

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7532253号
(P7532253)

(45)発行日 令和6年8月13日(2024.8.13)

(24)登録日 令和6年8月2日(2024.8.2)

(51)国際特許分類		F I	
C O 8 G	61/02 (2006.01)	C O 8 G	61/02
H O 1 M	8/10 (2016.01)	H O 1 M	8/10 1 0 1
H O 1 M	4/86 (2006.01)	H O 1 M	4/86 B
H O 1 M	4/92 (2006.01)	H O 1 M	4/92
H O 1 M	8/1039(2016.01)	H O 1 M	8/1039
請求項の数 21 (全89頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-540246(P2020-540246)	(73)特許権者	512226882
(86)(22)出願日	平成30年9月28日(2018.9.28)		ユニバーシティ オブ デラウェア
(65)公表番号	特表2020-536165(P2020-536165 A)		アメリカ合衆国 デラウェア 1 9 7 1 1
(43)公表日	令和2年12月10日(2020.12.10)		, ニューアーク, イノベーション ウ
(86)国際出願番号	PCT/US2018/053651		エイ 1, デラウェア テクノロジー パ
(87)国際公開番号	WO2019/068051		ーク, ビルディング 1, スイート 5
(87)国際公開日	平成31年4月4日(2019.4.4)	(74)代理人	0 0
審査請求日	令和3年9月28日(2021.9.28)		100079108
(31)優先権主張番号	62/565,076	(74)代理人	弁理士 稲葉 良幸
(32)優先日	平成29年9月28日(2017.9.28)		100109346
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	弁理士 大貫 敏史
(31)優先権主張番号	62/568,755		100117189
(32)優先日	平成29年10月5日(2017.10.5)	(74)代理人	弁理士 江口 昭彦
最終頁に続く			100134120
		(74)代理人	弁理士 内藤 和彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 アニオン交換膜およびアイオノマーとして使用するための安定なカチオン性ペンダント基を有するものを含むポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマー

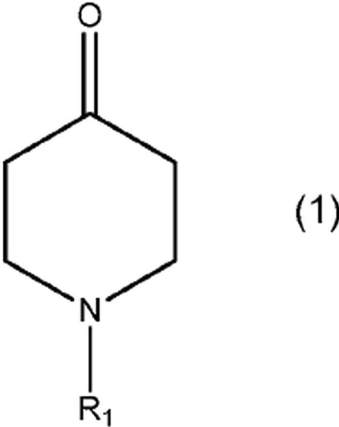
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合混合物の反応生成物を含むポリマーであって、当該重合混合物が、

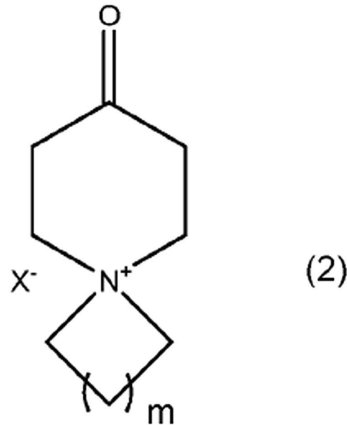
(i) 次式：

【化1】



を有するピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物か、または次式：

【化 2】

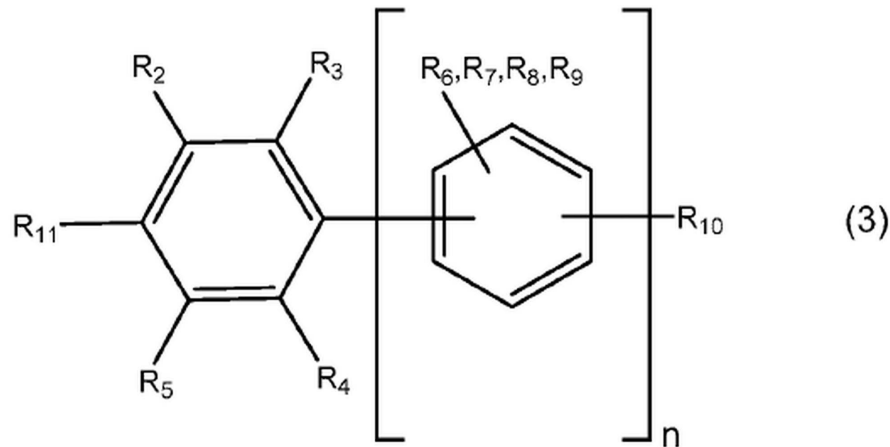


10

を有するアゾニアスピロ塩モノマーと、

(i i) 次式：

【化 3】

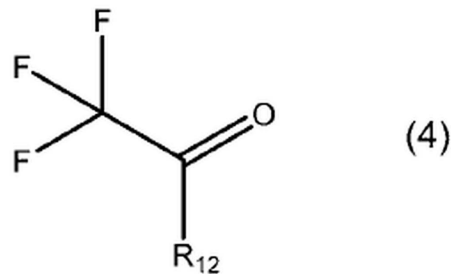


20

を有する芳香族モノマーと、

(i i i) 任意に、次式：

【化 4】



40

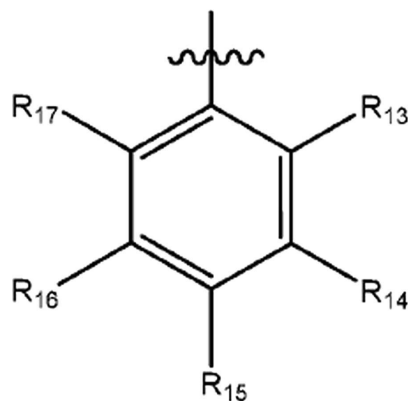
を有するトリフルオロメチルケトンモノマーと、を含み、
式中、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₃、R₁₄、R₁₅、
R₁₆およびR₁₇は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、1～18個の炭素原子を有する
アルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアル
キニル、またはアリールであり、前記アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリー
ルは、ハロゲンで任意に置換され、式中、R₃およびR₆は任意に結合され、ハロゲンまた
は1～18個の炭素原子を有するアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各R₁₂は独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を
有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、または

50

【化 5】



10

であり、

前記アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

mは、1、2、3、4、5、6、7または8であり、

nは、0、1、2または3であり、

X⁻がアニオンであり、

ここで、前記重合混合物が前記式(2)のアゾニアスピロ塩モノマーを含む場合は、

前記重合混合物は前記式(4)のトリフルオロメチルケトンモノマーをさらに含むか、または、

20

前記ポリマーは、前記重合混合物のモノマーを有機溶媒に溶解し、重合触媒の存在下で-78℃~0℃の温度に1~121時間保持するプロセスにより得ることができ、

ここで、

前記式(1)のピペリドンモノマー中、R₁は水素、ハロゲン、またはアリールであり、前記アリールは、ハロゲンで任意に置換されるか、または

式(2)の前記アゾニアスピロ塩モノマー中、mは、1、2、4、5、6、7または8であるか、または

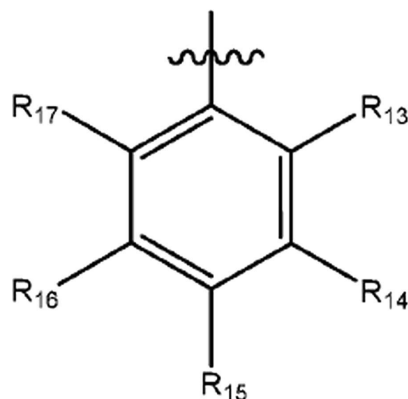
式(3)の前記芳香族モノマー中、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、およびR₁₁のうちの少なくとも1つが、ハロゲンまたはアリールであり、前記アリールは、ハロゲンで任意に置換されるか、または

30

式(3)の前記芳香族モノマー中、R₃およびR₆が結合され、ハロゲンまたは1~18個の炭素原子を有するアルキルで任意に置換された五員環を形成するか、または

式(4)の前記トリフルオロメチルケトンモノマー中、R₁₂が、1~18個の炭素原子を有するアルキル、2~18個の炭素原子を有するアルケニル、または2~18個の炭素原子を有するアルキニルであり、前記アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換されるか、または

式(4)の前記トリフルオロメチルケトンモノマー中、R₁₂は、
【化 6】



40

であり、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆およびR₁₇のうちの少なくとも1つが、ハロゲンまた

50

はアリールであり、前記アリールは、フッ素で任意に置換されるか、
 のうちの少なくとも1つである、ポリマー。

【請求項2】

アルキル化剤と、前記ピペリドンモノマーを含む前記重合混合物の前記反応生成物を含む請求項1に記載のポリマーとの反応生成物を含む、ポリマー。

【請求項3】

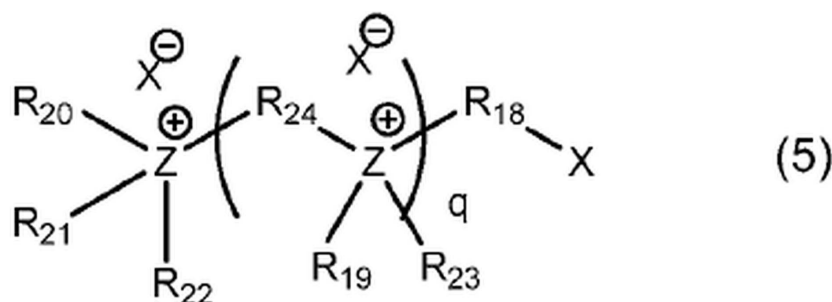
塩基と、請求項2に記載のポリマー、または前記アゾニアスピロ塩モノマーを含む前記重合混合物の前記反応生成物を含む請求項1に記載のポリマーのいずれかとの反応生成物を含む、ポリマー。

【請求項4】

ピペリジニウムポリマーであって、中性ピペリジン官能化ポリマーを含む第二の重合混合物と、第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環のいずれかとの第二の反応生成物を含み、

前記第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物が次式：

【化7】



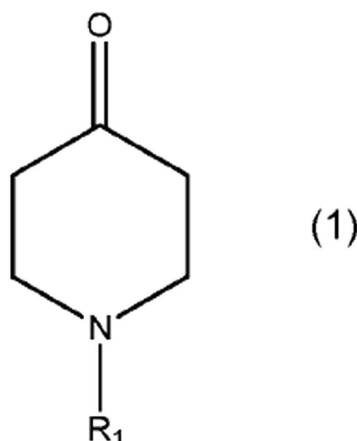
を有し、

前記窒素含有複素環が、任意に置換されたピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラゾリン、イミダゾール、イミダゾリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、キノリン、ピペリジン、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン、アゼパン、イソキサゾール、イソキサゾリン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、オキサジン、オキサジアジン、イソオキサゾリジン、モルホリン、チアゾール、イソチアゾール、オキサチアゾール、オキサチアジン、またはカプロラクタムを含み、式中、各置換基は独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、アリール、またはアラルキルであり、

前記中性ピペリジン官能化ポリマーが、

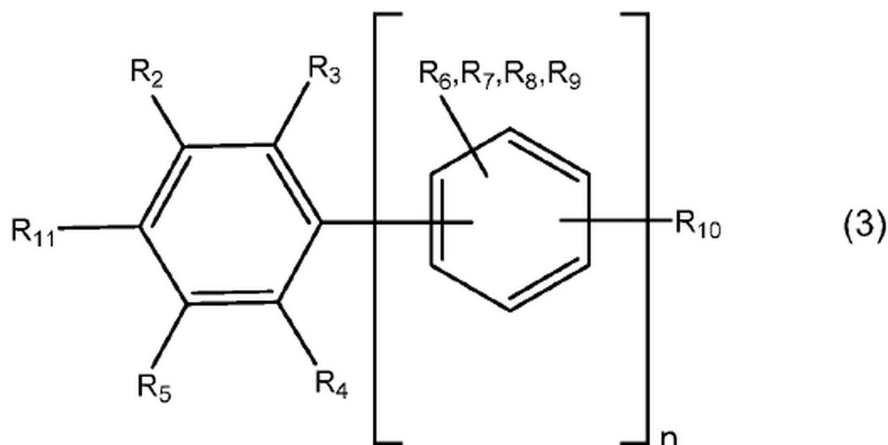
重合混合物の反応生成物を含むポリマーであって、当該重合混合物が(i)次式：

【化8】



を有するピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物及び(ii)次式：

【化 9】

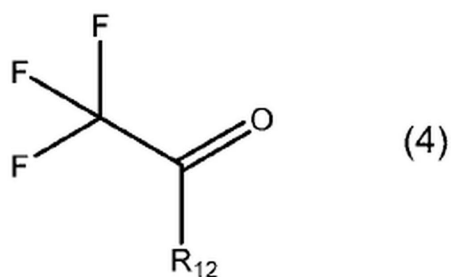


10

を有する芳香族モノマーを含む、ポリマー、または、

重合混合物の反応生成物を含むポリマーであって、当該重合混合物が (i) 前記式 (1) を有するピペリドンモノマー、(ii) 前記式 (3) を有する芳香族モノマー及び (iii) 任意に次式：

【化 10】



20

を有するトリフルオロメチルケトンモノマーを含む、ポリマーであり、

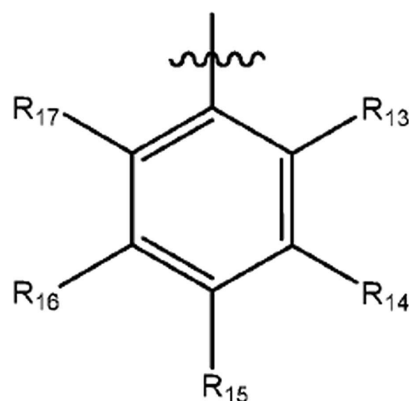
式中、

30

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニルまたはアリールであり、前記アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、式中、 R_3 および R_6 は任意に結合され、ハロゲンまたは1～18個の炭素原子を有するアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各 R_{12} は独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、または

【化 11】



40

50

であり、

前記アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

R_{18} および R_{24} はそれぞれ独立して、アルキレンであり、

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、アリール、または2～18個の炭素原子を有するアルキニルであり、

n は、0、1、2または3であり、

q は、0、1、2、3、4、5、または6であり、

X^- は、アニオンであり、

X は、負電荷以外の前記アニオンであり、

Z が、NまたはPである、ポリマー。

【請求項5】

塩基と請求項4に記載のピペリジニウムポリマーとの反応生成物を含むアニオン交換ポリマー。

【請求項6】

前記ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物が、N-メチル-4-ピペリドンまたは4-ピペリドンを含むか、または

前記ピペリドンモノマーの塩が、塩酸塩、フッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、トリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、トリフレート、メタンスルホン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ギ酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、トルイル酸塩、過塩素酸塩、もしくは安息香酸塩、または前記塩の任意の水和物、あるいはこれらの任意の組み合わせを含むか、または

前記ピペリドンモノマーの塩が、4-ピペリドンフッ化水素酸塩、4-ピペリドン塩酸塩、4-ピペリドン臭化水素酸塩、4-ピペリドンヨウ化水素酸塩、4-ピペリドントリフルオロ酢酸塩、4-ピペリドンテトラフルオロホウ酸塩、4-ピペリドンヘキサフルオロリン酸塩、4-ピペリドン酢酸塩、4-ピペリドントリフレート、4-ピペリドンメタンスルホン酸塩、4-ピペリドンギ酸塩、4-ピペリドンベンゼンスルホン酸塩、4-ピペリドントルイル酸塩、4-ピペリドン硫酸塩、4-ピペリドン硝酸塩、4-ピペリドン過塩素酸塩、4-ピペリドン安息香酸塩、N-メチル-4-ピペリドンフッ化水素酸塩、N-メチル-4-ピペリドン塩酸塩、N-メチル-4-ピペリドン臭化水素酸塩、N-メチル-4-ピペリドンヨウ化水素酸塩、N-メチル-4-ピペリドントリフルオロ酢酸塩、N-メチル-4-ピペリドンテトラフルオロホウ酸塩、N-メチル-4-ピペリドンヘキサフルオロリン酸塩、N-メチル-4-ピペリドン酢酸塩、N-メチル-4-ピペリドントリフレート、N-メチル-4-ピペリドンメタンスルホン酸塩、N-メチル-4-ピペリドンギ酸塩、N-メチル-4-ピペリドンベンゼンスルホン酸塩、N-メチル-4-ピペリドントルイル酸塩、N-メチル-4-ピペリドン硫酸塩、N-メチル-4-ピペリドン硝酸塩、N-メチル-4-ピペリドン過塩素酸塩、N-メチル-4-ピペリドン安息香酸塩もしくは前記塩の任意の水和物、またはこれらの任意の組み合わせを含むか、または

前記芳香族モノマーが、ビフェニル、パラ-テルフェニル、メタ-テルフェニル、パラ-クアテルフェニル、9,9-ジメチル-9H-フルオレン、またはベンゼンを含む、請求項4または5に記載のポリマー。

【請求項7】

前記式(5)の第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキレンである R_{18} および R_{24} を有し、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 m は、0、1、2、3、4、5、または6であり、 Z がNまたはPであるか、または

前記式(5)の第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物が、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキレンである R_{18} および R_{24} を有し、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 m は、0、1、2、または3であり、 Z がNまたはPであるか、または

10

20

30

40

50

前記式(5)の第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物が、それぞれ独立して、 $C_8 \sim C_{22}$ アルキレンである R_{18} および R_{24} を有し、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 m は、0、1、2、または3であり、 Z がNまたはPであるか、または

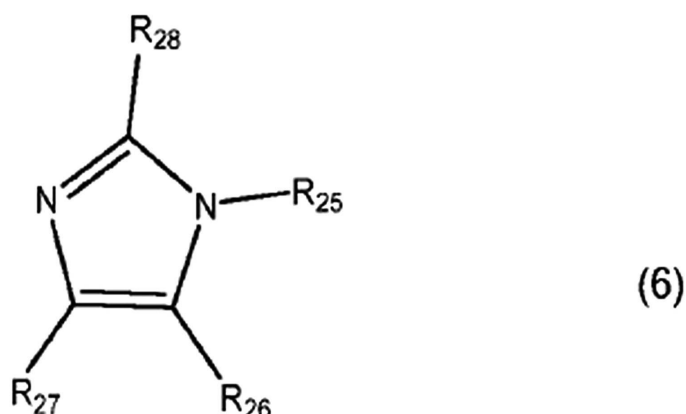
前記式(5)の第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物が、それぞれ $C_2 \sim C_6$ アルキレンである R_{18} および R_{24} を有し、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ独立してメチルであり、 m は、1であり、 Z がNであるか、または

前記式(5)の第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物が、それぞれ n -ヘキシレンである R_{18} および R_{24} を有し、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ独立してメチルであり、 m は1であり、 Z がNであるか、または

