

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5585627号
(P5585627)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8F 220/56	(2006.01)	CO8F 220/56
CO8F 230/02	(2006.01)	CO8F 230/02
CO8F 230/08	(2006.01)	CO8F 230/08
CO8F 4/00	(2006.01)	CO8F 4/00

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2012-188297 (P2012-188297)
 (22) 出願日 平成24年8月29日 (2012.8.29)
 (62) 分割の表示 特願2007-204155 (P2007-204155)
 原出願日 平成19年8月6日 (2007.8.6)
 (65) 公開番号 特開2012-229449 (P2012-229449A)
 (43) 公開日 平成24年11月22日 (2012.11.22)
 審査請求日 平成24年8月29日 (2012.8.29)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 福島 基夫
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコーン電子材料
 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イオン伝導性高分子物質及びその製造方法並びにイオン伝導性高分子誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1～6の整数、nは1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと、

(C) $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P(O)OH}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OP(O)(OH)}_2$

10

(O) (OH)₂、(CH₂=CHCOOCH₂CH₂O)₂P(O)OH、(CH₂=C(CH₃)COOC₂CH₂CH(CH₂Cl)OP(O)(OH)₂)

20

$\text{H}_3\text{C}\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4$
 $\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$
 $\text{、CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_5\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_6\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、並びにメタクリルアミドホスホン酸、アクリルアミドホスホン酸、メタクリルアミドジホスホン酸及びアクリルアミドジホスホン酸から選ばれるホスホン酸基含有不飽和モノマーと
 を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。

【請求項2】

(B) スルホン酸基含有不飽和モノマーと、(C) ホスホン酸基含有不飽和モノマーとを、(B) 成分と(C) 成分との合計量100モル%に対して(C) 成分の割合が0モル%を超える90モル%以下で共重合させることを特徴とする請求項1記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。 10

【請求項3】

(A) 下記一般式(1)

【化2】



20

(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1~6の整数、nは1~3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。 30

【請求項4】

親水性ラジカル重合触媒が、過酸化塩、過酸類及び過アルコール類から選ばれ、親油性ラジカル重合触媒が、アゾ系開始剤、過酸化エーテル化合物及び過酸化エステル化合物から選ばれる請求項1~3のいずれか1項記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

【請求項5】

(A) 下記一般式(1)

【化3】



40

(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1~6の整数、nは1~3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチ

50

ルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと、
 $(C)CH_2=CHCOOCH_2CH_2OP(O)(OH)_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(CH_2Cl)OP(O)(OH)_2$ 、 $(CH_2=CHCOOCH_2CH_2O)_2P(O)OH$ 、 $(CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2O)_2P(O)OH$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO(OCH_2CH_2)_4OP(O)(OH)_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO(OCH_2CH_2)_5OP(O)(OH)_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO(OCH_2CH(CH_3))_5OP(O)(OH)_2$ 及び $CH_2=C(CH_3)CO(OCH_2CH(CH_3))_6OP(O)(OH)_2$ 、並びにメタクリルアミドホスホン酸、アクリルアミドホスホン酸、メタクリルアミドジホスホン酸及びアクリルアミドジホスホン酸から選ばれるホスホン酸基含有不飽和モノマーと

10

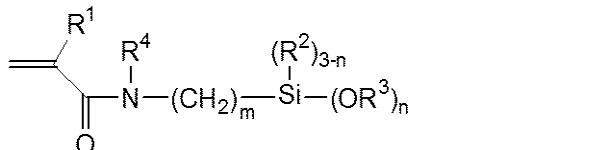
を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に

親水性ラジカル重合触媒 / 親油性ラジカル重合触媒 = 90 / 10 ~ 10 / 90 (質量比)の割合において共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

【請求項 6】

(A) 下記一般式(1)

【化4】



(1)

20

(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1~6の整数、nは1~3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと

30

を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に

親水性ラジカル重合触媒 / 親油性ラジカル重合触媒 = 90 / 10 ~ 10 / 90 (質量比)の割合において共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

【請求項 7】

1質量%ジメチルホルムアミド溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~1,000,000である請求項5又は6記載のイオン伝導性高分子物質。

【請求項 8】

親水性ラジカル重合触媒が、過酸化塩、過酸類及び過アルコール類から選ばれ、親油性ラジカル重合触媒が、アゾ系開始剤、過酸化エーテル化合物及び過酸化ステル化合物から選ばれる請求項5~7のいずれか1項記載のイオン伝導性高分子誘導体。

40

【請求項 9】

請求項5~8のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子物質のアルコキシリル基の一部又は全部を加水分解・縮合することにより得られる水不溶性のイオン伝導性高分子誘導体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一次電池、二次電池、燃料電池等の電解質膜、表示素子、各種センサー、信

50

号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜等に好適に使用し得るイオン伝導性高分子物質及びその製造方法並びにこの高分子物質から得られるイオン伝導性高分子誘導体に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン伝導性高分子として、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマーは、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、パーフルオロスルホン酸ポリマー等が報告されている。こうしたスルホン酸基を有する高分子材料は、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過したりする性質を有しているので、電気透析膜、拡散透析膜、電池隔膜等、各種の用途に利用されている。

10

【0003】

Nafion (DuPont社製) の商標で知られるパーフルオロ骨格の側鎖にスルホン酸基を有するフッ素系高分子は、耐熱性及び耐薬品性に優れ、苛酷な条件下での使用に耐えるため、電解質膜として実用化されている。しかし、こうしたフッ素系電解質膜は、フッ素系高分子の製造が困難であるため、非常に高価であるという問題を抱えている。

【0004】

現在のプロトン伝導性膜では、プロトン伝達の役割を担う物質として水の存在が必須であるため、Nafionは、含水状態においては室温で $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ という高い導電性を示すものの、イオン交換容量が 1.0 meq/g 程度と低いため、水のない状態においては低い導電性しか示さないし、その膜中の水の含有量によりプロトン伝導性能が大きく左右されるという問題点も持っている。

20

【0005】

つまり、現在のように室温から 80 度程度で運転する場合においても、水が必須であるという点は大きな課題の一つである。常時水を存在させるためには、例えば水素等の燃料を加湿状態にして送り込む必要があるため、こうした加湿による膜中の厳密かつ複雑な水分量管理が必要なこと自体が、燃料電池の構造を複雑化させ、故障等の原因となっている。

