

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4663215号
(P4663215)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 73/06 (2006.01)	C O 8 G 73/06
C O 8 J 5/22 (2006.01)	C O 8 J 5/22 1 O 4
H O 1 M 8/02 (2006.01)	C O 8 J 5/22 C F G
	H O 1 M 8/02 P

請求項の数 44 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2002-585516 (P2002-585516)	(73) 特許権者	505118475
(86) (22) 出願日	平成14年4月9日 (2002.4.9)		ベーアーエスエフ フューエル セル ゲ
(65) 公表番号	特表2005-536570 (P2005-536570A)		ーエムペーハー
(43) 公表日	平成17年12月2日 (2005.12.2)		ドイツ国 6 5 9 2 6 フランクフルト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/003900		アム マイン
(87) 国際公開番号	W02002/088219	(74) 代理人	100065215
(87) 国際公開日	平成14年11月7日 (2002.11.7)		弁理士 三枝 英二
審査請求日	平成17年4月11日 (2005.4.11)	(74) 代理人	100108084
			弁理士 中野 睦子
前置審査		(74) 代理人	100115484
			弁理士 林 雅仁
		(72) 発明者	カランダン ゴードン
			アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
			7 0 6 0 ノース プレインフィールド
			ロック アベニュー 1 2 7 5
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ポリマー膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜であって、下記工程 A～D：

A. ポリリン酸中で、1つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー 1 分子あたり少なくとも 2 つの酸基を持つ、1つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと混合するか、または 1 つまたは複数の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を混合して、溶液または分散液を作成する工程、

B. 工程 A で得た混合物を用いて支持体上に層を塗布する工程、

C. 工程 B で得た平坦構造層を、不活性ガス中で 3 5 0 ℃以下の温度で加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、

D. 工程 C で得た膜を、0 ℃から 1 5 0 ℃の温度で、水分もしくは水および／または水の蒸気および／または 8 5 % 以下の濃度のリン酸含有水の存在下で、自己支持性を有するまで処理する工程、

からなる方法により得られるプロトン伝導性ポリマー膜。

【請求項 2】

工程 C で、工程 B で得た平坦構造層を、不活性ガス中で 2 8 0 ℃以下の温度で加熱してポリアゾールポリマーを形成する、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 3】

ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜であって、下記工程 A、B 及び D：

A. ポリリン酸中で、1つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノ

10

20

マー 1 分子あたり少なくとも 2 つの酸基を持つ、1 つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと混合するか、または 1 つまたは複数の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を混合し、350℃以下の温度で加熱して、溶液または分散液を作成する工程、

B. 工程 A で得た混合物を用いて支持体上に層を塗布する工程、

D. 工程 B で得た膜を、0℃から 150℃の温度で、水分もしくは水および／または水の蒸気および／または 85%以下の濃度のリン酸含有水の存在下で、自己支持性を有するまで処理する工程、

からなる方法により得られるプロトン伝導性ポリマー膜。

【請求項 4】

工程 A が、ポリリン酸中で、1 つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー 1 分子あたり少なくとも 2 つの酸基を持つ、1 つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと混合するか、または 1 つまたは複数の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を混合し、350℃以下の温度で加熱して、溶液または分散液を作成する工程である、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 5】

用い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、2, 3, 5, 6-テトラアミノピリジン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)エーテル、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および 3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルジメチルメタンである、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 6】

用い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、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, 5-ジヒドロキシイソフタル酸、2, 3-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、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、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、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、4-カルボキシ桂皮酸、これらの C1~C20 アルキルエステルもしくは C5~C12 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドである、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 7】

用い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、これらの C1~C20 アルキルエステルもしくは C5~C12 アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドである、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 8】

用いる芳香族カルボン酸が、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(トリメリット酸)、(2-カルボキシフェニル)イミノジ酢酸、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、請求項 7 に記載の膜。

【請求項 9】

用いる芳香族カルボン酸が、テトラカルボン酸、これらのC 1～C 2 0アルキルエステルもしくはC 5～C 1 2アリアルエステル、または酸無水物または酸クロリドである、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 1 0】

用いる芳香族カルボン酸が、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、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸である、請求項 9 に記載の膜。

10

【請求項 1 1】

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量が、用いるジカルボン酸に基づき 0～3 0 モル%である、請求項 7 に記載の膜。

【請求項 1 2】

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量が、用いるジカルボン酸に基づき 0.1～2 0 モル%である、請求項 1 1 に記載の膜。

【請求項 1 3】

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量が、用いるジカルボン酸に基づき 0.5～1 0 モル%である、請求項 1 2 に記載の膜。

【請求項 1 4】

20

用いるヘテロ芳香族カルボン酸が、芳香環中に少なくとも 1 つの窒素、酸素、イオウまたはリン原子を持つ、ヘテロ芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸およびテトラカルボン酸である、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 1 5】

用いるヘテロ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、ベンズイミダゾール-5, 6-ジカルボン酸、これらのC 1～C 2 0アルキルエステルもしくはC 5～C 1 2アリアルエステル、または酸無水物または酸クロリドである、請求項 1 4 に記載の膜。

30

【請求項 1 6】

工程 A で、酸滴定による P_2O_5 換算の分析値が少なくとも 8 3 % のポリリン酸を用いる、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 1 7】

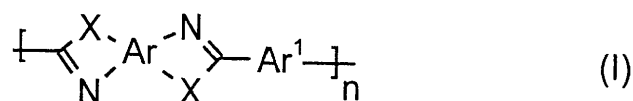
工程 A で、溶液または分散液もしくは懸濁液を作成する、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 1 8】

工程 C で形成されるポリアゾールポリマーが、下記式 (I) および／または (I I) および／または (I I I) および／または (I V) および／または (V) および／または (V I) および／または (V I I) および／または (V I I I) および／または (I X) および／または (X) および／または (X V I) (X V I I) および／または (X V I I I) および／または (X I X) および／または (X X) のアゾール繰り返し単位からなる、請求項 1 に記載の膜

40

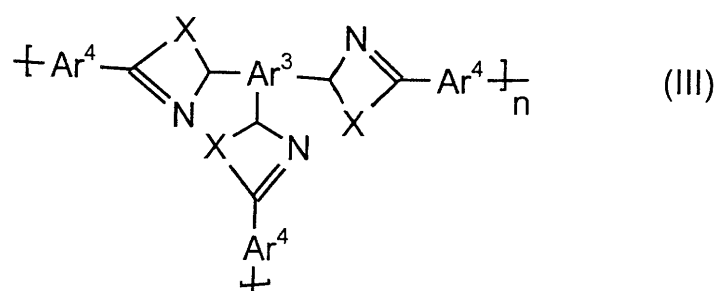
【化 1】



【化 2】

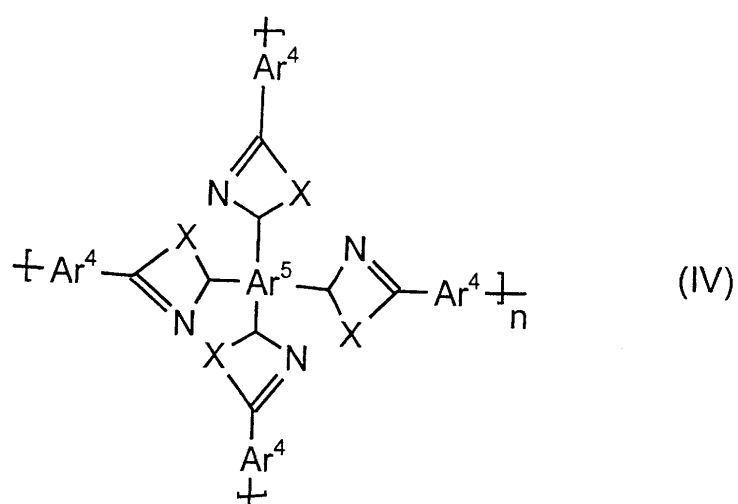


【化 3】



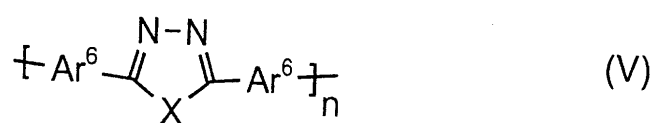
10

【化 4】



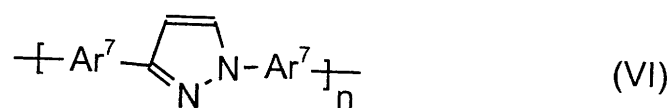
20

【化 5】

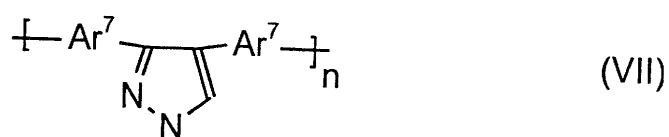


30

【化 6】

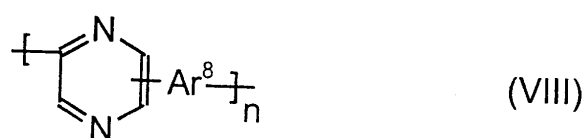


【化 7】

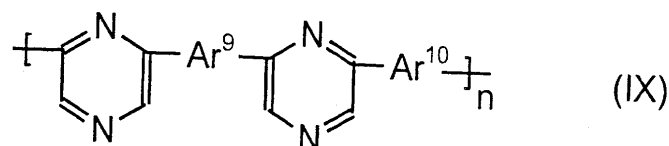


40

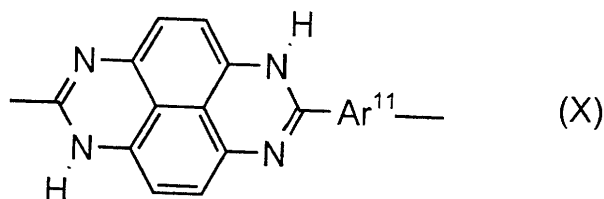
【化 8】



【化 9】

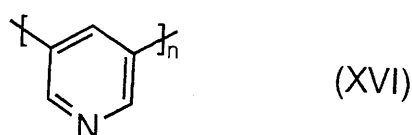


【化 10】



10

【化 11】

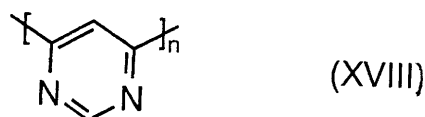


【化 12】

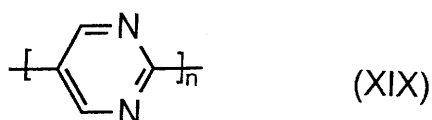


20

【化 13】



【化 14】



30

式中、

Ar は同一または異なっても良く各々 4 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar¹ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar² は同一または異なっても良く各々 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