前記窒素含有複素環が、完全に置換されたピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラゾリン、イミダゾール、イミダゾリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、またはキノリンを含み、各置換基は、独立して1～18個の炭素原子を有するアルキル、またはアリールであるか、または

前記窒素含有複素環が、次式：

【化12】



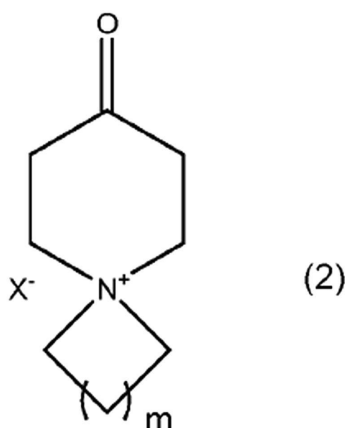
を有するイミダゾールを含み、式中、

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} および R_{28} は、それぞれ独立して、任意に置換された1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、またはアリールである、請求項4～6のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項8】

前記重合混合物が、式(2)を有するアゾニアスピロ塩モノマーをさらに含む、請求項4～7のいずれか一項に記載のポリマー。

【化13】



式(2)中、 m は、1、2、3、4、5、6、7または8である。

【請求項 9】

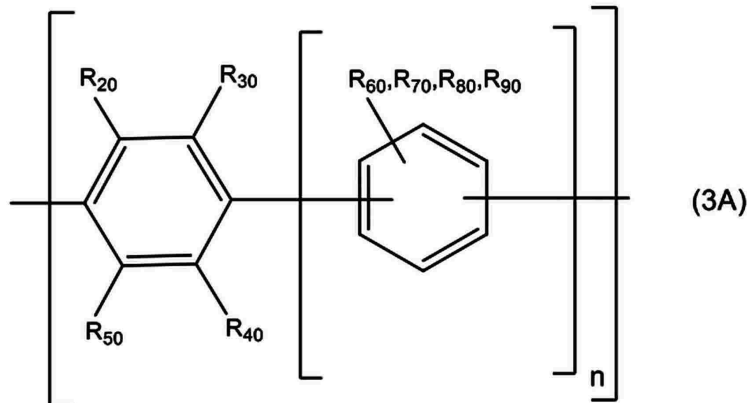
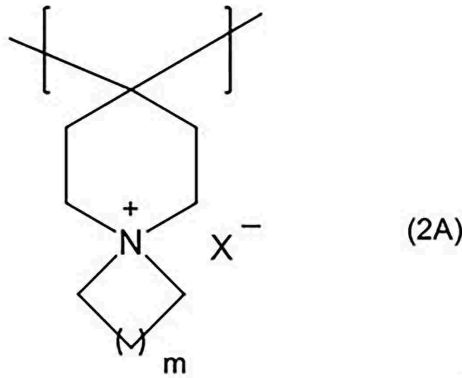
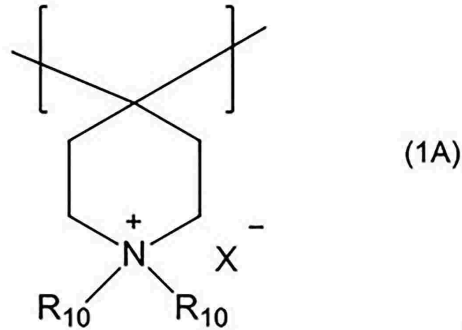
前記塩基が水酸化物含有塩基、重炭酸塩含有塩基、または炭酸塩含有塩基を含む、請求項 3 または 5 に記載のポリマー。

【請求項 10】

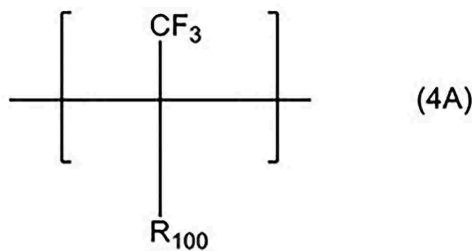
式 1 A または 2 A、3 A、および任意に 4 A の構造単位を含む、アニオン交換ポリマーであって、

前記式 1 A、2 A、3 A および 4 A の構造単位が、以下の構造：

【化 14】



、および



を有し、式中、

R₁₀、R₂₀、R₃₀、R₄₀、R₅₀、R₆₀、R₇₀、R₈₀、R₉₀、R₁₁₀、R₁₂₀、R₁₃₀

10

20

30

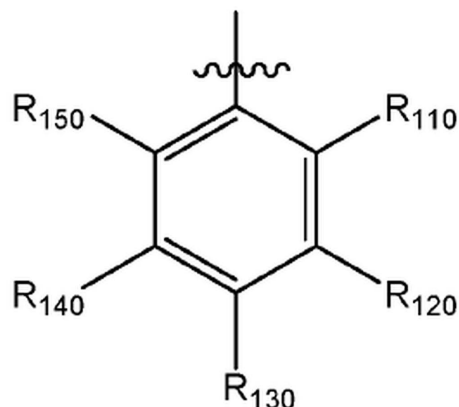
40

50

、 R_{140} 、および R_{150} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、またはアリールであり、前記アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、式中、 R_{30} および R_{60} は任意に結合され、ハロゲンまたは1～18個の炭素原子を有するアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各 R_{100} は独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、または

【化15】



であり、

前記アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

m は、1、2、3、4、5、6、7または8であり、

n は、0、1、2または3であり、

X^- がアニオンであり、

ここで、前記ポリマーが前記式(1A)の構造単位を有する場合は、

前記ポリマーは前記式(4A)の構造単位をさらに含むか、または、

前記ポリマーは前記式(1A)の構造単位において R_{10} の1つが水素原子である構造単位をさらに含み、

ここで、前記ポリマーが前記式(2A)の構造単位を有する場合は、

前記ポリマーは前記式(4A)の構造単位をさらに含むか、または、

前記ポリマーは当該ポリマーの形成のための重合反応に用いられるモノマーを有機溶媒に溶解し、重合触媒の存在下で $-78^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度に1～121時間保持するプロセスにより得ることができ、

ここで、

前記式(1A)の構造単位中、 R_{10} が、水素、ハロゲン、またはアリールであり、前記アリールが、ハロゲンで任意に置換されるか、または

前記式(2A)の構造単位中、 m は、1、2、4、5、6、7または8であるか、または

前記式(3A)の構造単位中、 R_{20} 、 R_{30} 、 R_{40} 、 R_{50} 、 R_{60} 、 R_{70} 、 R_{80} 、および R_{90} のうちの少なくとも1つが、ハロゲンまたはアリールであり、前記アリールが、ハロゲンで任意に置換されるか、または

前記式(3A)の構造単位中、 R_{30} および R_{60} が結合され、ハロゲンまたは1～18個の炭素原子を有するアルキルで任意に置換された五員環を形成するか、または

前記式(4A)の構造単位中、 R_{100} が、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、または2～18個の炭素原子を有するアルキニルであり、前記アルキル、アルケニル、またはアルキニルが、フッ素で任意に置換されるか、または

前記式(4A)の構造単位中、 R_{100} は、

10

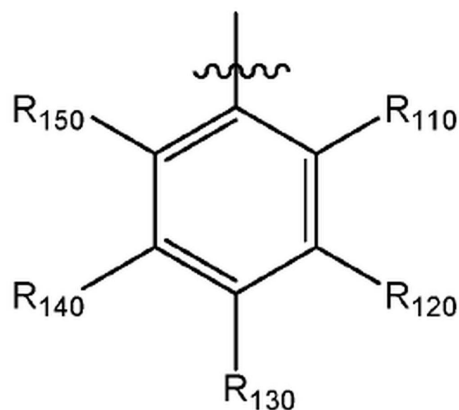
20

30

40

50

【化 16】



10

であり、 R_{110} 、 R_{120} 、 R_{130} 、 R_{140} および R_{150} のうちの少なくとも1つが、ハロゲンまたはアリールであり、前記アリールが、フッ素で任意に置換されるか、

のうちの少なくとも1つである、アニオン交換ポリマー。

【請求項 11】

前記ポリマー中の前記式 1 A または 2 A および式 4 A の構造単位の実率の合計が、前記ポリマー中の前記式 3 A の構造単位の実率にほぼ等しく、前記ポリマー中の式前記 1 A または 2 A の構造単位の実率と前記ポリマー中の前記式 3 A の構造単位の実率との比が、0.01～1であるか、または、

20

前記式 1 A または 2 A および式 4 A の構造単位の実率の合計と前記ポリマー中の前記式 3 A の実率との実比が、0.95：1～1.4：1であり、前記式 1 A または 2 A の構造単位の実率と前記式 3 A の構造単位の実率との比が、0.01～1であるか、または、

前記式 1 A または 2 A および式 4 A の構造単位の実率の合計と前記ポリマー中の前記式 3 A の実率との実比が、1：1～1.2：1である、請求項 10 に記載のアニオン交換ポリマー。

【請求項 12】

前記ポリマーが、前記式 (1 A) の構造単位において R_{10} の1つが水素原子である構造単位を含む、請求項 10 または 11 に記載のアニオン交換ポリマー。

30

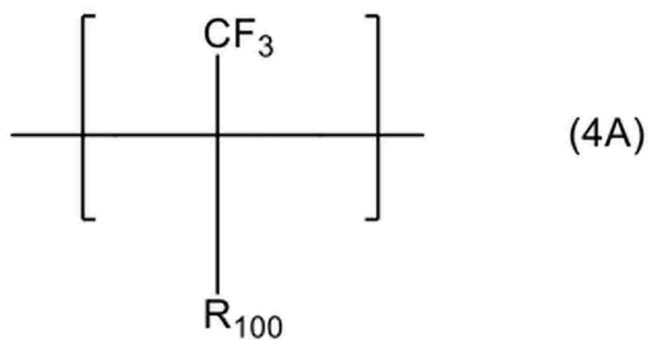
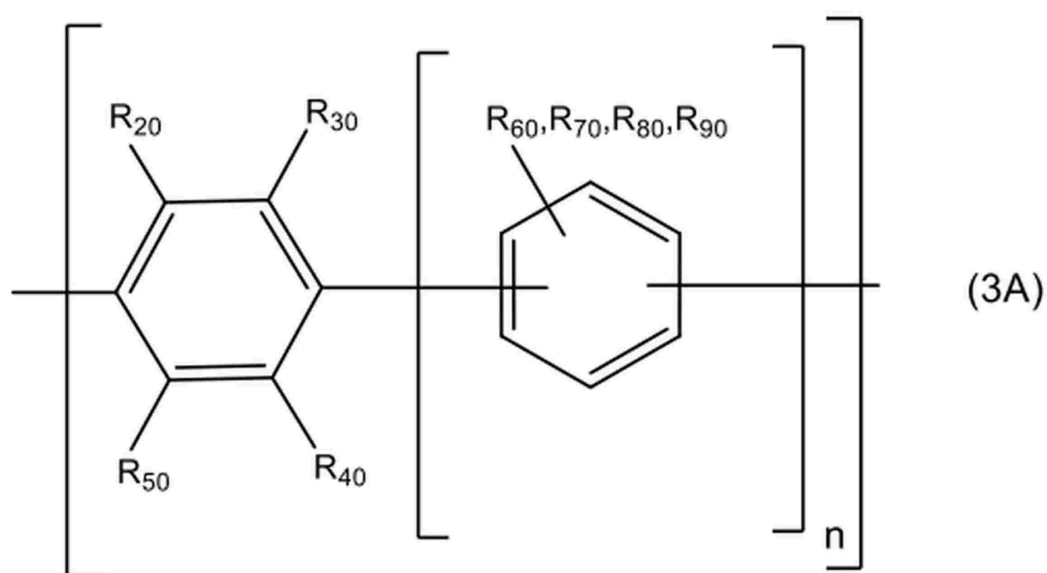
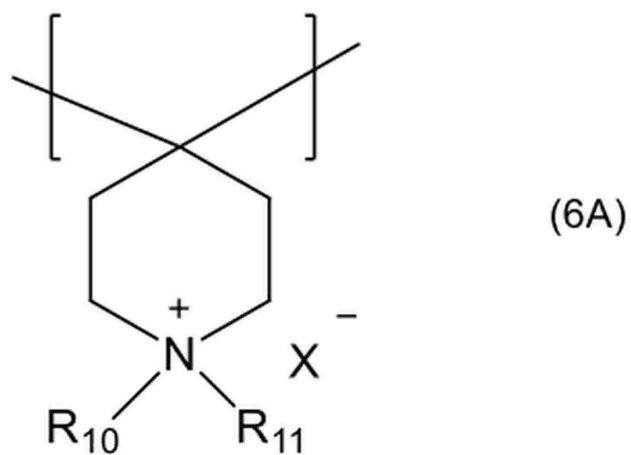
【請求項 13】

式 6 A、3 A、および任意に 4 A の構造単位を含むアニオン交換ポリマーであって、前記式 6 A、3 A および 4 A の構造単位が、以下の構造：

40

50

【化 17】



を有し、式中、

R_{11} は、それぞれ独立して、第四級アンモニウムもしくはホスホニウム基または窒素含有複素環基であり、前記第四級アンモニウムまたはホスホニウム基は、次式：

10

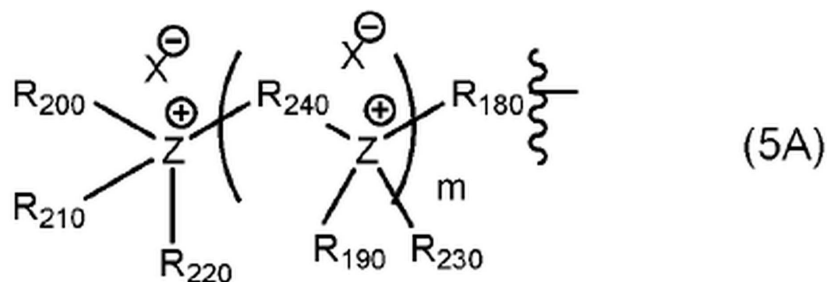
20

30

40

50

【化 18】

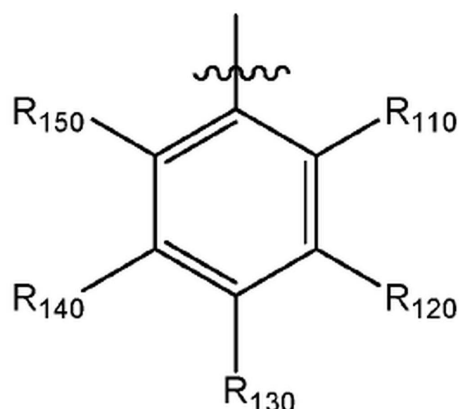


を有し、前記窒素含有複素環基は、任意に置換されたピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラズリン、イミダゾール、イミダゾリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、キノリン、ピペリジン、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン、アゼパン、イソキサゾール、イソキサゾリン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、オキサジン、オキサジアジン、イソオキサゾリジン、モルホリン、チアゾール、イソチアゾール、オキサチアゾール、オキサチアジン、またはカプロラクタムであり、式中、各置換基は独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、アリール、またはアラルキルであり、

R₁₀、R₂₀、R₃₀、R₄₀、R₅₀、R₆₀、R₇₀、R₈₀、R₉₀、R₁₁₀、R₁₂₀、R₁₃₀、R₁₄₀、およびR₁₅₀は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、またはアリールであり、前記アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、式中、R₃₀およびR₆₀が任意に結合され、ハロゲンまたは1～18個の炭素原子を有するアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各R₁₀₀は独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、2～18個の炭素原子を有するアルキニル、または

【化 19】



であり、

前記アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

R₁₈₀およびR₂₄₀は、それぞれ独立して、アルキレンであり、

R₁₉₀、R₂₀₀、R₂₁₀、R₂₂₀、およびR₂₃₀は、それぞれ独立して、1～18個の炭素原子を有するアルキル、2～18個の炭素原子を有するアルケニル、アリール、または2～18個の炭素原子を有するアルキニルであり、

mは、0、1、2、3、4、5、または6であり、

nは、0、1、2または3であり、

X⁻は、アニオンであり、

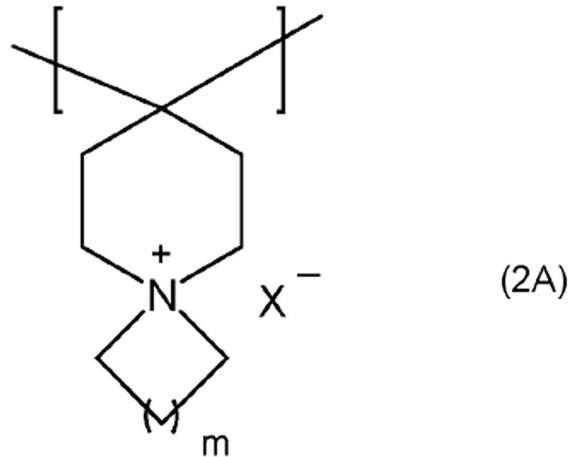
ZがNまたはPである、ポリマー。

【請求項 14】

前記式 6 A および 4 A の構造単位のマール分率の合計が、前記ポリマー中の前記式 3 A の構造単位のマール分率にほぼ等しく、前記ポリマー中の前記式 6 A の構造単位のマール分率と前記ポリマー中の前記式 3 A の構造単位のマール分率との比が、0.01～1であるか、または、

式 6 A、3 A、および任意に 2 A ならびに／または 4 A の構造単位を有し、前記式 6 A、2 A および 4 A の構造単位のマール分率の合計が、前記ポリマー中の前記式 3 A の構造単位のマール分率にほぼ等しく、前記ポリマー中の前記式 6 A および 2 A の構造単位のマール分率と前記ポリマー中の前記式 3 A の構造単位のマール分率との比が、0.01～1であり、前記式 2 A の構造単位が、以下の構造：

【化 20】



を有し、式中、 m は、1、2、3、4、5、6、7または8であり、 X^- がアニオンである、請求項 13 に記載のポリマー。

【請求項 15】

請求項 1～14 のいずれか一項に記載のポリマーであって、 X^- は水酸化物イオンであり、前記ポリマーが、

(A) 95℃の純水に浸漬したときの前記ポリマーの乾燥重量に基づいて60%以下の吸水率を有するか、または95℃の純水中で少なくとも100mS/cmの水酸化物伝導性を有し、

前記ポリマーを100℃で2,000時間、1Mの水酸化カリウムに浸漬した場合、分解に対して安定(^1H NMRスペクトルの変化がないことから明らかであるように)であるか、または

前記ポリマーを少なくとも40MPaの引張強度および／または少なくとも100%の破断点伸びを有するか、または

前記ポリマーを少なくとも60MPaの引張強度および／または少なくとも150%の破断点伸びを有するか、のうちの少なくとも1つである、ポリマーであるか、または

(B) 水酸化物交換膜燃料電池の水酸化物交換膜として使用され、前記燃料電池のカソードおよびアノード触媒層の水酸化物交換アイオノマーとして20%で充填され、前記燃料電池が、50%のPt/C触媒および0.4mg Pt/cm²の触媒充填量を有し、試験条件が、0.6L/分の水素および酸素流量、0.1MPa_gの背圧、95℃の電池温度、ならびにそれぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器である場合、少なくとも350mW/cm²のピーク電力密度か、または

