R$ で表される置換基を有する芳香族基を示す。 R は、互いに独立に、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を示す。】

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体から得られることを特徴とする固体高分子電解質。

【請求項 8】

請求項 4 または 5 に記載の分岐状ポリアリーレン系共重合体から得られることを特徴とするプロトン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な芳香族化合物、分岐状ポリアリーレン系共重合体およびそれを用いた燃料電池用の固体高分子電解質膜に関する。

10

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池に用いられるプロトン伝導膜を構成する固体高分子電解質としては、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）に代表されるパーフルオロ系電解質が知られているが、非架橋であることから耐熱性が低いため、高温で使用できないといった問題があり、これに替わる材料として、芳香族ポリアリーレンエーテルケトン類や芳香族ポリアリーレンエーテルスルホン類などの炭化水素系ポリマーに、スルホン酸基などを導入したポリアリーレン系高分子電解質が研究されている（たとえば、特許文献 1、非特許文献 1～3）。ポリアリーレン系高分子電解質は、その高温耐久性において優れている。

【0003】

20

一方で、ポリマーの機械的強度を向上させて耐久性を改善する目的で、重合体の分子量を増大させると溶媒に対する溶解性が低下して製膜性に難を生じるなど加工性の問題が知られていた。本願発明者らは、スルホン化ポリアリーレン系重合体に分岐点を導入した分岐状スルホン化ポリアリーレン系重合体を提案し、これによってフィルム加工時の問題点を改善するにいたっている（特許文献 2）。

【0004】

しかしながら、当該発明によれば、高分子量であっても溶媒に対する溶解性が改善されて優れた製膜性を得ることができるものの、スルホン酸当量を 2.2 meq/g 以上に増大させた場合には、該重合体からなる固体高分子電解質膜の耐水性が低下して、高温高湿度環境下で固体高分子電解質膜が膨潤し、スルホン化ポリアリーレン系高分子の一部が溶出するなどの課題が明らかとなった。これは、得られるポリマーの分岐点が、親水性ユニットとなるモノマーと、疎水ユニットとなるモノマーとの間でランダムに挿入される合成方法のため、モノマーの比率が多い親水性ユニットの高密度化が逆に起こり易くなっているためと考えられる。

30

【特許文献 1】米国特許第 5,403,675 号公報

【特許文献 2】特開 2003-113226 号公報

【非特許文献 1】Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.3, p.730 (1993)

【非特許文献 2】Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.7, p.2490~2492 (1993)

【非特許文献 3】Polymer Preprints, Japan, Vol.43, No.3, p.735~736 (1994)

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、スルホン酸基の導入量を増加して高いプロトン伝導性を有しつつ、高温加湿条件下でも膨潤しにくく優れた寸法安定性を有する分岐状スルホン化ポリアリーレン系重合体およびその電解質膜を提供することにある。本発明の分岐状スルホン化ポリアリーレン系重合体は、固体高分子型燃料電池のプロトン伝導膜用の材料として好適に用いられる。

【0006】

なお、ここで、固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性を有するプロトン伝導性を有する高分子電解質膜（プロトン伝導膜）の両面に電極を設け、改質ガス等の水素を含む燃

50

料ガスを一方の電極（燃料極）へ供給し、空気等の酸素を含む酸化剤ガスを他方の電極（空気極）へ供給し、燃料が酸化する際に発生する化学エネルギーを、直接電気エネルギーとして取り出す電池である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の問題点を解決すべく、鋭意研究した結果、分岐点を有しスルホン酸基を有しない特定の構造ブロック（スルホン酸基を有するブロックとの比較において疎水的であるため、「疎水ブロック」ともいう。）およびスルホン酸基を有する構造ブロック（「親水ブロック」ともいう。）からなるスルホン化ポリアリレン系高分子を合成し、該高分子を用いることにより問題点を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

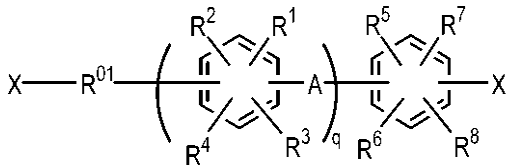
【0008】

すなわち、本発明の態様は、以下[1]～[8]に示される。

[1] 下記一般式(1)で表される芳香族化合物；

【0009】

【化1】



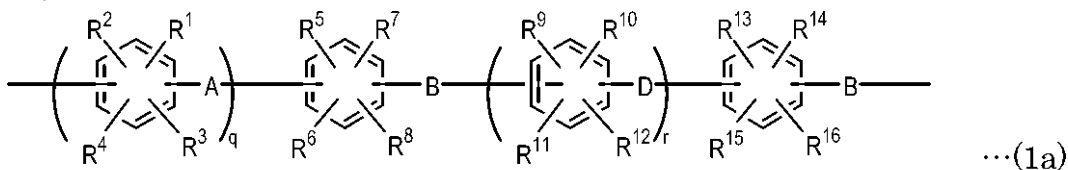
20

【0010】

(R^{01} は、下記式(1a)および(1b)で表される構造単位がそれぞれ独立に1～40個結合してなる。該式(1a)および(1b)の構造単位は、規則的に結合していても、不規則に結合していてもよく、また(1a)で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックと下記式(1b)で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックとが結合した構造を形成してもよい。)

【0011】

【化2】



30

—Q—B—

…(1b)

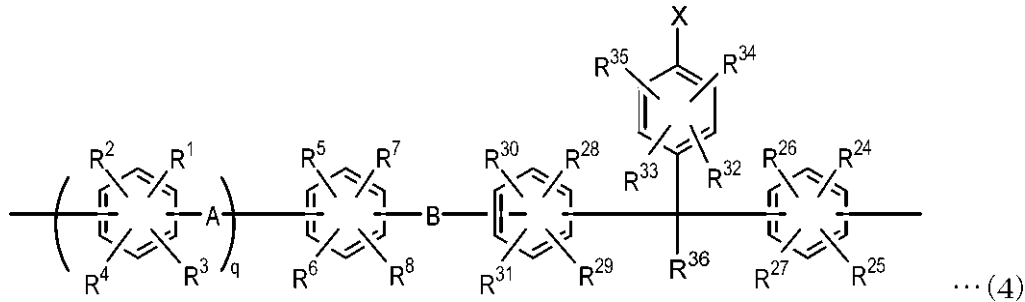
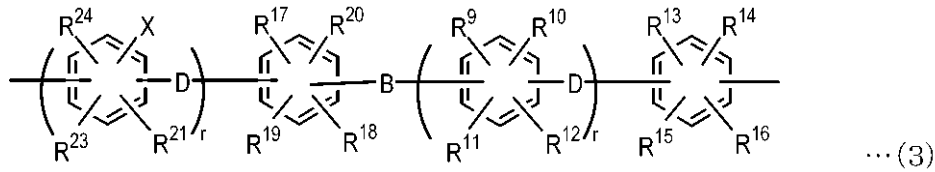
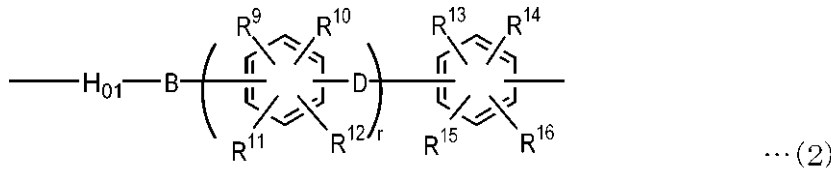
【0012】

(式(1)、(1a)、および(1b)中、Xはフッ素を除くハロゲン原子から選ばれる原子を示し、A、Dはそれぞれ独立に直接結合、—O—、—S—、—CO—、—SO₂—、—SO—、—CONH—、—COO—、—(CF₂)_i—(iは1～10の整数である)、—(CH₂)_j—(jは1～10の整数である)、—CR''₂—(R''は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Bは独立に酸素原子または硫黄原子を示し、Qは下記式(2)～(4)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。)

40

【0013】

【化3】



【0014】

[式(2)~(4)中、X、A、D、Bおよびは上記一般式(1)、(1a)、および(1b)と同じ定義であり、 H_{01} は下記式(2-a)~(2-b)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。

【0015】

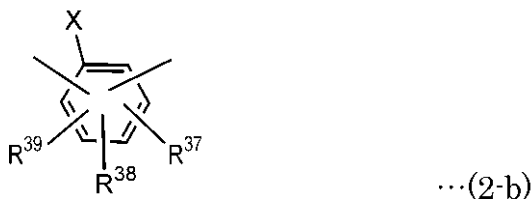
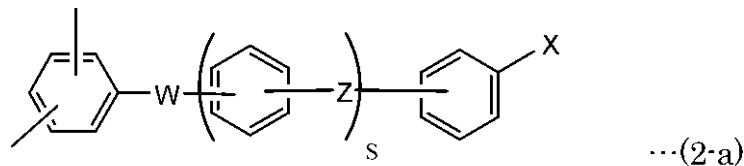
$R^1 \sim R^{36}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基を示す。

【0016】

q、rは、それぞれ独立に、0~4の整数を示す。]

【0017】

【化4】



【0018】

[式(2-a)および(2-b)中、Xは前記式(1)と同じであり、Wは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Zは直接結合または、 $-(\text{CH}_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、 $R^{37} \sim R^{39}$ は、 $R^1 \sim R^{36}$ と同じである。また、 s は0~4の整数を示す。]

10

20

30

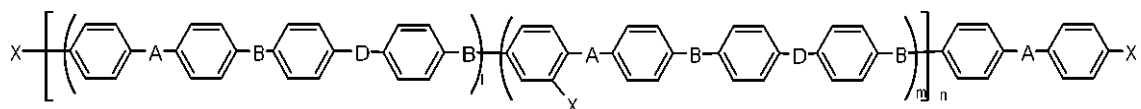
40

50

[2] 下記式 (1A) で表される [1] の芳香族化合物。

【 0 0 1 9 】

【 化 5 】



(1A)

【 0 0 2 0 】

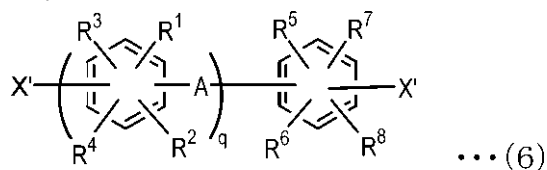
(式中、Aは、互いに同一であっても異なってもよく、-CO-または-SO₂-であり、Bは酸素原子であり、Dは-C(CF₃)₂-であり、Xは塩素原子である。また、l、mは、l+m=100であり、l,m>0である)

10

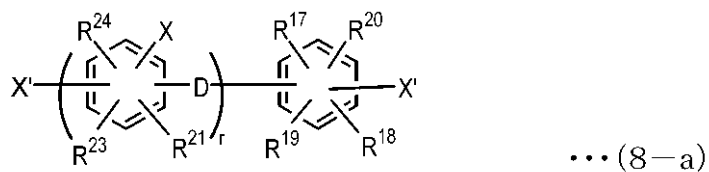
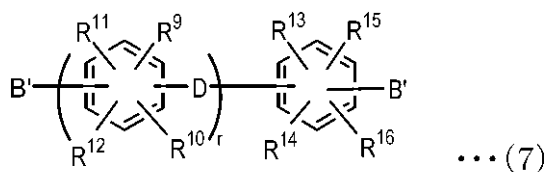
[3] 下記式 (6) で表されるモノマーおよび下記式 (7) で表されるモノマーと、ハロゲン化合物である下記式 (8-a) ~ (8-c) または (9) で表されるモノマーの少なくとも1種とを縮合させたものである [1] の芳香族化合物。

