

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4545708号
(P4545708)

(45) 発行日 平成22年9月15日 (2010. 9. 15)

(24) 登録日 平成22年7月9日 (2010. 7. 9)

(51) Int. Cl.

C O 8 G 73/10 (2006.01)

F I

C O 8 G 73/10

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-130479 (P2006-130479)	(73) 特許権者	000006644
(22) 出願日	平成18年5月9日 (2006. 5. 9)		新日鐵化学株式会社
(65) 公開番号	特開2007-302743 (P2007-302743A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成19年11月22日 (2007. 11. 22)	(74) 代理人	100082739
審査請求日	平成21年1月16日 (2009. 1. 16)		弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(72) 発明者	王 宏遠
			千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
			式会社電子材料研究所内
		(72) 発明者	川里 浩信
			千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株
			式会社電子材料研究所内

最終頁に続く

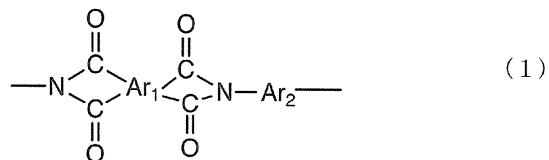
(54) 【発明の名称】 スルホン化芳香族ポリイミド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される構造単位を有することを特徴とするスルホン化芳香族ポリイミド。

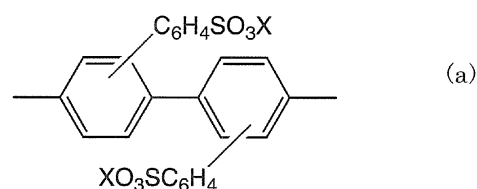
【化1】



10

(但し、Ar₁は少なくとも1つの芳香環を有する4価の基であり、Ar₂は下記式(a)で示される2価の基である。)

【化2】



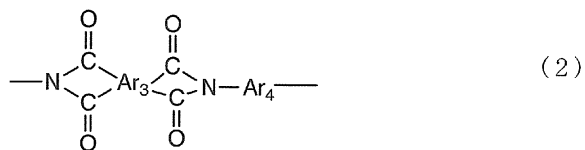
(但し、Xは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又はアミンである。)

20

【請求項 2】

式（１）で表される構造単位を５～１００モル％、下記式（２）で表される構造単位を０～９５モル％有する請求項１記載のスルホン化芳香族ポリイミド。

【化 3】

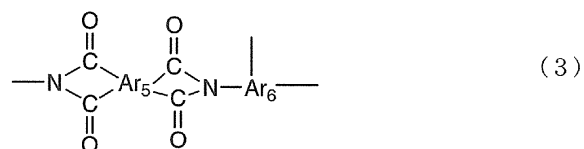


（但し、 Ar_3 は少なくとも１つの芳香環を有する４価の基であり、 Ar_4 は少なくとも１つの芳香環を有し、 $-SO_3X$ を有しない２価の基である。）

【請求項 3】

下記式（３）で表される構造単位を５０モル％以下有する請求項１又は２記載のスルホン化芳香族ポリイミド。

【化 4】

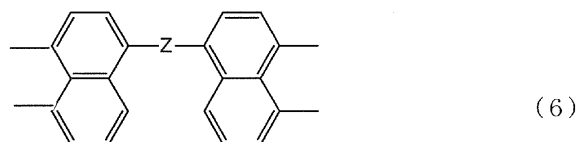
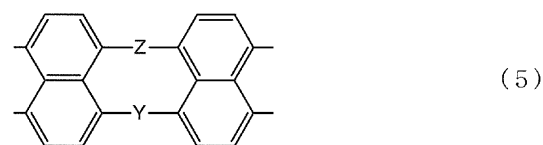


（但し、 Ar_5 は少なくとも１つの芳香環を有する４価の基であり、 Ar_6 は少なくとも１つの芳香環を有し、 $-SO_3X$ を有しない３価の基である。）

【請求項 4】

Ar_1 、 Ar_3 及び Ar_5 が、下記式（４）、（５）又は（６）で示される４価の基である請求項１～３のいずれかに記載のスルホン化芳香族ポリイミド。

【化 5】

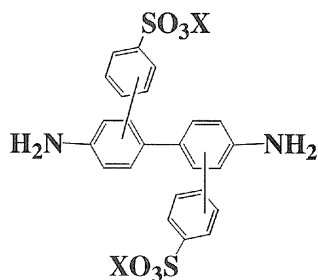


（但し、 Z 及び Y は、 CO 、 O 、 $CO-C_6H_4-CO$ 又は直接結合である。）

【請求項 5】

下記式（７）で表されるジアミンを５モル％以上含むジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を重合反応させることを特徴とするスルホン化芳香族ポリイミドの製造方法。

【化 6】



(7)

(但し、Xは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又はアミンである。)

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、陽イオン交換体、特に電解質膜に有用な新規なスルホン化芳香族ポリイミドに関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ジアミノ化合物は、ポリアミドやポリイミドなどの樹脂製造用の原料として用いられる。芳香族ポリイミドは、一般にオキシジアニリンのような芳香族ジアミンとピロメリット酸無水物のようなテトラカルボン酸二無水物との重縮合により得られ、ジアミン残基と酸無水物残基との間の電荷移動相互作用に基づく強い分子間相互作用のため、薄膜形成能に優れ、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性、そして化学的安定性に優れるので、スーパーエンジニアリングプラスチック、層間絶縁材料等の電子材料あるいは中空糸気体分離膜などで利用されている。これらの優れた特性は、イオン交換膜や燃料電池用の電解質膜においても必要なものであり、特にスルホン酸基（スルホ基ともいう）やリン酸基のようなイオン交換基を有するポリイミドは良好な燃料電池用電解質膜などとして期待される。しかし、ポリイミドは、酸性水溶液中でイミド環が加水分解し易い欠点があり、スルホン化ポリフェニレンやスルホン化ポリエーテルスルホンなどのその他のスルホン化芳香族炭化水素系高分子に比べて大きな弱点であり、その解決が重大な課題である。

