

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-307718

(P2004-307718A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/02	CO8L 101/02	4FO71
CO8J 5/22	CO8J 5/22	4J002
CO8L 71/00	CO8L 71/00	5G301
CO8L 79/04	CO8L 79/04	5H026
HO1B 1/06	HO1B 1/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-105582 (P2003-105582)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成15年4月9日(2003.4.9)	(74) 代理人	100075557 弁理士 西教 圭一郎
		(74) 代理人	100101638 弁理士 廣瀬 峰太郎
		(72) 発明者	石川 淳一 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	尾身 毅彦 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性樹脂組成物、プロトン伝導性膜および架橋物

## (57) 【要約】

【課題】イオン伝導度が高く、耐水性および耐溶剤性に優れ、特に優れたメタノール遮断性を有し、しかも安価であるたプロトン伝導性樹脂組成物およびその樹脂からなるプロトン伝導性膜を提供する。

【解決手段】プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂と、塩基性基含有芳香族樹脂とが混合されていることを特徴とするプロトン伝導性樹脂組成物およびその樹脂からなるプロトン伝導性膜。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プロトン酸基を含有する架橋性芳香族樹脂と、塩基性基を含有する芳香族樹脂とを含むことを特徴とするプロトン伝導性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

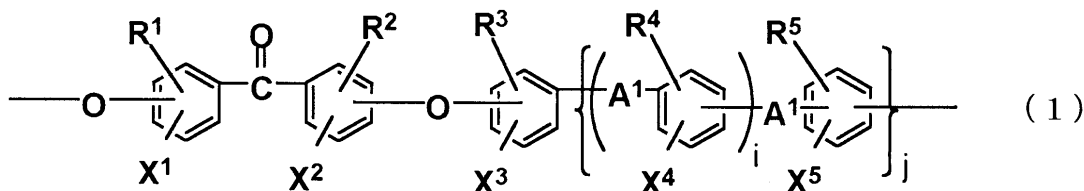
プロトン酸基を含有する架橋性芳香族樹脂が、プロトン酸基とともに、カルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、芳香環に直接結合した炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基またはメチレン基とを有する、光、熱または電子線により架橋可能な芳香族ポリエーテルであることを特徴とする請求項 1 記載のプロトン伝導性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

プロトン酸基を含有する架橋性芳香族樹脂が、全繰り返し構造単位に対し、下記繰り返し構造単位 (1) を 10 ~ 100 モル%、および下記繰り返し構造単位 (2) を 0 ~ 90 モル% 含む重合体であって、繰り返し構造単位 (1) からなる重合体においては、 $R^1 \sim R^5$  の少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 10 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基を示すかまたは  $A^1$  の少なくとも 1 つがメチレン基を示しかつ  $X^1 \sim X^5$  の少なくとも 1 つがプロトン酸基を示し、繰り返し構造単位 (1) と繰り返し構造単位 (2) とを含む重合体においては、 $R^1 \sim R^{10}$  の少なくとも 1 つが炭素数 1 ~ 10 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基を示すかまたは  $A^1 \sim A^3$  の少なくとも 1 つがメチレン基を示しかつ  $X^1 \sim X^{10}$  の少なくとも 1 つがプロトン酸基を示す芳香族ポリエーテルケトンであることを特徴とする請求項 2 記載のプロトン伝導性樹脂組成物。

繰り返し構造単位 (1) :

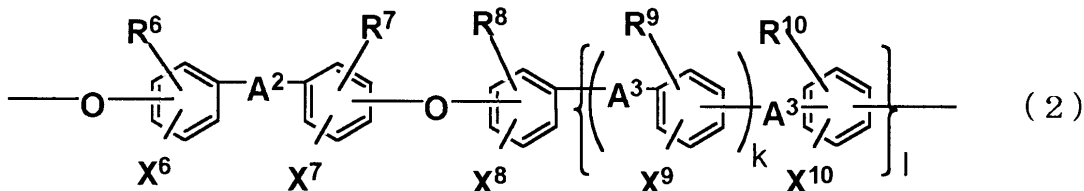
## 【化 1】



〔式中、 $R^1 \sim R^5$  はそれぞれ独立して H、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基を示す。 $X^1 \sim X^5$  はそれぞれ独立して H またはプロトン酸基を示す。 $A^1$  はそれぞれ独立してその部分で直接結合するかあるいは  $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$  または  $-CO-$  を示す。 $i$  および  $j$  はそれぞれ独立して 0 または 1 である。芳香環の水素原子は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基、プロトン酸基、Cl、F または  $CF_3$  で置換されていてもよい。〕

繰り返し構造単位 (2) :

## 【化 2】



〔式中、 $R^6 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立して H、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基を示す。 $X^6 \sim X^{10}$  はそれぞれ独立して H またはプロトン酸基を示す。 $A^2$  および  $A^3$  はそれぞれ独立してその部分で直接結合するかあるいは  $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$  または  $-CO-$  を示す。 $k$  および  $l$  はそれぞれ独立して 0 または 1 である。芳香環の水素原子は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルケニル基、プロトン酸基、Cl、F または  $CF_3$  で置換されていてもよい。〕

10

20

30

40

50

## 【請求項 4】

プロトン酸基が、式



〔式中 n は 0 ~ 10 の整数を示す。Y は H、Na または K を示す。〕

で表されるスルホン酸基であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載のプロトン伝導性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

塩基性基を有する芳香族樹脂がポリエーテルピリジンであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 項のうちのいずれかに記載のプロトン伝導性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のうちのいずれかのプロトン伝導性樹脂組成物を製膜してなるプロトン伝導性膜。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のうちのいずれかのプロトン伝導性樹脂組成物または請求項 6 のプロトン伝導性膜を光、熱および電子線から選ばれる 1 種または 2 種以上の架橋手段によって架橋してなる架橋物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、プロトン伝導性樹脂組成物、プロトン伝導性膜および架橋物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、環境問題の点から、新しいエネルギー蓄電素子または発電素子が社会で強く求められている。燃料電池もその 1 つとして注目されており、低公害、高効率という特徴から最も期待される発電素子である。特に、電解質として高分子膜を使用する固体高分子型燃料電池は、他の型の燃料電池に比べ動作温度が低温、小型化が容易、高出力などの利点から研究開発が盛んに行われている。

## 【0003】

固体高分子型燃料電池に用いる高分子電解質膜には高いイオン伝導性が要求される。このようなイオン伝導性高分子電解質膜材料としては、パーフルオロカーボンスルホン酸などの超強酸基含有フッ素系高分子が知られている。しかしながら、これらの高分子電解質材料はフッ素系の高分子であるため、非常に高価である。また、これらの高分子の持つガラス転移温度が低いことおよび操作温度である 100 前後での水分保持が十分でないことより、100 以上の高温ではイオン伝導度が急激に低下し電池として作用できなくなるという問題がある。

## 【0004】

このため、パーフルオロカーボンスルホン酸に代わる高分子電解質膜として、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアゾールなどの芳香族ポリマーをスルホン化した安価な炭化水素系高分子電解質膜が研究されている。しかしながら、これらのスルホン化芳香族樹脂からなる電解質膜はパーフルオロカーボンスルホン酸に比べ、室温でのイオン伝導度が低い欠点がある。イオン伝導度を向上させるには、スルホン酸基の導入量を増やせばよいが、スルホン化芳香族樹脂においてスルホン酸基の導入量を増やすと、耐水性および耐溶剤性が低下し、膨潤が起こるといった問題がある。

## 【0005】

また、スルホン化芳香族樹脂と塩基性樹脂とを複合化することが行われている。これは、スルホン化芳香族樹脂中のスルホン酸基などの酸性基を、塩基性樹脂によって架橋することにより、スルホン酸基量の増加による耐水性および耐溶剤性の低下、膨潤などを防止しようとするものである。たとえば、スルホン酸基を有するポリエーテルスルホン、スルホン酸基を有するポリエーテルケトンなどの酸性樹脂と、ポリベンズイミダゾールなどの塩基性樹脂とを含む樹脂組成物が知られている（たとえば、特許文献 1 参照）。こ

10

20

30

40

50

のような樹脂組成物においては、酸性樹脂の耐水性および耐溶剤性の低下、膨潤などは抑制されるものの、酸性樹脂が本来有する良好なイオン伝導性が著しく損なわれる。従って、このような樹脂組成物を、燃料電池の電解質膜材料などとして使用することはできない。

【0006】

【特許文献1】

国際公開第99/54389号パンフレット

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、プロトン伝導性が高くかつ耐水性、耐溶剤性に優れ、膨潤などを起こすことがなく、しかも安価であるプロトン伝導性樹脂組成物およびプロトン伝導性膜ならびにそれらの架橋物を提供することである。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、高いイオン伝導性、耐水性および耐溶剤性を併せ持つ、新規なプロトン伝導性材料を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明は、プロトン酸基を含有する架橋性芳香族樹脂と、塩基性基を含有する芳香族樹脂とを含むことを特徴とするプロトン伝導性樹脂組成物である。

