【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成24年11月15日(2012.11.15)

【公開番号】特開2012-46754(P2012-46754A)
【公開日】平成24年3月8日(2012.3.8)
【年通号数】公開・登録公報2012-010
【出願番号】特願2011-206354(P2011-206354)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｇ　81/00　(2006.01)
Ｃ０８Ｇ　73/06　(2006.01)
Ｃ０８Ｊ　5/18　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　4/86　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　8/02　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　8/10　(2006.01)
Ｈ０１Ｂ　1/06　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　81/00
Ｃ０８Ｇ　73/06
Ｃ０８Ｊ　5/18　ＣＥＺ
Ｃ０８Ｊ　5/18　ＣＦＧ
Ｈ０１Ｍ　4/86　Ｂ
Ｈ０１Ｍ　8/02　Ｐ
Ｈ０１Ｍ　8/10
Ｈ０１Ｂ　1/06　Ａ

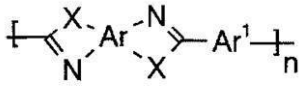
【手続補正書】
【提出日】平成24年9月19日(2012.9.19)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の工程：
Ａ）以下の（Ａ－１）、（Ａ－２）又は（Ａ－３）の工程：
（Ａ－１）溶液および／または分散液を形成するために、ポリリン酸中において、（ｉ）高リン酸親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、（ｉｉ）１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、低リン酸親和性を有する）とを混合する工程；
（Ａ－２）溶液および／または分散液を形成するために、ポリリン酸中において、（ｉ）高リン酸親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、（ｉｉ）１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、高リン酸親和性を有する）とを混合する工程；又は
（Ａ－３）溶液および／または分散液を形成するために、ポリリン酸中において、（ｉ）低リン親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、（ｉｉ）１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、高リン酸親和性を有する）とを混合する工程、
Ｂ）工程Ａ）からの混合物を加熱し、そして１．５ｄｌ／ｇまでの固有粘度が得られるま

で重合して、そのリン酸親和性が、工程Ｄ）において形成されるポリマーのリン酸親和性よりも高いポリマーを形成する工程、
Ｃ）ポリリン酸中において、低リン酸親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、低リン酸親和性を有する）とを混合して、溶液および／または分散液を形成する工程、
Ｄ）工程Ｃ）からの混合物を加熱し、そして１．５ｄｌ／ｇまでの固有粘度が得られるまで重合して、そのリン酸親和性が、工程Ｂ）において形成されるポリマーのリン酸親和性よりも低いポリマーを形成する工程、
Ｅ）工程Ｂ）からのポリマーと工程Ｄ）からのポリマーとを混合する工程（工程Ｂからのポリマーのリン酸親和性は、工程Ｄからのポリマーのリン酸親和性よりも高い）、
Ｆ）工程Ｅ）に従う混合物を使用して、担体上または電極上に層を適用する工程、
Ｇ）１．５ｄｌ／ｇ超の固有粘度が得られるまで、工程Ｆ）に従って得られ得るシート様構造／層を加熱して、ポリアゾールブロックポリマーを形成する工程、
Ｈ）工程Ｇ）において形成される膜のポリリン酸を、該膜が自己支持性となりかつ損傷無しに前記担体から除去され得るまでの時間および温度で、湿気の存在下において、部分加水分解し、処理する工程、
を包含し、
工程Ａ）において使用される全てのモノマーに基づく低リン酸親和性を有するモノマーの総含有量が、４０重量％までであり、
前記使用される高リン酸親和性を有する芳香族テトラアミノ化合物が、２，３，５，６－テトラアミノピリジン、３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルスルホン、並びに３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルエーテルおよびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、
前記使用される低リン酸親和性を有する芳香族テトラアミノ化合物が、３，３‘，４，４‘－テトラアミノビフェニル、１，２，４，５－テトラアミノベンゼン、３，３‘，４，４‘－テトラアミノベンゾフェノン、３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルメタン、並びに３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルジメチルメタンおよびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、
前記使用される高リン酸親和性を有する芳香族カルボン酸が、ピリジン－２，５－ジカルボン酸、ピリジン－３，５－ジカルボン酸、ピリジン－２，６－ジカルボン酸、ピリジン－２，４－ジカルボン酸、４－フェニル－２，５－ピリジンジカルボン酸、３，５－ピラゾールジカルボン酸、２，６－ピリミジンジカルボン酸、２，５－ピラジンジカルボン酸、２，４，６－ピリジントリカルボン酸、ベンゾイミダゾール－５，６－ジカルボン酸、５－ヒドロキシイソフタル酸、４－ヒドロキシイソフタル酸、２－ヒドロキシテレフタル酸、５－アミノイソフタル酸、５－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノイソフタル酸、５－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノイソフタル酸、２，５－ジヒドロキシテレフタル酸、２，６－ジヒドロキシイソフタル酸、４，６－ジヒドロキシイソフタル酸、２，３－ジヒドロキシフタル酸、２，４－ジヒドロキシフタル酸、３，４－ジヒドロキシフタル酸、１，８－ジヒドロキシナフタレン－３，６－ジカルボン酸、並びにジフェニルスルホン－４，４’－ジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、
前記使用される低リン酸親和性を有する芳香族カルボン酸が、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、３－フルオロフタル酸、５－フルオロイソフタル酸、２－フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、ジフェニルエーテル４，４’－ジカルボン酸、ベンゾフェノン－４，４’－ジカルボン酸、ビフェニル－４，４’－ジカルボン酸、４－トリフルオロメチルフタル酸、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－スチルベンジカルボン酸、並びに４－カルボキシケイ皮酸からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物である、