【0006】

このため、含水状態において高い導電性を有すると共に、低湿度状態においても高い導電性を有する、しかも環境上安全な溶媒を用いて低コストで製造できる高分子を用いた電解質膜が望まれている。

30

【0007】

特開 2006-313659 号公報 (特許文献 1) は、分子内にアルコキシシリル基を有する重合性モノマーを、放射線を照射した樹脂にグラフト重合させた高分子電解質膜を製造する方法が提案されている。この高分子からなる電解質膜は、このグラフトアルコキシシリル基を加水分解、脱水縮合することで、導電性が高く、寸法安定性及びメタノール透過防止性にも優れているものの、膜製造法の点で問題が多く、電子線照射装置という煩雑で高価な装置を使用する必要があり、安価な電解質膜の製造方法は得られていない。つまり、簡便で安価な分子内にアルコキシシリル基を有する電解質膜の製造方法が求められている。

40

【0008】

特開 2005-82768 号公報 (特許文献 2) は、分子内にスルホン酸基及び / 又はカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーにアルコキシラン誘導体を必須成分として混合した導電性組成物を提案している。この膜は、比較的安価に耐水特性の改善された高分子化合物を製造することができるものの、導電性が著しく低く、従来からある電解質膜にはるかに及ばない。つまり、電解質膜の導電性について一層の向上が求められている。

【0009】

特開 2006-100241 号公報 (特許文献 3) は、分子内にスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基を有するモノマーと分子内にアミド基等の塩基性を有するモノマ

50

ーとの共重合体とポリイミドからなる固体高分子電解質膜を提案している。この共重合体は、重合溶媒として、ジメチルスルホキサイド (DMSO) のような高価で高沸点の溶剤を使用しており、ポリマーの望ましい製造のためには、環境上安全な溶媒を用いて安価に製造できる合成法が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2006-313659号公報

【特許文献2】特開2005-82768号公報

【特許文献3】特開2006-100241号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、燃料電池等に使用するのに実用上必要な膜強度を与える、含水状態において高い導電性を与えると共に、低湿度状態においても高い導電性を与えるイオン伝導性膜を形成でき、かつ環境上安全な溶媒を用いて安価に製造できるイオン伝導性高分子物質及びその誘導体並びにその製造方法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】

【0012】

20

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、(A)アルコキシリル基とエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーと、(B)スルホン酸基とエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーとを含む不飽和モノマーを、親油性触媒と親水性触媒を併用して共重合することで、効率よく、かつ環境上安全な溶媒を用いてイオン伝導性高分子物質を製造できることを知見した。更に、得られたイオン伝導性高分子物質の誘導体は、水不溶性で、プロトン伝導性が高く、プロトン伝導性の湿度依存性が低く、低湿度状態においても高い導電性を有することを知見した。

【0013】

30

即ち、このイオン伝導性高分子物質は、アルコキシリル基を有しているため、(部分)加水分解・縮合で架橋することで可撓性を持つ膜を形成でき、こうして得られたイオン伝導性高分子誘導体からなる膜は、実用上十分な膜強度を持ち、低湿度においてもイオン導電性が際立って大きいため、燃料電池用電解質膜の原料として利用した場合に、優れた特性を発現できることを見出し、本発明をなすに至った。

なお、(部分)加水分解・縮合とは、アルコキシリル基の一部又は全部が加水分解・縮合されたことを示す。

【0014】

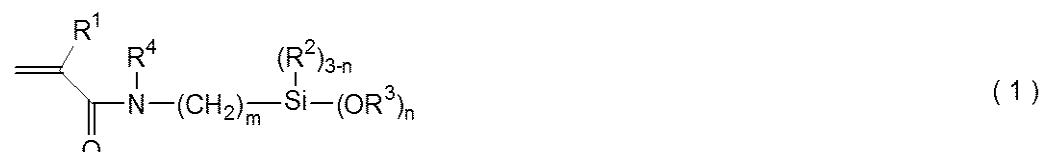
従って、本発明は、下記に示すイオン伝導性高分子物質及びその製造方法並びにイオン伝導性高分子誘導体を提供する。

〔1〕

40

(A)下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1～6の整数、nは1～3の整数である。)

50

で示される分子内に 1 個以上のアルコキシリル基と 1 個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと、

(C) $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P(O)OH}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO(OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO(OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO(OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_5\text{OP(O)(OH)}_2$ 及び $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO(OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_6\text{OP(O)(OH)}_2$ 、並びにメタクリルアミドホスホン酸、アクリルアミドホスホン酸、メタクリルアミドジホスホン酸及びアクリルアミドジホスホン酸から選ばれるホスホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。

[2]

(B) スルホン酸基含有不飽和モノマーと、(C) ホスホン酸基含有不飽和モノマーとを、(B) 成分と(C) 成分との合計量 100 モル%に対して(C) 成分の割合が 0 モル%を超える 90 モル%以下で共重合させることを特徴とする [1] 記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

[3]

(A) 下記一般式 (1)

【化 2】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1~6の整数、nは1~3の整数である。)

で示される分子内に 1 個以上のアルコキシリル基と 1 個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。

[4]

親水性ラジカル重合触媒が、過酸化塩、過酸類及び過アルコール類から選ばれ、親油性ラジカル重合触媒が、アゾ系開始剤、過酸化エーテル化合物及び過酸化ステル化合物から選ばれる [1] ~ [3] のいずれかに記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

[5]

(A) 下記一般式 (1)

10

20

30

40

【化3】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1～6の整数、nは1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと、

(C) $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P(O)OH}$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P(O)OH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO(OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OP(O)(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO(OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_5\text{OP(O)(OH)}_2$ 及び $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO(OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_6\text{OP(O)(OH)}_2$ 、並びにメタクリルアミドホスホン酸、アクリルアミドホスホン酸、メタクリルアミドジホスホン酸及びアクリルアミドジホスホン酸から選ばれるホスホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に

親水性ラジカル重合触媒／親油性ラジカル重合触媒 = 90 / 10 ~ 10 / 90 (質量比)の割合において共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

〔6〕

(A) 下記一般式(1)