【 0 0 2 1 】

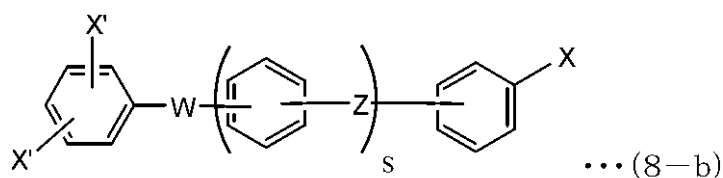
【 化 6 】



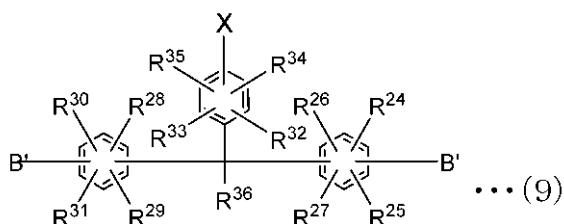
20



30



40



【 0 0 2 2 】

[式中、X'はハロゲン原子、B'は-OH基または-SH基を示す。X、A、D、Z、W、

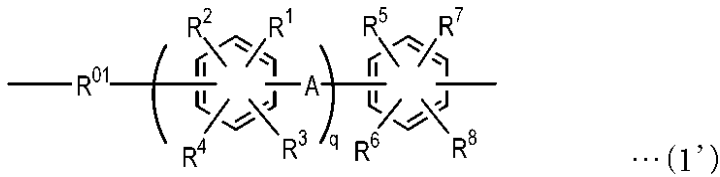
50

$R^1 \sim R^{39}$ 、 q 、 r 、 s は前記したものと同一である。]

[4] 下記式 (1') で表される構造および下記式 (5) で表される構造を有する分岐状ポリアリーレン系共重合体；

【 0 0 2 3 】

【 化 7 】



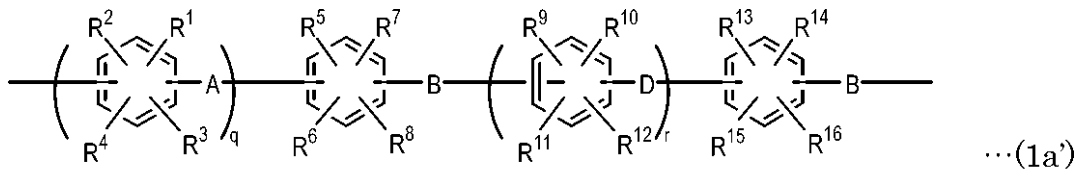
10

【 0 0 2 4 】

(R^{01} は、下記式 (1a') および (1b') で表される構造単位がそれぞれ独立に 1 ~ 40 個結合してなる。該式 (1a') および (1b') の構造単位は、規則的に結合していても、不規則に結合していてもよく、また (1a') で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックと下記式 (1b') で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックとが結合した構造を形成してもよい。)

【 0 0 2 5 】

【 化 8 】



20

---Q---B---

...(1b')

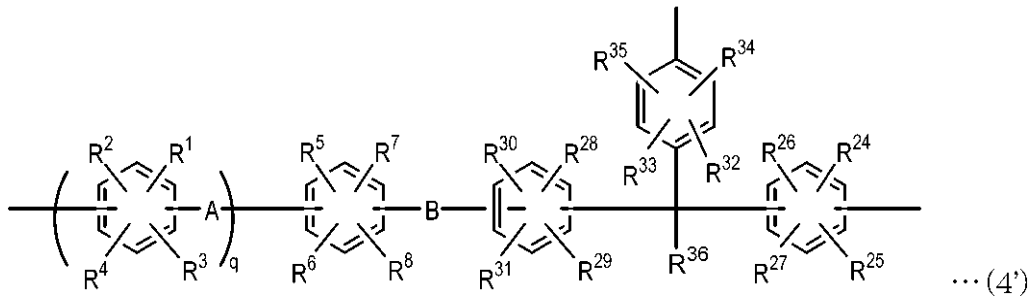
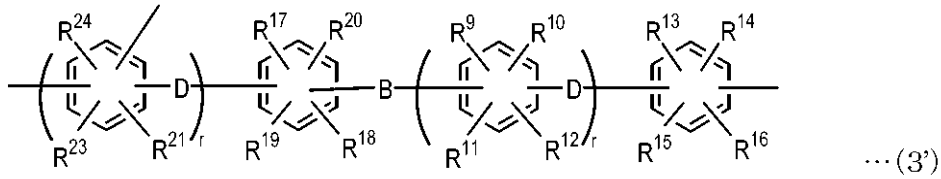
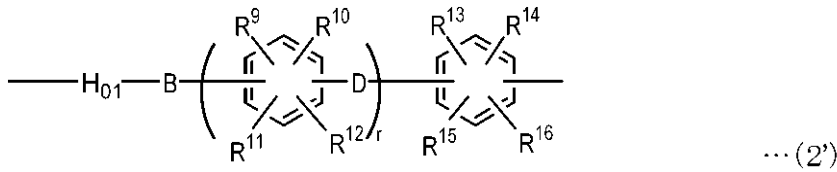
【 0 0 2 6 】

[式中、A、D はそれぞれ独立に直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_i- (i は 1 ~ 10 の整数である)、-(CH₂)_j- (j は 1 ~ 10 の整数である)、-CR''₂- (R'' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の構造を示し、B は独立に酸素原子または硫黄原子を示し、Q は下記式 (2') ~ (4') で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。

30

【 0 0 2 7 】

【化9】



【0028】

[式(2')~(4')中、A、D、Bおよびは上記一般式(1')と同じ定義であり、 H_{01} は下記式(2-a')~(2-b')で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。

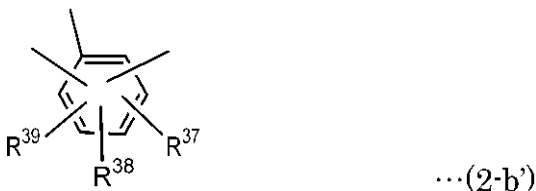
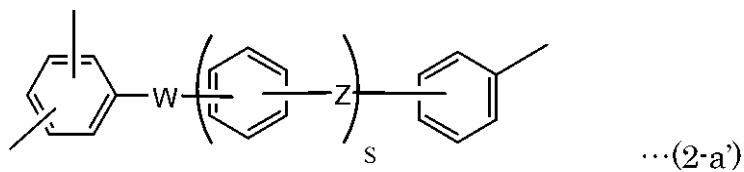
$\text{R}^1 \sim \text{R}^{36}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリアル基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも一種の原子または基を示す。

【0029】

q, r は、それぞれ独立に、0~4の整数を示す。]

【0030】

【化10】



【0031】

[式(2-a')および(2-b')中、Wは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも一種の構造を示し、Zは直接結合または、 $-(\text{CH}_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも一種の構造を示し、 $\text{R}^{37} \sim \text{R}^{39}$ は、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{36}$ と同じである。また、 s は0~4の整数を示す。]

【0032】

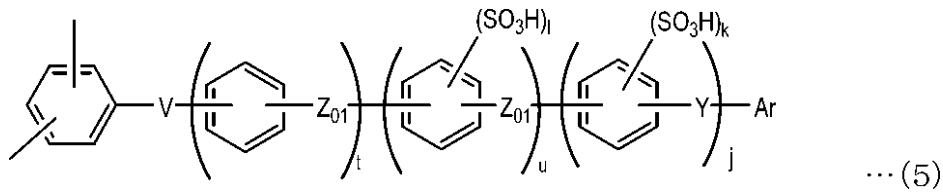
10

20

30

40

【化11】



【0033】

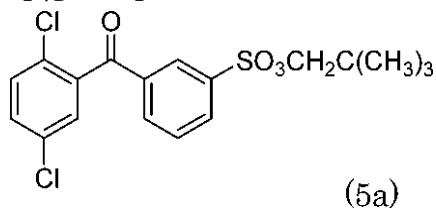
[式(5)中、Vは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$ (1は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、 Z_{01} は直接結合または $-(\text{CH}_2)_1-$ (1は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Yは $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ または $-\text{SO}-$ を示し、Arは $-\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CF}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ で表される置換基を有する芳香族基を示す。tは0~2の整数を示し、uは0~2の整数を示し、jは0~2の整数を示す(ただし、uが1~2の場合はjは0であり、jが1~2の場合uは0である)。lおよびkは、1~4の整数を示す。]

10

[5]前記式(5)で表される構造が、下記式(5a)で表される化合物から誘導されるものである[4]の分岐状ポリアリーレン系共重合体。

【0034】

【化12】



20

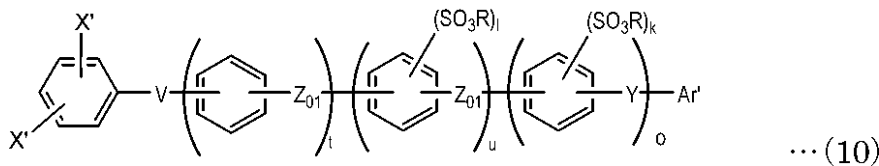
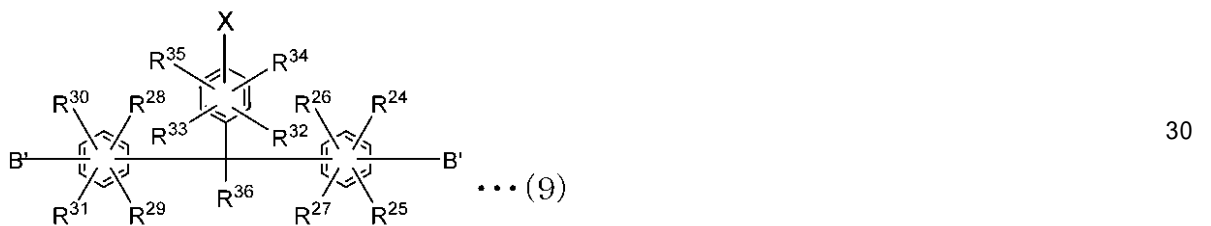
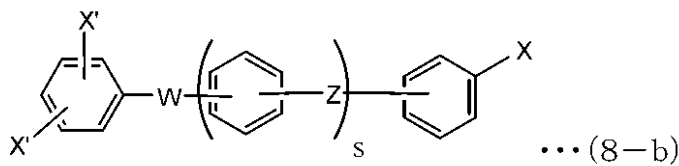
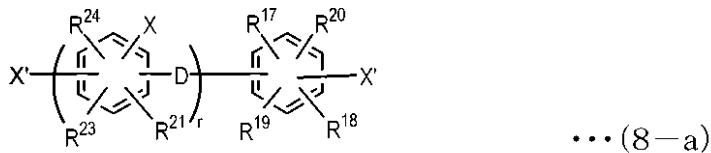
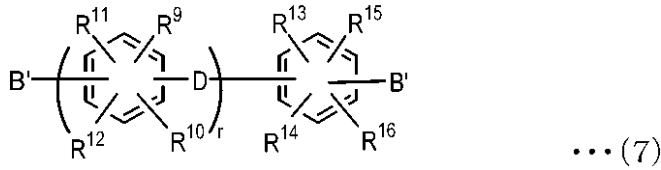
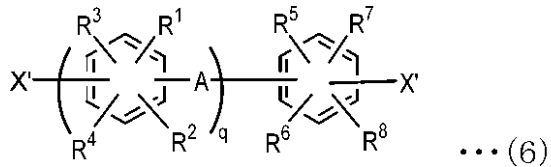
【0035】