20

【0010】

本発明に従えば、プロトン酸基を含有する架橋性芳香族樹脂（以後「プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂」と称す）と塩基性基を含有する芳香族樹脂（以後「塩基性基含有芳香族樹脂」と称す）とを複合化することによって、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が本来有している非常に良好なイオン伝導性を損なうことなく、耐水性および耐溶剤性が高く、特に顕著なメタノール遮断性を示し、たとえば、燃料電池、特に水素、メタノールなどを燃料に用いる燃料電池における電解質膜（イオン伝導性高分子膜）の材料として有用な樹脂組成物を得ることができる。

【0011】

また本発明のプロトン伝導性樹脂組成物は、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が、プロトン酸基とともに、カルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素数1～10のアルキル基、芳香環に直接結合した炭素数1～10のアルケニル基またはメチレン基とを有する、光、熱または電子線により架橋可能な芳香族ポリエーテルであることを特徴とする。

30

【0012】

本発明に従えば、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の中でも、その主鎖中にカルボニル基を含み、かつ主鎖を構成する芳香環上に炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数1～10のアルケニル基を有する芳香族ポリエーテル、およびその主鎖中にカルボニル基とメチレン基とを含む芳香族ポリエーテルが好ましい。これらの芳香族ポリエーテルは、プロトン伝導性、耐水性および耐溶剤性にさらに優れている。

【0013】

また本発明のプロトン伝導性樹脂組成物は、プロトン酸基を含有する架橋性芳香族樹脂が、全繰り返し構造単位に対し、下記繰り返し構造単位(1)を10～100モル%、および下記繰り返し構造単位(2)を0～90モル%含む重合体であって、繰り返し構造単位(1)からなる重合体においては、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも1つが炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数1～10のアルケニル基を示すかまたは $A^1$ の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1 \sim X^5$ の少なくとも1つがプロトン酸基を示し、繰り返し構造単位(1)と繰り返し構造単位(2)とを含む重合体においては、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも1つが炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数1～10のアルケニル基を示すかまたは $A^1 \sim A^3$ の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1 \sim X^{10}$ の少なくとも1つがプロトン酸基を示す芳香族ポリエーテルケトンであることを特徴とする。

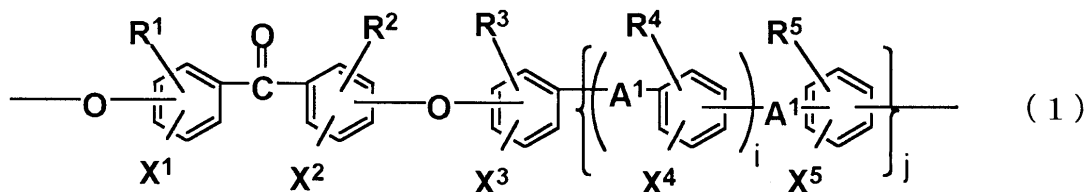
40

50

【0014】

繰返し構造単位(1) :

【化3】



【0015】

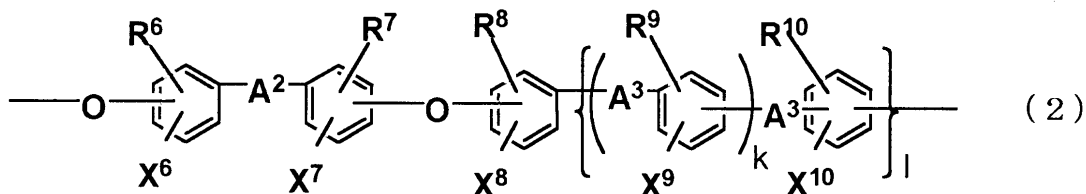
[式中、 $R^1 \sim R^5$  はそれぞれ独立してH、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルケニル基を示す。 $X^1 \sim X^5$  はそれぞれ独立してHまたはプロトン酸基を示す。 $A^1$  はそれぞれ独立してその部分で直接結合するかあるいは $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を示す。 $i$ および $j$ はそれぞれ独立して0または1である。芳香環の水素原子は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基、プロトン酸基、Cl、Fまたは $CF_3$ で置換されていてもよい。]

10

【0016】

繰返し構造単位(2) :

【化4】



20

【0017】

[式中、 $R^6 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立してH、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルケニル基を示す。 $X^6 \sim X^{10}$  はそれぞれ独立して、Hまたはプロトン酸基を示す。 $A^2$  および $A^3$  はそれぞれ独立してその部分で直接結合するかあるいは $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を示す。 $k$ および $l$ はそれぞれ独立して0または1である。芳香環の水素原子は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基、プロトン酸基、Cl、Fまたは $CF_3$ で置換されていてもよい。]

30

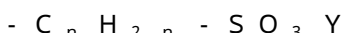
【0018】

本発明に従えば、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の中でも、特定の繰返し構造単位を含むものが特に好ましい。このものは、プロトン伝導性、耐水性および耐溶剤性に一層優れている。

【0019】

また本発明のプロトン伝導性樹脂組成物は、プロトン酸基が、式

40



[式中 $n$ は0～10の整数を示す。 $Y$ はH、NaまたはKを示す。]

で表されるスルホン酸基であることを特徴とする。

【0020】

本発明に従えば、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂におけるプロトン酸基が特定のスルホン酸基であることが好ましい。これによって、該樹脂のプロトン伝導性が一層向上する。

【0021】

また本発明のプロトン伝導性樹脂組成物は、前述の塩基性基含有芳香族樹脂がポリエーテルピリジンであることを特徴とする。

50

## 【0022】

本発明に従えば、塩基性基含有芳香族樹脂の中でも、ポリエーテルピリジンが好ましい。ポリエーテルピリジンは、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂、特にプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルとの相溶性に優れ、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂のプロトン伝導性を保持しながら、その耐水性および耐溶剤性を向上させる効果が特に大きい。

## 【0023】

本発明は、前述のうちのいずれかのプロトン伝導性樹脂組成物を製膜してなるプロトン伝導性膜である。

## 【0024】

本発明に従えば、プロトン伝導性樹脂組成物を製膜することによって、高いプロトン伝導性、耐水性および耐溶剤性を併せ持ち、たとえば、燃料電池、特にメタノールなどのアルコール、水素などを燃料にする燃料電池の電解質膜として有用なプロトン伝導性膜を得ることができる。

10

## 【0025】

本発明は、前述のうちのいずれかのプロトン伝導性樹脂組成物またはプロトン伝導性膜を光、熱および電子線から選ばれる1種または2種以上の架橋手段によって架橋してなる架橋物である。

## 【0026】

本発明に従えば、プロトン伝導性樹脂組成物またはプロトン伝導性膜を架橋することによって、その機械的強度を向上させるとともに、耐水性および耐溶剤性をより一層高めることができる。特に架橋後のプロトン伝導性膜は、膜厚方向の架橋密度が均一であり、変性、劣化がないので、プロトン伝導性、耐水性、耐溶剤性などの特性を非常に長期間にわたって高水準で保持することができる。

20

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

本発明のプロトン伝導性樹脂組成物は、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂と塩基性基含有芳香族樹脂とを含む。

## 【0028】

## [プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂]

プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂としては、プロトン酸基および架橋基を有する芳香族樹脂を使用でき、その中でも、主鎖が脂肪族鎖を有さず、芳香環または芳香環とその連結基とで構成される直鎖状芳香族樹脂であって、その構成単位の一部または全部がプロトン酸基を有し、かつ、主鎖、側鎖または末端に架橋基を有する樹脂が好ましい。なお、本発明において、樹脂とは、1または2以上の繰り返し構造からなる単一の樹脂のみならず、繰り返し構造の異なる2種以上の樹脂を混合した樹脂組成物をも包含する。

