(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-196947
(P2004-196947A)
(43)公開日　平成16年7月15日(2004.7.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08G 61/00	C08G 61/00		4H006
C07C 309/67	C07C 309/67		4J032
H01M 8/02	H01M 8/02	P	5H026

審査請求 未請求　請求項の数 8　OL　（全 20 頁）

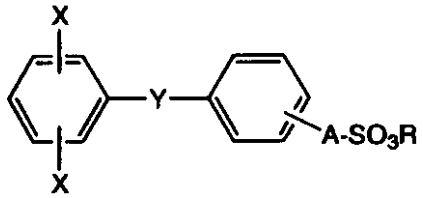
(21)出願番号　特願2002-367042(P2002-367042)
(22)出願日　平成14年12月18日(2002.12.18)

(71)出願人　000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目１番１号
(71)出願人　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100081994
弁理士　鈴木　俊一郎
(74)代理人　100103218
弁理士　牧村　浩次
(74)代理人　100107043
弁理士　高畑　ちより
(74)代理人　100110917
弁理士　鈴木　亨

最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質およびプロトン伝導膜

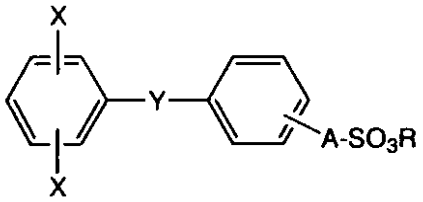
(57)【要約】
【課題】安全で、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、導入位置を制御することが容易であるスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法およびスルホン酸基を有するポリアリーレン、該製造方法に好適に用いられるポリアリーレンおよび芳香族スルホン酸エステル誘導体を提供すること。上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質、プロトン伝導膜を提供すること。
【解決手段】芳香族スルホン酸エステル誘導体は下記式（１）で表される；
【化１】



…（１）

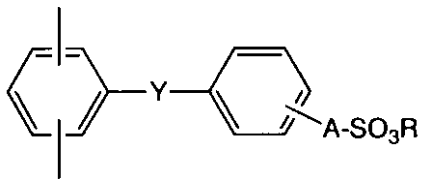
（式中、Ｘはフッ素を除くハロゲン原子、$-OSO_3CH_3$または$-OSO_3CF_3$、Ｙは２価の有機基、Ａは$-(CH_2)_m-$または$-(CF_2)_m-$（ｍは１～１０の整数）、Ｒは炭素原子数４～２０の炭化水素基。）。
スルホン酸基を有するポリアリーレン重合体の製造方法は、式（１）で表される芳香族ス

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表されることを特徴とする芳香族スルホン酸エステル誘導体；
【化１】



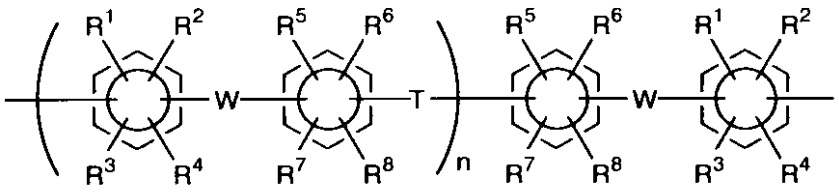
…（１）

（式中、Ｘはフッ素を除くハロゲン原子、－ＯＳＯ$_3$ＣＨ$_3$および－ＯＳＯ$_3$ＣＦ$_3$から選ばれる原子または基を示し、Ｙは２価の有機基を示し、Ａは－（ＣＨ$_2$）$_m$－または－（ＣＦ$_2$）$_m$－（但し、ｍは１～１０の整数）を示し、Ｒは炭素原子数４～２０の炭化水素基を示す。）。
【請求項２】
上記一般式（１）中のＹが電子吸引性基であることを特徴とする請求項１に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体。
【請求項３】
芳香族化合物から導かれる構成単位からなり、少なくとも下記一般式（１'）で表される構成単位を含むことを特徴とするポリアリーレン；
【化２】



…（１'）

（式中、Ｙは２価の有機基を示し、Ａは－（ＣＨ$_2$）$_m$－または－（ＣＦ$_2$）$_m$－（但し、ｍは１～１０の整数）を示し、Ｒは炭素原子数４～２０の炭化水素基を示す。）。
【請求項４】
上記一般式（１'）で表される構成単位０．５～１００モル％と、下記一般式（Ａ'）で表される構成単位０～９９．５モル％とからなることを特徴とする請求項３に記載のポリアリーレン；
【化３】



…（Ａ'）

（式中、Ｒ^1～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、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリー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、Ｗは２価の電子吸引性基を示し、Ｔは２価の有機基を示す。）
【請求項５】
請求項３または４に記載のポリアリーレンを加水分解して得られることを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレン。
【請求項６】
請求項１に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカッ

プリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解することを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法。
【請求項７】
請求項５に記載のスルホン酸基を有するポリアリーレンからなることを特徴とする高分子固体電解質。
【請求項８】
請求項７に記載の高分子固体電解質を含んでなることを特徴とする燃料電池用プロトン伝導膜。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、該化合物から導かれる構成単位を含むポリアリーレン、該ポリアリーレンを加水分解してなるスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに前記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質、該高分子固体電解質を含んでなるプロトン伝導膜に関する。
【０００２】
【従来の技術】
電解質は、通常、（水）溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これが固体系に置き替えられている。その第１の理由としては、例えば、電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第２の理由としては、軽薄短小・高電力化への移行である。
【０００３】
従来、プロトン伝導性材料としては、無機物、有機物の両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。
一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン（商品名、デュポン社製）を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾールやポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー（Polymer Preprints,Japan,Vol.42,No.7,p.2490～2492(1993)、Polymer Preprints,Japan,Vol.43,No.3,p.735～736(1994)、Polymer Preprints,Japan,Vol.42,No.3,p730(1993)）などのポリマーが挙げられる。
【０００４】
また、プロトン伝導性材料としては、スルホン化されたポリアリーレンが知られており、このスルホン化ポリマーは、通常芳香族化合物を重合してポリマーを製造し、次いでこのポリマーとスルホン化剤とを反応させてポリマーにスルホン酸基を導入することにより得られる。
しかしながら、従来の方法では、スルホン酸を導入する際に濃硫酸、発煙硫酸、クロル硫酸などのスルホン化剤が大量に用いるため製造上の危険性が大きいこと、プラントの材質に制限があること、ポリマーを回収する際の廃液処理の負荷が大きいことなどの問題がある。また、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易ではないという問題もある。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上記のような従来技術における問題点を解決するものであって、多量のスルホン化剤を使用することなくスルホン酸基を有するポリアリーレンが製造でき、ポリマーを回収時の処理の負荷が小さく、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易であるスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法およびそれにより得られるスルホン酸基を有するポリアリーレン、該スルホン酸基を有するポリアリーレン

の製造に好適に用いられる新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンを提供することを目的としている。

【０００６】

また、本発明は上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなる高分子固体電解質および該高分子固体電解質を含んでなるプロトン伝導膜を提供することを目的としている。

【０００７】

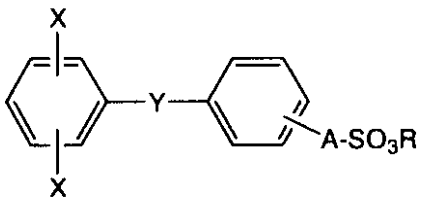
【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記の新規な芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質、プロトン伝導膜およびその製造方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

（１）　下記一般式（１）で表されることを特徴とする芳香族スルホン酸エステル誘導体；

【０００８】

【化４】



…（１）

【０００９】

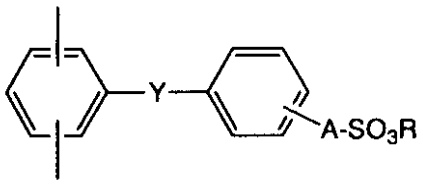
（式中、Ｘはフッ素を除くハロゲン原子、－ＯＳＯ$_3$ＣＨ$_3$および－ＯＳＯ$_3$ＣＦ$_3$から選ばれる原子または基を示し、Ｙは２価の有機基を示し、Ａは－（ＣＨ$_2$）$_m$－または－（ＣＦ$_2$）$_m$－（但し、ｍは１～１０の整数）を示し、Ｒは炭素原子数４～２０の炭化水素基を示す。）。

（２）　上記一般式（１）中のＹが電子吸引性基であることを特徴とする（１）に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体。

（３）　芳香族化合物から導かれる構成単位からなり、少なくとも下記一般式（１'）で表される構成単位を含むことを特徴とするポリアリーレン；

【００１０】

【化５】



…（１'）

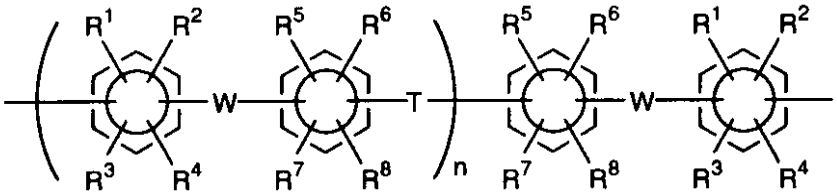
【００１１】

（式中、Ｙは２価の有機基を示し、Ａは－（ＣＨ$_2$）$_m$－または－（ＣＦ$_2$）$_m$－（但し、ｍは１～１０の整数）を示し、Ｒは炭素原子数４～２０の炭化水素基を示す。）。

（４）　上記一般式（１'）で表される構成単位０．５～１００モル％と、下記一般式（Ａ'）で表される構成単位０～９９．５モル％とからなることを特徴とする（３）に記載のポリアリーレン；

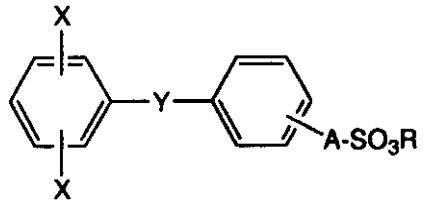
【００１２】

【化６】



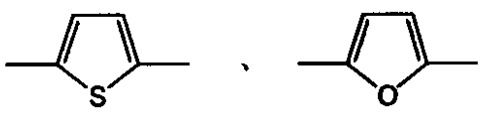
… (A')

【００１３】
（式中、R^1～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、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリー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、Ｗは２価の電子吸引性基を示し、Ｔは２価の有機基を示す。）
（５）　（３）または（４）に記載のポリアリーレンを加水分解して得られることを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレン。
（６）　（１）に記載の芳香族スルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解することを特徴とするスルホン酸基を有するポリアリーレンの製造方法。
（７）　（５）に記載のスルホン酸基を有するポリアリーレンからなることを特徴とする高分子固体電解質。
（８）　（７）に記載の高分子固体電解質を含んでなることを特徴とする燃料電池用プロトン伝導膜。
【００１４】
【発明の具体的説明】
以下、本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体、ポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法、ならびに高分子固体電解質およびプロトン伝導膜について具体的に説明する。
（芳香族スルホン酸エステル誘導体）
本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体は、下記一般式（１）で表される。
【００１５】
【化７】