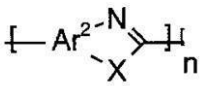
ことを包含する方法によって得られ得る、
ポリアゾールに基づくプロトン伝導性ポリマー膜。
【請求項２】
前記使用される芳香族カルボン酸が、トリカルボン酸、テトラカルボン酸、あるいはそれらのＣ１－Ｃ２０－アルキルエステルまたはＣ５－Ｃ１２－アリールエステルあるいはそれらの酸無水物またはそれらの酸塩化物であることを特徴とする、請求項１に記載の膜。
【請求項３】
前記使用されるトリカルボン酸、テトラカルボン酸、あるいはそれらのＣ１－Ｃ２０－アルキルエステルまたはＣ５－Ｃ１２－アリールエステルあるいはそれらの酸無水物またはそれらの酸塩化物が、１，３，５－ベンゼントリカルボン酸（トリメシン酸）；１，２，４－ベンゼントリカルボン酸（トリメリト酸）；（２－カルボキシフェニル）イミノ二酢酸、３，５，３’－ビフェニルトリカルボン酸；３，５，４’－ビフェニルトリカルボン酸および／または２，４，６－ピリジントリカルボン酸であることを特徴とする、請求項２に記載の膜。
【請求項４】
前記使用される芳香族カルボン酸が、テトラカルボン酸、それらのＣ１－２０アルキルエステルまたはＣ５－Ｃ１２アリールエステルあるいはそれらの酸無水物またはそれらの酸塩化物であることを特徴とする、請求項１に記載の膜。
【請求項５】
前記使用されるテトラカルボン酸、それらのＣ１－２０アルキルエステルまたはＣ５－Ｃ１２アリールエステルあるいはそれらの酸無水物またはそれらの酸塩化物が、ベンゼン－１，２，４，５－テトラカルボン酸；ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸、３，５，３’，５’－ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸および／または１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸であることを特徴とする、請求項４に記載の膜。
【請求項６】
前記トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量が（使用されるジカルボン酸に基づいて）、０～３０モル％であることを特徴とする、請求項１～５のいずれかに記載の膜。
【請求項７】
（酸滴定によって）P_2O_5として計算すると、少なくとも８３％の含有量を有するポリリン酸が、工程Ａ）および工程Ｃ）において得られることを特徴とする、請求項１～６のいずれかに記載の膜。
【請求項８】
溶液または分散液／懸濁液が工程Ａ）および工程Ｃ）において得られることを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載の膜。
【請求項９】
工程Ｂ）が、不活性ガス下で、工程Ａ）からの混合物を加熱し、そして重合して、ポリマーを形成する工程である、請求項１～８のいずれかに記載の膜。
【請求項１０】
工程Ｄ）が、不活性ガス下で、工程Ｃ）からの混合物を加熱し、そして重合して、ポリマーを形成する工程である、請求項１～９のいずれかに記載の膜。
【請求項１１】
工程Ｆ）が、工程Ｅ）に従う混合物を３５０℃までの温度へ加熱したものを使用して、担体上または電極上に層を適用する工程である、請求項１～１０のいずれかに記載の膜。
【請求項１２】
工程Ｇ）が、不活性ガス下で、工程Ｆ）に従って得られ得るシート様構造／層を加熱して、ポリアゾールブロックポリマーを形成する工程である、請求項１～１１のいずれかに記載の膜。
【請求項１３】

