

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4723184号
(P4723184)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 303/40 (2006.01)

C O 7 C 303/40

C O 7 C 311/48 (2006.01)

C O 7 C 311/48

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-538127 (P2003-538127)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成14年9月13日 (2002.9.13)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2005-507004 (P2005-507004A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成17年3月10日 (2005.3.10)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/029230		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02003/035611		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成15年5月1日 (2003.5.1)		ム センター
審査請求日	平成17年8月4日 (2005.8.4)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	10/042, 024		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成13年10月25日 (2001.10.25)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
前置審査		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族イミド化合物および芳香族メチリジントリスルホニル化合物並びにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の反応物の存在下、1種以上の芳香族化合物A_rを、A_rと前記第1の反応物との1種以上の生成化合物が生成されるように加熱する工程を含む方法であって、前記生成化合物は芳香族スルホニイミドまたは芳香族メチリジントリスルホニル結合を有し、前記第1の反応物は式(I)：



(式中、各Xは独立してハロゲンからなる群より選択され、

各R₁は独立して、飽和、不飽和、直鎖状、分枝状、環状、ヘテロ原子含有、ポリマー性、ハロゲン化、フッ化または置換されていてもいなくてもよい脂肪族基および芳香族基からなる群より選択され、

mは0より大きく、

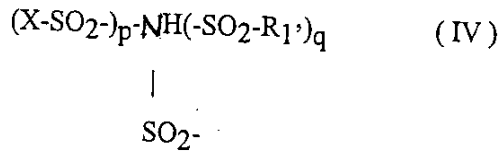
m + n = 2 である)

で表される化合物であり、前記芳香族化合物A_rは、5～20個の炭素原始を有する芳香族化合物、ポリマー主鎖に芳香族基を有する高分子化合物及びペンダント芳香族基を有する高分子化合物からなる群より選ばれる方法。

【請求項 2】

少なくとも1つのR₁は、少なくとも1つの式(IV)：

【化 1】



10

(式中、Xは上記の通りであり、

各 R_1 は独立して、飽和、不飽和、直鎖状、分枝状、環状、ヘテロ原子含有、ポリマー性、ハロゲン化、フッ化または置換されていてもいなくてもよい脂肪族基および芳香族基からなる群より選択され、

$p + q = 1$ である)

で表される基を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

Arは、芳香族高分子化合物である、請求項1または2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は芳香族イミド化合物と芳香族メチリジントリスルホニル化合物の合成に関する。この合成は、芳香族ポリマーなどの芳香族化合物と式： $(X-SO_2)_m-QH-(-SO_2-R_1)_n$ (式中、QはCまたはNであり、Xはハロゲンである) で表される反応物との反応によって進行する。本発明は、また、式： $(Ar-SO_2)_m-QH-(-SO_2-R_1)_n$ (式中、 R_1 はスルホン酸、カルボン酸およびホスホン酸から選択された酸性度の高い基を含む) で表される、特に電解質として有用な化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

米国特許第6,090,895号には、イミド架橋基を有する架橋ポリマーおよびイミド架橋基を形成してポリマーを架橋する方法が開示されている。これらの架橋ポリマーは、燃料電池の高分子電解質膜(PEM)として有用である。この文献には、芳香族酸ハロゲン化物と芳香族アミドのように、酸ハロゲン化物とアミドとを反応させてイミドを製造する方法が開示されている。酸ハロゲン化物は、芳香族化合物の酸ハロゲン化、例えばクロロスルホン化、によって生成される。

30

【0003】

米国特許第6,063,522号には、イミドおよびメシド(methide)の導電性塩を含む、電気化学セルに使用される電解質が開示されている。また、この文献には、酸ハロゲン化物とアミドとの反応によりイミドを製造する方法が開示されている。

【0004】

40

米国特許第4,505,997号には、スルホン酸塩および無水スルホン酸化合物と尿素との反応によるイミドの合成が開示されている。この文献には、イミド官能基を含む電解質が開示されている。

【0005】

米国特許第5,652,072号には、ハロゲン化スルホニル化合物とアンモニアまたはアミド化合物との反応によるイミドの合成が開示されている。この文献には、イミド官能基を含む電解質が開示されている。