30

## 【0029】

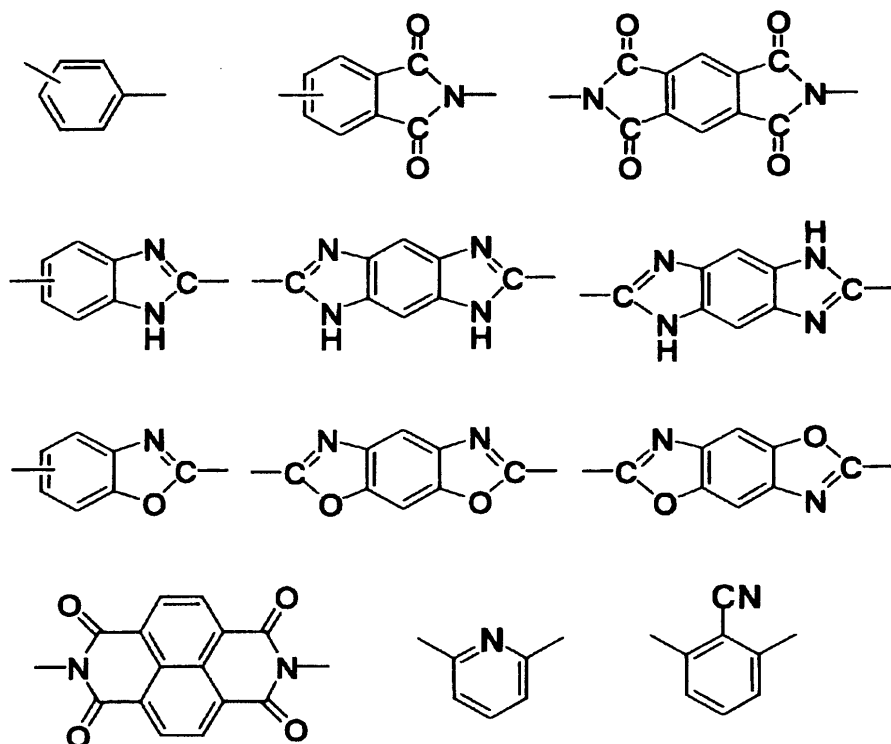
主鎖が脂肪族鎖を有さず、芳香環または芳香環とその連結基とで構成される直鎖状芳香族樹脂としては、たとえば、主鎖が下記に示される繰り返し構造単位の1種または2種以上を含み、これらの繰り返し単位が直接結合するかまたは連結基によって結合されている直鎖状芳香族樹脂などが挙げられる。

40

## 【0030】

(繰り返し構造単位)

## 【化5】



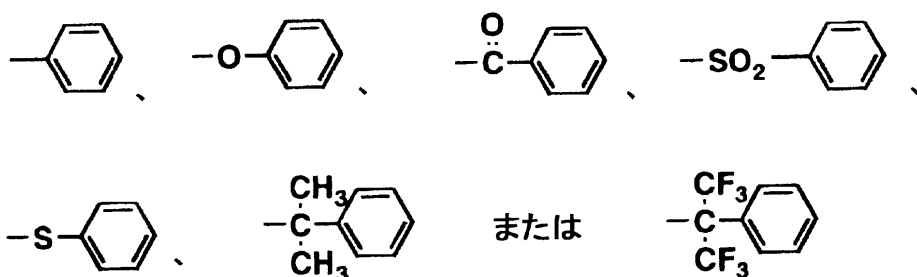
10

20

## 【0031】

これらの繰り返し構造単位中の芳香環は、その水素原子の一部または全部が、 $-C_n H_{2n} - SO_3 Y$ 、 $-C_n H_{2n} - COOY$ 、 $-C_n H_{2n} - PO_3 Y_2$ 、 $-C_n H_{2n+1}$ 、 $-C_n H_{2n} - CH=CH-R^a$ 、 $-C_n H_{2n} - C=C-R^a$  (式中nおよびYは前記に同じ。R<sup>a</sup>はHまたはフェニル基を示す。)、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $Br$ 、 $CF_3$ 、

## 【化6】



30

などの置換基の1種または2種以上によって置換されていてもよい。

## 【0032】

繰り返し構造単位を結合する連結基としては、たとえば、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NH$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、9,9-フルオレン基などが挙げられる。

## 【0033】

このような直鎖状芳香族樹脂の具体例としては、たとえば、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾール、芳香族ポリエステル、芳香族ポリカーボネートなどが挙げられる。これらの中でも、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールなどが好ましく、未架橋時の有機溶媒に対する溶解性に優れ、製膜などの加工が容易であり、かつ熱水、酸、アルカリ水、アルコール類などによる加水分解を受けない芳香族ポリエーテルが特に好ましい。芳香族ポリエーテルとしては、たとえば、ポリフェニレンオキシドなど、芳香環の連結基がエーテル基のみからなる芳香族ポリエーテル、連結基がエーテル基とカルボニル基からなるポリエーテルケトン、連結基がエーテル基とスルホン基からなるポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエー

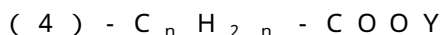
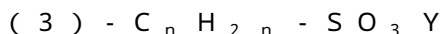
40

50

テルピリジンなどが挙げられる。

【0034】

直鎖状芳香族樹脂が有するプロトン酸基としては、たとえば、下記式(3)で表されるスルホン酸基、下記式(4)で表されるカルボン酸基、下記式(5)で表されるホスホン酸基などが挙げられる。これらの中でも、下記式(3)で表されるスルホン酸基が好ましく、下記式(3)において $n = 0$ であるスルホン酸基が特に好ましい。



(式中 $n$ および $Y$ は前記に同じ。)

10

【0035】

プロトン酸基含有量は特に制限されないけれども、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂におけるイオン交換基当量にして、好ましくは $200 \sim 5000 \text{ g / モル}$ 、より好ましくは $200 \sim 1000 \text{ g / モル}$ である。ここで、イオン交換基当量とは、プロトン酸基1モル当たりの樹脂重量で定義され、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基のモル数の逆数を意味する。すなわち、イオン交換基当量が小さいほど、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基量が多いことを示す。

【0036】

直鎖状芳香族樹脂が有する架橋基は、プロトン酸基から誘導されず、かつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基である。

20

【0037】

本発明における架橋とは、高分子鎖同士が共有結合により結合されることであり、解離や再結合を繰り返すイオン結合や水素結合などによる高分子鎖同士の相互作用は含まない。

【0038】

本発明におけるプロトン酸基から誘導されない架橋とは、高分子鎖同士を結合させるためにプロトン酸基を用いない架橋をいう。言い換えれば、架橋後に高分子鎖同士を結合する基または鎖がプロトン酸基から誘導された基または鎖ではない架橋をいう。すなわち、本発明のプロトン酸基から誘導されない架橋には、架橋反応時にプロトン酸基が化学的に反応する架橋はもちろん、事前にプロトン酸基を介して架橋基を導入し、その後に架橋する架橋も含まれない。プロトン酸基から誘導されない架橋は、樹脂のプロトン酸基量を減少(イオン交換基当量を増大)させることなく、樹脂の架橋密度を制御することができるので好ましい。

30

【0039】

本発明における脱離成分を生成しない架橋とは、脱離成分のない反応により、高分子鎖同士を結合する架橋機構を示す。ここで、脱離成分とは、たとえば、フリーデルクラフト反応におけるハロゲン化炭化水素または塩、縮合反応における水、ハロゲン化水素または塩といった、反応において生成し、樹脂鎖と結合していない副生物を示す。脱離成分を生成しない架橋は、脱離成分による電極材料の変性、劣化がなく、膜厚方向での架橋密度が均一であり、厚膜化が容易で、製造装置を腐食するガスも発生しないため好ましい。

【0040】

架橋基としては、たとえば、主鎖中に含まれるカルボニル基、主鎖中に含まれるメチレン基、主鎖中に含まれる芳香環に直接結合した炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、主鎖中に含まれる芳香環に直接結合した炭素数 $1 \sim 10$ のアルケニル基、炭素間二重結合含有基、炭素間三重結合含有基などが挙げられる。

40

【0041】

架橋基がカルボニル基と、メチレン基、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基または炭素数 $1 \sim 10$ のアルケニル基である場合は、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を構成する繰り返し単位1単位中にプロトン酸基とともに、カルボニル基と、アルキル基、アルケニル基およびメチレン基の少なくとも1種とを同時に含有することが可能になり、著しく高い架橋密度を得ることができるため、特に好ましい。また、この架橋機構は架橋により生成する結

50

合中にラジカルの攻撃を受けやすい3級炭素の位の水素を含まないため、特に好ましい。好ましい架橋基の組み合わせとしては、カルボニル基とアルキル基またはアルケニル基との組み合わせ、カルボニル基とメチレン基との組み合わせなどが挙げられる。

## 【0042】

架橋基がカルボニル基、メチレン基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基などであるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂において、これらの架橋基が架橋反応に関与する機構を、ポリマー主鎖中にカルボニル基を含みかつポリマー主鎖中の芳香環にメチル基が直接結合している場合を例にとり、下記反応式に基づいて説明する。

## 【0043】

## 【化7】



10

20

## 【0044】

上記反応式に示すように、紫外線照射や加熱処理などによってエネルギーが供給されると、ベンゾフェノン上にラジカルが発生し、これがメチル基から水素を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルの二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルカップリング反応、アルコール性炭素ラジカルの二量化のような反応が起こることで、ポリマー同士の架橋が起こっていると推定される。

30

## 【0045】

また架橋基が炭素間二重結合含有基または炭素間三重結合含有基である場合は、主として、加熱するによって、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂を架橋させることができ、樹脂の耐溶剤性および耐熱性を向上させることができる。

## 【0046】

各架橋基の具体例は、次のとおりである。

炭素数1～10のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素数1～10の直鎖または分岐鎖状アルキル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基などが好ましい。