前記ポリマーが、水酸化物交換膜燃料電池の水酸化物交換膜として使用され、前記燃料電池のカソードおよびアノード触媒層の水酸化物交換アイオノマーとして20%で充填され、前記燃料電池が、50%のPt/C触媒で0.4mg Pt/cm²の触媒充填量を有し、試験条件が、400mA/cm²の定電流密度、0.2L/分の水素および酸素流量、0.05MPa_gの背圧、90℃の電池温度、ならびにそれぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器である場合、5.5時間にわたる動作による20%以下の電

圧低下および 5.5 時間にわたる動作による 20% 以下の抵抗増加か、を有する、ポリマーである、ポリマー。

【請求項 16】

請求項 3 に記載のポリマーを作製する方法であって、

前記ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意の前記トリフルオロメチルケトンモノマーと、前記芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、酸性化ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成することと、

前記酸性化ピペリジン官能化中間体ポリマーを塩基と反応させて、中性ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成することと、

前記中性ピペリジン官能化中間体ポリマーを有機溶媒の存在下でアルキル化して、ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを形成することと、

前記ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを塩基と反応させてポリマーを形成することと、を含む、方法。

【請求項 17】

請求項 3 に記載のポリマーを含むアニオン交換ポリマー膜を作製する方法であって、

前記ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意の前記トリフルオロメチルケトンモノマーと、前記芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、酸性化ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成することと、

前記酸性化ピペリジン官能化中間体ポリマーを塩基と反応させて、中性ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成することと、

前記中性ピペリジン官能化中間体ポリマーをアルキル化剤と有機溶媒の存在下で反応させて、ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを形成することと、

前記ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを溶媒に溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

前記ポリマー溶液をキャストして、ポリマー膜を形成することと、

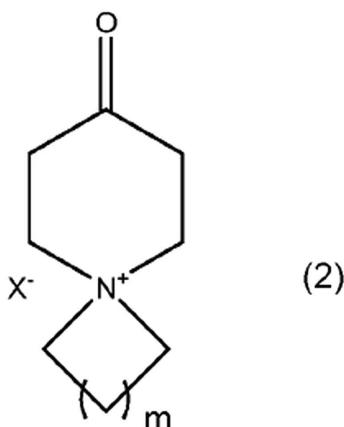
前記ポリマー膜のアニオンを水酸化物イオン、重炭酸イオン、もしくは炭酸イオンまたはこれらの組み合わせと交換して、前記アニオン交換ポリマー膜を形成することと、を含む方法。

【請求項 18】

請求項 5～8 のいずれか一項に記載のアニオン交換ポリマーを作製する方法であって、

前記ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意の前記トリフルオロメチルケトンモノマーと、下記式 (2) を有する任意のアゾニアスピロ塩モノマーと、前記芳香族モノマーとを、有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、酸性化ピペリジン官能化ポリマーを形成することと、

【化 21】



前記酸性化ピペリジン官能化中間体ポリマーを塩基と反応させて、中性ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成することと、

前記中性ピペリジン官能化ポリマーと前記第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化

合物または前記窒素含有複素環とを有機溶媒の存在下で反応させて、ピペリジニウム官能化ポリマーを形成することと、

前記ピペリジニウム官能化ポリマーを塩基と反応させて、前記アニオン交換ポリマーを形成することか、または、前記ピペリジニウム官能化ポリマーを溶媒に溶解して、ポリマー溶液を形成し、前記ポリマー溶液をキャストして、ポリマー膜を形成し、前記ポリマー膜のアニオンを水酸化物イオンと交換して、前記アニオン交換ポリマー膜を形成することと、

を含み、

mは、1、2、3、4、5、6、7または8であり、X⁻がアニオンである、方法。

【請求項19】

請求項3～15のいずれか一項に記載のポリマーを含む燃料電池またはアニオン交換膜燃料電池での使用に好適であるように構成およびサイズ設定された、アニオン交換膜。

【請求項20】

燃料電池での使用に好適であるように構成およびサイズ設定された補強型電解質膜であって、請求項3～15のいずれか一項に記載のポリマーを含浸させた多孔質基材を含む、補強型電解質膜。

【請求項21】

請求項20に記載の膜であって、以下の〔1A〕及び／または〔2A〕のいずれかを満たす、膜。

〔1A〕前記多孔質基材が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ（エーテル）ケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリ（アリールピペリジニウム）、ポリ（アリールピペリジン）、ポリスルホン、ペルフルオロアルコキシルカン、またはフッ素化エチレンプロピレンポリマーから成る膜を含み、前記膜が、任意に寸法安定性膜である。

〔2A〕前記多孔性基材が、ポリマーフィブリルの多孔性微細構造を有するか、または前記多孔質基材の内部容積が、前記ポリマーの含浸により閉塞状態であるか、または前記多孔質基材が、フィブリルによって相互接続されたノードの微細構造を含むか、または

前記多孔性基材が、1ミクロン～100ミクロンの厚さを有するか、または

前記膜が、前記ポリマーを前記基材に複数回含浸させることにより調製されるか、または前記膜が、

前記多孔質基材を液体で濡らして湿潤基材を形成することと、

前記ポリマーを溶媒に溶解して、均一溶液を形成することと、

前記溶液を前記湿潤基材上に塗布して、前記補強膜を形成することと、

前記膜を乾燥することと、によって調整されるか、のうちの少なくとも1つである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

政府ライセンス権

本発明の一部は、米国エネルギー省のエネルギー効率・再生可能エネルギー部から授与された助成金DE-0006964に基づく政府支援を受けて行われた。政府は、本発明に特定の権利を有する。

【0002】

アニオン交換膜燃料電池（AEMFC）で使用するために、アニオン交換膜（AEM）およびアイオノマー（AEI）を形成できるアニオン交換ポリマーが提供される。より具体的には、水酸化物交換膜燃料電池（HEMFC）で使用するために、水酸化物交換膜（HEM）、水酸化物交換膜電解槽（HEMEL）、およびアイオノマー（HEI）を形成できる、水酸化物交換ポリマーが提供される。

【背景技術】

【0003】

プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) は、クリーンで効率的な電源と考えられている。Steeleら, Nature 2001, 414, 345。しかし、触媒が高コストであり、耐久性が不十分なため、PEMFCの大規模な商業化の大きな障壁である。Borupら, Chem Rev 2007, 107, 3904。ポリマー電解質を「酸性」状態から「塩基性」状態に切り替えることにより、HEMFCは、非貴金属触媒で機能することができ、触媒は、より耐久性があることが期待される。金属の双極板など、他のより安価な燃料電池構成要素も可能である。Varcoe, et al., Fuel Cells 2005, 5, 187; Guet al., Angew Chem Int Edit 2009, 48, 6499; Guet al., Chem Commun 2013, 49, 131。しかしながら、現在利用可能なHEMおよびHEIは、アルカリ／化学安定性が低く、水酸化物伝導率が低く、吸水率が高く、特に乾湿サイクル後の乾燥条件下で機械的完全性が低い。

【0004】

現在のHEM／HEIの最大の課題は、80℃以上、理想的には95℃以上の望ましい動作温度（例えば、求核性水酸化物イオンの存在下）で高い化学的安定性を達成している。Varcoe et al., Energ Environ Sci 2014, 7, 3135。最も一般的に遭遇するカチオン性官能基（例えば、ベンジルトリメチルアンモニウムおよびアルキル鎖アンモニウム）は、直接求核置換およびホフマン脱離により、水酸化物イオン求核試薬の存在下で多くの分解プロセスを受ける可能性がある。さらに、HEM／HEI用途のためのほとんどのベースポリマー（例えば、ポリスルホンやポリ（フェニレンオキシド））のポリマー主鎖には、主鎖に沿ってエーテル結合が不可避免的に含まれるため、高pH条件下でHEM／HEIが不安定になる可能性がある。Lee et al., ACS Macro Lett 2015, 4, 453; Leeら, ACS Macro Lett 2015, 4, 814。求核性の強い水酸化物イオンが、これらの弱い結合を攻撃し、ポリマー主鎖を分解する。したがって、HEM／HEIの化学的安定性を高めるには、代替カチオン基、有機テザー、およびポリマー主鎖が必要である。

【0005】

現在のHEM／HEIに関する別の懸念は、それらの水酸化物導電率である。OH⁻の移動度が、H⁺のそれよりも低いため、HEMは、ナフィオンと比較して、同様の条件下で本質的にイオン伝導率が低い。Hibbsら, Chem Mater 2008, 20, 2566。HEM／HEIがより高い水酸化物導電率を達成するには、より高いイオン交換容量 (IEC) が必要である。しかしながら、高いIECにより通常、高い吸水率（すなわち、高い膨潤率）を有し、特に乾湿サイクルが繰り返された後、膜の形状安定性および機械的強度が低下した膜へとなる。湿潤時のこの非常に膨潤した状態は、乾燥時のHEMの柔軟性を低下させ、脆くなる主な理由である。高い水酸化物伝導率と低い吸水率との間のトレードオフをなくすことが、高性能HEM／HEIの設計における大きな妨げとなっている。Panら, Energ Environ Sci 2013, 6, 2912。化学的架橋、物理的強化、側鎖重合、およびブロックコポリマー構造は、許容可能な水酸化物導電率を維持しながら吸水率を低減するために試みられてきたが、これらの技術は、機械的柔軟性の低減、アルカリ安定性の低下、および／またはコストの増加などの困難な課題をもたらす。Guら, Chem Commun 2011, 47, 2856; Parkら, Electrochem Solid St 2012, 15, B27; Wangら, Chemsuschem 2015, 8, 4229; Ranら, Sci Rep-Uk 2014, 4; Tanakaら, J Am Chem Soc 2011, 133, 10646。さらに、ほとんどすべての側鎖またはブロックコポリマーHEMは、利用可能な合成方法が限られているため、柔軟な脂肪族ポリマー鎖に基づく。その結果、膜は依然として、高いIECおよび高温で、形状安定性（低い膨潤比）を提供することができない。Wangら, Chemsuschem 2015, 8, 4229; Ranら, Sci Rep-Uk 2014, 4; Marinoら, Chemsuschem 2015, 8, 513; Liら, M. Macromolecules 2015, 48, 6523。

【0006】

HEMの使用に対するさらなる障害は、周囲の乾燥状態での機械的柔軟性および強度の達成である。ほとんどのHEMは機械的強度が低く、特に完全に膨潤した後に完全に乾燥した状態になると、非常に脆くなる。HEMの商業的使用に必要なサイズにおいて大きい薄膜を入手して取り扱うことは困難である。良好な機械的特性がないと、アイオノマーは、80℃以上などの高温で燃料電池電極内にて適切な三相構造を形成および維持できない。Liら, J Am Chem Soc 2013, 135, 10124。

【0007】

HEIの別の非常に望ましい特徴は、ポリマーが、低沸点アルコールと水との混合物に可溶であるが、純粋なアルコールまたは水に不溶であるため、HEIを電極触媒層に容易に組み込むことができ、水またはアルコールにより溶解除去され得ないことである。

【0008】

近年、PEMFCが、市販の自動車のゼロエミッション電源として配備され、長い走行距離および短い給油時間が実証されており、顧客の支持を得られる2つの特徴である。しかしながら、PEMFCは、プラチナ電気触媒を使用しており、ガソリンエンジンとのコスト競争力はまだない。PEMFCのコスト削減への主なアプローチには、低白金充填量、高出力密度の膜電極アセンブリ(MEA)、および白金族金属を含まない(PGMフリー)カソード触媒の開発が含まれる。低コスト燃料電池への根本的に異なる経路は、PEMFCから水酸化物交換膜燃料電池(HEMFC)に切り替えることであり、HEMFCは、その基本的な動作環境のため、PGMフリーのアノードおよびカソード触媒で機能し、潜在的に経済的に実行可能である。しかしながら、PEMFCを置き換えるには、HEMFCは、PEMFCの性能に匹敵する性能を提供する必要があり、同様に、高活性のアノードおよびカソード触媒ならびに化学的に非常に安定したイオン伝導性、および機械的に堅牢な水酸化物交換膜(HEM)／水酸化物交換アイオノマー(HEI)が必要であり、効率的な三相境界を構築し、触媒粒子の利用率を大幅に向上させ、内部抵抗を低減する性能が必要である。

【0009】

典型的には、HEM／HEIは、OH⁻がバランスアニオン(the balancing anion)である、ポリマー主鎖上につながる有機カチオンで構成される。化学的に安定したHEM／HEIには、安定した有機カチオンおよび安定したポリマー主鎖が必要である。これらの水酸化物導電性有機カチオンは、芳香族環のクロロメチル化またはポリマーのベンジルメチル基の臭素化を使用して、第四級アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジニウム、ホスホニウム、スルホニウム、ルテニウムおよびコバルトセニウムを導入することによって得てきた。様々なポリマー主鎖構造ーポリ(オレフィン)、ポリ(スチレン)ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(フェニレン)、ポリ(アリーレンエーテル)ーが最近研究されてきた。今までのところ、従来のカチオン基(ベンジルトリメチルアンモニウムなど)および芳香族ポリマー主鎖(ポリスルホンなど)に基づくほとんどのHEM／HEIは、アルカリ性／化学安定性が低く、水酸化物伝導率が低く、吸水率が高く、乾燥時の機械的特性が劣っている。

【発明の概要】

【0010】

ポリマーは、
(i) 次式：

10

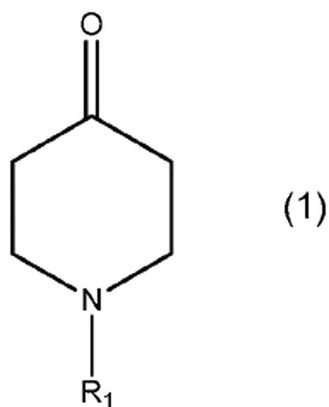
20

30

40

50

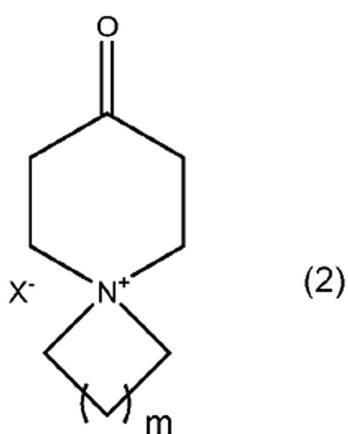
【化 1】



10

を有するピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物が、または
次式：

【化 2】

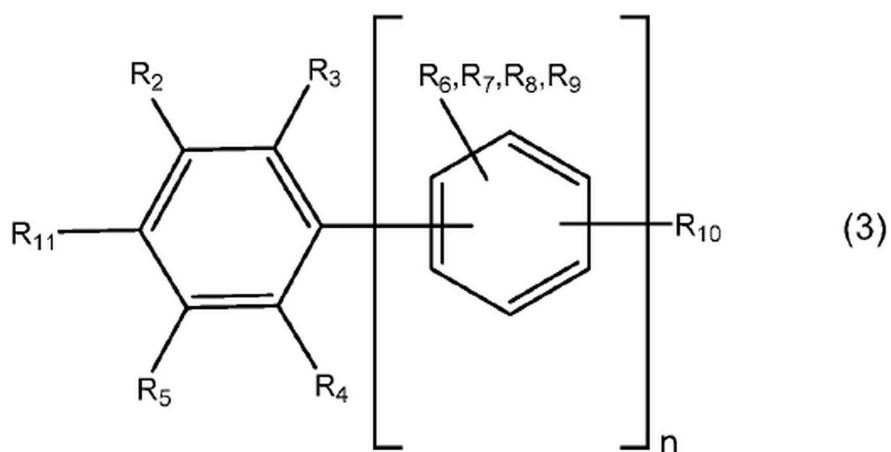


20

を有するアゾニアスピロ塩モノマーと、

(i i) 次式：

【化 3】



30

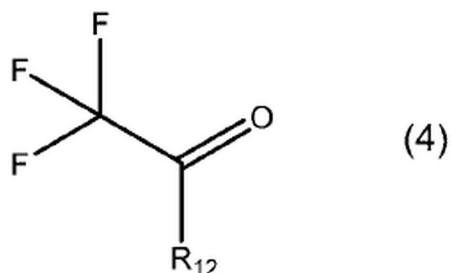
40

を有する芳香族モノマーと、

(i i i) 任意に、次式：

50

【化 4】

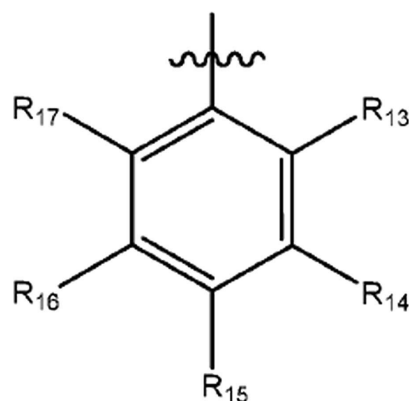


を有するトリフルオロメチルケトンモノマーと、を含む、重合混合物の反応生成物を含み、
式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールであり、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、式中、 R_3 および R_6 は任意に結合され、ハロゲンまたはアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各 R_{12} は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、または

【化 5】



であり、

アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

m は、1、2、3、4、5、6、7または8であり、

n は、0、1、2または3であり、

X^- はアニオンである。

【0011】

アルキル化剤の反応生成物を含むポリマーおよびピペリドンモノマーを含む重合混合物の反応生成物を含む上記のようなポリマー。

【0012】

上記のようなポリマーの作製方法であって、

ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意のトリフルオロメチルケトンモノマーと、芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成することと、

ピペリジン官能化中間体ポリマーを有機溶媒の存在下でアルキル化して、ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを形成することと、

ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを塩基と反応させてポリマーを形成することと、を含む、方法。

【0013】

アニオン交換ポリマー膜の作製方法が、上記のようなポリマーを含み、

ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意のトリフルオロメチルケトンモノマーと、芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、ピペリ

ジン官能化中間体ポリマーを形成することと、

ピペリジン官能化中間体ポリマーをアルキル化剤と有機溶媒の存在下で反応させて、ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを形成することと、

ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを溶媒に溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