【0006】

米国特許第5,072,040号には、ハロゲン化スルホニル化合物と窒化物との反応によるイミドの合成が開示されている。この文献は、電解質におけるイミド官能基の使用

50

を示唆している。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 5 , 5 1 4 , 4 9 3 号には、ハロゲン化スルホニル化合物とアンモニアまたはアミド化合物との反応によるイミドの合成を開示している。この文献には、イミド官能基を含む電解質が開示されている。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 5 , 4 6 3 , 0 0 5 号には、固体高分子電解質として使用する、スルホニルおよびカルボニルイミド基を含む過フッ素化モノマーとポリマーが開示されている。この文献には、アミドとヘキサメチルジシラジンを反応させ、次いで、フッ化スルホニルと反応させることによるイミドの合成が開示されている。

10

【 0 0 0 9 】

アルギロポウロス (A r g y r o p o u l o s) およびレンク (L e n k) , 「 C o n d e n s a t i o n P r o d u c t s f r o m I m i d o b i s (s u l f u r y l C h l o r i d e) , J . A p . P o l y m . S c i . , 第 2 6 巻 , p p . 3 0 7 3 - 3 0 8 4 (1 9 8 1) には、イミドビス (塩化スルフリル) の反応が開示されている。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

要約すれば、本発明は、芳香族化合物と式 (I) :

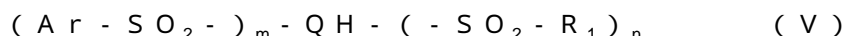


20

(式中、Q は C または N であり ; 各 X は独立してハロゲン、一般的には F または Cl 、かなる群より選択され ; 各 R₁ は独立して、飽和、不飽和、直鎖状、分枝状、環状、ヘテロ原子含有、ポリマー性、ハロゲン化、フッ化または置換されていてもいなくてもよい脂肪族基および芳香族基かなる群より選択され ; m は 0 より大きく ; Q が N のとき m + n = 2 であり ; Q が C のとき m + n = 3 である) で表される反応物とを反応させることにより芳香族イミド化合物および芳香族メチリジントリススルホニル化合物を製造する方法を提供する。Ar は芳香族高分子化合物から誘導されてもよい。

【 0 0 1 1 】

別の態様からは、本発明は、本発明の方法で製造される、式 (V) :



30

(式中、Ar は芳香族化合物から誘導される芳香族基であり ; Q は C または N であり ; 各 R₁ は独立して、飽和、不飽和、直鎖状、分枝状、環状、ヘテロ原子含有、ポリマー性、ハロゲン化、フッ化または置換されていてもいなくてもよい脂肪族基および芳香族基かなる群より選択され ; 少なくとも 1 つの R₁ は、スルホン酸、カルボン酸およびホスホン酸から選択される少なくとも 1 つの酸性度の高い基を有し ; m と N はそれぞれ 1 以上であり ; Q が N のとき m + n = 2 であり ; Q が C のとき m + n = 3 である) で表される化合物に関する。

【 0 0 1 2 】

当該技術分野で未だ記載されておらず、本発明によって提供されるものは、ここに記載される反応物を使用して、既存の芳香族ポリマーを含む芳香族化合物を直接置換することにより、芳香族イミド化合物および芳香族メチリジントリススルホニル化合物を簡便に合成する方法である。

40

【 0 0 1 3 】

本願において :

「酸性度の高い」とは、pKa < 5 であることを意味し、 ;

「高ハロゲン化」とは、ハロゲンを 40 質量%以上、一般的には 50 質量%以上、より一般的には 60 質量%以上の量で含有することを意味し ;

「高フッ素化」とは、フッ素を 40 質量%以上、一般的には 50 質量%以上、より一般的には 60 質量%以上の量で含有することを意味し ;

「置換された」とは、ある化学物質が、所望の生成物またはプロセスに影響しない従来

50

から知られる置換基、例えばアルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ（F、Cl、Br、I）、シアノ、ニトロなどで置換されることを意味する。

【0014】

本発明の利点は、バッテリーや燃料電池などの電気化学デバイスに有用な、固体高分子電解質を含む、芳香族イミド電解質および芳香族メチリジントリスルホン電解質に簡易で便利な合成ルートを提供することにある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、芳香族化合物と式（I）：



（式中、QはCまたはNであり；各Xは独立してハロゲンからなる群より選択され；各R₁は独立して、飽和、不飽和、直鎖状、分枝状、環状、ヘテロ原子含有、ポリマー性、ハロゲン化、フッ化または置換されていてもいなくてもよい脂肪族基および芳香族基からなる群より選択され；mは0より大きく；QがNのときm + n = 2であり；QがCのときm + n = 3である）