一般式（Ｉ）および／または（ＩＩ）および／または（ＩＩＩ）および／または（ＩＶ）および／または（Ｖ）および／または（ＶＩ）および／または（ＶＩＩ）および／または（ＶＩＩＩ）および／または（ＩＸ）および／または（Ｘ）および／または（ＸＩ）および／または（ＸＩＩ）および／または（ＸＩＩＩ）および／または（ＸＩＶ）および／または（ＸＶ）および／または（ＸＶＩ）および／または（ＸＶＩ）および／または（ＸＶＩＩ）および／または（ＸＶＩＩＩ）および／または（ＸＩＸ）および／または（ＸＸ）および／または（ＸＸＩ）および／または（ＸＸＩＩ）

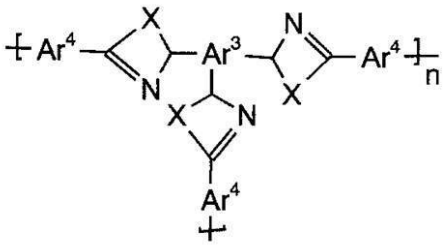
【化１】



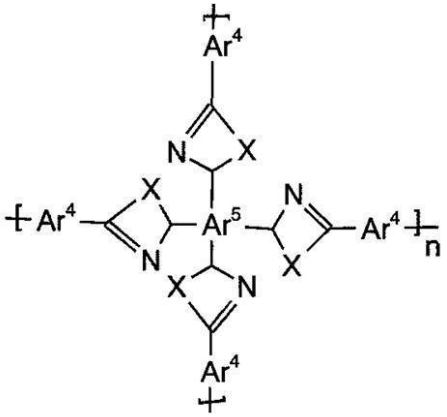
(I)



(II)

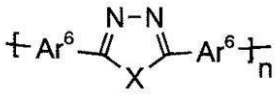


(III)

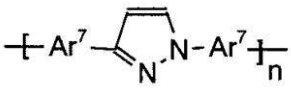


(IV)

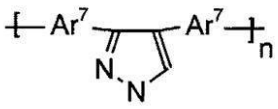
【化２】



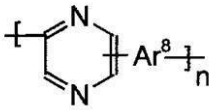
(V)



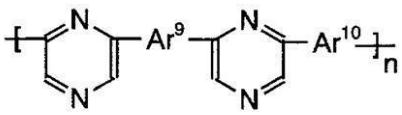
(VI)



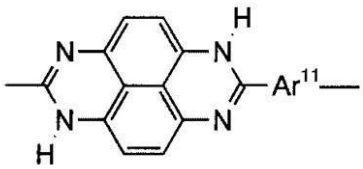
(VII)



(VIII)

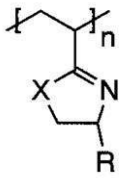


(IX)

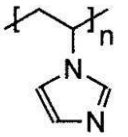


(X)

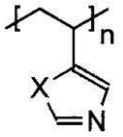
【化３】



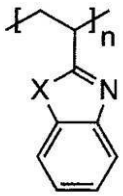
(XI)



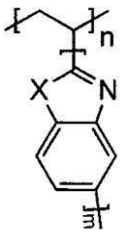
(XII)



(XIII)

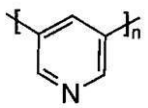


(XIV)

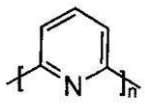


(XV)

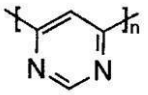
【化４】



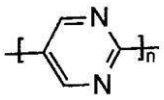
(XVI)



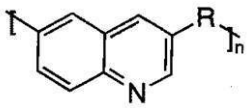
(XVII)



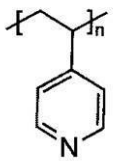
(XVIII)



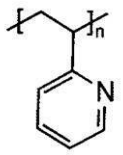
(XIX)



(XX)



(XXI)

