

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-521999

(P2008-521999A)

(43) 公表日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 65/40 (2006.01)	CO8G 65/40	4J005
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1B 1/06 A	5G301
HO1M 8/02 (2006.01)	HO1M 8/02 P	5H026
HO1M 8/10 (2006.01)	HO1M 8/10	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2007-544277 (P2007-544277)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月14日 (2005.12.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年5月30日 (2007.5.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2005/004291
 (87) 国際公開番号 W02006/065068
 (87) 国際公開日 平成18年6月22日 (2006.6.22)
 (31) 優先権主張番号 10-2004-0105493
 (32) 優先日 平成16年12月14日 (2004.12.14)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤングデウングポ-グ・ヨイド-ドング・20
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 ジェ-ヒュク・チャン
 大韓民国・テジョン・305-503・ユソ-グ・ソ-ンガン-ド-ン・(番地なし)
 ・チョンソ-ル・ア-パ-ト-メント・309-1206

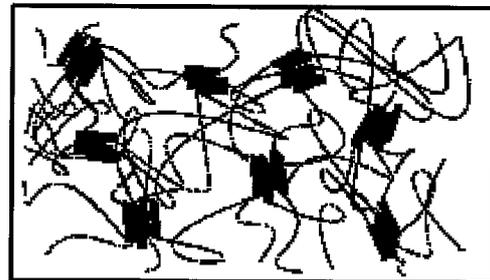
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン化マルチブロック共重合体及びこれを用いた電解質膜

(57) 【要約】

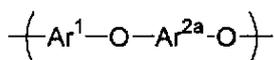
スルホン化マルチブロック共重合体及びこれを用いた電解質膜を提供する。

下記一般式1 aで表される繰り返し単位を有する親水ブロックXと、下記一般式2で表される繰り返し単位を有する疎水ブロックYと、を含むブロック共重合体であって、親水ブロックX内の一般式1 aの繰り返し単位の回数(m)及び疎水ブロックY内の一般式2の繰り返し単位の回数(n)は、それぞれ独立的に4m400、4n400であることを特徴とするスルホン化マルチブロック共重合体、このスルホン化マルチブロック共重合体から製造される電解質膜及びこの電解質膜が適用された燃料電池を提供する。

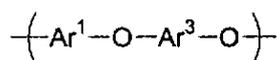


Hydrophilic(●)-Hydrophobic(〰)

[式1 a]



[式2]



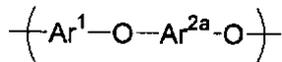
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 1 a で表される繰り返し単位を有する親水ブロック (X) と、下記一般式 2 で表される繰り返し単位を有する疎水ブロック (Y) と、を含むブロック共重合体であって、親水ブロック (X) 内の一般式 1 a の繰り返し単位の回数 (m) 及び疎水ブロック (Y) 内の一般式 2 の繰り返し単位の回数 (n) は、それぞれ独立的に $4m400$ 、 $4n400$ であることを特徴とするスルホン化マルチブロック共重合体。

【化 1】

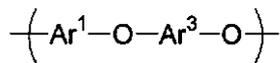
[式 1 a]



10

【化 2】

[式 2]

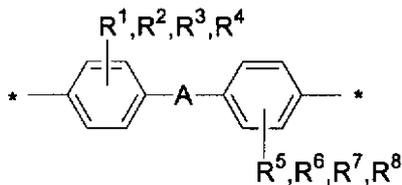


20

式中、 Ar^1 は一般式 3 で表される結合単位であり、 Ar^{2a} は一般式 4 a で表される結合単位であり、そして Ar^3 は一般式 5 で表される結合単位である。

【化 3】

[式 3]

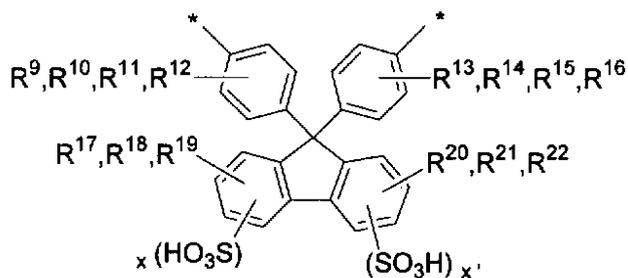


30

式中、A は直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ であり、 R^1 ないし R^8 はそれぞれ独立的に水素、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ のアルキル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}6$ のアルケニル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}6$ のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

【化 4】

[式 4 a]



40

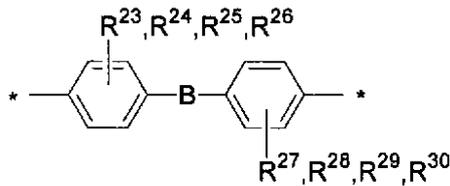
式中、 x 及び x' はそれぞれ独立的に $0 \leq x \leq 1$ であり、 $0 \leq x' \leq 1$ であるが、 $0 < x + x' \leq 2$ であり、 R^9 ないし R^{22} はそれぞれ独立的に水素、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ のアルキル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}6$ のアルケニル基、 $\text{C}2 \sim \text{C}6$ のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、また

50

は水酸化基である。

【化 5】

[式 5]



式中、Bは直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり、 R^{23} ないし R^{30} はそれぞれ独立的に水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_6$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_6$ のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

【請求項 2】

一般式 2 で表される繰り返し単位を有する疎水ブロック (Y) により膜基材が形成され、一般式 1 a で表される繰り返し単位を有する親水ブロック (X) が前記膜基材から筒状に突出されている 2 次元のパターンを形成することを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 3】

疎水ブロック (Y) の分子量が $2,000 (g/mol)$ ないし $200,000 g/mol$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 4】

疎水ブロック (Y) の機械的な強度は、延伸率 50% 以上、引っ張り強度 $20 MPa$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 5】

マルチブロック共重合体内の親水ブロック (X) の分子量が疎水ブロック (Y) の分子量に対して 0.2 倍ないし 4 倍であることを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 6】

分子量が $4,000 (g/mol)$ ないし $400,000 (g/mol)$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 7】

1 種以上の親水ブロック (X) と 1 種以上の疎水ブロック (Y) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 8】

Ar^1 、 Ar^{2a} 及び Ar^3 のうちいずれか一つ以上は、それぞれ同じスルホン化マルチブロック共重合体内において 2 種以上の構造を有する Ar^1 、 Ar^{2a} 及び Ar^3 が同じブロック内または相異なるブロック内に存在することを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 9】

親水ブロック (X) 及び疎水ブロック (Y) のそれぞれを構成する繰り返し単位以外に他の単位体をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 10】

Ar^1 の前駆体は、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホンよりなる群から選ばれたいずれか 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

Ar^{2a} の前駆体は、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニルフルオレン)であることを特徴とする請求項1に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

【請求項12】

Ar^3 の前駆体は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、または4,4'-ピフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、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)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、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)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、及びビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)メタンよりなる群から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1に記載のスルホン化マルチブロック共重合体。

10

【請求項13】

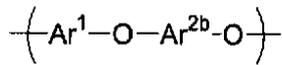
a) 下記一般式1bで表される繰り返し単位を有するブロック(X')と、下記一般式2で表される繰り返し単位を有するブロック(Y)と、を含むブロック共重合体を製造する段階と、

b) 前記a)段階において製造されたブロック共重合体をスルホン化させる段階と、を含むことを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載のスルホン化マルチブロック共重合体の製造方法。

【化6】

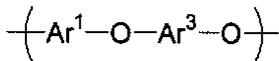
20

[式1b]



【化7】

[式2]

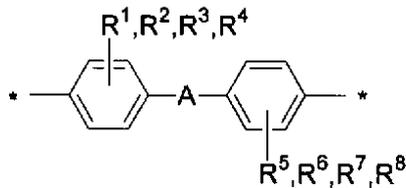


30

式中、 Ar^1 は一般式3で表される結合単位であり、 Ar^{2b} は一般式4bで表される結合単位であり、そして Ar^3 は一般式5で表される結合単位である。

【化8】

[式3]

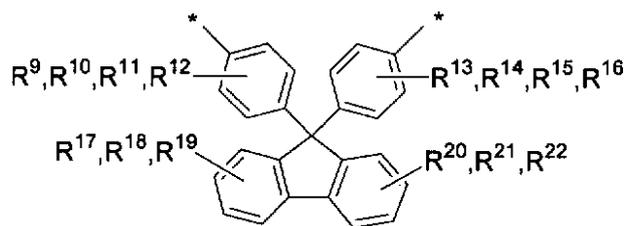


40

式中、Aは直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、または-C(CF₃)₂-であり、 R^1 ないし R^8 はそれぞれ独立的に水素、C1~C6のアルキル基、C2~C6のアルケニル基、C2~C6のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