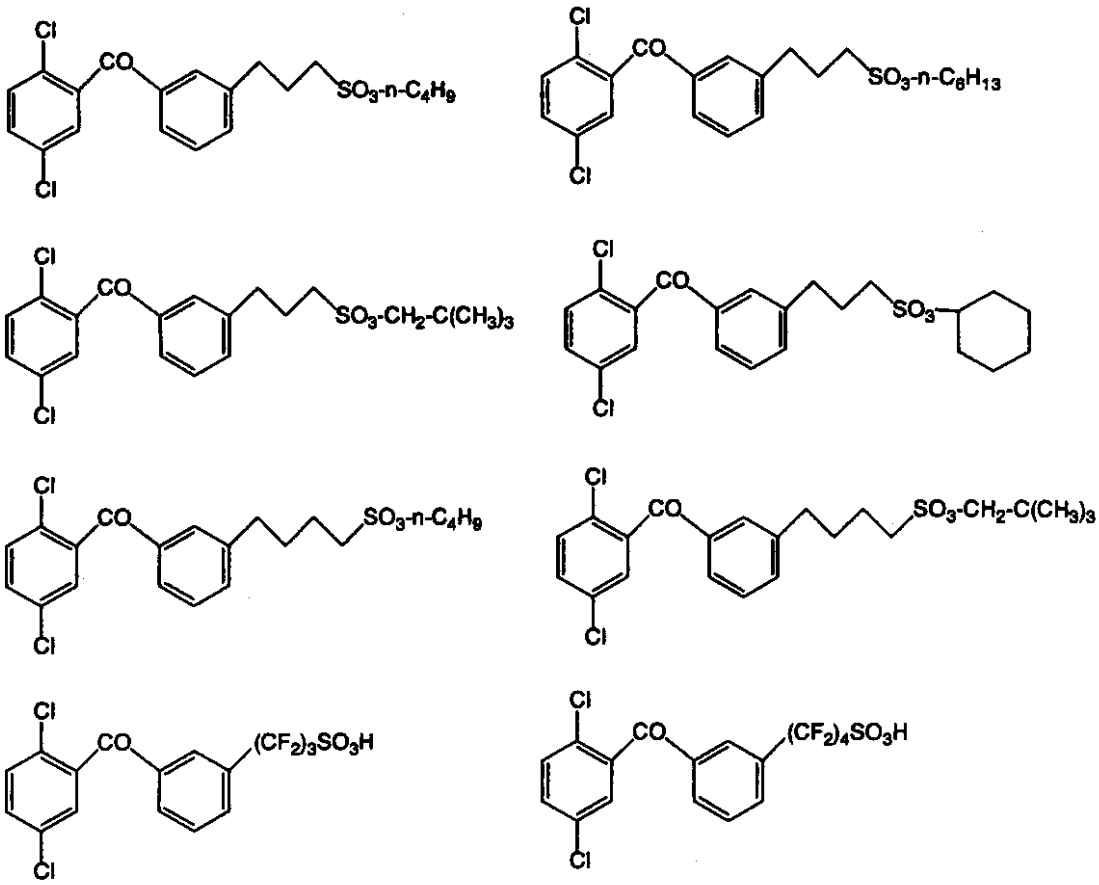


… (1)

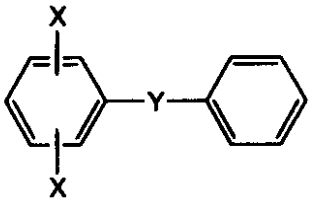
【００１６】
式中、Ｘはフッ素を除くハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素）、－ＯＳＯ$_3$ＣＨ$_3$および－ＯＳＯ$_3$ＣＦ$_3$から選ばれる原子または基を示す。
Ｙは２価の有機基を示し、例えば－ＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－（ＣＦ$_2$）$_p$－（ここで、ｐは１～１０の整数である）、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－などの電子吸引性基、
－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－および下記式
【００１７】
【化８】



【００１８】
で表される基などの電子供与性基などが挙げられる。
Ｙとしては、スルホン酸基を有するポリアリーレンとしたときに酸強度を上げることができる、スルホン酸の脱離温度を上げられることから電子吸引性基が好ましく、特に－ＣＯ－、－SO_2－が好ましい。
なお、電子吸引性基とは、ハメット（Hammett）置換基常数がフェニル基のｍ位の場合、０．０６以上、ｐ位の場合、０．０１以上の値となる基をいう。
【００１９】
Ａは－（CH_2）$_m$－または－（CF_2）$_m$－を示す。ｍは１～１０、好ましくは１～８の整数を示す。
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、ビシクロ［２．２．１］ヘプチル基、ビシクロ［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、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビシクロ［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、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基、ビシクロ［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好ましい。
【００２０】
上記一般式（１）で表される本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体としては、以下のような化合物が挙げられる。
【００２１】
【化９】