[6]前記重合体が、下記式(6)で表されるモノマーおよび下記式(7)で表されるモノマーと、ハロゲン化合物である下記式(8-a)~(8-c)または(9)で表されるモノマーの少なくとも1種とを縮合させたのち、得られた芳香族化合物と、下記式(10)で表されるスルホン酸化合物とを反応させ、さらにスルホン酸エステル基を加水分解またはエステル交換反応を行い、スルホン酸基としたものである[4]の分岐状ポリアリーレン系共重合体。

30

【0036】

【化13】



【0037】

[式中、X'、B'、X、A、D、Z、V、W、R¹~R³⁹、q、r、s、l、k、Z₀₁、Y、t、uは前記した通りである。また、Ar'は、-SO₃Rまたは-O(CH₂)_pSO₃Rまたは-O(CF₂)_pSO₃Rで表される置換基を有する芳香族基を示す。Rは、互いに独立に、炭素数4~12のアルキル基を示す。]

[7]前記[4]または[5]の分岐状ポリアリーレン系共重合体から得られることを特徴とする固体高分子電解質。

[8][4]または[5]の分岐状ポリアリーレン系共重合体から得られることを特徴とするプロトン伝導膜。

【発明の効果】

【0038】

本発明によれば、分岐状ポリアリーレン系重合体が得られ、該重合体を用いることにより、高いスルホン酸当量の電解質膜としても、高温高加湿条件下において優れた膨潤抑制

10

20

30

40

50

効果を発揮し、寸法変化の小さい電解質膜を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

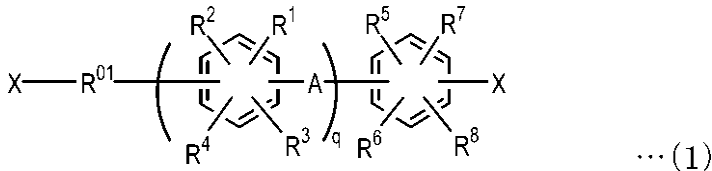
以下、本発明を詳細に説明する。

<新規芳香族化合物>

本発明の芳香族化合物（以下、「分岐点を有する芳香族化合物」という。）は、下記一般式（1）で表される。本芳香族化合物を用いてポリアリーレン系高分子を合成することにより、一定個所に特定した分岐点を有する該高分子を得ることができる。

【0040】

【化14】



10

【0041】

Xはフッ素を除くハロゲン原子から選ばれる原子を示し、好ましくは塩素、臭素、ヨウ素の内のいずれかであり、更に好ましくは塩素である。

A、Dはそれぞれ独立に直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_i-$ (i は1～10の整数である)、 $-(CH_2)_j-$ (j は1～10の整数である)、 $-CR''_2-$ (R'' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、好ましくは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-(CF_2)_i-$ (i は1～10の整数である)、 $-(CH_2)_j-$ (j は1～10の整数である)、 $-CR''_2-$ (R'' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基であり、更に好ましくは $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR''_2-$ (R'' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基である。

20

【0042】

$R^1 \sim R^8$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基であり、好ましくは水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、およびシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基である。

30

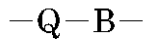
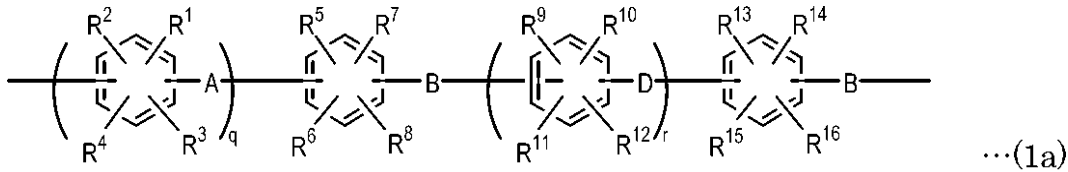
【0043】

R^{01} は、下記式(1a)および(1b)で表される構造単位がそれぞれ独立に1～40個結合したものである。該式(1a)および(1b)の構造単位は、規則的に結合していても、不規則に結合していてもよく、また(1a)で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックと下記式(1b)で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックとが結合した構造を形成してもよい。

40

【0044】

【化15】



$$\dots(1b)$$

【0045】

A、Dは前記した通りである。

10

Bは独立に酸素原子または硫黄原子を示し、好ましくは酸素原子である。

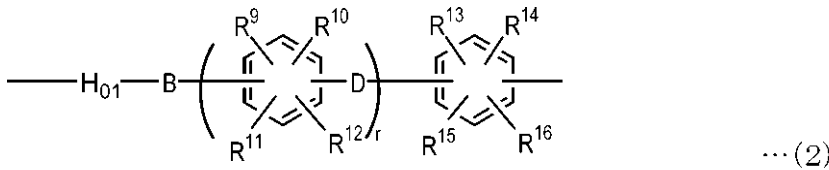
Qは下記式(2)~(4)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造であり、後述のポリアリーレン系高分子の高分子鎖の分岐点となる構造を与える。

【0046】

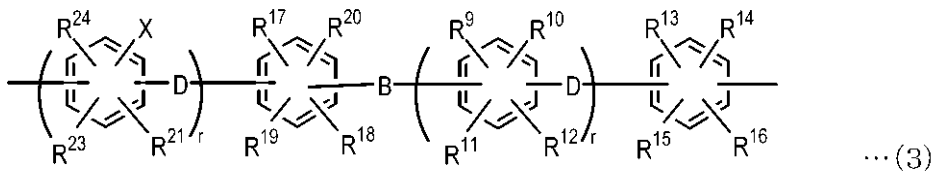
また、q、rは0~4の整数を示す。また、式(1a)で表される構造単位の比率(n)および(1b)で表される構造単位の比率(m)は各ユニットの組成比を示し0から1の値をとり、 $n + m = 1$ である。

【0047】

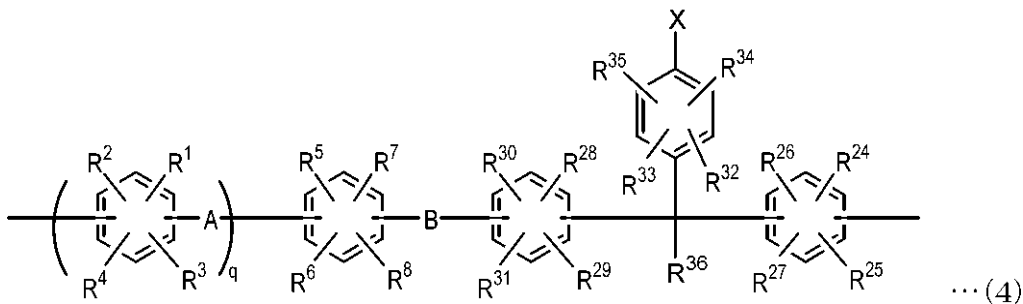
【化16】



20



30



【0048】

[式(2)~(4)中、X、A、D、Bおよびは上記一般式(1)、(1a)、および(1b)と同じ定義であり、 H_{01} は下記式(2-a)~(2-b)で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。

40

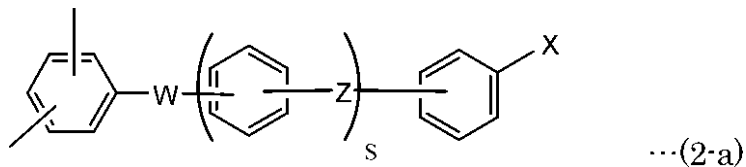
【0049】

$R^1 \sim R^8$ は前記した通りであり、 $R^{24} \sim R^{36}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、 $R^1 \sim R^8$ と同じである。

q、rは、それぞれ独立に、0~4の整数を示す。

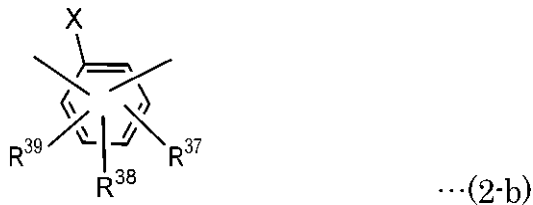
【0050】

【化17】



【0051】

【化18】



10

【0052】

[式(2-a)および(2-b)中、Xは前記した通りである。またWは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造であり、好ましくは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造であり、さらに好ましくは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ である。

20

【0053】

Zは直接結合または、 $-(\text{CH}_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造であり、好ましくは、 $-\text{O}-$ である。R³⁷~R³⁹は、R¹~R³⁶と同じである。また、sは0~4の整数を示す。また、sは0~4の整数を示し、好ましくは0~2であり、更に好ましくは0~1である。

【0054】

分岐点を有する芳香族化合物の分子量は、通常、4000~20000であり、好ましくは、6000~15000である。該分子量が、20000を超えるとスルホン酸を有しない式(1')の構造ユニットが大きすぎるため分岐状スルホン化ポリアリーレン系重合体が大きな疎水的構造ユニットを有することとなり該重合体中の荷電分布が不均一となって、スルホン酸当量を増大させた場合に該重合体からなる固体高分子電解質膜の耐水性が低下する問題を生じる場合があり、他方、4000未満であると、後述の式(5)で表されるスルホン酸を有する親水性ユニットが小さな式(1')の構造ユニットを介して集合する結果となるため、同じく該重合体中の荷電分布が不均一となって、スルホン酸当量を増大させた場合に該重合体からなる固体高分子電解質膜の耐水性が低下する問題を生じる場合がある。

30

<芳香族化合物の合成方法>

本発明に係る分岐点を有する芳香族化合物は、下記式(6)で表されるモノマーおよび下記式(7)で表されるモノマーと、ハロゲン化合物である下記式(8-a)~(8-c)または(9)で表されるモノマーの少なくとも1種とを、縮合させたものである。具体的には、〔1〕ハロゲン化合物であるモノマーと〔2〕フェノール性水酸基若しくはフェノール性チオール基を有するモノマーとを縮合反応させて得られるものであるが、その際に、〔1〕ハロゲン化合物であるモノマーの一部又は〔2〕フェノール性水酸基若しくはフェノール性チオール基を有するモノマーの一部に分岐点構造を有するモノマーを含めることにより合成される。具体的には、下記式(6)で表されるモノマーおよび下記式(7)で表されるモノマーと、下記式(8-a)~(8-c)または(9)で表されるモノマーの少なくとも1種とを、縮合させたものである。

40

【0055】

分岐構造を有しないモノマーとしては、ハロゲン化合物である下記式(6)で表される

50

モノマーおよびフェノール性水酸基又はフェノール性チオール基を有する化合物である下記式(7)で表されるモノマーを挙げることができる。一方、分岐構造を有するモノマーとしては、ハロゲン化合物である下記式(8-a)~(8-c)で表されるモノマーおよびフェノール性水酸基又はフェノール性チオール基を有する化合物である下記式(9)で表されるモノマーを挙げることができる。