【化4】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は置換もしくは非置換のアルキル基であり、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1～6の整数、nは1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれるスルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性ラジカル重合触媒及び親油性ラジカル重合触媒の存在下に

親水性ラジカル重合触媒／親油性ラジカル重合触媒 = 90 / 10 ~ 10 / 90 (質量比)の割合において共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

〔7〕

1質量%ジメチルホルムアミド溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である〔5〕又は

10

20

30

40

50

〔6〕記載のイオン伝導性高分子物質。

〔8〕

親水性ラジカル重合触媒が、過酸化塩、過酸類及び過アルコール類から選ばれ、親油性ラジカル重合触媒が、アゾ系開始剤、過酸化エーテル化合物及び過酸化ステル化合物から選ばれる〔5〕～〔7〕のいずれかに記載のイオン伝導性高分子誘導体。

〔9〕

〔5〕～〔8〕のいずれかに記載のイオン伝導性高分子物質のアルコキシシリル基の一部又は全部を加水分解・縮合することにより得られる水不溶性のイオン伝導性高分子誘導体。

【0015】

10

従来、酸基含有不飽和モノマーを主成分として重合して得られる重合体は、水溶性になるため、水に浸漬した場合溶出を起こし、経時で導電性が劣化する技術的問題があったが、本発明は、水への溶け出し防止のためにアルコキシシリル基を含有するモノマーを、スルホン酸基を含有するモノマーと共に重合した。これは、親水性触媒に親油性触媒を併用することにより、親油性のケイ素官能基（アルコキシシリル基）を持つモノマーを、親水性の酸基含有モノマーと共に重合できることによるものである。

【0016】

20

このような製造方法により得られる本発明のアルコキシシリル基及びスルホン酸基を含有するイオン伝導性高分子物質は、重合時は脂肪族低級アルコール等の適当な溶剤に溶解させることができるが、製膜した後はアルコキシシリル基の（部分）加水分解・縮合により水に不溶化し、電解質膜として使用できる。また、溶媒として脂肪族低級アルコールを用いることができる、環境上安全に製造することができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、イオン伝導性高分子物質を用いてプロトン伝導材料として有効に使用されるイオン伝導性高分子物質の誘導体が得られる。本発明のイオン伝導性高分子物質の誘導体は、ガラス纖維のような補強剤を用いなくても実用上十分な機械的強度に優れる。

【0018】

30

本発明のイオン伝導性高分子物質の誘導体からなる膜は、製造が容易で低コストであり、特に、ホスホン酸基含有不飽和モノマーとスルホン酸基含有不飽和モノマーを併用した場合、高いイオン交換容量が得られ、相対湿度30～100%という広い湿度範囲において導電率が $10^{-3} \sim 10^{-1} S/cm$ の優れたプロトン伝導性を有し、湿度変化によるプロトン伝導性能の変動が小さい膜を得ることができる。

そのため、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜の素材などに好適に利用できる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明のイオン伝導性高分子物質とその誘導体及びその製造方法について詳細に説明する。

40

〔1〕イオン伝導性高分子物質の原料

本発明のイオン伝導性高分子物質は、（A）分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、（B）分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーとを共重合した高分子物質である。

（A）成分の導入は、アルコキシシリル基を（部分）加水分解・縮合させることにより水に対する不溶化・耐水性向上を目的とし、（B）成分の導入は、イオン伝導性の発現を行うためのものである。

【0020】

（A）アルコキシシリル基含有不飽和モノマー

50

(A) 分子内に 1 個以上のアルコキシリル基と 1 個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシリル基含有不飽和モノマーは、以後アルコキシリル基含有不飽和モノマーと略記する。

【0021】

アルコキシリル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を 1, 2 又は 3 個有するものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基を有するトリアルコキシリル基、ジアルコキシアルキルシリル基、モノアルコキジアルキルシリル基が挙げられる。なお、アルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のものが挙げられる。

エチレン性不飽和結合としては、メタクリロキシ基やアクリロキシ基などがある。アルコキシリル基含有不飽和モノマーとしては、こうした基を持つエステルや、アミドが挙げられ、(メタ)アクリロキシ基あるいは(メタ)アクリルアミド基などを含有するシラン化合物が望ましい。

【0022】

メタクリロキシ基あるいはアクリロキシ基を含有するシラン化合物としては、-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0023】

メタクリルアミド基あるいはアクリルアミド基を含有するシラン化合物としては、-メタクリルアミドプロピルメチルジメトキシシラン、-メタクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、-メタクリルアミドプロピルメチルジエトキシシラン、-メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、-アクリルアミドプロピルメチルジメトキシシラン、-アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、-アクリルアミドプロピルメチルジエトキシシラン、-アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0024】

アルコキシリル基含有不飽和モノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよいが、スルホン酸基含有不飽和モノマーと共に重合するため、加水分解に対し抵抗のある(メタ)アクリルアミド基などを含有するシラン化合物が最も望ましい。

【0025】

とりわけ、(A)アルコキシリル基含有不飽和モノマーの望ましい構造は、下記一般式(1)により表されるものである。

【化4】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²、R³及びR⁴は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、mは1~6の整数、nは1~3の整数である。)

【0026】

上記式中、R²~R⁴の置換もしくは非置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のものが挙げられる。

【0027】

(B)スルホン酸基含有不飽和モノマー

本発明に用いる(B)分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和

10

20

30

40

50

結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーは、以後スルホン酸基含有不飽和モノマーと略記する。

スルホン酸基含有不飽和モノマーとしては、スチリル基、メタクリロキシ基又はアクリロキシ基を含有するスルホン酸あるいはスルホン酸基含有メタクリルアミド誘導体又はアクリルアミド誘導体が挙げられる。スルホン酸基含有不飽和モノマーは、プロトンの生成が起こりやすく、しかも切斷を起こしにくいアミド結合を持ったものが好ましい。

【0028】

スルホン酸基を含有する不飽和モノマーの例示化合物としては、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(別名:ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸)等が挙げられる。好ましくはp-スチレンスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であり、特に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましいが、本発明に使用できるスルホン酸基含有不飽和モノマーはこれらに限定されるものではない。