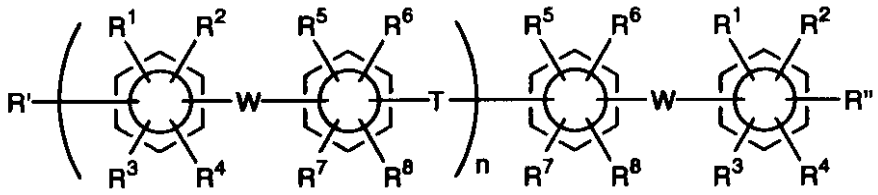


【００２２】
また、上記一般式（１）で表される本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体として、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、上記化合物において－ＣＯ－が－SO_2－に置き換わった化合物、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わり、かつ－ＣＯ－が－SO_2－に置き換わった化合物なども挙げられる。
これらの芳香族スルホン酸エステル誘導体中のエステル基は１級のアルコール由来で、β炭素が３級または４級炭素であることが、重合工程中の安定性に優れ、脱エステル化によるスルホン酸の生成に起因する重合阻害や架橋を引き起こさない点で好ましく、さらには、これらのエステル基は１級アルコール由来でβ位が４級炭素であることが好ましい。
【００２３】
（芳香族スルホン酸エステル誘導体の合成法）
本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体は、例えば下記式（２）
【００２４】
【化１０】



…（２）

【００２５】
（式中、ＸおよびＹは、それぞれ式（１）中のＸおよびＹと同様の原子または基を示す。）。
で表される芳香族炭化水素に－Ａ－SO_3Ｒで表されるスルホ（フルオロ）アルキル基を導入することにより合成することができ、具体的には以下のようにして合成される。
【００２６】
芳香族炭化水素系高分子に－Ａ－SO_3Ｒで表されるスルホ（フルオロ）アルキル基を側鎖に導入する際に用いるスルホ（フルオロ）アルキル化方法には、特に制限はないが、具体的な方法として例えば、J. Amer. Chem. Soc.,76, 5357-5360(1954)に記載されているような示すサルトンを用いて芳香族環にスルホ（フルオロ）アルキル基を導入する方法がある。
【００２７】
また、芳香族環の水素をリチウムに置換し、次いでジハロゲノ（フルオロ）アルカンでハロゲノ（フルオロ）アルキル基に代え、スルホ（フルオロ）アルキル基に変換する方法やテトラメチレンハロゲニウムイオンを用いてハロゲノブチル基を導入し、ハロゲンをスルホン酸基に変換する方法などがある。
（スルホン酸基を有するポリアリーレン）
本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記一般式（１）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも１種のモノマーを単独で重合するか、または上記一般式（１）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも１種のモノマーと、他の芳香族モノマー、好ましくは下記一般式（Ａ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種のモノマーとを共重合して得られるポリアリーレンを加水分解したものである。
【００２８】
【化１１】



… (A)

【００２９】
上記一般式（Ａ）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$_2$Ｚ（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。
【００３０】
Ｒ^1～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、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリー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。
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、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基などが好ましい。
【００３１】
フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、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、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが好ましい。
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、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。
【００３２】
Ｗは２価の電子吸引性基を示し、電子吸引性基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。
Ｔは２価の有機基であって、電子吸引性基であっても電子供与性基であってもよい。電子吸引性基および電子供与性基としては、上述したものと同様のものが挙げられる。
【００３３】
ｎは０または正の整数であり、上限は通常１００、好ましくは８０である。
上記一般式（Ａ）で表される化合物として具体的には、ｎ＝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、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。
【００３４】
また ｎ＝１の場合、上記一般式（Ａ）で表される具体的な化合物には、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）－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

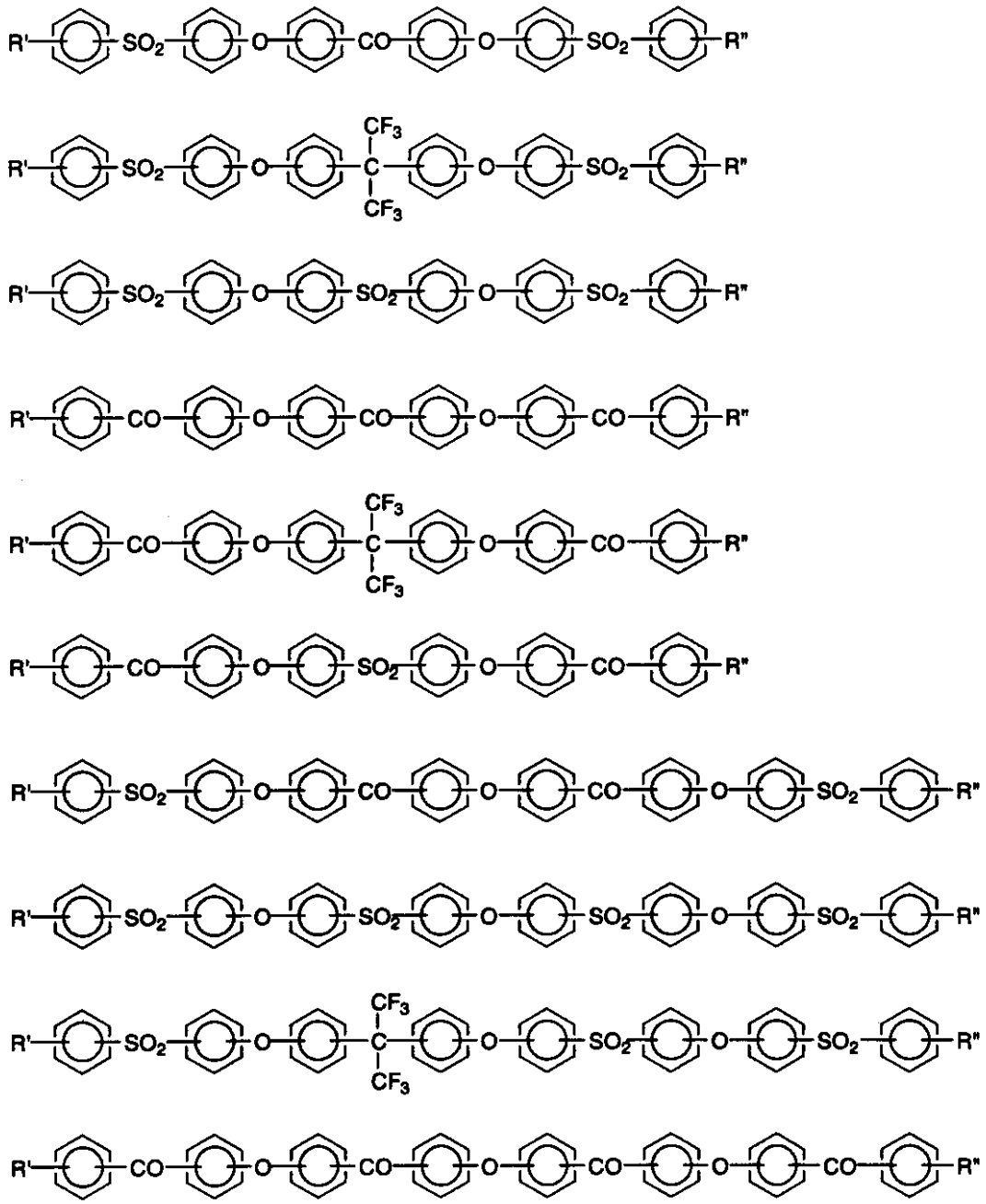
置換したハロゲン原子が３位に置換した化合物、さらにこれらの化合物においてジフェニルエーテルの４位に置換した基の少なくとも１つが３位に置換した化合物などが挙げられる。