40

## 【0047】

炭素数1～10のアルケニル基としては、たとえば、ビニル基、プロピニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、1-ノネニル基、1-デセニル基などの炭素数1～10の直鎖状アルケニル基が挙げられる。これらの中でも、プロピニル基、ブテニル基などが好ましい。

## 【0048】

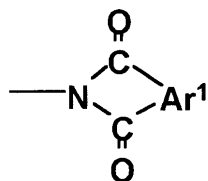
炭素間二重結合含有基および炭素間三重結合含有基には、直鎖状芳香族樹脂の側鎖に置換する基と、直鎖状芳香族樹脂の末端に置換する基とがある。側鎖に置換する基としては、

50

たとえば、基  $C_n H_{2n} - CH = CH - R^a$  (式中  $n$  および  $R^a$  は前記に同じ。)、基  $C_n H_{2n} - C \equiv C - R^a$  (式中  $n$  および  $R^a$  は前記に同じ。 ) などが挙げられる。末端に置換する基としては、たとえば、下記式 (6) で表される基、下記式 (7) で表される基などが挙げられる。

【0049】

【化8】



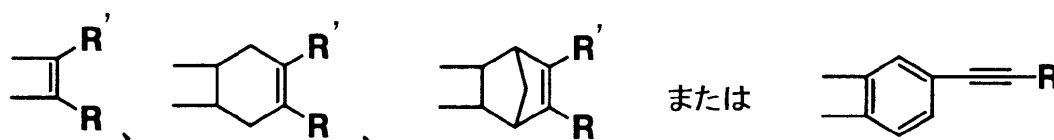
(6)

10

【0050】

〔式中、 $Ar^1$  は、

【化9】



20

を示す。R および R' は同一または異なって、H、メチル基、エチル基またはフェニル基を示す]

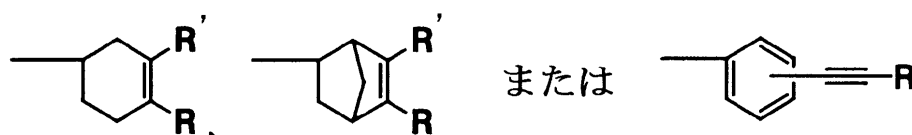
【0051】

$NHCO - Ar^2$

(7)

〔式中、 $Ar^2$  は

【化10】



30

を示す。R および R' は同一または異なって、前記に同じ。]

【0052】

前述のようなプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の中でも、直鎖状芳香族樹脂であって、プロトン酸基とともに、架橋基としてカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素数1~10のアルキル基、芳香環に直接結合した炭素数1~10のアルケニル基またはメチレン基を有するものが好ましい。直鎖状芳香族樹脂としては、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールなどが好ましい。これらの中でも、未架橋時の有機溶媒に対する溶解性、製膜性、熱水、酸、アルカリ水、アルコール類などに対する加水分解性を考慮すると、芳香族ポリエーテルが好ましい。

40

【0053】

架橋基として、カルボニル基と、芳香環に直接結合した炭素数1~10のアルキル基、芳香環に直接結合した炭素数1~10のアルケニル基またはメチレン基とを有する、プロトン酸基含有芳香族ポリエーテルの具体例としては、全繰り返し構造単位に対し、下記繰り返し構造単位(1)を10~100モル%、および下記繰り返し構造単位(2)を0~90モル%含む重合体であって、繰り返し構造単位(1)からなる重合体においては、 $R^1$ ~ $R^5$ の少なくとも1つが炭素数1~10のアルキル基もしくは炭素数1~10のアルケニル基を示すかまたは $A^1$ の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1$ ~ $X^5$ の少なくとも1つがプロトン酸基を示し、繰り返し構造単位(1)と繰り返し構造単位(2)とを

50

含む重合体においては、 $R^1 \sim R^{10}$  の少なくとも1つが炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数1～10のアルケニル基を示すかまたは $A^1 \sim A^3$  の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1 \sim X^{10}$  の少なくとも1つがプロトン酸基を示す芳香族ポリエーテルケトンなどが挙げられる。

【0054】

なお、繰り返し構造単位(1)および繰り返し構造単位(2)は、いずれも、プロトン酸基と架橋基の両方を含む単位、プロトン酸基または架橋基を含む単位、および両方を含まない単位といった、任意の形態をとることができる。繰り返し構造単位(1)および(2)は、それぞれ、複数の形態で存在してもよい。

【0055】

このようなプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルケトンは、繰り返し構造単位(1)10～100モル%および繰り返し構造単位(2)0～90モル%を含んでいれば、繰り返し構造単位(1)および(2)以外の繰り返し構造単位を含んでいてもよい。

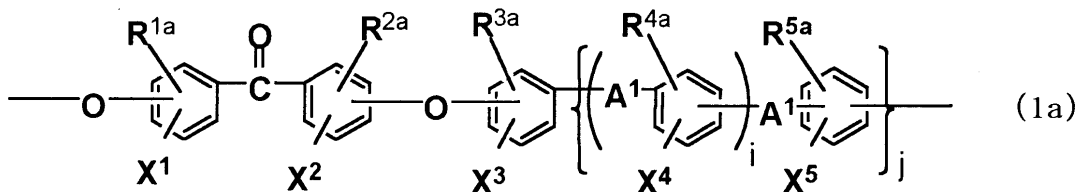
【0056】

繰り返し構造単位(1)またはそれと繰り返し構造単位(2)とを含む芳香族ポリエーテルケトンの中でも、全繰り返し構造単位に対し、下記の繰り返し構造単位(1a)を10～100モル%、および下記の繰り返し構造単位(2a)を0～90モル%含む重合体であって、繰り返し構造単位(1a)からなる重合体においては、 $R^{1a} \sim R^{5a}$  の少なくとも1つが炭素数1～10のアルキル基を示すかまたは $A^1$  の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1 \sim X^5$  の少なくとも1つがプロトン酸基を示し、繰り返し構造単位(1a)と繰り返し構造単位(2a)とを含む重合体においては、 $R^{1a} \sim R^{10a}$  の少なくとも1つが炭素数1～10のアルキル基を示すかまたは $A^1 \sim A^3$  の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1 \sim X^{10}$  の少なくとも1つがプロトン酸基を示す芳香族ポリエーテルケトンが好ましい。

【0057】

繰り返し構造単位(1a)：

【化11】



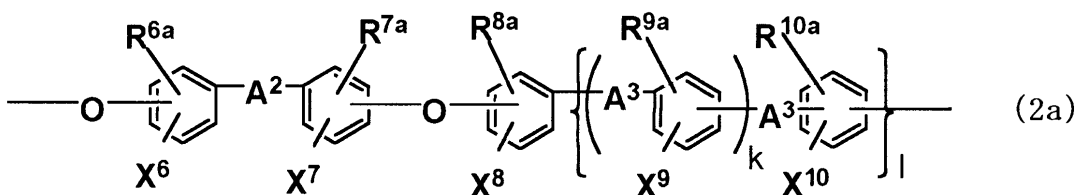
【0058】

〔式中、 $R^{1a} \sim R^{5a}$  はそれぞれ独立してHまたは炭素数1～10のアルキル基を示す。 $X^1 \sim X^5$ 、 $A^1$ 、 $i$ および $j$ は前記に同じ。芳香環の水素原子は、炭素数1～10のアルキル基、プロトン酸基、Cl、Fまたは $CF_3$ で置換されていてもよい。〕

【0059】

繰り返し構造単位(2a)：

【化12】



【0060】

〔式中、 $R^{6a} \sim R^{10a}$  はそれぞれ独立してHまたは炭素数1～10のアルキル基を示す。 $X^6 \sim X^{10}$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $k$ および $l$ は前記に同じ。芳香環の水素原子は、炭素数1～10のアルキル基、プロトン酸基、Cl、Fまたは $CF_3$ で置換されていてもよい。〕

10

20

30

40

50

]

## 【0061】

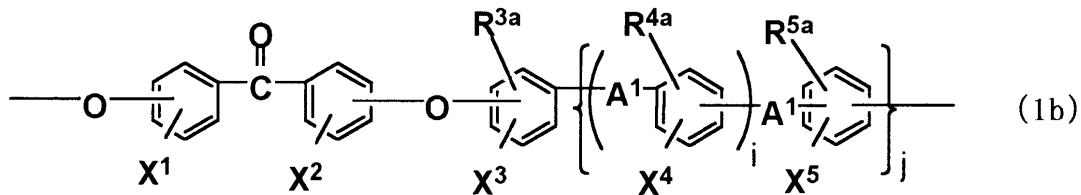
繰り返し構造単位(1a)またはそれと繰り返し構造単位(2a)とを含む芳香族ポリエーテルケトンの中でも、下記の繰り返し構造単位(1b)を10~100モル%、および下記の繰り返し構造単位(2b)を0~90モル%含む重合体であって、繰り返し構造単位(1b)からなる重合体においては、 $R^{3a} \sim R^{5a}$ の少なくとも1つが炭素数1~10のアルキル基を示すかまたは $A^1$ の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1 \sim X^2$ の少なくとも1つがプロトン酸基を示し、繰り返し構造単位(1b)と繰り返し構造単位(2b)とを含む重合体においては、 $R^{3a} \sim R^{5a}$ および $R^{8a} \sim R^{10a}$ の少なくとも1つが炭素数1~10のアルキル基を示すかまたは $A^1$ および $A^3$ の少なくとも1つがメチレン基を示しかつ $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^6$ および $X^7$ の少なくとも1つがプロトン酸基を示す芳香族ポリエーテルケトンが特に好ましい。