20

【0003】

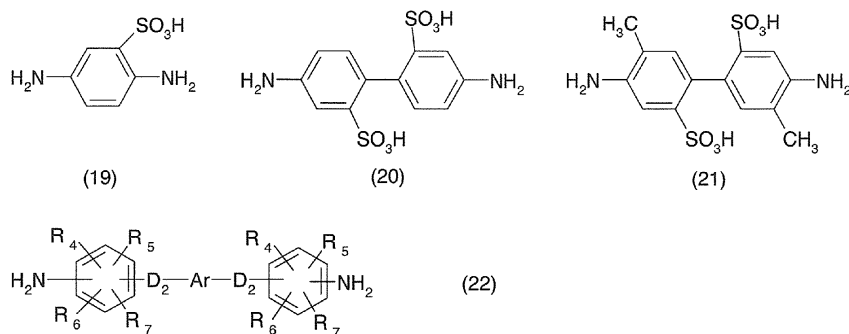
30

そこで、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物（NTDA）からの六員環イミド環を有するポリイミドがフタル酸無水物からの五員環イミド環より耐加水分解性に優れているとの提案がなされ（非特許文献1）、例えば、特許文献1では、NTDAと次記化学式（19）～（21）で示されるスルホン化ジアミン及び非スルホン化ジアミン（例えば、オキシジアニリン）との共重合ポリイミド膜が燃料電池用の電解質膜として優れていると開示されている。しかし、これらのスルホン化ポリイミド膜の耐水性は十分なものではなく、特許文献2では、化学式（22）で示されるスルホン化ジアミンからのスルホン化共重合ポリイミド膜がさらに優れた耐水性を有することを開示している。これは、電子吸引性のスルホ基がアミノ基の結合しているフェニル環から離れたフェニル環に結合しているためアミンの塩基性が高く、イミド環の耐加水分解性が増すためである（例えば、非特許文献2）と考えられる。

40

【0004】

【化 1】



10

(D_2 はO、S、 CH_2 又は $C(CF_3)_2$ 等、 $R_4 \sim R_7$ は水素原子又はアルキル基、Arはスルホ基を有する芳香環残基である。)

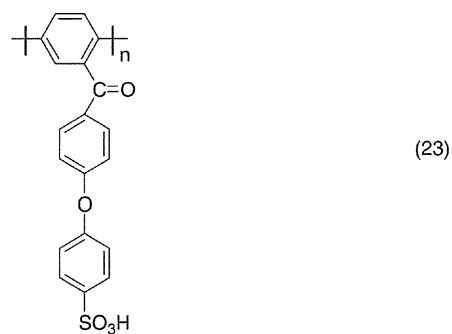
【0005】

上記のスルホン化ポリイミドは、いずれもスルホ基が高分子主鎖に直接結合している場合である。パーフルオロスルホン酸系高分子電解質膜では、側鎖のフルオロエーテル末端にスルホ基が結合し、親水性のスルホ基が疎水性の主鎖部からミクロ相分離し、親水性のイオンチャンネルを形成していると考えられている。同様の効果を期待してこれまでに、芳香族炭化水素系高分子の側鎖にスルホ基を導入した側鎖型のスルホン化芳香族炭化水素系高分子膜が報告されている。例えば、化学式(23)で示される4-(4-スルホフェノキシ)ベンゾイル基を有するポリ-1,4-フェニレン(非特許文献3)、化学式(24)で示される2-スルホベンゾイル基を有するポリスルホン(非特許文献4)、化学式(25)で示される ω -スルホアルキルスルホニル基を有するポリスルホン(非特許文献5)、化学式(26)で示される ω -スルホアルキル基を有するポリスルホンなどの芳香族炭化水素系ポリマー(特許文献3)が挙げられる。

20

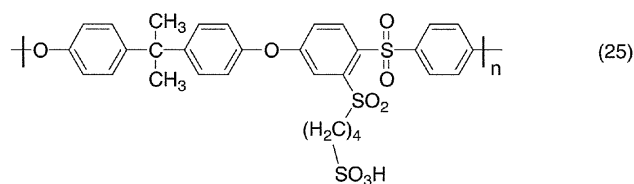
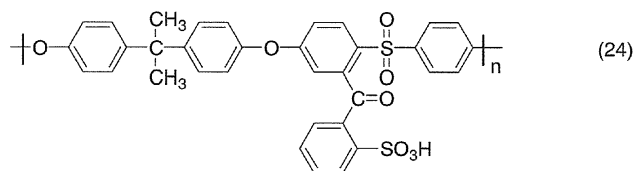
【0006】

【化 2】



30

【化 3】

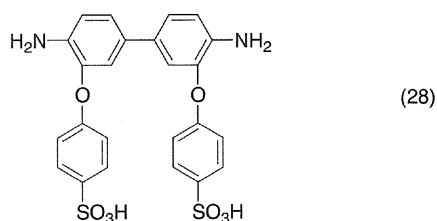
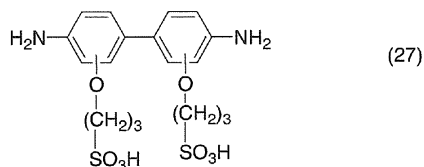