ポリマー溶液をキャストしてポリマー膜を形成することと、

ポリマー膜のアニオンを水酸化物イオン、重炭酸イオン、もしくは炭酸イオンまたはそれらの組み合わせと交換して、アニオン交換ポリマー膜を形成することと、を含む方法。

【0014】

塩基と上記のポリマーのいずれかとの反応生成物を含むポリマー、またはアゾニアスピロ塩モノマーを含む重合混合物の反応生成物を含む上記のようなポリマー。

式1 Aまたは2 A、3 A、および任意に4 Aの構造単位を含むアニオン交換ポリマーであって、

式1 A、2 A、3 Aおよび4 Aの構造単位は、以下の構造：

10

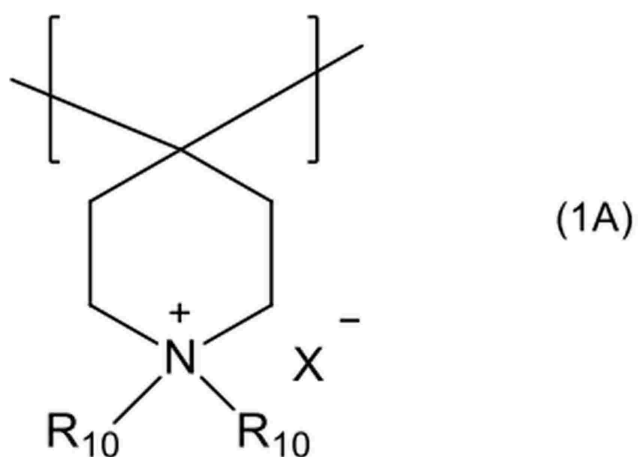
20

30

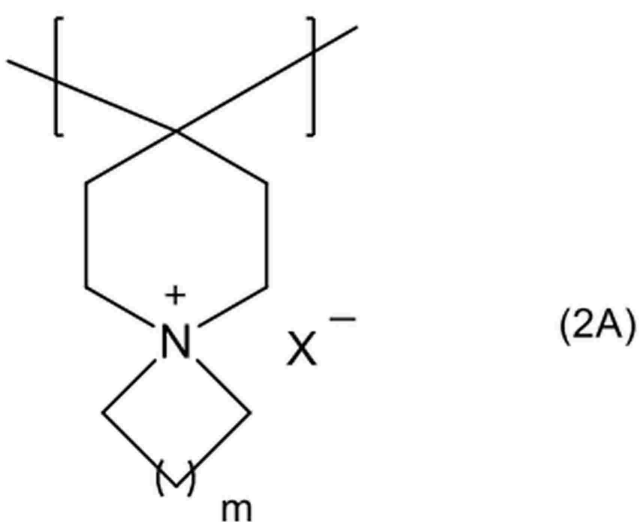
40

50

【化 6】



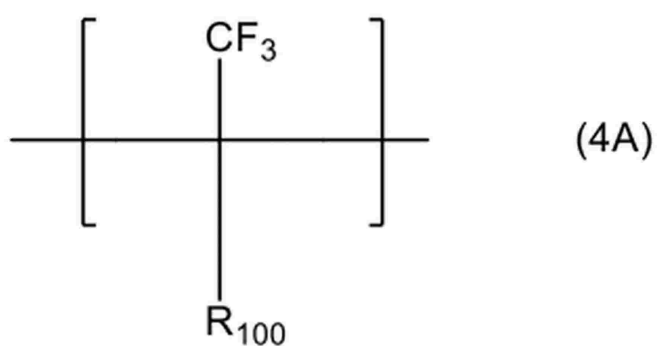
10



20

、および

30



40

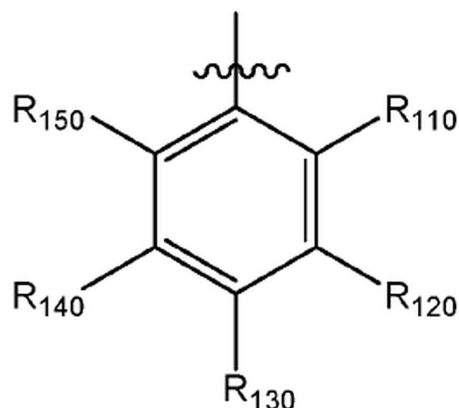
を有し、式中、

R₁₀、R₂₀、R₃₀、R₄₀、R₅₀、R₆₀、R₇₀、R₈₀、R₉₀、R₁₁₀、R₁₂₀、R₁₃₀、R₁₄₀、およびR₁₅₀は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールであり、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、式中、R₃₀およびR₆₀は任意に結合され、ハロゲンまたはアルキルで任意に置換された5員環を形成し、

各R₁₀₀は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、または

50

【化 7】



10

であり、

アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

mは、1、2、3、4、5、6、7または8であり、

nは、0、1、2または3であり、

X⁻はアニオンである、ポリマー。

【0015】

エーテル結合のないポリ（アリールピペリジニウム）主鎖を含む水酸化物交換ポリマーであって、95℃の純水に浸漬したときのポリマーの乾燥重量に基づいて60%以下の吸水率を有するか、または95℃での純水に少なくとも100mS/cmの水酸化物伝導性を有するポリマーであり、以下のうちの少なくとも1つであって、

20

ポリマーが、100℃で2,000時間、1Mの水酸化カリウムに浸漬された場合、分解に対して安定（¹H NMRスペクトルの変化がないことから明らかのように）であるか、または

ポリマーが少なくとも40MPaの引張強度および／または少なくとも100%の破断点伸びを有するか、または

ポリマーが少なくとも60MPaの引張強度および／または少なくとも150%の破断点伸びを有するか、のうちの少なくとも1つである、ポリマー。

30

【0016】

エーテル結合のないポリ（アリールピペリジニウム）主鎖を含む水酸化物交換ポリマーであって、

ポリマーが、水酸化物交換膜燃料電池の水酸化物交換膜として使用され、燃料電池のカソードおよびアノード触媒層の水酸化物交換アイオノマーとして20%で充填され、その燃料電池が50%のPt/C触媒および0.4mg Pt/cm²の触媒充填量を有し、試験条件が、0.6L/分の水素および酸素流量、0.1MPa_gの背圧、95℃の電池温度、ならびにそれぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器である場合、少なくとも350mW/cm²のピーク電力密度か、または

ポリマーが、水酸化物交換膜燃料電池の水酸化物交換膜として使用され、燃料電池のカソードおよびアノード触媒層の水酸化物交換アイオノマーとして20%で充填され、その燃料電池が、50%のPt/C触媒で0.4mg Pt/cm²の触媒充填量を有し、試験条件が、400mA/cm²の定電流密度、0.2L/分の水素および酸素流量、0.05MPa_gの背圧、90℃の電池温度、ならびにそれぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器である場合、5.5時間にわたる動作による20%以下の電圧低下、および5.5時間にわたる動作による20%以下の抵抗増加か、を有する、ポリマー。

40

【0017】

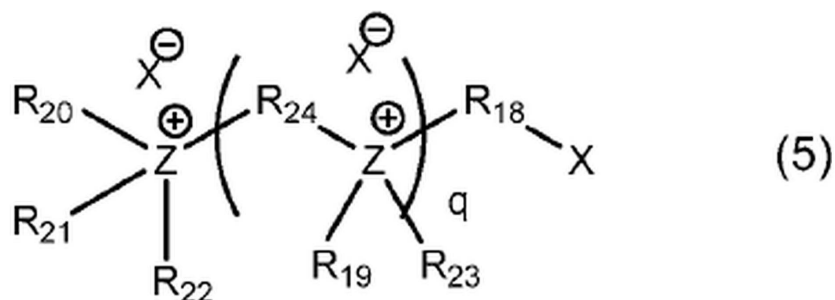
ピペリジニウムポリマーであって、ピペリジン官能化ポリマーおよび第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環のいずれかを含む第二の重合混合物

50

の第二の反応生成物を含み、

第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物は次式：

【化 8】



10

を有し、

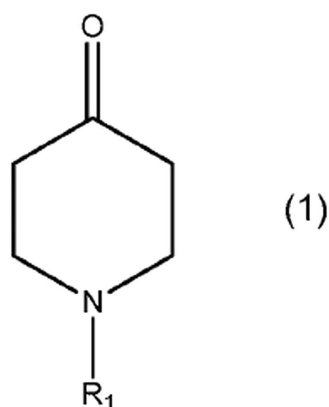
窒素含有複素環は、任意に置換されたピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラゾリン、イミダゾール、イミダゾリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、キノリン、ペリジン、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン、アゼパン、イソキサゾール、イソキサゾリン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、オキサジン、オキサジアジン、イソオキサゾリジン、モルホリン、チアゾール、イソチアゾール、オキサチアゾール、オキサチアジン、またはカプロラクタムを含み、各置換基は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、またはアラルキルであり、

20

第二の重合混合物の第二の反応生成物を含むピペリジン官能化ポリマーであって、

(i) 次式：

【化 9】

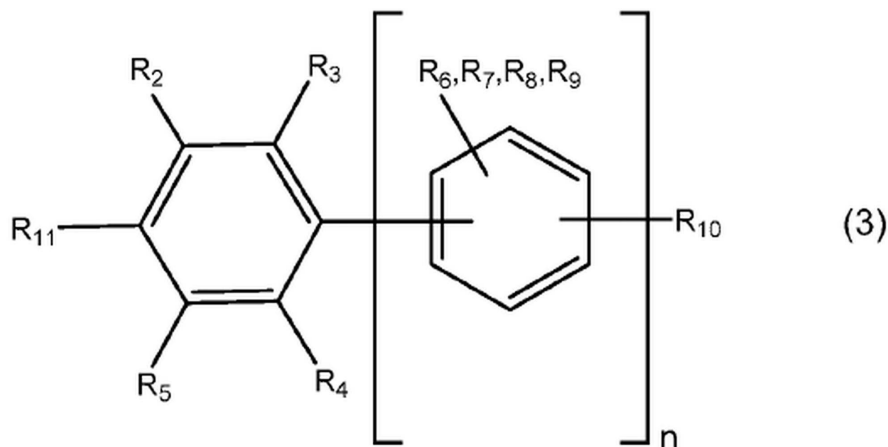


30

を有するピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、

(ii) 次式：

【化 10】



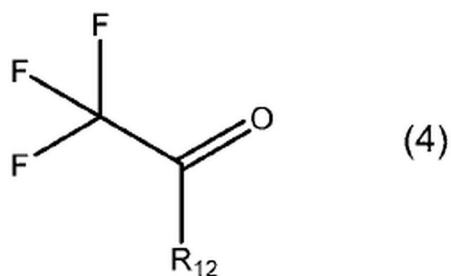
40

50

を有する芳香族モノマーと、

(iii) 任意に、次式：

【化11】



10

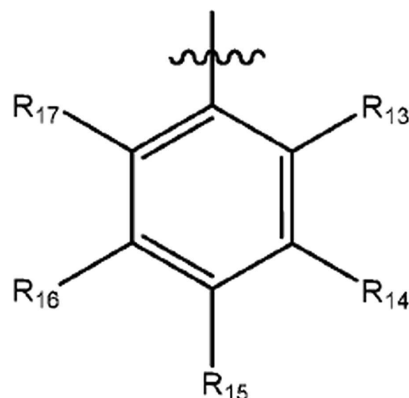
を有するトリフルオロメチルケトンモノマーと、を含む、ピペリジン官能化ポリマーであり、

式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールであり、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、式中、 R_3 および R_6 は任意に結合され、ハロゲンまたはアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各 R_{12} は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、または

【化12】



20

30

であり、

アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

R_{18} および R_{24} はそれぞれ独立して、アルキレンであり、

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、および R_{23} は、それぞれ独立して、アルキル、アルケニル、アリール、またはアルキニルであり、

q は、0、1、2、3、4、5、または6であり、

n は、0、1、2、または3であり、

X^- は、アニオンであり、

Z は、NまたはPである、ピペリジニウムポリマーが提供される。

40

【0018】

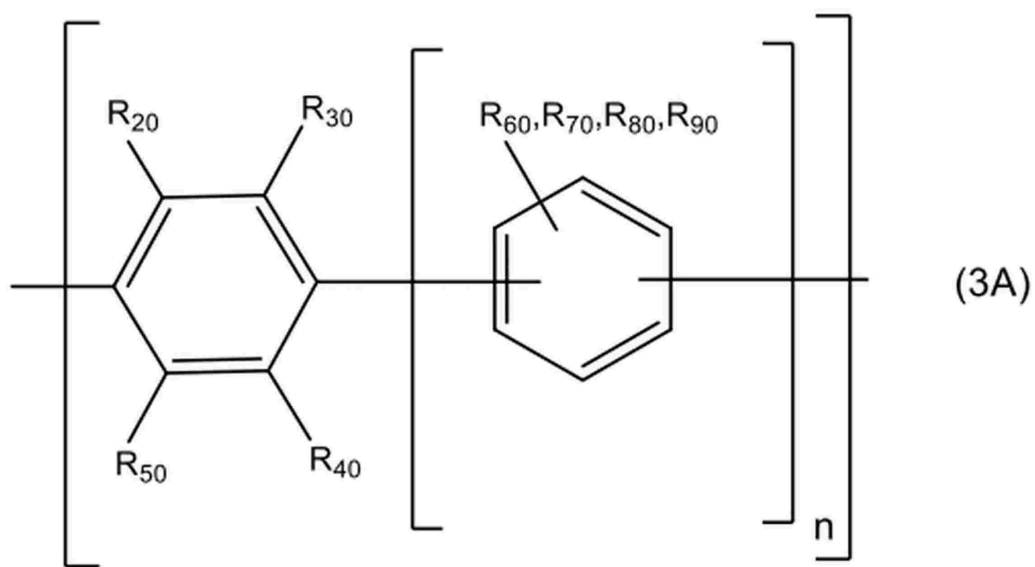
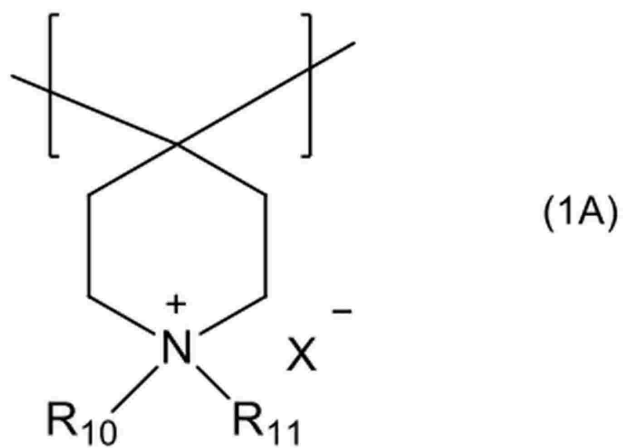
塩基と上記のようなポリマーまたはピペリジニウムポリマーのいずれかとの反応生成物を含む、アニオン交換ポリマーが提供される。

【0019】

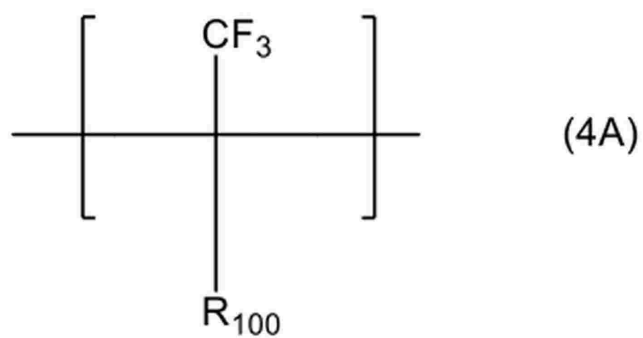
アニオン交換ポリマーであって、式1A、3A、および任意に4Aの構造単位を含み、式1A、3Aおよび4Aの構造単位が、以下の構造：

50

【化 1 3】



、および



を有し、式中、

R₁₁はそれぞれ独立して、第四級アンモニウムもしくはホスホニウム基または窒素含有複素環基であり、第四級アンモニウムまたはホスホニウム基は、次式：

10

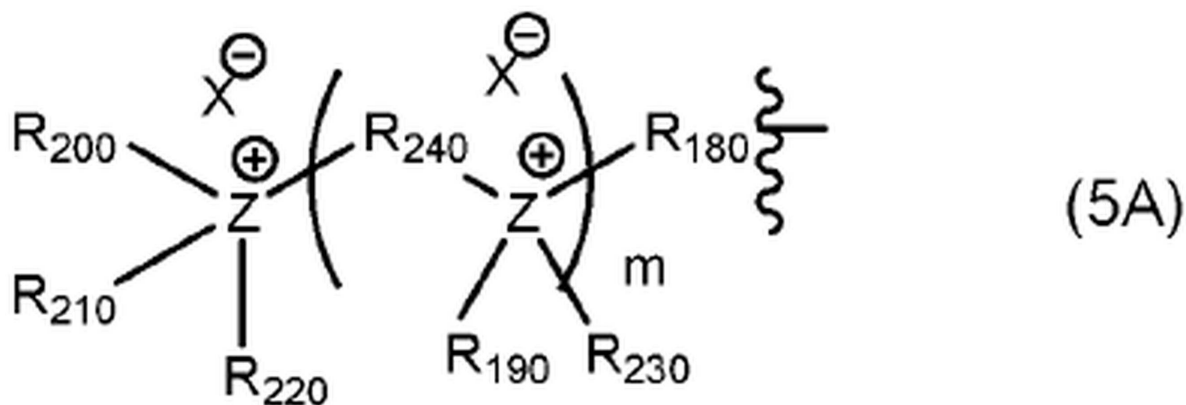
20

30

40

50

【化 1 4】

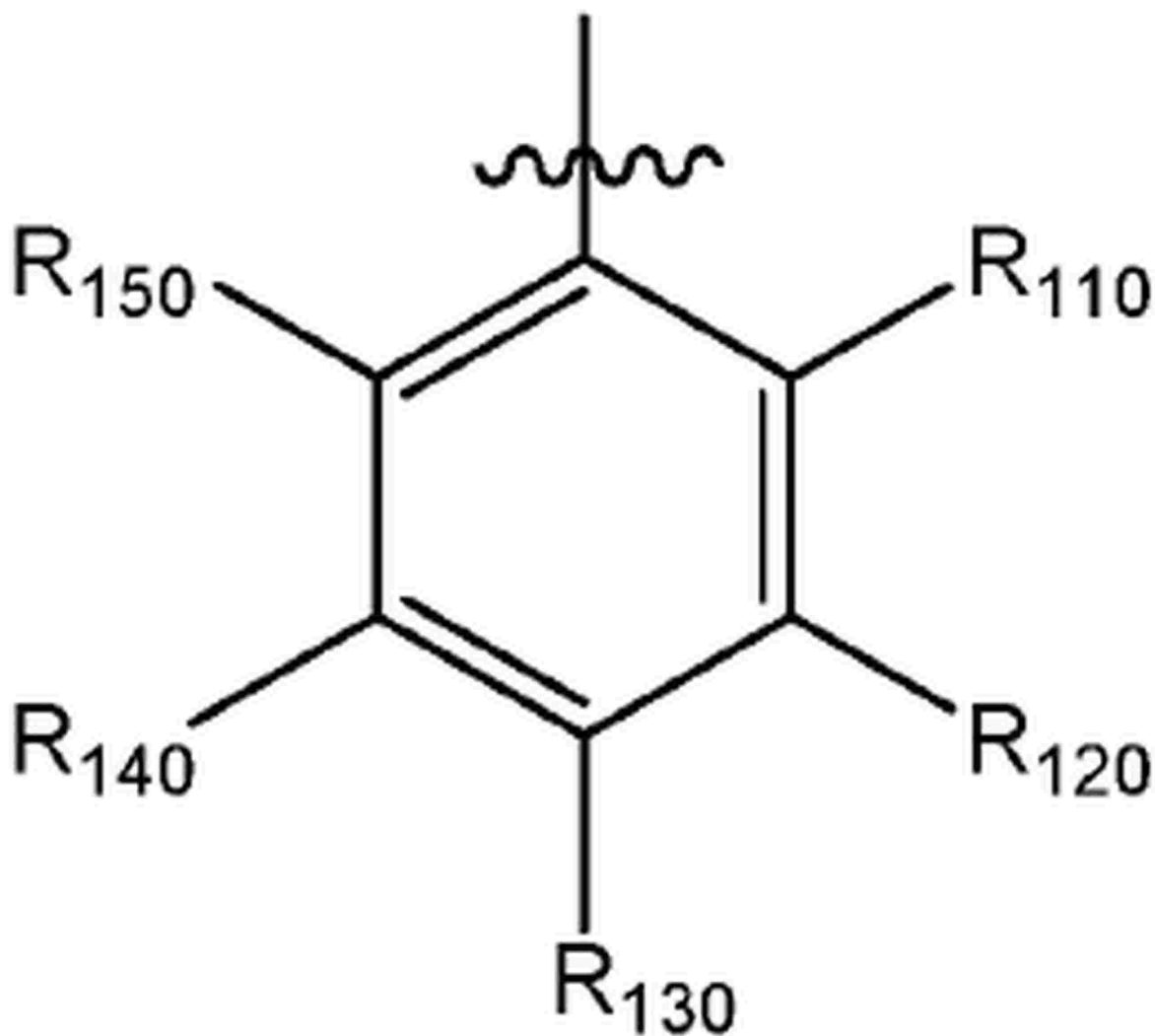


を有し、窒素含有複素環基は、任意に置換されたピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラゾリン、イミダゾール、イミダゾリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、キノリン、ピペリジン、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン、アゼパン、イソキサゾール、イソキサゾリン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、オキサジン、オキサジアジン、イソオキサゾリジン、モルホリン、チアゾール、イソチアゾール、オキサチアゾール、オキサチアジン、またはカプロラクタムであり、各置換基は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、またはアラルキルであり、