10

## 【0062】

繰り返し構造単位(1b)：

## 【化13】



20

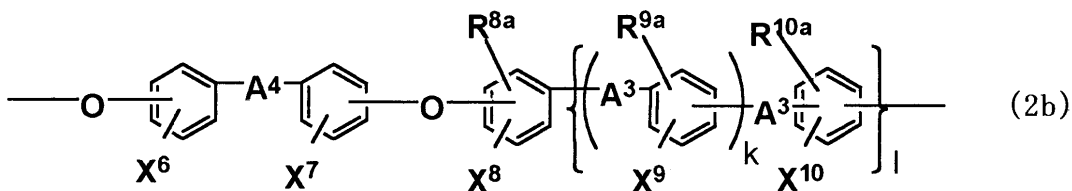
## 【0063】

〔式中、 $R^{3a} \sim R^{5a}$ 、 $X^1 \sim X^5$ 、 $A^1$ 、 $i$ および $j$ は前記に同じ。芳香環の水素原子は、炭素数1~10のアルキル基、プロトン酸基、Cl、Fまたは $CF_3$ で置換されていてもよい。〕

## 【0064】

繰り返し構造単位(2b)：

## 【化14】



30

## 【0065】

〔式中、 $R^{8a} \sim R^{10a}$ 、 $X^6 \sim X^{10}$ 、 $A^3$ 、 $k$ および $l$ は前記に同じ。 $A^4$ は $-SO_2-$ または $-CO-$ を示す。芳香環の水素原子は、炭素数1~10のアルキル基、プロトン酸基、Cl、Fまたは $CF_3$ で置換されていてもよい。〕

## 【0066】

繰り返し構造単位(1b)または繰り返し構造単位(1b)と繰り返し構造単位(2b)とを含む芳香族ポリエーテルケトンにおいては、プロトン酸基が、電子吸引基である $-SO_2-$ または $-CO-$ に直接結合した芳香環に結合していることから、他の芳香環に結合したプロトン酸基に比べ、結合力が強く、分解、解離を受けにくい。なお、既存の芳香族ポリエーテルケトンを発煙硫酸などでスルホン化した場合には、電子吸引基である $-SO_2-$ または $-CO-$ に直接結合していない芳香環にスルホン酸基が導入されることが知られている。

40

## 【0067】

繰り返し構造単位(1)または該単位(1)と繰り返し構造単位(2)とを含むプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルケトンは、以下の方法によって得ることができる。

50

## 【0068】

たとえば、下記式(8)および(9)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、下記式(10)および(11)で表される芳香族ジハライド化合物とを縮合重合させることにより製造する方法を挙げることができる。

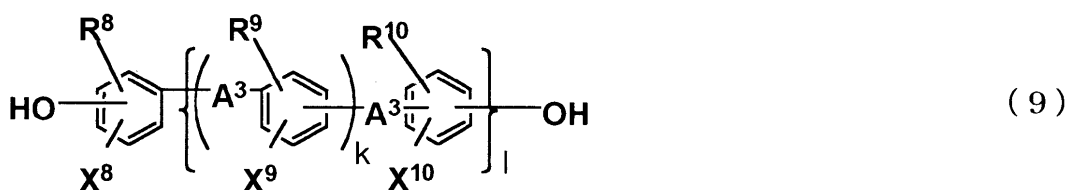
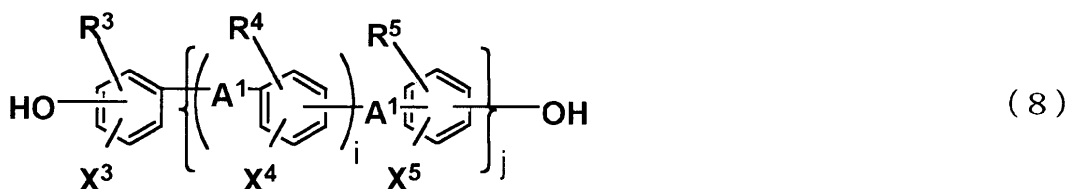
## 【0069】

ここで、重縮合の条件は、従来公知の方法に基づいて適宜選択することができる。条件選択にあたっては、たとえば、「新高分子実験学3高分子の合成・反応(2)」155~157頁〔共立出版(1996年)〕、「実験化学講座28高分子化学」326~332頁〔丸善株式会社(1992年)〕、「新実験化学講座19高分子化学(I)」137~138頁〔丸善株式会社(1978年)〕などに記載の方法に従えばよい。

10

## 【0070】

## 【化15】



20



30



## 【0071】

〔式中、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 $X^1 \sim X^{10}$ 、 $A^1 \sim A^3$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ および $l$ は前記に同じ。  
Zはハロゲンまたはニトロ基を示す。芳香環の水素原子は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルケニル基、プロトン酸基、Cl、Fまたは $CF_3$ で置換されていてもよい。〕

40

## 【0072】

芳香族ジヒドロキシ化合物(8)、(9)および芳香族ジハライド化合物(10)、(11)の中から、プロトン酸基および/またはアルキル基を含有するもの、およびこれらの基を含有しないものを適宜選択して組み合わせ、かつそれらの使用量を適宜調整することによって、所望のプロトン酸基量および/またはアルキル基量を有する芳香族ポリエーテルケトンを得ることができる。

## 【0073】

50

たとえば、化合物(8)~化合物(11)をそれぞれ1モルずつ縮合重合すると、繰り返し構造単位(1)0.5モル、繰り返し構造単位(2)0.5モル、化合物(8)と化合物(10)とから誘導される繰り返し構造単位0.5モルおよび化合物(9)と化合物(11)とから誘導される繰り返し構造単位0.5モルを含み、これら4つの繰り返し構造単位を、全繰り返し構造単位に対してそれぞれ25モル%ずつ有する芳香族ポリエーテルケトンが得られる。

【0074】

また、繰り返し構造単位(1)を含むプロトン酸基含有架橋性芳香族ポリエーテルケトンは、アルキル基、アルケニル基またはメチレン基を有する芳香族ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどの芳香族ポリエーテルケトンに、公知のスルホン化、アルキルスルホン化などの方法により所望量のプロトン酸基を導入することによっても製造することができる。スルホン化は、公知のスルホン化剤、たとえば、濃硫酸(特開昭57-25328号公報、

Macromolecular Rapid Communications, 19, 135(1998))、発煙硫酸(特表平11-502245号公報、Macromolecular Chemistry and Physics, 199, 1421(1998))、クロロスルホン酸(Journal of Applied Polymer Science, 70, 477(1998))、メタンスルホン酸(Macromolecules, 27, 6267(1994))などを作用させることにより行われる。アルキルスルホン化は、たとえば、サルトン化合物を用いる方法(Journal of American Chemical Society, 76, 5357(1954))、樹脂の芳香環の水素をリチウムに置換し、次いでジハロゲノアルカンでハロゲノアルキル基に代え、スルホアルキル基に変換する方法、テトラメチレンハロゲニウムイオンを用いてハロゲノブチル基を導入し、次いでハロゲンをスルホン酸基に変換する方法、アルキルスルホン化しようとする化合物をホルムアルデヒドおよび亜硫酸と反応させる方法(Journal of American Chemical Society, 92, 861(1970))などにより行われる。

【0075】

芳香族ジヒドロキシ化合物(8)および(9)の具体例を示す。

アルキル基を有しない芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジメチルベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1,4-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどが挙げられる。

【0076】

アルキル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物としては、メチルハイドロキノン、2,6-ジメチルハイドロキノン、2,3,5-トリメチルハイドロキノン、2,3,5,6-テトラメチルハイドロキノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

、 -ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどが挙げられる。

【0077】

アリル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2-アリルヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアリルビフェニル、ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)プロパンなどが挙げられる。

【0078】

プロトン酸基含有芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前記芳香族ジヒドロキシ化合物およびアルキル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキルスルホン化物などが挙げられる。なお、スルホン化物およびアルキルスルホン化物はNa、Kなどのアルカリ金属の塩も含む。芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化およびアルキルスルホン化は、前述の方法と同様に行われる。

10

【0079】

芳香族ジハライド化合物(10)および(11)の具体例を示す。

アルキル基を有しない芳香族ジハライド化合物としては、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼンなどが挙げられる。