で表される反応物とを反応させることにより芳香族イミド化合物および芳香族メチリジントリスルホン化合物を製造する方法を提供する。

【0016】

式（I）で表される反応物において、QはCまたはNであり得るが、より一般的にはNである。QがNの場合、mは1か2である。QがCの場合、mは1、2または3であるが、一般的には1または2である。各Xはハロゲンであり、一般的にはFまたはClであり、より一般的にはClである。

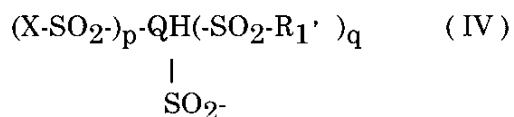
【0017】

R₁は、本発明による合成に影響せず、生成物に所望の特性を付与するような適切な基である。各R₁は、芳香族でも脂肪族でもよく、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状でも分枝状でも環状でもよく、ヘテロ原子を有していてもいなくてもよく、ポリマーを含んでいてもよく、また、置換、特にハロゲンによる置換、なかでもフッ素による置換、がなされていてもよい。R₁は一般的には0～20個、より一般的には0～8個、さらに一般的には0～4個の炭素原子を含んでいる。生成物を電解質として使用しようとするとき、R₁は一般的には高ハロゲン化され、より一般的にはフッ素化され、さらに一般的には過ハロゲン化され、最も一般的には過フッ素化される。生成物を電解質として使用しようとするとき、R₁は一般的にはトリハロメチル、ペンタハロエチル、ヘプタハロプロピルおよびノナハロブチルから選択され、より一般的にはハロゲン置換基がFおよびClから選択される。さらに一般的にはR₁はトリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピルおよびノナフルオロブチルから選択され、最も一般的にはトリフルオロメチルが選択される。

【0018】

R₁は、有利にも、さらに酸性度の高い基、一般的にはスルホン酸、カルボン酸およびホスホン酸、より一般的にはスルホン酸基、を含んでいてもよい。R₁は式（IV）：

【化1】



（式中、QとXは上記の通りであり、R₁'はそれが一般的には式（IV）における他の基でないという点を除いて上記したR₁と同じ基から選択され、QがNのときp + q =

10

20

30

40

50

1であり、QがCのとき $p + q = 2$ である)
で表される高い酸性度の基を含んでいてもよい。

【0019】

あるいは、 R_1 は、有利にも、ハロゲン化スルホニルまたは $p > 0$ で式 (IV) で表される基などの芳香族結合基をさらに含有していてもよい。 R_1 が芳香族結合基を含み、 A_r が高分子である場合、架橋が生じる。

【0020】

前記式 (I) で表される反応物は、レスティ (Roesty) およびギーレ (Giere), 「Darstellung von N-Trifluormethanesulfonyl-sulfonylfluoridamid und einige reaktionen», Inorg. Nucl. Chem., 第7巻, pp 171 - 175 (1971), または、ベッケ-ゲーリング (Becke-Goehring) およびフラック (Fluck), 「Imidodisulfuric acid chloride», Inorganic Synthesis, 第8巻, pp. 105 - 107 (1966) に記載されているような方法もしくはそれに類似した方法、または当該技術分野で知られた他の方法で合成することができる。

【0021】

A_r はポリマーであっても非ポリマーであってもよい。 A_r がポリマーの場合の例としては、ポリフェニレンオキシド (PPO) のような主鎖に芳香族基を有するポリマー、ポリスチレンのようなペンダント芳香族基を有するポリマーが挙げられる。この反応で A_r として有用な芳香族ポリマーとしては、PPO、ポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトン (PEK) およびポリスルホン、並びにこれらの置換誘導体が挙げられる。 m が2以上である場合、架橋体が生成する。架橋の程度を制御するため、 $m = 1$ の反応物および $m = 2$ の反応物を混合するなど、反応物を混合して使用してもよい。

【0022】

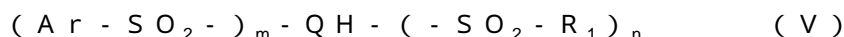
A_r の非ポリマーの例としては、5 ~ 20個の炭素原子を有する芳香族基が挙げられ、それには、単環および多環の化合物、ヘテロ原子を含有または含有しない化合物も含まれる。本反応で A_r として有用な芳香族化合物としては、さらに、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ビフェニル、ターフェニル、スチルベン、インデン、クリセン、ピレン、テトラセン、フルオルアンスレン (fluoranthrene)、コロネン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、キノリン、ベンゾフラン、インドール、ベンゾチオフェン、カルバゾール並びにそれらの芳香族異性体および置換誘導体が挙げられる。