40

Ar³ は同一または異なっても良く各々 3 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁴ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁵ は同一または異なっても良く各々 4 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁶ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁷ は同一または異なっても良く各々 2 価の、1 つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

50

Ar^8 は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^9 は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^{10} は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

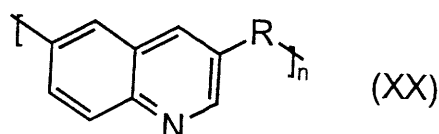
Ar^{11} は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Xは同一または異なっても良く各々酸素、イオウまたはアミノ基であり、このアミノ基は水素原子、および更なる置換基として、炭素数1～20の分岐もしくは非分岐のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を持ち、

Rは同一または異なっても良く各々水素、アルキル基または芳香族基であり、

nは10以上の整数である；

【化15】



式中

Rは同一または異なっても良く各々アルキル基または芳香族基であり、

nは10以上の整数である。

【請求項19】

nが、100以上の整数である、請求項18に記載の膜。

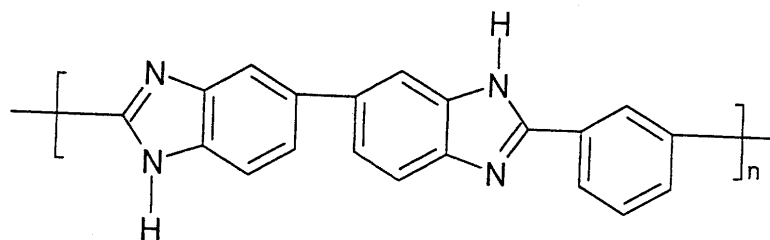
【請求項20】

工程Cで、ポリベンズイミダゾール、ポリ（ピリジン）類、ポリ（ピリミジン）類、ポリイミダゾール類、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンズオキサゾール類、ポリオキサジアゾール類、ポリキノキサリン類およびポリテトラアザピレン類の中から選ばれたポリマーが形成される、請求項1に記載の膜。

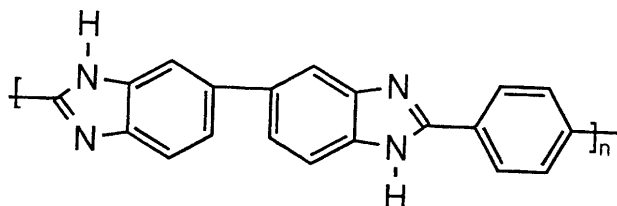
【請求項21】

工程Cで形成されるポリマーが、下記式で表される少なくとも1つのベンズイミダゾール繰り返し単位からなる、請求項1に記載の膜

【化16】



【化17】



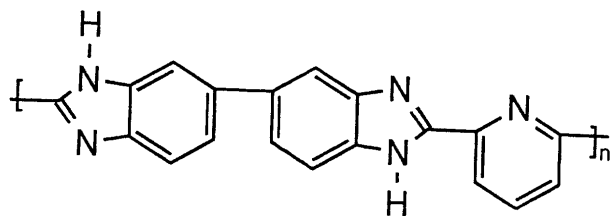
10

20

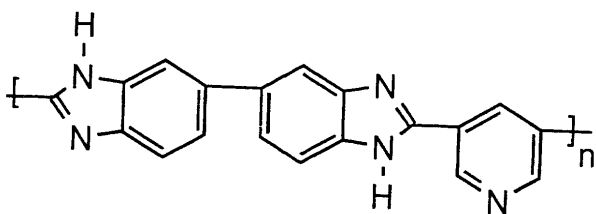
30

40

【化 1 8】

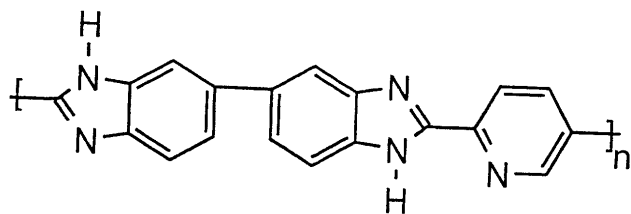


【化 1 9】



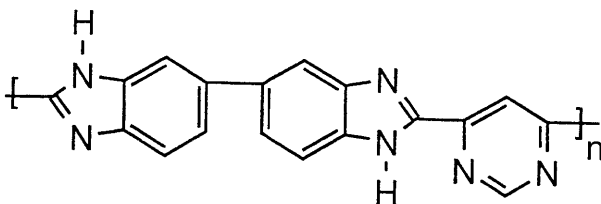
10

【化 2 0】

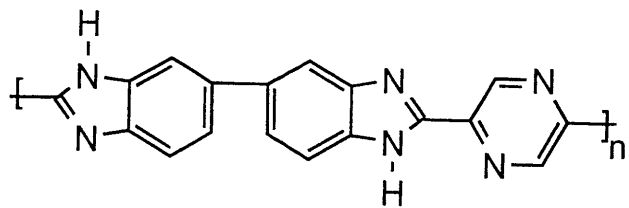


20

【化 2 1】

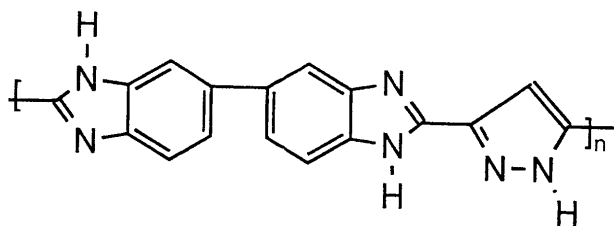


【化 2 2】



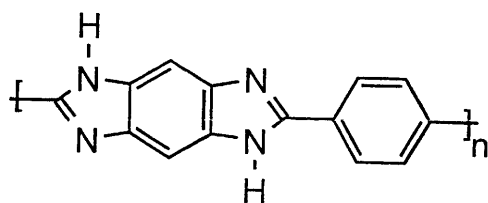
30

【化 2 3】

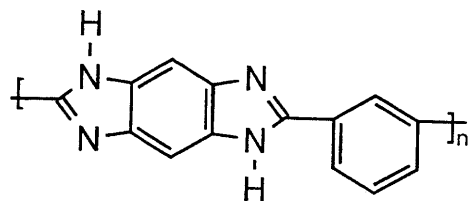


40

【化 2 4】

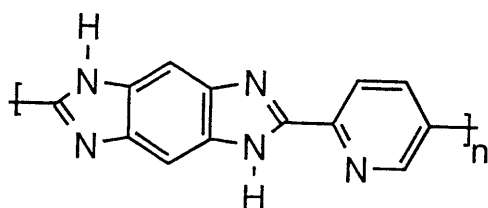


【化 2 5】



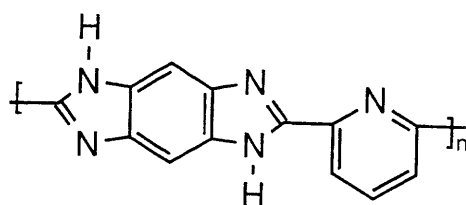
10

【化 2 6】

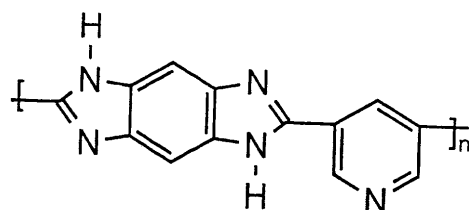


20

【化 2 7】

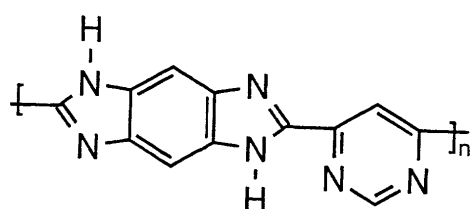


【化 2 8】



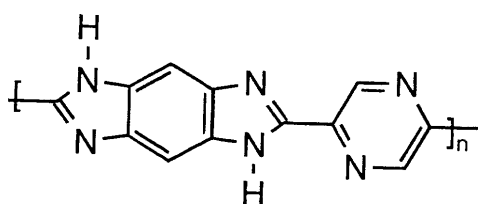
30

【化 2 9】



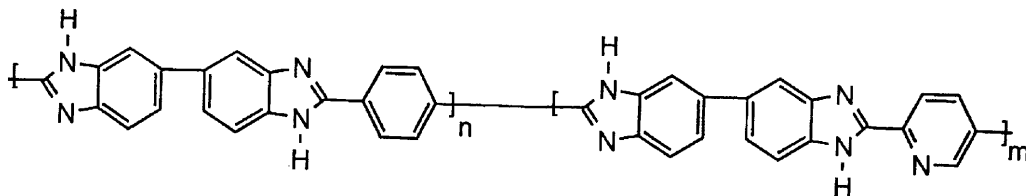
40

【化 3 0】

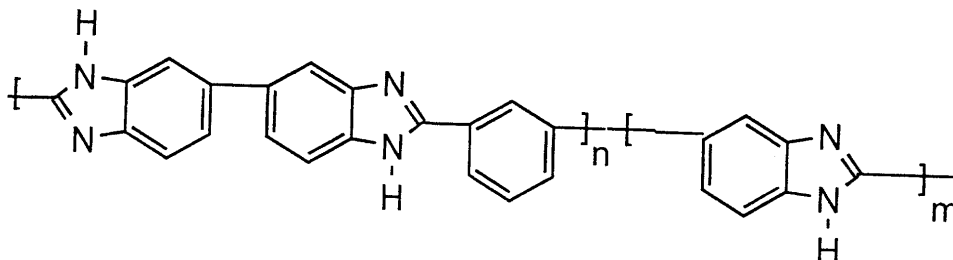


c1nc2c(nc1)c3ccccc3n2c4nc5ccccc5n4*c1nc2c(ncn2c1-c1ccc(cc1)*)c3ncn3*c1nc2nc3c(ncn3c2)n(C4=CC=CC=C4)c1*c1nc2c(ncn2c1-c1ccncc1)nc3ccncc3**c1nc2c(ncn2c1)c1cccnc1**c1nc2nc3c(ncn3c2n1)c4cccnc4**c1ccc2c(c1)n[nH]2C(=N)C(=N)*