10

【0029】

その他の酸基含有不飽和モノマー

本発明のイオン伝導性高分子物質は、ポリマー中に酸基含有成分を共重合して生まれるものであり、酸基としてスルホン酸基の他、リン酸(ホスホン酸基)やカルボン酸基を持つ不飽和モノマーを利用できる。中でも、分子内に1個以上のホスホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するホスホン酸基含有不飽和モノマー(C)は、プロトンの解離性がスルホン酸に次いで高く、イオン交換容量を多くでき、低湿度でのイオン伝導性を上げることができる。

20

【0030】

ホスホン酸基を含有する不飽和モノマーとしては、メタクリロキシ基又はアクリロキシ基を含有するリン酸エステル、ホスホン酸基含有メタクリルアミド誘導体又はアクリルアミド誘導体が挙げられる。ホスホン酸基含有不飽和モノマーは、リン酸が三価の酸であることを反映してイオン交換容量の大きいものが多く、例えばユニケミカル社製のホスマーシリーズを挙げることができる。

【0031】

リン酸エステルとしては、アシッドホスホキシエチルメタクリレート(商品名:ホスマ-M)、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピルメタクリレート(商品名:ホスマ-CL)、アシッドホスホキシプロピルメタクリレート(商品名:ホスマ-P)、アシッドホスホキシエチルアクリレート(商品名:ホスマ-A)、アシッドホスホキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート(商品名:ホスマ-PE)、アシッドホスホキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート(商品名:ホスマ-PP)、メタクロイルオキシエチルアシッドホスヘートモノエタノールアミンハーフソルト(商品名:ホスマ-MH)、メタクロイルオキシエチルアシッドホスヘートジメチルアミノエチルメタクリレートハーフソルト(商品名:ホスマ-DM)、メタクロイルオキシエチルアシッドホスヘートジエチルアミノエチルメタクリレートハーフソルト(商品名:ホスマ-DE)などが挙げられる。この具体例としては、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)COOCH}_2\text{CH}_2\text{OP(OH)}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)COOCH}_2\text{CH(CH}_2\text{Cl)OP(OH)}_2$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P(OH)}_2$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)COOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{P(OH)}_2$ 、 $(\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)COOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{P(OH)}_2$ 及び $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3\text{)COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)O}_5\text{P(OH)}_2$ 等が挙げられる。

30

40

【0032】

ホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミド誘導体は、加水分解に対し抵抗があるため最も望ましい。具体例として、メタクリルアミドホスホン酸、アクリルアミドホスホン酸、

50

メタクリルアミドジホスホン酸、アクリルアミドジホスホン酸（アクリルアミドビスホスフェート、商品名：ホスマーニューピー）等が挙げられる。これらは所望により2種類以上用いることができる。

【0033】

他の酸性基を含有する不飽和モノマーとしては、カルボキシル基を含む不飽和モノマーがあり、この例示化合物としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸無水物等が好適に使用される。

【0034】

配合割合

上記（A）アルコキシリル基含有不飽和モノマーと（B）スルホン酸基含有不飽和モノマーの割合は、モル比で（（B）スルホン酸基含有不飽和モノマー）/（（A）アルコキシリル基含有不飽和モノマー）=100/0.1~100/50であるのが好ましく、より望ましくは（（B）スルホン酸基含有不飽和モノマー）/（（A）アルコキシリル基含有不飽和モノマー）=100/1~100/10である。アルコキシリル基含有不飽和モノマーがこれより多い場合、重合中にゲル化を起こしやすくなり、また導電性が不十分になるおそれがあり、これより少ない場合、耐水性が悪くなるおそれがある。

10

【0035】

スルホン酸基含有不飽和モノマーとその他の酸基含有不飽和モノマーの配合割合について特に制限はなく、任意に設定することができる。スルホン酸基含有不飽和モノマーは、強酸ゆえに導電性の向上効果を優位に進めうる。その他の酸基含有不飽和モノマー、とりわけ、ホスホン酸基含有不飽和モノマーは、イオン交換容量の向上による低湿度下の導電性向上を優位に進めうる。

20

【0036】

酸基含有不飽和モノマーのうち、（C）ホスホン酸基含有不飽和モノマーと（B）スルホン酸基含有不飽和モノマーとの使用割合は、モル比で（（C）ホスホン酸基含有不飽和モノマー）/（（B）スルホン酸基含有不飽和モノマー）=0/100~90/10が好ましく、特に、（B）成分と（C）成分とを併用する場合、（C）成分の割合が（B）、（C）成分の合計量100モル%中0モル%を超える90モル%以下であることが好ましく、より好ましくは（C）/（B）=1/99~90/10、更に好ましくは（C）/（B）=20/80~80/20、最も好ましくはほぼ等モルに設定することができる。

30

【0037】

[2] イオン伝導性高分子物質の製造方法

本発明のイオン伝導性高分子物質は、上記モノマーの混合物をラジカル重合により共重合させることにより製造できる。

【0038】

（1）共重合体の重合方法

スルホン酸基とアルコキシリル基を含有する共重合体は、アルコキシリル基含有モノマーが親油性であり、スルホン酸基含有モノマーが親水性であるため、この違いによりアルコールのような工業的に汎用されている溶媒を用いた場合共重合化が難しく、とりわけアルコキシリル基を持つモノマーを共存させる時、重合する際にゲル化や会合を起こし易く、溶媒不溶となってしまい、工業的に製造することは一般的に困難である。

40

そこで、本発明においては、親水性重合触媒と親油性重合触媒を併用する重合方法をとることにより、ゲルの生成を伴わずに共重合することが可能となる。重合反応は、不飽和モノマー及び生成する共重合体の双方が溶解する共通溶媒中で行うことが好ましい。

【0039】

親油性重合触媒としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、あるいはラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ・ピバレート等の過酸化エーテル又は過酸化エステル化合物からなる開始剤等が挙げられる。

50

【0040】

親水性重合触媒としては、アンモニウムパーオキシジサルフェイト等のパーオキシジサルフェート塩のような過酸化塩類、過酢酸のような過酸類、tert-ブチルヒドロパーオキシドなどの過アルコール類の重合開始剤等が挙げられる。

【0041】

親水性重合触媒と親油性重合触媒の配合割合について特に制限はなく、任意に設定することができ、親水性重合触媒 / 親油性重合触媒 = 90 / 10 ~ 10 / 90 (質量比) とすることができるが、通常、等質量を用いて、ラジカル重合を行う。