R₁₀、R₂₀、R₃₀、R₄₀、R₅₀、R₆₀、R₇₀、R₈₀、R₉₀、R₁₁₀、R₁₂₀、R₁₃₀、R₁₄₀、およびR₁₅₀は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールであり、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、R₃₀およびR₆₀は任意に結合され、ハロゲンまたはアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各R₁₀₀は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、または

【化 15】



であり、

アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

R_{180} および R_{240} はそれぞれ独立して、アルキレンであり、

R_{190} 、 R_{200} 、 R_{210} 、 R_{220} 、および R_{230} は、それぞれ独立して、アルキル、アルケニル、アリール、またはアルキニルであり、

q は、0、1、2、3、4、5、または6であり、

n は、0、1、2、または3であり、

X^- は、アニオンであり、

Z は、N または P である、アニオン交換ポリマーが提供される。

【0020】

直上に記載したようなアニオン交換ポリマーの作製方法が提供され、

ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意のトリフルオロメチルケトンモノマーと、任意のアゾニアスピロ塩モノマーと、芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、ピペリジン官能化ポリマーを形成することと、

ピペリジン官能化ポリマーと第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環とを有機溶媒の存在下で反応させて、ピペリジニウム官能化ポリマーを形成することと、

ピペリジニウム官能化ポリマーを塩基と反応させて、アニオン交換ポリマーを形成することと、を含む、方法。

【0021】

直上に記載したようなアニオン交換ポリマーを含むアニオン交換ポリマー膜の作製方法も提供され、

ピペリドンモノマーと、任意のトリフルオロメチルケトンモノマーと、任意のアゾニアスピロ塩モノマーと、芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、ピペリジン官能化ポリマーを形成することと、

ピペリジン官能化ポリマーを第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環と有機溶媒の存在下で反応させて、ピペリジニウム官能化ポリマーを形成することと、

ピペリジニウム官能化ポリマーを溶媒に溶解して、ポリマー溶液を形成することと、

ポリマー溶液をキャストして、ポリマー膜を形成することと、

ポリマー膜のアニオンを水酸化物イオンと交換して、アニオン交換ポリマー膜を形成することと、を含む、方法。

【0022】

燃料電池での使用に好適であるように構成およびサイズ設定され、上記のようなアニオン交換ポリマーを含む、アニオン交換膜が提供される。

【0023】

上記のようなアニオン交換ポリマーを含む、アニオン交換膜燃料電池が提供される。

【0024】

燃料電池での使用に好適であるように構成およびサイズ設定され、上記のようなアニオン交換ポリマーを含浸させた多孔質基材を含む、補強型電解質膜が提供される。

【0025】

他の目的および特徴は、一部は明らかであり、一部は以下で指摘される。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】例示的な水酸化物交換膜燃料電池を例示する。

【図2】ピペリジン官能化ポリマーの ^1H NMRスペクトルを表す。

【図3】ピペリジニウム官能化ポリマー(PAP-1-60)の ^1H NMRスペクトルを表す。

【図4】100℃での1MのKOH溶液中での安定性試験の前(a)および後(b)の、ピペリジニウム官能化ポリマーPAP-1-60の ^1H NMRスペクトルを示す。

【図5】ピペリジニウム官能化ポリマーPAP-1-50、PAP-1-60、およびPAP-1-70、ならびに温度の関数としてのPSFQNの水酸化物伝導率のグラフである。

【図6】ピペリジニウム官能化ポリマーPAP-1-50、PAP-1-60、およびPAP-1-70、ならびに温度の関数としてのPSFQNの吸水率のグラフである。

【図7】ピペリジニウム官能化ポリマーPAP-1-60およびPAP-1-70の伸長の関数としての引張応力を示すグラフである。

【図8】95℃でのHEMFCの分極(電流密度の関数としての電圧)および電力密度(電流密度の関数としての電力密度)曲線を例示する。材料:PAP-1-60膜、20%のPAP-1-70のアイオノマー充填量、 0.4 mg Pt/cm^2 のTKK 50%Pt/Cの触媒充填量。試験条件:それぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器、 0.6 L/分 の H_2 および O_2 流量ならびに 0.1 MPa g の背圧。

【図9】95℃でのHEMFCの時間の関数としての電圧および時間の関数(寿命試験)としての抵抗を表す。材料:PAP-1-60膜、20%のPAP-1-70のアイオノマー充填量、 0.4 mg Pt/cm^2 のTKK 50%Pt/Cの触媒充填量。試験条件: 400 mA/cm^2 の定電流密度、それぞれ、95℃および98℃のアノードおよびカソード加湿器、 0.2 L/分 の H_2 および O_2 流量ならびに 0.05 MPa g の背圧。

【図10】PAP-2-75の作製に使用されたピペリジン官能化ポリマーの ^1H NMRスペクトルを示す。

【図11】ピペリジニウム官能化ポリマーPAP-2-75の ^1H NMRスペクトルを

10

20

30

40

50

示す。

【図12】ピペリジニウム官能基化ポリマーPAP-2-75、PAP-2-80およびPAP-2-85の温度の関数としての水酸化物導電率を示す。

【図13】ピペリジニウム官能基化ポリマーPAP-2-75、PAP-2-80およびPAP-2-85の温度の関数としての吸水率を表す。

【図14-20】ピペリジニウム官能基化ポリマーPAP-2-85、ピペリジニウム官能基化ポリマーPAP-2-75、CDCl₃中のN-デシルブロモ-4-ピペリドン、CHCl₃中のPAP-デシルBrポリマー、MQN-I、MQN-Br、およびPAP-2-85-MQN-I、それぞれの¹H NMRスペクトルを示す。

【図21】PAP-2-85-MQN-HCO₃の応力-ひずみ試験を表す。

【図22-25】アルカリ試験前、120時間アルカリ試験後、240時間アルカリ試験後、および720時間アルカリ試験後それぞれのPAP-2-85-MQN-Clの¹H NMRスペクトルを示す。

【図26】PAP-2-85-MQN-Clの¹H NMRスペクトルの経時的な比較を表す。

【図27】PAP-2-85-MQN-Clの可能性のある分解経路のスキームである。

【図28-30】DMSO-d₆（10%量のTFAを添加）中のPAP-TP70-NH、DMSO-d₆中のPAP-TP70-C6-IM、およびDMSO-d₆中のPAP-TP85-C6-IM、それぞれの¹H NMRスペクトルを示す。

【図31】最大500時間まで100℃で1MのKOH中に浸漬した後のPAP-TP70-IM-OH-の¹H NMRスペクトルを表す。

【図32】異なる温度でのPAP-TP70-IM-HCO₃-の吸水率を示す。

【図33】異なる温度でのPAP-TP70-IM-HCO₃-の寸法膨潤率を示す。

【図34】3-オキソ-6-アザスピロ[5.6]ドデカン-6-イウムブロミドの¹H NMRスペクトルを表す。

【図35】10%/分のひずみ速度、25℃および50%の相対湿度で、重炭酸塩をアニオンとし、22ミクロン厚のPAP-TP-85ポリマーの応力-ひずみグラフを示す。

【図36】95℃で試験した場合のPAP HEMFC性能（PAP-TP-85膜、5μmおよびPAP-BP-60アイオノマー）のグラフを表す。試験条件：PAPアイオノマー（20重量%）、アノードとカソードとの両方に0.4mg Pt cm⁻²、H₂およびO₂に対してそれぞれ、95℃および97℃の加湿器温度、0.6L min⁻¹のガス流量、ならびに0.1MPa gの背圧。

【図37】90℃、200mA cm⁻²の定電流密度で実行されたPAP HEMFC耐久性（PAP-TP-85膜、5μmおよびPAP-BP-60アイオノマー）のグラフを示す。試験条件：PAPアイオノマー（20重量%）、アノードとカソードとの両方に0.4mg Pt cm⁻²、H₂およびO₂に対してそれぞれ、95℃および95℃の加湿器温度、0.6L min⁻¹のガス流量ならびに0.1MPa gの背圧。

【0027】

対応する参照文字は、図面全体を通じて対応する部分を指し示す。

【発明を実施するための形態】

【0028】

様々なペンダントカチオン基を有する、ポリ（アリールピペリジニウム）またはポリ（アリールピペリジン）ポリマーから形成され、固有の水酸化物伝導チャネルを有するHEM/H EIが、改善された化学的安定性、導電性、吸水率、選択した溶媒への良好な溶解性、機械的特性、およびHEM/H EI性能に関する他の属性を同時に提供することが発見された。ポリ（アリールピペリジニウム）ポリマーは、エーテル結合のない硬質芳香族ポリマー主鎖に導入されたアルカリ安定カチオン、ピペリジニウムを有する。ペンダント側鎖をポリマーの硬質芳香族ポリマー主鎖に結合させると、膜の機械的特性を微調整でき、イミダゾリウム、ホスホニウムおよびアンモニウムなどのアルカリ安定カチオンを組み込むことで、ポリマーの安定性が向上する。これらのポリマーから形成されたHEM/H

10

20

30

40

50

ＥＩは、従来のＨＥＭ／ＨＥＩと比較して、秀でた化学的安定性、アニオン伝導率、吸水率の低下、選択した溶媒への良好な溶解性、および周囲乾燥状態での改善された機械的特性の向上を呈する。本発明のＨＥＭＦＣは、比較的高温で向上した性能および耐久性を呈する。

【００２９】

（ｉ）ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、（ｉｉ）芳香族モノマーと、（ｉｉｉ）任意に、トリフルオロメチルケトンモノマーと、を含む重合混合物の反応生成物を含むポリマーが提供される。このポリマーは、本明細書ではピペリジン官能化ポリマーまたはポリマー中間体とも呼ばれる。

【００３０】

ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物は、次式：

10

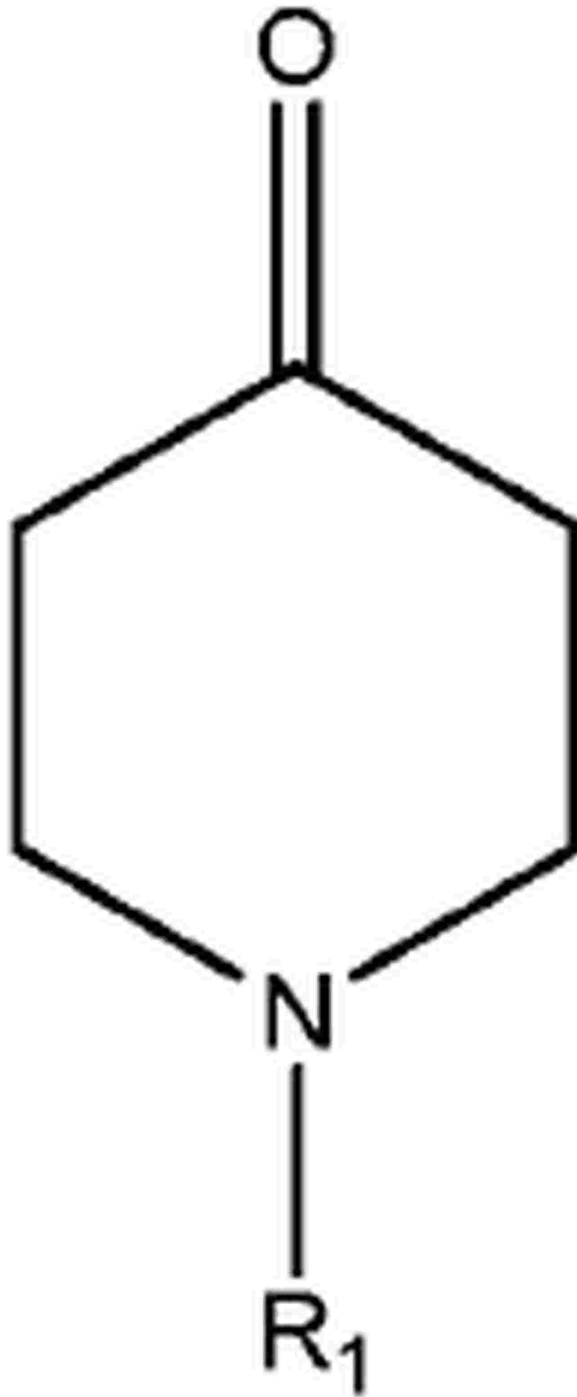
20

30

40

50

【化 1 6】



を有し、式中、R₁は、アルキル、アルケニル、またはアルキニルであり、アルキル、アルケニルまたはアルキニルは、ハロゲンで任意に置換される。好ましくは、R₁は、ハロゲンで任意に置換されたメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、またはドデシルなどのアルキルである。好ましくは、ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物は、N-メチル-4-ピペリドンまたは4-ピペリドンを含む。

【0031】

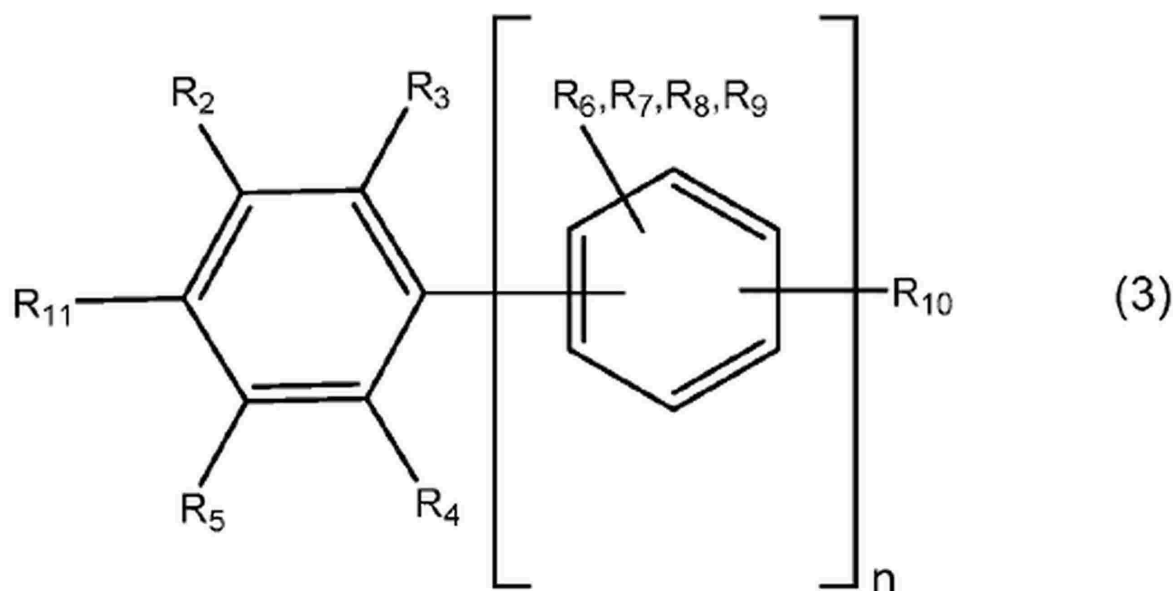
ピペリドンモノマーの塩は、塩酸塩、フッ化水素酸塩、臭化水素酸塩、ヨウ化水素酸塩、トリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、トリフレート、メタンスルホン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ギ酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、トルイル酸塩、過塩素酸塩、もしくは安息香酸塩、もしくは塩の任意の水和物、またはこれ