【化 3 8】



【化 3 9】



式中、 n および m は10以上の整数である。

【請求項 2 2】

n および m が、100以上の整数である、請求項 2 1 に記載の膜。

【請求項 2 3】

工程 A の後、かつ、工程 B の前に、リン酸を加えることにより粘度を調整する、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 2 4】

工程 C で得られた膜を、水分の存在下、膜が自己支持性を持ち、かつ、該支持体から損傷なく分離し得るまでの時間と温度で処理する、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 2 5】

工程 D における膜の処理を 0℃から 150℃の温度で、水分もしくは水および／または水の蒸気の存在下で行う、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 2 6】

工程 D における膜の処理を 10℃から 120℃の温度で、水分もしくは水および／または水の蒸気の存在下で行う、請求項 2 5 に記載の膜。

【請求項 2 7】

工程 D における膜の処理を室温（20℃）から 90℃の温度で、水分もしくは水および／または水の蒸気の存在下で行う、請求項 2 6 に記載の膜。

【請求項 2 8】

工程 D における膜の処理を 10 秒から 300 時間にわたって行う、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 2 9】

工程 D における膜の処理を 1 分から 200 時間にわたって行う、請求項 2 8 に記載の膜。

【請求項 3 0】

ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜であって、下記工程 A～D：

A. ポリリン酸中で、1つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー 1 分子あたり少なくとも 2 つの酸基を持つ、1つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと混合するか、または 1つまたは複数の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を混合して、溶液または分散液を作成する工程、

B. 工程 A で得た混合物を用いて支持体上に層を塗布する工程、

C. 工程 B で得た平坦構造層を、不活性ガス中で 350℃以下の温度で加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、

D. 工程 C で得た膜を、0℃から 150℃の温度で、水分もしくは水および／または水

の蒸気および／または８５％以下の濃度のリン酸含有水の存在下で処理する工程、
からなる方法により得られるプロトン伝導性ポリマー膜であり、

工程Ｂで支持体として電極を選ぶとともに、工程Ｄの処理を、形成した膜が自己支持性を持たないように行う、プロトン伝導性ポリマー膜。

【請求項３１】

工程Ｂで、１０から４０００μmの厚さを持つ層を形成する、請求項１に記載の膜。

【請求項３２】

工程Ｂで、２０から３５００μmの厚さを持つ層を形成する、請求項３１に記載の膜。

【請求項３３】

工程Ｂで、５０から３０００μmの厚さを持つ層を形成する、請求項３２に記載の膜。

10

【請求項３４】

工程Ｄで形成された膜が、１５から３０００μmの厚さを持つ、請求項１に記載の膜。

【請求項３５】

工程Ｄで形成された膜が、２０から２０００μmの厚さを持つ、請求項３４に記載の膜

。

【請求項３６】

工程Ｄで形成された膜が、２０から１５００μmの厚さを持つ、請求項３５に記載の膜

。

【請求項３７】

下記工程Ａ～Ｄ：

20

Ａ． ポリリン酸中で、１つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー１分子あたり少なくとも２つの酸基を持つ、１つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと混合するか、または１つまたは複数の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を混合して、溶液または分散液を作成する工程、

Ｂ． 工程Ａで得た混合物を用いて電極上に層を塗布する工程、

Ｃ． 工程Ｂで得た平坦構造層を、不活性ガス中で３５０℃以下の温度で加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、

Ｄ． 工程Ｃで得た膜を、０℃から１５０℃の温度で、水分もしくは水および／または水の蒸気および／または８５％以下の濃度のリン酸含有水の存在下で処理する工程、
からなる方法により得られるポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー被覆を持つ電極。

30

【請求項３８】

工程Ｃで、工程Ｂで得た平坦構造層を、不活性ガス中で２８０℃以下の温度で加熱してポリアゾールポリマーを形成する、請求項３７に記載の電極。

【請求項３９】

該被覆が、２から３０００μmの厚さを持つ、請求項３７に記載の電極。

【請求項４０】

該被覆が、３から２０００μmの厚さを持つ、請求項３９に記載の電極。

【請求項４１】

該被覆が、５から１５００μmの厚さを持つ、請求項４０に記載の電極。

【請求項４２】

40

少なくとも１つの電極と、請求項１～３６の１つまたはそれ以上に記載の少なくとも１つの膜からなる膜－電極ユニット。

【請求項４３】

少なくとも１つの請求項３７から４１の１つに記載の電極と、請求項１～３６の１つまたはそれ以上に記載の少なくとも１つの膜からなる膜－電極ユニット。

【請求項４４】

請求項４２または４３に記載の膜－電極ユニットを１つまたはそれ以上有する燃料電池

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、新規なポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜に関する。この膜は優れた化学的および熱的性質を持つため、様々な用途に用いられ、特に、高分子電解質膜（PEM）燃料電池用のPEMとして有用である。

【背景技術】

【0002】

ポリベンズイミダゾール（登録商標CELAZOLE）等のポリアゾールは古くから知られている。ポリベンズイミダゾール（PBI）は、通常、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニルをイソフタル酸もしくはジフェニルイソフタル酸またはこれらのエステルと熔融状態で反応させて製造される。得られたプリポリマーは反応器中で固化するが、これを次に機械的に粉碎する。粉碎したプリポリマーを、400度までの温度で固相重合させて目的とするポリベンズイミダゾールを得る。

10

【0003】

ポリマーフィルムとするためには、次いで、PBIをジメチルアセタミドなどの極性非プロトン性溶媒に溶解させ、これを従来法によりフィルム化する。

【0004】

PEM燃料電池に用いる、プロトン伝導性、即ち酸ドーピングしたポリアゾール系ポリマー膜は既に公知である。濃リン酸もしくは硫酸でドーピングした塩基性のポリアゾール系ポリマー膜は、高分子電解質膜燃料電池（PEM燃料電池）のプロトン伝導体およびセパレータとして作用する。

20

【0005】

ポリアゾール系ポリマーは優れた性質を持つため、この高分子電解質膜は、これを膜－電極ユニット（MEE）としたとき、100℃以上、特に120℃以上の温度で連続的に作動する燃料電池として用いることができる。高温下で連続運転できるため、膜－電極ユニット（MEE）に用いる貴金属系触媒の活性が増大する。特に、炭化水素からの改質生成物を用いる場合、改質ガス中には大量の一酸化炭素が存在するため、通常、高コストなガス処理またはガス精製工程によりこれを除く必要がある。この場合、運転温度を高くすることができれば、より高い一酸化炭素不純物濃度にたいしても長時間耐えることができる。

【0006】

30

ポリアゾール系ポリマーを用いた高分子電解質膜は、第1に、高コストなガス処理またはガス精製工程を少なくとも部分的には削減でき、第2に、膜－電極ユニットにおける触媒担持量を減少できる。これらのことは、大規模なPEM燃料電池システムとするためには不可欠な要件であって、さもないとPEM燃料電池システムのコストは著しく高くなってしまう。

【0007】

従来酸ドーピングポリアゾール系ポリマー膜は、好ましい性質を示すものであるが、PEM燃料電池、特に自動車部門や分散型発電または発熱（固定施設）に利用する場合などでは、依然として総合的な改良が望まれている。更に、従来ポリマー膜はジメチルアセトアミド（DMAc）の濃度が高く、公知の乾燥方法では完全に除くことができない。ドイツ特許出願第10109829.4号（特許文献1）には、DMAcの混入がないポリアゾール系ポリマー膜が開示されている。このポリアゾール系ポリマー膜は、改良された機械的性質を示すものであるが、その比伝導率は0.1 S/cm（140℃における）を超えるものではない。

40

【0008】

【特許文献1】ドイツ特許出願第10109829.4号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、第1に、ポリアゾール系ポリマー膜の利点を維持するとともに、第2に、高

50

められた比伝導率、特に100℃以上の温度で作動において高い比伝導率を示し、燃焼ガスの増湿を行わなくとも作動可能な、酸ドーピングしたポリマー膜を提供することをその課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、原料モノマーをポリリン酸に鹼濁もしくは溶解し、次いで薄膜とした後、ポリリン酸中で重合させることにより、ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜が得られることを見出した。この新規なポリアゾール系ポリマー膜の場合には、前記ドイツ特許出願第10109829、4号に記載されるような特定の後処理や、ポリマー溶液の作成やその後のフィルムのドーピング等が不要である。更に、ドーピングポリマー膜は、著しく優れたプロトン伝導性を示す。

10

【0011】

本発明によれば、ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー膜であって、下記工程A～D：

- A. ポリリン酸中で、1つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー1分子あたり少なくとも2つの酸基を持つ、1つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと混合するか、または1つまたは複数の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を混合して、溶液または分散液を作成する工程、
 - B. 工程Aで得た混合物を用いて支持体上に層を塗布する工程、
 - C. 工程Bで得た平坦構造層を、不活性ガス中で350℃以下、好ましくは280℃以下の温度で加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、
 - D. 工程Cで得た膜を、(自己支持性を有するまで)処理する工程、
- からなる方法により得られるプロトン伝導性ポリマー膜が提供される。

20

【0012】

本発明で好ましく用いられる芳香族またはヘテロ芳香族テトラアミノ化合物としては、3,3',4,4'-テトラアミノビフェニル、2,3,5,6-テトラアミノピリジン、1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)エーテル、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、および3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルジメチルメタン、ならびにこれらの塩、特にモノ、ジ、トリおよびテトラ塩酸誘導体が挙げられる。