【0042】

重合手順について述べる。まず攪拌器、還流冷却器付き反応器に、上記各種不飽和モノマー及び溶媒からなる溶液を投入し、40 ~ 90、好ましくは50 ~ 80 に昇温する。所定温度到達直後に重合開始剤 (親水性重合触媒及び親油性重合触媒) を添加する。このとき若干の発熱があり、重合開始を確認することができる。所定温度に到達してから1 ~ 10 時間程度重合反応を継続する。反応温度は最初から最後まで一定である必要はなく、重合末期に温度を上げて未反応モノマーを極力少なくする方法をとってもよい。

10

【0043】

溶媒としては、脂肪族低級アルコールやアミド類を使用する。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類や、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。好ましくはエタノールである。これらは2種以上併用してもよい。また併用できる場合はエステル等の溶媒を共存させてもよい。溶媒として脂肪族低級アルコールを用いた場合、安価で環境上安全に製造することができる。

20

【0044】

重合溶液は、不飽和モノマー成分の初期濃度が5 ~ 50 質量% であるのが好ましく、10 ~ 35 質量% であるのがより好ましい。

重合開始剤 (親水性重合触媒及び親油性重合触媒) のトータル使用量は、モノマー成分を1とした場合に質量比で0.005 ~ 0.05 であるのが好ましく、0.01 ~ 0.03 であるのがより好ましい。

重合溶液中の不飽和モノマー成分の初期濃度及び重合開始剤の使用量が上記の好ましい範囲にないと、共重合体がゲル化して様々な溶媒に不溶となることがある。この高分子は、他の樹脂等と混合して使用することができるが、そうした樹脂との均一組成物を形成できなくなる場合がある。

30

【0045】

反応後の溶液は、未反応のモノマー等を除去するために精製を行うことが好ましい。精製は重合溶液の固形分濃度が10 ~ 80 質量% になるまで濃縮し、次いでその濃縮溶液を貧溶媒中に投入することにより固体を析出させ、貧溶媒をデカンテーション法により除去することにより行う。貧溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類が好ましい。貧溶媒は、反応生成物の有姿の2倍容積 ~ 15倍容積と大過剰量使用することが好ましい。貧溶媒による固体の洗浄操作は必要に応じて繰り返せばよい。

40

【0046】

そのまま製膜する場合、貧溶媒で洗浄することにより得られた共重合体からなる固体を再び良溶媒に溶解させ、溶液の形態にしておくことができる。良溶媒としては重合反応時に用いるのと同様の脂肪族低級アルコールが好ましく、エタノールがより好ましい。

【0047】

このような方法により得られるスルホン酸基とアルコキシリル基を含有する共重合体であるイオン伝導性高分子物質は、ポリマー溶液、あるいは固体で得られる。通常は共重合体固形分濃度が20 質量% のメタノール溶液にした時の粘度 (25) が2 ~ 50 mPa · s になる程度の重合度であるのが好ましい。なお、本発明において、粘度はオストワルド粘度計 (F.W.Ostwald が考案した細管粘度計) により測定できる。

50

またこの場合、1質量%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~1,000,000、特に10,000~100,000であることが好ましい。

【0048】

本発明は、更に上記イオン伝導性高分子物質を(部分)加水分解・縮合して得られるイオン伝導性高分子誘導体を提供する。ここで、イオン伝導性高分子誘導体とは、イオン伝導性高分子物質のアルコキシリル基の一部又は全部を加水分解・縮合することにより得られるもので、該イオン伝導性高分子物質の(部分)加水分解・縮合物からなる水不溶性のものである。

【0049】

即ち、本発明のイオン伝導性高分子物質は、アルコキシリル基の一部又は全部を加水分解・縮合することにより、水不溶性とすることができます。アルコキシリル基の加水分解・縮合は一部でも全部でもよいが、一部の場合は、その加水分解・縮合されたイオン伝導性高分子物質が水不溶性となる程度であることが必要である。

【0050】

ここで、イオン伝導性高分子物質の(部分)加水分解・縮合は、公知の方法に従い、トリアルコキシリル基を(部分)加水分解・縮合する常法によって行うことができ、水の存在下に酸性又は塩基性条件にて行うことができる。この場合、上記イオン伝導性高分子物質は、スルホン酸基を有するので、それ自体酸性であり、このため水の存在下で容易に加水分解・縮合するが、その加水分解・縮合の速度を速め、あるいは加水分解・縮合の程度を促進するため、硫酸等の酸を加えてもよく、また、アンモニア、アミン、更には水酸化アルカリ等を加えてスルホン酸のアンモニウム塩、アミン塩、アルカリ金属塩等を形成し、塩基性条件下に加水分解・縮合を行うようにしてもよい。

【0051】

更に、必要に応じ、公知の縮合反応触媒、例えば、スズジオクトエート、ジメチルスズジバーサテート、ジブチルジメトキシスズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジベンジルマレート、ジオクチルスズジラウレート、スズキレート等のスズ触媒、グアニジン、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)等の強塩基化合物及びそれらの基を有するアルコキシリラン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、ジブロポキシビス(アセチルアセトナ)チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール等のチタン酸エステル又はチタンキレート化合物等を触媒量(例えば、イオン伝導性高分子物質100質量部に対して0.01~10質量部)を添加することができる。

【0052】

上記イオン伝導性高分子物質、その誘導体の膜を形成する場合、製膜は、ポリマー溶液をそのままか、あるいは補強材シートに塗布又は含浸し、溶媒を蒸発させることにより作製することができる。溶媒を蒸発させた後、更に50~130に加熱することにより製造するのが好ましい。この場合、アルコキシリル基を(部分)加水分解・縮合し、誘導体膜を得るため、空気中の水分を利用することができ、好ましくは相対湿度RH30~100%、特に40~95%で0.1~24時間、特に1~5時間放置することができる。

