

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5076273号
(P5076273)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	P
HO 1 B	1/06	(2006.01)	HO 1 B	1/06	A
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10	

請求項の数 1 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2004-355676 (P2004-355676)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成16年12月8日(2004.12.8)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2005-197235 (P2005-197235A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成17年7月21日(2005.7.21)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成19年10月17日(2007.10.17)		特許業務法人 S S I N P A T
(31) 優先権主張番号	特願2003-410668 (P2003-410668)	(74) 代理人	100103218
(32) 優先日	平成15年12月9日(2003.12.9)		弁理士 牧村 浩次
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	川井 淳司
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン伝導性ポリマーセグメント(A)および非イオン伝導性ポリマーセグメント(B)を有し、イオン伝導性ポリマーセグメント(A)と非イオン伝導性ポリマーセグメント(B)が共有結合しているポリアリーレンブロック共重合体からなる膜であって、

イオン伝導性ポリマーセグメント(A)がスルホン酸基を有するポリアリーレンであり

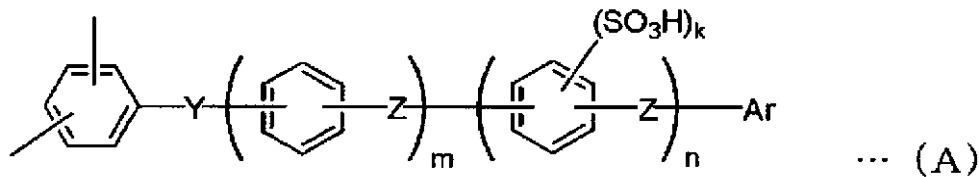
上記共重合体のモルフォロジーとして、イオン伝導性ポリマーセグメント(A)が連続相を形成し、

上記共重合体は、該共重合体を形成する主鎖骨格が芳香環を結合基で共有結合させた構造を有し、

スルホン酸基量が0.5~3 meq/gの範囲にあり、ポリスチレン換算重量平均分子量2万~80万の範囲にあり、

上記イオン伝導性ポリマーセグメント(A)が、下記一般式(A)で表される繰り返し構成単位を含み、上記非イオン伝導性ポリマーセグメント(B)が、下記一般式(B)で表される繰り返し構成単位を含み；

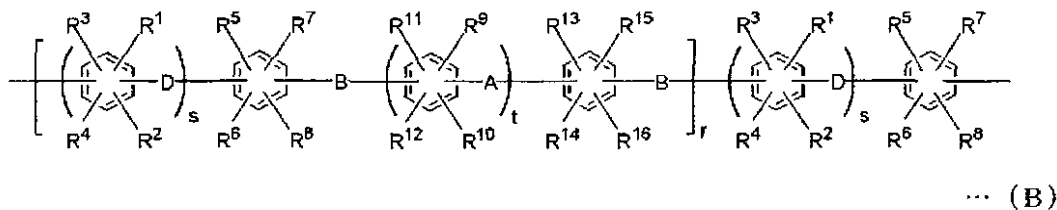
【化1】



(式中、Yは2価の電子吸引性基を示し、Zは2価の電子供与基または直接結合を示し、Arは $-SO_3H$ で表される置換基を有する芳香族基を示し、mは0～10の整数を示し、nは0～10の整数を示し、kは1～4の整数を示す。)

10

【化2】



(式中、AおよびDは、互いに同一でも異なっていてもよく、直接結合または、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_l-$ (l は1～10の整数である)、 $-(CH_2)_l-$ (l は1～10の整数である)、 $-C(R')_2-$ (R' はアルキル基、フッ化アルキル基またはアリール基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、シクロヘキシリデン基およびフルオレニ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、互いに同一でも異なっていてもよく、酸素原子または硫黄原子であり、 $R^1 \sim R^{16}$ 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、アリール基、アリール基、ニトロ基、ニトリル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示し、sおよびtは、互いに同一でも異なっていてもよく、0～4の整数を示し、rは0または1以上の整数を示す。)

20

30

該膜を90の水に30分間浸漬したとき、その吸水された水のうち、30～0に融解温度を示す水が共重合体1g当たり0.01g～3.0gであ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、固体高分子型燃料電池に用いられる電解質用途に好適なプロトン伝導膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は基本的に2つの触媒電極と、電極に挟まれた固体電解質膜とから構成される。燃料である水素は一方の電極でイオン化され、この水素イオンは固体電解質膜中を拡散した後に他方の電極で酸素と結合する。このとき2つの電極を外部回路で接続していると、電流が流れ、外部回路に電力を供給する。ここで固体電解質膜は、水素イオンを拡散させると同時に、燃料ガスの水素と酸素を物理的に隔離し且つ電子の流れを遮断する機能を担っている。

【0003】

このような固体電解質膜は、親水性チャネル(イオン伝導チャネル)に形成される水のクラスターを通して、水素イオンを拡散させるとされている。そのため、低湿度下では水の乾燥により、また、低温では水の凍結によりイオン伝導性が大幅に低下するという問題

40

50

があった。そのイオン伝導に関しては、膜中のイオン伝導性基に吸着・束縛される水分量および膜中でイオン伝導性基が形成するチャネル構造が極めて重要であると考えられている。

【 0 0 0 4 】

本発明者は、このような従来技術における問題点に鑑み検討した結果、イオン伝導性ポリマーセグメント (A) および非イオン伝導性ポリマーセグメント (B) からなる膜のイオン伝導性基に吸着された水のうち、 $-30 \sim 0$ に融解温度を示す水分量を十分に確保することで、水の低湿度下での乾燥および低温下での凍結を抑制でき、低湿度および低温の環境下でも十分なプロトン伝導度を有する高分子固体電解質膜が得られることを見出した。さらに、膜のモルフォロジーとして、イオン伝導性ポリマーセグメント (A) が連続相を形成することで、 $-30 \sim 0$ に融解温度を示す水分量を十分にもつ高分子固体電解質膜が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明の課題は、低湿度および低温の環境下でも十分なプロトン伝導度を有するプロトン伝導膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明によれば下記プロトン伝導膜が提供されて、本発明の前記目的が達成される。

20

(1)

イオン伝導性ポリマーセグメント (A) および非イオン伝導性ポリマーセグメント (B) とを有する共重合体からなる膜であって、該膜を 90 の水に 30 分間浸漬したとき、その吸水された水のうち、 $-30 \sim 0$ に融解温度を示す水が共重合体 1 g あたり 0 . 0 1 g ~ 3 . 0 g であることを特徴とするプロトン伝導膜。

(2)

上記共重合体のモルフォロジーとして、イオン伝導性ポリマーセグメント (A) が連続相を形成することを特徴とする上記 (1) に記載のプロトン伝導膜。

(3)

上記共重合体は、イオン伝導性ポリマーセグメント (A) と非イオン伝導性ポリマーセグメント (B) が共有結合しているブロック共重合体であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載のプロトン伝導膜。(4)

30

上記共重合体は、該共重合体を形成する主鎖骨格が芳香環を結合基で共有結合させた構造を有することを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載のプロトン伝導膜。

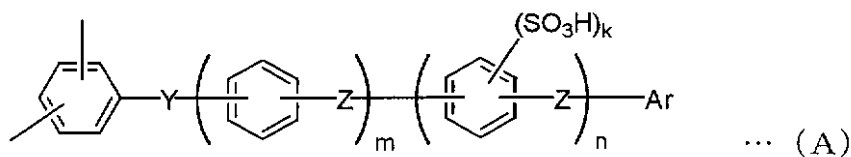
(5)

上記イオン伝導性ポリマーセグメント (A) が、下記一般式 (A) で表される繰り返し構成単位を含み、上記非イオン伝導性ポリマーセグメント (B) が、下記一般式 (B) で表される繰り返し構成単位を含むことを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のプロトン伝導膜；

【 0 0 0 7 】

40

【化 1】



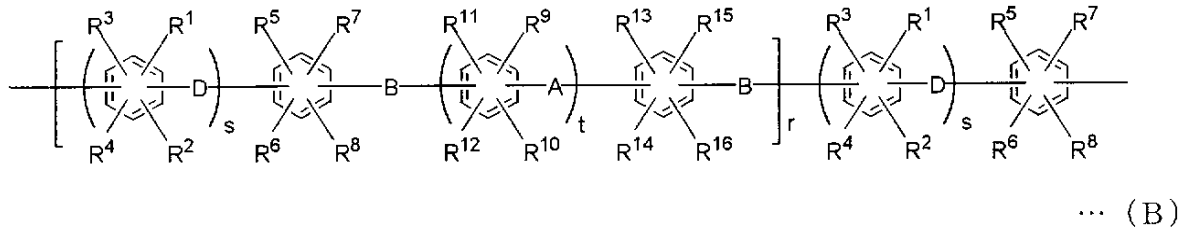
【 0 0 0 8 】

(式中、 Y は 2 価の電子吸引性基を示し、 Z は 2 価の電子供与基または直接結合を示し、 Ar は $-\text{SO}_3\text{H}$ で表される置換基を有する芳香族基を示し、 m は 0 ~ 10 の整数を示し、 n は 0 ~ 10 の整数を示し、 k は 1 ~ 4 の整数を示す。) 。

50

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



【 0 0 1 0 】

10

(式中、AおよびDは、互いに同一でも異なってもよく、直接結合または、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、 $-(CH_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、 $-C(R')_2-$ (R' はアルキル基、フッ化アルキル基またはアリール基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、シクロヘキシリデン基およびフルオレニ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、互いに同一でも異なってもよく、酸素原子または硫黄原子であり、 $R^1 \sim R^{16}$ 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、アリール基、ニトロ基、ニトリル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示し、 s および t は、互いに同一でも異なってもよく、0~4の整数を示し、 r は0または1以上の整数を示す。)

20

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 1 】

本発明に係るプロトン伝導膜は、低湿度および低温の環境下でも十分なプロトン伝導度を有する。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 1 2 】

以下本発明に係るプロトン伝導膜について具体的に説明する。

本発明に係るプロトン伝導膜は、イオン伝導性基を有するイオン伝導性ポリマーセグメント(A)およびイオン伝導性基を有さない非イオン伝導性ポリマーセグメント(B)とを有する共重合体からなる膜であって、該膜を90%の水に30分間浸漬したとき、その吸水された水のうち、 $-30 \sim 0$ ℃に融解温度を示す水が共重合体1g当たり0.01g~3.0gである。

30

【 0 0 1 3 】

($-30 \sim 0$ ℃に融解温度を示す水分量)

膜中に吸着された水には、一般的に不凍水、0℃以下に融解温度を示す水および自由水があり、不凍水は、イオン伝導性ポリマーセグメントと強い相互作用で結びついた水、0℃以下に融解温度を示す水は、イオン伝導性ポリマーセグメントと弱い相互作用で結びついた水、あるいは、不凍水と弱い相互作用で結びついた水、自由水はイオン伝導性基と相互作用をもたない水であると考えられる。そのため、不凍水および0℃以下に融解温度を示す水を増加させることにより、低湿度および低温下におけるプロトン伝導度を向上させることができる。しかし、不凍水はポリマーのイオン交換容量に大きく依存するため、材料面での制限が大きいが、0℃以下に融解温度を示す水は、膜中のイオン伝導性基の配置(モルフォロジー)にも大きな影響を受けるため、制御しやすい。

40

【 0 0 1 4 】

本発明に係るプロトン伝導膜は、該膜を90%の水に30分間浸漬したとき、その吸水された水のうち、 $-30 \sim 0$ ℃に融解温度を示す水がポリマー1gあたり0.01g~3.0g、好ましくは0.1g~2.0gである。

【 0 0 1 5 】

プロトン伝導膜中の $-30 \sim 0$ ℃に融解温度を示す水が上記範囲内であると、イオン

50

伝導性基と水との相互作用により、低湿度下での水の乾燥および低温下での水の凍結を抑制でき、低湿度および低温の環境下でも十分なプロトン伝導度を得ることができる。一方、上記範囲より少ないと、イオン伝導性基に吸着された水が少なく、十分なイオン伝導度を発現できないことがあり。また、上記範囲を超えると、プロトン伝導膜の膨潤・寸法変化が大きく、燃料電池の発電中に電極層面との剥れ、電極層のひび割れなどが発生する傾向にある。