【0056】

以下、便宜的に、下記式(6)で表される化合物を「モノマー(A)」と、下記式(7)で表される化合物を「モノマー(B)」と、下記式(8-a)、(8-b)若しくは(8-c)で表される化合物をそれぞれ「モノマー(C-a)」、「モノマー(C-b)」、「モノマー(8-c)」と、下記式(6)で表される化合物を「モノマー(A)」という。また、式(8-a)、(8-b)又は(8-c)で表される化合物を総称して、「モノマー(C)」ともいう。下記式(9)で表される化合物を「モノマー(D)」という。

10

【0057】

すなわち分岐構造を有しない構造単位は、モノマー(A)とモノマー(B)の結合により得られ、分岐構造を有する構造単位は、モノマー(C)とモノマー(B)の結合又はモノマー(A)とモノマー(D)の結合により得られる。

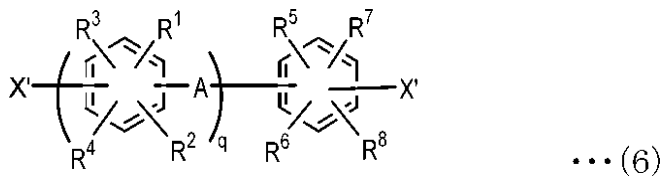
分岐構造を有しないモノマー

[モノマー(A)]

【0058】

【化19】

20



【0059】

(式(6)中、X'はハロゲン原子を示し、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の内のいずれかであり、好ましくはフッ素、塩素であり、更に好ましくはフッ素である。フッ素は、後述する重合体製造工程で、反応選択性が高く、所望の重合体を効率よく調製することができる。

30

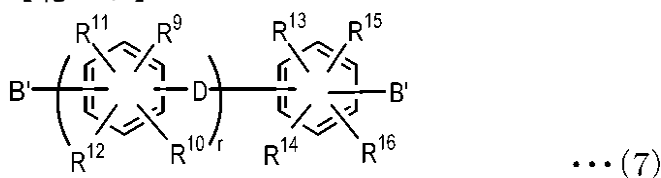
【0060】

A、R¹~R⁸、qは前記した通りである。)

[モノマー(B)]

【0061】

【化20】



40

【0062】

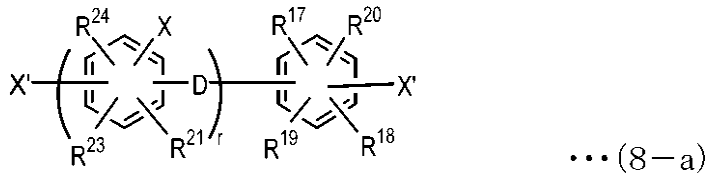
(式(7)中、B'は-OH基または-SH基を示し、D、R⁹~R¹⁶、rは前記した通りである。)

分岐構造を有するモノマー

[モノマー(C)]

【0063】

【化21】

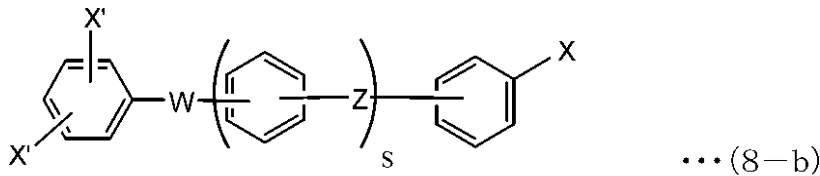


【0064】

(式(8-a)中、XおよびX'、D、R¹⁷~R²³、qは前記した通りである。)

【0065】

【化22】



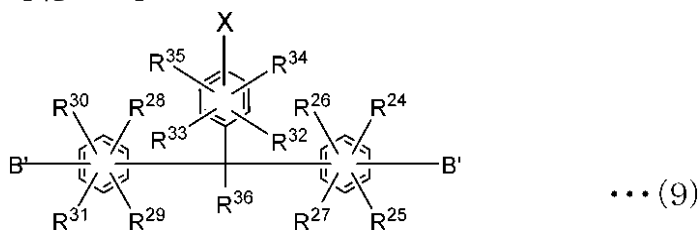
【0066】

(式(8-b)および(8-c)中、XおよびX'、W、R³⁷~R³⁹、sは前記した通りである。)

[モノマー(D)]

【0067】

【化23】



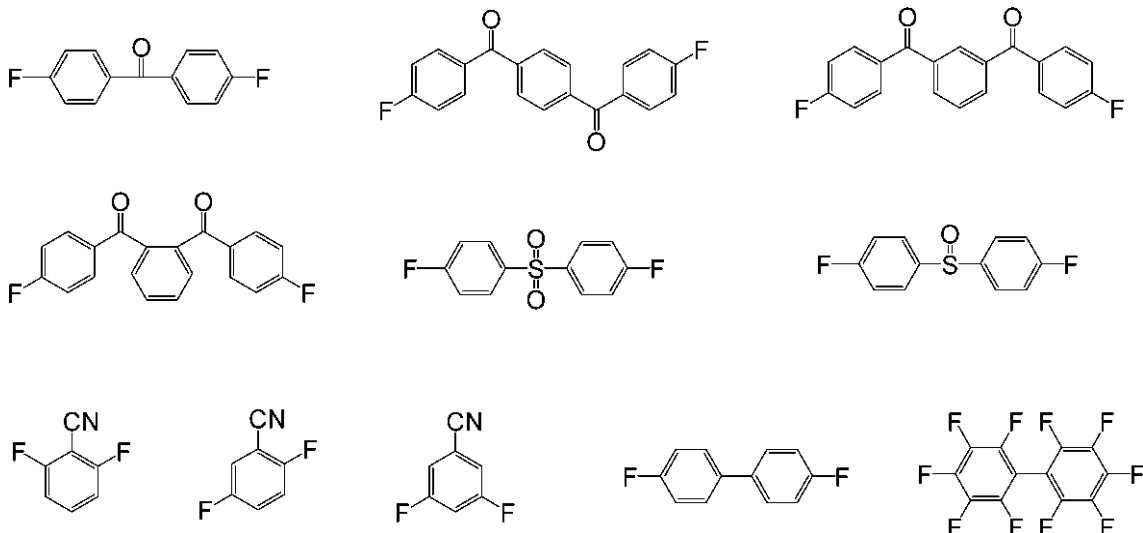
【0068】

(式(9)中、XおよびX'、B'、R²⁴~R³⁶は前記した通りである。)

上記モノマー(A)の具体例としては、下記式で示されるような化合物が挙げられる。

【0069】

【化24】



【0070】

10

20

30

40

50

また、上記化合物において、フッ素原子が塩素原子に置き換わった化合物、 $-CO-$ が $-SO_2-$ に置き換わった化合物、 $-SO_2-$ が $-CO-$ に置き換わった化合物、ならびに、フッ素原子が塩素原子に置き換わり、かつ、 $-CO-$ が $-SO_2-$ に置き換わった化合物なども挙げられる。

【0071】

上記モノマー(B)の具体例としては、4,4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン等のビスフェノール化合物、およびその水酸基の酸素原子が硫黄原子に置き換わった化合物が挙げられる。

10

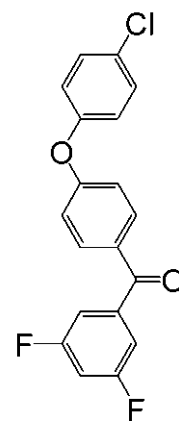
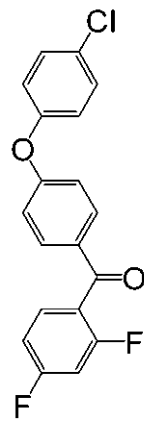
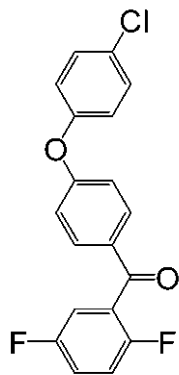
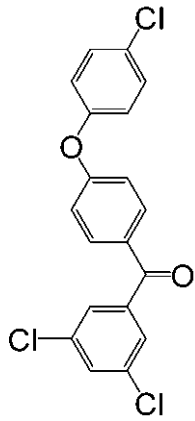
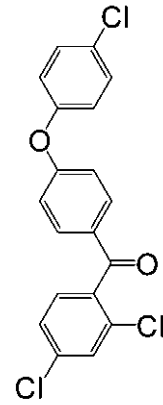
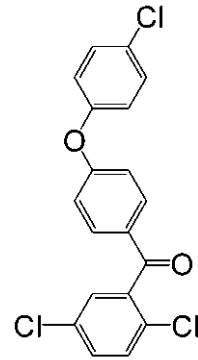
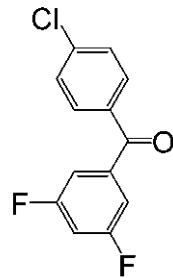
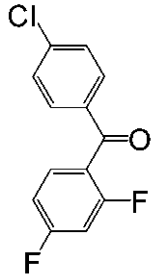
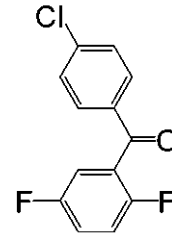
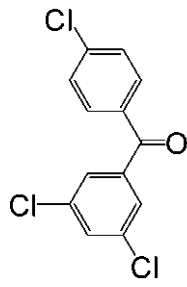
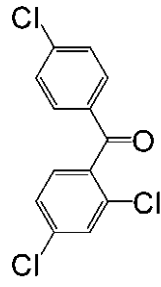
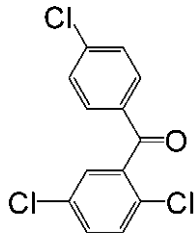
20

【0072】

上記モノマー(C)の具体例としては、下記式で示されるような化合物が挙げられる。

【0073】

【化 2 5】



【 0 0 7 4】

10

20

30

また、上記化合物において、例示した化合物に限られず、フッ素原子が塩素原子に置き換わった化合物、 $-CO-$ が $-SO_2-$ に置き換わった化合物、 $-SO_2-$ が $-CO-$ に置き換わった化合物、ならびに、フッ素原子が塩素原子に置き換わり、かつ、 $-CO-$ が $-SO_2-$ に置き換わった化合物なども挙げられる。

【0076】

本発明にかかる分岐点を有する芳香族化合物は、たとえば、以下に示す求核置換反応により合成することができる。

まず、フェノール性水酸基またはフェノール性チオール基を有する前記モノマー(B)又は(D)を、対応するアルカリ金属塩とする。このために、誘電率の高い極性溶媒中で、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、または、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などのアルカリ金属化合物を加える。上記誘電率の高い極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイド、N,N-ジメチルイミダゾリジノンなどが挙げられる。上記アルカリ金属は、フェノール性水酸基に対して、通常1.1~2倍当量、好ましくは1.2~1.5倍当量で用いる。

10

【0077】

次いで、水と共沸する溶媒、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどを共存させて、上記モノマー(B)又は(D)のアルカリ金属塩と、ハロゲン化物である前記モノマー(A)又は(C)とを反応させる。モノマー(A)及び(C)は、反応性の観点から、フッ素化合物または塩素化合物であることが好ましい。