らの任意の組み合わせを含むことができる。例えば、ピペリドンモノマーの塩は、4-ピペリドンフッ化水素酸塩、4-ピペリドン塩酸塩、4-ピペリドン臭化水素酸塩、4-ピペリドンヨウ化水素酸塩、4-ピペリドントリフルオロ酢酸塩、4-ピペリドンテトラフルオロホウ酸塩、4-ピペリドンヘキサフルオロリン酸塩、4-ピペリドン酢酸塩、4-ピペリドントリフレート、4-ピペリドンメタンスルホン酸塩、4-ピペリドンギ酸塩、4-ピペリドンベンゼンスルホン酸塩、4-ピペリドントルイル酸塩、4-ピペリドン硫酸塩、4-ピペリドン硝酸塩、4-ピペリドン過塩素酸塩、4-ピペリドン安息香酸塩、N-メチル-4-ピペリドンフッ化水素酸塩、N-メチル-4-ピペリドン塩酸塩、N-メチル-4-ピペリドン臭化水素酸塩、N-メチル-4-ピペリドンヨウ化水素酸塩、N-メチル-4-ピペリドントリフルオロ酢酸塩、N-メチル-4-ピペリドンテトラフルオロホウ酸塩、N-メチル-4-ピペリドンヘキサフルオロリン酸塩、N-メチル-4-ピペリドン酢酸塩、N-メチル-4-ピペリドントリフレート、N-メチル-4-ピペリドンメタンスルホン酸塩、N-メチル-4-ピペリドンギ酸塩、N-メチル-4-ピペリドンベンゼンスルホン酸塩、N-メチル-4-ピペリドントルイル酸塩、N-メチル-4-ピペリドン硫酸塩、N-メチル-4-ピペリドン硝酸塩、N-メチル-4-ピペリドン過塩素酸塩、N-メチル-4-ピペリドン安息香酸塩もしくは塩の任意の水和物、またはこれらの任意の組み合わせを含むことができる。

【0032】

芳香族モノマーは、次式：

【化17】

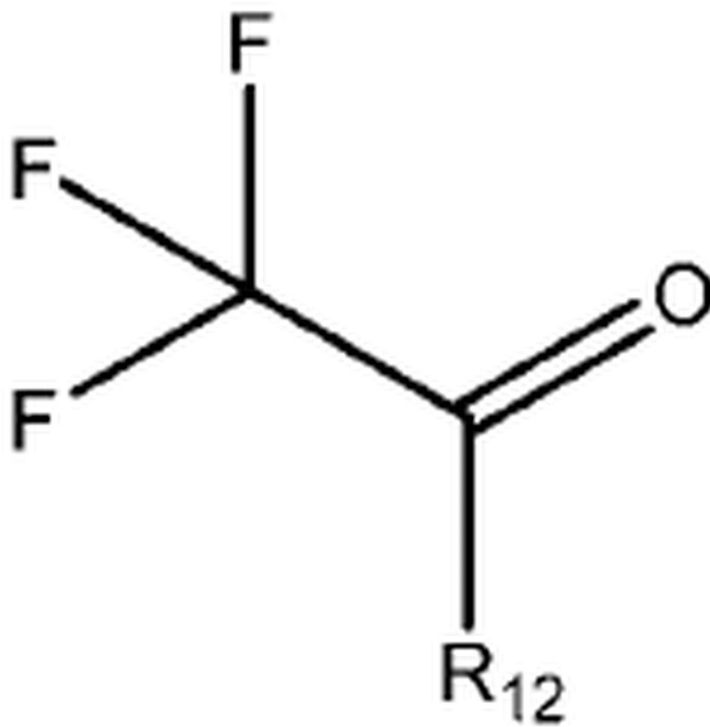


を有し、式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、および R_{11} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールであり、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、式中、 R_3 および R_6 は任意に結合され、ハロゲンまたはアルキルで任意に置換された五員環を形成し、 n は、0、1、2、または3である。好ましくは、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、および R_{11} は、それぞれ独立して、水素、またはフッ素で任意に置換されたアルキル、例えば、ハロゲンで任意に置換されたメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、もしくはドデシルなど、またはフッ素で置換されたメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、もしくはドデシルなどである。好ましくは、芳香族モノマーは、ビフェニル、パラテルフェニル、メタテルフェニル、パラクアテルフェニル、9,9-ジメチル-9H-フルオレン、またはベンゼンを含む。

【 0 0 3 3 】

トリフルオロメチルケトンモノマーは、次式：

【化 1 8】

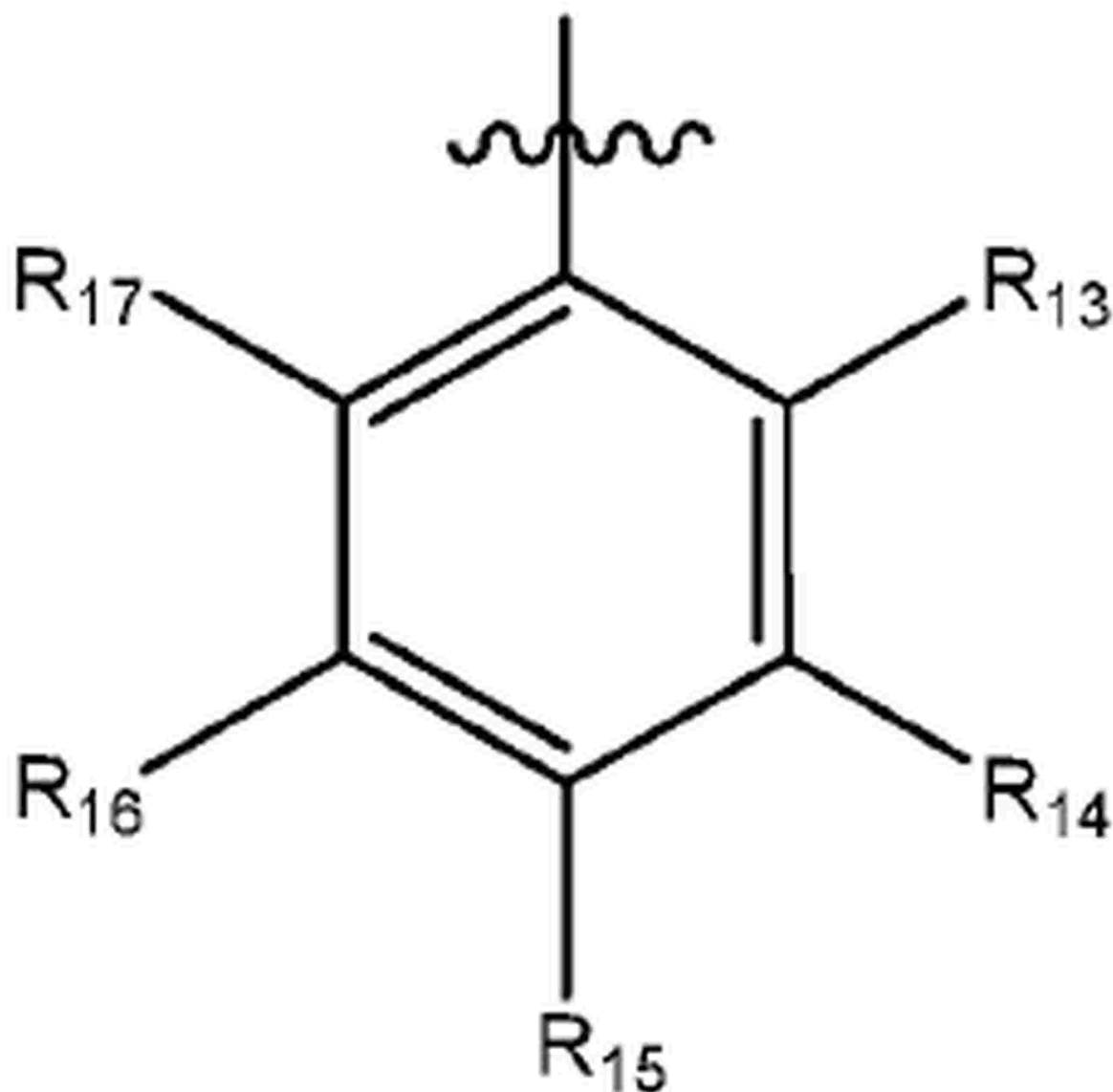


(4)

を有し、

式中、各 R_{12} は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、または

【化 19】



であり、

アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆およびR₁₇は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリアルであり、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリアルは、ハロゲンで任意に置換される。トリフルオロメチルケトンモノマーは、例えば、2，2，2-トリフルオロアセトフェノン、または1，1，1-トリフルオロアセトンなどのトリフルオロアセトフェノンモノマーであり得る。好ましくは、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆およびR₁₇は、それぞれ独立して、水素、またはフッ素で任意に置換されたアルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルもしくはヘキシルまたはフッ素で任意に置換されたメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルもしくはヘキシルである。好ましくは、2，2，2-トリフルオロアセトフェノンモノマーは、2，2，2-トリフルオロアセトフェノンを含む。

【0034】

ピペリジン官能化ポリマーは、次式：

10

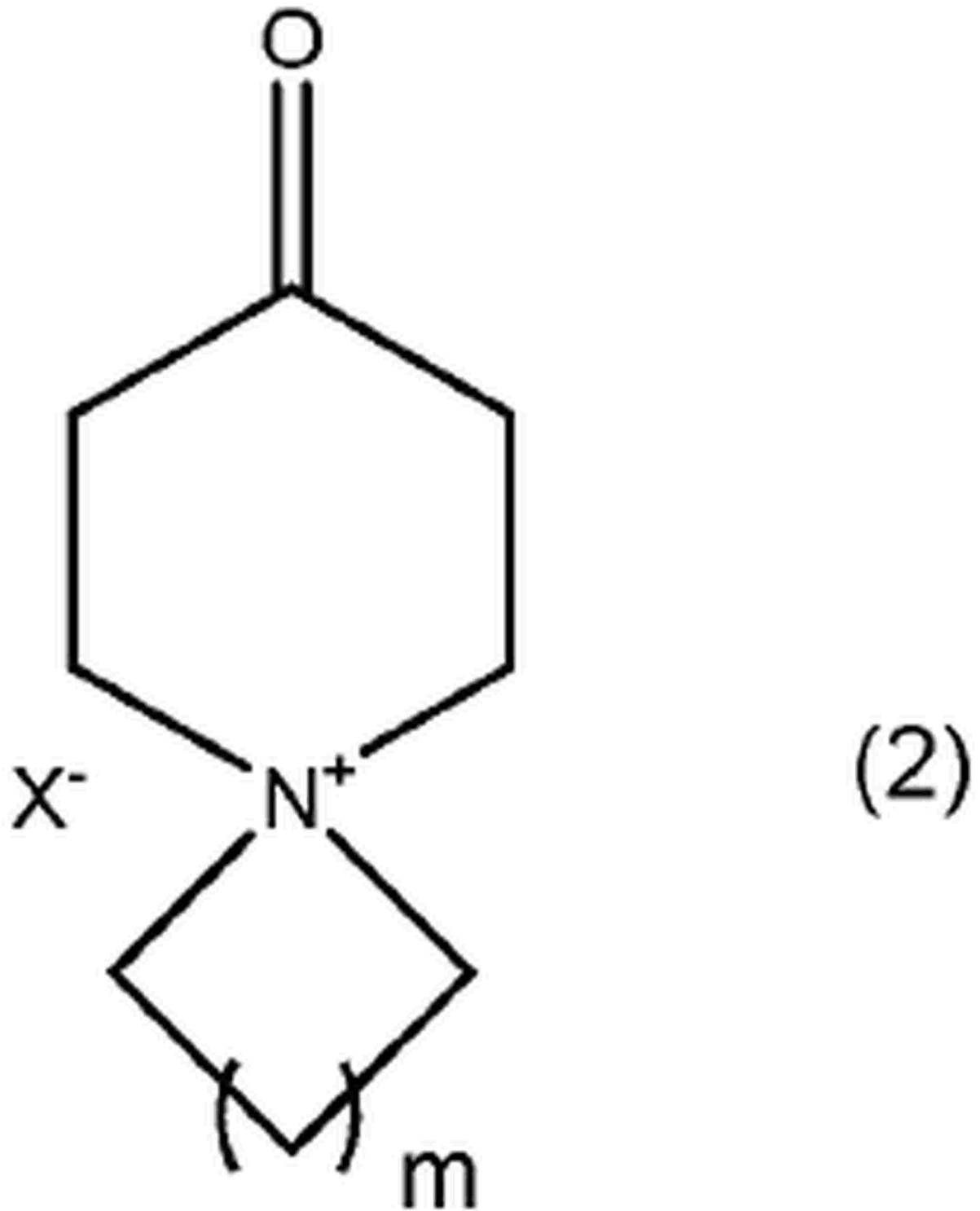
20

30

40

50

【化 2 0】



を有するアゾニアスピロ塩モノマーを任意に含むことができ、
例えば、次式：

10

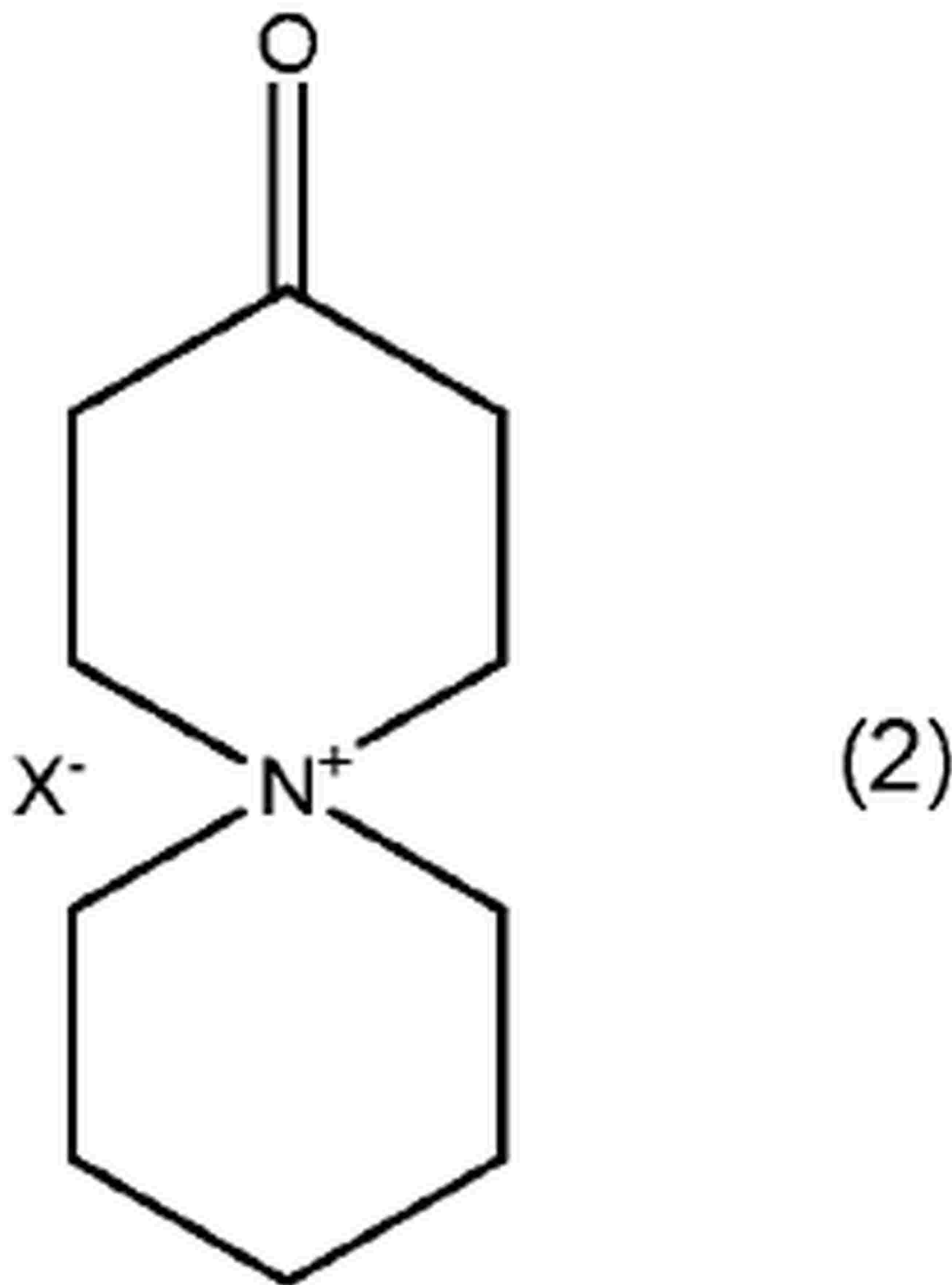
20

30

40

50

【化 2 1】



を有する 3-オキソ-6-アゾニアスピロ [5.5] ウンデカン塩モノマーなどであり、式中、 m は、1、2、3、4、5、6、7または8であり、 X^- は、アニオンである。好ましくは、 X^- は、塩化物イオン、フッ化物イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオンなどのハロゲン化物イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CO_3^{2-} または HCO_3^- である。好ましくは、3-オキソ-6-アゾニアスピロ [5.5] ウンデカン塩モノマーは、3-オキソ-6-アゾニアスピロ [5.5] ウンデカンヨージドなどの 3-オキソ-6-アゾニアスピロ [5.5] ウンデカンハライドを含む。

【0035】

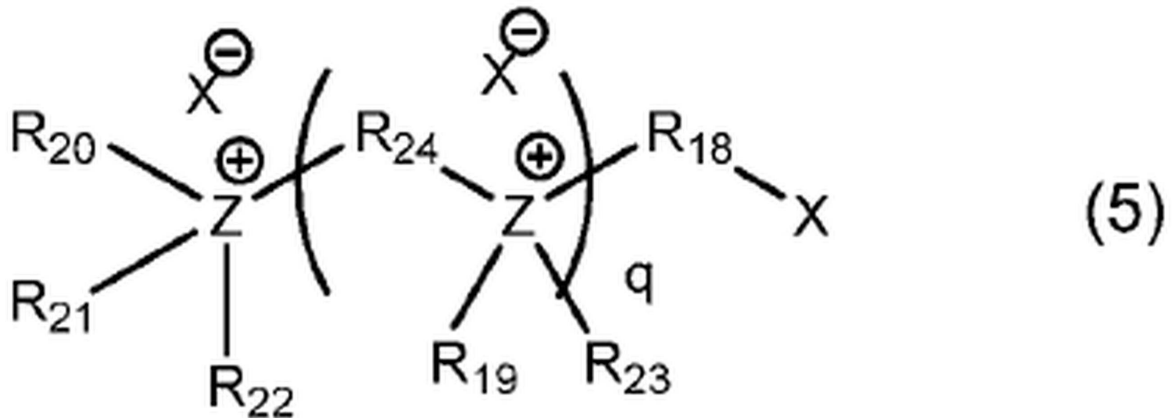
上記に記載したようなピペリジン官能化ポリマーと、第四級アンモニウムもしくはホス

ホニウム化合物または窒素含有複素環のいずれかとの反応生成物を含むピペリジニウムポリマーも提供される。このポリマーは、本明細書ではピペリジニウムポリマーまたはピペリジニウム官能化ポリマーと呼ばれる。