30

【0013】

本発明で用いられる芳香族カルボン酸は、ジカルボン酸、トリカルボン酸、およびテトラカルボン酸ならびにこれらのエステル、酸無水物および酸クロリドである。ここで「芳香族カルボン酸」なる語はヘテロ芳香族カルボン酸をふくむものである。好ましい芳香族カルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、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、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、1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、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、4-カルボキシ桂皮酸、これらのC1～C20アルキルエステルもしくはC5～C12アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドであ

40

50

る。

【0014】

好ましい芳香族トリカルボン酸、テトラカルボン酸、これらのC1～C20アルキルエステルもしくはC5～C12アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドとしては、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（トリメリット酸）、（2-カルボキシフェニル）イミノジ酢酸、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が挙げられる。好ましい芳香族テトラカルボン酸、これらのC1～C20アルキルエステルもしくはC5～C12アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドとしては、3, 5, 3', 5'-ビフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノントテトラカルボン酸、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、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸が挙げられる。

10

【0015】

本発明で用いられるヘテロ芳香族カルボン酸は、ヘテロ芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸、およびテトラカルボン酸ならびにこれらのエステルおよび酸無水物である。本発明において、ヘテロ芳香族カルボン酸は、芳香環中に少なくとも1つの窒素、酸素、イオウまたはリン原子を持つものである。好ましいヘテロ芳香族カルボン酸としては、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、ベンズイミダゾール-5, 6-ジカルボン酸、これらのC1～C20アルキルエステルもしくはC5～C12アリールエステル、または酸無水物または酸クロリドが挙げられる。

20

トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の含有量は、用いるジカルボン酸に基づき0～30モル%、好ましくは0.1～20モル%、特に0.5～10モル%である。

【0016】

本発明で用いられる芳香族およびヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸は、好ましくは、ジアミノ安息香酸およびそのモノ塩酸塩およびジ塩酸塩である。

【0017】

工程Aにおいては、少なくとも2つの異なる芳香族カルボン酸の混合物を用いることが好ましい。特に、芳香族カルボン酸とヘテロ芳香族カルボン酸の混合物を用いることが好ましい。この場合、ヘテロ芳香族カルボン酸に対する芳香族カルボン酸の混合比は1:99～99:1で、このましくは1:50～50:1である。このような混合物としては、特に、N-ヘテロ芳香族カルボン酸と芳香族カルボン酸の混合物が挙げられる。このようなものの具体例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、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, 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、1, 8-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸、ビス（4-カルボキシフェニル）エーテル、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ビス（4-カルボキシフェニル）スルホン、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、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等が挙げられるが、これらに限るものではない。

40

【0018】

工程Aにおいてもちいるポリリン酸は、例えばリーデルデハーエン社から得られるような市販のポリリン酸である。ポリリン酸 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n>1$) は、通常、酸

50

滴定による P_2O_5 換算の分析値が少なくとも 83% のものである。モノマーの溶液の代わりに、分散液もしくは懸濁液を用いることができる。工程 A で得られる混合物において、全モノマー合計量に対するポリリン酸の重量比は、1:10000~10000:1、好ましくは 1:1000~1000:1、特に 1:100~100:1 である。

【0019】

工程 B は、フィルム形成法として従来から知られている公知の方法、例えばキャストイング、スプレー、ドクターブレード塗布法、により行われる。支持体としては、採用される条件下で不活性なあらゆる支持体を使用できる。粘度を調整するために、必要に応じて、リン酸（85%濃リン酸）を溶液に加えることができる。これにより、粘度を所望の値に調節でき、膜の形成が容易となる。工程 B で得られる膜の厚みは、20~4000 μm 、好ましくは 30~3500 μm 、特に 50~3000 μm である。

10

【0020】

工程 C で形成されるポリアゾール系ポリマーは、下記式 (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) のアゾール繰り返し単位からなる。

【0021】

【化47】

20



【0022】

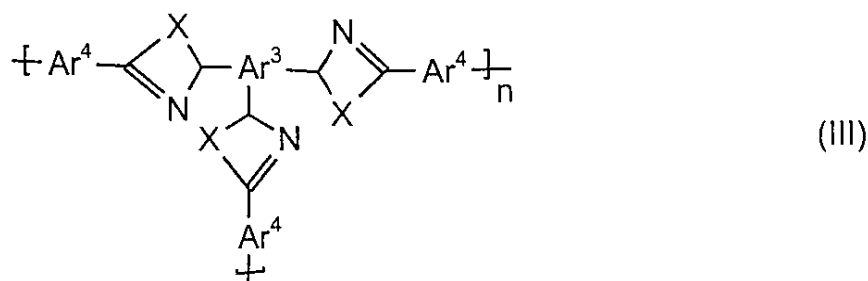
【化48】



30

【0023】

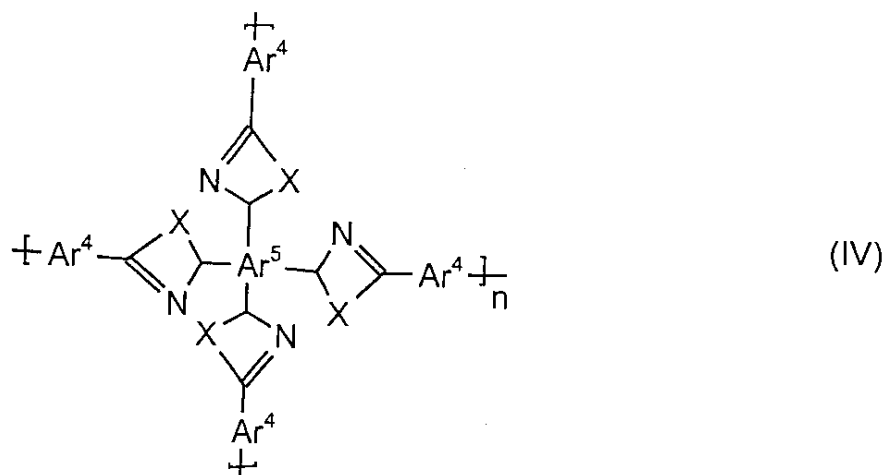
【化49】



40

【0024】

【化 5 0】



10

【 0 0 2 5】

【化 5 1】



20

【 0 0 2 6】

【化 5 2】



【 0 0 2 7】

【化 5 3】



30

【 0 0 2 8】

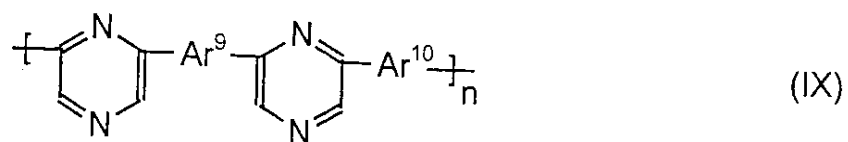
【化 5 4】



40

【 0 0 2 9】

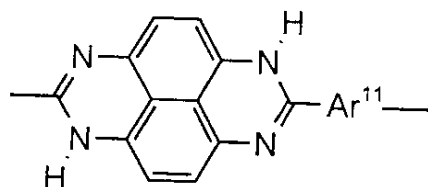
【化 5 5】



50

【0030】

【化56】

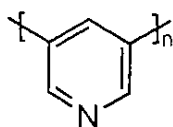


(X)

【0036】

【化62】

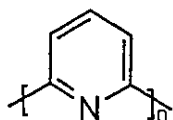
10



(XVI)

【0037】

【化63】

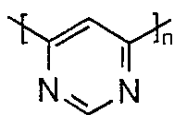


(XVII)

20

【0038】

【化64】

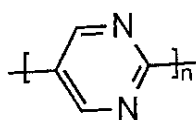


(XVIII)

【0039】

【化65】

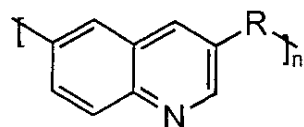
30



(XIX)

【0040】

【化66】



(XX)

40

【0043】

上記式中、

Arは同一または異なっても良く各々4価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar¹は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar²は同一または異なっても良く各々2価または3価の、1つまたは複数の環を持つ芳

50

香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^3 は同一または異なっても良く各々3価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^4 は同一または異なっても良く各々3価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^5 は同一または異なっても良く各々4価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^6 は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^7 は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、 10

Ar^8 は同一または異なっても良く各々3価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^9 は同一または異なっても良く各々2価または3価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^{10} は同一または異なっても良く各々2価または3価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Ar^{11} は同一または異なっても良く各々2価の、1つまたは複数の環を持つ芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Xは同一または異なっても良く各々酸素、イオウまたはアミノ基であり、このアミノ基は水素原子、および更なる置換基として、炭素数1~20を持つ基、好ましくは分岐もしくは非分岐のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を持ち、 20

Rは同一または異なっても良く各々水素、アルキル基または芳香族基であり、

nは10以上の整数、好ましくは100以上の整数である。

【0044】

好ましい芳香族またはヘテロ芳香族基としては、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルチメチルメタン、ビスフェノン、ジフェニルスルホン、キノリン、ピリジン、ビピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ピロール、ピラゾール、アントラセン、ベンゾピロール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサチアジアゾールベンゾピリジン、ベンゾピラジン、ベンゾピラジジン、ベンゾピリミジン、ベンゾピラジン、ベンゾトリアジン、インドーリジン、キノリジン、ピリドピリジン、イミダゾピリミジン、ピラジノピリミジン、カルバゾール、アシリジン、フェナジン、ベンゾキノリン、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジン、ベンゾプテリジン、フェナントロリンおよびフェナントレンから誘導される基が挙げられる。これらの基は置換基を持つことができる。

【0045】

Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} はいかなる置換パターンをとることができる。例えばフェニレンの場合、 Ar^1 、 Ar^4 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} はオルトー、メターまたはパラフェニレンであることができる。特に好ましい置換基としては、ベンゼンおよびビフェニルから誘導される基であり、これらのものは更に置換基を持つことができる。好ましいアルキル基は、炭素数1~4の短鎖アルキル基であり、具体例として、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピルおよびt-ブチル基が挙げられる。好ましい芳香族基は、フェニルまたはナフチル基である。これらのアルキル基および芳香族基は、置換基を持つことができる。