20

【0078】

反応条件のうち、上記モノマー類の比率は、以下の様に設定される。

(a) 分岐点を導入するモノマーにモノマー(C)を用いる場合

モノマー(C)の量は、モノマー(A)1モルに対し、0.01~0.2モル、好ましくは0.01~0.1モル、より好ましくは0.03~0.1モルの範囲の量で用いられる。モノマー(B)の量は、モノマー(A)と(C)の合計で1モルに対し、0.1~4.0モル、好ましくは0.3~2.8モル、より好ましくは0.5~2.0モルの範囲の量で用いられる。

(b) 分岐点を導入するモノマーにモノマー(D)を用いる場合

30

モノマー(D)の量は、モノマー(B)1モルに対し、0.01~0.2モル、好ましくは0.01~0.1モル、より好ましくは0.03~0.1モルの範囲の量で用いられる。モノマー(B)と(D)の量は、モノマー(A)1モルに対し、合計で0.1~4.0モル、好ましくは0.3~2.8モル、より好ましくは0.5~2.0モルの範囲の量で用いられる。

(c) 分岐点を導入するモノマーにモノマー(C)、(D)両方を用いる場合

モノマー(C)のモノマー(A)に対する量およびモノマー(D)のモノマー(B)に対する量は、それぞれそれぞれを単独で用いる場合(上記(a)および(b))と同様で用いられる。それぞれの量は、モノマー(A)と(C)の合計で1モルに対し、モノマー(B)と(D)の合計で0.1~4.0モル、好ましくは0.3~2.8モル、より好ましくは0.5~2.0モルの範囲の量で用いられる。

40

【0079】

また、反応温度は60~300、好ましくは80~250の範囲である。反応時間は15分~100時間、好ましくは1時間~24時間の範囲である。

なお、次の共重合反応を考えると、分岐点を有する芳香族化合物の末端基がフッ素原子、塩素原子となるよう、モノマー(A)とモノマー(B)とのモル比を調節することが望ましい。また、必要に応じて、反応に用いたモノマー(A)1モルに対して、0.01~1モルのモノマー(A)を末端キャップ剤として添加してもよい。

【0080】

以上に挙げたモノマー(A)~(D)を用いて製造される芳香族化合物は、たとえば、

50

下記式で表される構造を有する。

CI - [分岐を有しない構造単位 - O - 分岐を有する構造単位 - O] - [モノマー(A)] - CI

ここで、[分岐を有しない構造単位 - O - 分岐を有する構造単位 - O]は、1個又は複数の分岐を有しない構造単位と1個又は複数の分岐を有する構造単位が不規則にエーテル結合している構造を示す。また、[モノマー(A)] - CIの構造部分は、モノマー(A)に由来する。

【0081】

さらに、分岐を有しない構造単位は、下記式で表される構造を有する。

[モノマー(A)] - O - [モノマー(B)]

また、分岐を有する構造単位は、下記式のいずれかで表される構造を有する。

[モノマー(C)] - O - [モノマー(B)]

[モノマー(A)] - O - [モノマー(D)]

ここで、[モノマー(A)]は、モノマー(A)に由来する構造部分を、[モノマー(B)]は、モノマー(B)に由来する構造部分を、[モノマー(C)]は、モノマー(C)に由来する構造部分を、[モノマー(D)]は、モノマー(D)に由来する構造部分をそれぞれ示す。

【0082】

芳香族化合物の具体例は、下表に示される

【0083】

【表1】

分岐を有しない構造単位	分岐を有する構造単位
[モノマー(A)]-O-[モノマー(B)]	[モノマー(C)]-O-[モノマー(B)]
[モノマー(A)]-O-[モノマー(B)]	[モノマー(A)]-O-[モノマー(D)]

【0084】

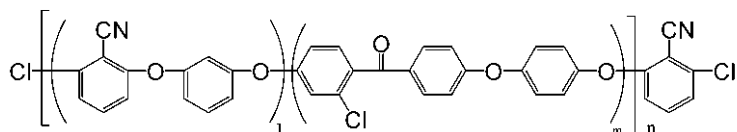
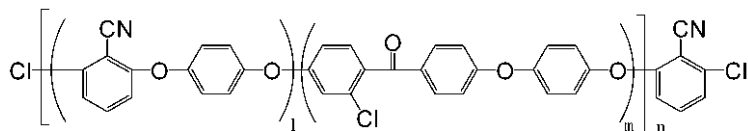
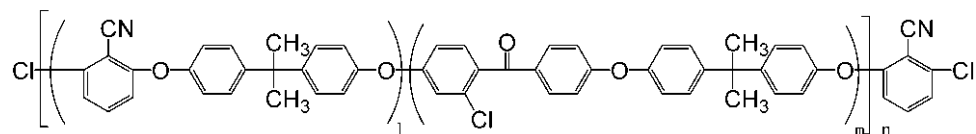
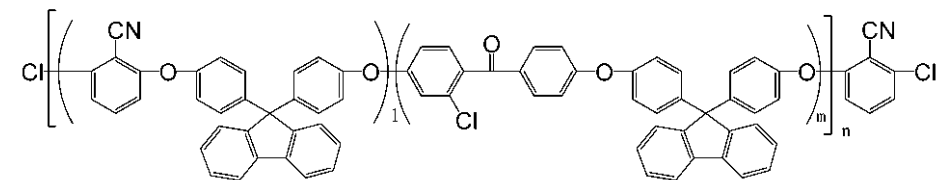
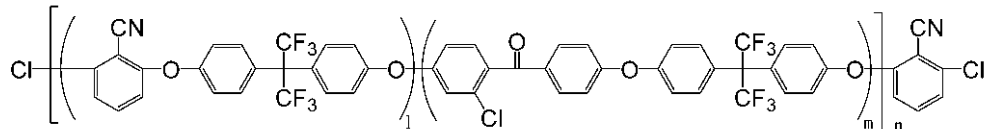
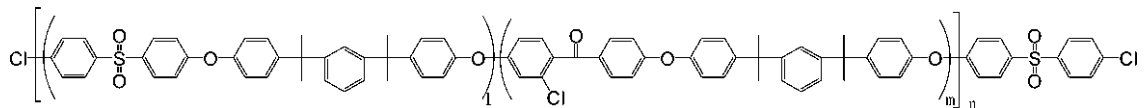
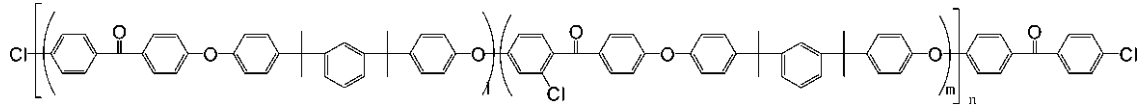
このような化合物として、たとえば以下のものが例示される。

【0085】

10

20

【化28】

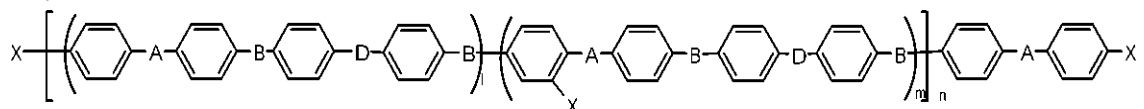


【0087】

以上に挙げたモノマー(A)~(D)を用いて製造される本発明の芳香族化合物の例として、たとえば下記式(1A)で表されるものが挙げられる。

【0088】

【化29】



(1A)

【0089】

式中、Aは、互いに同一であっても異なっていてもよく、-CO-または-SO₂-であり、Bは酸素原子であり、Dは-C(CF₃)₂-であり、Xは塩素原子である。

上記例示および式(1A)中、1、mは、1+m=100であり、1、m>0である。1とmは、用いるハロゲン化モノマーの量により調節可能である。mが多くなれば、より分岐構造の多い重合体を得られ、mが少なくなれば分岐構造の少ない重合体を得られる。

【0090】

<分岐状ポリアリーレン系重合体>

10

20

30

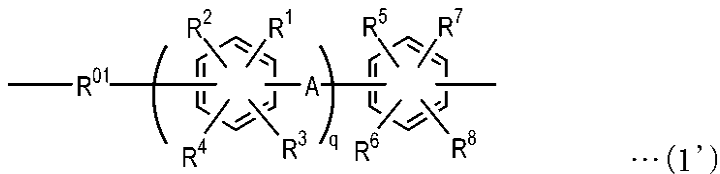
40

50

本発明に係る分岐状ポリアリーレン系重合体は、前記分岐点を有する芳香族化合物に由来する下記式(1')で表される構造単位[1]を必須成分として含む。さらに、構造単位[1]とともに、(5)式で表されるスルホン酸基を有する構造単位[2]とを有してなる。より詳しくは、該重合体は、構造単位[1]どうしが式(1')の両末端の結合手を介して又は式(1')の分岐点の結合手を介して結合すると共に、これらの結合手の少なくとも一部が構造単位[2]と結合した構造を有する。また、構造単位[2]は、構造単位[1]の末端の結合手に結合してもよいし、構造単位[1]の分岐点の結合手に結合してもよい。

【0091】

【化30】



10

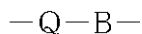
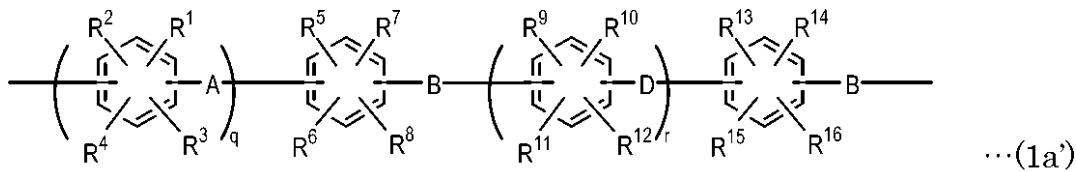
【0092】

(R⁰¹は、下記式(1a')および(1b')で表される構造単位がそれぞれ独立に1~40個結合してなる。該式(1a')および(1b')の構造単位は、規則的に結合していても、不規則に結合していてもよく、また(1a')で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックと下記式(1b')で表される構造単位のみが互いに結合した構造ブロックとが結合した構造を形成してもよい。)

20

【0093】

【化31】



...(1b')

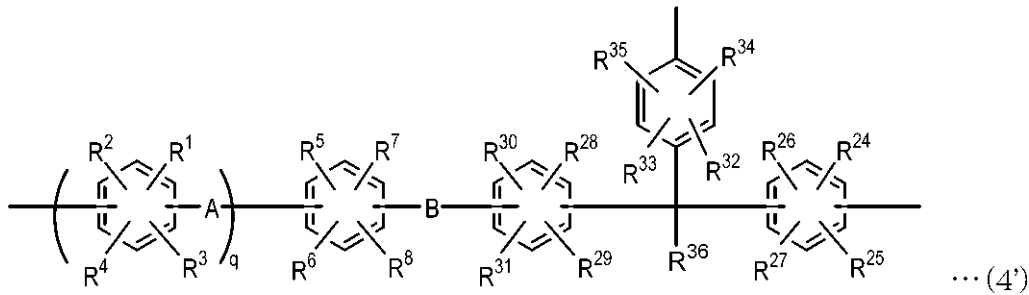
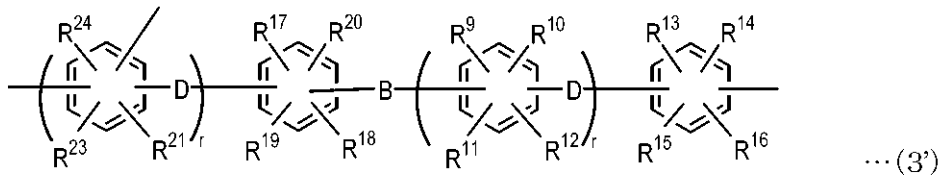
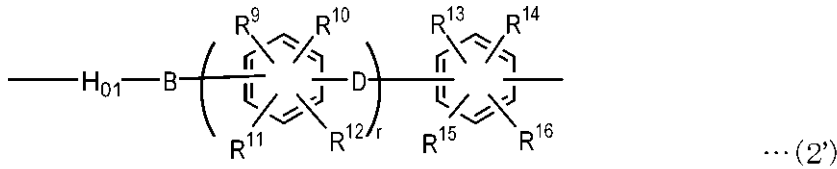
【0094】