【0016】

なお、プロトン伝導膜中の -30 ~ 0 に融解温度を示す水分量測定は、プロトン伝導膜を90の水に30分間浸漬した後、これを取り出し、示差走査熱量計(Thermal Analyser 2000; DuPont Instruments製)において、5/minで-100まで降温させ、次に、200まで昇温させる。その時の水の融解ピークの熱量から、ポリマー1gあたりの-30 ~ 0 に融解温度を示す水分量を算出している。すなわち、-30 ~ 0 に融解温度を示す水分量は、示差走査熱量計による測定において-30 ~ 0 の範囲内に観測される融解ピークから求めた値である。

【0017】

(モルフォロジー)

本発明に係るプロトン伝導膜は、該膜を形成する共重合体のモルフォロジーが、イオン伝導性ポリマーセグメント(A)(以下「セグメント(A)」ともいう。)が連続相を形成している。さらに、本発明に係るプロトン伝導膜を形成する共重合体は、イオン伝導性ポリマーセグメント(A)が等方的な連続相を形成することが好ましい。また、非イオン伝導性ポリマーセグメント(B)(以下「セグメント(B)」ともいう。)が非連続相を形成することが好ましく、さらに、セグメント(B)が島相に近い構造を形成することが好ましい。その構造の長周期は、1nm~200nmであることが好ましく、1nm~100nmであることがより好ましい。

【0018】

プロトン伝導膜を形成する共重合体において、セグメント(A)が連続相を形成すると、セグメント(A)からなるイオンチャネルが膜を貫通して均一に配置せしめられると共に、イオン伝導性基に吸着・束縛される水の量が増加し、低湿度下での水の乾燥および低温下での水の凍結を抑制でき、低湿度および低温の環境下でも十分なプロトン伝導度を得ることができる。

【0019】

一方、セグメント(A)が非連続相を形成すると、セグメント(A)が、膜を貫通して均一に確保できないと共に、セグメント(A)に吸着・束縛できる水分量が減少し、低湿度および低温下の環境で十分なプロトン伝導度を発現できない。

【0020】

また、本発明に係るセグメント(A)およびセグメント(B)からなる共重合体は、セグメント(A)とセグメント(B)が共有結合しているブロック共重合体であることが好ましく、さらに、セグメント(A)とセグメント(B)を有する共重合体を形成する主鎖骨格が芳香環を結合基で共有結合させた構造を有することが好ましい。

さらに、本発明において、イオン伝導性基としては、スルホン酸基が好ましい。

【0021】

本発明において、プロトン伝導膜を形成する共重合体としては、下記一般式(A)で表される繰り返し構成単位(セグメント(A))と、下記一般式(B)で表される繰り返し構成単位(セグメント(B))とを含むスルホン酸基を有するポリアリーレン、例えば、下記一般式(C)で表されるスルホン酸基を有するポリアリーレンであることが好ましい。下記一般式(C)で表される共重合体を用いると、耐水性、機械的強度が向上するため、イオン交換容量を向上でき、それに伴い、-30 ~ 0 に融解温度を示す水も増加し、プロトン伝導度も向上するため、なお好ましい。

【0022】

(スルホン酸基を有するポリアリーレン)

ピル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基、ヘプタフルオロエチル基などのフッ化アルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基を挙げることができ、 $-C(R')_2-$ で表される構造の具体例としては、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(C_6H_5)_2-$ などである。

【0030】

これらのうち、直接結合または、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R')_2-$ (R' はアルキル基、フッ化アルキル基またはアリール基)、 $-O-$ 、シクロヘキシリデン基およびフルオレニデン基が好ましい。

【0031】

Bは、互いに同一でも異なってもよく、酸素原子または硫黄原子であり、酸素原子であることが好ましい。

10

$R^1 \sim R^{16}$ 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、アリール基、ニトロ基、ニトリル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。

【0032】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。アリル基としては、プロペニル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ペン

20

タフルオロフェニル基などが挙げられる。

sおよびtは、互いに同一でも異なってもよく、0~4の整数を示す。

rは0または1以上の整数を示し、上限は通常100、好ましくは1~80である。

【0033】

s、tの値と、A、B、D、 $R^1 \sim R^{16}$ の構造についての好ましい組み合わせとしては、(1) s = 1、t = 1であり、Aが $-C(R')_2-$ (R' はアルキル基、フッ化アルキル基またはアリール基)、シクロヘキシリデン基またはフルオレニデン基であり、Bが酸素原子であり、Dが $-CO-$ または、 $-SO_2-$ であり、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子またはフッ素原子である構造、

(2) s = 1、t = 0であり、Bが酸素原子であり、Dが $-CO-$ または、 $-SO_2-$ であり、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子またはフッ素原子である構造、

30

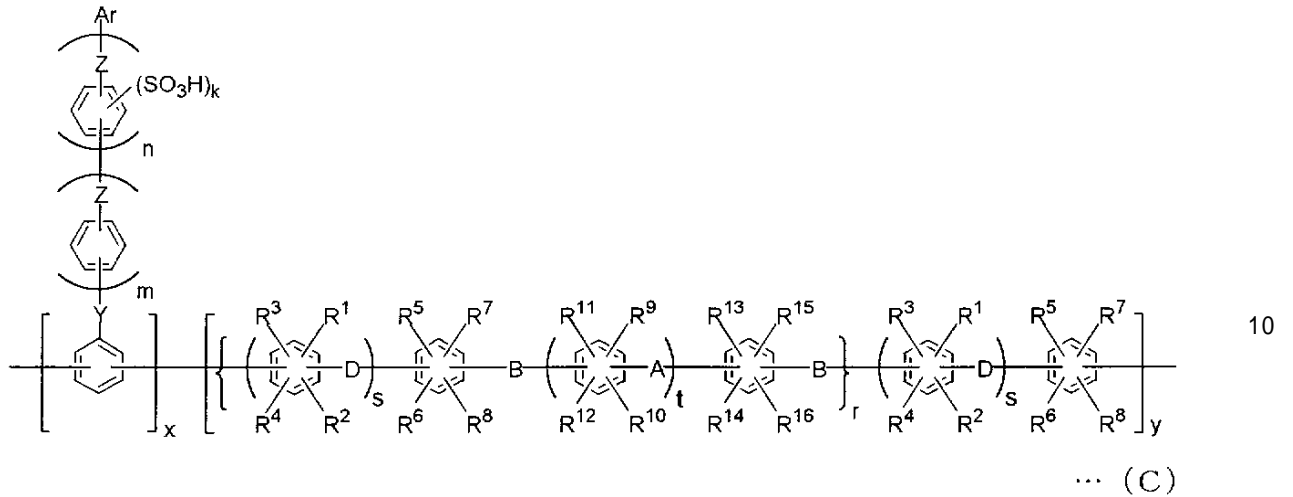
(3) s = 0、t = 1であり、Aが $-C(R')_2-$ (R' はアルキル基、フッ化アルキル基またはアリール基)、シクロヘキシリデン基またはフルオレニデン基であり、Bが酸素原子であり、 $R^1 \sim R^{16}$ が水素原子またはフッ素原子またはニトリル基である構造が挙げられる。

【0034】

スルホン酸基を有するポリアリーレンは、具体的には下記一般式(C)で表される重合体である。

【0035】

【化6】



【0036】

一般式 (C) において、A、B、D、Y、Z、Ar、k、m、n、r、s、t および $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ上記一般式 (A) および (B) 中の A、B、C、Y、Z、Ar、k、m、n、r、s、t および $R^1 \sim R^{16}$ と同義である。x、y は $x + y = 100$ モル%とした場合のモル比を示す。

20

本発明で用いられるスルホン酸基を有するポリアリーレンは、式 (A) で表される繰り返し構成単位すなわち x のユニットを 0.5 ~ 100 モル%、好ましくは 10 ~ 99.99 モル%の割合で、式 (B) で表される繰り返し構成単位すなわち y のユニットを 99.5 ~ 0 モル%、好ましくは 90 ~ 0.001 モル%の割合で含有している。

【0037】

(スルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法)

スルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記一般式 (A) で表される構造単位となりうるスルホン酸エステル基を有するモノマーと、上記一般式 (B) で表される構造単位となりうるオリゴマーとを共重合させ、スルホン酸エステル基を有するポリアリーレンを製造し、このスルホン酸エステル基を有するポリアリーレンを加水分解して、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。

30

【0038】

また、スルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記一般式 (A) で表される骨格を有しスルホン酸基、スルホン酸エステル基を有しない構造単位と、上記一般式 (B) の構造単位からなるポリアリーレンを予め合成し、この重合体をスルホン化することにより合成することもできる。

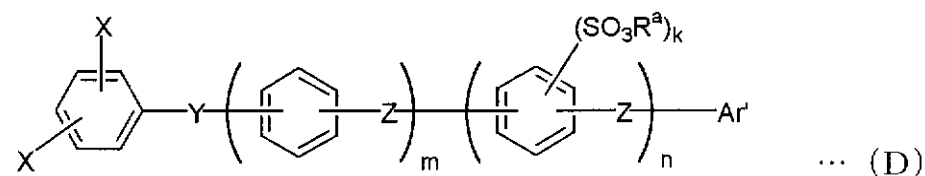
【0039】

上記一般式 (A) の構造単位となりうるモノマーと、上記一般式 (B) の構造単位となりうるオリゴマーとを共重合させてスルホン酸エステル基を有するポリアリーレンを合成する場合には、上記一般式 (A) の構造単位となりうるモノマーとしては、例えば下記一般式 (D) で表されるスルホン酸エステル (以下、「モノマー (D)」ともいう。) が用いられる。

40

【0040】

【化7】



【0041】

式(D)中、Xはフッ素を除くハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素)、 $-OSO_2Z$ (ここで、Zはアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。)から選ばれる原子または基を示し、Y、Z、m、nおよびkは、それぞれ上記一般式(A)中のY、Z、m、nおよびkと同義である。

【0042】

R^a は炭素原子数1~20、好ましくは4~20の炭化水素基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、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、アダマンタンメチル基、2-エチルヘキシル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスクロ[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、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル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n-ブチル基、ネオペンチル基、テトラヒドロフルフリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、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好ましい。

10

【0043】

Ar^1 は $-SO_3R^b$ で表されるスルホン酸エステルを有する芳香族基を示し、芳香族基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンチル基などが挙げられる。これらの基のうち、フェニル基、ナフチル基が好ましい。スルホン酸エステル $-SO_3R^b$ は、芳香族基に1個または2個以上置換しており、置換基 $-SO_3R^b$ が2個以上置換している場合には、これらのスルホン酸エステルは互いに同一でも異なってもよい。

20

【0044】

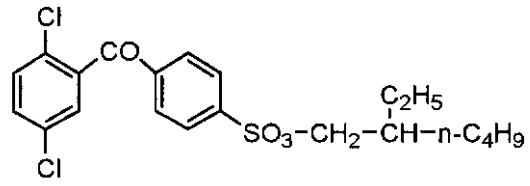
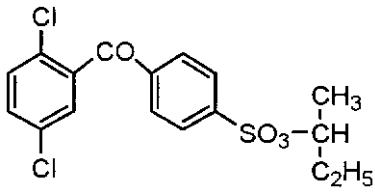
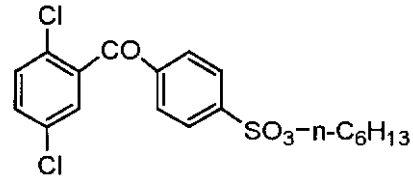
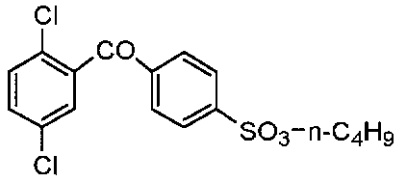
ここで、 R^b は炭素原子数1~20、好ましくは4~20の炭化水素基を示し、具体的には上記炭素原子数1~20の炭化水素基などが挙げられる。これらのうちn-ブチル基、ネオペンチル基、テトラヒドロフルフリル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプチルメチル基が好ましく、さらにはネオペンチル基が好ましい。

30

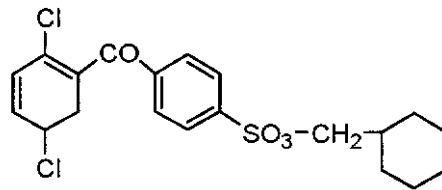
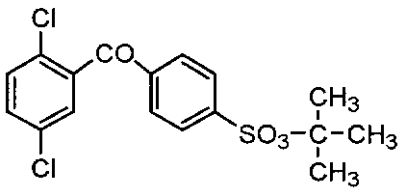
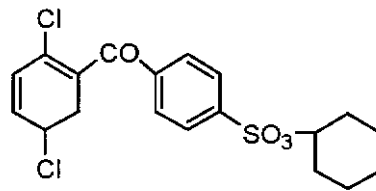
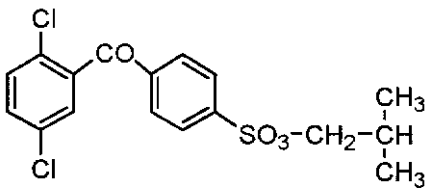
上記一般式(D)で表されるスルホン酸エステルの具体例としては、以下の様な化合物が挙げられる。