【００３５】

さらに上記一般式（Ａ）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。

【００３６】

【化１２】



【００３７】

上記一般式（Ａ）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。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

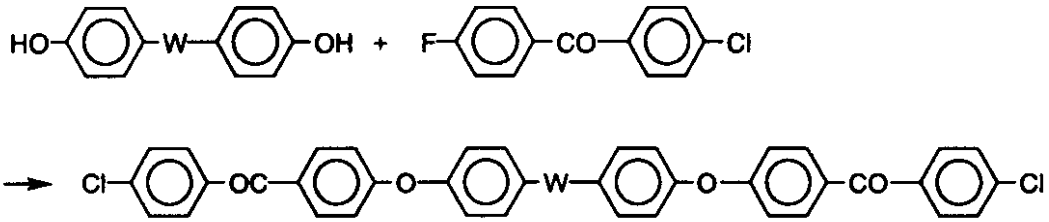
ン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘電率の高い極性溶媒中でリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。

【００３８】

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づ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。

【００３９】

【化１３】



【００４０】

（式中、Ｗは一般式（Ａ）に関して定義した通りである。）

または特開平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で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から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。フェノール化合物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、使用可能なアルカリ金属化合物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。ビスフェノキシ化合物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。

【００４１】

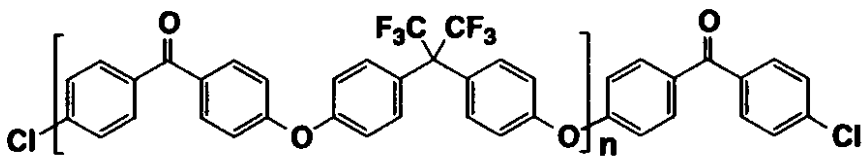
また、一般式（Ａ）において、ｎが２以上である重合体は、例えば、一般式（Ａ）において電子供与性基Ｔであるエーテル性酸素の供給源となるビスフェノールと、電子吸引性基Ｗである、＞Ｃ＝Ｏ、－ＳＯ$_2$－、および／または＞Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$とを組み合わせた化合物、具体的には２,２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１,１,１,３,３,３－ヘキサフルオロプロパン、２,２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン、２,２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホンなどのビスフェノールのアルカリ金属塩と過剰の４,４－ジクロロベンゾフェノン、ビス（４－クロロフェニル)スルホンなどの活性芳香族ハロゲン化合物との置換反応を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。