[式中、A、Dはそれぞれ独立に直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_i- (iは1~10の整数である)、-(CH₂)_j- (jは1~10の整数である)、-CR''₂- (R''は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Bは独立に酸素原子または硫黄原子を示し、Qは下記式(2')~(4')で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。

【0095】

30

【化32】



【0096】

[式(2')~(4')中、A、D、Bおよびは上記一般式(1')と同じ定義であり、 H_{01} は下記式(2-a')~(2-b')で表される構造から選ばれる少なくとも一種の構造である。

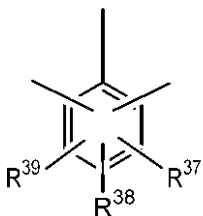
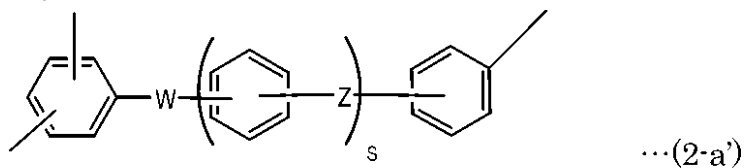
$R^1 \sim R^{36}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリアル基、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基を示す。

【0097】

q、rは、それぞれ独立に、0~4の整数を示す。]

【0098】

【化33】



【0099】

[式(2-a')および(2-b')中、Wは $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-C(CF_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Zは直接結合または、 $-(CH_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、 $R^{37} \sim R^{39}$ は、 $R^1 \sim R^{36}$ と同じである。また、 s は0~4の整数を示す。]

前記スルホン酸基を有する構造単位[2]としては、下記式(5)で表される構造を有していることが好ましい。

10

20

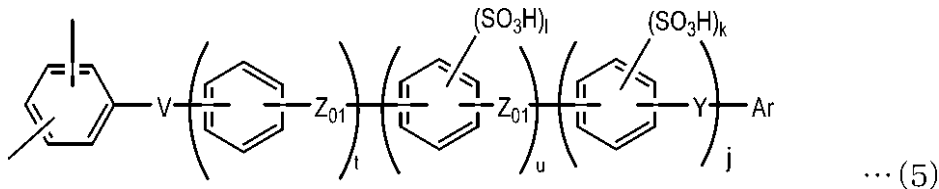
30

40

50

【0100】

【化34】



【0101】

〔式(5)中、Vは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、 Z_{01} は直接結合または、 $-(\text{CH}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Yは $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ または $-\text{SO}-$ を示し、Arは $-\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CH}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{O}(\text{CF}_2)_p\text{SO}_3\text{H}$ で表される置換基を有する芳香族基を示す。 t は $0 \sim 2$ の整数を示し、 u は $0 \sim 2$ の整数を示し、 j は $0 \sim 2$ の整数を示す(ただし、 u が $1 \sim 2$ の場合は j は 0 であり、 j が $1 \sim 2$ の場合 u は 0 である)。 l および k は、 $1 \sim 4$ の整数を示す。〕

分岐状ポリアリーレン系重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算で、1万 \sim 100万、好ましくは2万 \sim 50万、より好ましくは10万 \sim 40万である。

【0102】

分岐状ポリアリーレン系重合体のイオン交換容量は、通常 $0.3 \sim 5 \text{ meq/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 4 \text{ meq/g}$ 、さらに好ましくは $0.8 \sim 3.5 \text{ meq/g}$ である。イオン交換容量が上記範囲よりも低いと、プロトン伝導度が低く、発電性能が低くなる傾向にあり、上記範囲を超えると、耐水性が大幅に低下する傾向にある。

【0103】

上記イオン交換容量は、たとえば、構造単位(1)および(5)の種類、使用割合、組み合わせなどを変えることにより、調整することができる。なお、本発明の分岐状ポリアリーレン系重合体は、構造単位(1)を $0.01 \sim 100$ モル%、好ましくは $0.1 \sim 99.9$ モル%の割合で、さらに好ましくは $1 \sim 99.9$ モル%の割合で、構造単位(5)を $99.99 \sim 0$ モル%、好ましくは $99.9 \sim 0.01$ モル%の割合で、さらに好ましくは $99 \sim 0.1$ モル%の割合で含有することが望ましい。

【0104】

<スルホン酸基を有する分岐状ポリアリーレン系重合体の製造方法>

本発明の分岐状ポリアリーレン系重合体は、前記式(6)で表されるモノマーおよび下記式(7)で表されるモノマーと、式(8-a) \sim (8-c)または(9)で表されるモノマーの少なくとも1種とを縮合させたのち、得られた前記式(1)で表される芳香族化合物と、式(10)で表されるスルホン酸化合物とを反応させ、さらにスルホン酸エステル基を加水分解またはエステル交換反応を行い、スルホン酸基としたものである。

【0105】

かかる重合体は、たとえば、特開2004-137444号公報に記載の方法で合成することができる。

具体的には、まず、上記したようにして前記式(1)で表される分岐点を有する芳香族化合物を合成したのち、かかる芳香族化合物と、前記式(5)で表される構造単位の前駆体となる下記式(10)で表される化合物を用い、触媒の存在下で共重合させ、スルホン酸エステル基を有する分岐状ポリアリーレンを製造し、該スルホン酸エステル基を脱エステル化して、スルホン酸エステル基をスルホン酸基に変換することにより合成することができる。

【0106】

10

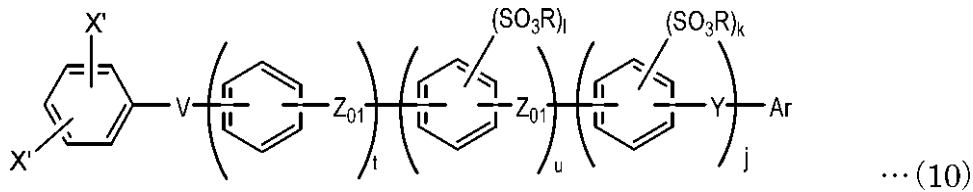
20

30

40

50

【化 3 5】



【 0 1 0 7 】

X、V、Z₀₁、Y、Arおよびt,u,jは前記した通りである。Rは炭素原子数4～20の炭化水素基を示し、具体的にはtert-ブチル基、iso-ブチル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、2-エチルヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基、テトラヒドロフルフリル基、2-メチルブチル基、3,3-ジメチル-2,4-ジオキソランメチル基などの直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基、脂環式炭化水素基、5員の複素環を有する炭化水素基などが挙げられる。これらのうちネオペンチル基、テトラヒドロフルフリル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基が好ましく、さらにはネオペンチル基がより好ましい。) 10

上記重合の際に用いられる触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、このような触媒系としては、(i)遷移金属塩および配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という。)、または、配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)と、(ii)還元剤とを必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために「塩」を添加してもよい。 20

【 0 1 0 8 】

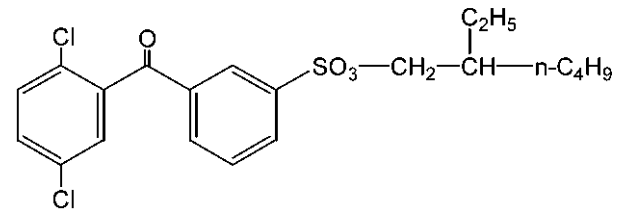
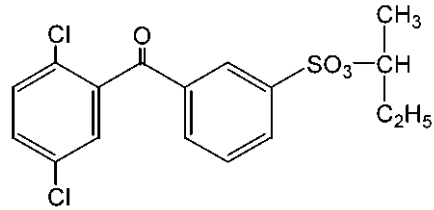
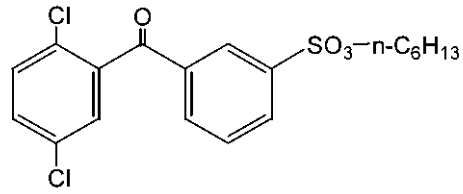
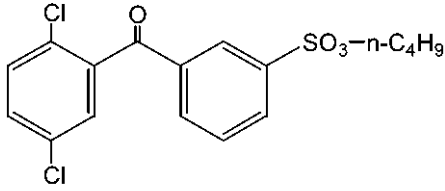
これらの触媒成分の具体例、各成分の使用割合、反応溶媒、濃度、温度、時間等の重合条件などは、特開2001-342241号公報に記載されている化合物および条件等を参考にして使用または設定することができる。

【 0 1 0 9 】

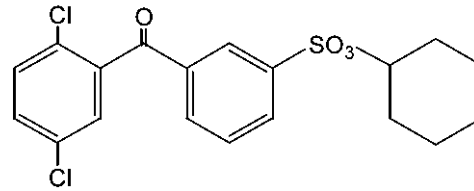
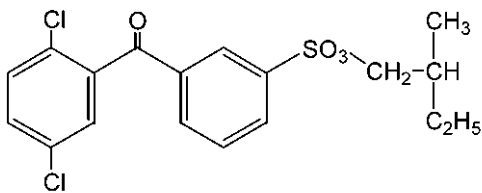
式(10)で表される化合物としては、

【 0 1 1 0 】

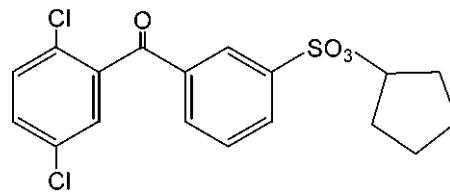
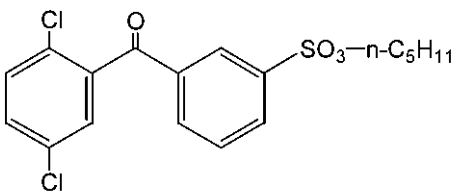
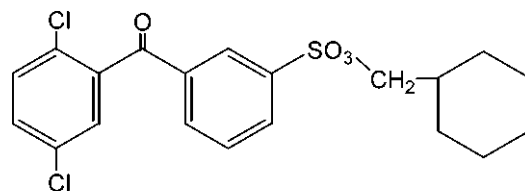
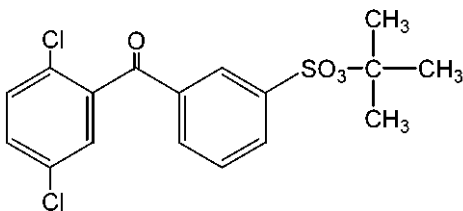
【化36】