【0045】

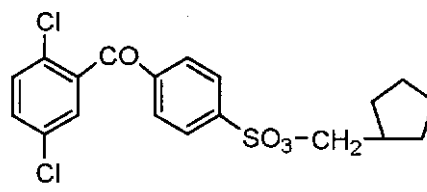
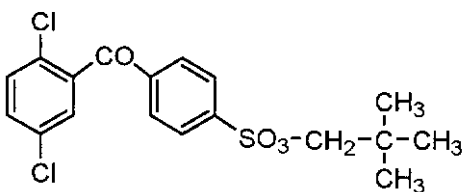
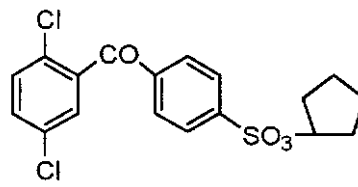
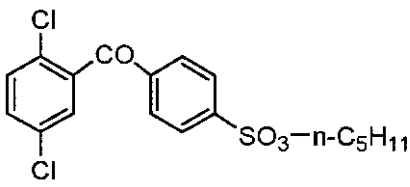
【化 8】



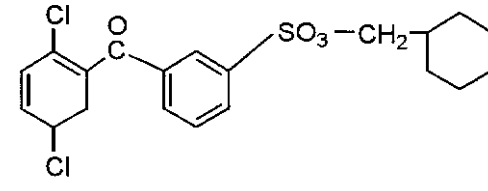
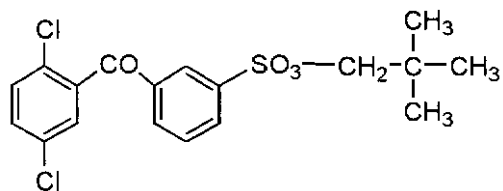
10



20



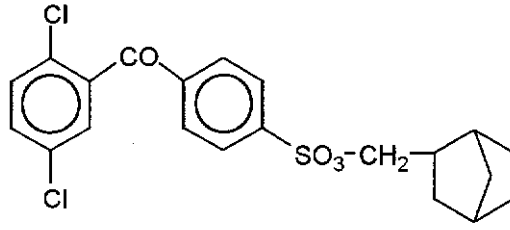
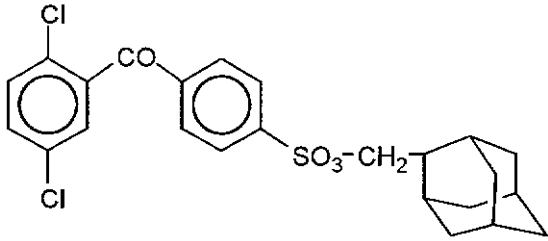
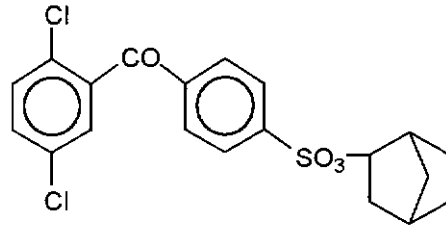
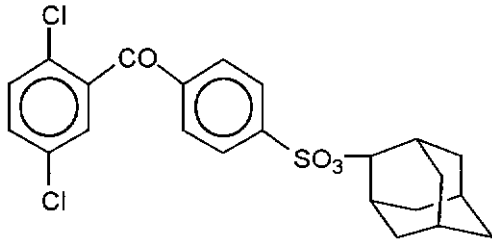
30



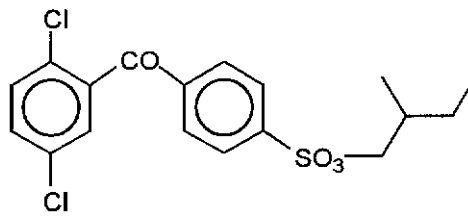
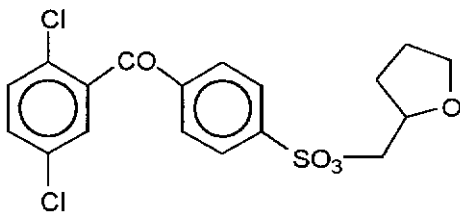
40

【 0 0 4 6 】

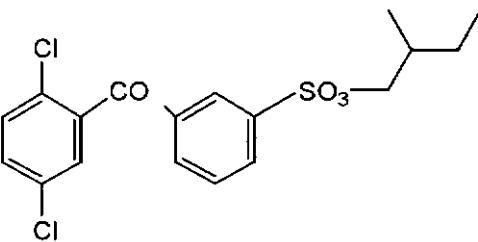
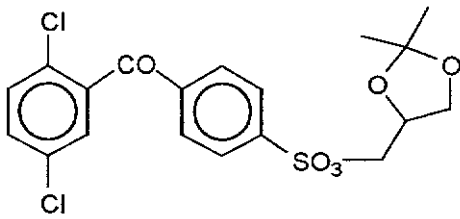
【化 9】



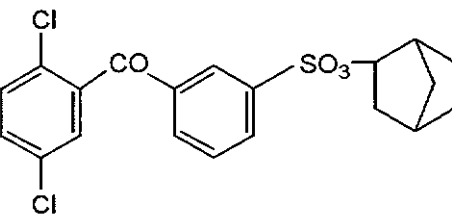
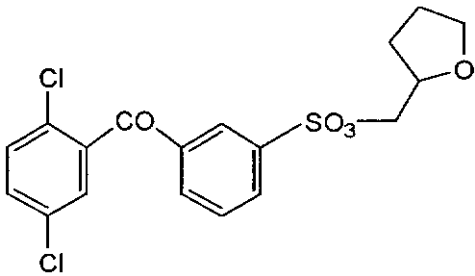
10



20



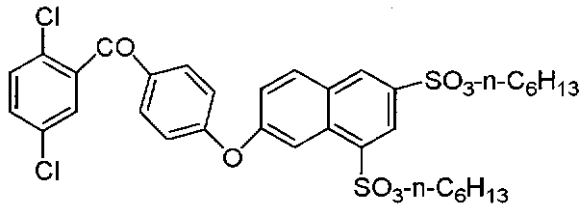
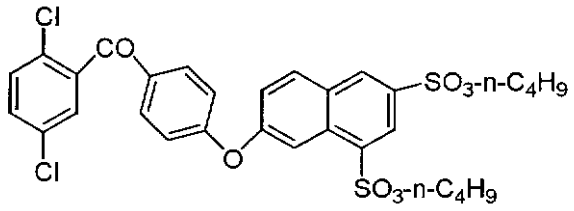
30



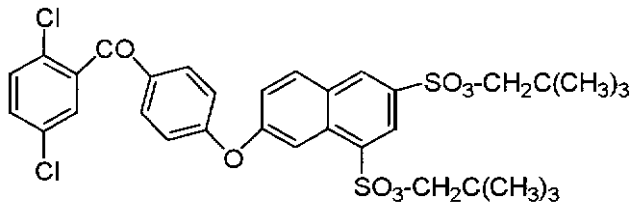
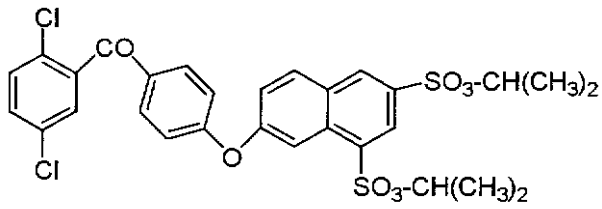
40

【 0 0 4 7 】

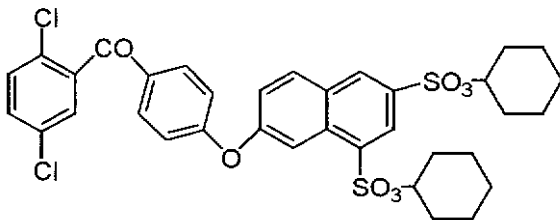
【化 1 0】



10



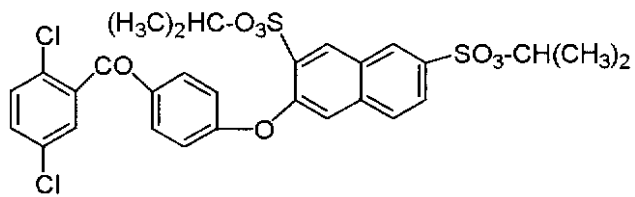
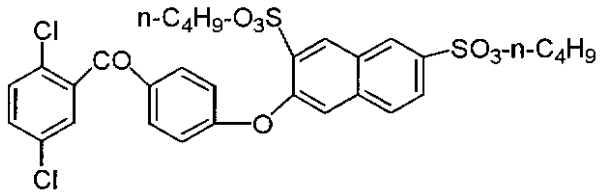
20



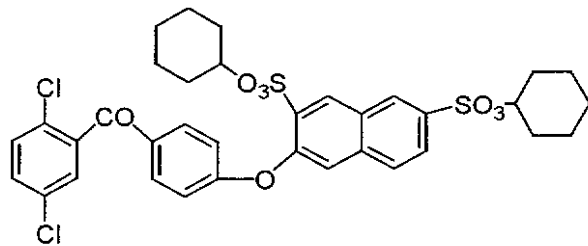
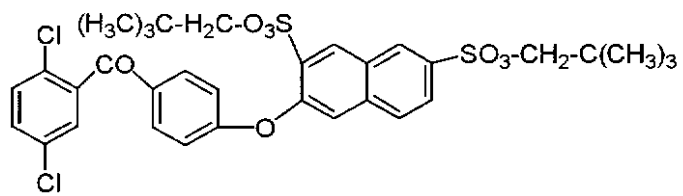
30

【 0 0 4 8】

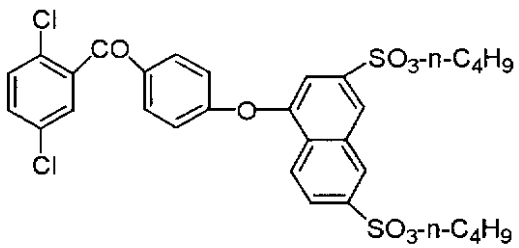
【化 1 1】



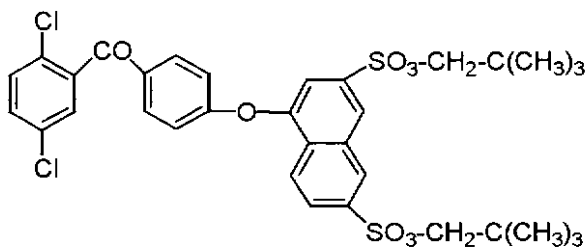
10



20



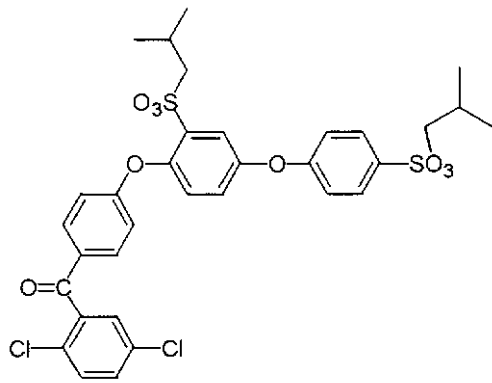
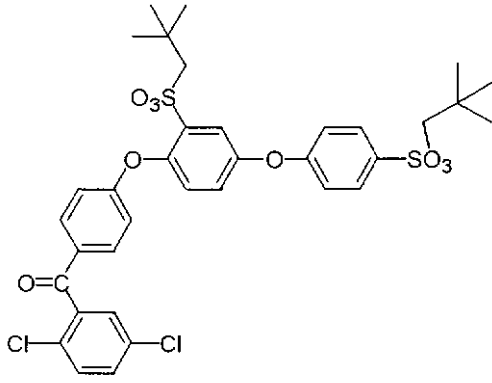
30