【0036】

四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物は、次式：

【化22】



を有し、式中、

R₁₈およびR₂₄は、それぞれ独立して、アルキレンであり、

R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、およびR₂₃は、それぞれ独立して、アルキル、アルケニル、アリール、またはアルキニルであり、

mは、0、1、2、3、4、5、または6であり、

X⁻は、アニオンであり、

Zは、NまたはPである。

【0037】

好ましくは、R₁₈およびR₂₄は、それぞれ独立して、C₁～C₂₂アルキレン、例えば、C₁～C₆アルキレン（例えば、エチレン、n-プロピレン、n-ペンチレンまたはn-ヘキシレン）、またはC₈～C₂₂アルキレンであり、R₁₉、R₂₀、R₂₁、R₂₂、およびR₂₃は、それぞれ独立して、C₁～C₆アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチルおよびヘキシルであり、mは1、2、3、4、5、または6であり、X⁻はハロゲン化物イオンであり、ZはNである。例えば、第四級アンモニウムまたはホスホニウム化合物は、次式：

10

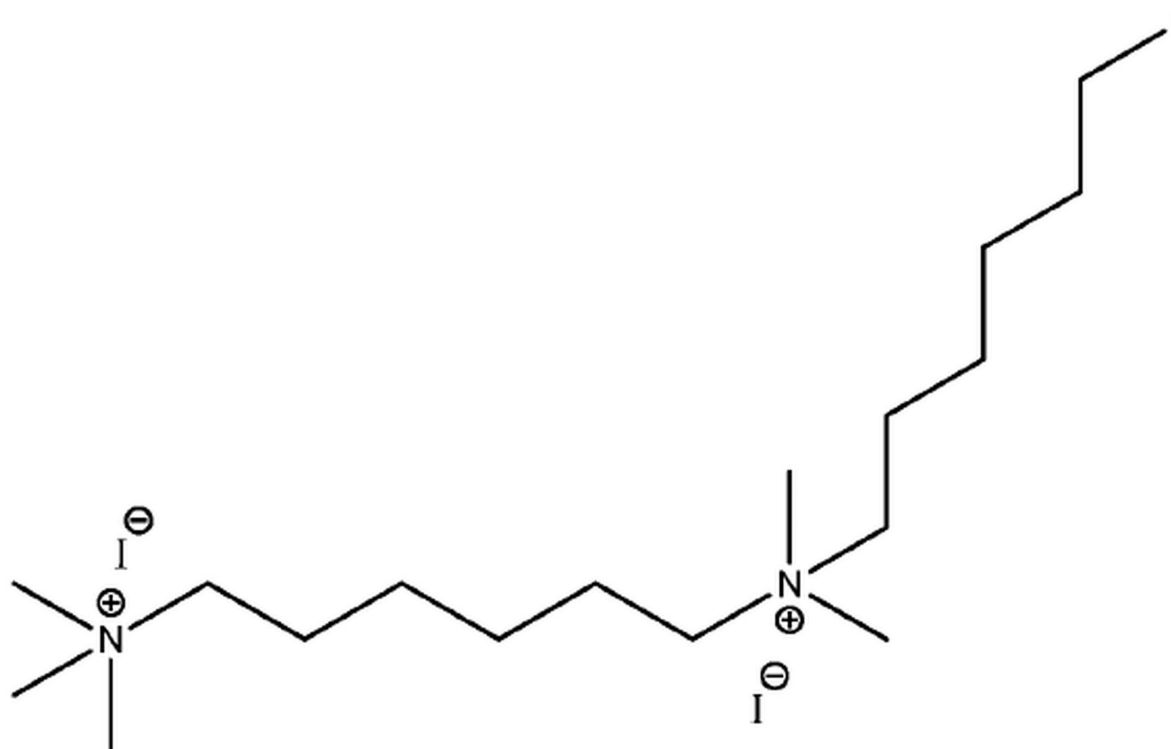
20

30

40

50

【化 2 3】



を有する、 $N^1 - (6 - \text{ヨードヘキシル}) - N^1, N^1, N^6, N^6, N^6 - \text{ペンタメチルヘキサン} - 1, 6 - \text{ジアミニウムヨヨージド}$ であり得る。

【0038】

窒素含有複素環は、任意に置換されたピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラズリン、イミダゾール、イミダズリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、キノリン、ペペリジン、ピロリジン、ピラズリジン、イミダズリジン、アゼパン、イソキサゾール、イソキサズリン、オキサゾール、オキサズリン、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、オキサジン、オキサジアジン、イソオキサズリジン、モルホリン、チアゾール、イソチアゾール、オキサチアゾール、オキサチアジン、またはカプロラクタムを含み、式中、各置換基は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、またはアラールキルである。好ましくは、窒素含有複素環は、ピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラズリン、イミダゾール、イミダズリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、またはキノリンなどの不飽和であり、複素環の各置換可能な位置は、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、 n -ブチル）またはアリール基（例えば、アルキル置換基を有するフェニル）で独立して置換される。例えば、窒素含有複素環は、次式：

10

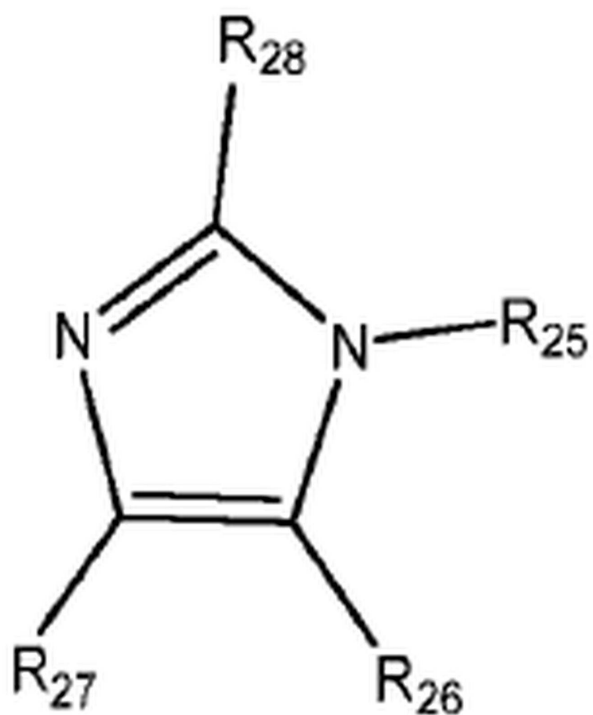
20

30

40

50

【化 2 4】



(6)

を有するイミダゾールを含むことができ、式中、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、および R_{28} は、それぞれ独立して、任意に置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、またはアリールである。イミダゾールなどの例は、次式：

10

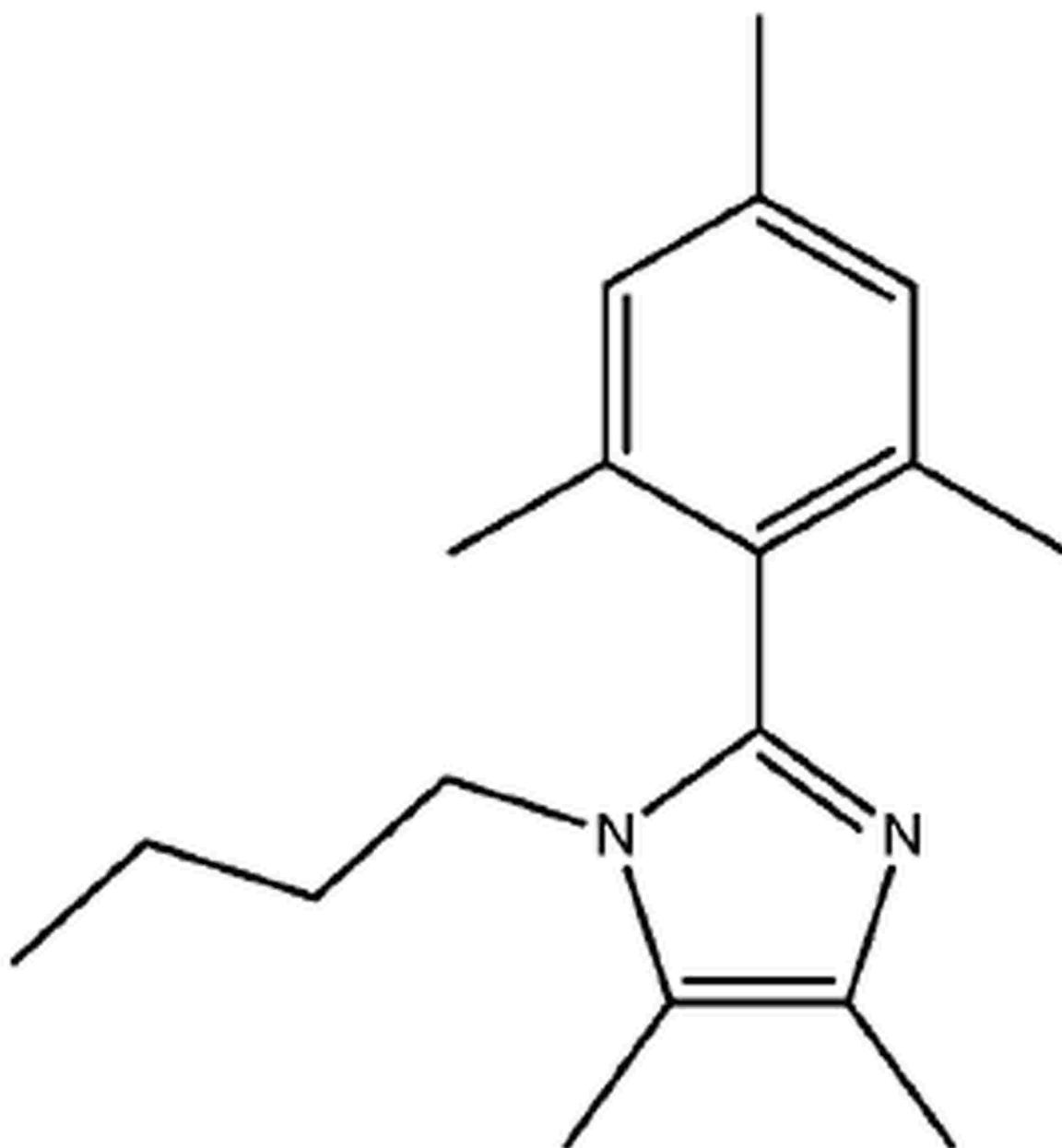
20

30

40

50

【化 2 5】



を有する、1-ブチル-2-メシチル-4,5-ジメチル-1H-イミダゾール-イミダゾールである。

【0039】

塩基とピペリジニウム官能化ポリマーとの反応生成物を含む別のポリマーが提供される。このポリマーは、本明細書ではポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーと呼ばれる。

【0040】

好ましくは、塩基は、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムなどの水酸化物含有塩基、重炭酸ナトリウムもしくは重炭酸カリウムなどの重炭酸含有塩基、または炭酸ナトリウムもしくは炭酸カリウムなどの炭酸含有塩基を含む。

【0041】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーはまた、式1A、3A、および任意に4Aの構造単位を含むアニオン交換ポリマーであり得、式1A、3Aおよび4Aの構造単位は、以下の構造：

10

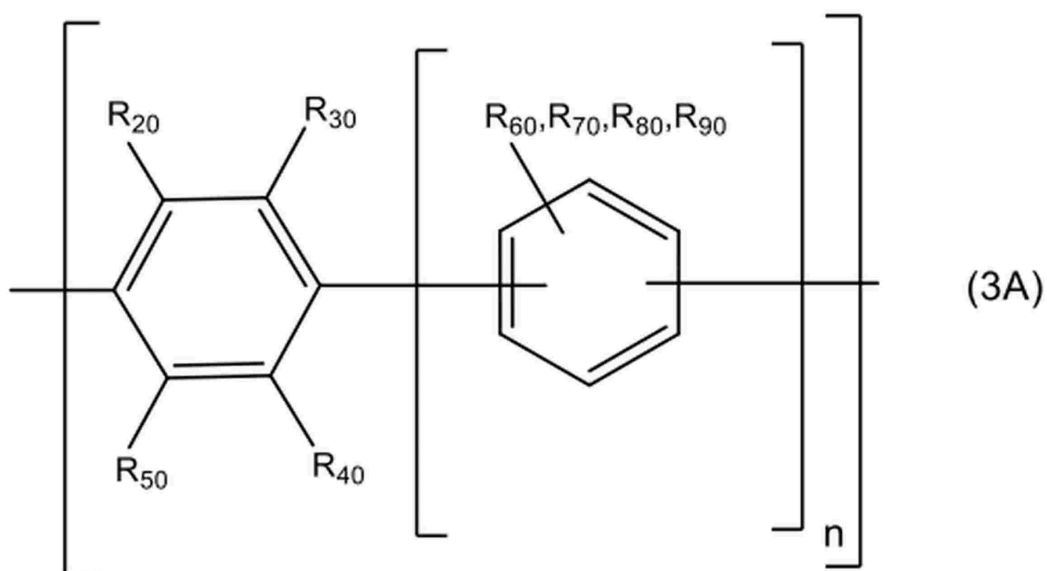
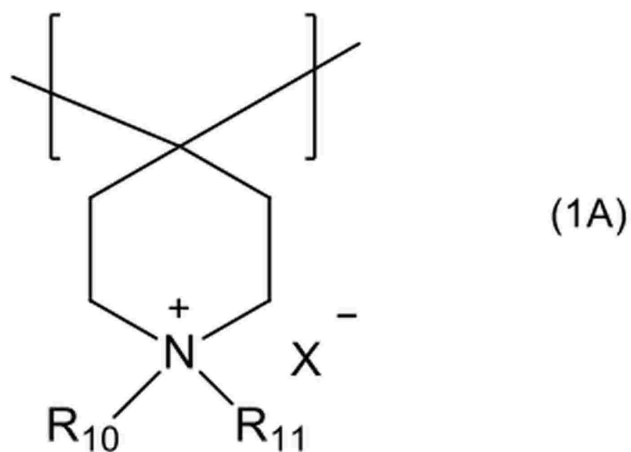
20

30

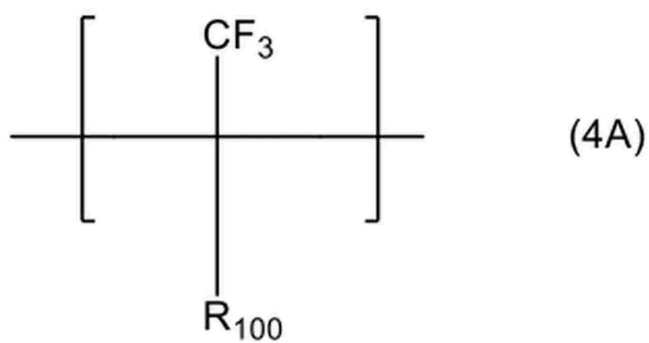
40

50

【化 2 6】



、および



を有し、式中、

R₁₁はそれぞれ独立して、第四級アンモニウムもしくはホスホニウム基または窒素含有複素環基であり、第四級アンモニウムまたはホスホニウム基は、次式：

10

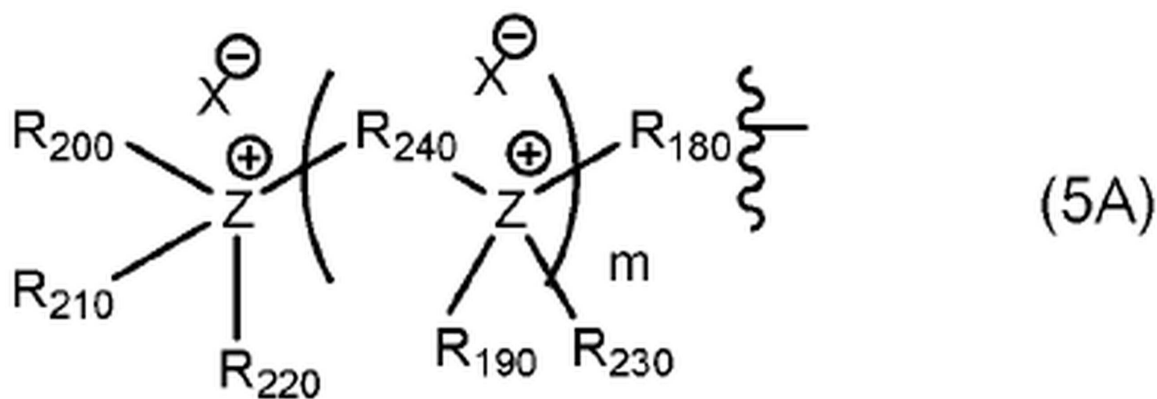
20

30

40

50

【化 2 7】

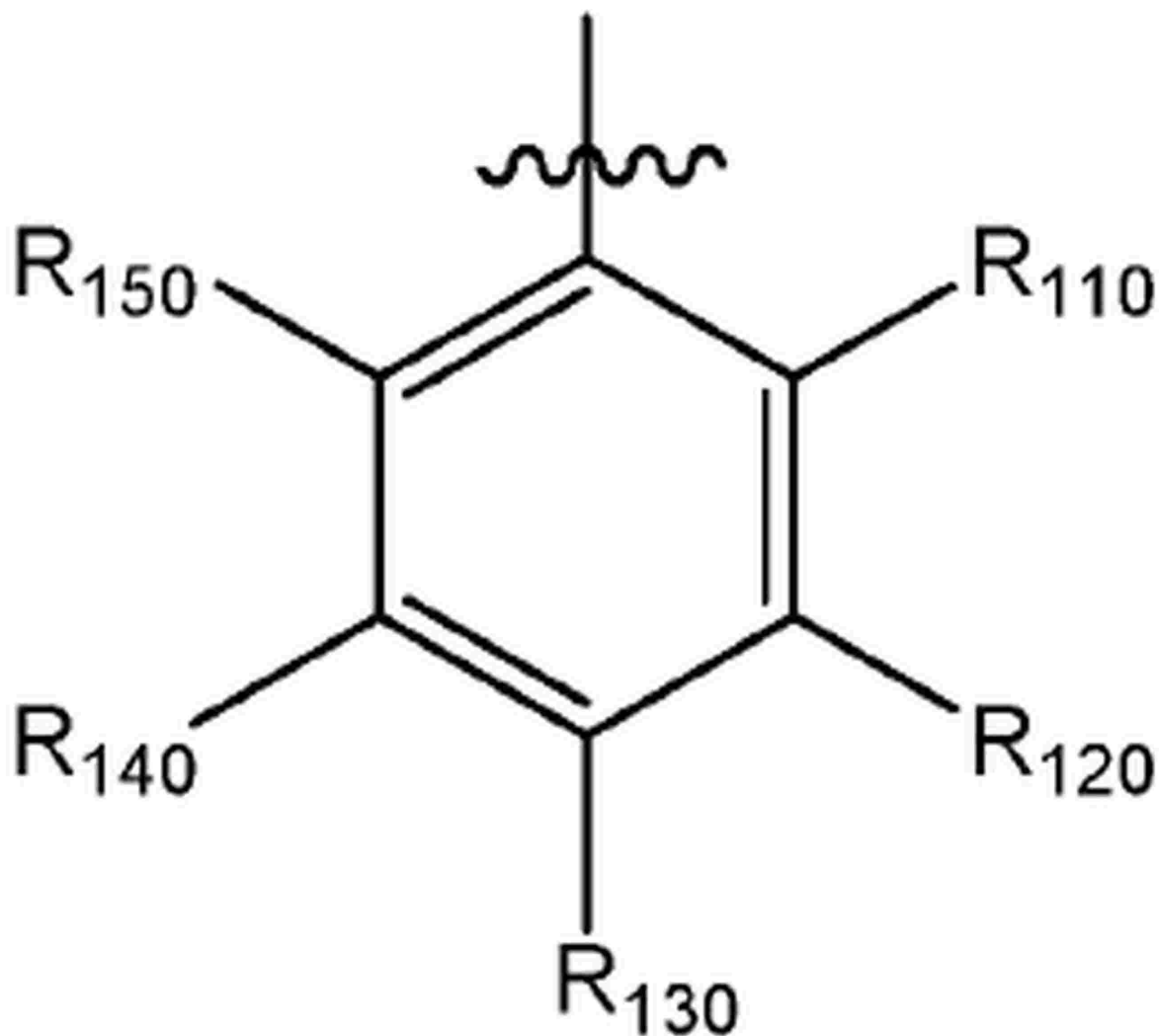


を有し、窒素含有複素環基は、任意に置換されたピロール、ピロリン、ピラゾール、ピラゾリン、イミダゾール、イミダゾリン、トリアゾール、ピリジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、アゼピン、キノリン、ピペリジン、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン、アゼパン、イソキサゾール、イソキサゾリン、オキサゾール、オキサゾリン、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、オキサジン、オキサジアジン、イソオキサゾリジン、モルホリン、チアゾール、イソチアゾール、オキサチアゾール、オキサチアジン、またはカプロラクタムであり、各置換基は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、またはアラルキルであり、