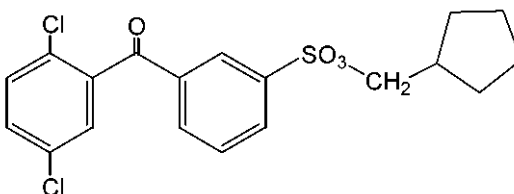
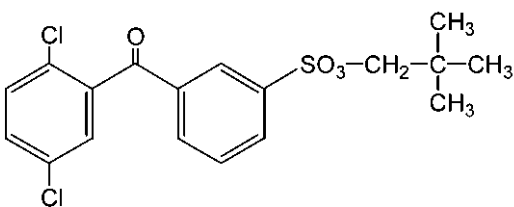
10



20



30



【0111】

なお、スルホン酸基は、どの位置に結合していてもよいが、好ましくはメタ位であることが望ましい。これらのなかでも、好ましいのは、下記式(5a)で表される化合物である。

40

【0112】

【化37】



(5a)

【0113】

である。

50

このようなスルホン酸エステル化合物は、たとえば特開2004-137444号公報に記載されているように、以下の工程により得ることができる。

(1) スルホン化 スルホン酸ナトリウム塩化(例えば、アセチル硫酸、苛性ソーダ) 例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノンの1,2-ジクロロメタン溶液に、5倍モルのアセチル硫酸の1,2-ジクロロメタン溶液を60 で3~5時間反応させる。反応後、1-プロパノールで反応を終結させ、3倍モルのNaOH水溶液に注ぐ。得られた溶液を濃縮していくと微粉のスルホン酸ナトリウム塩が得られる。

(2) スルホン酸クロライド化(例えば、塩化ホスホリル)

例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノン-3'-スルホン酸ナトリウムに対し、約3~4倍(重量/容積)の溶媒(スルホラン/アセトニトリル=4/6(容積比)の混合溶媒)に溶解させ、70 に加温し、塩化ホスホリルを10 付近で、5時間程度反応させる。反応後、大過剰の冷水で希釈し、生成物を沈殿させる。濾過後、トルエンで再結晶し、精製結晶を得る。

【0114】

なお、(1)で用いたアセチル硫酸の代わりに5~10倍モル量のクロロスルホン酸を用いれば、一挙にスルホン化クロリドに転換できる。

(3) スルホン酸エステル化(例えば、i-ブチルアルコール)

例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノン-3'-スルホン酸クロライドに対し、等量以上(通常1~3倍モル)のi-ブチルアルコールとピリジンを冷却した混合溶液に、スルホン酸クロライドを滴下して反応させる。反応は~20 までに抑える。反応時間は反応スケールにもよるが10分~5時間程度である。反応混合液を希塩酸処理、水洗した後、酢酸エチルで目的物を抽出する。抽出液を濃縮分離後、メタノールで再結晶する。

【0115】

共重合後、スルホン酸エステル基を加水分解するが、かかる加水分解は、

(1) 少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに、上記ポリアリーレンを投入し、5分間以上攪拌する方法

(2) トリフルオロ酢酸中で上記ポリアリーレンを80~120 程度の温度で5~10時間程度反応させる方法

(3) ポリアリーレン中のスルホン酸エステル基(-SO₃R)1モルに対して1~3倍モルのリチウムプロマイドを含む溶液、例えばN-メチルピロリドンなどの溶液中で上記ポリアリーレンを80~150 程度の温度で3~10時間程度反応させた後、塩酸を添加する方法

などを挙げることができる。

【0116】

〔固体高分子電解質膜〕

本発明の固体高分子電解質膜(以下、電解質膜)は、上記のような方法で得られる、上記構造単位(1)および構造単位(5)を有する分岐状ポリアリーレン系重合体を溶剤中で溶解または膨潤させ、それを基体上に流延してフィルム状に成形するキャスト法などにより成膜することができる。

【0117】

上記基体としては、通常の溶液キャスト法に用いられる基体であれば特に限定されず、たとえばプラスチック製、金属製などの基体を用いられ、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどの熱可塑性樹脂からなる基体を用いられる。

【0118】

共重合体を溶解または膨潤させる溶媒としては、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン、アセトニトリル等の非プロトン系極性溶剤;ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤;メタノール、エタノール、プロパノール、iso-プロピルアルコール、sec-ブチアルコール、tert-ブチアルコール

10

20

30

40

50

ル等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 γ -ブチラクトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン等のエーテル類などが挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、溶解性および溶液粘度の観点から、N-メチル-2-ピロリドン（以下「NMP」ともいう）が好ましい。

【0119】

また、上記溶媒として、非プロトン系極性溶剤と他の溶剤との混合物を用いる場合、該混合物の組成は、非プロトン系極性溶剤が95～25重量%、好ましくは90～25重量%、他の溶剤が5～75重量%、好ましくは10～75重量%（ただし、合計を100重量%とする）である。他の溶剤の量が上記範囲内にあると、溶液粘度を下げる効果に優れる。このような非プロトン系極性溶剤と他の溶剤との組み合わせとしては、非プロトン系極性溶剤としてNMP、他の溶剤として幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があるメタノールが好ましい。

10

【0120】

共重合体を溶解させた溶液のポリマー濃度は、共重合体の分子量にもよるが、通常、5～40重量%、好ましくは7～25重量%である。ポリマー濃度が上記範囲よりも低いと、厚膜化し難く、また、ピンホールが生成しやすい傾向にあり、上記範囲を超えると、溶液粘度が高すぎてフィルム化し難く、また、表面平滑性に欠けることがある。

20

【0121】

なお、溶液粘度は、共重合体の分子量、ポリマー濃度、添加剤の濃度などによっても異なるが、通常、2,000～100,000 mPa·s、好ましくは3,000～50,000 mPa·sである。溶液粘度が上記範囲よりも低いと、成膜中の溶液の滞留性が悪く、基体から流れてしまうことがあり、上記範囲を超えると、粘度が高過ぎて、ダイからの押し出しができず、流延法によるフィルム化が困難となることがある。

【0122】

上記のようにして成膜した後、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬すると、未乾燥フィルム中の有機溶媒を水と置換することができ、膜中の残留溶媒量を低減することができる。なお、成膜後、未乾燥フィルムを水に浸漬する前に、未乾燥フィルムを予備乾燥してもよい。予備乾燥は、未乾燥フィルムを通常50～150℃の温度で、0.1～10時間保持することにより行われる。

30

【0123】

未乾燥フィルム（予備乾燥後のフィルムも含む。以下同じ。）を水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式でもよく、基板フィルム（たとえば、PET）上に成膜された状態の積層フィルムのまま、または基板から分離した膜を、水に浸漬させて巻き取っていく連続方式でもよい。また、バッチ方式の場合は、処理後のフィルム表面に皺が形成されることを抑制するために、未乾燥フィルムを枠にはめるなどの方法で、水に浸漬させることが好ましい。

【0124】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際の水の使用量は、未乾燥フィルム1重量部に対して、10重量部以上、好ましくは30重量部以上、より好ましくは50重量部以上である。水の使用量が上記範囲であれば、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量を少なくすることができる。また、浸漬に使用する水を交換したり、オーバーフローさせたりして、常に水中の有機溶媒濃度を一定濃度以下に維持しておくことも、得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量を低減することに有効である。さらに、プロトン伝導膜中に残存する有機溶媒量の面内分布を小さく抑えるためには、水中の有機溶媒濃度を攪拌等によって均質化させることが効果的である。

40

【0125】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際の水の温度は、置換速度および取り扱いやすさの点が

50

ら、通常5～80、好ましくは10～60の範囲である。高温ほど、有機溶媒と水との置換速度は速くなるが、フィルムの吸水量も多くなるので、乾燥後に得られるプロトン伝導膜の表面状態が悪化することがある。また、フィルムの浸漬時間は、初期の残存溶媒量、水の使用量および処理温度にもよるが、通常10分～240時間、好ましくは30分～100時間の範囲である。

【0126】

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後乾燥すると、残存溶媒量が低減された膜が得られるが、このようにして得られる膜の残存溶媒量は、通常5重量%以下である。また、浸漬条件によっては、得られる膜の残存溶媒量を1重量%以下とすることができる。このような条件としては、たとえば、未乾燥フィルム1重量部に対する水の使用量が50重量部以上であり、浸漬する際の水の温度が10～60、浸漬時間が10分～10時間である。

10

【0127】

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後、フィルムを30～100、好ましくは50～80で、10～180分、好ましくは15～60分乾燥し、次いで、50～150で、好ましくは500mmHg～0.1mmHgの減圧下、0.5～24時間真空乾燥することにより、膜を得ることができる。

【0128】

本発明のプロトン伝導膜は、その乾燥膜厚が、通常10～100μm、好ましくは20～80μmである。

20

[実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0129】

<実施例1>

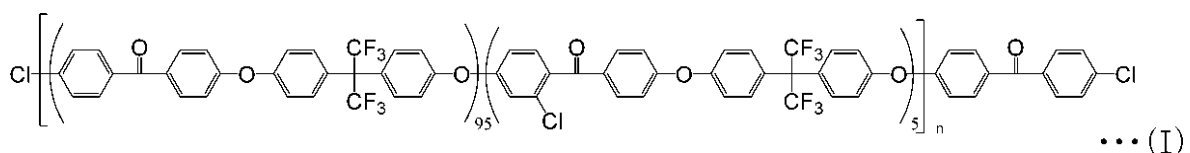
攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管を取り付けた1Lの三口フラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン97.6g(290mmol;モノマー(B))、4,4'-ジクロロベンゾフェノン73.9g(294mmol;モノマー(A))、2,4,4'-トリクロロベンゾフェノン4.4g(15mmol;モノマー(C-a))、炭酸カリウム52.2g(377mmol)をはかりとった。窒素置換後、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)436mL、トルエン218mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を130で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を190に上げ、2時間攪拌を続けた後、反応液を放冷後、テトラヒドロフラン(THF)300mLを加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩をろ過し、ろ液をメタノール3Lに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物をろ過、乾燥後、THF600mLに溶解し、これをメタノール2Lに注いで再沈殿させた。沈殿した白色粉末をろ過、乾燥し、下記一般式(I)で示される目的物145gを得た。GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量は12,000であった。また得られた化合物の¹H-NMRスペクトルを図1に示す。

30

40

【0130】

【化38】



【0131】

<実施例2>

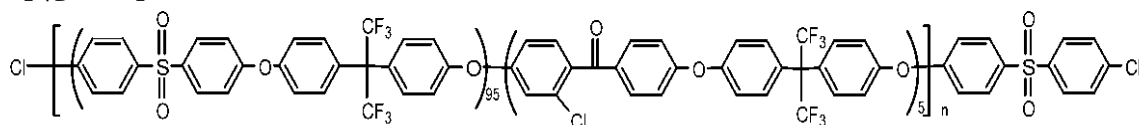
実施例1における、4,4'-ジクロロベンゾフェノンの代わりとして、4,4'-ジ

50

クロロジフェニルスルホン 84.5 g (294 mmol; モノマー(A)) を用いること以外は実施例と同様に行い、下記一般式(II)で示される目的物 153 g を得た。GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量は 11,000 であった。

【0132】

【化39】



…(II)

10

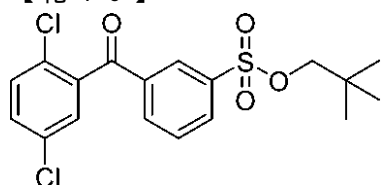
【0133】

<実施例3>

3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの調製

【0134】

【化40】



20

【0135】

攪拌機、冷却管を備えた3Lの三口フラスコに、クロロスルホン酸(233.0g、2モル)を加え、続いて2,5-ジクロロベンゾフェノン(100.4g、400ミリモル)を加え、100のオイルバスで8時間反応させた。所定時間後、反応液を砕氷(1000g)にゆっくりと注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、淡黄色の粗結晶(3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸クロリド)を得た。粗結晶は精製することなく、そのまま次工程に用いた。