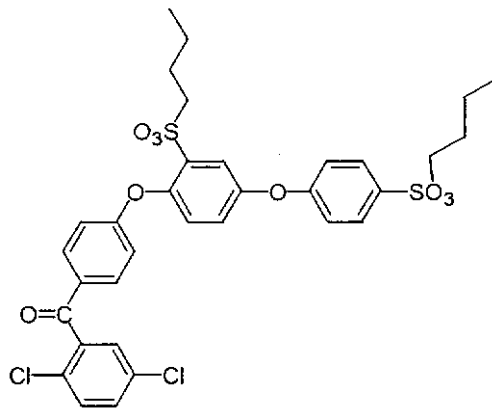
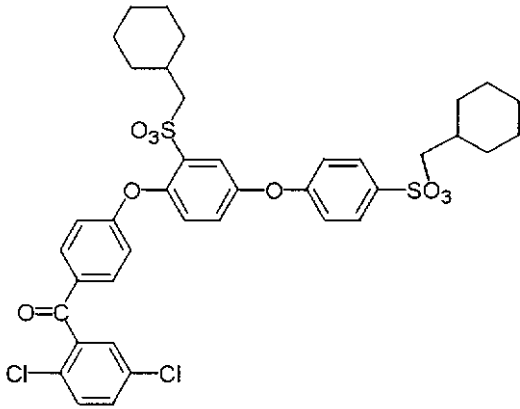
【 0 0 4 9 】

40

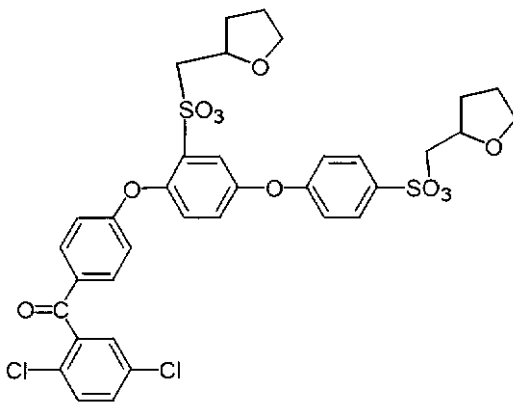
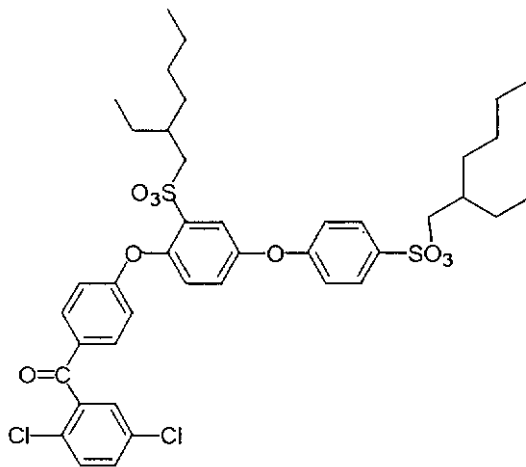
【化 1 2】



10



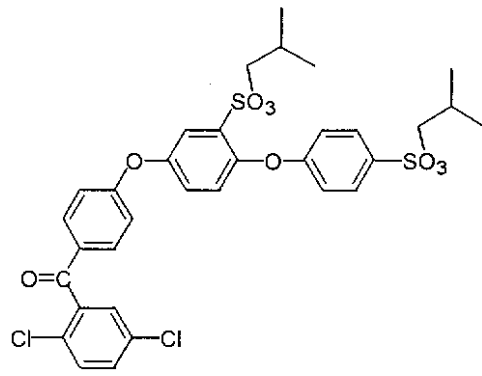
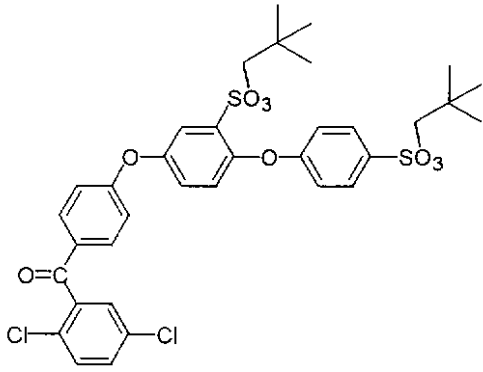
20



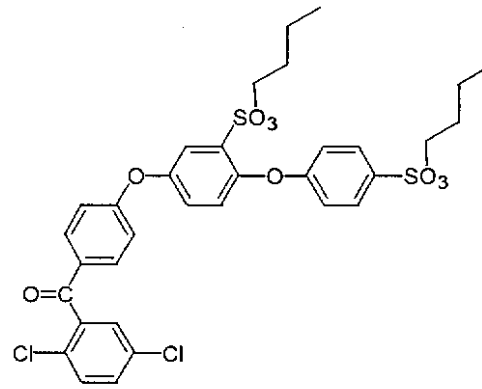
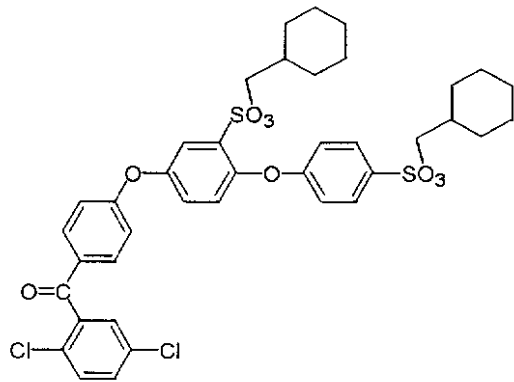
30

【 0 0 5 0 】

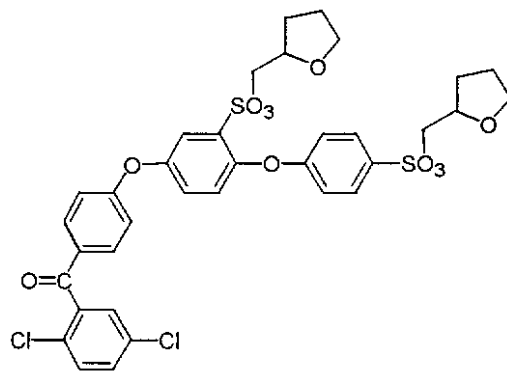
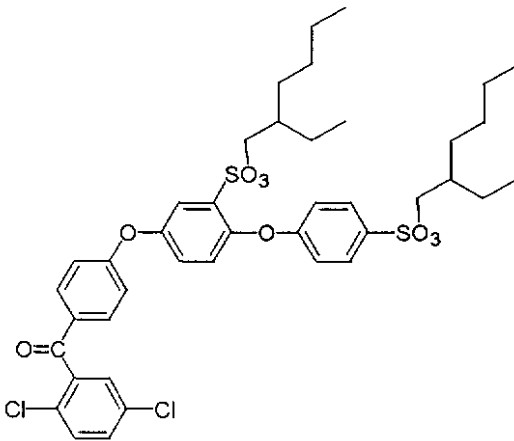
【化 1 3】



10



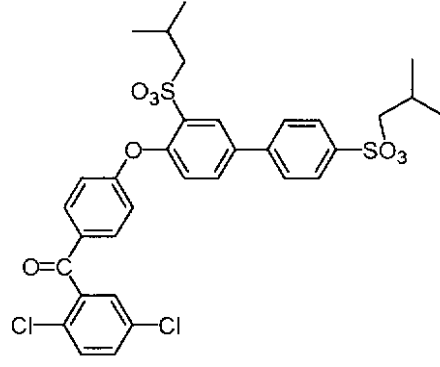
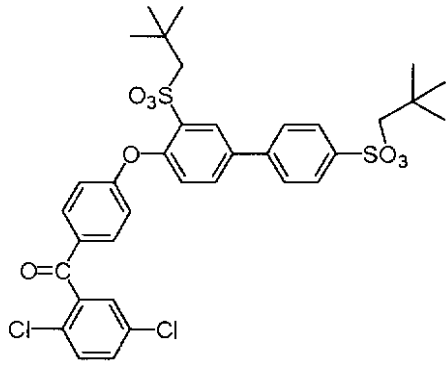
20



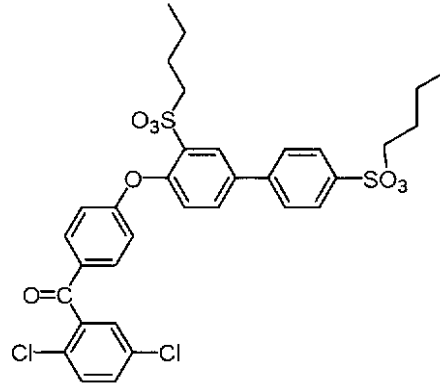
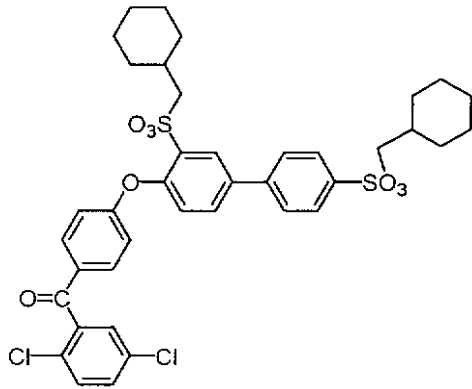
30

【 0 0 5 1】

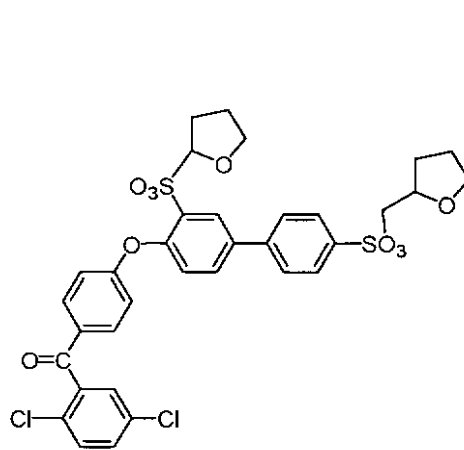
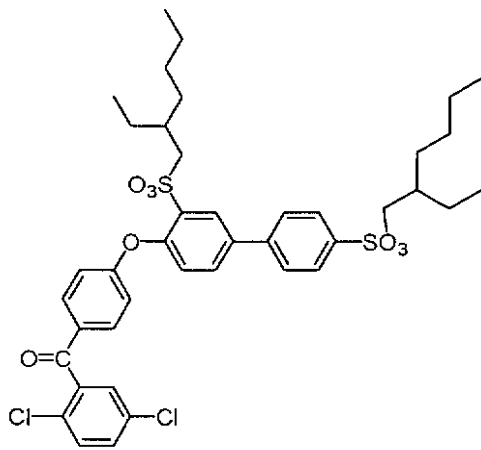
【化 1 4】



10



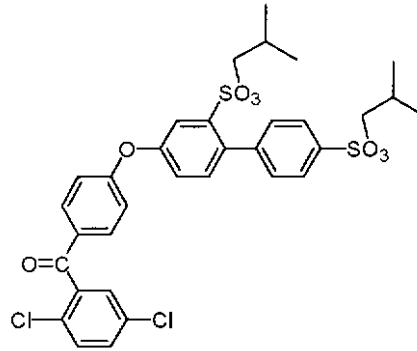
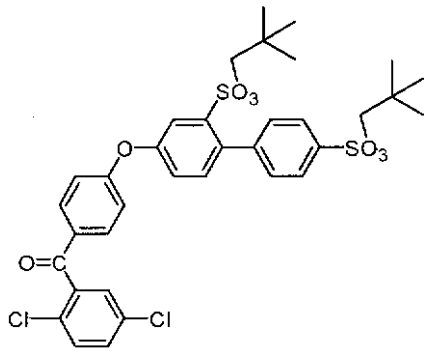
20



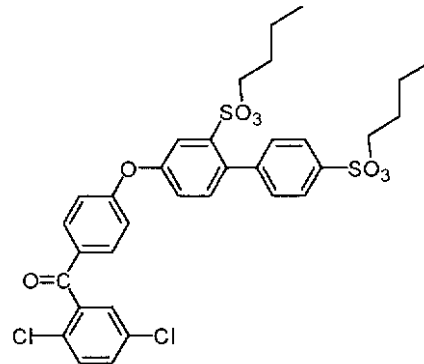
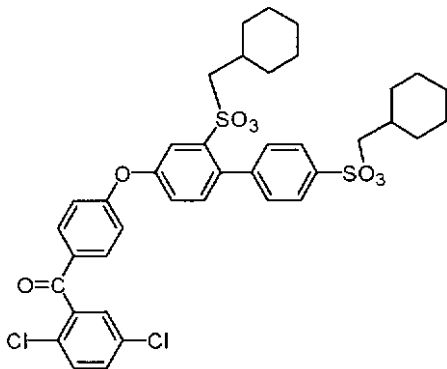
30