【0007】

ポリイミドにおいても化学式(27)で示される ω -スルホアルコキシ基を有するジアミン(非特許文献6、特許文献4)及び化学式(28)で示されるスルホフェノキシ基を有するジアミン(非特許文献7、8)の合成とそのポリイミドの合成と物性が報告されている。これらの側鎖型スルホン化ポリイミド膜はマイクロ相分離構造を有し、比較的優れた高温耐水性を有することが明らかにされている。

【0008】

【化 4】



【0009】

その他に、側鎖にスルホ基を有するものとして、主鎖の芳香族環にアルキレンエーテル結合を介してスルホン化芳香族基を結合したポリイミド(特許文献5)や下記一般式(29)



(Rは、アルキレン、ハロゲン化アルキレン、アリーレン及びハロゲン化アリーレン又はエーテル結合を含むもの)で表される側鎖にスルホン酸基を有するポリイミドが示されている(特許文献6)。これらのイオン交換体のあるものは、比較的高温下での耐久性や耐加水分解性を有しているが、更なる耐加水分解性が望まれる。

【0010】

【特許文献1】特表2000-510511号公報

【特許文献2】特開2003-64181号公報

【特許文献3】特開2002-110174号公報

【特許文献4】特開2004-155998号公報

【特許文献5】特開2004-35891号公報

【特許文献6】特開2004-107484号公報

【非特許文献1】ポリマー 第42巻 5097-5105頁(2001)

【非特許文献2】ジャーナル メンブラン サイエンス 第230巻 111-120頁(2004)

【非特許文献3】ソリッド ステート イオニクス 第147巻 189-194頁(2002)

【非特許文献4】マクロモレキュラー ラピッド コミュニケーションズ 第23巻 896-900頁(2002)

【非特許文献5】ジャーナル メンブラン サイエンス 第230巻 61-70頁(2004) 10

【非特許文献6】ジャーナル マテリアルズ ケミストリー 第14巻1062-1070頁(2004)

【非特許文献7】トランザクション マテリアルズ リサーチ ソサイアティ ジャパン 第29巻 2541-2546頁(2004)

【非特許文献8】ポリマープレプリント、ジャパン第54巻4605-4606頁(2005)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】 20

ポリイミドの強い分子間相互作用に基づく、優れた特性を活かし、強靱で可焼性に富むスルホン化ポリイミド薄膜で、かつイミド環の耐加水分解性を著しく向上させ、優れた高温耐水性を有する電解質膜の開発が必要とされている。これまでに開発されたスルホン化ポリイミド膜は、長期間使用すると、イミド環の加水分解が生じ、分子量が低下するため、膜は機械的特性を失うことがある。また、高温使用中、経時的にスルホ基の脱離を生じ、イオン交換容量の低下を来し、性能が低下するという現象が見られることがある。これらの現象は、特に100℃を超える高温で顕著になることから、100℃以上の温度下で用いても、長期耐久性と機械的強度を有し、幅広い温度領域で使用可能であり、しかも低湿度下でのプロトン伝導性低下の少ない燃料電池用の電解質膜として使用に耐え得る高分子電解質膜の開発が望まれている。本発明の他の目的は、高分子電解質膜として適するスルホン化ポリイミドを提供することである。 30

【課題を解決するための手段】

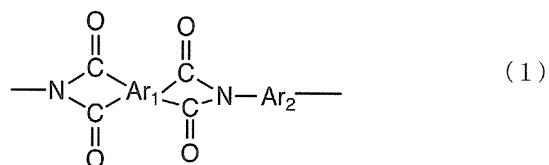
【0012】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、特定のジアミン化合物をモノマーとして用いて得られるスルホフェニル基を置換基に有するポリイミドが上記課題の解決に有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

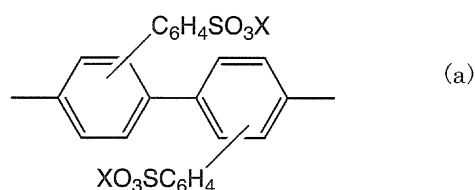
すなわち、本発明は下記式(1)で表される構造単位を有することを特徴とするスルホン化芳香族ポリイミドである。

【化5】 40



(但し、Ar₁は少なくとも1つの芳香環を有する4価の基であり、Ar₂は下記式(a)で示される2価の基である。)

【化 6】



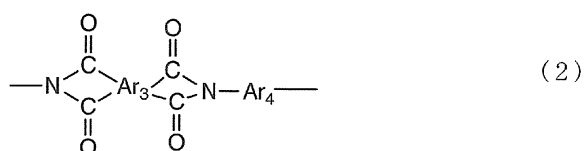
(但し、Xは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又はアミンである。)

【0014】

また、本発明は式(1)で表される構造単位を5～100モル%、下記式(2)で表される構造単位を0～95モル%有する上記のスルホン化芳香族ポリイミドである。

10

【化 7】



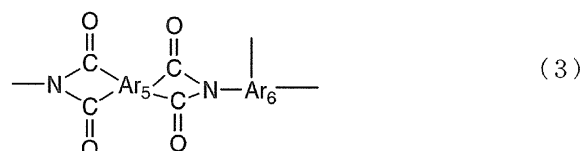
(但し、Ar₃は少なくとも1つの芳香環を有する4価の基であり、Ar₄は少なくとも1つの芳香環を有し、-SO₃Xを有しない2価の基である。)