【化 9】

[式 4 b]

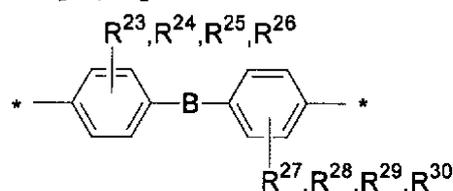


10

式中、 R^9 ないし R^{22} はそれぞれ独立的に水素、 $C1 \sim C6$ のアルキル基、 $C2 \sim C6$ のアルケニル基、 $C2 \sim C6$ のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

【化 10】

[式 5]



20

式中、 B は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり、 R^{23} ないし R^{30} はそれぞれ独立的に水素、 $C1 \sim C6$ のアルキル基、 $C2 \sim C6$ のアルケニル基、 $C2 \sim C6$ のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

【請求項 14】

ブロック (X') とブロック (Y) を含むブロック共重合体は、

i) 一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、一般式 4 b の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、を共重合させて下記一般式 1 b で表される繰り返し単位を有するブロック (X') を提供する前駆体を 1 種以上製造する段階と、

30

ii) 前記 1 種以上のブロック (X') を提供する前駆体に、下記一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、一般式 5 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、を共重合させる段階と、を含むか、あるいは、

i') 一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、一般式 5 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、を共重合させて下記一般式 2 で表される繰り返し単位を有するブロック (Y) を提供する前駆体を 1 種以上製造する段階と、

40

iii') 前記 1 種以上のブロック (Y) を提供する前駆体に、下記一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、一般式 4 b の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、を共重合させる段階と、を含む工程により提供されることを特徴とする請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】

b) 段階において、スルホン化剤としてクロロ硫酸 ($ClSO_3H$) またはトリメチルシリクロロスルホネート [$(CH_3)_3SiSO_3Cl$] を用いることを特徴とする請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載のスルホン化マルチブロック共重合体を含有する

50

樹脂組成物から形成された成形体。

【請求項 17】

電解質膜であることを特徴とする請求項 16 に記載の成形体。

【請求項 18】

請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載のスルホン化ブロック共重合体を含有する樹脂組成物から形成された電解質膜を備える燃料電池。

【請求項 19】

高分子電解質燃料電池または直接メタノール燃料電池であることを特徴とする請求項 18 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン化マルチブロック共重合体、このスルホン化マルチブロック共重合体から製造される電解質膜及びこの電解質膜が適用された燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は燃料の化学的なエネルギーを直接的に電気的なエネルギーに切り換えるエネルギー変換装置であって、高いエネルギー効率性と汚染物の排出が少ない環境にやさしい特徴を有することから、次世代のエネルギー源として研究開発が進んできている。中でも、高分子電解質燃料電池 (polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC) は、低い作動温度、固体電解質の使用による漏水の問題の排除、早い駆動などのメリットを有することから、携帯用、車両用、及び家庭用の電源装置として脚光を浴びている。

20

【0003】

高分子電解質膜としては、デュポン社により開発されたパーフルオロネーテッド高分子膜 (ナフィオン) が現在まで汎用されている。この高分子膜は、ポリテトラフルオロエチレン (poly tetra fluoro ethylene; PTFE) を骨格とし、優れた機械的な物性、化学的な安定性により燃料電池の分野において高い性能を示している。しかしながら、複雑な製造工程に起因する高コスト、直接メタノール燃料電池 (direct methanol fuel cell; DMFC) への適用時におけるメタノール透過による性能の低下、高温下での伝導度の弱体化などの短所があるために、これに代えられる新たな高分子膜が研究開発されている。

30

【0004】

燃料電池に用いられる高分子電解質膜は、燃料電池の駆動時に求められる条件下で安定している必要があるため、使用可能な高分子が芳香族ポリエーテル (APE: Aromatic Poly Ether) などに限られてしまう。燃料電池の駆動時に加水分解、酸化、還元反応などが高分子膜の分解を引き起こし、その結果、燃料電池の性能が低下する。このため、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン系のポリアリレンエーテル高分子が優れた化学的な安定性と機械的な物性を有することから、燃料電池への適用が工夫されてきている。

【0005】

高分子電解質膜としてポリエーテルスルホンの後処理スルホン化工程が開示されている (例えば、下記の特許文献1参照)。前記文献に開示された後処理スルホン化方法は、硫酸などの強酸をスルホン化剤として用い、スルホン酸基 (-SO₃H) が高分子骨格にランダムに導入されるため、スルホン酸基の分布、位置、数などの制御が困難である。

40

【0006】

また、スルホン酸基を有するブロック、スルホン酸基を有しないブロックよりなるブロック共重合体高分子電解質膜についての開示がある (例えば、下記の特許文献2参照)。脂肪族ブロックと芳香族ブロックよりなるブロック共重合体を強酸としての硫酸を用いて後処理スルホン化を行うため、スルホン化過程において脂肪族高分子の化学結合が分解されるなどの不都合があり、芳香族ブロックを構成する環にスルホン酸基がランダムに導入されるため、高分子骨格内のスルホン酸基の位置、数などの制御が困難であった。

【0007】

50

一方、フルオレン化合物が含まれている共重合体をクロロ硫酸 (ClSO_3H) あるいは硫酸を用いてスルホン酸基を高分子のフルオレンに導入する方法についての開示がある (例えば、下記の特許文献 3、下記の特許文献 1 参照)。前記方法においては、フルオレン化合物を構成する環にスルホン酸基がランダムに導入される。

【0008】

上述したとき従来の技術において提示した高分子スルホン化方法は、商用化したナフィオンと類似する水素イオン伝導度を実現するためにスルホン酸基の含量 (スルホン化度 : DS) を高める場合、すなわち、電解質膜のイオン交換能 (IEC : Ion Exchange Capacity) を 1.3 (mequiv./g) 以上に高める場合、電解質膜の水の含量及びメタノールの含量が増え過ぎて電解質膜がメタノールに溶解されるなど電解質膜の機械的な集積度を格段に落とし、その結果、燃料電池の駆動時に求められる電解質膜の物性を充足することができなかつた。

10

【特許文献 1】アメリカ特許第 4,625,000 号公報

【特許文献 2】ヨーロッパ特許第 1,113,517 A 2 号公報

【特許文献 3】特開 2003-147074 号公報

【非特許文献 1】Watanabe 教授の論文 (Macromolecules 2003, 36, 9691-9693)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

20

本発明は、親水性を示すスルホン酸基が高分子内にランダムに広く分布されて前記高分子が水あるいはメタノールなどのアルコール類に溶解され、その結果、電解質膜の集積度を保持できなくすることを抑えるために、水素イオン伝導性を発揮する部分として、親水性を示すスルホン酸基が密集された親水ブロック X と、機械的な強度を提供可能な疎水ブロック Y と、を交互に含み、前記親水ブロック X と疎水ブロック Y の各分子量及びその比率が調節されたスルホン化マルチブロック共重合体及びこれより製造された電解質膜及び燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

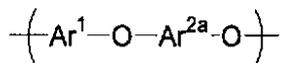
本発明は、下記一般式 1 a で表される繰り返し単位を有する親水ブロック X と、下記一般式 2 で表される繰り返し単位を有する疎水ブロック Y と、を含むブロック共重合体であって、親水ブロック X 内の一般式 1 a の繰り返し単位の回数 m 及び疎水ブロック Y 内の一般式 2 の繰り返し単位の回数 n は、それぞれ独立的に $4m400$ 、 $4n400$ であることを特徴とするスルホン化マルチブロック共重合体。

30

【0011】

【化 1】

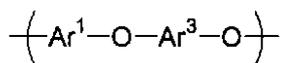
[式 1 a]



40

【化 2】

[式 2]



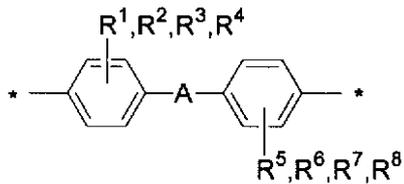
【0012】

式中、 Ar^1 は一般式 3 で表される結合単位であり、 Ar^{2a} は一般式 4 a で表される結合単位であり、そして Ar^3 は一般式 5 で表される結合単位である。

【0013】

【化3】

[式3]