【 0 0 5 2】

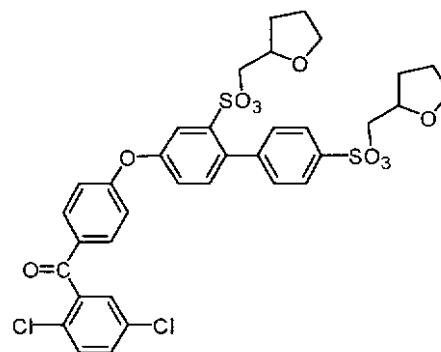
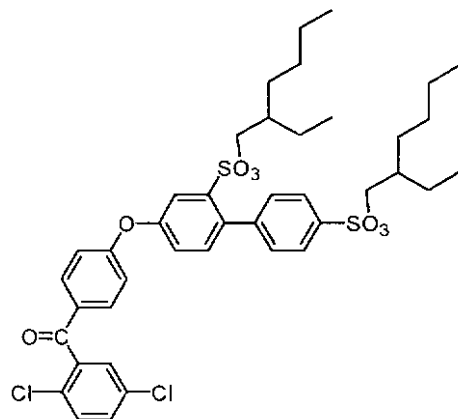
【化15】



10



20



30

【0053】

また、上記一般式(D)で表されるスルホン酸エステルとして、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、上記化合物において -CO- が -SO₂- に置き換わった化合物、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わり、かつ -CO- が -SO₂- に置き換わった化合物なども挙げられる。

【0054】

一般式(D)中のR^b基は1級アルコール由来で、炭素が3級または4級炭素であることが、重合工程中の安定性に優れ、脱エステル化によるスルホン酸の生成に起因する重合阻害や架橋を引き起こさない点で好ましく、さらには、これらのエステル基は1級アルコール由来で位が4級炭素であることが好ましい。

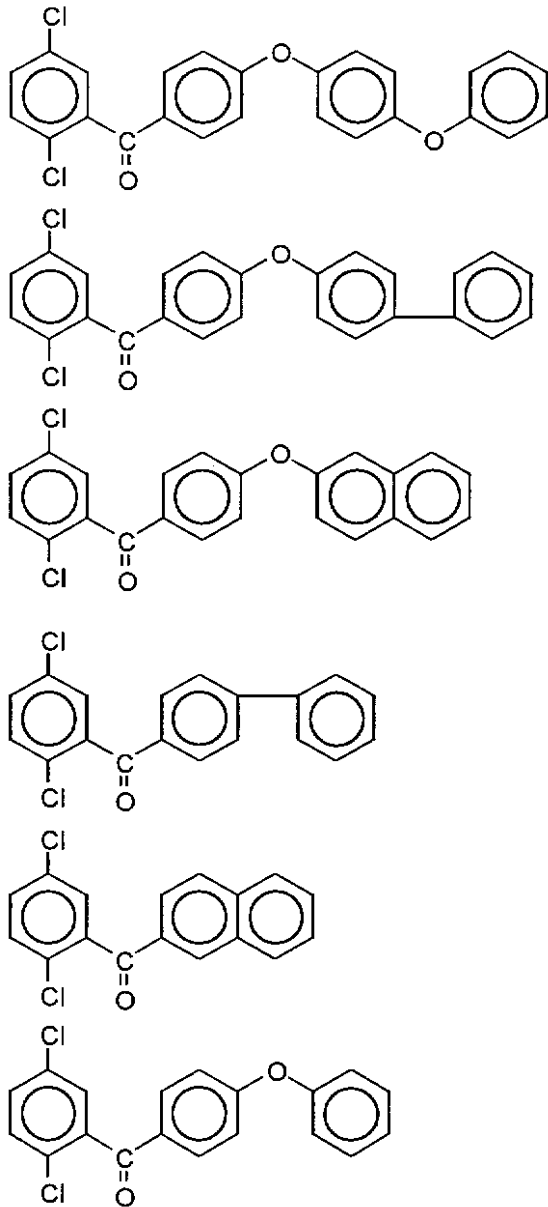
40

【0055】

また、上記一般式(D)で表されるスルホン酸エステルと同様の骨格を有し、スルホン酸基、スルホン酸エステル基を有しない化合物の具体例としては、下記の様な化合物が挙げられる。

【0056】

【化16】



10

20

30

【0057】

上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、上記化合物において -CO- が -SO₂- に置き換わった化合物、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わり、かつ -CO- が -SO₂- に置き換わった化合物なども挙げられる。

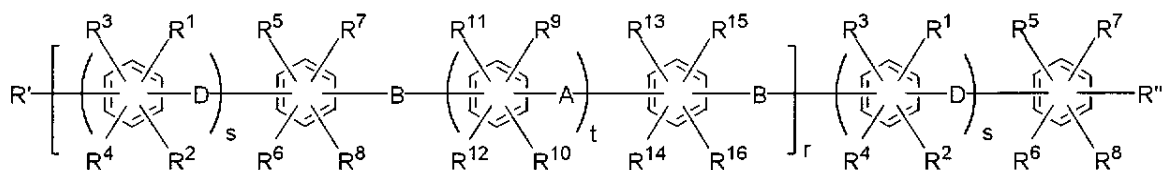
【0058】

上記一般式(B)の構造単位となりうるオリゴマーとしては、例えば下記一般式(E)で表される化合物(以下「オリゴマー(E)」ともいう。)が用いられる。

40

【0059】

【化17】



... (E)

【0060】

50

式 (E) 中、R' および R'' は互いに同一でも異なっていてもよく、フッ素原子を除くハロゲン原子または $-OSO_2Z$ (ここで、Z はアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。) で表される基を示す。Z が示すアルキル基としてはメチル基、エチル基などが挙げられ、フッ素置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基などが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基などが挙げられる。

【0061】

一般式 (E) において、A、D、B、 $R^1 \sim R^{16}$ 、r、s および t は、それぞれ上記一般式 (B) 中の A、D、B、 $R^1 \sim R^{16}$ 、r、s および t と同義である。

s、t の値と、A、B、D、 $R^1 \sim R^{16}$ の構造についての好ましい組み合わせとしては、上記一般式 (B) と同様である。

10

【0062】

上記一般式 (E) で表される化合物として具体的には、 $r = 0$ の場合、例えば 4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが挙げられる。これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子の少なくとも1つ以上が3位に置換した化合物などが挙げられる。

【0063】

また $r = 1$ の場合、上記一般式 (E) で表される具体的な化合物としては、例えば 4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビス[(4-クロロフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[(4-クロロフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子が3位に置換した化合物、さらにこれらの化合物においてジフェニルエーテルの4位に置換した基の少なくとも1つが3位に置換した化合物などが挙げられる。

20

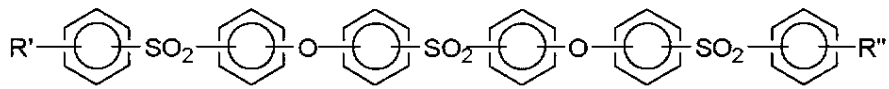
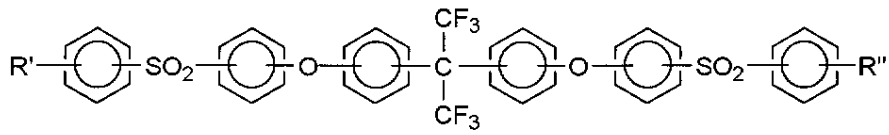
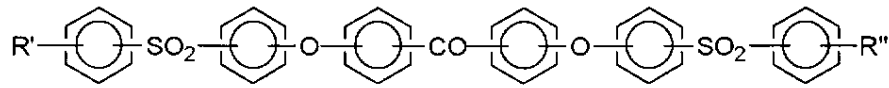
30

【0064】

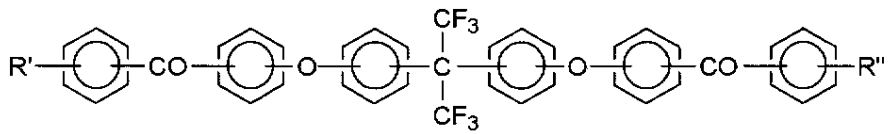
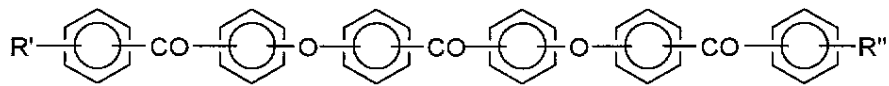
さらに上記一般式 (E) で表される化合物としては、2,2-ビス[4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-{4-(4-クロロベンゾイル)フェノキシ}フェニル]スルホン、および下記式で表される化合物が挙げられる。

【0065】

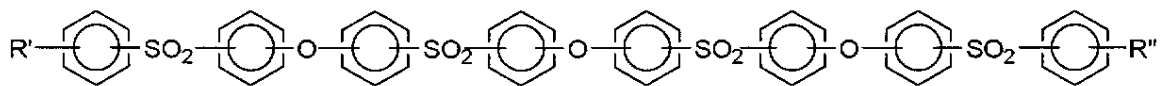
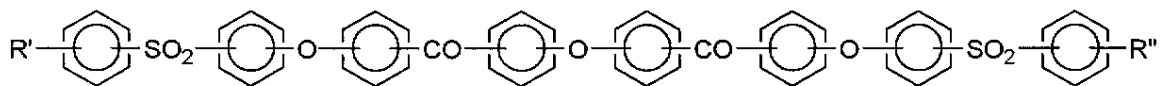
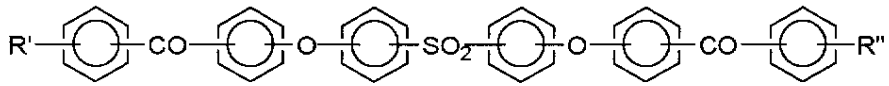
【化 1 8】



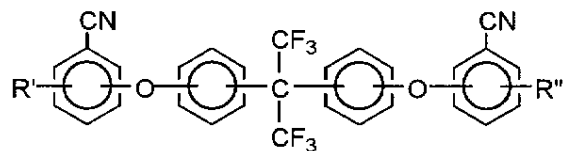
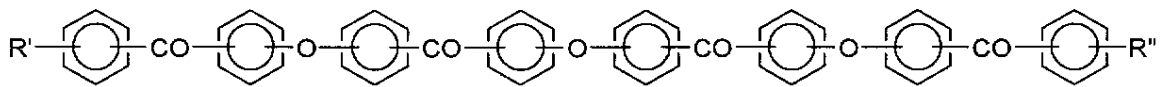
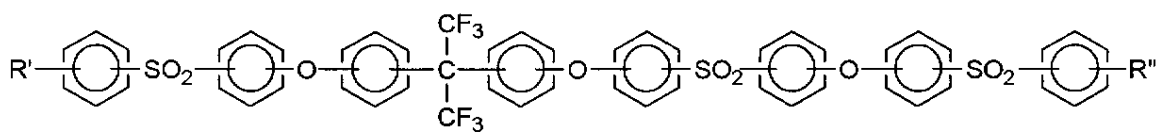
10



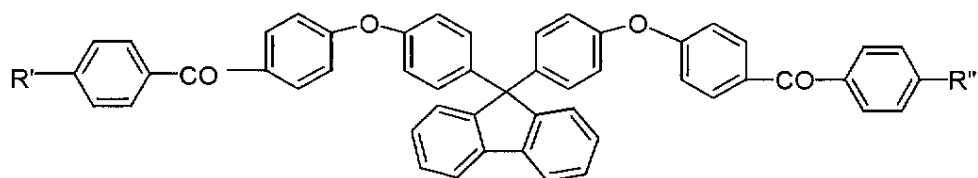
20



30



40



【 0 0 6 6】

上記一般式 (E) で表される化合物は、例えば以下に示す方法で合成することができる。

50

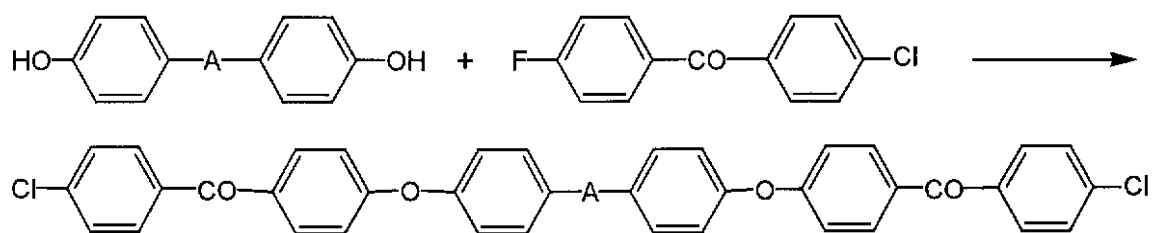
まず電子吸引性基で連結されたビスフェノールを対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘電率の高い極性溶媒中でリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。