【0015】

20

更に、本発明は下記式(3)で表される構造単位を50モル%以下有する上記のスルホン化芳香族ポリイミドである。

【化 8】



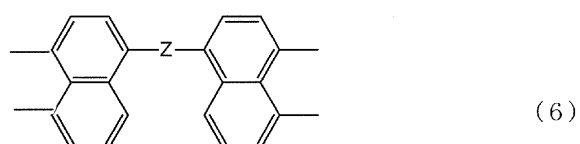
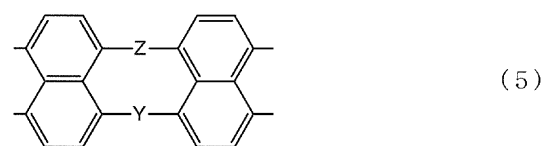
(但し、Ar₅は少なくとも1つの芳香環を有する4価の基であり、Ar₆は少なくとも1つの芳香環を有し、-SO₃Xを有しない3価の基である。)

30

【0016】

ここで、上記Ar₁、Ar₃及びAr₅が下記式(4)、(5)又は(6)で示される4価の基であることが望ましい。

【化 9】



40

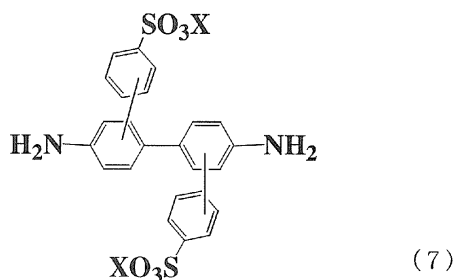
50

(但し、Z及びYは、CO、O、CO-Ph-CO又は直接結合であり、Phはフェニレンである。)

【0017】

更に、本発明は、下記式(7)で表されるジアミンを5モル%以上含むジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を重合反応させることを特徴とするスルホン化芳香族ポリイミドの製造方法である。

【化10】



10

(但し、Xは式(a)と同じである。)

【発明の効果】

【0018】

本発明の置換基としてスルホフェニルを有するスルホン化芳香族ポリイミドは、機械的強度が優れ、且つ主鎖を構成する芳香族環に直接スルホン酸基が結合しているポリイミド、エーテル結合を介してアルキル基又はフェニル基にスルホン酸基が結合したポリイミドなどに比べて、高温下での水溶液中など過酷な条件下で用いた場合の加水分解による高分子鎖の切断及びスルホン酸基の脱離等経時的劣化が少なく、しかも低湿度下でのプロトン伝導性低下が少なく、燃料電池電解質膜として使用した場合、燃料の水素ガス等とメタノール等の液体に対して高いバリア性を併せ持つ優れた電解質膜とすることができる。すなわち、本発明のポリイミドの場合、主鎖を構成する部分に親水性の基であるスルホン酸基は存在せず、親水性のスルホン酸基含有側鎖芳香環がイミド環から離れた構造になっているので、疎水性の主鎖部と親水性の側鎖基部がマイクロ相分離構造をとり易い。そのため、ポリイミド主鎖部の疎水性ドメインへ水収着量は少なく、電解質膜としての利用時に主鎖が加水分解を受け難くなるのである。更に、スルホン酸基を有する側鎖芳香環が主鎖を構成するフェニル環と直接結合しており、エーテル基等を介して主鎖に結合しているポリイミドにくらべて、側鎖芳香環の加水分解による脱離が起りにくい。

20

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明のスルホン化芳香族ポリイミドは、式(1)で表される構造単位を有する。本発明のスルホン化芳香族ポリイミドは、式(1)で表される構造単位以外の他の構造単位を有することができ、好ましい他の構造単位としては式(2)及び(3)で表される構造単位がある。

【0020】

本発明のスルホン化芳香族ポリイミドは、特定の芳香族ジアミンを含むジアミンと芳香族テトラカルボン酸類(好ましくは、芳香族テトラカルボン酸二無水物)とを反応させることにより合成することができる。この際、必要によりトリアミンや芳香族トリカルボン酸無水物等を併用することもできる。

40

【0021】

式(1)、(2)及び式(3)中、Ar₁、Ar₃及びAr₅は、少なくとも1つの芳香環を有する4価の基であり、同一であっても異なってもよい。式(1)～(3)において、芳香族テトラカルボン酸類はAr₁、Ar₃及びAr₅を与え、芳香族ジアミンはAr₂又はAr₄を与えるので、好ましいAr₁～Ar₄は以下に示す芳香族テトラカルボン酸類及びジアミン成分から理解される。また、式(3)中のAr₆はトリアミンから生ずる3価の基であるので、トリアミン成分から理解される。

50

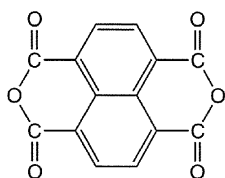
【0022】

芳香族テトラカルボン酸類としては、特に限定されるものではないが、例えば、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ピロメリット酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸、m-(ターフェニル)3,4,3',4'-テトラカルボン酸又はそれらの酸二無水物やエステル化物を挙げることができる。特に、次式(8)、(9)又は(10)で示されるナフタレン環を有し、六員環のイミドを形成し得る酸二無水物がスルホン化ポリイミドの耐水性から好適である。

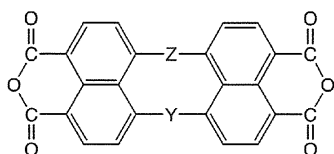
10

【0023】

【化11】

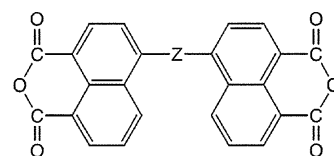


(8)



(9)

20



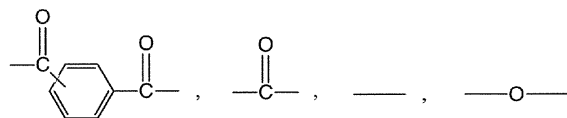
(10)