【0053】

更に、該膜を、酸性水溶液中に浸漬することにより導電性の向上した膜が得られる。即ち、酸性水溶液に浸漬することで、ほぼ全部のアルコキシ基が加水分解・縮合され、ヒドロキシリル基(シラノール基)を経てSiOSiに変化して架橋を起こし得るもので、架橋により膜強度が向上すると同時に、イオン伝導性高分子物質又はその誘導体のスルホン酸基がアンモニウム塩、アミン塩、アルカリ金属塩等を形成していた場合、膜内で酸基が再生され、導電性が向上する。酸性溶液としては、例えば、リン酸水溶液、塩酸水溶液、硫酸水溶液が挙げられる。酸性溶液の濃度は、好ましくは0.05~5Nである。浸漬

10

20

30

40

50

温度は、好ましくは15～35であり、浸漬時間は、好ましくは1～60分である。

【0054】

このようなスルホン酸基とアルコキシリル基を含有するイオン伝導性高分子誘導体の膜は、導電率が低湿度においても $10^{-7} \sim 10^{-4}$ S / cmと優れたプロトン伝導性を示す。なお、本発明において、導電率はインピーダンスアナライザーを用いて交流インピーダンス法により測定できる。

【0055】

本発明のイオン伝導性高分子誘導体膜の厚さは、特に制限されないが、好ましくは1～1,000 μm、より好ましくは10～500 μmである。

【0056】

本発明のイオン伝導性高分子誘導体膜は、相対湿度100%において導電率が $10^{-3} \sim 10^{-1}$ S / cmの優れたプロトン伝導性を有し、かかるプロトン伝導性の温度依存性が小さい。中でも、酸基含有不飽和モノマーとして、スルホン酸基含有不飽和モノマーとホスホン酸基含有不飽和モノマーを併用した場合、とりわけアクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸とホスマーニ2Pを含むモノマーの共重合体であるイオン伝導性高分子誘導体膜の導電率は、相対湿度30%において 10^{-3} S / cmのオーダーにあり、低湿度でのプロトン伝導性に優れている。

【0057】

本発明のイオン伝導性高分子誘導体膜は、アルコキシリル基に由来するシロキサン骨格及びエチレン性不飽和結合に由来する炭化水素骨格からなる疎水部と、スルホン酸基やホスホン酸基からなる親水部とに区画された構造を有すると推測される。特にスルホン酸基含有不飽和モノマーとホスホン酸基含有不飽和モノマーを併用した場合、本発明のイオン伝導性高分子誘導体膜は、ナフィオン膜の8倍以上という非常に高いイオン交換容量をもち、低湿度条件下でプロトンがポリマー中の酸基から酸基に沿って効率的に伝導できるため、水分の少ない低湿度でも導電性が発現できると考えられる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、粘度は25における値を示す。

【0059】

〔原料ポリマーの合成〕

表1に示す仕込み組成に従い、様々な重合触媒を用いて共重合体を調製した。

【0060】

(実施例1、比較例1, 2)

(1) (実施例1) 共重合ポリマー1の製造と物性評価

還流冷却管、滴下漏斗、温度計及び窒素ガス導入管を接続した反応装置に、3-トリエトキシリルプロピルアクリルアミド(KBE-AA)11g(2mol%)と、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AASO3H)385g(97mol%)と、エタノール(EtOH)4,500gを入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌し、オイルバスの温度を重合温度となる80まで昇温した。

【0061】

内温がエタノール還流温度の78に到達したことを確認後、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(V-59)の10質量%EtOH溶液と、アンモニウムバーオキシジカルフェイト($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)の10質量%D MF溶液を、モノマーの総質量に対して各0.5質量%ずつ、総量で1質量%となるように投入した。この時若干の重合発熱が起こり、重合開始が確認された。6時間重合させて、共重合体を含むEtOH溶液を得た。

【0062】

得られたEtOH溶液をアルミシャーレに入れ、105のオープンに3時間入れ、不揮発分測定、1質量%D MF溶液にしてGPCによる分子量分布測定、オストワルド法に

10

20

30

40

50

よる溶液粘度測定を行ったところ、残留モノマーの少ない高分子量体が得られた。

この実施例1から得られた溶液からは、重量平均分子量20,000で、重合しなかつた残留モノマーと考えられる分子量が300以下のエリア面積は6%であり、重合は良好に進行したと考えられる。

【0063】

また、この溶液を、フェノールフタレインを指示薬として0.1N水酸化ナトリウム($f = 0.999$)で中和滴定することでイオン交換容量を測定した。

【0064】

得られた共重合体の溶液は、ポリテトラフルオロエチレンシートに流延し、これを空気流通式乾燥器に入れ、80で溶剤を完全に除いた後、湿度43%の室内で24時間放置して、膜厚255μmの水に溶解しない高分子誘導体からなる膜を作製した。
10

得られた薄膜を、金メッキを施したステンレス電極に挟むことにより評価用セルを作製し、交流インピーダンス法(日置電機製LCRハイテスタ、測定周波数0.1Hz~5MHz)により、イオン導電度を測定した。湿度43%の室内で24時間放置して、導電率の測定を行ったところ、 $2.5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ の値が得られた。次に、1N硫酸水溶液に2時間浸漬し、表面の水分を除いてから導電率の測定を行ったところ、 $7.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値が得られた。更に、この膜を80,1時間加熱して水分を除いた後、湿度50%の室内で24時間放置して導電率の測定を行ったところ、 $3.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の値が得られた。

【0065】

(2)(比較例1)共重合ポリマー1の製造と物性評価

比較のために、実施例1と同様の重合条件で、重合触媒を2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(V-59)だけに替え、モノマーの総質量に対して1質量%となるように投入した。この時も、重合開始が確認され、6時間重合させて、共重合体を含むEtOH溶液を得た。

この溶液から得られたポリマーは、重量平均分子量5,700で、高分子量まで重合がうまく進行しなかったため、得られた膜は脆く、導電率は測定できなかった。

【0066】

(3)(比較例2)共重合ポリマー1の製造と物性評価

比較のために、実施例1と同様の重合条件で、重合触媒をアンモニウムバーオキシジタルフェイト($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)だけに替え、モノマーの総質量に対して1質量%となるように投入した。この時も、重合開始が確認され、6時間重合させて、共重合体を含むEtOH溶液を得た。
30

【0067】

この溶液は、残留モノマーと考えられる分子量が300以下のエリア面積が54%も含まれてあり、重合が良好に進行しなかったと考えられる。この膜は、湿度43%の室内で24時間放置して、イオン導電率の測定を行ったところ、 $4.4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ の値が得られた。次に、1N硫酸水溶液に2時間浸漬したところ、膜は破断してイオン導電性の測定はできなかった。