【0046】

好ましい置換基としては、フッ素等のハロゲン原子、アミノ基、水酸基、およびメチル基やエチル基等の短鎖アルキル基が挙げられる。

【0047】

式(I)で表される繰り返し単位からなり、式中Xが同一のポリアゾールが特に好ましい。ポリアゾールは、原理的には、例えばXが異なるような異なる繰り返し単位からなる 50

ことができるが、繰り返し単位中、同一のXからのみなるポリアゾールが好ましい。

【0048】

好ましいポリアゾールポリマーとしては、ポリイミダゾール類、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンズオキサゾール類、ポリオキサジアゾール類、ポリキノキサリン類、ポリチアジアゾール類、ポリ（ピリジン）類、ポリ（ピリミジン）類、およびポリテトラアザピレン類が挙げられる。

【0049】

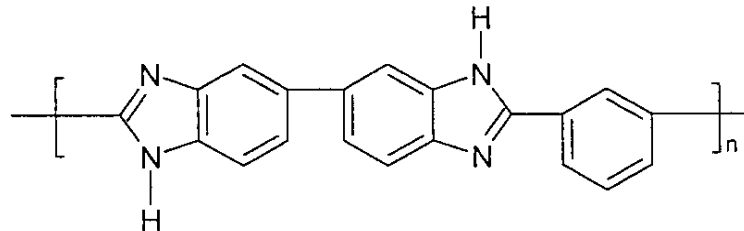
本発明の更なる態様においては、繰り返しアゾール単位からなるポリマーは、互いに異なる式（I）～（XXII）の少なくとも2種からなる共重合体またはブレンドである。このようなポリマーは、ブロック（ジブロック、トリブロック）共重合体、ランダム共重合体、周期共重合体および／または交互重合体であることができる。本発明の特に好ましい態様においては、繰り返しアゾール単位からなるポリマーは、式（I）および／または式（II）の単位のみ含むポリアゾールである。繰り返しアゾール単位の数好ましくは10以上であり、特に好ましいポリマーは100以上の繰り返しアゾール単位からなる。

【0050】

本発明においては、ベンズイミダゾール繰り返し単位からなるポリマーが好ましい。特に有利に用いられるベンズイミダゾール繰り返し単位からなるポリマーの例としては下記の式を有するものが挙げられる。