【0014】

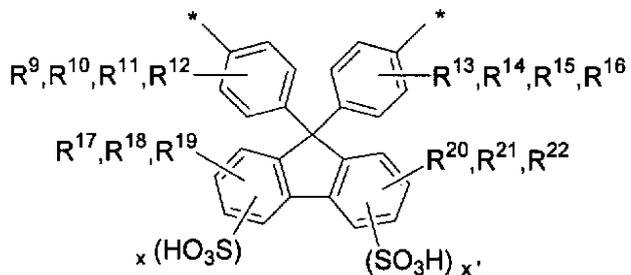
式中、Aは直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり、 R^1 ないし R^8 はそれぞれ独立的に水素、C1～C6のアルキル基、C2～C6のアルケニル基、C2～C6のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

10

【0015】

【化4】

[式4a]



20

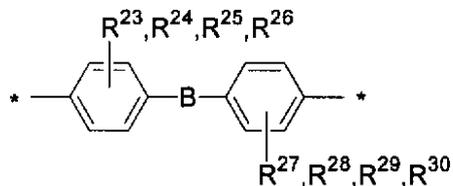
【0016】

式中、 x 及び x' はそれぞれ独立的に $0 \leq x \leq 1$ であり、 $0 \leq x' \leq 1$ であるが、 $0 < x + x' \leq 2$ であり、 R^9 ないし R^{22} はそれぞれ独立的に水素、C1～C6のアルキル基、C2～C6のアルケニル基、C2～C6のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

【0017】

【化5】

[式5]



【0018】

式中、Bは直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり、 R^{23} ないし R^{30} はそれぞれ独立的に水素、C1～C6のアルキル基、C2～C6のアルケニル基、C2～C6のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

40

【0019】

また、本発明は、前記スルホン化マルチブロック共重合体から製造される電解質膜及びこの電解質膜が適用された燃料電池を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明による、スルホン酸基を含む親水ブロックXとスルホン酸基を含んでいない疎水ブロックYが交合に連結され、前記親水ブロックXと疎水ブロックYの各分子量及びその

50

比率が調節されたスルホン化マルチブロック共重合体は、高分子内にスルホン酸基の分布、位置、数などが制御されることから、スルホン酸基の増加による電解質膜の物性の低下がなく、高い水素イオン伝導度を有すると共に、機械的な物性に優れており、且つ、化学的に安定しているほか、後処理スルホン化の過程において高分子主鎖の化学結合に影響されないことから、薄膜を効率よく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明について詳述する。

ブロックとは、単一の繰り返し単位が2以上連結された高分子を意味し、マルチブロック共重合体とは、2種以上のブロックがそれぞれ1以上ずつ直接的結合、あるいは連結基を介して連結された共重合体を意味する。

10

【0022】

スルホン酸基は、高分子電解質膜に水素イオン（プロトン； H^+ ）伝導性を与えるために導入される。しかしながら、スルホン酸基が親水性であるため、スルホン酸基を多量に導入する場合、高分子電解質膜の耐水性が悪化して水含量の増加による膨潤に起因して高分子電解質膜の機械的な強度、集積度の低下などが起こり、その結果、燃料電池の駆動時に求められる高分子電解質膜の物性を充足することができない。

【0023】

このため、本発明は、親水性を示すスルホン酸基が高分子内にランダムに広く分布されて前記高分子が水またはメタノールなどのアルコール類に溶解され、その結果、電解質膜の集積度を保持できなくなることを抑えるために、水素イオン伝導性を発揮する部分として、親水性を示すスルホン酸基が密集された親水ブロックXと、機械的な強度を提供可能な疎水ブロックYと、を含み、前記親水ブロックXと疎水ブロックYの各分子量及びその比率が調節されたスルホン化マルチブロック共重合体を提供することを特徴とする。

20

【0024】

スルホン酸基が導入される親水ブロックXとは、ブロックを構成する一つの繰り返し単位当たり平均して0.5個以上のスルホン酸基が結合されているブロックを意味する。

【0025】

ブロック共重合体は自己組立性を有していることから、原子間の共有結合により形成される高分子が分子間の相互引力により特定のナノ構造を自発的に形成することができ、これにより、2次元のパターンを形成することができる。本発明に係るマルチブロック共重合体は、電解質膜の成形に際し、一般式2で表される繰り返し単位を有する疎水ブロックYにより分離膜としての機械的な強度及び集積度を与える電解質膜基材が形成され、一般式1aで表される繰り返し単位を有する親水ブロックXが前記電解質膜基材から筒状に突出されてイオン伝導チャンネルを形成する2次元のパターンを形成することができる（図1参照）。

30

【0026】

上記の如き2次元パターンを有する電解質膜において突出された複数の筒状を有する親水ブロックXは、イオン伝導性を発揮するスルホン酸基が密集されてマルチブロック共重合体がイオン伝導性を有する電解質膜の役割を行わせる。一方、親水ブロックXに密集されているスルホン酸基の親水性により水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒下でマルチブロック共重合体が解離されて機械的な強度が低下することを抑えるために、親水ブロックXに隣り合う疎水ブロックYをスルホン酸基などの親水性基が存在しないように構成し、且つ、疎水ブロックYの分子量を2,000 (g/mol)ないし200,000 (g/mol)に調節することにより、ブロック共重合体の全体に機械的な強度を与えることができる。特に、ブロックYの分子量は6,000程度であることが好ましい。燃料電池の駆動時に求められる高分子電解質膜の最低の機械的な強度は、延伸率50%、引っ張り強度20MPaの内外である。

40

【0027】

親水ブロックXにより適切なイオン伝導性を発揮すると共に、疎水ブロックYにより適

50

切な機械的な集積度を与えるために、本発明に係るマルチブロック共重合体は、親水ブロック X 内の一般式 1 a の繰り返し単位の回数 m 及び疎水ブロック Y 内の一般式 2 の繰り返し単位の回数 n がそれぞれ独立的に $4m400$ 、 $4n400$ になるように調節し、且つ、水素イオン伝導度及び機械的な物性がバランスを取るために、マルチブロック共重合体内の親水ブロック X の分子量が疎水ブロック Y の分子量に対して 0.2 倍ないし 4 倍であることが好ましい。

【0028】

本発明のマルチブロック共重合体の分子量は、 $4,000$ (g/mol) ないし $400,000$ (g/mol) であることが好ましい。ブロック共重合体の分子量が $4,000$ (g/mol) 未満である場合、本発明のマルチブロック共重合体を含む電解質膜は十分な強度を得ることができず、ブロック共重合体の分子量が $400,000$ (g/mol) を超える場合、加工が困難になる。

10

【0029】

一方、側鎖のように主鎖骨格を形成しない芳香族環は、主鎖骨格を形成する芳香族環の方よりもスルホン化反応に極めて高い活性を示す。このため、本発明は、親電子核置換反応であるスルホン化反応に際してスルホン酸基が密集された親水ブロック X を形成するために、親水ブロック X の繰り返し単位の一つである結合単位として、側鎖のように主鎖骨格を形成しない芳香族環を有する単位体（例えば、フルオレン基含有単位体）を含み、スルホン化反応時に主鎖骨格が崩壊しないように、親水ブロック X 及び疎水ブロック Y が両方とも脂肪族単位体ではない芳香族単位体を繰り返し単位の結合単位として用いることを他の特徴とする。

20

【0030】

本発明は、一般式 1 a の繰り返し単位のうち Ar^{2a} として、スルホン化反応性が高い一般式 4 a で表されるフルオレン基含有結合単位を用い、前記一般式 4 a のフルオレン基含有結合単位を含有する親水ブロック X と、前記一般式 4 a のフルオレン基含有結合単位を含有しない疎水ブロック Y の分子量を調節することにより、高分子内のスルホン酸基の分布、位置、数を制御することができ、さらに、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒の存在下でブロック共重合体が解離されないように機械的な集積度を与えることができる。

【0031】

一般式 1 a の繰り返し単位と一般式 2 の繰り返し単位がランダムに共重合された重合体は、フルオレン化合物を構成する環にスルホン酸基がランダムに導入され、現在商用化しているナフィオンと類似する水素イオン伝導度を実現するためにスルホン化度 (DS) を高める場合、すなわち、電解質膜のイオン交換能 (IEC) を 1.3 (mequiv./g) 以上に高める場合、電解質膜の水の含量及びメタノールの含量が増え過ぎて電解質膜がメタノールに溶解されるなど、電解質膜の機械的な集積度を格段に落とし、その結果、燃料電池の駆動時に求められる電解質膜の物性を充足することができない。