20

【0080】

アルキル基含有芳香族ジハライド化合物としては、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラメチル-5,5'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジクロロジフェニルスルホンなどが挙げられる。

【0081】

プロトン酸基含有ジヒドロキシ化合物としては、前記芳香族ジヒドロキシ化合物およびアルキル基含有芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキルスルホン化物などが挙げられる。スルホン酸基含有芳香族ジハライド化合物は、芳香族ジハライド化合物またはアルキル基含有芳香族ジハライド化合物をスルホン化することにより得ることができる。スルホン化は前述の方法と同様に行われる。なお、スルホン化物およびアルキルスルホン化物はNa、Kなどのアルカリ金属の塩も含む。

30

【0082】

本発明におけるプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の分子量に特に制限はないが、製膜性を考慮すると、その分子量が還元粘度(  $\eta_{inh}$  )にして0.1~5.0 dl/g、好ましくは0.2~3.0 dl/g、さらに好ましくは0.3~1.8 dl/gである。還元粘度は、溶媒中、ポリマーまたは前駆体濃度0.5 g/dl、35℃で測定した値である。分子量が還元粘度にして0.1 dl/gを著しく下回ると、得られる樹脂の機械的強度が低くなり、製膜時や取り扱い時に割れなどが発生するおそれがある。ただし、分子量が低い場合でも、製膜と同時に架橋処理を施せば、機械特性に優れた架橋膜を得ることができる。また、末端に架橋基を有する樹脂の場合には、分子量が低い方が、架橋密度の高い膜を得ることができる。分子量が還元粘度にして5.0 dl/gを大きく超えると、樹脂の溶剤に対する溶解性が低下し、また、溶剤に溶解したとしても、得られる溶液の粘度が極端に高くなり、製膜加工が困難になり、最終的に得られるプロトン伝導性膜の均一性、機械的強度などが低下する場合がある。なお、本発明のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の分子量は、反応時に用いるモノマーのモル比や、末端封止剤の量を調整することにより制御することができる。

40

50

## 【0083】

[ 塩基性基含有芳香族樹脂 ]

本発明の塩基性基含有芳香族樹脂は、主鎖中に塩基性基を含有し、および/または側鎖に塩基性基が置換している芳香族樹脂である。

## 【0084】

塩基性基含有芳香族樹脂は、1種の塩基性基または2種以上の塩基性基を含有することができる。

## 【0085】

塩基性基は公知のものでよく、その具体例としては、たとえば、アミノ基、イミノ基、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、インドール環、イソインドール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、フタラジノン環、キノキサリン環、キナゾリン環、カルバゾール環、ピロリジン環などが挙げられる。塩基性基はそのままの塩基の状態でもよく、または塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、蟻酸、酢酸、安息香酸、フェノールなどの無機酸または有機酸と塩を形成した状態のものでもよい。

10

## 【0086】

塩基性基含有芳香族樹脂は、カルボニル基、芳香環に直接結合した炭素原子数1~10のアルキル基、炭素間二重結合含有基、炭素間三重結合含有基などの架橋基を含んでいてもよい。

## 【0087】

主鎖に塩基性基を含有する芳香族樹脂としては公知のものを使用でき、たとえば、ポリエーテルピリジン、ポリフェニルキノキサリン、ポリ(フタラジノンエーテルケトン)などの塩基性ポリエーテル類、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾールなどのポリアゾール類、ポリピロール類、ポリアニリンなどのポリフェニレンイミン類、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリ(キノリン)、ポリ(キノキサリン)などが挙げられる。

20

## 【0088】

側鎖に塩基性基が置換している芳香族樹脂の主鎖骨格としては、前述の、主鎖が脂肪族鎖を有さず、芳香環または芳香環と連結基とで構成される直鎖状芳香族樹脂の主鎖骨格などが挙げられる。該主鎖骨格中には架橋基が含まれていても含まれていなくてもよい。側鎖に塩基性基が置換している芳香族樹脂としては公知のものを使用でき、たとえば、アミノ基含有ポリエーテル類などが挙げられる。アミノ基含有ポリエーテル類はポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホンなどの芳香族ポリエーテルを公知の方法でニトロ化し、得られるニトロ基含有芳香族リエーテルを水素などで還元することにより得ることができる。

30

## 【0089】

これらのポリマーは単一の繰り返し単位のみを有するホモポリマー、複数種の繰り返し単位を有するコポリマーのいずれでも構わない。またコポリマーの場合、塩基性基を含まない繰り返し単位を有していてもよい。

## 【0090】

本発明の塩基性基含有芳香族樹脂の塩基性基含有量に特に制限はないが、好ましくは、イオン交換基当量にして60~5000g/モル、より好ましくは100~1000g/モルである。

40

## 【0091】

本発明の塩基性基含有芳香族樹脂の分子量に特に制限はないが、各種特性に優れたプロトン伝導性膜を得るためには、その分子量は、還元粘度(inh)にして0.1~5.0dl/g、好ましくは0.2~3.0dl/g、さらに好ましくは0.3~1.8dl/gである。なお、還元粘度は、溶媒中にて、ポリマーまたは前駆体濃度0.5g/dl、35で測定した値である。分子量が還元粘度にして0.1dl/gを著しく下回ると、本発明の樹脂組成物における塩基性基含有芳香族樹脂の混合比率が高い場合に、該樹脂組成物の機械的強度が低下し、製膜時、取り扱い時などに割れなどが発生するおそれがある。

50

る。一方5.0 dl/gを大幅に超えると、本発明の樹脂組成物の溶剤に対する溶解性が低下し、また、溶剤に溶解したとしても、得られる溶液の粘度が極端に高くなり、製膜加工が困難になり、最終的に得られるプロトン伝導性膜の均一性、機械的強度などが低下する場合がある。

【0092】

塩基性基含有芳香族樹脂は、1種を単独で使用できまたは可能であれば2種以上を併用できる。

【0093】

プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂としてポリエーテル類を使用する場合、該ポリエーテル類との混合性などを考慮すると、塩基性基含有芳香族樹脂としては、ポリマー構造が類似するポリエーテルピリジン類が特に好ましい。ポリエーテルピリジン類の中でも、たとえば、特開2003-77493号公報記載の芳香族ポリエーテルピリジンが好ましい。

【0094】

[複合化]

本発明のプロトン伝導性樹脂組成物における、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂と塩基性基含有芳香族樹脂との混合比率は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、塩基性基含有芳香族樹脂を、好ましくは、その含有量が該樹脂組成物全量の0.1~80重量%、より好ましくは1~50重量%になるように使用し、プロトン酸含有架橋性芳香族樹脂を残部に使用すればよい。塩基性基含有の含有量が0.1重量%未満では、得られる樹脂組成物の耐溶剤性、特にメタノール遮断性が不十分になる可能性がある。一方80重量%を大幅に超えると、得られる樹脂組成物のプロトン伝導性が不十分になるおそれがある。

【0095】

本発明のプロトン伝導性樹脂組成物は、その物性に悪影響を及ぼさない範囲で、パーフルオロカーボンスルホン酸、スルホン化PEEK、スルホン化PESなどの非架橋性スルホン芳香族樹脂、PEEK、PESなどのプロトン酸基を有しない芳香族樹脂、PTFEなどのフッ素化樹脂などの合成樹脂、リン酸、硫酸などの無機酸、無機繊維、有機繊維などの補強材などを含んでいてもよい。

【0096】

プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂と塩基性基含有芳香族樹脂との複合化は、合成樹脂同士を複合する公知の方法に従って行うことができる。以下に、その好ましい例を示す。

【0097】

(1)プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂またはその前駆体と塩基性基含有芳香族樹脂またはその前駆体とを溶媒に溶解または懸濁してワニス調製し、次いでワニスより有機溶媒を除去する方法。ワニスから有機溶媒を除去するには公知の方法が利用でき、たとえば、加熱、減圧乾燥、ポリマーを溶解する溶媒と混和できるポリマー非溶媒への浸漬などが挙げられる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱または減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他のポリマーと複合された形で繊維、フィルムなどの任意の形状に成形することもできる。

【0098】

(2)プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂またはその前駆体と塩基性基含有芳香族樹脂またはその前駆体とを機械的に混練し、次いで熱プレスなどの方法で熔融成形する方法。

【0099】

(3)プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の成形物に塩基性基含有芳香族樹脂またはその前駆体の溶液を含浸させ、次いで成形体より溶媒を除去する方法。

【0100】

[プロトン伝導性膜]

本発明のプロトン伝導性樹脂組成物からなるプロトン伝導性膜の膜厚に特に制限はないが、通常10~300 μm、好ましくは30~150 μmである。この範囲内であれば、充