【0067】

通常、アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1 ~ 2倍当量を使用する。好ましくは、1.2 ~ 1.5倍当量の使用である。この際、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、フェネトールなどの水と共沸する溶媒を共存させて、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、2,5-ジフルオロベンゾフェノン、1,3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させる。反応性から言えば、フッ素化合物が好ましいが、次の芳香族カップリング反応を考慮した場合、末端が塩素原子となるように芳香族求核置換反応を組み立てる必要がある。活性芳香族ジハライドはビスフェノールに対し、2 ~ 4倍モル、好ましくは2.2 ~ 2.8倍モルの使用である。芳香族求核置換反応の前に予め、ビスフェノールのアルカリ金属塩としていてもよい。反応温度は60 ~ 300で、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。最も好ましい方法としては、下記式で示される活性芳香族ジハライドとして反応性の異なるハロゲン原子を一個ずつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

【0068】

【化19】



【0069】

(式中、Aは一般式(E)に関して定義した通りである。)

また、上記一般式(E)で表される化合物を合成する方法としては、特開平2-159号公報に記載のように求核置換反応と親電子置換反応を組み合わせ、目的の電子吸引性基、電子供与性基からなる屈曲性化合物の合成方法がある。

具体的には電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライド、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホンをフェノールと求核置換反応させてビスフェノキシ置換体とする。次いで、このビスフェノキシ置換体を例えば、4-クロロ安息香酸クロリドとのフリーデルクラフト反応により目的の化合物を得る。ここで用いる電子吸引性基で活性化された芳香族ビスハライドは上記で例示した化合物が適用できる。フェノールは置換されていてもよいが、耐熱性や屈曲性の観点から、無置換化合物が好ましい。なお、フェノールの置換反応にはアルカリ金属塩とするのが好ましく、アルカリ金属化合物としては上記に例示した化合物を使用できる。使用量はフェノール1モルに対し、1.2 ~ 2倍モルである。反応に際し、上述した極性溶媒や水との共沸溶媒を用いることができる。フリーデルクラフト

反応では、ビスフェノキシ置換体を塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化亜鉛などのルイス酸のフリーデルクラフト反応の活性化剤存在下に、アシル化剤として、クロロ安息香酸クロライドを反応させる。クロロ安息香酸クロライドはビスフェノキシ化合物に対し、2～4倍モル、好ましくは2.2～3倍モルの使用である。フリーデルクラフト活性化剤は、アシル化剤のクロロ安息香酸などの活性ハライド化合物1モルに対し、1.1～2倍当量使用する。反応時間は15分～10時間の範囲で、反応温度は-20から80の範囲である。使用溶媒は、フリーデルクラフト反応に不活性な、クロロベンゼンやニトロベンゼンなどを用いることができる。

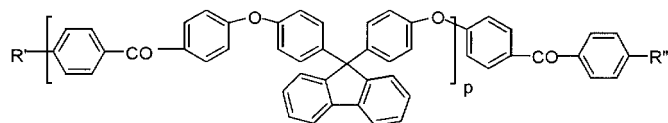
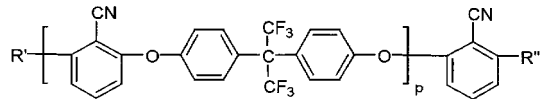
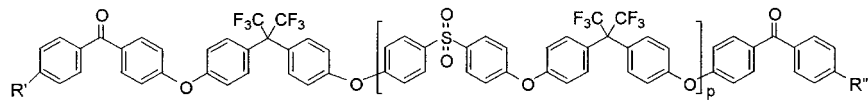
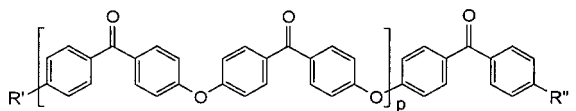
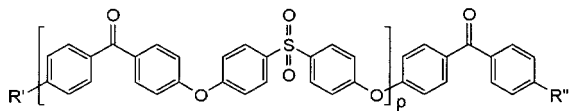
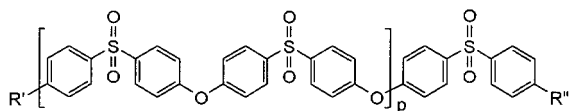
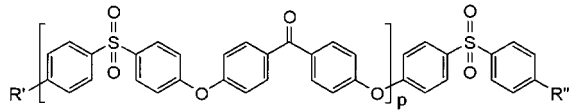
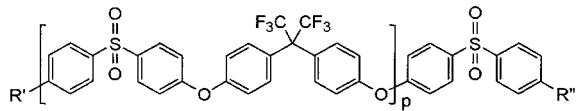
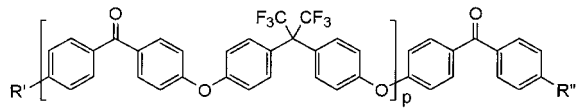
【0070】

一般式(E)において、rが2以上である化合物は、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-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノールのアルカリ金属塩と、過剰の4,4-ジクロロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホンなどの活性芳香族ハロゲン化合物との置換反応をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホランなどの極性溶媒存在下で前記単量体の合成手法に順次重合して得られる。

このような化合物の例示としては、下記式で表される化合物などを挙げるることができる。

【0071】

【化 20】



【0072】

上記において、 p は 2 または正の整数であり、上限は通常 100、好ましくは 10 ~ 80 である。

上記一般式 (C) で表されるスルホン酸エステル基を有するポリアリーレンは、モノマー (D) とオリゴマー (E) を触媒の存在下に反応させることにより合成されるが、この際使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、(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)、ならびに (ii) 還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

【0073】

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物；塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物；塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0074】

また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ピピリジン、1,5-

10

20

30

40

50

シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィン)プロパンなどが挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0075】

さらに、配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられる。これらのうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。

10

【0076】

上記触媒系に使用することができる還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0077】

また、上記触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物；フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられる。これらのうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

20

【0078】

各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計(モノマー(D)+オリゴマー(E)の総計、以下同じ)1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがあり、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

30

【0079】

上記触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となることがあり、一方、100モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0080】

また、還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、重合が十分に進行しないことがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

40

【0081】

さらに、「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001~100モル、好ましくは0.01~1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

【0082】

モノマー(D)とオリゴマー(E)とを反応させる際に使用することのできる重合溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,

50

N - ジメチルホルムアミド、N,N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、 γ - ブチロラクトン、N,N' - ジメチルイミダゾリジノンなどが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N - ジメチルホルムアミド、N,N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N,N' - ジメチルイミダゾリジノンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0083】

重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1 ~ 90 重量%、好ましくは5 ~ 40 重量%である。

重合する際の重合温度は、通常、0 ~ 200 °C、好ましくは50 ~ 120 °C である。また、重合時間は、通常、0.5 ~ 100 時間、好ましくは1 ~ 40 時間である。

モノマー (D) を用いて得られたスルホン酸エステル基を有するポリアリーレンは、スルホン酸エステル基を加水分解して、スルホン酸基に変換することによりスルホン酸基を有するポリアリーレンとすることができる。

【0084】

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、上記スルホン酸エステル基を有する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スルホン酸エステル基を有するポリアリーレンを80 ~ 120 °C 程度の温度で5 ~ 10 時間程度反応させる方法

(3) スルホン酸エステル基を有するポリアリーレン中のスルホン酸エステル基 ($-SO_3R$) 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 °C 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。

【0085】

スルホン酸基を有するポリアリーレンを、上記一般式 (D) で表されるスルホン酸エステルと同様の骨格を有しスルホン酸エステル基を有しないモノマーと、上記一般式 (E) で表されるオリゴマーを共重合させることによりスルホン酸基を有しないポリアリーレンを予め合成し、このスルホン酸基を有しないポリアリーレンをスルホン化することにより合成する場合は、上記合成方法に準じた方法によりスルホン酸基を有しないポリアリーレンを製造した後、スルホン化剤を用い、スルホン酸基を有しないポリアリーレンにスルホン酸基を導入することによりスルホン酸基を有するポリアリーレンを得ることができる。

【0086】

このスルホン酸基を有しないポリアリーレンのスルホン化は、スルホン酸基を有しないポリアリーレンを、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることが出来る。

スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しないポリアリーレンを、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる [Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490 ~ 2492 (1993)]。

【0087】

すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記スルホン酸基を有しないポリアリーレンを、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn - ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常、-50 ~ 200 °C、好ましくは-10 ~ 100 °C である。また、反応時間は、通常、0.5 ~ 1,000 時間、好ましくは1 ~ 200 時間である。

【 0 0 8 8 】

上記のような方法により製造されるスルホン酸基を有するポリアリーレン (C) 中の、スルホン酸基量は、通常 0 . 3 ~ 5 m e q / g、好ましくは 0 . 5 ~ 3 m e q / g、さらに好ましくは 0 . 8 ~ 2 . 8 m e q / g である。0 . 3 m e q / g 未満では、プロトン伝導度が低く実用的ではない。一方、5 m e q / g を超えると、耐水性が大幅に低下してしまうことがあるため好ましくない。

上記のスルホン酸基量は、例えばモノマー (D) とオリゴマー (E) の種類、使用割合、組み合わせを変えることにより、調整することができる。

【 0 0 8 9 】

このようにして得られるスルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量は、ゲルパーミエシオンクロマトグラフィ (G P C) によるポリスチレン換算重量平均分子量で、1 万 ~ 1 0 0 万、好ましくは 2 万 ~ 8 0 万である。

【 0 0 9 0 】

上記スルホン酸基を有するポリアリーレンから得られたプロトン伝導膜は、該膜を 9 0 の水に 3 0 分間浸漬したとき、その吸水された水のうち、- 3 0 ~ 0 に融解温度を示す水がポリマー 1 g あたり 0 . 0 1 g ~ 3 . 0 g、好ましくは 0 . 1 g ~ 2 . 0 g である。

【 0 0 9 1 】

スルホン酸基を有するポリアリーレンから得られたプロトン伝導膜は、該膜を形成する共重合体のモルフォロジーが、セグメント (A) が連続相を形成している。さらに、スルホン酸基を有するポリアリーレンから得られたプロトン伝導膜は、セグメント (A) が等方的な連続相を形成することが好ましい。また、セグメント (B) が非連続相を形成することが好ましく、さらに、セグメント (B) が島相に近い構造を形成することが好ましい。

【 0 0 9 2 】

プロトン伝導膜を調製し、該膜を 9 0 の水に 3 0 分間浸漬したとき、- 3 0 ~ 0 に融解温度を示す水がポリマー 1 g あたり 0 . 0 1 g ~ 3 . 0 g となるようなスルホン酸基を有するポリアリーレン、モルフォロジーが、セグメント (A) が連続相を形成しているスルホン酸基を有するポリアリーレン、セグメント (A) が等方的な連続相を形成しているスルホン酸基を有するポリアリーレン、セグメント (B) が非連続相を形成しているスルホン酸基を有するポリアリーレン、セグメント (B) が島相に近い構造を形成しているスルホン酸基を有するポリアリーレンは、例えば以下のようにして製造することができる。

【 0 0 9 3 】

また、スルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記一般式 (A) で表される繰り返し構成単位と上記一般式 (B) で表される繰り返し構成単位が共有結合しているブロック共重合体であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

スルホン酸基を有するポリアリーレンには、老化防止剤、好ましくは分子量 5 0 0 以上のヒンダードフェノール系化合物を含有させて使用してもよく、老化防止剤を含有することで電解質としての耐久性をより向上させることができる。

【 0 0 9 5 】

本発明で使用することのできるヒンダードフェノール系化合物としては、トリエチレングリコール - ビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (商品名 : IRGANOX 245)、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (商品名 : IRGANOX 259)、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 3, 5 - トリアジン (商品名 : IRGANOX 565)、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (商品名 : IRGANOX 1010)、2, 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 -