【0068】

(実施例2、比較例3)

(4)(実施例2)共重合ポリマー2の製造と物性評価

還流冷却管、滴下漏斗、温度計及び窒素ガス導入管を接続した反応装置に、3-トリエトキシシリルプロピルアクリルアミド(KBE-AA)22g(2mol%)と、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AASO3H)392g(48.5mol%)と、アクリルアミドビスホスフェート(ユニケミカル社製；ホスマーニ2P)444g(48.5mol%)、エタノール(EtOH)4,500gを入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌し、オイルバスの温度を重合温度となる80まで昇温した。
40

【0069】

内温がエタノール還流温度の78に到達したことを確認後、2,2'-アゾビス(2

50

-メチルブチロニトリル) (V-59) の10質量%EtOH溶液と、アンモニウムバーオキシジカルフェイト((NH₄)₂S₂O₈) の10質量%D MF溶液を、モノマーの総質量に対して各0.5質量%ずつ、総量で1質量%となるように投入した。この時若干の重合発熱が起こり、重合開始が確認された。6時間重合させて、共重合体を含むEtOH溶液を得た。

【0070】

得られたEtOH溶液は、アルミシャーレに入れ、105のオーブンに3時間入れ、不揮発分測定、1質量%D MF溶液にしてGPCによる分子量分布測定、オストワルド法による溶液粘度測定を行ったところ、残留モノマーの少ない高分子量体が得られた。

この溶液からは、重量平均分子量68,000で、重合しなかった残留モノマーと考えられる分子量が300以下のエリア面積は3%であり、重合は良好に進行したと考えられる。

【0071】

得られた共重合体の溶液は、ポリテトラフルオロエチレンシートに流延し、空気流通式乾燥器に入れ、常温から80まで昇温して溶剤を完全に除いた後、湿度43%の室内で24時間放置して、膜厚135μmの水に溶解しない高分子誘導体からなる膜を作製した。

この膜は、湿度43%の室内で24時間放置して、実施例1と同様にイオン導電率の測定を行ったところ、 $4.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値が得られた。次に、1N硫酸水溶液に2時間浸漬し、表面の水分を除いてから導電率の測定を行ったところ、 $6.7 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の値が得られた。更に、この膜を80,1時間加熱して水分を除いた後、湿度50%の室内で24時間放置して導電率の測定を行ったところ、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値が得られた。

【0072】

(5) (比較例3) 共重合ポリマー2の製造と物性評価

比較のために、実施例2と同様の実験条件で、重合触媒をアンモニウムバーオキシジカルフェイト((NH₄)₂S₂O₈)だけに替え、モノマーの総質量に対して1質量%となるように投入した。この時も、重合開始が確認され、6時間重合させて、共重合体を含むEtOH溶液を得た。

この溶液から得られたポリマーは、重量平均分子量46,000で、残留モノマーと考えられる分子量が300以下のエリア面積は32%も含まれており、重合が良好に進行しなかったと考えられる。

【0073】

(比較例4)

(6) (比較例4) 共重合ポリマー3の製造と物性評価

実施例1の重合触媒と重合条件で、KBE-AAだけを使用しないで共重合を行った。このものは、オーブン中で乾燥することでフィルム化できたが、水溶性で水があると溶解して溶液になってしまった。この溶液から製膜し、導電率を測定しようとしたが、割れて測定できなかった。

【0074】

(比較例5)

(7) (比較例5) 共重合ポリマー4の製造と物性評価

実施例2の重合触媒と重合条件で、KBE-AAだけを使用しないで共重合を行った。このものは、オーブン中で乾燥することでフィルム化できたが、水溶性で水があると溶解して溶液になってしまった。

【0075】

(実施例3)

(8) (実施例3) 共重合ポリマー5の製造と物性評価

還流冷却管、滴下漏斗、温度計及び窒素ガス導入管を接続した反応装置に、3-トリエトキシシリルプロピルアクリルアミド(KBE-AA)44g(4mol%)と、2-ア

10

20

30

40

50

クリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (A A S O 3 H) 3 9 2 g (4 8 . 5 m o 1 %) と、アクリルアミドビスホスフェート (ユニケミカル社製 ; ホスマーニ 2 P) 4 4 4 g (4 8 . 5 m o 1 %) と、エタノール (E t O H) 4 , 5 0 0 g を入れ、窒素ガスを導入しながら攪拌し、オイルバスの温度を重合温度となる 8 0 まで昇温した。

【 0 0 7 6 】

内温がエタノール還流温度の 7 8 に到達したことを確認後、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) (V - 5 9) の 1 0 質量 % E t O H 溶液と、アンモニウムパーオキシジサルフェイト ((N H 4) 2 S 2 O 8) の 1 0 質量 % D M F 溶液を、モノマーの総質量に対して各 0 . 5 質量 % ずつ、総量で 1 質量 % となるように投入した。この時若干の重合発熱が起こり、重合開始が確認された。6 時間重合させて、共重合体を含む E t O H 溶液を得た。 10

【 0 0 7 7 】

得られた E t O H 溶液は、アルミシャーレに入れ、1 0 5 のオーブンに 3 時間入れ、不揮発分測定、1 質量 % D M F 溶液にして G P C による分子量分布測定、オストワルド法による溶液粘度測定を行ったところ、残留モノマーの少ない高分子量体が得られた。

この実施例 3 から得られた溶液からは、重量平均分子量 6 9 , 0 0 0 で、重合しなかった残留モノマーと考えられる分子量が 3 0 0 以下のエリア面積は 3 % であり、重合は良好に進行したと考えられる。

【 0 0 7 8 】

得られた共重合体の溶液は、ポリテトラフルオロエチレンシートに流延し、空気流通式乾燥器に入れ、常温から 8 0 まで昇温して溶剤を完全に除いた後、湿度 4 3 % の室内で 2 4 時間放置して、膜厚 1 3 5 μ m の水に溶解しない高分子誘導体からなる膜を作製した。 20