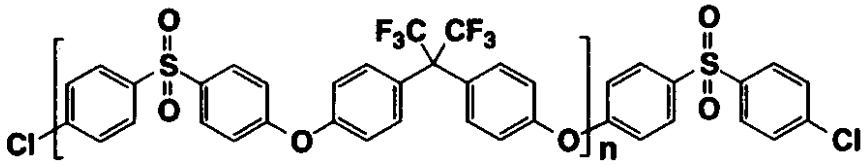
【００４２】

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ことができる。

【００４３】

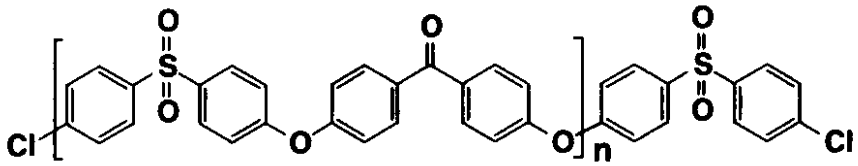
【化１４】

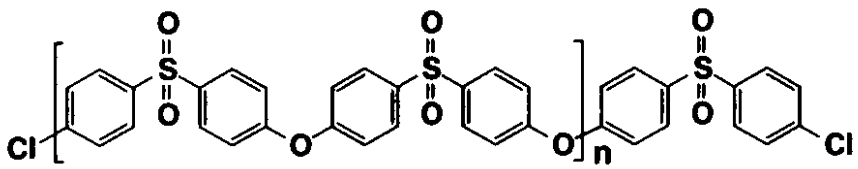




【００４４】

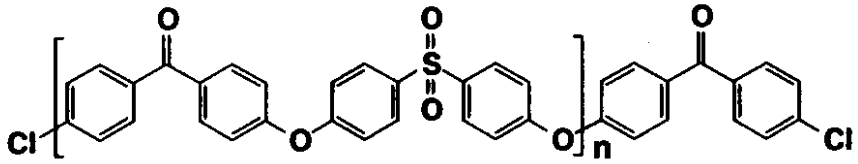
【化１５】

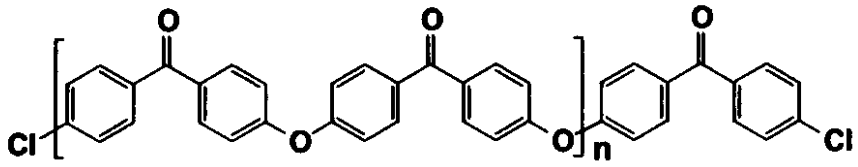




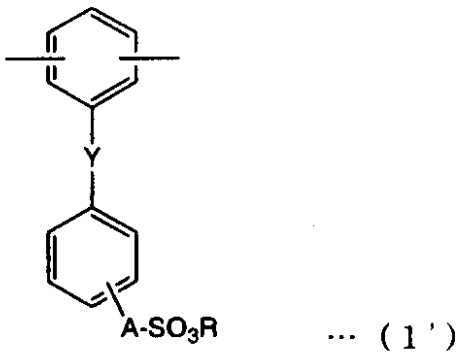
【００４５】

【化１６】



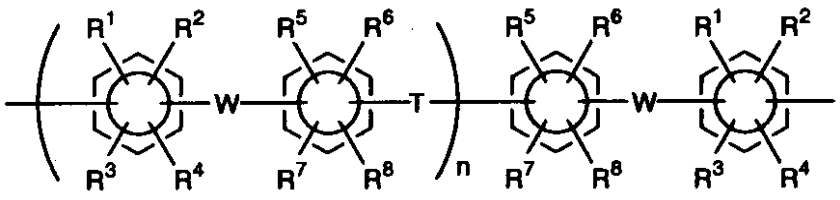


【００４６】
上記において、ｎは２以上、好ましくは２～１００である。
本発明に係るポリアリーレンは、芳香族化合物から導かれる構成単位からなり、少なくとも下記一般式（１'）で表される構成単位を含んでいる。
【００４７】
【化１７】



… (1')

【００４８】
式中、Ｙ、ＡおよびＲは、上記一般式（１）中のＹ、ＡおよびＲと同様の基である。
本発明に係るポリアリーレンを構成する上記一般式（１'）以外の構成単位は例えば下記一般式（Ａ'）で表される。
【００４９】
【化１８】



… (A')

【００５０】
式中、R^1～R^8、ＷおよびＴは、上記一般式（Ａ）中のR^1～R^8、ＷおよびＴと同様の原子または基であり、ｎは上記一般式（Ａ）中のｎと同義である。
本発明に係るポリアリーレン中の上記一般式（１'）で表される構成単位の含有割合は、特に限定されないが、好ましくは０．５～１００モル％、より好ましくは１０～９９．９９９モル％である。また、本発明に係るポリアリーレン中の上記一般式（Ａ'）で表される構成単位の含有割合は、好ましくは０～９９．５モル％、より好ましくは０．００１～

９０モル％である。
【００５１】
（ポリアリーレンの合成）
本発明に係るポリアリーレンは、上記一般式（１）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも１種のモノマーを触媒の存在下に反応させるか、または上記一般式（１）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも１種のモノマー０．５～１００モル％、より好ましくは１０～９９．９９９モル％と、他の芳香族モノマー、好ましくは上記一般式（Ａ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種のモノマー０～９９．５モル％、好ましくは０．００１～９０モル％とを触媒の存在下に反応させることにより得られるが、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、▲１▼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▲２▼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。
【００５２】
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。
【００５３】
また、配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、２,２'－ビピリジン、１,５－シクロオクタジエン、１,３－ビス（ジフェニルホスフィノ）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。
【００５４】
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。
【００５５】
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。
【００５６】
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。
【００５７】

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。
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。

【００５８】

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。
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。

【００５９】

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,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、スルホラン、γ－ブチロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素などが挙げられる。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。

【００６０】

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。
また、重合する際の重合温度は、通常、０～２００℃、好ましくは５０～１２０℃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。

【００６１】

このようにして上記一般式（１）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも１種のモノマーを（共）重合させるか、または上記一般式（１）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも１種のモノマーと、上記一般式（Ａ）で表される化合物から選ばれる少なくとも１種のモノマーとを共重合させることにより、ポリアリーレンを含む重合溶液が得られる。

【００６２】

このようにして得られるポリアリーレンの分子量は、ゲルパーミエションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量で、１万～１００万、好ましくは２万～８０万である。

（スルホン酸基を有するポリアリーレン）

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンは、上記ポリアリーレンを加水分解して、上記一般式（１'）で表される構成単位中のスルホン酸エステル基（－SO_3R）をスルホン酸基（－SO_3H）に転換することにより得ることができる。

【００６３】

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分間以上撹拌する方法
（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（－SO_3R）１モルに対して１～３倍