10

20

30

40

50

ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名:IRGANOX 1035)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名:IRGANOX 1076)、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)(商品名:IRGANOX 1098)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(商品名:IRGANOX 1330)、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート(商品名:IRGANOX 3114)、3,9-ビス[2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(商品名:Sumilizer GA-80)などを挙げる事ができる。

10

【0096】

本発明において、スルホン酸基を有するポリアリーレン100重量部に対してヒンダードフェノール系化合物は0.01~10重量部の量で使用することが好ましい。

(プロトン伝導膜)

上述したようなセグメント(A)およびセグメント(B)からなる共重合体からプロトン伝導膜を製造するには、例えば該共重合体と有機溶媒とからなる組成物を調製し、この組成物を用いてキャストイングにより、基体上に流延し、フィルム状に成形するキャストイング法などのより、フィルムを製造する方法がある。

【0097】

なお、上記組成物はセグメント(A)およびセグメント(B)からなる共重合体および有機溶媒以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などが含まれても良い。

20

【0098】

組成物中のポリマー濃度は、セグメント(A)およびセグメント(B)からなる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。5重量%未満では、厚膜化し難く、また、ピンホールが生成しやすくなることがある。一方、40重量%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。

【0099】

組成物の溶液粘度は、共重合体の分子量や、ポリマー濃度にもよるが、通常、2,000~100,000mPa·s、好ましくは3,000~50,000mPa·sである。2,000mPa·s未満では、加工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。一方、100,000mPa·sを超えると、高粘度過ぎて、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。

30

【0100】

組成物は、例えば上記各成分を所定の割合で混合し、従来公知の方法、例えばウエーブローター、ホモジナイザー、ディスパーサー、ペイントコンディショナー、ボールミルなどの混合機を用いて混合することにより調製することができる。

【0101】

本発明で用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル1-プロパノール、シクロヘキサノール、ジシクロヘキサノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、グリセロール、m-クレゾール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチルラクテート、n-ブ

40

50

チルラクテート、ジアセトンアルコール、ジオキサン、ブチルエーテル、フェニルエーテル、イソペンチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス(2-エトキシエチル)エーテル、シネオール、ベンジルエチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール、アセタール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2-オクタノン、アセトフェノン、メシチルオキサイド、ベンズアルデヒド、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、3-メトキシブチルアセタート、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、ブチロラクトン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジメチルジエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルサルフィド、アセトニトリル、ブチロニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン、2-ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、シメチルアセアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどを挙げることができ、これらは1種類以上を組み合わせて用いることもでき、そのうち1種類以上は、-O-、-OH、-CO-、-SO₂-、-SO₃-、-CNおよび-CO₂-からなる基を少なくとも1種類以上有する有機溶媒であることが好ましい。

10

20

【0102】

上記基体としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどが挙げられるが、これに限定されるものではなく、通常の溶液キャスト法に用いられる基体であれば、如何なる素材でもよく、例えばプラスチック製でも、金属製でも特に制限されるものではない。

【0103】

上記キャスト法による製膜後、30~160、好ましくは50~150で3~180分、好ましくは5~120分乾燥することにより、フィルム(プロトン伝導膜)を得ることができる。その乾燥膜厚は、通常、10~100μm、好ましくは20~80μmである。乾燥後、膜中に溶媒が残存する場合は、必要に応じて、水抽出により脱溶媒することもできる。

30

【0104】

なお本発明に係るプロトン伝導膜には、セグメント(A)およびセグメント(B)からなるポリマー以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などが含まれても良い。

【0105】

本発明のプロトン伝導膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

【0106】

[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。

実施例において、スルホン酸当量、分子量およびプロトン伝導度は以下のようにして求めた。

【0107】

1. スルホン酸当量

得られたスルホン酸基を有する重合体の水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーに残存している酸を除いて十分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解したフェノールフタレインを指示薬とし、NaOHの標準液を用いて滴定を行い、中和

40

50

点から、スルホン酸当量を求めた。

【0108】

2. 分子量の測定

スルホン酸基を有しないポリアリーレン重量平均分子量は、溶剤としてテトラヒドロフラン (THF) を用い、GPC によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。スルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量は、溶剤として臭化リチウムと燐酸を添加した N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を溶離液として用い、GPC によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

【0109】

3. プロトン伝導膜中の -30 ~ 0 に融解温度を示す水分量の測定

プロトン伝導膜を 90 の水に 30 分間浸漬した後、これを取り出し、示差走査熱量計 (Thermal Analyst 2000; DuPont Instruments 製) において、5 /min で -100 まで降温させ、次に、200 まで昇温させる。その時の水の融解ピークの熱量から、ポリマー 1 g あたりの -30 ~ 0 に融解温度を示す水分量を算出する。

(ポリマー 1 g あたりの -30 ~ 0 に融解温度を示す水分量 (g/g)) = (膜中の -30 ~ 0 の水の融解熱量 (J)) / 水の融解熱量 (J/g)) / 測定後重量 (g)

4. プロトン伝導度の測定

交流抵抗は、5 mm 幅の短冊状のプロトン伝導膜試料の表面に、白金線 (f = 0.5 mm) を押し当て、恒温恒湿装置中に試料を保持し、白金線間の交流インピーダンス測定から求めた。すなわち、85、相対湿度 45% の環境下および 25、5、0、-10、-20、相対湿度 50% の環境下で交流 10 kHz におけるインピーダンスを測定した。抵抗測定装置として、(株) NF 回路設計ブロック製のケミカルインピーダンス測定システムを用い、恒温恒湿装置には、(株) ヤマト科学製の JW241 を使用した。白金線は、5 mm 間隔に 5 本押し当てて、線間距離を 5 ~ 20 mm に変化させ、交流抵抗を測定した。線間距離と抵抗の勾配から、膜の比抵抗を算出し、比抵抗の逆数から交流インピーダンスを算出し、このインピーダンスから、プロトン伝導度を算出した。

比抵抗 R (Ω · cm) = 0.5 (cm) × 膜厚 (cm) × 抵抗線間勾配 (Ω / cm)

[合成例 1]

(オリゴマーの調製)

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark 管、窒素導入の三方コックを取り付けた 1 L の三口のフラスコに、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 (0.040 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、目的の化合物 95 g (収率 85%) を得た。

【0110】

得られた重合体の GPC (THF 溶媒) で求めたポリスチレン換算の重量平均分子量は 11,200 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 110、熱分解温度は 498 であった。

得られた化合物は式 (I) で表されるオリゴマー (以下、「BCPAFオリゴマー」という) であった。

10

20

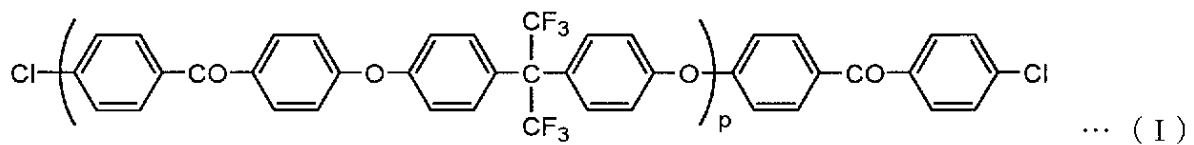
30

40

50

【0111】

【化21】



【0112】

[合成例2]

ネオペンチル基を保護基としたポリアリーレン共重合体の調製

10
 20
 30
 40
 50

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックを取り付けた1Lの三口のフラスコに、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 39.58g(98.64ミリモル)とBCPAFオリゴマー(Mn=11,200) 15.23g(1.36ミリモル)、Ni(PPh₃)₂Cl₂ 1.67g(2.55ミリモル)、PPh₃ 10.49g(40ミリモル)、NaI 0.45g(3ミリモル)、亜鉛末 15.69g(240ミリモル)、乾燥NMP 390mLを窒素下で加えた。反応系を攪拌下に加熱し(最終的には75℃まで加温)、3時間反応させた。重合反応液をTHF 250mLで希釈し、30分攪拌し、セライトをろ過助剤に用い、ろ過紙、ろ液を大過剰のメタノール 1,500mLに注ぎ、凝固させた。凝固物を濾集、風乾し、さらにTHF/NMP(それぞれ200/300mL)に再溶解し、大過剰のメタノール 1,500mLで凝固析出させた。風乾後、加熱乾燥により目的の黄色繊維状のネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体 47.0g(収率99%)を得た。GPCによる分子量はMn=47,600、Mw=159,000であった。

【0113】

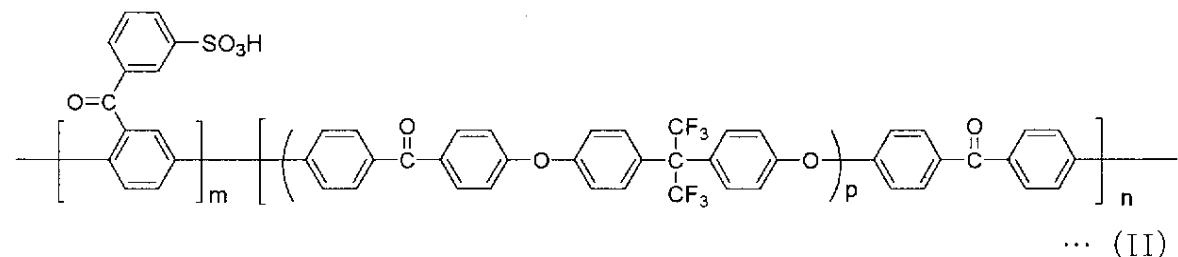
10
 20
 30
 40
 50

こうして得られたネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体からなる共重合体 5.1gをNMP 60mLに溶解し、90℃に加熱した。反応系にメタノール 50mLと濃塩酸 8mLの混合物を一時に加えた。懸濁状態となりながら、温和の還流条件で10時間反応させた。蒸留装置を設置し、過剰のメタノールを溜去させ、淡緑色の透明溶液を得た。この溶液を大量の水/メタノール(1:1重量比)中に注いで、ポリマーを凝固させた後、洗浄水のpHが6以上となるまで、イオン交換水でポリマーを洗浄した。こうして得られたポリマーのIRスペクトルおよびイオン交換容量の定量分析から、スルホン酸エステル基(-SO₃R)は定量的にスルホン酸基(-SO₃H)に転換し、下記式(II)で表される構造を有することがわかった。

得られたスルホン酸基を有するポリアリーレンのGPCによる分子量は、Mn=53,200、Mw=185,000であり、スルホン酸等量は1.9meq/gであった。

【0114】

【化22】



【0115】

[合成例3]

(オリゴマーの調製)

4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン(4,4'-DHBP) 103.7g(0.48mol)、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(4,4'-DCDS) 148.2g(0.52

50

mol)、炭酸カリウム 86.9 g (0.63 mol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 500 mL、トルエン 200 mL を用いて、反応の操作は合成例 1 と同様に行い、目的の化合物 180 g (収率 78%) を得た。

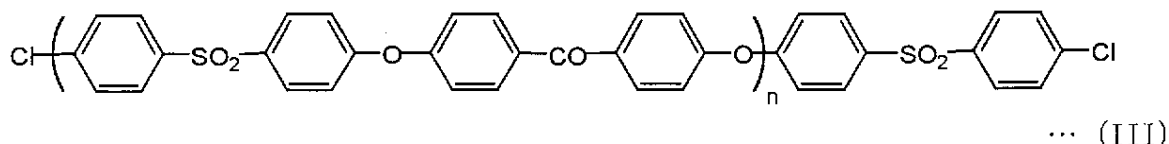
【0116】

得られた重合体の GPC (THF 溶媒) で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は 13,700 であった。また、得られた重合体は NMP、DMAc、DMI などに可溶で、Tg は 159、熱分解温度は 500 であった。

得られた化合物は下記式 (III) で表される構造を有することが推定されるオリゴマー (以下「Cオリゴマー」という。) であった。

【0117】

【化23】



【0118】

[合成例4]

(ネオペンチル基を保護基としたポリアリーレン共重合体の調製)

合成例 2 において BCPAFオリゴマー (Mn = 11,200) の代わりに、合成例 3 で得られた Cオリゴマー (Mn = 13,700) を用い、合成例 2 と同様に重合、後処理を行った。