10

20

30

40

50

分な膜強度が得られ、かつ膜抵抗が実用上十分に低くなる。すなわち、燃料電池の正極と負極の燃料を遮断し、かつ、十分なイオン伝導性を有することで、燃料電池として優れた発電性能を得ることができる。膜厚が10 μmより著しく小さいと、正極燃料と負極燃料との遮断が不十分になる可能性がある。膜厚が300 μmを大幅に超えると、膜抵抗が高くなりすぎ、燃料電池の発電性能に悪影響を及ぼすおそれがある。ここで、膜厚は、製膜時の条件、たとえば、プレス成形時の温度、圧力、キャスト時のワニス濃度、塗布厚などにより制御することができる。

#### 【0101】

本発明のプロトン伝導性膜は、プロトン伝導性樹脂組成物を製膜化することによって得ることができる。製膜化には公知の樹脂製膜方法が採用できるが、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂と塩基性基含有芳香族樹脂とを溶媒に溶解または分散させたワニスの形態からキャスト法により製膜することが最も好ましい。すなわち、該ワニスを支持体である基板上に塗布し、溶媒を揮発除去することにより、良質の膜を得ることができる。

10

#### 【0102】

ワニスの溶媒としては、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂および塩基性基含有芳香族樹脂を溶解または分散できるものを使用でき、たとえば、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モノグライム、ジグライムなどのエーテル系溶媒、メトキシエタノール、エトキシエタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶媒、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、アニリン、ピリジンなどの塩基性溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなど非プロトン極性溶媒をなどが挙げられる。溶媒は1種を単独で使用できまたは可能であれば2種以上を併用することができる。また、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を溶媒に添加することによって、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂および/または塩基性基含有芳香族樹脂の溶媒に対する溶解性を向上させてもよい。ワニス中のプロトン酸含有架橋性芳香族樹脂および塩基性基含有芳香族樹脂を合わせた樹脂濃度は特に制限されないが、好ましくは0.1~40重量%、より好ましくは5~30重量%である。0.1重量%未満では成形性が悪化する可能性がある。具体的には、ワニスから溶媒を除去して成形体を得る際に、厚みむら、ピンホールなどが生じやすくなり、不良品率が増加する。40重量%を大幅に超えると加工性(ワニスの取り扱い易さ)が悪化するおそれがある。具体的には、ワニスが高粘度になって流延性が悪化し、所望の膜を得られない可能性がある。

20

30

#### 【0103】

キャストする基板には、キャスト膜用支持体として常用されるものを使用でき、たとえば、ガラス板、金属板、PETフィルム、テフロン(登録商標)板などが挙げられる。

#### 【0104】

キャストする際のワニスの厚みは特に制限されないが、好ましくは20~2000 μm、より好ましくは100~1000 μmである。20 μmより著しく薄いと、膜としての形態を保持するのが困難になる可能性がある。2000 μmを大幅に超えると、不均一な膜が得られるおそれがある。ワニスのキャスト厚を制御には公知の方法を利用でき、たとえば、アプリケーター、ドクターブレードなどを用いる方法、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にしてワニスの量、濃度などを適宜調整する方法などが挙げられる。なお、ワニスの粘度が高い場合には、基板および/またはワニスを加熱して高温でキャストすると、ワニスの粘度が低下して容易にキャストすることができる。

40

#### 【0105】

キャストしたワニスから溶媒を除去することにより、本発明のプロトン伝導性膜を得ることができる。この際、溶媒の除去速度を調整することで、より均一な膜を得ることができる。たとえば、加熱により溶媒を除去する場合には、最初の段階では低温にして蒸発速度を下げればよい。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、ワニスを空気中または不活性ガス中に適当な時間放置し、樹脂成分の凝固速度を調整するのがよい。溶媒の除去は、

50

乾燥によることが膜の均一性からは好ましい。乾燥雰囲気は空気でも、窒素、アルゴンなど不活性ガスでもよい。圧は常圧、加圧、減圧のいずれでもよい。

【0106】

本発明のプロトン伝導性膜に、キャスト時の有機溶媒などが残存していると、プロトン伝導性が低下することがある。そのため、本発明のプロトン伝導性膜を燃料電池用膜として用いる場合には、十分な乾燥、水、硫酸水、塩酸水などによる洗浄などを施すことが好ましい。スルホン酸基は、H型の場合は熱により脱離し易いため、スルホン酸基がNaまたはK塩の状態では複合化、製膜乾燥、架橋したのちに硫酸水溶液などによりイオン交換を行いH型に戻す方法が特に好ましい。

【0107】

[架橋方法]

本発明のプロトン伝導性樹脂組成物およびプロトン伝導性膜は、その機械的強度などを向上させるために、架橋処理を施してもよい。架橋に際しては、たとえば、光、熱、電子線などの公知の架橋手段を利用できる。また、これらの架橋手段の2種以上を組み合わせてもよい。

【0108】

本発明のプロトン伝導性材料およびプロトン伝導性膜を光架橋する場合には、用いる光源としては特に限定されず、通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いる。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯などが挙げられる。また、照射線量は光の波長、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の種類、塩基性基含有芳香族樹脂の種類およびそれら樹脂の含有比率、膜厚などに応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常は $500 \sim 100000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $1000 \sim 30000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

【0109】

本発明のプロトン伝導性樹脂組成物およびプロトン伝導性膜を熱により架橋する場合、その熱供給方法は特に限定されず、通常のオーブンなどによる加熱で充分である。また、加熱時の温度および時間は、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の種類、塩基性基含有芳香族樹脂の種類およびそれら樹脂の含有比率、膜厚などに応じて広い範囲から適宜選択できるが、熱による架橋は、通常 $120 \sim 300$ 、好ましくは $150 \sim 250$ の温度下に行われ、 $0.1 \sim 180$ 分間、好ましくは $1 \sim 60$ 分間で終了する。

【0110】

本発明のプロトン伝導性材料およびその膜は、電極塗布後の乾燥、熱プレスなど、製膜や接合の操作時にその熱により架橋させることもできる。また、製膜や接合の操作時に同時に光照射を行うことで架橋させることもできる。

【0111】

[燃料電池]

本発明のプロトン伝導性膜の両側に接触して正極および負極を配置することにより燃料電池とすることができる。水素、メタノールなどの燃料は負極において電気化学的に酸化されて、プロトンと電子を生成する。このプロトンはプロトン伝導性膜内を経て酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと酸素と電子が反応して水を生成する。

【0112】

燃料電池を構成する電極は、公知の電極が使用できるが本発明記載のスルホン酸基含有架橋性芳香族樹脂を結着剤および/または電極形成用材料として使用することが好ましい。ここで、結着剤としては、フッ素系樹脂なども使用でき、たとえば、前述のプロトン酸基を含有するフッ素系高分子、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などが挙げられる。ただし、本発明のプロトン伝導性膜との接着性が高く、電池とした際に膜、電極材料の剥離がおきにくいことから、本発明記載のスルホン酸基含有架橋性芳香族樹脂からなる結着剤を用いることが特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0113】

本発明のプロトン伝導性膜を用いて得られる燃料電池は、該伝導性膜の高いプロトン伝導性によって高い出力が得られると共に、樹脂の溶解、溶出、燃料のクロスオーバー、電池を構成する膜、電極材料の剥離などによる出力低下が生じにくく、発電効率と信頼性に優れる。

## 【0114】

## 【実施例】

以下に合成例、実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

## 【0115】

10

## (イ)還元粘度

重合体粉末0.50gを溶媒100mlに溶解したのまたは重合体溶液を0.005g/mlの濃度に希釈したものを試料とし、35において測定した。

## 【0116】

## (ロ)プロトン交換

プロトン酸基の金属塩などは以下の方法でフリーのプロトン酸基に戻した。

(1)プロトン伝導性膜を2N硫酸に24時間浸す操作を2回行った。

(2)酸処理した膜を蒸留水に24時間浸した。

(3)酸処理および蒸留水で洗浄した膜を150で2時間乾燥して、フリーのプロトン酸基を含有する膜を得た。

20

## 【0117】

## (ハ)光架橋

メタルハライドランプを用いて14000mJ/cm<sup>2</sup>の光照射を行い、光架橋させた。

## 【0118】

## (ニ)イオン伝導度

プロトン伝導性膜を幅5mm、長さ40mmに切り出した後、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)ホルダー上に設置し、4本の電極を圧接し、4端子法の交流インピーダンス法で求まるCole-Coleプロットの円弧から抵抗率を測定した。電圧端子間は20mmとした。インピーダンスの測定はLCRメーター(商品名:3532、日置電機(株)製)を使用した。温度変化は電極を接続したサンプルをアルミブロック製の恒温槽内に設置することにより行い、30から110の範囲の伝導度を測定した。加湿は常圧の恒温槽内への蒸気の導入により行い、水蒸気発生器にて測定温度が100未満では恒温槽温+5、100以上では120の一定温度に蒸留水を加熱し、生成する蒸気を使用した。また、イオン伝導度の計算に必要な膜厚は乾燥状態でマイクロメータを用いて測定した。