【0023】

芳香族反応物と式 (I) で表される反応物は、適切な反応条件下において混合して使用することができる。反応条件は有利には無水である。反応物は溶剤中で混合してもよく、そのまま混合してもよい。 A_r がポリマーの場合、反応物は一般的には CCl_4 のような不活性な溶媒中で混合する。あるいは、反応物は、そのまままたは溶剤を使用することによって高分子中に吸収させてもよい。この場合、ポリマーは膜または他の有用な形態に予め成型しておいてもよい。反応混合物は、一般的には、加熱される。触媒を添加してもよいが、必ずしも必要ではない。

【0024】

本発明の方法は、式 (V) :



(式中、 A_r は芳香族化合物から誘導される芳香族基であり、QはCまたはNであり、各 R_1 は独立して、飽和、不飽和、直鎖状、分枝状、環状、ヘテロ原子含有、ポリマー性、ハロゲン化、フッ化または置換されていてもいなくてもよい脂肪族基および芳香族基からなる群より選択され、少なくとも1つの R_1 は、少なくとも1つの高い酸性度の基をさ

10

20

30

40

50

らに含んでおり、 m は0より大きく、 n は1以上であり、 Q がNのとき $m + n = 2$ であり、かつ、 Q がCのとき $m + n = 3$ である)

で表されるような、電解質として有用な酸性官能基をさらに有する芳香族イミド化合物と芳香族メチリジントリススルホニル化合物を製造するために用いられる。一般的には、 Q はNであり、 $m = 1$ であり、 $n = 1$ である。一般的には、 R_1 の追加の酸性基は、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、イミドおよびメチリジントリススルホニルの各基から選択されるが、特に、スルホン酸基である。 R_1 は、好ましくは、芳香族基を含む。 R_1 は、好ましくは、式： $-PhY_{5-v}(SO_2H)_v$ (式中、 Ph はフェニルであり、各 Y は独立してH、F、Clおよび CH_3 から選択され、かつ、 v は1、2または3、より一般的には1または2、最も一般的には1である) 表される芳香族基を含む。

10

【0025】

式(V)で表される化合物としては、 Ar が芳香族高分子化合物から誘導されてなるものが挙げられる。一つの実施形態では、式(V)において Ar が多くのペンダントイミドまたはメチリジントリススルホニル基を有する芳香族ポリマーである。適切なポリマーとしては、ポリフェニレンオキシド(PPO)のように主鎖に芳香族基を有するポリマーや、ポリスチレンのようにペンダント芳香族基を有するポリマーが挙げられる。本反応における Ar として有用な芳香族ポリマーとしては、PPO、ポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEK)およびポリスルホン、並びにこれらの置換誘導体が挙げられる。

20

【0026】

本発明は、バッテリーや燃料電池などの電気化学デバイスに有用な、固体高分子電解質を含む、芳香族イミド電解質および芳香族メチリジントリススルホニル電解質の合成に有用である。

【0027】

次の実施例により本発明の目的と利点をさらに詳しく説明するが、これらの実施例で使用されて特定の材料やその量は、他の条件や詳細と同様、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0028】

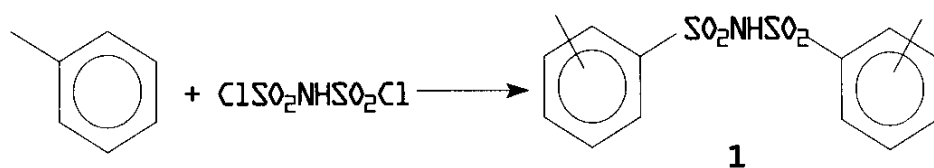
特に記載されていない限り、全ての薬品はウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)から入手したか入手可能なものであり、既知の方法で合成することも可能である。