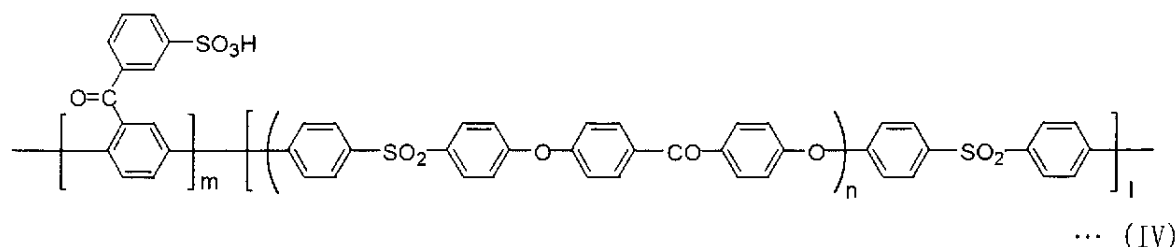
【0119】

こうして得られたネオペンチル基を保護基としたポリアリーレン共重合体 (PolyAC-SO₃ neo-Pe) を合成例 2 と同様な方法で脱保護反応し、こうして得られたポリマーの IR スペクトルおよびイオン交換容量の定量分析から、スルホン酸エステル基 (-SO₃R) は定量的にスルホン酸基 (-SO₃H) に転換し、下記式 (IV) の構造を有することがわかった。

得られたスルホン酸基を有するポリアリーレンの GPC による分子量は Mn = 55,200、Mw = 188,000 であり、スルホン酸等量は 1.9 meq/g であった。

【0120】

【化24】



【0121】

[合成例5]

(オリゴマーの調製)

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管を取り付けた 1 L の三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル 48.8 g (284 mmol)、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 89.5 g (266 mmol)、炭酸カリウム 47.8 g (346 mmol) を秤り採った。窒素置換後、スルホラン 346 mL、トルエン 173 mL を加えて攪拌した。オイルバスで反応液を 150 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 200 に上げ、3 時間攪拌を続けた後、2,6

10

20

30

40

50

- ジクロロベンゾニトリル 9.2 g (53 mmol) を加え、さらに5時間反応させた。

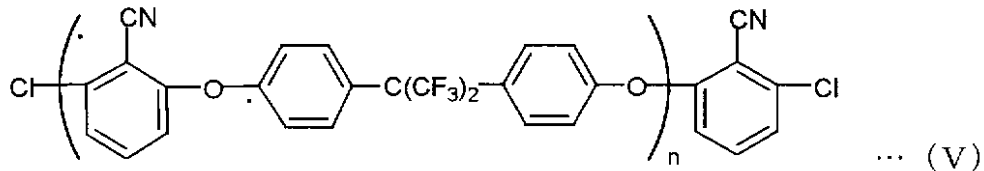
【0122】

反応液を放冷後、トルエン 100 mL を加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール 2 L に注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、テトラヒドロフラン 250 mL に溶解し、これをメタノール 2 L に注いで再沈殿させた。沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、目的物 109 g を得た。GPC で測定した数平均分子量 (Mn) は 9,500 であった。

得られた化合物は式 (V) で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0123】

【化25】



【0124】

[合成例6]

スルホン化ポリアリーレンの合成

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、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 135.2 g (337 mmol)、合成例(5)で得られた式(V)で表される Mn が 9,500 のオリゴマー 48.7 g (5.1 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 6.71 g (10.3 mmol)、ヨウ化ナトリウム 1.54 g (10.3 mmol)、トリフェニルホスフィン 35.9 g (137 mmol)、亜鉛 53.7 g (821 mmol) を秤り採り、乾燥窒素置換した。

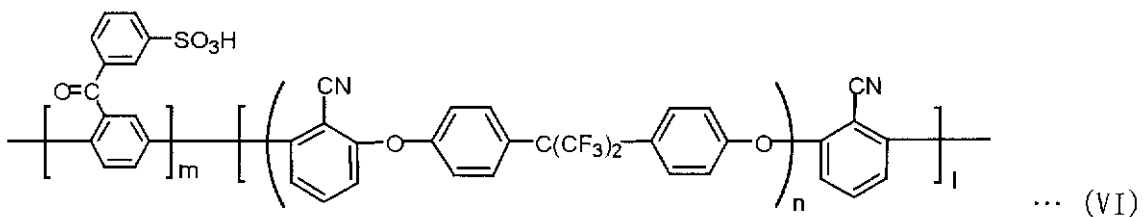
ここに N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 430 mL を加え、反応温度を 80 に保持しながら 3 時間攪拌を続けた後、DMAc 730 mL を加えて希釈し、不溶物を濾過した。

【0125】

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 44 g (506 mmol) を加えた。7 時間攪拌後、アセトン 5 L に注いで生成物を沈殿させた。ついで、1 N 塩酸、純水の順で洗浄後、乾燥して目的の重合体 122 g を得た。得られた重合体の重量平均分子量 (Mw) は 135,000 であった。得られた重合体は式 (VI) で表されるスルホン化ポリマーと推定される。このポリマーのイオン交換容量は 2.3 meq/g であった。

【0126】

【化26】



【実施例1】

【0127】

合成例2で得られたスルホン酸基を有するポリアリーレン 4 g、1-メトキシ-2-プロパノール 11.7 g、トルエン 8.8 g および γ -ブチロラクトン 8.8 g を 5

10

20

30

40

50

0 c cのスクリー管に加え、ウエーブローターで24時間攪拌を行い、粘度4,500 c pの均一なポリマー溶液を得た。

【0128】

上記の溶液をPETフィルム上にバーコーダー法によりキャストし、80 で30分間、120 で60分間、乾燥することで、膜厚40 μmの均一且つ透明な固体電解質フィルムAを得た。フィルムの内部構造は、フィルムの超薄切片を切り出し、該切片を硝酸鉛で染色した後、日立製作所製HF-100FA透過型電子顕微鏡(以下「TEM」)で観察した。

【0129】

TEM観察では、セグメント(A)からなるドメインとセグメント(B)からなるドメインが等方的にミクロ相分離している様子が観察された。セグメント(B)からなるドメインは島相に近いドメインを形成し、セグメント(A)からなるドメインはマトリックスをなし、ネットワーク上に連結し、膜を貫いて連続していることが観測された。また、TEM写真を画像処理ソフト(scion image)により解析した結果、構造の長周期は25 nmであった。

プロトン伝導膜中の-30 ~ 0 に融解温度を示す水分量、プロトン伝導度の結果を表1および表2に示す。

【実施例2】

【0130】

合成例2で得られたスルホン酸を有するポリアリーレン 4 gおよびメタノール 11.7 gおよびN-メチル-2-ピロリドン 17.6 gを50 c cのスクリー管に加え、ウエーブローターで24時間攪拌を行い、粘度4,000 c pの均一なポリマー溶液を得た。

【0131】

上記の溶液をPETフィルム上にバーコーダー法によりキャストし、80 で30分間、140 で60分間、乾燥することで、膜厚40 μmの均一且つ透明な固体電解質フィルムCを得た。フィルムの内部構造は、フィルムの超薄切片を切り出し、該切片を硝酸鉛で染色した後、TEMで観察した。

【0132】

TEM観察では、セグメント(A)からなるドメインと、セグメント(B)からなるからなるドメインが等方的にミクロ相分離している様子が観察された。セグメント(A)からなるドメインおよびセグメント(B)からなるドメインが共連続構造に近い構造を形成していることが観測された。また、TEM写真を画像処理ソフト(scion image)により解析した結果、構造の長周期は29 nmであった。

プロトン伝導膜中の-30 ~ 0 に融解温度を示す水分量、プロトン伝導度の結果を表1および表2に示す。

【実施例3】

【0133】

合成例6で得られたスルホン酸基を有するポリアリーレン 4 gおよびメタノール 14.4 g、N-メチル-2-ピロリドン 21.6 gを50 c cのスクリー管に加え、ウエーブローターで24時間攪拌を行い、粘度4,000 c pの均一なポリマー溶液を得た。

【0134】

上記の溶液をPETフィルム上にバーコーダー法によりキャストし、80 で30分間、140 で60分間、乾燥することで、膜厚40 μmの均一且つ透明な固体電解質フィルムCを得た。フィルムの内部構造は、フィルムの超薄切片を切り出し、該切片を硝酸鉛で染色した後、TEMで観察した。

【0135】

TEM観察では、セグメント(A)からなるドメインと、セグメント(B)からなるからなるドメインが等方的にミクロ相分離している様子が観察された。セグメント(A)か

10

20

30

40

50

らなるドメインおよびセグメント (B) からなるドメインが共連続構造に近い構造を形成していることが観測された。また、TEM写真を画像処理ソフト (s c i o n i m a g e) により解析した結果、構造の長周期は 2 0 n m であった。

プロトン伝導膜中の - 3 0 ~ 0 に融解温度を示す水分量、プロトン伝導度の結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 1 3 6 】

[比較例 1]

合成例 4 で得られたスルホン酸基を有するポリアリーレン 4 g、メタノール 1 1 . 7 g および N - メチル - 2 - ピロリドン 1 7 . 6 g を 5 0 c c のスクリー管に加え、ウエープローターで 2 4 時間攪拌を行い、粘度 4 , 3 0 0 c p の均一なポリマー溶液を得た。

【 0 1 3 7 】

上記の溶液をPETフィルム上にバーコーダー法によりキャストし、80 で30分間、140 で60分間、乾燥することで、膜厚 3 9 μ m の均一且つ透明な固体電解質フィルムCを得た。フィルムの内部構造は、フィルムの超薄切片を切り出し、該切片を硝酸鉛で染色した後、TEMで観察した。

【 0 1 3 8 】

TEM観察では、セグメント (A) からなるドメインとセグメント (B) からなるドメインがマイクロ相分離している様子が観察された。セグメント (B) からなるドメインが連続相を形成し、セグメント (A) からなるドメインを囲い込むことで、セグメント (A) からなるドメインが非連続相になっていることが観測された。また、TEM写真を画像処理ソフト (s c i o n i m a g e) により解析した結果、構造の長周期は 5 0 n m であった。

プロトン伝導膜中の - 3 0 ~ 0 に融解温度を示す水分量、プロトン伝導度の結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 9 】

【表 1】

表 1

	ポリマー	溶媒の重量組成 (%)	-30~0°Cに融解温度を示す水分量 (g/g)
実施例 1	合成例 2	1-メトキシ-2-プロパノール/ニルエン/γ-ブチロラクトン (40/30/30)	0.83
実施例 2	合成例 2	メタノール/N-メチル-2-ピロリドン (40/60)	0.48
実施例 3	合成例 6	メタノール/N-メチル-2-ピロリドン (40/60)	0.30
比較例 1	合成例 4	メタノール/N-メチル-2-ピロリドン (40/60)	0.009

【 0 1 4 0 】

【表 2】

表 2

	伝導度 (Ω · c m)					
	85°C/45%	25°C/50%	5°C/50%	0°C/50%	-10°C/50%	-20°C/50%
実施例 1	2.5×10^{-2}	1.7×10^{-2}	8.9×10^{-3}	9.1×10^{-3}	5.6×10^{-3}	3.8×10^{-3}
実施例 2	1.8×10^{-2}	1.1×10^{-2}	6.0×10^{-3}	5.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}	1.7×10^{-3}
実施例 3	2.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}	8.9×10^{-3}	9.2×10^{-3}	6.0×10^{-3}	4.1×10^{-3}
比較例 1	1.5×10^{-3}	9.0×10^{-4}	4.8×10^{-4}	4.4×10^{-4}	2.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}

フロントページの続き

- (72)発明者 椎橋 透
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 後藤 幸平
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 清水 康

- (56)参考文献 特開2003-331868(JP,A)
特開2001-250567(JP,A)
特開2003-031232(JP,A)
特開2005-019055(JP,A)
特開2003-113136(JP,A)
特開平05-001149(JP,A)
国際公開第03/095509(WO,A1)
Yu Seung Kim, et.al., State of Water in Disulfonated Poly (arylene ether sulfone) Copolymers and a Perfluorosulfonic Acid Copolymer (Nafion) and Its Effect on Physical and Electrochemical Properties, *Macromolecules*, 米国, American Chemical Society, 2003年8月26日, Vol.36 no.17, p.6281-6285
Benoit Lafitte et.al., Sulfophenylation of Polysulfones for Proton-Conducting Fuel Cell Membranes, *Macromolecular Rapid Communications*, ドイツ, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002年10月31日, Vol.23, p.896-900

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	8/02
H01B	1/06
H01M	8/10