この膜は、湿度 4 3 % の室内で 2 4 時間放置して、実施例 1 と同様にしてイオン導電性の測定を行ったところ、 $1 . 3 \times 1 0 ^ { - 5 } S / c m$ の値が得られた。次に、1 N 硫酸水溶液に 2 時間浸漬し、表面の水分を除いてから導電率の測定を行ったところ、 $1 . 1 \times 1 0 ^ { - 1 } S / c m$ の値が得られた。更に、この膜を 8 0 , 1 時間加熱して水分を除いた後、湿度 5 0 % の室内で 2 4 時間放置して導電率の測定を行ったところ、 $1 . 2 \times 1 0 ^ { - 3 } S / c m$ の値が得られた。

【 0 0 7 9 】

30

【表1】

項目	No.	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
配合量 (g)	KBE-AA	11	22	44	11
	AASO3H	385	392	392	385
	ホスマーニ2P	0	444	444	0
	EtOH	4,500	4,500	4,500	4,500
	触媒	Mix*	Mix*	Mix*	V-59
配合組成	架橋剤量(mol%)**	2	2	4	2
	イオン交換容量 (測定値)(meq/g)	4.17	8.7	8.43	3.8
溶液物性	外観	透明溶液	透明溶液	透明溶液	白濁溶液
	重量平均分子量***	20,000	68,000	69,000	5,700
	分子量300以下 エリア面積(%)	6	3	3	1
	溶液粘度(mPa·s)	5	9.9	16	2.2
高分子物性	水溶解性	水に不溶	水に不溶	水に不溶	水に不溶
	重合の状態	良好	良好	良好	低分子量
フィルム物性	不揮発分(105°C/3hrs)(%)	10	23	23	10
	フィルム特徴	脆い	良好	良好	白色・脆い
	膜厚(μm)	255	135	135	割れて 測定できず
導電率 (S/cm)	合成直後湿度 43%RH	2.5×10^{-7}	4.3×10^{-4}	1.3×10^{-5}	測定できず
	1N H ₂ SO ₄ 浸漬 2hrs 後 湿度 100%RH	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}	測定できず
	酸処理後 湿度 50%RH	3.5×10^{-5}	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	測定できず

* 触媒 : Mix = V - 59 + (NH₄)₂S₂O₈ (等質量)

** 架橋剤量 : ポリマー中のKBE-AAの割合

*** 重量平均分子量 : M_w (1質量%DMF溶液のGPCによる測定)

【0080】

注 : (1) KBE-AA : 3-トリエトキシシリルプロピルアクリルアミド。
 (2) AASO3H : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸。
 (3) (NH₄)₂S₂O₈ : アンモニウムパーオキシジサルフェイト。
 (4) V-59 : 2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)。
 (5) ホスマーニ2P : アクリルアミドビスホスフェート。
 (6) DMF : ジメチルホルムアミド。

【0081】

溶液粘度 :

10~23質量% (不揮発分の値) EtOH溶液のオストワルド粘度計による25の溶液粘度を測定した。

不揮発分 :

アルミシャーレに一定量はかりとり、105のオープンに3時間入れ、質量の減少から求めた。

膜厚 :

ミツトヨ社製のシックネスゲージ (ID C112B) で測定。

10

20

30

40

50

導電率(酸処理後) :

1N H₂SO₄に浸漬した後、H₂SO₄溶液をよく拭き取ったあと80°で1時間加熱して膜中の水分を除いた後、湿度50%RH下に24時間放置して測定。

【0082】

【表2】

項目	No.	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
配合量 (g)	KBE-AA	11	22	0	0	10
	AASO3H	385	392	385	392	
	ホスマーニ2P	0	444	0	444	
	EtOH	4,500	4,500	4,500	4,500	
	触媒	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Mix*	Mix*	
配合組成	架橋剤量(mol%)*	2	2	0	0	
	イオン交換容量 (測定値)(meq/g)	7.9	8	4.61	8.43	
溶液物性	外観	白濁溶液	透明溶液	透明溶液	透明溶液	20
	重量平均分子量***	10,000	46,000	18,000	45,000	
	分子量300以下 エリア面積(%)	54	32	4	7	
	溶液粘度(mPa·s)	2.2	5.9	2.2	5	
高分子物性	水溶解性	水に不溶	水に不溶	水に溶解	水に溶解	
	重合の状態	モノマー残存	モノマー残存	良好	良好	
フィルム物性	不揮発分(105°C/3hrs)(%)	11	21	10	19	
	フィルム特徴	白色・脆い	良好	脆い	良好	
	膜厚(μm)	230	251	割れて 測定できず	255	
導電率 (S/cm)	合成直後湿度43%RH	4.4×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻⁵	測定できず	2.7×10 ⁻⁵	30
	1N H ₂ SO ₄ 浸漬2hrs後 湿度100%RH	割れて 測定できず	割れて 測定できず	溶解して 測定できず	溶解して 測定できず	
	酸処理後 湿度50%RH	測定できず	測定できず	測定できず	測定できず	

* 触媒 : Mix = V - 59 + (NH₄)₂S₂O₈ (等質量)

** 架橋剤量 : ポリマー中のKBE-AAの割合

*** 重量平均分子量 : M_w (1質量%DMF溶液のGPCによる測定)

【0083】

表1, 2の結果より、実施例1~3の膜は、酸で処理した後はいずれも相対湿度100%での導電率が10⁻³~10⁻¹S/cmのオーダーであった。また、相対湿度50%での導電率が10⁻⁵~10⁻³S/cmのオーダーにあり、とりわけ、リン酸基及びスルホン酸基を共に含有する高分子膜は、10⁻³S/cmのオーダーで電解質素材としては良好な水準にあることがわかる。

【0084】

比較例と実施例を対比することにより、本発明のイオン伝導性高分子物質の誘導体からなる膜は、ガラス繊維などの補強材を用いなくても膜として実用的な強度を持ち、低湿度の環境下においても優れたイオン伝導性を示すことがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 山谷 正明

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

審査官 鈴木 亨

(56)参考文献 国際公開第2006/080159 (WO, A1)

特開2006-012527 (JP, A)

特開2001-283635 (JP, A)

特開2008-308658 (JP, A)

特開昭63-145326 (JP, A)

井上祥平, 宮田清蔵, 高分子材料の化学 第2版, 丸善株式会社, 1995年 4月 5日, 第4刷, 第120頁-第123頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44

C08F 6/00 - 246/00

C08F 301/00