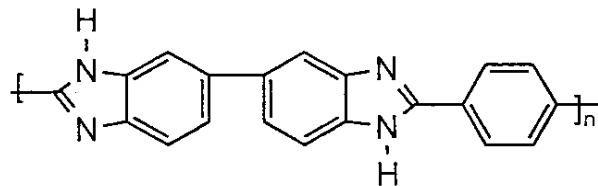
【0051】

【化69】



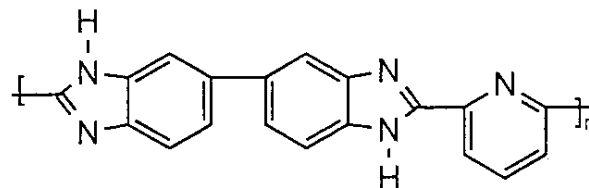
【0052】

【化70】



【0053】

【化71】



【0054】

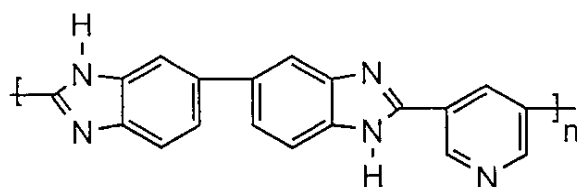
10

20

30

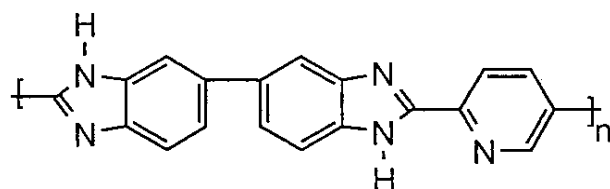
40

【化 7 2】



【0 0 5 5】

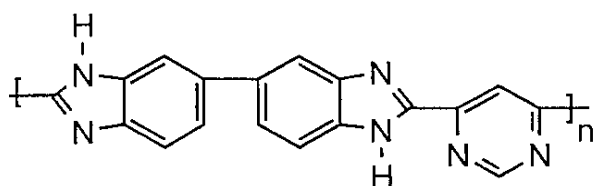
【化 7 3】



10

【0 0 5 6】

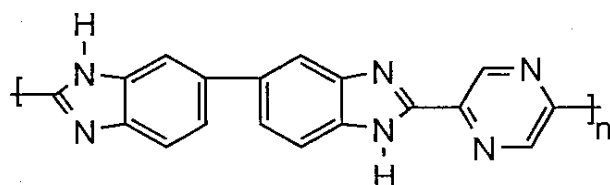
【化 7 4】



20

【0 0 5 7】

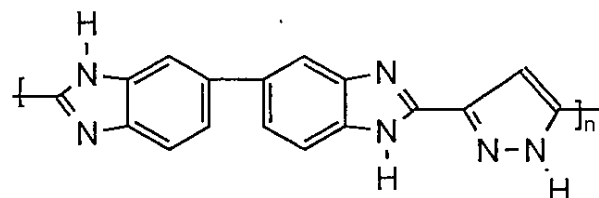
【化 7 5】



30

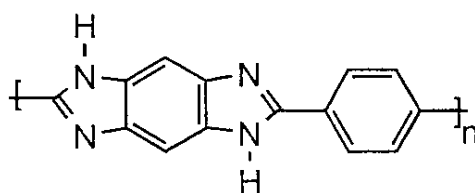
【0 0 5 8】

【化 7 6】



【0 0 5 9】

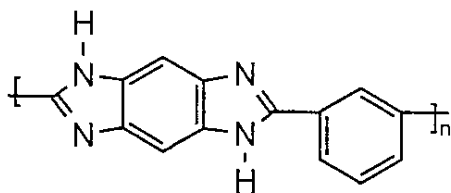
【化 7 7】



40

【0 0 6 0】

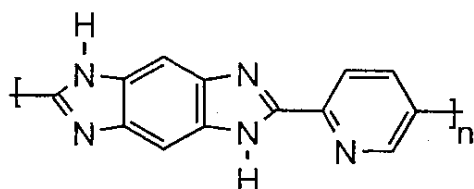
【化 7 8】



【0 0 6 1】

【化 7 9】

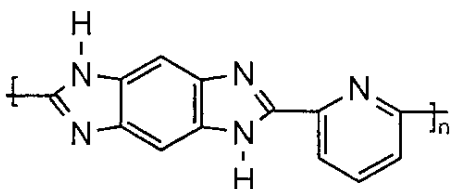
10



【0 0 6 2】

【化 8 0】

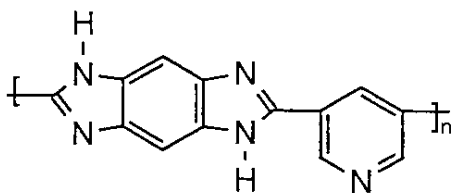
20



【0 0 6 3】

【化 8 1】

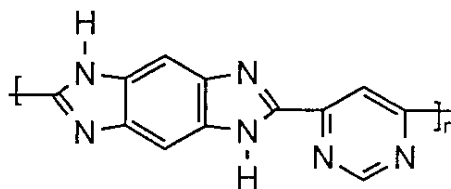
30



【0 0 6 4】

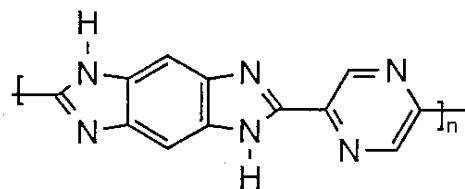
【化 8 2】

40



【0 0 6 5】

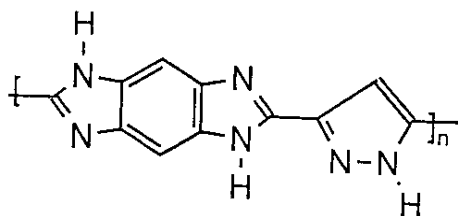
【化 8 3】



【0 0 6 6】

【化 8 4】

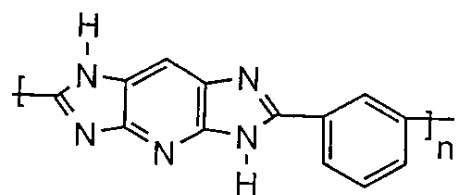
10



【0 0 6 7】

【化 8 5】

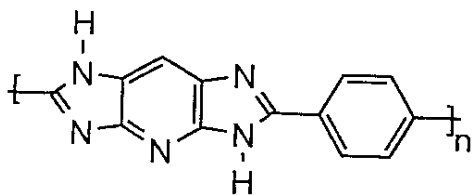
20



【0 0 6 8】

【化 8 6】

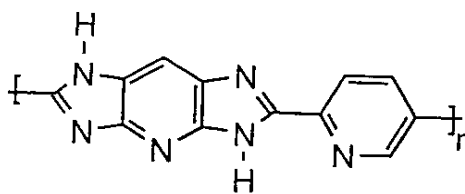
30



【0 0 6 9】

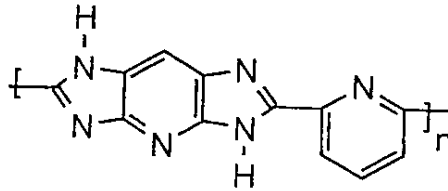
【化 8 7】

40



【0 0 7 0】

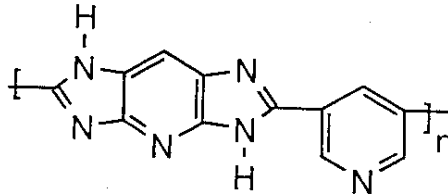
【化 8 8】



【0 0 7 1】

【化 8 9】

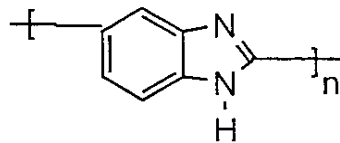
10



【0 0 7 2】

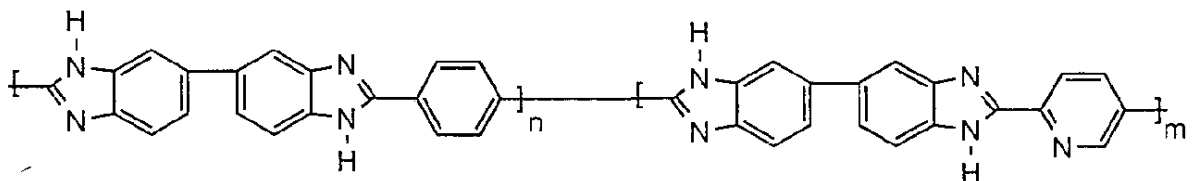
【化 9 0】

20



【0 0 7 3】

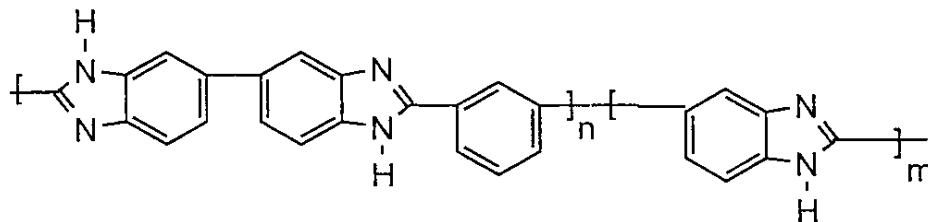
【化 9 1】



30

【0 0 7 4】

【化 9 2】



40

【0 0 7 5】

上記式中、 n および m は10以上の整数、好ましくは100以上の整数である。

【0 0 7 6】

上記の方法で得られたポリアゾール、特にポリベンズイミダゾールは高い分子量を有する。固有粘度で表すと、少なくとも1.4 dl/gであり、市販のポリベンズイミダゾールの固有粘度(1.1 dl/g)よりも著しく高い。

【0 0 7 7】

工程Aで得られた混合物がトリカルボン酸またはテトラカルボン酸を含む場合、ポリマーの分岐または架橋が起き、それにより機械的性質が改良される。

50

【0078】

工程Cで得られたポリマー層は、水分の存在下、該層が燃料電池に用いるに十分な強度を持つために十分な時間、高められた温度で処理される。この処理は、膜が自己支持性を持つようになるまで行うことができ、その結果、膜は支持体から破損することなく分離できる。

【0079】

本発明の方法の1態様においては、工程Aで得られた混合物を350℃以下、好ましくは280℃以下の温度で加熱することにより、オリゴマーおよび／またはポリマーを形成することができる。温度および時間を適宜選択することにより、その後の工程Cにおける熱処理を部分的または全面的に省くことができる。この態様も、また、本発明の主題の1つである。

10

【0080】

更に、芳香族カルボン酸（またはヘテロ芳香族カルボン酸）として、イソフタル酸、テレフタル酸、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、4,6-ジヒドロキシイソフタル酸、2,6-ジヒドロキシイソフタル酸、ジフェン酸、1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、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、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を用いる場合、工程Cまたは工程A（この工程でオリゴマーおよび／またはポリマーを形成することを望む場合）で採用する温度は、300℃以下、好ましくは100～250℃の範囲とするのが良い。

20

【0081】

工程Dにおける膜の処理は、0℃から150℃の温度、好ましくは10℃から120℃の温度、特に室温（20℃）から90℃の温度で、水分もしくは水および／または水の蒸気および／または85%以下の濃度のリン酸含有水の存在下で行う。この処理は好ましくは常圧で行うが、加圧下で行うこともできる。この処理を十分な水分の存在下で行うことが重要である。それにより、存在するポリリン酸が、部分加水分解による膜の強化に寄与でき、低分子量化したポリリン酸またはリン酸が形成される。

30

【0082】

工程Dにおけるポリリン酸の部分加水分解により、膜は強化されるとともに膜厚が減少して、15から3000μm、好ましくは20から2000μm、特に20から1500μmの厚さの、自己支持性を持つ膜が形成される。工程Bで得られたポリリン酸層に存在する分子間および分子内構造（相互浸透性ネットワーク）により、工程Cにおいて、規則正しい膜が形成され、それに起因して形成された膜に特別な性質が付与される。

【0083】

工程Dにおける処理温度の上限は通常150℃である。ただし、過熱スチームの場合のように、水分が極めて短時間存在する場合は、スチーム温度を150℃よりも高くすることができる。処理の時間が処理温度の上限を決定する重要な因子となる。

40

【0084】

部分加水分解（工程D）は、また、温度および湿度制御室内で行うことができ、これにより加水分解を所定の水分量の存在下で所望の条件下行うことができる。この場合の水分量は、膜が接している環境（例えば、空気、窒素、炭酸ガス、その他の適当なガス、スチーム等）の温度および飽和度を制御することにより、所望の状態に設定できる。処理時間は、選択した上記のパラメータに依存する。また、処理時間は膜の厚みによっても異なる。

【0085】

処理時間は、通常、過熱スチームによる場合などでは数秒から数分の範囲であり、空気

50

中室温、低相対湿度下などでは最大数日である。好ましい処理時間は、10秒から300時間、特に1分から200時間である。部分加水分解を室温(20℃)で、相対湿度40～80%の大気中で行う場合、処理時間は1時間ないし200時間である。

【0086】

工程Dで得られる膜は自己支持性とすることができる。即ち、膜は支持体から破損することなく分離でき、必要に応じ、直ちに次の工程に用いることができる。

【0087】

本発明におけるリン酸の濃度、即ちポリマー膜の伝導性は、加水分解の程度、即ち温度、時間および水分濃度により制御可能である。本発明においては、リン酸の濃度はポリマーの繰り返し単位1モルあたりの酸のモル数で規定されている。本発明においては、この濃度(式(III)の繰り返し単位1モルあたりのリン酸のモル数)は10～50が好ましく、特に12～40が好ましい。このような高いドーピング度(濃度)は、市販のオルトリン酸によりポリアゾールをドーピングしても達成は難しいか、または不可能である。

【0088】

上述の工程Dに引き続き、膜を大気中の酸素存在下で加熱することにより、表面を架橋させることができる。この膜表面の硬化により、膜の特性を更に改良することができる。架橋は、また、IRまたはNIR(IRは赤外、即ち波長700nm以上の光; NIRは近赤外、即ち波長約700～2000nmの光、または約0.6～1.75eVの範囲のエネルギー)の作用で起こさせることができる。更にベータ線照射により行うことができる。この場合の照射量は5～200kGyである。

【0089】

本発明のポリマー膜は、従来公知のドーピングしたポリマー膜と比べ優れた物性を有する。特に、従来公知のドーピングしたポリマー膜と比べ優れた性能を持つ。これは、改良されたプロトン伝導性によるものである。即ち、プロトン伝導性は、120℃で、少なくとも0.1S/cm、好ましくは少なくとも0.11S/cm、特に好ましくは少なくとも0.12S/cmである。

【0090】

使用上の特性を更に改良するために、フィラー、特にプロトン伝導性フィラーおよび追加的な酸を膜に添加することができる。この添加は工程Aの間または重合の後で行うことができる。

【0091】

プロトン伝導性フィラーの具体例を以下に示すが、これに限るものではない。

硫酸塩: CsHSO₄、Fe(SO₄)₂、(NH₄)₃H(SO₄)₂、LiHSO₄、NaHSO₄、KHSO₄、RbSO₄、LiN₂H₅SO₄、NH₄HSO₄等;

リン酸塩: Zr₃(PO₄)₄、Zr(HPO₄)₂、HZr₂(PO₄)₃、UO₂PO₄·3H₂O、H₈UO₂PO₄、Ce(HPO₄)₂、KH₂PO₄、NaH₂PO₄、LiH₂PO₄、NH₄H₂PO₄、CsH₂PO₄、CaHPO₄、MgHPO₄、HSbP₂O₈、HSb₃P₂O₁₄、H₅Sb₅P₂O₂₀等;

ポリ酸: H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O (n=21～29)、H₃SiW₁₂O₄₀·nH₂O (n=21～29)、H_xWO₃、HSbWO₆、H₃PMo₁₂O₄₀、H₂Sb₄O₁₁、HTaWO₆、HNbO₃、HTiNbO₅、HSbTeO₆、H₅Ti₄O₉、NSbO₃、H₂MoO₄等;

セレン化物および砷素化物: (NH₄)₃H(SeO₄)₂、UO₂AsO₄、(NH₄)₃H(SeO₄)₂、KH₂AsO₄、Cs₃H(SeO₄)₂、Rb₃H(SeO₄)₂等;

酸化物: Al₂O₃、Sb₂O₅、ThO₂、SnO₂、ZrO₂、MoO₃等;

ケイ酸塩: ゼオライト、ゼオライト(NH₄⁺)、シートケイ酸塩、ネットワークケイ酸塩、ヘナトローライト、ヘモルデンナイト、NH₄-アナルシン、NH₄-ソーダライト、NH₄-ガレート、ヘモンモリロナイト等;

酸: HClO₄、SbF₅等;

フィラー：SiC等の炭化物、Si₃N₄、ガラス繊維などの繊維、ガラス粉、および／または好ましくはポリアゾール系のポリマー繊維等。

【0092】

本発明の膜は、また、過フッ化スルホン酸添加剤を0.1～20重量%、好ましくは0.2～15重量%、特に好ましくは0.2～10重量%含むことができる。これらの添加剤を用いることにより、陰極近辺での性能が改良され、酸素溶解度が増加し、および白金へのリン酸およびリン酸塩の吸着が減少する。”Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells”, Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J., Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902および”perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell”, Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S., Case Cent. Electrochem. Soc. (1989), 136(2) 385-90参照。

10

【0093】

過フッ化スルホン酸添加剤の具体例を以下に示すが、これに限るものではない。トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、ノナフルオロブタンスルホン酸リチウム、ノナフルオロブタンスルホン酸アンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸セシウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸トリエチルアンモニウム、パーフルオロヘキサンスルホンイミド、およびナフィオン。