30

【0032】

これに対し、本発明は、フルオレンを含有するブロック X' とフルオレンを含有しないブロック Y を区別して含むマルチブロック共重合体を製造した後、クロロ硫酸 ($ClSO_3H$)、トリメチルシリクロロスルホネート [$(CH_3)_3SiSO_3Cl$] などをスルホン化剤として用い、フルオレンを含有するブロック X' にのみスルホン酸基を選択的に導入することにより、フルオレンにスルホン酸基が導入された親水ブロック X は、イオンクラスター、すなわち、イオン伝導チャンネルを形成して電解質膜に水素イオン伝導度を提供する。式中、フルオレンを含有せずにスルホン酸基が導入されていないブロック Y は、機械的な集積度を与える疎水ブロックを形成するため、水素イオン伝導度及び機械的な集積度が最適化したスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜が提供される。

40

【0033】

上記のように、本発明によりフルオレン化合物が特定のブロック X、X' にのみ存在して最適化した機械的な集積度を与えうる疎水ブロック Y を含むスルホン化マルチブロック

50

共重合体は、商用化したナフィオンと同等であるか、あるいは、これより一層向上した水素イオン伝導度を実現するために、フルオレン化合物を含むブロックX'にのみ選択的にスルホン酸基を過量に導入して、たとえ、スルホン化度(DS)が高くても電解質膜のイオン交換能(IEC)がやや高い1.3(mequiv./g)以上になるとしても、フルオレンを含有しない疎水ブロックYが電解質膜の機械的な集積度を保持することにより、燃料電池の駆動時に求められる物性を充足する電解質膜を提供することができる。

【0034】

一般式1または2の繰り返し単位のうちAr¹は、Ar^{2 a}と重合時に反応性を与えるために用いるものであり、一般式2の繰り返し単位のうちAr³は、ブロック共重合体が機械的な強度を保持しながら、有機溶媒に溶解可能に溶解性を与える。

10

【0035】

Ar¹の前駆体の例としては、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホンなどがある。

【0036】

Ar^{2 a}の前駆体の例としては、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニルフルオレン)などがあり、前記前駆体がブロック共重合体に導入された後にスルホン化可能である。

【0037】

Ar³の前駆体の例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、または4,4'-ピフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、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)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、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)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、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-2,5-ジメチルフェニル)メタンなどがある。

20

【0038】

親水ブロックX及び疎水ブロックYがそれぞれ一般式1a及び一般式2の繰り返し単位で表される限り、1種以上の親水ブロックXと1種以上の疎水ブロックYが一つのマルチブロック共重合体に存在することができる。

30

【0039】

また、結合単位Ar¹、Ar^{2 a}及びAr³のそれぞれは、一般式3、4a、5で表される限り、いずれの構造であっても良い。本発明のスルホン化マルチブロック共重合体中に含まれる結合単位Ar¹の構造は、必ずしも一種に限定されるものではなく、同じブロック共重合体内においても2種以上の構造よりなるAr¹が同じブロック内または相異なるブロック内に存在することができる。これは、結合単位Ar^{2 a}及びAr³の場合にも同様である。

【0040】

本発明のスルホン化マルチブロック共重合体は、親水ブロックX及び疎水ブロックYのそれぞれを構成する繰り返し単位以外に他の単位体を含むことができる。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシドなどのアルキレンエーテル、パーフルオロアルキレンエーテル、芳香族イミド、アミド、オキサゾール、チアゾールなどの結合基を有する芳香族エーテル、チオフェン、ピロールなどのヘテロ環含有芳香族エーテル、芳香族スルフィドなどがあり、前記単位体は単独またはブロックを形成して本発明のマルチブロック共重合体内に存在することができる。

40

【0041】

本発明に係るスルホン化マルチブロック共重合体は、代表的に、下記の如き方法により製造可能であるが、下記の製造方法は本発明のスルホン化マルチブロック共重合体を製造するためのものに過ぎず、その製造方法が下記の方法に限定されないことはもちろんである。

50

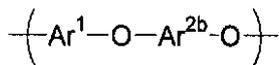
【 0 0 4 2 】

本発明に係るスルホン化マルチブロック共重合体を製造する方法の一実施の形態は、 a) 下記式 1 b で表される繰り返し単位を有するブロック X ' と、下記式 2 で表される繰り返し単位を有するブロック Y と、を含むブロック共重合体を製造する段階と、 b) 前記 a) 段階において製造されたブロック共重合体をスルホン化反応させる段階と、を含むことができる。

【 0 0 4 3 】

【化 6】

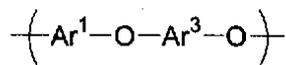
[式 1 b]



10

【化 7】

[式 2]



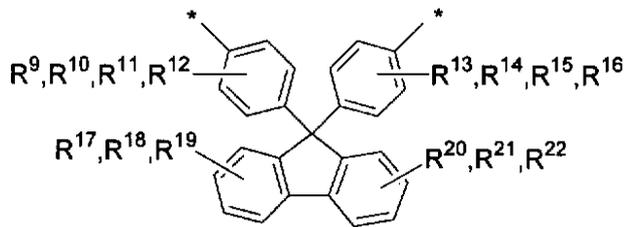
【 0 0 4 4 】

式中、 Ar^1 は一般式 3 で表される結合単位であり、 Ar^{2b} は一般式 4 b で表される結合単位であり、そして Ar^3 は、一般式 5 で表される結合単位である。

20

【化 8】

[式 4 b]



【 0 0 4 5 】

式中、 R^9 ないし R^{22} はそれぞれ独立的に水素、C 1 ~ C 6 のアルキル基、C 2 ~ C 6 のアルケニル基、C 2 ~ C 6 のアルキニル基、ニトロ基、塩素、臭素、オキソ、または水酸化基である。

30

【 0 0 4 6 】

一般式 1 b で表される繰り返し単位を有するブロック X ' と、一般式 2 で表される繰り返し単位を有するブロック Y と、を含むマルチブロック共重合体は、スルホン化反応を行うと、ブロック X ' のうちフルオレンに選択的にスルホン酸基が導入される。

【 0 0 4 7 】

前記製造方法において、ブロック X ' とブロック Y を含むブロック共重合体は、 i) 一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、一般式 4 b の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、を共重合させて下記一般式 1 b で表される繰り返し単位を有するブロック X ' を提供する前駆体を 1 種以上製造する段階と、 ii) 前記 1 種以上のブロック X ' を提供する前駆体に下記一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、一般式 5 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、を共重合させる段階と、を含むか、あるいは、 i ') 一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、一般式 5 の結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた 1 種以上の前駆体と、を共重合させて下記一般式 2 で表される繰り返し単位を有するブロック Y を提供する前駆体を 1 種以上製造する段階と、 ii ') 前記 1 種以上のブロック Y を提供する前駆体に、下記一般式 3 の結合単位を提供する前駆体よりなる群か

40

50

ら選ばれた1種以上の前駆体と、一般式4bの結合単位を提供する前駆体よりなる群から選ばれた1種以上の前駆体と、を共重合させる段階と、を含む工程により提供可能である。

【0048】

前記ブロックX'とブロックYを含むマルチブロック共重合体の製造に当たり、炭酸塩無水物を触媒として用いてもよく、通常の炭酸塩無水物を用いても良いが、好ましくは、ポタシウムカーボネート(K_2CO_3)を用いることが好適である。

【0049】

前記前駆体の混合物を140~150において3~5時間攪拌した後、トルエン、ベンゼンあるいはクロロベンゼンと共沸混合物である水をディーン・スタークトラップ(Dean-Starktrap)を用いて除去することができる。ここで、留出する共沸混合物がディーン・スタークトラップを介して出ないまで除去することが好ましい。このようにして共沸混合物を完全に除去した後、反応混合物の温度を170~190、6~24時間攪拌し続けながら反応させることが好ましい。前記反応の終了後、脱イオン水またはメタノールに直接的に添加するか、あるいは、反応生成物に脱イオン水またはメタノールを添加して希釈させ、ろ過して反応生成物中の塩を除去した後、ろ液として反応生成物を脱イオン水に沈殿させる。次いで、前記沈殿物をろ過して熱い脱イオン水(~80)とメタノールにより数回洗浄することにより、重量平均分子量4,000(g/mol)ないし400,000(g/mol)の前記ブロックX'とブロックYを含むマルチブロック共重合体を製造することができる。

10

20

【0050】

前記ブロックX'とブロックYを含むマルチブロック共重合体の製造に際し、有機溶媒中で反応させることが好ましく、前記有機溶媒は、反応物と生成物をよく溶解できるものであれば、特に制限がないが、中でも、N,N'-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、またはN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)などを用いることが好ましい。