モルのリチウムブ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。
【００６４】
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中の、スルホン酸基量は、０．５～３ｍｅｑ／ｇ、好ましくは０．８～２．８ｍｅｑ／ｇである。０．５ｍｅｑ／ｇ未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方３ｍｅｑ／ｇを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマー、もしくは、水溶性でなくとも熱水に可溶となってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。
【００６５】
上記のスルホン酸基量は、芳香族スルホン酸エステル誘導体と化合物（Ａ）の使用割合、さらにモノマーの種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。
また、スルホン酸基を有するポリアリーレンの構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルによって、１，２３０～１，２５０ｃｍ$^{-1}$のＣ－Ｏ－Ｃ吸収、１，６４０～１，６６０ｃｍ$^{-1}$のＣ＝Ｏ吸収などにより確認でき、また、核磁気共鳴スペクトル（^{1}Ｈ-ＮＭＲ）により、６．８～８．０ｐｐｍの芳香族プロトンのピークから、その構造を確認することができる。
【００６６】
本発明においては、ポリアリーレン中のスルホン酸エステル基（－SO_3R）の９０％以上が、スルホン酸基（－SO_3H）に転換していることが好ましい。
（高分子固体電解質）
本発明に係る高分子固体電解質は、上述したようなスルホン酸基を有するポリアリーレンからなる。
【００６７】
本発明の高分子固体電解質は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用プロトン伝導膜、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である。
（プロトン伝導膜）
本発明のプロトン伝導膜は、上記スルホン酸基を有するポリアリーレンからなり、スルホン酸基を有するポリアリーレンからプロトン伝導膜を調製する際には、上記スルホン酸基を有するポリアリーレン以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用してもよい。
【００６８】
本発明では、スルホン酸基を有するポリアリーレンを、溶剤に溶解して溶液とした後、キャスティングにより、基体上に流延し、フィルム状に成形するキャスティング法などにより、フィルム状に成形することによりプロトン伝導膜を製造することができる。ここで、上記基体としては、通常の溶液キャスティング法に用いられる基体であれば特に限定されず、例えばプラスチック製、金属製などの基体が用いられ、好ましくは、例えば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が用いられる。
【００６９】
スルホン酸基を有するポリアリーレンを溶解する溶媒としては、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド、γ－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などの非プロトン系極性溶剤が挙げられ、特に溶解性、溶液粘度の面から、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（以下「ＮＭＰ」ともいう。）が好ましい。非プロトン系極性溶剤は、１種単独であるいは２種以上を併用することができる。
【００７０】
またスルホン酸基を有するポリアリーレンを溶解させる溶媒として上記非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物も用いることができる。アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｓｅｃ－ブチル

アルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールなどが挙げられ、特にメタノールが幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があり好ましい。アルコールは、１種単独であるいは２種以上を併用することができる。

【００７１】

なお、溶液粘度は、スルホン酸基を有するポリアリーレンの分子量や、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、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る。一方、１００,０００ｍＰａ・ｓ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。

【００７２】

キャスティング溶剤として高沸点溶剤を使用した場合、上記のようにして製膜したフィルム中には、溶剤が大量に残留する場合があるが、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬することにより、未乾燥フィルム中の溶剤を水と置換することができ、得られるフィルム中の残留溶剤量を低減させることができる。

未乾燥フィルムを水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式であっても良いし、通常得られる基板フィルム（例えば、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法でも適用できる。

【００７３】

バッチ方式の場合は、処理フィルムを枠にはめるなどの方式が処理されたフィルムの表面の皺形成が抑制されるので好都合である。

未乾燥フィルムを水に浸漬する際には、未乾燥フィルム１重量部に対し、水が１０重量部以上、好ましくは３０重量部以上の接触比となるようにすることがよい。得られるプロトン伝導膜の残存溶媒量をできるだけ少なくするためには、できるだけ大きな接触比を維持するのがよい。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の低減に有効である。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撹拌等によって均質化させることは効果がある。

【００７４】

本発明の方法により得られるプロトン伝導膜は、その乾燥膜厚が、通常１０～１００μｍ、好ましくは２０～８０μｍである。

また、本発明においては、上記ポリアリーレンを加水分解することなく、上述したような方法でフィルム状に成形した後、上記と同様の方法で加水分解することによりスルホン酸基を有するポリアリーレンからなるプロトン伝導膜を製造することもできる。

【００７５】

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンは、上記のようなスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法に用いられる。

本発明に係るプロトン伝導膜は、プロトン伝導性、特に低湿度下におけるプロトン伝導性に優れる。

【００７６】

【実施例】

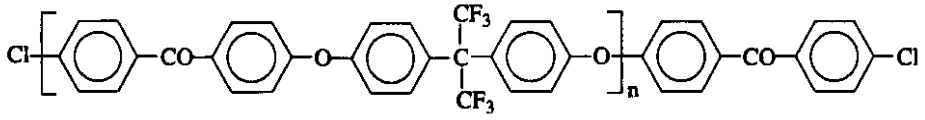
以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

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

１．スルホン酸当量

得られたスルホン酸基を有するポリアリーレンの水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーの残存している酸を除いて充分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、ＴＨＦ／水の混合溶剤に溶解し、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