20

【0094】

本発明の膜には、更に、特開2001-118591号公報に記載されているような、作動中の酸素の還元により生成する過氧化物ラジカルを取り除く（1次的酸化防止剤）か、または破壊する（2次的酸化防止剤）添加剤を加えることができ、これにより膜もしくは膜電極ユニットの寿命および安定性を改善することができる。このような添加剤の分子構造および作用機能に関しては、Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag, 1990; N. S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 1992; またはH. Zweifel, Stabilization of Polymeric materials, Springer, 1998に記載されている。

30

【0095】

このような添加剤の具体例を以下に示すが、これに限るものではない。ビス(トリフルオロメチル)ニトロオキシド、2,2-ジフェニル-1-ピクリニルヒドラジル、フェノール類、アルキルフェノール類、イルガノックス等の立体障害アルキルフェノール類、芳香族アミン類、キマスソルブ等の立体障害アミン類、立体障害ヒドロキシアミン類、立体障害アルキルアミン類、立体障害ヒドロキシアミン類、立体障害ヒドロキシアミンエーテル類、イルガフォス等の亜リン酸塩、ニトロベンゼン、メチル-2-ニトロソプロパン、ベンゾフェノン、ベンズアルデヒド-ト-ブチルニトロソ、システアミン、酸化鉛、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト。

40

【0096】

本発明のドーブポリマー膜の可能な適用例としては、特に、燃料電池、電解、コンデンサー、バッテリー系などにおける使用が挙げられる。本発明のドーブポリマー膜は、その

50

物性プロフィールに起因して、燃料電池に好ましく用いられる。

【0097】

本発明は、また、少なくとも1つの本発明のポリマー膜を備える膜-電極ユニットに関するものである。膜-電極ユニットの詳細については専門文献、特にアメリカ合衆国特許第4191618号、第4212714号および第4333805号公報に記載されている。上記の特許文献、アメリカ合衆国特許第4191618号、第4212714号および第4333805号公報、における膜-電極ユニットの構造および製造に関する記載をここに引用することにより、それらは本明細書に導入されているものとする。

【0098】

本発明の1態様においては、膜は、支持体上ではなく、電極上に直接形成することができる。これにより、膜を自己支持性とする必要がなくなり、工程Dが簡素化できる。このような膜も本発明の主題の1つである。

【0099】

即ち、本発明は、ポリアゾール系プロトン伝導性ポリマー被覆を持つ電極であって、下記工程A～D：

A. ポリリン酸中で、1つまたは複数の芳香族テトラアミノ化合物を、カルボン酸モノマー1分子あたり少なくとも2つの酸基を持つ、1つまたは複数の芳香族カルボン酸またはそのエステルと混合するか、または1つまたは複数の芳香族および／またはヘテロ芳香族ジアミノカルボン酸を混合して、溶液または分散液を作成する工程、

B. 工程Aで得た混合物を用いて電極上に層を塗布する工程、

C. 工程Bで得た平坦構造層を、不活性ガス中で350℃以下、好ましくは280℃以下の温度で加熱してポリアゾールポリマーを形成する工程、

D. 工程Cで得た膜を処理する工程、

からなる方法により得られる電極を更に提供するものである。

【0100】

工程Aにおいては、重合またはオリゴマーの形成を行うことができ、溶液はブレードコーティングにより電極に塗布することができる。工程Cはこの場合部分的にまたは全面的に省略できる。

【0101】

この態様には、前記した種々の変形例および好ましい態様が適用できるが、その説明はここでは繰り返しを省略する。

【0102】

工程Dで得られる被覆の厚みは、2から3000μm、好ましくは3から2000μm、特に5から1500μmである。かくして得られた被覆電極は膜-電極ユニットに導入できるが、この場合膜-電極ユニットは、必要に応じ、少なくとも1つの本発明のポリマー膜を持つことができる。

【0103】

一般的測定法

<IECの測定法>

膜の伝導率は、イオン交換容量（IEC）で表される酸基の高含有量に依存する。イオン交換容量を測定するために、直径3cmに打ち抜いた試料を、100mlの水で満たしたビーカーに浸漬する。放出された酸を0.1M苛性ソーダで滴定する。次いで、試料を取り出し、過剰の水を拭き取り、160℃で4時間乾燥する。乾燥重量 m_0 を0.1mgの精度で測定する。イオン交換容量は下記式により計算される：

$$IEC = V_1 \times 300 / m_0$$

（式中、 V_1 は第1中和終了点までに要した0.1M苛性ソーダの量（ml）、 m_0 は乾燥重量（mg）である）。

【0104】

<比伝導率の測定方法>

比伝導率は、白金電極（直径0.25mmのワイヤ）を用いた定電圧モードの4極配置

10

20

30

40

50

型インピーダンススペクトルスコープにより測定する。電流補足電極間距離は2 cmである。得られたスペクトルを、オーム抵抗と蓄電器の並列配置からなる単一モデルを用いて評価する。リン酸でドーブした膜試料の断面を、膜を取り付ける直前に測定する。温度依存性を測定するために、測定セルを、オープン中で所定の温度に曝し、試料に近接して配置したPt-100抵抗温度計により温度を制御する。所定温度に到達したら、試料をこの温度に10分間保持した後、測定を行う。

【実施例】

【0105】

実施例1

＜ポリ(2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジベンジイミダゾール(PBI)膜＞
メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコ中の32.338 gのイソフタル酸(0.195モル)と41.687 gの3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル(0.195モル)との混合物に、525.95 gのPPAを加えた。この混合物を先ず120℃で2時間、次いで150℃で3時間、更に180℃で2時間、続いて220℃で16時間、攪拌しながら加熱した。次にこの溶液に85%濃度のリン酸を200 g加えた。得られた溶液を220℃で2時間攪拌し、最後に温度を1時間で240℃に上昇させた。得られた高粘度溶液を、この温度で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明のこげ茶色のポリ(2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジベンジイミダゾール(PBI)膜が得られた。この膜を室温で1時間放置して、自己支持性の膜を得た。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100 ml中の0.2 g/dl PBI溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 1.8 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0106】

実施例2

＜ポリ(2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジベンジイミダゾール(PBI)膜＞
メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコ中の32.338 gのイソフタル酸(0.195モル)と41.687 gの3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル(0.195モル)との混合物に、525.95 gのPPAを加えた。この混合物を先ず120℃で2時間、次いで150℃で3時間、更に180℃で2時間、続いて220℃で16時間、攪拌しながら加熱した。次にこの溶液に85%濃度のリン酸を200 g加えた。得られた溶液を220℃で2時間攪拌し、最後に温度を6時間で240℃に上昇させた。得られた高粘度溶液を、この温度で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明のこげ茶色のポリ(2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジベンジイミダゾール(PBI)膜が得られた。この膜を室温で1時間放置して、自己支持性の膜を得た。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100 ml中の0.2 g/dl PBI溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 2.2 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0107】

実施例3

＜ポリ(6, 6'-ジベンジイミダゾール-2, 2'-ジイル)2, 5-ピリジン膜＞
メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコに、3.34 g(20ミリモル)の2, 5-ピリジンジカルボン酸と、4.26 gの3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニルおよび60 gのポリリン酸を入れた。反応溶液を180℃で20時間攪拌した。次いで、温度を240℃に上げ、混合物を4時間攪拌した。反応溶液を240℃で10 mlのリン酸で希釈し、1時間攪拌した。得られた高粘度溶液を、この温度で、予熱したガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明

のオレンジ色の2, 5-ピリジン-PBI膜が得られた。この膜を室温で1時間放置して、自己支持性の膜を得た。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100ml中の0.2g/dlポリマー溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 2.9 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0108】

実施例4

<ポリ(2, 2'-(1H-ピラゾール)5, 5'-ビベンジイミダゾール膜>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコに、2.104g(9.82ミリモル)の3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、1.7094g(9.82ミリモル)の1H-ピラゾール-3, 5-ジカルボン酸と、41.4gのポリリン酸を入れた。反応溶液を100℃で1時間、150℃で1時間、180℃で6時間、続いて220℃で8時間攪拌した。次いで、温度を200℃に下げた。得られた高粘度溶液を、この温度で、予熱したガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明のオレンジ色の2, 5-ピリジン-PBI膜が得られた。この膜を室温で3時間放置した。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100ml中の0.2g/dlポリマー溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 1.9 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0109】

実施例5

<ポリ(2, 2'-(p-フェニレン)-5, 5'-ビベンジイミダゾール-6, 6'-ビベンジイミダゾール-2, 2'-ジイル)2, 5-ピリジン膜>

500mlの3つ口フラスコに、5.283gの2, 5-ピリジンジカルボン酸(125ミリモル)と、15.575gのテレフタル酸(375ミリモル)、26.785gのTAB(0.5モル)および468gのPPAを入れた。反応液を150℃で2時間、190℃で4時間、続いて220℃で16時間加熱した。反応溶液を220℃で600gの85%濃度リン酸で希釈し、240℃で6時間攪拌した。得られた高粘度溶液を、この温度で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明のこげ茶色の2, 5-ピリジン-PBI-コーパラPBI膜が得られた。この膜を室温で1時間放置した。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100ml中の0.2g/dlポリマー溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 2.6 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0110】

実施例6

<AB-コ-AABB-PBI膜>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコ中の32.338gのイソフタル酸(0.195モル)と41.687gの3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル(0.195モル)と29.669gのジアミノ安息香酸(0.195モル)との混合物に、802gのPPAを加えた。この混合物をまず120℃で2時間、次いで150℃で3時間、更に180℃で2時間、続いて220℃で16時間、攪拌しながら加熱した。次にこの溶液に85%濃度のリン酸を200g加えた。得られた溶液を220℃で4時間攪拌し、最後に温度を6時間で240℃に上昇させた。得られた高粘度溶液を、この温度で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明のこげ茶色のポリ(2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジベンジイミダゾール-6, 6'-ジベンジイミダゾール)膜が得られた。この膜を室温で5時間放置して、自己支持