【0051】

前記ブロックX'とブロックYを含むマルチブロック共重合体において、フルオレンにのみ選択的にスルホン化するためには、スルホン化剤としてクロロ硫酸($ClSO_3H$)、トリメチルシリクロロスルホネート[(CH_3)₃SiSO₃Cl]を用いることが好ましく、スルホン化剤の濃度は、前記マルチブロック共重合体を基準として10ないし200重量部であることが好ましい。また、スルホン化後処理時の反応温度は0ないし60であり、反応時間は0.1ないし12時間であることが好ましい。具体的に、有機溶媒に前記マルチブロック共重合体とクロロ硫酸をそれぞれ溶解させた後、ブロック共重合体溶液にクロロ硫酸溶液を加えながら後処理スルホン化反応させて高分子にスルホン酸基が導入すると、有機溶媒を除去し、洗浄、ろ過、及び乾燥させて本発明による親水ブロックXと疎水ブロックYを含有するスルホン化ブロック共重合体を製造することができる。

30

【0052】

ブロックXとブロックYを含有するスルホン化マルチブロック共重合体は、一般式4aのようにフルオレン基にスルホン酸基が導入されている前駆体を用いてブロック共重合反応することにより提供可能である。

40

【0053】

本発明は、また、本発明による、ブロックXとブロックYを含有するスルホン化マルチブロック共重合体を含有する樹脂組成物を提供する。

【0054】

前記樹脂組成物は、本発明による、ブロックXとブロックYを含有するスルホン化マルチブロック共重合体の1種のみよりなる樹脂組成物に限定されず、本発明のスルホン化マルチブロック共重合体を2種以上含有する樹脂組成物であっても良い。また、本発明の樹脂組成物は、ブロックXとブロックYを含有するスルホン化マルチブロック共重合体とは

50

異なる種類の樹脂を含むことができる。前記樹脂の非制限的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ABS樹脂及びAS樹脂などの汎用樹脂と、ポリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、及びポリブチレンテレフタレートなどの高性能プラスチック、及びポリフェニレンスルフィド、ポリケトン、ポリイミド、ポリアリレート及び各種の液晶ポリマーなどの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂などの熱硬化性樹脂などがある。樹脂組成物のうちブロックXとブロックYを含有するスルホン化マルチブロック共重合体は、50重量%ないし100重量%含有されることが好ましい。

【0055】

さらに、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、消泡剤、分散剤など各種の添加剤をさらに含むことができる。

10

【0056】

本発明による、ブロックXとブロックYを含有するスルホン化マルチブロック共重合体または前記樹脂組成物は、これを押出して放射、圧延またはキャストなど任意の方法により繊維またはフィルムなどの成形体を製造することができる。

【0057】

例えば、本発明は、前記スルホン化ブロック共重合体を成形してスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜を提供することができる。前記電解質膜は、スルホン化ブロック共重合体を溶媒に溶解、このましくは、スルホン化ブロック共重合体溶液の濃度が5ないし30% (w/v) になるようにした後、溶液注ぎ方法、好ましくは、ガラス板にキャストして製造することができる。前記溶媒としては、通常の有機溶媒を用いることができ、具体的には、前記スルホン化ブロック共重合体の製造時に記述した有機溶媒と同じものを用いることができる。前記キャストは、通常の方法により行うことができ、電解質膜の厚さが数十～数百 μm 、好ましくは、10～120 μm になるように行うことが好適である。このようにしてキャストされたスルホン化ブロック共重合体膜から溶媒を乾燥してフィルム状のスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜を製造するが、ここで、前記乾燥工程は、常温下で60ないし80℃まで温度を徐々に昇温させた後、12時間ないし24時間乾燥させ、90ないし120℃、12時間ないし24時間さらに乾燥しても良い。

20

【0058】

本発明に係るスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜は、機械的な強度として、引っ張り強度20ないし120MPa、延伸率50ないし500%、水素イオン伝導度0.01ないし0.2S/cm (80%相対湿度80%)、そしてメタノール透過度0.1ないし20 (10⁻⁷ * cm²/秒、室温)を発揮することができる。

30

【0059】

さらに、本発明は、上記の如きスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜が適用された燃料電池を提供する。本発明のスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜は、高い水素イオン伝導度と機械的な物性、及び化学的な安定性に優れており、水素イオン電解質膜として用いることができる。詳しくは、前記イオン電解質膜は、高分子電解質燃料電池、直接メタノール燃料電池などのイオン交換膜として使用可能である。

40

【0060】

以下、本発明への理解を容易にするために好適な実施例を挙げるが、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範囲が下記の実施例に限定されることはない。

[実施例]

【0061】

比較例1. ブロックXに相当する共重合体の製造

(共重合体製造)

250mLの丸フラスコにディーン・スターク装置を接続した後、N-メチル-2-ピロリドン100mLとベンゼン80mLよりなる混合溶媒にビス(4-フルオロフェニル)スルホン5g (19.67mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン6.89g (19.67mmol)、ポタシウムカーボネート5.44g (39.3

50

4 mmol) を添加した。

【0062】

次いで、前記反応混合物を窒素の雰囲気下で140℃、4時間攪拌し、ディーン・スターク装置にあるベンゼンと水の共沸混合物を除去した後、反応温度を180℃に昇温させて12時間重合反応させた。

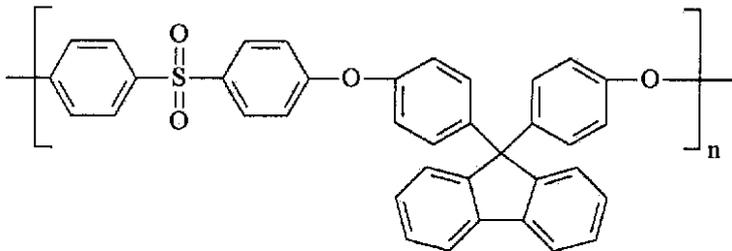
【0063】

前記反応終了後、前記共重合体をメタノール1Lに注いで沈殿させ、ろ過して得られた固体(ケーキ状物)を80℃以上の真空オーブンにおいて12時間以上乾燥し、下記一般式6で表される共重合体10.6gを製造した。

【0064】

【化9】

[式6]



10

20

【0065】

(スルホン化後処理)

このようにして製造された共重合体をクロロ硫酸(ClSO₃H)によりスルホン化反応させて部分的にスルホン酸基を導入した。

【0066】

まず、500mLの丸フラスコに上記のようにして製造された共重合体1gを入れた後、常温下でジクロロメタン(DCM)100gに溶解させたクロロ硫酸0.45gを50mLのジクロロメタンに希釈させ、滴下漏斗を介して前記丸フラスコに少量ずつ投入しながら反応させた。ここで、反応は常温下で行い、共重合体にスルホン酸基が導入されてフラスコ壁面に褐色で沈殿するときにジクロロメタン溶媒を除去し、中性になるまで蒸留水により繰り返し洗浄した。前記沈殿物をろ過した後、80℃の真空オーブンにおいて12時間乾燥してスルホン化した共重合体を製造した。

30

【0067】

比較例2. ブロックXに相当する共重合体の製造

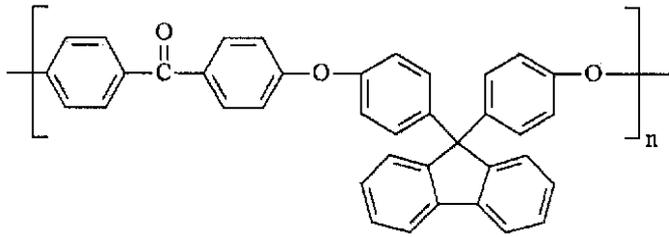
前記比較例1において4,4'-ジフルオロベンゾフェノン5g(22.94mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン8.04g(22.94mmol)、及びポタシウムカーボネート6.34g(45.87mmol)を用いた以外は、前記比較例1の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式7で表される白色の共重合体12.3gを製造し、比較例1と同じスルホン化後処理方法により前記一般式7の共重合体からスルホン化した共重合体を製造した。

40

【0068】

【化 1 0】

[式 7]



10

【0069】

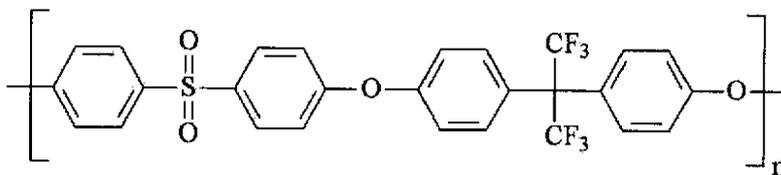
比較例 3 . ブロック Y に相当する共重合体の製造

前記比較例 1 においてビス(4-フルオロフェニル)スルホン 5 g (19.67 mmol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 5.44 g (19.67 mmol)、及びポタシウムカーボネート 5.44 g (39.34 mmol)を用いた以外は、前記比較例 1 の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式 8 で表される共重合体 10.4 g を製造し、比較例 1 と同じスルホン化後処理方法により前記一般式 8 の共重合体からスルホン化した共重合体を製造した。