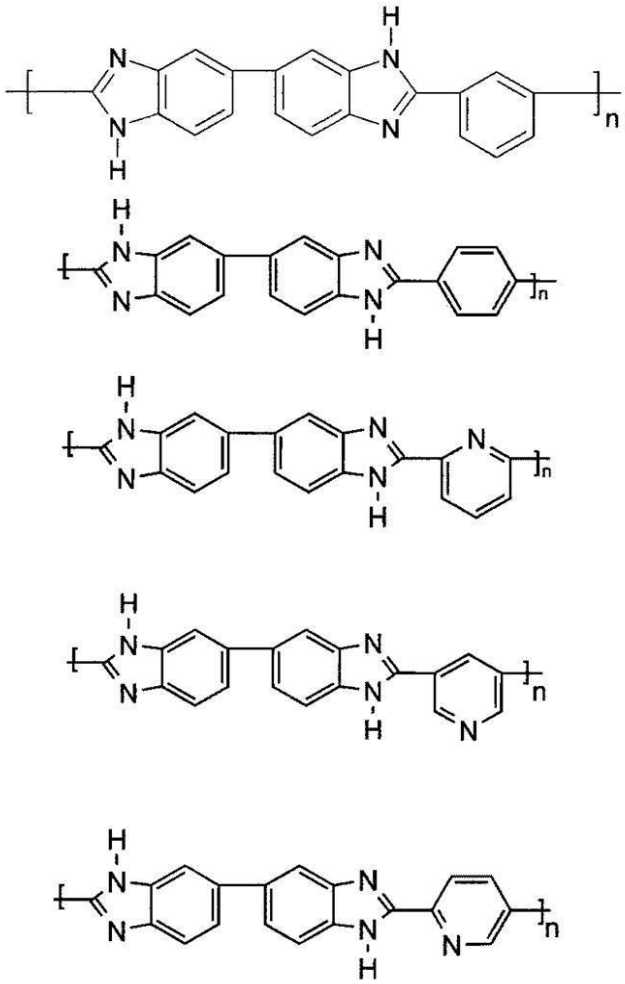


(XXII)

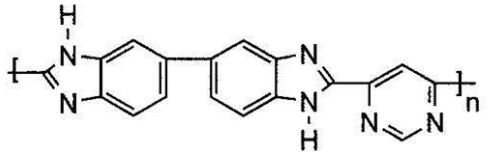
［式中、
Ａｒは、同一または異なり、そして各々、四価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{1}は、同一または異なり、そして各々、二価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{2}は、同一または異なり、そして各々、二価または三価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{3}は、同一または異なり、そして各々、三価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{4}は、同一または異なり、そして各々、三価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{5}は、同一または異なり、そして各々、四価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{6}は、同一または異なり、そして各々、二価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは

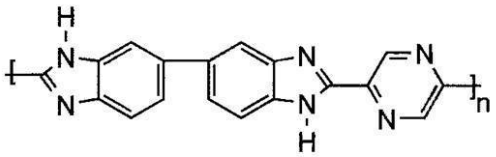
、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{7}は、同一または異なり、そして各々、二価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{8}は、同一または異なり、そして各々、三価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{9}は、同一または異なり、そして各々、二価または三価または四価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{10}は、同一または異なり、そして各々、二価または三価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ａｒ^{11}は、同一または異なり、そして各々、二価の芳香族またはヘテロ芳香族基（これは、単または多環式であり得る）であり、
Ｘは、同一または異なり、そして各々、酸素、硫黄またはアミノ基｛これは、さらなる基として、水素原子、１～２０の炭素原子を有する基を保有する｝であり、
Ｒは、同一または異なり、そして水素、アルキル基または芳香族基であり、但し、式（ＸＸ）におけるＲは水素ではなく、そして
ｎ、ｍは、各々、１０以上の整数である］
の繰り返し単位を含むブロックポリマーが、工程Ｇ）において形成されることを特徴とする、請求項１～１２のいずれかに記載の膜。
【請求項１４】
ポリベンゾイミダゾール、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾールおよびポリ（テトラアザピレン）の群から選択される繰り返しセグメントを含有するブロックポリマーが、工程Ｇ）において形成されることを特徴とする、請求項１～１３のいずれかに記載の膜。
【請求項１５】
式