【0136】

2,2-ジメチル-1-プロパノール(ネオペンチルアルコール)(38.8g、440ミリモル)をピリジン300mLに加え、約10に冷却した。ここに上記で得られた粗結晶を約30分かけて徐々に加えた。全量添加後、さらに30分攪拌し反応させた。反応後、反応液を塩酸水1000mL中に注ぎ、析出した固体を回収した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、粗結晶を得た。これをメタノールで再結晶し、目的物である3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの白色結晶を得た。得られた白色粉末の¹H-NMRスペクトルを図2に示す。

30

【0137】

攪拌機、温度計、窒素導入管をとりつけた1Lの三口フラスコに、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル51.4g(128.1mmol)、実施例1で得られたMn12,000の疎水性ユニット(I)22.5g(1.9mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド3.4g(5.2mmol)、ヨウ化ナトリウム0.58g(3.9mmol)、トリフェニルホスフィン13.64g(52.0mmol)、亜鉛20.4g(312mmol)をはかりとり、乾燥窒素置換した。

40

【0138】

ここにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)265mLを加え、反応温度を80に保持しながら3時間攪拌を続けた後、DMAc480mLを加えて希釈し、不溶物を濾過した。

【0139】

得られた溶液を攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた2Lの三口フラスコに入れた

50

。 115 に加熱攪拌し、臭化リチウム 31 g (355 mmol) を加えた。7 時間攪拌後、イオン交換水 7 L に注いで生成物を沈殿させた。ついで、アセトン、1 N 塩酸、純水の順で洗浄後、乾燥して目的の重合体 50 g を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 218,000、イオン交換容量は 2.3 meq/g であった。

【0140】

< 実施例 4 >

実施例 3 における疎水性ユニット (I) の代わりに実施例 2 で得られた疎水性ユニット (II) を用いる以外は同様に行い、目的の重合体 50 g を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 201,000、イオン交換容量は 2.3 meq/g であった。

< 比較例 1 >

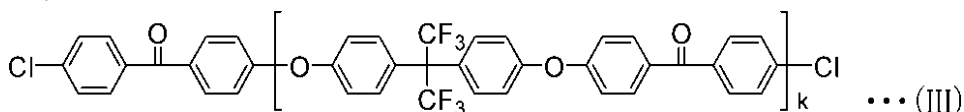
攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark 管、窒素導入の三方コックをとりつけた 1 L の三つ口のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン (ビスフェノール AF) 67.3 g (0.20 モル)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン (4,4'-DCBP) 60.3 g (0.24 モル)、炭酸カリウム 71.9 g (0.52 モル)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 300 mL、トルエン 150 mL をとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下 130 で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark 管で系外に除去しながら反応させると、約 3 時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を 130 から徐々に 150 まで上げた。その後、反応温度を徐々に 150 まで上げながら大部分のトルエンを除去し、150 で 10 時間反応を続けた後、4,4'-DCBP 10.0 g (0.40 モル) を加え、さらに 5 時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を 4 L のメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン 300 mL に溶解した。これをメタノール 4 L に再沈殿し、下記式 (III) で表される化合物 95 g (収率 85%) を得た。

【0141】

実施例 3 における疎水性ユニット (I) の代わりに、式 (III) で示される Mn12,000 の疎水性ユニットを用いる以外は同様に行い、目的の重合体 58 g を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 196,000、イオン交換容量は 2.3 meq/g であった。

【0142】

【化 4 1】



【0143】

< 比較例 2 >

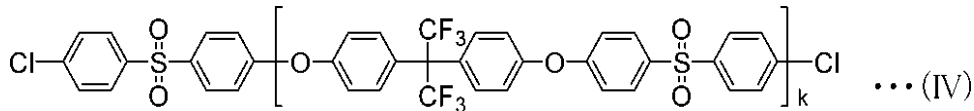
前記比較例 1 において、4,4'-ジクロロベンゾフェノンの代わりとして、ビス(4-クロロフェニル)スルホン (BCPS) を使用し、その最初の仕込量を 53.5 g (0.214 モル) とし、後添加する仕込み量を 3.3 g (0.0133 モル) としたこと、また炭酸カリウムの使用量を 58.0 g (0.42 モル) に変えた以外は、比較例 1 と同様にして重合を行った。その結果、式 (IV) で表される重合体が 96% の収率で 120 g 得られた。GPC (THF 溶媒) で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は 4,600、重量平均分子量は 7,600 であった。また、得られた重合体は THF、NMP、DMAc、スルホランなどに可溶で、Tg は 158、熱分解温度は 513 であった。

【0144】

実施例 3 における疎水性ユニット (I) の代わりに、下記式 (IV) で示される Mn11,000 の疎水性ユニットを用いる以外は同様に行い、目的の重合体 52 g を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 190,000、イオン交換容量は 2.3 meq/g であった。

【0145】

【化42】



【0146】

< 比較例 3 >

攪拌機、温度計、窒素導入管をとりつけた 1 L の三口フラスコに、2,5-ジクロロベンゾフェノン-3'-スルホン酸ネオペンチル 51.4 g (128.1 mmol)、比較例 1 で用いた Mn12,000 の疎水性ユニット (III) 22.5 g (1.9 mmol)、2,4,4'-トリクロロベンゾフェノン 4.4 g (15 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 3.4 g (5.2 mmol)、ヨウ化ナトリウム 0.58 g (3.9 mmol)、トリフェニルホスフィン 13.64 g (52.0 mmol)、亜鉛 20.4 g (312 mmol) をはかりとり、乾燥窒素置換した。

10

【0147】

ここに N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 250 mL を加え、反応温度を 80 に保持しながら 3 時間攪拌を続けた後、DMAc 600 mL を加えて希釈し、不溶物を濾過した。

【0148】

得られた溶液を攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた 2 L の三口フラスコに入れた。115 に加熱攪拌し、臭化リチウム 30 g (349 mmol) を加えた。7 時間攪拌後、イオン交換水 7 L に注いで生成物を沈殿させた。ついで、アセトン、1 N 塩酸、純水の順で洗浄後、乾燥して目的の重合体 47 g を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 236,000、イオン交換容量は 2.3 meq/g であった。

20

[評価方法]

(評価用フィルムの作製)

実施例 3, 4 および比較例 1 ~ 3 で得られたポリマーをそれぞれ濃度 12 ~ 16 % で N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、ガラス板上にキャストした後、乾燥して膜厚 40 μm のフィルムを得た。

【0149】

(分子量)

重合体の分子量は、GPC によってポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた。溶媒として臭化リチウムを添加した N-メチル-2-ピロリドンを用いた。

30

【0150】

(イオン交換容量)

得られたスルホン化ポリマーの水洗水が pH 4 ~ 6 になるまで洗浄して、フリーの残存している酸を除去して十分に洗浄し、乾燥した後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解させ、フェノールフタレインを指示薬とし、NaOH の標準液にて滴定し、中和点からイオン交換容量を求めた。

(耐水性試験)

まず、2 × 3 cm に切削した試料膜を 23 ~ 50 % RH の環境下で 8 時間以上静置し状態調節した後、重量、長辺と短辺の長さを精密に測定した。同試料膜を耐熱性樹脂容器に入れ、十分な量の水を加えて密栓した後、オープンまたはプレッシャークッカー試験機を用い、それぞれ 95、120 で 24 時間加熱処理した。加熱終了後、室温まで放冷し、試料膜を取出し、表面の水滴を軽く拭き取った後、各辺の長さ及び膜厚を測定した。さらに、試料膜を 23 ~ 50 % RH の環境下で 8 時間以上静置し状態調節した後、膜の重量を測定した。得られた数値を用い、試料の耐水性について以下の通り算出した。

40

重量保持率 (%) = (試験後の膜重量 (g) / 試験前の膜重量 (g)) × 100

寸法変化率 (%) = (試験後の長辺 (cm) / 試験前の長辺 (cm)) + (試験後の短辺 (cm) / 試験前の短辺 (cm)) / 2 × 100

膜厚変化率 (%) = (試験後の膜厚 (μm)) / (試験前の膜厚 (μm)) × 100

50

【 評価結果 】

得られたフィルムを用い、耐水性試験およびプロトン伝導度の測定を実施した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 5 1 】

【 表 2 】

		実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
イオン交換容量	meq/g	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
(重量保持率)						
95°C×24時間	%	100	100	97	99	96
120°C×24時間		100	100	89	90	83
(膜厚変化率)						
95°C×24時間	%	125	125	159	153	165
120°C×24時間		180	160	280	250	300
(寸法変化率)						
95°C×24時間	%	103	102	128	128	118
120°C×24時間		115	110	138	135	145

10

【 0 1 5 2 】

表 2 に示すとおり、本発明の疎水性ユニットを用いて合成されたスルホン化ポリマー（実施例 3 , 4）からなる膜は、高温加湿環境化において優れた膨潤抑制効果を発揮している。

20

【 図面の簡単な説明 】

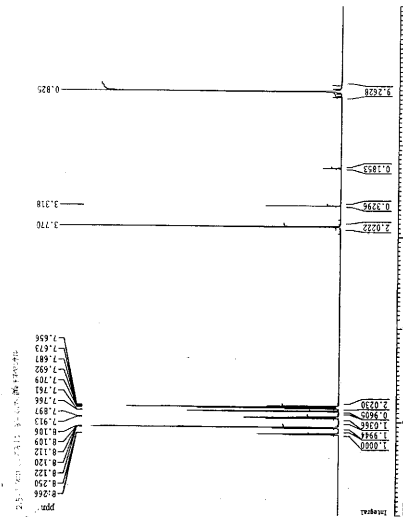
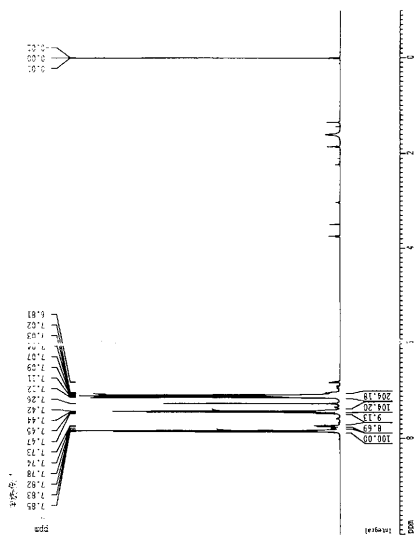
【 0 1 5 3 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られた化合物の¹H-NMRチャートを示す。

【 図 2 】 3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチルの¹H-NMRスペクトルを示す。

【 図 1 】

【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 山川芳孝
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 松本 淳

(56)参考文献 特開2003-113226(JP,A)
特表2007-523230(JP,A)
特開2005-194517(JP,A)
特開2009-238468(JP,A)
特開2004-137444(JP,A)
特開2006-206779(JP,A)
特開2006-176682(JP,A)
特開2008-288093(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 67/04
C08G 75/00 - 75/32
C08G 79/00 - 79/14
C08G 81/00 - 85/00
H01M 8/00 - 8/02
H01M 8/08 - 8/24