【0070】

【化 1 1】

[式 8]



20

【0071】

比較例 4 . ランダム共重合体の製造

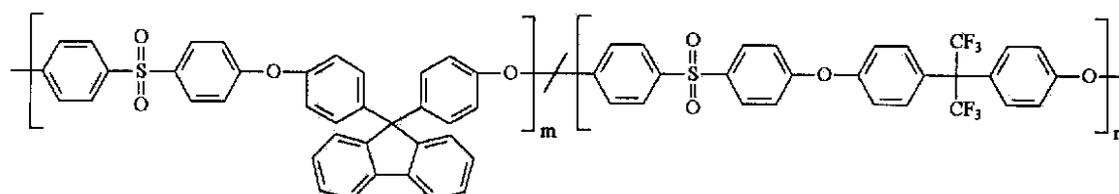
前記比較例 1 においてビス(4-フルオロフェニル)スルホン 4.54 g (17.85 mmol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 2 g (5.95 mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 4.17 g (11.9 mmol)、及びポタシウムカーボネート 4.93 g (35.69 mmol)を用いた以外は、前記比較例 1 の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式 9 で表される共重合体 9.1 g を製造し、比較例 1 と同じスルホン化後処理方法により前記一般式 9 の共重合体からスルホン化した共重合体を製造した。

30

【0072】

【化 1 2】

[式 9]



40

【0073】

実施例 1 . ブロック X とブロック Y を含むマルチブロック共重合体の製造
(オリゴマーの製造)

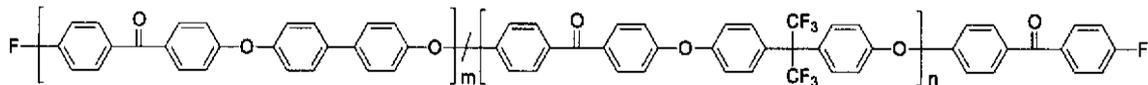
50

前記比較例 1 において 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 14 g (64.16 mmol)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 6.34 g (18.86 mmol)、4, 4'-ピフェノール 7.03 g (37.73 mmol)、及びポタシウムカーボネート 15.64 g (113.18 mmol) を用いた以外は、前記比較例 1 の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式 10 で表される重量平均分子量が 5, 000 (g/mol) 内外のオリゴマー 23.1 g を製造した。

【0074】

【化13】

[式10]



10

【0075】

ここで、 $m/n = 2$ である。

【0076】

(マルチブロック共重合体の製造)

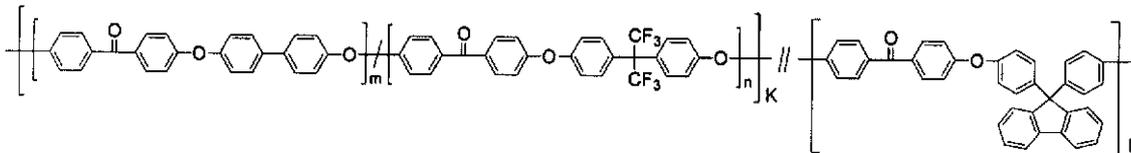
このようにして製造されたオリゴマー 5 g (1.00 mmol)、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン 1.96 g (9 mmol)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 3.5 g (10.00 mmol)、及びポタシウムカーボネート 2.76 g (20.00 mmol) を用いた以外は、前記比較例 1 の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式 11 で表されるマルチブロック共重合体 9.2 g を製造した。

20

【0077】

【化14】

[式11]



30

【0078】

(スルホン化後処理)

比較例 1 と同じスルホン化後処理方法により前記一般式 11 の共重合体からスルホン化した共重合体を製造した。

実施例 2 . ブロック X とブロック Y を含むブロック共重合体の製造

【0079】

(オリゴマーの製造)

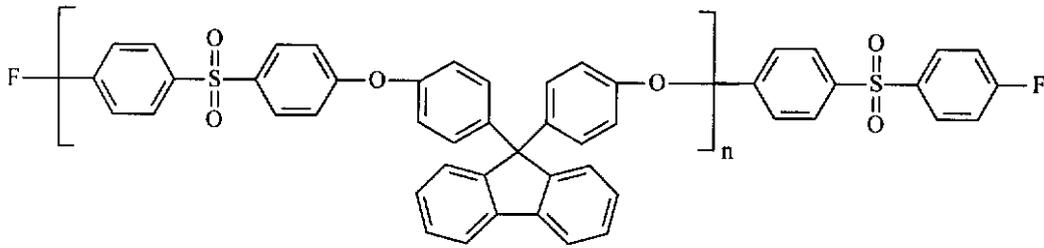
前記比較例 1 においてビス(4-フルオロフェニル)スルホン 15 g (98.35 mmol)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 22.46 g (64.09 mmol)、及びポタシウムカーボネート 17.71 g (128.00 mmol) を用いた以外は、前記比較例 1 の共重合体製造方法と同様にして下記一般式 12 で表される重量平均分子量が 5, 000 (g/mol) 内外のオリゴマー 30.8 g を製造した。

40

【0080】

【化15】

[式12]



10

【0081】

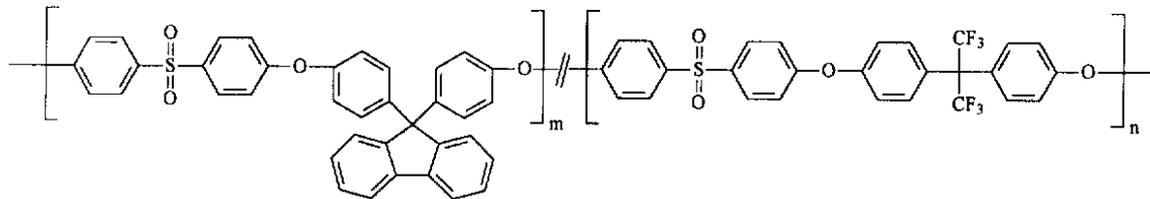
(マルチブロック共重合体の製造)

このようにして製造されたオリゴマー5 g (1.00 mmol)、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン1.5 g (5.9 mmol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン2.42 g (7.20 mmol)、及びポタシウムカーボネート1.99 g (14.40 mmol)を用いた以外は、前記比較例1の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式13で表される共重合体8.0 gを製造した。

【0082】

【化16】

[式13]



20

【0083】

(スルホン化後処理)

比較例1と同じスルホン化後処理方法により前記一般式13のブロック共重合体からスルホン化したマルチブロック共重合体を製造した。

30

【0084】

実施例3. ブロックXとブロックYを含むマルチブロック共重合体の製造

(オリゴマーの製造)

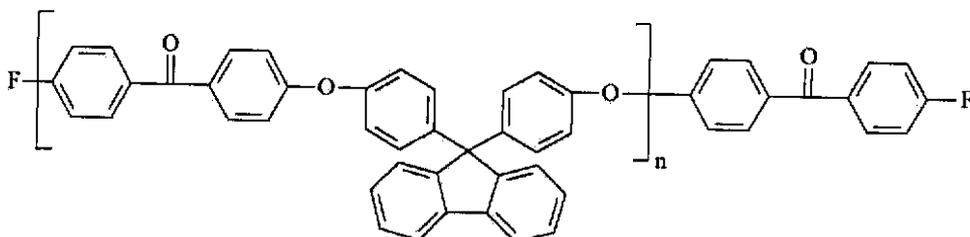
前記比較例1において4,4'-ジフルオロベンゾフェノン16.51 g (75.66 mmol)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン22.46 g (64.09 mmol)、及びポタシウムカーボネート17.71 g (128.00 mmol)を用いた以外は、前記比較例1の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式14で表される重量平均分子量が5,000 (g/mol)内外のオリゴマー33.9 gを製造した。

40

【0085】

【化17】

[式14]



【0086】

50

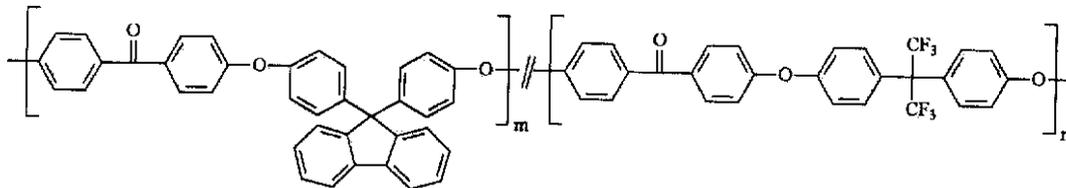
(マルチブロック共重合体の製造)