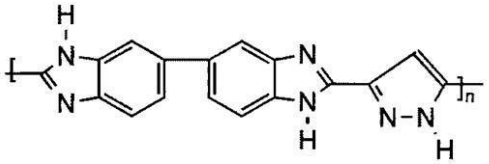
【化５】

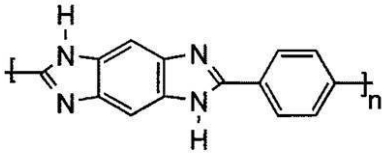


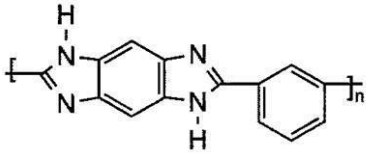
【化６】

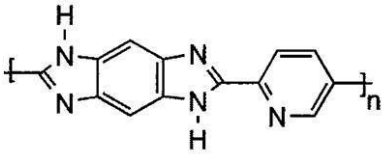


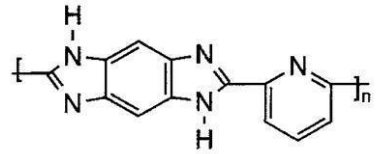




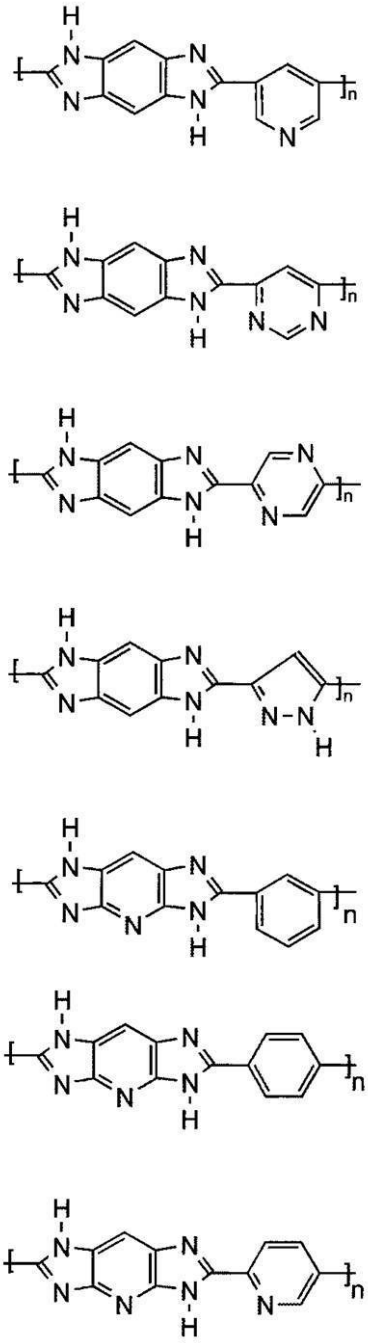




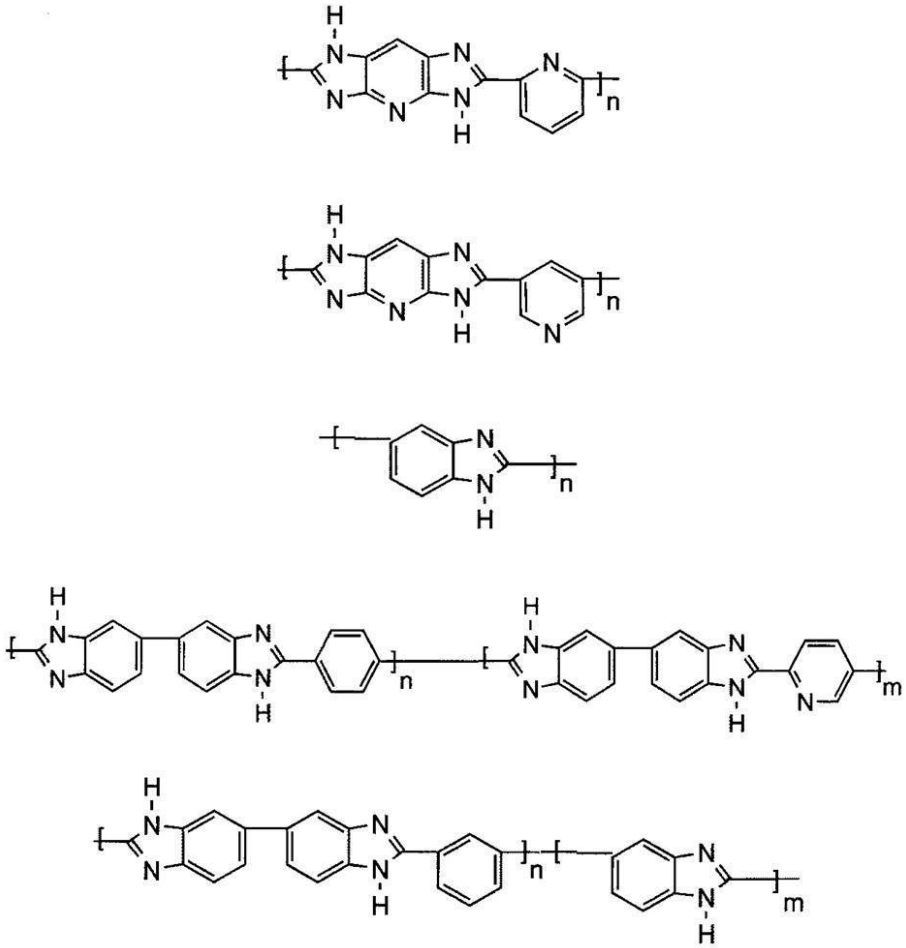




【化７】



【化８】



［式中、ｎおよびｍは、各々、１０以上の整数である］
の繰り返しベンゾイミダゾール単位を含有するブロックポリマーが、工程Ｇ）において形成されることを特徴とする、請求項１～１４のいずれかに記載の膜。
【請求項１６】
前記膜が、湿気または水および／またはスチームの存在下において、０℃超～１５０℃の温度で、工程Ｈ）において処理されることを特徴とする、請求項１～１５のいずれかに記載の膜。
【請求項１７】
工程Ｈ）における膜の処理が、１０秒～３００時間であることを特徴とする、請求項１～１６のいずれかに記載の膜。
【請求項１８】
２０～４０００μｍの厚みを有する層が、工程Ｆ）において得られることを特徴とする、請求項１～１７のいずれかに記載の膜。
【請求項１９】
工程Ｈ）によって形成される膜が、１５～３０００μｍの厚みを有することを特徴とする、請求項１～１８のいずれかに記載の膜。
【請求項２０】
以下の工程：
Ａ）以下の（Ａ－１）、（Ａ－２）又は（Ａ－３）の工程：
（Ａ－１）溶液および／または分散液を形成するために、ポリリン酸中において、（ｉ）高リン酸親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、（ｉｉ）１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、低リン酸親和性を有する）とを混合する工程；