【0024】

なお、式(9)及び(10)において、Z及びYはCO、O、CO-C₆H₄-CO又は直接結合である。CO-C₆H₄-COである場合、C₆H₄はo-、m-又はp-フェニレンであることができるが、好ましくはp-フェニレンである。Z及びYは次式によって表される。

30

【化12】



【0025】

ジアミン成分としては、式(7)で表される芳香族ジアミン又はこれを含むジアミンを使用する。式(7)で表される芳香族ジアミンは、式(1)中でAr₂を与える。Ar₂は、式(a)で表される。

40

【0026】

式(7)及び式(a)において、XはH、アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs等)、NH₄又はアミンである。SO₃X基(スルホ基という)が置換したフェニル基(スルホフェニル基という)が4,4'-ジアミノビフェニルを構成するベンゼン環に置換する位置は、3,3'-位、2,2'-位、2,3'-位等があるが、2,2'-位が好ましい。スルホフェニル基は、o,m又はp-スルホフェニル基があるが、p-スルホフェニル基が好ましい。

【0027】

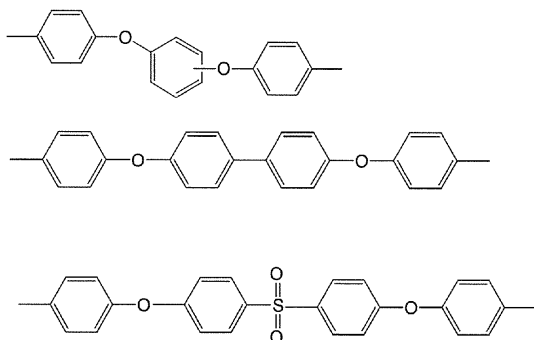
式(2)中、Ar₄はスルホ基を有さない2価の有機基であり、式(7)で表される芳香族ジアミン以外の他のジアミンから生ずる基である。このような他のジアミンとしては、

50

公知の芳香族ジアミンを使用することができる。例えば、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンの他、 Ar_4 として下記の2価の有機基を与えるジアミンを好適に挙げることができる。

【0028】

【化13】



10

【0029】

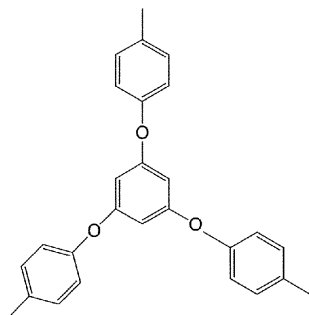
これらのジアミンの中でも、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(BAPBz)が好ましい。

【0030】

また、本発明では、ジアミンの他に3官能アミン(トリアミン)を使用することもできる。トリアミンを使用することで、分子中に分岐架橋構造を有するスルホン化芳香族ポリイミドとすることができる。トリアミンとしては、ポリイミドの耐熱性の観点から1,3,5-トリス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TAPB)などの芳香族アミンが好ましい。TAPBから生じる残基(Ar_6)は次式で表される。

20

【化14】



30

【0031】

上記 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , Ar_6 を与える芳香族テトラカルボン酸類、ジアミン成分又はトリアミン成分はそれぞれ2種以上を使用してもよい。

【0032】

本発明のスルホン化芳香族ポリイミドは、式(1)で表される構造単位他に、式(2)及び式(3)で表される構造単位1又は2を有することができる他、本発明の効果を阻害しない範囲で少量の他の構造単位を有することができる。式(1)で表される構造単位は5~100モル%、好ましくは50~100モル%の範囲で含まれることがよい。式(2)で表される構造単位は0~95モル%、好ましくは10~70モル%の範囲で含まれることがよい。式(3)で表される構造単位は0~50モル%、好ましくは5~25モル%の範囲で含まれることがよい。なお、ポリイミド末端は計算から除外される。

40

【0033】

本発明のスルホン化芳香族ポリイミドとしては、次のような構造単位からなるポリイミドが好ましく挙げられる。1) 式(1)で表される構造単位のみからなるポリイミド、2) 式(1)で表される構造単位と式(2)で表される構造単位からなるポリイミド、3) 式

50

(1) で表される構造単位と式 (3) で表される構造単位からなるポリイミド、4) 式 (1) で表される構造単位と式 (2) で表される構造単位と構造単位と式 (3) で表される構造単位からなるポリイミド。

【0034】

複数の構造単位を含む場合は、式 (1) / [式 (2) + 式 (3)] のモル比として、5 / 95 ~ 95 / 5 の範囲であり、好ましくは 10 / 90 ~ 95 / 5、より好ましくは 50 / 50 ~ 95 / 5、特に好ましくは 70 / 30 ~ 95 / 5 である。スルホン化芳香族ポリイミドにおいて、式 (1) で示される単位が全構造単位に対して 5 モル % 未満になると、イオン交換容量やプロトン伝導性などの特徴を発現し難くなるので好ましくない。また、構造単位を複数有する場合のスルホン化芳香族ポリイミドの構造は、ランダム共重合体、ブロック共重合体又は分岐架橋構造の共重合体のいずれであってもよい。

10

【0035】

本発明のスルホン化芳香族ポリイミドは、その溶液粘度 (35℃、0.5wt% 溶液) が 0.7 ~ 2.0 dl/g、好ましくは 2.0 ~ 1.0 dl/g の範囲にあることがフィルム化する際の製膜性や膜の性状の点で好ましい。このスルホン化芳香族ポリイミドの用途には制限はないが、その電解質性、イオン交換性、導電性から、膜、粒子、繊維状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等の用途に適する。膜を形成する場合は、スルホン化芳香族ポリイミド又はその前駆体 (ポリアミック酸) の溶液を基材上に所定厚みに塗布し、乾燥、硬化させることにより得られる。