、中和点から、スルホン酸当量を求めた。
２．分子量の測定
加水分解前のポリアリーレンの重量平均分子量は、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。加水分解後の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。
３．プロトン伝導度の測定
交流抵抗は、５ｍｍ幅の短冊状のプロトン伝導膜試料の表面に、白金線（φ＝０．５ｍｍ）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９０％、７０％、３０％の環境下で交流１０ｋＨｚ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、５ｍｍ間隔に５本押し当てて、線間距離を５～２０ｍｍ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、プロトン伝導率を算出した。
【００７７】
比抵抗Ｒ（Ω・ｃｍ）＝０．５（ｃｍ）×膜厚（ｃｍ）×抵抗線間勾配（Ω／ｃｍ）
【００７８】
【合成例１】
［オリゴマーの調製］
撹拌機、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）６７．３ｇ（０．２０モル）、４,４'－ジクロロベンゾフェノン（４,４'－ＤＣＢＰ）６０．３ｇ（０．２４モル）、炭酸カリウム７１．９ｇ（０．５２モル）、Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）３００ｍＬ、トルエン１５０ｍＬをとり、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し撹拌下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'－ＤＣＢＰ１０．０ｇ（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４Ｌ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３００ｍＬに溶解した。これをメタノール４Ｌに再沈殿し、目的の化合物９５ｇ（収率８５％）を得た。
【００７９】
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１２,５００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。
【００８０】
【化１９】



…（Ｉ）

【００８１】

［ポリアリーレンの重合］

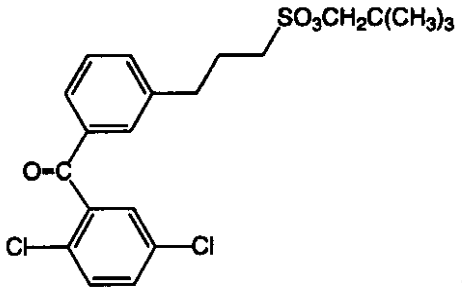
【００８２】

【実施例１】

乾燥したＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）６０ｍＬを下記一般式（３）で表される化合物１４．５０ｇ（３２．７ミリモル）とＢＣＰＡＦオリゴマー（Ｍｎ＝７，９４０）５．００ｇ（０．６３ミリモル）、Ｎｉ（ＰＰｈ$_3$）$_2$Ｃｌ$_2$ ０．６５ｇ（１ミリモル）、ＰＰｈ ３３．５０ｇ（１３．３３ミリモル）、ＮａＩ ０．６５ｇ（４．８３ミリモル）、亜鉛末 ５．４５ｇ（８３．３３ミリモル）の混合物中に窒素下で加えた。

【００８３】

【化２０】



…（３）

【００８４】

反応系を撹拌下に加熱し（最終的には７４℃まで加温）、３時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇は観察された。重合反応溶液をＴＨＦ ２５０ｍＬで希釈し、３０分撹拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過し、濾液を大過剰のメタノール１５００ｍＬに注ぎ、凝固した。凝固物を濾集、風乾し、さらにＴＨＦ／ＮＭＰ（それぞれ２００／３０ｍＬ）に再溶解し、大過剰のメタノール１５００ｍＬで凝固析出させた。風乾後、加熱乾燥で目的の黄色フレーク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２０．５４ｇ（収率７８％）を得た。ＧＰＣによる分子量は、Ｍｎ＝５２，６００、Ｍｗ＝１７４，３００であった。

【００８５】

上記、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 １０ｇをトリフルオロ酢酸６０ｍＬに徐々に加えた。粘凋な液体を温和な還流状態まで加温し、更にトリフルオロ酢酸１０ｍＬを追加した。このまま攪拌を継続し、計５時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、生成した沈殿物を濾別した後、ＴＨＦ ５００ｍＬに懸濁攪拌させ、洗浄した。更に、ろ過、真空乾燥を行い、組生成物を得た。粗生成物を水で３回洗浄し、最終的に粉状ポリマーを得た。

【００８６】

得られたポリマーの８重量％ＮＭＰ溶液から、ガラス板上にキャストして製膜した。風乾、真空乾燥し、膜厚４０μｍのフィルムを得た。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は定量的にスルホン酸基に転換していることを確認した。

ポリマー中のスルホン酸基量は１．９ｍｅｑ／ｇ（重合時のモノマー仕込みモルからの理論値は１．９ｍｅｑ／ｇ）であった。

【００８７】

得られたスルホン酸フィルムの特性を示す。

▲１▼プロトン伝導度

・８５℃・９５％ＲＨ：０．２３２Ｓ／ｃｍ

・８５℃・７０％ＲＨ：０．０９８Ｓ／ｃｍ

・８５℃・３０％ＲＨ：０．０２１Ｓ／ｃｍ

【００８８】

【発明の効果】

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法は、ポリアリーレンを、スルホン酸基を有するポリアリーレンとする際にスルホン化剤が用いられないため安全性が高く、ポリマーを回収する際の処理の負荷が小さい。また、ポリマーへのスルホン酸基の導入量、および導入位置を制御することが容易である。

【００８９】

本発明に係る芳香族スルホン酸エステル誘導体およびポリアリーレンは、上記のようなスルホン酸基を有するポリアリーレンおよびその製造方法に用いられる。

本発明に係るプロトン伝導膜は、プロトン伝導性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者　金岡　長之
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内
(72)発明者　井口　勝
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内
(72)発明者　満田　直樹
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内
(72)発明者　相馬　浩
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内
(72)発明者　大月　敏敬
東京都中央区築地二丁目１１番２４号　ジェイエスアール株式会社内

Ｆターム(参考) 4H006 AA01　AA03　AB46
4J032 CA03　CB01　CB03　CE03　CG01
5H026 AA06　BB10　CX05　EE18

【要約の続き】
ルホン酸エステル誘導体を少なくとも含む芳香族化合物をカップリング重合し、得られたポリアリーレンを加水分解する。
【選択図】　なし