30

【0029】

実施例1

【化2】



40

($ClSO_2$)₂NH (1 g) (ベッケ-ゲーリング(Becke-Goehring)およびフラック(Fluck), 「Imidodisulfuric acid chloride」, Inorganic Synthesis, 第8巻, pp. 105-107 (1966)) に従って合成) をトルエン 5 g と混合し、窒素雰囲気下、100 で24時間加熱した。その後、溶液をロータリーエバポレータで乾燥し、油状の白色固体を得た。これに5 mlの水を加えた後、濃度1 MのLiOHを40 ml加えた。その溶液を一

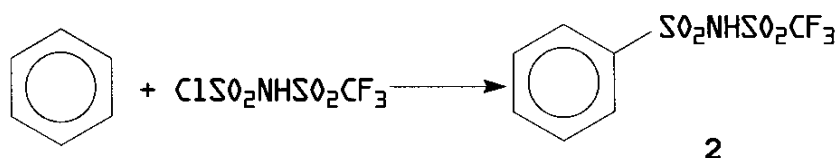
50

晩攪拌し、ろ過した。ろ過液を蒸発させて白色固体を得た。この固体に100mlのTHFを加え、一晚攪拌してろ過した。ろ過液を蒸発させて白色固体2.10gを得たが、これはNMRによりビス芳香族イミド(化合物1)のリチウム塩のオルトおよびパラ異性体混合物であると同定された。

【0030】

実施例2

【化3】



10

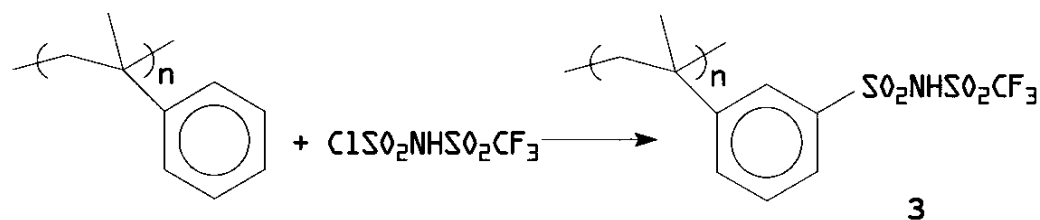
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Cl}$ (0.86g) (レスティ(Roesty)およびギーレ(Giere), 「Darstellung von N-Trifluormethanesulfonyl-sulfonylfluoridamid und einige reaktionen」, Inorg. Nucl. Chem. 第7巻, pp171-175 (1971)) 従って合成) をベンゼン5gに溶解した。この溶液を窒素中で18時間還流し、真空中で溶媒を除去した。残った固体に濃度5MのLiOHを5ml混合した後、乾燥させた。その後、固形分を10mlのTHFで洗滌し、ろ過して、真空中でTHFを除去して、明るい黄色の固形分を得た。NMR (^1H および ^{19}F) により、これが $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}^+$ (化合物2のリチウム塩) と、より少量の副生成物 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ およびベンゼンスルホン酸塩であることがわかった。

20

【0031】

実施例3

【化4】



30

ポリメチルスチレン(0.25g) (ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) から入手) を2.5mlの乾燥 CCl_4 に溶解した。これに $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Cl}$ (入手先は上と同じ) 0.78gを加え、この溶液を窒素中で80℃に加熱した。約15分後、溶液は粘濁となり、 CCl_4 を1ml追加した。溶液をさらに2時間80℃で加熱し、その後、溶剤を真空中で除去した。乾燥生成物に10mlの水を加え、一晚攪拌した。生成した白色固形物(0.34g)をろ過して分離し、その一部を1Mの水酸化ナトリウム D_2O 溶液に溶解してNMR分析に供した。フッ素NMRは、-74.7ppmに所望の高分子(3)のナトリウム塩に帰属するブロードなピークを示し、-76.7ppmには、残存水によって出発の酸が加水分解されて生じた $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ に帰属する、それより小さくシャープなピークを示した。

40

【0032】

当業者には、本発明の範囲と原理から逸脱することなく、種々の修正や変更を加えるこ

50

とができることは明らかであろう。また、本発明が上述した例示的实施形態に不当に限定されるものではないことは理解されるであろう。

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ハムロック, スティーブン ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2000-082494(JP, A)

国際公開第99/049529(WO, A1)

国際公開第99/038842(WO, A1)

国際公開第98/050349(WO, A1)

特公昭52-007012(JP, B1)

特開昭62-089047(JP, A)

米国特許第03546180(US, A)

蘭国特許出願公開第07005873(NL, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 303/00

C07C 311/00

CA/REGISTRY(STN)