10

20

30

40

50

性の膜を得た。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100ml中の0.2g/dl PBI溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 2.1 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0111】

実施例7

<ポリ(2, 2'-(p-フェニレン)-5, 5'-ビベンジイミダゾール-2, 2'-(1H-ピラゾール)5, 5'-ビベンジイミダゾール膜>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコに、3.037g (0.0142モル)の3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、2.119g (0.0128モル)のイソフタル酸、0.2467g (1.42ミリモル)の1H-ピラゾール-3, 5-ジカルボン酸、および43.8gのポリリン酸を入れた。反応溶液を100℃で1時間、150℃で1時間、180℃で6時間、続いて220℃で8時間攪拌した。次いで、温度を200℃に下げた。得られた高粘度溶液を、この温度で、予熱したガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明のオレンジ色の2, 5-ピリジン-PBI膜が得られた。この膜を室温で3日放置して自己支持性膜(254 μm)を得た。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100ml中の0.2g/dl ポリマー溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 1.8 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0112】

実施例8

<BPI-Zr(HPO₄)₂膜(反応時)>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコに、3.208g (0.015モル)の3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル、2.487g (0.015モル)のイソフタル酸、0.462gのリン酸水素ジルコニウム、および64.8gのポリリン酸を入れた。反応溶液を100℃で1時間、150℃で1時間、180℃で6時間、続いて220℃で8時間攪拌した。次いで、温度を200℃に下げた。得られた高粘度溶液を、この温度で、予熱したガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。透明のオレンジ色の2, 5-ピリジン-PBI膜が得られた。この膜を室温で3日放置して自己支持性膜を得た。

【0113】

実施例9

<SiC/PBI(10/10)膜(反応時)>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ100mlフラスコ中の2.6948gのイソフタル酸、5gのSiC(約400メッシュ)および3.474gの3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニルとの混合物に、93.86gのポリリン酸(83.4 $\pm$ 0.5%のP₂O₅)を加えた。この混合物を先ず120℃に加熱し2時間攪拌した。次いで温度を150℃に上昇させて3時間、更に180℃で2時間、続いて220℃で18時間加熱した。次に85%濃度のリン酸11.09gを得られたPPA中のPBI溶液に30分かけて加え、溶液を220℃で0.5時間攪拌した。得られたSiC-PBI(50/50)溶液(11%濃度のPPA中)を、220℃で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した(381 μm)。この膜を室温まで冷却し、室温で1日放置した。

【0114】

<SiC/PBI膜作成用の5%濃度PBIストック溶液(113.6%PPA中)>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ1.5リットルフラスコ中の26.948gのイソフタル酸および34.74gの3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェ

ニルとの混合物に、938.6 gのポリリン酸(83.4 ± 0.5%の P_2O_5)を加えた。この混合物を先ず120℃に加熱し、120℃で2時間、次いで150℃で3時間攪拌した。更に180℃で2時間、続いて220℃で18時間加熱した。得られた5%濃度PBI溶液(PPA中)を室温まで冷却し、以下に記載のSiC/PBI膜の作成に用いた。この溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100 ml中の0.2 g/dlポリマー溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 1.56 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0115】

実施例10

10

<SiC/PBI(10/10)膜(重合後にSiCを添加)>

5 gのSiC(約400メッシュ)を100 gの5%濃度PBIストック溶液(113.6%PPA中)に加えた。この混合物を220℃で3時間加熱した。次に85%濃度のリン酸11 gを加え、混合物をさらに0.5時間攪拌した。得られたSiC-PBI(10/10)混合物(110%濃度のPPA中)を、220℃で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。この膜を室温まで冷却し、室温で1日放置した。

【0116】

実施例11

20

< α - Si_3N_4 /PBI(30/10)膜(重合後に α - Si_3N_4 を添加)>

13.75 gの α - Si_3N_4 (約325メッシュ)を100 gの5%濃度PBIストック溶液(113.6%PPA中)に加えた。この混合物を220℃で3時間加熱した。得られた α - Si_3N_4 -PBI(30/10)混合物(110%濃度のPPA中)を、220℃で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。この膜を室温まで冷却し、室温で1日放置した。

【0117】

実施例12

< $Zr(HPO_4)_2$ /PBI(3/97)膜(重合後に $Zr(HPO_4)_2$ を添加)>

25 gの $Zr(HPO_4)_2$ を100 gの5%濃度PBIストック溶液(113.6%PPA中)に加えた。この混合物を220℃で3時間加熱した。得られた $Zr(HPO_4)_2$ -PBI(3/97)混合物(110%濃度のPPA中)を、220℃で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。この膜を室温まで冷却し、室温で1日放置した。

30

【0118】

実施例13

<ポリ(2,2'-(m-フェニレン)-5,5'-ジベンジイミダゾール(PBI)膜>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコ中の64.676 gのイソフタル酸(0.39モル)と83.374 gの3,3',4,4'-テトラアミノビフェニル(0.39モル)との混合物に、525.95 gのPPAを加えた。この混合物を先ず120℃で2時間、次いで150℃で3時間攪拌しながら加熱した。次にこの混合物に85%濃度のリン酸を200 g加えた。得られた混合物を、この温度で、ガラスプレート上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布した。得られたガラスプレートを、オープン中、窒素雰囲気下で、先ず180℃で4時間、次いで220℃で18時間、更に240℃で加熱した。これを室温まで冷却し、こげ茶色のポリ(2,2'-(m-フェニレン)-5,5'-ジベンジイミダゾール(PBI)膜を得た。この膜を室温で16時間放置して、自己支持性の膜を得た。

40

【0119】

実施例14

<ポリ(2,2'-(m-フェニレン)-5,5'-ジベンジイミダゾール(PBI)膜>

メカニカル攪拌機と窒素導入および導出口を持つ3つ口フラスコ中の97.014 gの

50

イソフタル酸（0.585モル）と135.061gの3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル（0.585モル）との混合物に、525.95gのPPAを加え、室温で攪拌した。得られた混合物を、この室温で、ガラスプレート上に、ドクターブレードにより塗布した。得られたガラスプレートを、オーブン中、窒素雰囲気下で、先ず120℃で1時間、次いで150℃で3時間、更に180℃で4時間、次いで220℃で18時間、最後に240℃で加熱した。これを室温まで冷却し、こげ茶色のポリ（2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジベンジイミダゾール（PBI）膜を得た。この膜を室温で20時間放置して、自己支持性の膜を得た。

【0120】

実施例15

<ポリ（2, 2'-(p-フェニレン)-5, 5'-ビベンジイミダゾール-2, 2'-ジイル）2, 5-ピリジン膜>

500mlの3つ口フラスコに、5.283gの2, 5-ピリジンジカルボン酸（125ミリモル）と、15.575gのテレフタル酸（375ミリモル）、26.785gのTAB（0.5モル）および468gのPPAを入れた。反応液を120℃で2時間、次に150℃で4時間、続いて190℃で6時間、更に220℃で20時間加熱した。反応溶液を220℃で600gの85%濃度リン酸で希釈し、240℃で6時間攪拌した。得られた高粘度溶液を、この温度で、水で湿らせた濾紙上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布し、膜表面に水をスプレーガンを用いてスプレーした。透明のこげ茶色の2, 5-ピリジン-PBI-コーパラPBI膜が得られた。この膜を室温で2時間放置した。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100ml中の0.2g/dlポリマー溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 2.8 \text{ dl/g}$ の値を得た。

【0121】

実施例16

<ポリ（2, 2'-(p-フェニレン)-5, 5'-ビベンジイミダゾール-2, 2'-ジイル）2, 5-ピリジン膜>

500mlの3つ口フラスコに、5.283gの2, 5-ピリジンジカルボン酸（125ミリモル）と、15.575gのテレフタル酸（375ミリモル）、26.785gのTAB（0.5モル）および468gのPPAを入れた。反応液を120℃で3時間、次に150℃で3時間、続いて190℃で4時間、更に220℃で15時間加熱した。反応溶液を220℃で600gの85%濃度リン酸で希釈し、240℃で4時間攪拌した。得られた高粘度溶液を、この温度で、水を含浸したガラス繊維不織布上に、予熱したドクターブレード塗布装置により塗布し、膜表面に水をスプレーガンを用いてスプレーした。透明のこげ茶色の2, 5-ピリジン-PBI-コーパラPBI膜が得られた。この膜を室温で5時間放置した。

前記溶液の少量を、水で沈殿させた。沈殿した樹脂をろ過し、3回水洗し、水酸化アンモニウムで中和し、水洗後、0.001バール圧下、100℃で24時間乾燥させた。96%濃度の硫酸100ml中の0.2g/dlポリマー溶液の固有粘度 η_{int} を測定したところ、30℃で、 $\eta_{int} = 2.4 \text{ dl/g}$ の値を得た。

下記表にIECおよび導電性測定結果を示す。

【0122】

10

20

30

40

【表 1】

実施例	膜厚 (μm)	I E C (meq/g)	120℃での伝導率 (mS/ c m)
1	280	139	120
2	340	166	130
3	156	190	122
4	220	126	117
5	300	340	180
6	250	130	120
7	281	121	116
8	300	178	160
9	247	124	130
10	322	151	121
11	330	79	112
12	314	168	150
13	140	118	110
14	200	131	114
15	500	230	165
16	440	290	160

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 サンソン マイケル ジェイ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07927 パークレイ ハイツ コーネル アベニュー
73
- (72)発明者 ウエンサル オメエル
ドイツ国 55128 マインツ シィドリント 387
- (72)発明者 キエフェル ジョアキム
ドイツ国 65510 イドスタイン ゲーテシュトラッセ 34アー

審査官 村上 騎見高

- (56)参考文献 特表平11-503262 (JP, A)
米国特許第03313783 (US, A)
特開2000-273214 (JP, A)
特開2002-146013 (JP, A)
特表2005-536569 (JP, A)
SYNTHESIS AND PROCESSING OF HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC, AND NON
LINEAR OPTICAL MATERIALS. 4. NEW CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE))S, MACR
OMOLECULES, 米国, 1995年, 1995, 28, 1172-1179
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC C08G73/06、C08J5/22、H01M8/02、
C08L79/04