（Ａ－２）溶液および／または分散液を形成するために、ポリリン酸中において、（ｉ）高リン酸親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、（ｉｉ）１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、高リン酸親和性を有する）とを混合する工程；又は
（Ａ－３）溶液および／または分散液を形成するために、ポリリン酸中において、（ｉ）低リン親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、（ｉｉ）１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、高リン酸親和性を有する）とを混合する工程、
Ｂ）工程Ａ）からの混合物を加熱し、そして１．５ｄｌ／ｇまでの固有粘度が得られるまで重合して、そのリン酸親和性が、工程Ｄ）において形成されるポリマーのリン酸親和性よりも高いポリマーを形成する工程、
Ｃ）ポリリン酸中において、低リン酸親和性を有する１以上の芳香族テトラアミノ化合物と、１以上の芳香族カルボン酸またはそれらのエステル（これらは、１カルボン酸モノマー当たり少なくとも２つの酸基を含み、低リン酸親和性を有する）とを混合して、溶液および／または分散液を形成する工程、
Ｄ）工程Ｃ）からの混合物を加熱し、そして１．５ｄｌ／ｇまでの固有粘度が得られるまで重合して、そのリン酸親和性が、工程Ｂ）において形成されるポリマーのリン酸親和性よりも低いポリマーを形成する工程、
Ｅ）工程Ｂ）からのポリマーと工程Ｄ）からのポリマーとを混合する工程（工程Ｂからのポリマーのリン酸親和性は、工程Ｄからのポリマーのリン酸親和性よりも高い）、
Ｆ）工程Ｅ）に従う混合物を使用して、電極上に層を適用する工程、
Ｇ）１．５ｄｌ／ｇ超の固有粘度が得られるまで、工程Ｆ）に従って得られ得るシート様構造／層を加熱して、ポリアゾールブロックポリマーを形成する工程、
Ｈ）工程Ｇ）において形成される膜のポリリン酸を、該膜が自己支持性となりかつ損傷無しに前記担体から除去され得るまでの時間および温度で、湿気の存在下において、部分加水分解し、処理する工程、
を包含し、
工程Ａ）において使用される全てのモノマーに基づく低リン酸親和性を有するモノマーの総含有量が、４０重量％までであり、
前記使用される高リン酸親和性を有する芳香族テトラアミノ化合物が、２，３，５，６－テトラアミノピリジン、３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルスルホン、並びに３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルエーテルおよびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、
前記使用される低リン酸親和性を有する芳香族テトラアミノ化合物が、３，３‘，４，４‘－テトラアミノビフェニル、１，２，４，５－テトラアミノベンゼン、３，３‘，４，４‘－テトラアミノベンゾフェノン、３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルメタン、並びに３，３‘，４，４‘－テトラアミノジフェニルジメチルメタンおよびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、
前記使用される高リン酸親和性を有する芳香族カルボン酸が、ピリジン－２，５－ジカルボン酸、ピリジン－３，５－ジカルボン酸、ピリジン－２，６－ジカルボン酸、ピリジン－２，４－ジカルボン酸、４－フェニル－２，５－ピリジンジカルボン酸、３，５－ピラゾールジカルボン酸、２，６－ピリミジンジカルボン酸、２，５－ピラジンジカルボン酸、２，４，６－ピリジントリカルボン酸、ベンゾイミダゾール－５，６－ジカルボン酸、５－ヒドロキシイソフタル酸、４－ヒドロキシイソフタル酸、２－ヒドロキシテレフタル酸、５－アミノイソフタル酸、５－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノイソフタル酸、５－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノイソフタル酸、２，５－ジヒドロキシテレフタル酸、２，６－ジヒドロキシイソフタル酸、４，６－ジヒドロキシイソフタル酸、２，３－ジヒドロキシフタル酸、２，４－ジヒドロキシフタル酸、３，４－ジヒドロキシフタル酸、１，８－ジヒドロキシナフタレン－３，６－ジカルボン酸、並びにジフェニルスルホン－４，４’－ジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、

前記使用される低リン酸親和性を有する芳香族カルボン酸が、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、３－フルオロフタル酸、５－フルオロイソフタル酸、２－フルオロテレフタル酸、テトラフルオロフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸、テトラフルオロテレフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、ジフェニルエーテル４，４’－ジカルボン酸、ベンゾフェノン－４，４’－ジカルボン酸、ビフェニル－４，４’－ジカルボン酸、４－トリフルオロメチルフタル酸、２，２－ビス（４－カルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－スチルベンジカルボン酸、並びに４－カルボキシケイ皮酸からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物である、
ことを包含する方法によって得られ得る、
ポリアゾールに基づくプロトン伝導性ポリマーコーティングを有する、電極。
【請求項２１】
前記コーティングが、２～３０００μｍの厚みを有する、請求項２０に記載の電極。
【請求項２２】
工程Ｂ）が、不活性ガス下で、工程Ａ）からの混合物を加熱し、そして重合して、ポリマーを形成する工程である、請求項２０または２１のいずれかに記載の電極。
【請求項２３】
工程Ｄ）が、不活性ガス下で、工程Ｃ）からの混合物を加熱し、そして重合して、ポリマーを形成する工程である、請求項２０～２２のいずれかに記載の電極。
【請求項２４】
工程Ｆ）が、工程Ｅ）に従う混合物を３５０℃までの温度へ加熱したものを使用して、担体上または電極上に層を適用する工程である、請求項２０～２３のいずれかに記載の膜。
【請求項２５】
工程Ｇ）が、不活性ガス下で、工程Ｆ）に従って得られ得るシート様構造／層を加熱して、ポリアゾールブロックポリマーを形成する工程である、請求項２０～２４のいずれかに記載の電極。
【請求項２６】
請求項１～１９の１以上に記載の少なくとも１つの膜および少なくとも１つの電極を備える、膜－電極ユニット。
【請求項２７】
請求項１～１９の１以上に記載の少なくとも１つの膜および請求項２０～２５に記載の少なくとも１つの電極を備える、膜－電極ユニット。
【請求項２８】
請求項２６または２７に記載の１以上の膜－電極ユニットを備える、燃料電池。