【0036】

20

本発明のスルホン化芳香族ポリイミドは、上記式 (7) で表されるジアミンを 5 モル % 以上含むジアミンと芳香族テトラカルボン酸を重合反応させることにより得ることができる。この重合反応は公知のポリイミドの合成方法が採用できる。例えば、極性溶媒中で、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を主とする反応原料、3 級アミノ化合物、共沸溶媒としてトルエン又はキシレンなどを添加し、140 ~ 220℃ に加熱し生成した水を共沸溶媒と共に除去しながら 0.5 ~ 100 時間縮重合反応させることによって容易に達成できる。ここで、3 級アミノ化合物としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミンなどを挙げることができ、また必要ならば、安息香酸、イソキノリンなどを触媒として添加しても良い。芳香族ジアミン (トリアミンを使用する場合は、トリアミンを含む) のアミノ基と芳香族テトラカルボン酸二無水物のモル比は、0.95 ~ 1.05 の範囲が好ましく、この範囲から外れると、ポリイミドの分子量が低くなって得られる膜の強度が低下することから好ましくない。

30

【実施例】

【0037】

実施例において用いる略語は次のとおり。

2,2'-BSPbB: 2,2'-ビス(4-スルホフェニル)ベンジジン

BAPB: 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル

TAPB: 1,3,5-トリス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

NTDA: 1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物

TEA: トリエチルアミン

40

【0038】

合成例 1

ステップ 1

攪拌子入り三つ口フラスコに、3-ニトロジフェニル 75g、溶媒としてエチルアルコール 430mL と 30 重量 % 苛性ソーダ水溶液 215mL、亜鉛粉末 84g を順次加え、沸点温度で 5 時間反応を行った。室温に冷却後、反応液を濾過し亜鉛粉末を除去し、残渣を酢酸エチルで良く洗浄した。有機層を分取し、水で洗浄後、乾燥・濃縮し、アゾ化合物 65g を回収した。

【0039】

ステップ 2

攪拌子入り三つ口フラスコに、ステップ 1 で得られたアゾ化合物 60g、溶媒エチルアルコ

50

ール196mLに溶解した。その後、反応容器に飽和塩化アンモニウム水溶液、亜鉛粉末を順次加え、1時間還流した。反応液を室温まで冷却後、濾過して亜鉛粉末及び生成物の白色固体を濾取し、水で良く洗浄した。次に、濾残を酢酸エチルで洗浄して生成物を溶解させ亜鉛粉末を分離した。濾液を乾燥・濃縮し、目的とする白色ヒドラゾ化合物を40g得た。

【0040】

ステップ3

攪拌子入り三つ口フラスコに、ステップ3で得られたヒドラゾ化合物30g、溶媒としてTHF500mLに溶解した。5N塩酸を滴下し加え、0℃～室温で攪拌して反応を行った。反応液に氷冷可水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和、分液し、THF層を回収した。水層をトルエンで3回抽出し、乾燥後濃縮・精製し、白色粉末の2,2'-ビスフェニルベンジジン (2,2'-BPhB) 15gを得た。融点152℃。

10

【0041】

ステップ4

100ml三つ口フラスコに6.72 g (20.0ミリモル) の2,2'-BPhBを入れ、アイスバスで冷却した後、10mlの濃硫酸を攪拌しながらゆっくりと添加した。2,2'-BPhBを完全に溶解させた後、5mlの発煙硫酸(SO₃:60%)をゆっくりと添加した。発煙硫酸を完全に添加した後、該混合物を攪拌しつつ0℃で0.5時間保持した。次いでゆっくりと60℃まで加温し、60℃で2時間保った。その後室温まで冷却した後、混合物を200mlのメタノール中に注ぎ、白色固体を析出させた。固体を濾別後、水で再結晶し、8.63gの固体生成物を得た(収率87%)

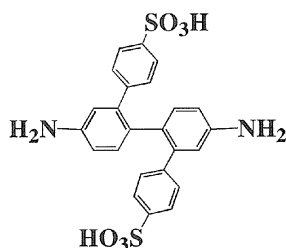
20

【0042】

得られた固体生成物を、溶媒として重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)を用いて、日本電子JEOL EX-270により¹HNMR測定に付した。¹HNMR(270MHz,DMSO-d₆)により、δ: 6.34 - 6.40 (2H, S), 6.40 - 6.49 (2H, D), 6.62 - 6.78 (6H, M), 7.24 - 7.34 (4H, D)のピークを示し、下式で表される2,2'-BSPHBであることが確認された。融点は300℃以上。

【0043】

【化15】



30

【0044】

実施例1

乾燥した100mlの四口フラスコ中で2.480 g (5.0ミリモル) の2,2'-BSPHBと1.7mlのTEAを22mlのm-クレゾールに加えて溶かし、次いで、1.340 g (5.0ミリモル) のNTDA及び0.85 gの安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で20時間攪拌した。重合反応液を80℃まで冷却後、30mlのm-クレゾールを加え希釈後、多量のアセトンに投入し、析出した固体を濾別し、アセトン洗浄後乾燥した。得られた生成物の還元粘度η_{sp}/c(溶媒:m-クレゾール;0.5wt%;35℃、以下同じ)は3.8dl/gであった。