30

## 【0119】

## (ホ)耐メタノール性

窒素雰囲気下、150で4時間乾燥させたプロトン伝導性膜をメタノールに浸し、25で24時間静置した。取り出したプロトン伝導性膜を再度150で4時間乾燥させた後、質量の減少率(%)を測定した。

40

## 【0120】

## (合成例1)

攪拌器、温度計および冷却管を装備した反応フラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(0.525mol)と50%発煙硫酸210mlとを加え、100で12時間反応した。得られた反応混合物を、1000gの氷水に排出し、水酸化ナトリウム210gで中和した。次に、塩化ナトリウム210gを加えて加熱溶解し、放冷し、一夜放置した。析出した結晶を濾取し、水400mlおよびエタノール400mlを加えて加熱溶解し、放冷し、再結晶を行った。析出した結晶を濾取し、100で6時間乾燥して5,5'-カルボニルピス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)の白色結晶を得た。収量155.2g(0.386mol、収率70%)。

50

## 【0121】

## (合成例2)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、および攪拌装置を備えた500mlの5つ口反応器に、合成例1で得られた5,5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)33.78g(80mmol)、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン22.59g(80mmol)および炭酸カリウム13.82g(100mmol)を秤取した。これにジメチルスルホキシド(DMSO)200mlとトルエン160mlを加え、窒素雰囲気下で攪拌し、135で16時間加熱し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、160で12時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。得られた溶液にDMSO80mlを加えて希釈した後セライト濾過した。濾液(ポリマー溶液)をトルエン2000mlに排出し、析出したポリマー粉を濾過後、50で8時間乾燥および150で4時間乾燥してスルホン酸Na基含有ポリエーテルケトン粉45.33g(収率85%)を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は0.84dl/g(DMSO)であった。

10

## 【0122】

## (合成例3)

攪拌機、窒素導入管、水分離器、温度計を備えたフラスコに、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン11.42g(0.05mol)、精製した2,6-ジクロロピリジン7.5g(0.0503mol)、無水炭酸カリウム7.5g(0.055mol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン25mlおよびベンゼン20mlを加え、窒素ガス通気下に攪拌しながら120に昇温し、ベンゼンの還留下で1時間共沸脱水を行った。その後、還留状態を保ちながらベンゼンを徐々に系外に除去し、140まで2時間かけて昇温した。ついで、さらに昇温し、180で3時間、200で3時間、220で3時間反応を行った。反応中、系内に少量のベンゼンを適宜添加した。得られた粘稠な溶液を冷却し、ジクロロメタン150mlに溶解し、純水300mlと接触させる抽出操作を2回行って副生した塩を除去した。このジクロロメタン溶液を強攪拌下のメタノール800mlに滴下し、樹脂を析出させた。析出した樹脂を濾取し、水-メタノール1:1溶液300mlで2回洗浄し、80で減圧乾燥した。得られた白色粉末状樹脂の還元粘度は1.3dl/g(クロロホルム)であった。

20

## 【0123】

## (合成例4)

攪拌器、温度計および冷却管を装備した反応フラスコに、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(0.60mol)と、30%発煙硫酸180mlを加え、110で6時間反応した。この反応混合物を、1.8kgの氷に排出した。次に、塩化ナトリウム360gおよび水500mlを加え、加熱溶解し、放冷し、一夜放置した。析出した結晶を濾取し、水300mlおよびエタノール350mlを加えて加熱溶解し、放冷し、再結晶を行った。析出した結晶を濾取し、再度水180mlとエタノール180mlで再結晶し、100で6時間および200で4時間乾燥して、5,5'-スルホニルビス(2-クロロベンジルスルホネート)ナトリウム塩(SDCDPS)の白色結晶を得た。収量95.5g(0.194mol、収率32%)

30

40

## 【0124】

## (合成例5)

窒素導入管、温度計、還流冷却器、および攪拌装置を備えた200mlの5つ口反応器に、ビスフェノールA 4.57g(20mmol)および炭酸カリウム3.46g(25mmol)秤取した。これにジメチルアセトアミド(DMAc)20mlとトルエン30mlを加え、窒素雰囲気下130で4時間加熱攪拌し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、合成例4で得たSDCDPS 9.83g(20mmol)、DMAc 20mlを加え、165で20時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。得られた溶液にDMAc 60mlを加えて希釈した後セライト濾過した。濾液(ポリマー溶液)をトルエン600mlに排出し、析出したポリマー粉を濾取し、16

50

0 で4時間乾燥してポリマー粉9.18g(収率71%)を得た。得られたポリエーテル粉の還元粘度は0.78dl/g(DMAc)であった。

【0125】

(実施例1)

合成例2で得られたNa型スルホン酸基含有ポリエーテルケトン3.733gおよび合成例4で得られたポリエーテルピリジン0.425gをN-メチルピロリドン16.0gに溶解させ、得られた混合溶液をガラス板上にキャストした。イナートオープンにて、窒素雰囲気中、室温より0.75/minで200まで昇温し、200で4時間保持することによりN-メチルピロリドンを除去した。得られた膜を光架橋し、次いでプロトン交換を行い、プロトン伝導性膜を得た。得られたプロトン伝導性膜は、可とう性に富み、強靱であった。この膜は、イオン伝導度が0.03S/cm(30)および耐メタノール性に係る重量減少率は0重量%であった。

10

【0126】

(比較例1)

合成例2で得られたNa型スルホン酸基含有ポリエーテルケトンの代わりに合成例5で得られたNa型スルホン酸基含有ポリエーテルを等量用い、他は実施例1と同様にして混合、製膜、プロトン交換を行った。得られたプロトン伝導性膜は可とう性に富み、強靱であった。この膜は、について、イオン伝導度が0.02S/cm(30)および耐メタノール性に係る重量減少率が28重量%であった。

【0127】

以上の実施例および比較例の結果より、本発明のプロトン伝導性樹脂組成物およびその樹脂組成物からなるプロトン伝導性膜がイオン伝導性、耐溶剤性に優れていることは明らかである。

20

【0128】

【発明の効果】

本発明によれば、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂と塩基性基含有芳香族樹脂とを複合化することによって、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂が本来有している非常に良好なイオン伝導性を損なうことなく、耐水性および耐溶剤性が高く、特に顕著なメタノール遮断性を示し、たとえば、燃料電池、特に水素、メタノールなどを燃料に用いる燃料電池における電解質膜(イオン伝導性高分子膜)の材料として有用な樹脂組成物を得ることができ

30

【0129】

本発明によれば、前述のプロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の中でも、その主鎖中にカルボニル基を含み、かつ主鎖を構成する芳香環上に炭素数1~10のアルキル基もしくは炭素数1~10のアルケニル基を有する芳香族ポリエーテル、およびその主鎖中にカルボニル基とメチレン基とを含む芳香族ポリエーテルが好ましい。これらの芳香族ポリエーテルは、プロトン伝導性、耐水性および耐溶剤性にさらに優れている。

【0130】

本発明によれば、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂の中でも、特定の繰り返し構造単位を含むものが特に好ましい。このものは、プロトン伝導性、耐水性および耐溶剤性に一層優れている。

40

【0131】

本発明によれば、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂におけるプロトン酸基が特定のスルホン酸基であることが好ましい。これによって、該樹脂のプロトン伝導性が一層向上する。

【0132】

本発明によれば、塩基性基含有芳香族樹脂の中でも、ポリエーテルピリジンが好ましい。ポリエーテルピリジンは、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂との相溶性に特に優れ、プロトン酸基含有架橋性芳香族樹脂のプロトン伝導性を保持しながら、その耐水性および耐溶剤性を向上させる効果が特に大きい。

50

## 【0133】

本発明によれば、プロトン伝導性樹脂組成物を製膜することにより得られるプロトン伝導性膜は、高いプロトン伝導性、耐水性および耐溶剤性を併せ持ち、たとえば、燃料電池、特にメタノールなどのアルコール、水素などを燃料にする燃料電池の電解質膜として有用である。

## 【0134】

本発明によれば、プロトン伝導性樹脂組成物またはプロトン伝導性膜を架橋することによって、その機械的強度を向上させるとともに、耐水性および耐溶剤性をより一層高めることができる。特に架橋後のプロトン伝導性膜は、膜厚方向の架橋密度が均一であり、変性、劣化がないので、プロトン伝導性、耐水性、耐溶剤性などの特性を非常に長期間にわたって高水準で保持することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
// H 0 1 M 8/02	H 0 1 M 8/02	P
H 0 1 M 8/10	H 0 1 M 8/10	

(72)発明者 黒木 貴志  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 藤山 聡子  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 竹田 幸司  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 玉井 正司  
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA51 AA56 AA58 AA60 AF37 AH15 FA05 FA06 FA07 FA08  
FC01  
4J002 CE00X CH06W CH07W CH09W CL06W CM02X CM03W CM04W CM05X CN03W  
GQ02  
5G301 CA30 CD01 CE01  
5H026 AA06 BB10 CX05 EE18 HH05