このようにして製造されたオリゴマー 5 g (1.00 mmol)、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 1.35 g (6.19 mmol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 2.42 g (7.20 mmol)、及びポタシウムカーボネート 1.99 g (14.40 mmol)を用いた以外は、前記比較例 1 の共重合体の製造方法と同様にして下記一般式 15 で表される共重合体 8.0 g を製造した。

【0087】

【化18】

[式15]



10

【0088】

(スルホン化後処理)

比較例 1 と同じスルホン化後処理方法により前記一般式 15 のブロック共重合体からスルホン化したブロック共重合体を製造した。

20

【0089】

前記実施例 3 に従い製造されたスルホン化したブロック共重合体を用いて後処理スルホン化反応前後のそれぞれの構造についての ¹H NMR スペクトル分析を行い、その結果を図 2 及び図 3 に示す。図 2 及び図 3 に示すように、スルホン酸基がフルオレン化合物に選択的に導入されていることが確認できた。

【0090】

< 電解質膜の製造 >

前記比較例 1 から電解質膜 1、比較例 2 から電解質膜 2、比較例 3 から電解質膜 3、比較例 4 から電解質膜 4、実施例 1 から電解質膜 5、実施例 2 から電解質膜 6、実施例 3 から電解質膜 7 を下記のようにして製造した。スルホン化した共重合体をそれぞれジメチルスルホキシドに完全に溶解させた後、ガラス基板に注いで一定の厚さの膜にキャストした後、80 の真空オープンにおいて 12 時間乾燥して溶媒を除去し、20 ないし 200 μm の厚さのスルホン化共重合体電解質膜を製造した。

30

【0091】

このようにして製造された電解質膜を用い、下記のような方法によりイオン交換能 (IEC)、水素イオン伝導度、メタノール透過度、及び水/メタノール吸収率を測定した。

【0092】

A) イオン交換能 (IEC)

このようにして製造された電解質膜約 0.5 g を 100 の超純水中で 2 時間水化させた後、100 mL の NaCl 溶液に 10 時間以上担持して水素イオン (H⁺) をナトリウムイオン (Na⁺) に置換した。前記置換された水素イオン (H⁺) を 0.1 N NaOH 標準溶液により滴定し、滴定に用いられた NaOH の量をもって下記一般式 1 に基づき高分子膜の IEC 値を計算し、その結果を下記表 1 に示す。ここで、デュボン社により製造されたナフィオン 115 の IEC 値を比較データとした。

40

【0093】

【数 1】

〔数 1〕

$$IEC (-SO_3H \text{ mequiv. / g}) = (\text{使用された NaOH 標準溶液 (mL)} \times 0.1 \text{ N}) / \text{乾燥された薄膜の重さ (g)}$$

【0094】

【表 1】

〔表 1〕

区分	イオン交換能	物性
電解質膜 1	1.50	沸騰水やメタノールにおいて電解質膜が徐々に溶解される
電解質膜 2	1.60	沸騰水やメタノールにおいて電解質膜が徐々に溶解される
電解質膜 3	/	後処理スルホン化が行われない
電解質膜 4	1.35	相分離無しに透明であるが、乾燥時に割れる
電解質膜 5	1.20	透明であり、且つ、優れた物性を示す
電解質膜 6	1.40	透明であり、且つ、優れた物性を示す
電解質膜 7	1.45	透明であり、且つ、優れた物性を示す
Nafion 115	0.91	透明であり、且つ、優れた物性を示す

10

20

【0095】

前記表 1 より、本発明に係る電解質膜 5、6、7 は、従来の高分子膜に用いられていたナフィオンと比較して IEC 値が高く透明であり、且つ、優れた物性（表 2、機械的な強度）を示していることが分かった。

【0096】

B) 水素イオン伝導度

このようにして製造された電解質膜 5、6、7 及びナフィオン電解質膜のそれぞれの水素イオン伝導度をポテンシオステティックツープローブ (potentio-static two-probe) 方法により測定した。

【0097】

先ず、面積が 2×2 (cm^2) である試片にそれぞれ 1×1 (cm^2)、 1.5×1.5 (cm^2) のカーボンペーパー電極を一定の圧力にて突き合わせ、その外部に超純水を流しながら 5mV の交流電圧を電極の両端に 1MHz にて 100Hz の周波数を印加した。ここで、電極の両端にかかる交流電流からインピーダンスを得ることができ、これを用い、それぞれのスルホン化した電解質膜の水素イオン伝導度を得ることができた。

40

【0098】

前記電解質膜 5、6、7 とナフィオン 115 の水素イオン伝導度を測定した結果を図 4 に示す。図 4 より、本発明に従い製造されたスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜 5、6、7 は、従来の高分子膜に用いられていたナフィオンと比較して向上した水素イオン伝導度を示すことが確認できた。

【0099】

比較例として製造された電解質膜 1、2、4 は物性が弱過ぎて測定を行うことができず、且つ、電解質膜 3 の後処理スルホン化を行うことができなかった。

【0100】

C) メタノール透過度

50

前記電解質膜 5、6、7 とナフィオン 115 のメタノール透過度は拡散セル装置を用いて測定した。

【0101】

先ず、左セルには 10 M のメタノール水溶液を、右セルには純水を入れ、セルの中間に電解質膜を挟み込んだ後、右セルにおいて溶液をサンプリングしながら得られた時間 t による右セル内のメタノールの濃度 ($C_i(t)$) の変化からメタノール透過度を計算した。ここで、常温下で行い、メタノール透過度 ($D_i \cdot K_i$) は電解質厚さ L と膜の露出面積 A 値、右セルの体積 V 、及び左セルのメタノールの初期濃度 C_{i0} 値から下記一般式 2 に基づいて計算した。

【0102】

【数 2】

[数 2]

$$C_i(t) = \{ (A \cdot D_i \cdot K_i \cdot C_{i0}) / V \cdot L \} \times t$$

10

【0103】

前記電解質膜 5、6、7 とナフィオン 115 (デュボン社製) のメタノール透過度を測定した結果を下記表 2 に示す。

【0104】

【表 2】

[表 2]

区分	応力 (MPa)	汚染度 (%)	メタノール透過度 ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$)
電解質膜 1	92.4	15	/
電解質膜 2	58.8	120	/
電解質膜 3	/	/	/
電解質膜 4	88.6	10	/
電解質膜 5	70.6	180	3.9
電解質膜 6	98.5	30	5.5
電解質膜 7	65.5	250	6.1
Nafion 115	15.7	280	24

20

30

【0105】

前記表 2 より、本発明に従い製造されたスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜 5、6、7 のメタノール遮断性は、従来の高分子膜に用いられていたナフィオンと比較して格段に向上したことが確認できた。また、電解質膜 1、2、4 は低い物性によりメタノール透過度を測定することができなかった。

40

【0106】

D) 水/メタノール吸収率

前記製造された電解質膜それぞれを常温、40、60、80、及び 100 の超純水またはメタノール中に 4 時間浸した後、膜表面の水分またはメタノールを除去し、膜の重さを測定した。次いで、100 の真空オープンにおいて 12 時間以上乾燥させた後、乾燥された膜の重さを測定し、下記一般式 3 に基づいて水またはメタノールの吸収率を測定した。

【0107】

【数 3】

$$\text{吸収率 (\%)} = \{ (\text{吸着された膜の重さ} - \text{乾燥された膜の重さ}) / \text{乾燥された膜の重さ} \} \times 100$$

【0108】

$$\text{吸収率 (\%)} = \{ (\text{吸着された膜の重さ} - \text{乾燥された膜の重さ}) / \text{乾燥された膜の重さ} \} \times 100$$

【0109】

前記製造された電解質膜とナフィオン115（デュボン社製）の水/メタノール吸収率を測定した結果を下記表3に示す。

【0110】

【表 3】

[表3]

区分	水 / (°C.)					メタノール / (°C)		
	常温	40	60	80	100	常温	40	60
電解質膜 1	40	80	200	/	/	/	/	/
電解質膜 2	60	120	/	/	/	/	/	/
電解質膜 3	/	/	/	/	/	/	/	/
電解質膜 4	35	60	160	/	/	/	/	/
電解質膜 5	18	25	32	50	60	25	38	45
電解質膜 6	20	28	38	55	70	30	42	56
電解質膜 7	25	32	40	65	83	37	48	60
Nafion 115	15	18	20	30	35	52	85	130