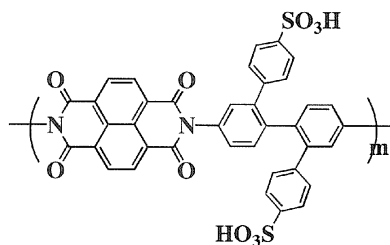
40

【0045】

生成物をm-クレゾールに溶解し、ガラス板上に流延し、100℃で1時間そして120℃で10時間乾燥して、TEA塩型のスルホン化ポリイミド膜を得た。これをメタノールに1日間浸漬し、次いで0.5M硫酸溶液に3日間浸漬しプロトン交換した後、水洗し150℃で10時間真空乾燥して下式で表されるプロトン型のスルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPHB膜を得た。

【0046】

【化 1 6】



【0047】

実施例 2

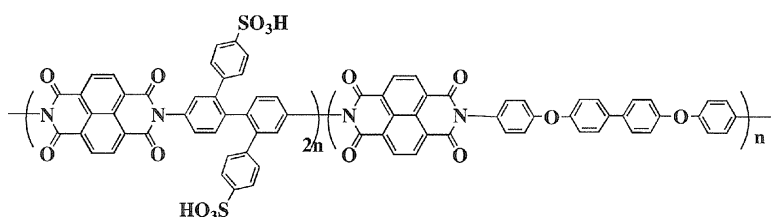
10

スルホン化ジアミンとして2,2'-BSPhBを用い、非スルホン酸ジアミンとしてBAPBを用いた。乾燥した100mlの四つ口フラスコ中で2.976 g (6.0ミリモル) の2,2'-BSPhBと2.10mlのTEAを35mlのm-クレゾールに加えて溶かし、次いで、1.104g (3.0ミリモル) のBAPBを添加して溶かした後、2.412g (9.0ミリモル) のNTDA及び1.53gの安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で20時間攪拌した。重合反応液を80℃まで冷却後、35mlのm-クレゾールを加え希釈後、多量のアセトンに投入し、析出した固体を濾別し、アセトン洗浄後乾燥した。得られた生成物の溶液粘度 η_{sp}/c は3.0dl/gであった。生成物をm-クレゾールに溶解し、ガラス板上に流延し、100℃で1時間そして120℃で10時間乾燥して、TEA塩型の共重合スルホン化ポリイミド膜を得た。これをメタノールに1日間浸漬し、次いで0.5M硫酸溶液に3日間浸漬しプロトン交換した後、水洗し150℃で10時間真空乾燥してプロトン型のランダム共重合スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPhB/BAPB (2/1)-r膜を得た。この膜のFTIRスペクトルを図1に示す。この膜をDMSO-d₆に溶かし測定した¹HNMRスペクトルを図2に示す。その帰属と積分強度から生成物が下記式で表されるNTDA-2,2'-BSPhB/BAPB(2/1)であることが確認された。

20

【0048】

【化 1 7】



30

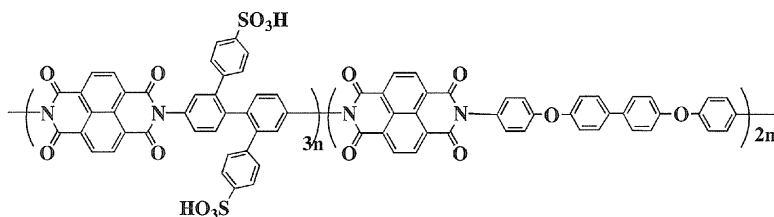
【0049】

実施例 3

2,2'-BSPhBとBAPBの仕込みモル比を3/2にした他は、実施例2と同様にしてポリイミドを合成した。得られた生成物の還元粘度 η_{sp}/c は2.8dl/gであった。生成物をm-クレゾールに溶解し、実施例2と同様にキャスト製膜・処理して、下記式で表されるプロトン型のランダム共重合スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPhB/BAPB(3/2)-r膜を得た。

【0050】

【化 1 8】



40

【0051】

実施例 4

乾燥した100mlの四つ口フラスコ中で1.488 g (3.0ミリモル) の2,2'-BSPhBと1.05mlのTEAを15mlのm-クレゾールに加えて溶かし、次いで、1.340 g (5.0ミリモル) のNTDA及び0.

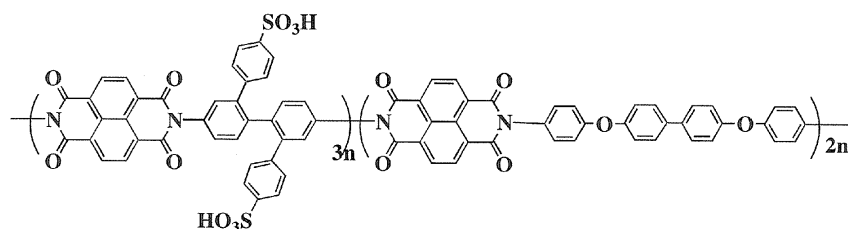
50

85 g の安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で10時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、5mlのm-クレゾールと0.736 g (2.0ミリモル) のBAPBを添加し、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で10時間攪拌し、重合反応液を80℃まで冷却後、30mlのm-クレゾールを加え希釈後、多量のアセトンに投入し、析出した固体を濾別し、アセトン洗浄後乾燥した。得られた生成物の還元粘度 η_{sp}/c は3.3dl/gであった。生成物をm-クレゾールに溶解し、実施例2と同様にキャスト製膜・処理して、下記式で表されるプロトン型のシークエンス化共重合スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPbB/BAPB(3/2)-s膜を得た。