【0111】

前記表3より、本発明に従い製造されたスルホン化ブロック共重合体電解質膜5、6、7は、従来の高分子膜に用いられていたナフィオンと比較して水吸収率はやや高くなったのに対し、メタノールの吸収率は低いことが確認できた。

【0112】

以上、本発明の具体例について詳述したが、本発明の技術思想の範囲内であれば、各種の変形及び修正が可能であることが当業者にとって明らかであり、このような変形及び修正は特許請求の範囲に属するということは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【0113】

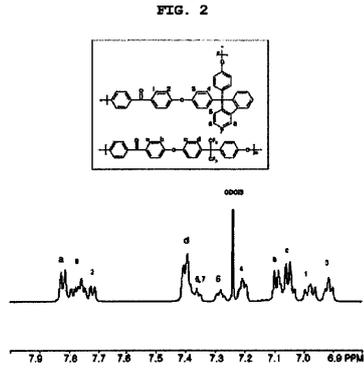
【図1】本発明に係るスルホン化マルチブロック共重合体の2次元パターンの模式図である。

【図2】本発明の一実施例に従い製造された共重合体の後処理スルホン化反応前の¹H NMRスペクトル分析を行った結果である。

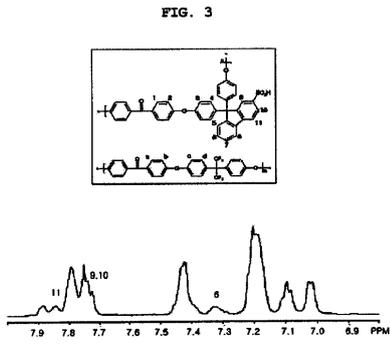
【図3】本発明の一実施例に従い製造された共重合体の後処理スルホン化反応後の¹H NMRスペクトル分析を行った結果である。

【図4】本発明に従い製造されたスルホン化マルチブロック共重合体電解質膜と商用化したナフィオン電解質膜の水素イオン伝導度を示すグラフである。

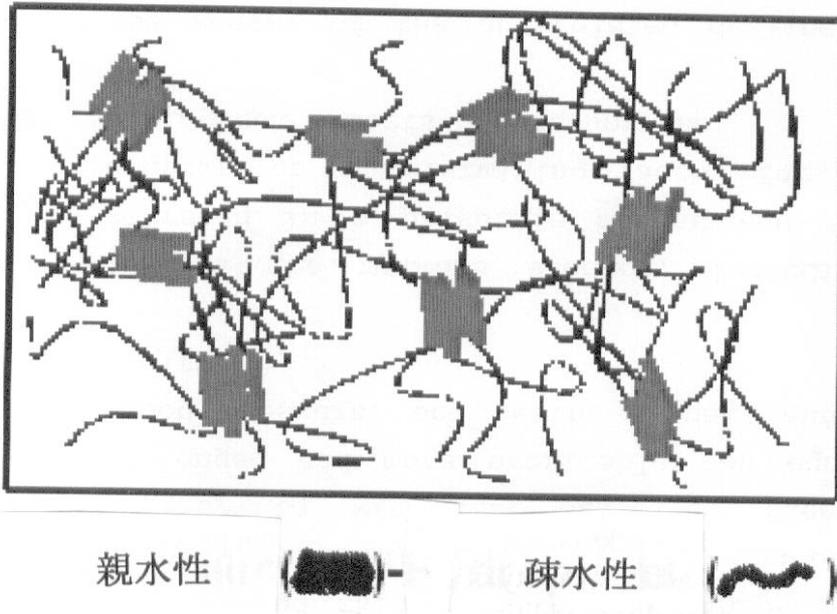
【 図 2 】



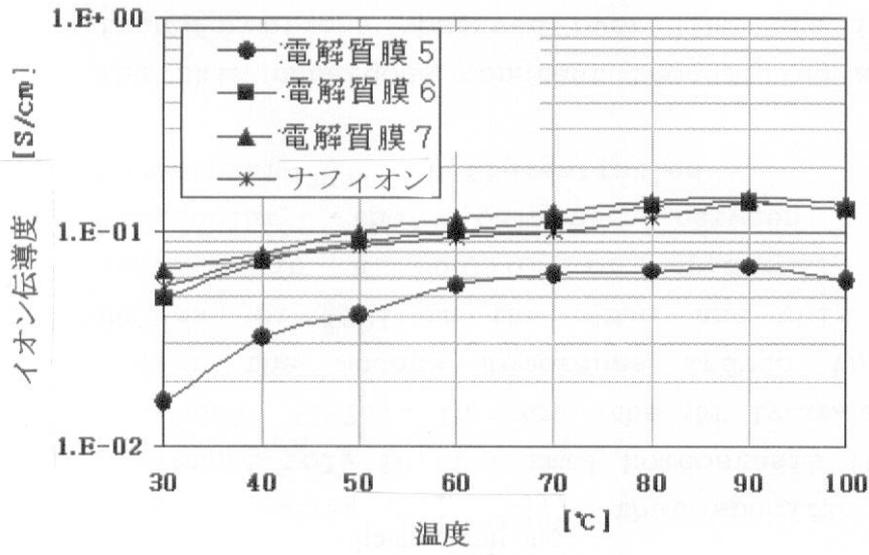
【 図 3 】



【 図 1 】



【 図 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2005/004291
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 75/20(2006.01)i, C08G 65/38(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, H01M 8/10(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 75/20, C08G 65/38, C08J 5/22, H01M 8/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975 Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and application for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-147074 A (Toyobo Co., Ltd) 21 May 2003 see the whole document, especially chemical formula (1) and (2), cited in application	1-19
A	US 6586561 B1 (Case Western Reserve University) 01 July 2003 see the whole document	1-19
P, A	KR 2006-19492 A (LG Chem.) 03 March 2006 see the whole document	1-19
A	KR 2003-4097 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd) 14 January 2003 see the whole document	1-19
A	KR 2002-66264 A (Lee Moo Sung et al) 14 August 2002 see the whole document	1-19
A	KR 2002-76825 A (Daejoo Fine Chemical Co.) 11 October 2002 see the whole document	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 23 MARCH 2006 (23.03.2006)		Date of mailing of the international search report 23 MARCH 2006 (23.03.2006)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer BAHN, Yong Byung Telephone No. 82-42-481-5539 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

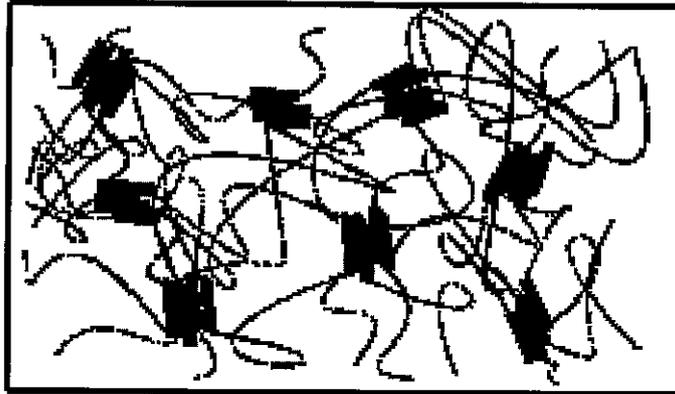
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2005/004291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003-147074 A	21.05.2003	NONE	
US 6586561 B1	01.07.2003	NONE	
KR 2006-19492 A	03.03.2006	NONE	
KR 2003-4097 A	14.01.2003	CA2392241AA	03.01.2003
		CN1394889A	05.02.2003
		EP1274147A2	08.01.2003
		EP1274147A3	06.04.2005
		JP15-017090A	17.01.2003
		JP15-041031A	13.02.2003
US2003044669AA	06.03.2003		
KR 2002-66264 A	14.08.2002	NONE	
KR 2002-76825 A	11.10.2002	NONE	

FIG. 1



Hydrophilic(■)-Hydrophobic(〰)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ヨン - ジ・テ

大韓民国・ソウル・ 1 3 1 - 2 0 3 ・ジュンナン - グ・ミョンモク・ 3 - ドン・ 4 5 4 - 3 0

(72)発明者 チョン - キュ・シン

大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 3 5 8 ・ユソン - グ・ハギ - ドン・ 1 8 - 9

(72)発明者 ボン - クン・イ

大韓民国・テジョン・ 3 0 5 - 3 4 5 ・ユソン - グ・シンソン - ドン・ (番地なし) ・ラッキーハ
ナ・アパートメント・ 1 0 3 - 3 0 6

Fターム(参考) 4J005 AB00 BB01 BD06

5G301 CD01 CE01

5H026 AA06 AA08 BB10 CX04 EE18