【0052】

【化19】

10



【0053】

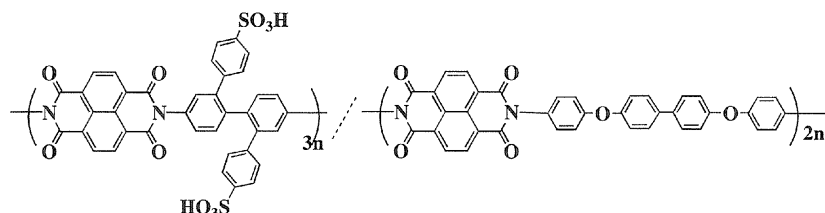
実施例5

乾燥した100mlの四つ口フラスコ1中で1.488 g (3.0ミリモル) の2,2'-BSPbBと1.05mlのTEAを10mlのm-クレゾールに加えて溶かし、次いで、0.7236 g (2.7ミリモル) のNTDA及び0.46 g の安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で10時間攪拌した。乾燥した100mlの四つ口フラスコ2中で0.736 g (2.0ミリモル) のBAPBと7mlのm-クレゾールを添加し、次いで、0.6164 g (2.3ミリモル) のNTDA及び0.39 g の安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で10時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、窒素ガス雰囲気下でフラスコ2中の反応溶液をフラスコ1中に入れ、フラスコ2を1mlのm-クレゾールで3回づつ洗って、その溶液もフラスコ1中に入れ、混合溶液を80℃で10時間そして180℃で48時間攪拌した。重合反応液を80℃まで冷却後、30mlのm-クレゾールを加え希釈後、多量のアセトンに投入し、析出した固体を濾別し、アセトン洗浄後乾燥した。得られた生成物の還元粘度 η_{sp}/c は3.0dl/gであった。生成物をm-クレゾールに溶解し、実施例2と同様にキャスト製膜・処理して、下記式で表されるプロトン型のブロック/ブロック共重合スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPbB/BAPB(3/2)-b膜を得た。

【0054】

【化20】

30



40

【0055】

実施例6

使用したTAPBは、1,3,5-トリヒドロキシベンゼンと4-フルオロニトロベンゼンを反応させ、次いで、還元して合成した。

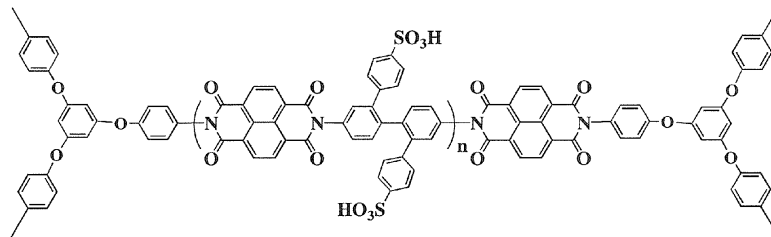
乾燥した100mlの四口フラスコ中で1.984 g (4.0ミリモル) の2,2'-BSPbBと1.4mlのTEAを20mlのm-クレゾールに加えて溶かし、次いで1.34g (5.0ミリモル) のNTDA及び0.85gの安息香酸を加え、窒素ガス雰囲気下で混合物を80℃で4時間そして180℃で20時間攪拌した。溶液を室温まで冷却し、0.340g (0.67ミリモル) のTAPBと20mlのm-クレゾールを加え、60℃で4時間攪拌した。得られた溶液をガラス板上に流延し、80℃、95℃、110℃でそれぞれ

50

れ1時間、130℃で8時間、さらに200℃で10時間加熱乾燥して、TEA塩型の分岐架橋スルホン化ポリイミド膜を得た。これをメタノールに2日間浸漬し、次いで0.5M硫酸溶液に3日間浸漬しプロトン交換した後、水洗し150℃で10時間真空乾燥して下記式で表されるプロトン型の分岐架橋スルホン化ポリイミドNTDA-2,2'-BSPhB/TAPB (5/4) 膜を得た。

【0056】

【化21】



10

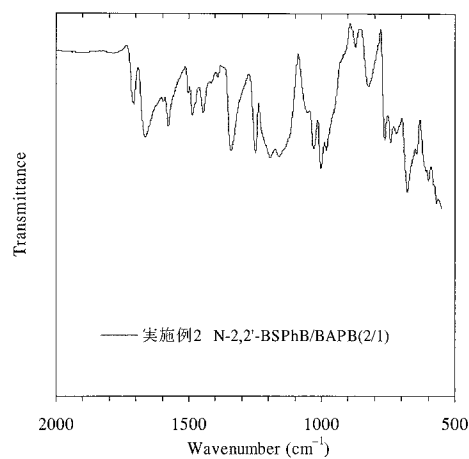
【図面の簡単な説明】

【0057】

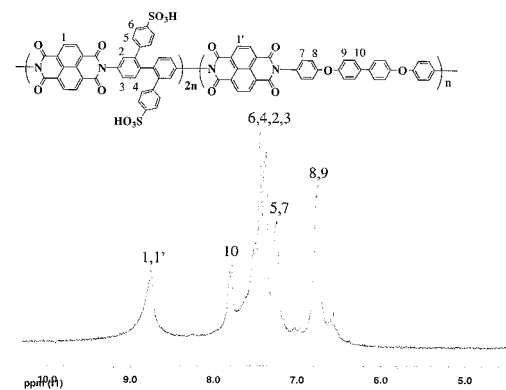
【図1】 実施例2で得られたポリイミドのIRスペクトル

【図2】 実施例2で得られたポリイミドの¹HNMRスペクトル

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特開2004-035891 (JP, A)
特開2007-302741 (JP, A)
特開2004-107484 (JP, A)
特開2004-256797 (JP, A)
特開2005-276642 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 73/00-73/26
C08J 5/00-5/22
H01B 1/00-1/24
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)