R₁₀、R₂₀、R₃₀、R₄₀、R₅₀、R₆₀、R₇₀、R₈₀、R₉₀、R₁₁₀、R₁₂₀、R₁₃₀、R₁₄₀、およびR₁₅₀は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールであり、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリールは、ハロゲンで任意に置換され、R₃₀およびR₆₀は任意に結合され、ハロゲンまたはアルキルで任意に置換された五員環を形成し、

各R₁₀₀は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、または

【化 2 8】



であり、

アルキル、アルケニル、またはアルキニルは、フッ素で任意に置換され、

R_{188} および R_{240} はそれぞれ独立して、アルキレンであり、

R_{190} 、 R_{200} 、 R_{210} 、 R_{220} 、および R_{230} は、それぞれ独立して、アルキル、アルケニル、またはアルキニルであり、

q は、0、1、2、3、4、5、または6であり、

n は、0、1、2または3であり、

X^- は、アニオンであり、

Z は、N または P である、ポリマー。

【0042】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーはまた、式 1 A、3 A、および任意に 2 A ならびに／または 4 A の構造単位を含むアニオン交換ポリマーであり得、式 2 A の構造単位は、以下の構造：

10

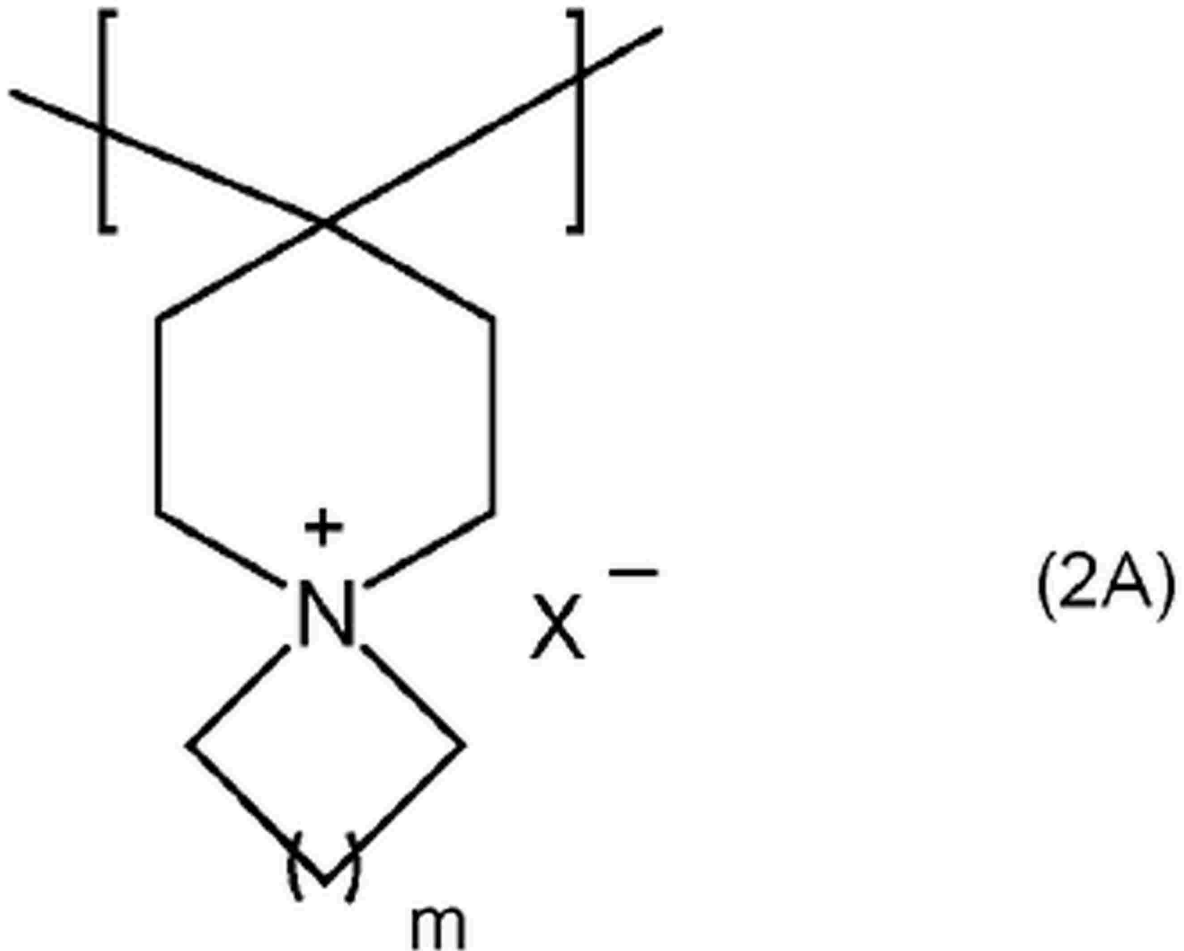
20

30

40

50

【化 2 9】



を有し、式中、 m は、1、2、3、4、5、6、7または8であり、 X^- は、アニオンである。

【0043】

アニオン交換ポリマーにおいて、式1Aおよび4Aの構造単位の実率の合計は、ポリマー中の式3Aの構造単位の実率にほぼ等しく、ポリマー中の式1Aの構造単位の実率とポリマー中の式3Aの構造単位の実率との比は、約0.01～1である。

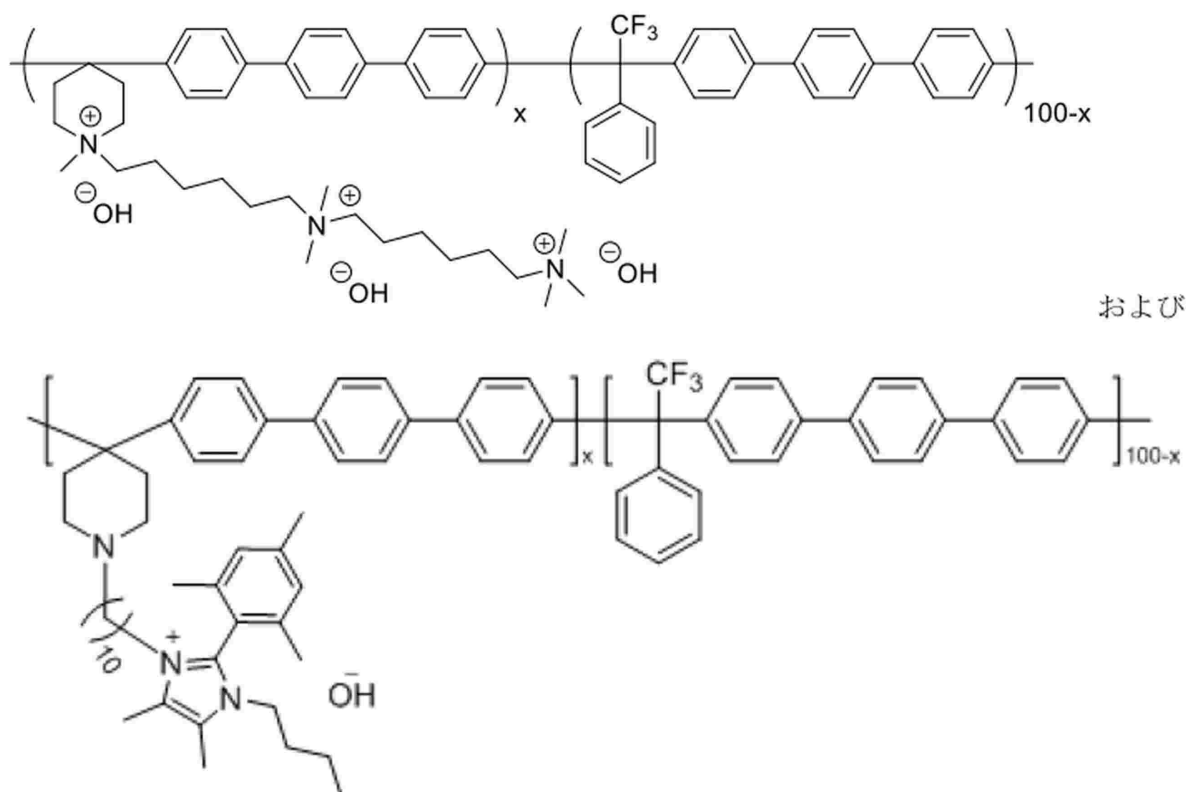
【0044】

アニオン交換ポリマーでは、式1A、2A、および4Aの構造単位の実率の合計は、ポリマー中の式3Aの構造単位の実率にほぼ等しく、ポリマー中の式1Aおよび2Aの構造単位の実率とポリマー中の式3Aの構造単位の実率との比は、約0.01～1である。

【0045】

代表的なアニオン交換ポリマーには、次式：

【化 30】



が含まれ、式中、 x は 1 ～ 100 である。

【0046】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、エーテル結合のないポリ（アリアルピペリジニウム）主鎖を含む水酸化物交換ポリマーであり得るか、95度の純水に浸漬したときのポリマーの乾燥重量に基づいて60%以下の吸水率を有するか、または95℃の純水中で少なくとも100mS/cmの水酸化物伝導率を有する。また、このポリマーは、2,000時間、100℃で1Mの水酸化カリウムに含浸した場合、分解に対して安定であり得（その ^1H NMRスペクトルのピーク位置が変化しないことから明らかなように）、100℃の純水およびイソプロパノールに不溶性であり得るが、100℃の水とイソプロパノールとの重量で50/50の混合物に可溶性であり、少なくとも100MPaの引張強度および少なくとも7%の破断点伸びを有する。

【0047】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、エーテル結合のないポリ（アリアルピペリジニウム）主鎖を含む水酸化物交換ポリマーであり得るか、95℃の純水に浸漬したときのポリマーの乾燥重量に基づいて200%以下の吸水率を有するか、または95℃の純水中で少なくとも150mS/cmの水酸化物伝導率を有する。また、このポリマーは、1,000時間、90℃で1Mの水酸化カリウムに含浸した場合、分解に対して安定であり得（その ^1H NMRスペクトルのピーク位置が変化しないことから明らかなように）、100℃の純水およびイソプロパノールに不溶性であり得るが、25℃の水とイソプロパノールとの重量で50/50の混合物に可溶性であり、少なくとも65MPaの引張強度および少なくとも40%の破断点伸びを有する。

【0048】

PAP-TP70-IM- HCO_3^- の吸水率は、最大80℃まで20.8%以下である。PAP-TP70-IM- HCO_3^- の次元の寸法膨潤率は、最大80℃まで8.6%以下である。PAP-TP70-IM-OHの導電率は、室温で8.7mS/cmである。

【0049】

10

20

30

40

50

ポリ（アリールピペリジニウム）ポリマーは、エーテル結合のないポリ（アリールピペリジニウム）主鎖を含む水酸化物交換ポリマーであり得、ポリマーが、水酸化物交換膜燃料電池の水酸化物交換膜として使用され、燃料電池のカソードおよびアノード触媒層の水酸化物交換アイオノマーとして20%で充填され、その燃料電池が、50%のPt/C触媒で0.4mg Pt/cm²の触媒充填量を有し、試験条件が、0.6L/分の水素および酸素流量、0.1MPa_gの背圧、95℃の電池温度、ならびにそれぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器である場合、少なくとも350mW/cm²のピーク電力密度を有する。ピーク電力密度は、少なくとも800mW/cm²であり得る。

【0050】

ポリ（アリールピペリジニウム）ポリマーは、エーテル結合のないポリ（アリールピペリジニウム）主鎖を含む水酸化物交換ポリマーであり得、ポリマーが、水酸化物交換膜燃料電池の水酸化物交換膜として使用され、燃料電池のカソードおよびアノード触媒層の水酸化物交換アイオノマーとして20%で充填され、その燃料電池が、50%のPt/C触媒で0.4mg Pt/cm²の触媒充填量を有し、試験条件が、400mA/cm²の定電流密度、0.2L/分の水素および酸素流量、0.05MPa_gの背圧、90℃の電池温度、ならびにそれぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器である場合、5.5時間にわたる動作による20%以下の電圧低下、および5.5時間にわたる動作による20%以下の抵抗増加を有する。

【0051】

ポリ（アリールピペリジニウム）ポリマーは、エーテル結合のないポリ（アリールピペリジニウム）主鎖を含む水酸化物交換ポリマーであり得、ポリマーが、水酸化物交換膜燃料電池の水酸化物交換膜として使用され、燃料電池のカソードおよびアノード触媒層の水酸化物交換アイオノマーとして20%で充填され、その燃料電池が、50%のPt/C触媒で0.4mg Pt/cm²の触媒充填量を有し、試験条件が、200mA/cm²の定電流密度、0.6L/分の水素および酸素流量、0.05MPa_gの背圧、90℃の電池温度、ならびにそれぞれ95℃および98℃でのアノードおよびカソード加湿器である場合、60時間にわたる動作による20%以下の電圧低下、および60時間にわたる動作による20%以下の抵抗増加を有する。

【0052】

好ましくは、エーテル結合のないポリ（アリールピペリジニウム）主鎖のアリール結合は、p-フェニルを含み、ピペリジニウム結合は、水酸化物アニオン重炭酸アニオンもしくは炭酸アニオン、またはこれらの組み合わせを含む。

【0053】

ポリ（アリールピペリジニウム）主鎖のアリール結合は、例えば、ビフェニル、パラ-terフェニル、メタ-terフェニル、パラ-クアテルフェニル、9,9-ジメチル-9H-フルオレン、またはベンゼンモノマーから誘導することができる。

【0054】

ポリ（アリールピペリジニウム）主鎖のピペリジニウム結合は、N,N-ジメチル-4-ピペリジニウムまたはアゾニアスピロ塩モノマーから誘導される。

【0055】

ポリ（アリールピペリジニウム）ポリマー主鎖は、2,2,2-トリフルオロアセトフェノンモノマーから誘導される2,2,2-トリフルオロエチルベンゼン結合、またはトリフルオロメチルケトンモノマーから誘導されるトリフルオロメチルメチレン結合、例えば、1,1,1-トリフルオロアセトンから誘導される1,1,1-トリフルオロプロパン結合などをさらに含むことができる。

【0056】

ピペリドンモノマー出発物質は、N-メチル-4-ピペリドンまたは4-ピペリドンであり得るか、または官能化してから、ピペリジンポリマーを調製することができる。例えば、1-tert-ブチルオキシカルボニル-4-ピペリドンなどの保護されたピペリドンモノ

10

20

30

40

50

マーを、臭化水素などのハロゲン化水素を0℃で攪拌しながらゆっくりと添加して有機溶媒に溶解して、固体を分離して洗浄および乾燥させて、一晚反応させることができる。得られた4-ピペリドン-水和物臭化水素酸塩を有機溶媒に溶解して、ハロゲン化アルキル（例えば、1, 10-ジブロモデカン）などのアルキル化剤に添加し、室温で一晩攪拌することができる。溶媒の除去およびカラムクロマトグラフィーの後、N-デシルブロー-4-ピペリドンが得られる。このようなピペリドンモノマーを、ピペリドンモノマーの1位をアルキル化するために使用してから、窒素含有複素環と反応させることができる。

【0057】

ピペリドンモノマーの形成時に使用されるアルキル化剤は、ヨウ化メチル、ヨードエタン、1-ヨードプロパン、1-ヨードブタン、1-ヨードペンタン、1-ヨードヘキサン、1, 10-ジブロモデカン、臭化メチル、ブローエタン、1-ブロープロパン、1-ブローブタン、1-ブローペンタン、1-ブローヘキサン、塩化メチル、クロロエタン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、メチルトリフルオロメタンスルホネート、メチルメタンスルホネート、メチルフルオロスルホネート、1, 2-ジメチルヒドラジン、リン酸トリメチル、硫酸ジメチル、またはこれらの組み合わせなどのハロゲン化アルキルを含み得る。

【0058】

ピペリジン官能化ポリマーは、ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意の2, 2, 2-トリフルオロメチルケトンモノマーと、任意のアゾニアスピロ塩モノマーと、芳香族モノマーとを有機溶剤および重合触媒存在下で反応させることを含む方法によって調製することができる。

【0059】

ピペリジニウム官能化ポリマーは、ピペリジン官能化ポリマーと第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環を有機溶媒の存在下で反応させることを含む方法によって調製することができる。

【0060】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意のトリフルオロメチルケトンモノマーと、任意のアゾニアスピロ塩モノマーと、芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成することと、ピペリジン官能化ポリマーを、第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環と有機溶媒の存在下で反応させて、ピペリジニウム官能化ポリマーを形成することと、ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを塩基と反応させて、ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーを形成することと、を含む方法により調整することができる。

【0061】

例えば、N-メチル-4-ピペリドンまたは4-ピペリドンなどのピペリドンモノマーと、2, 2, 2-トリフルオロアセトフェノンまたは1, 1, 1-トリフルオロアセトンなどの任意のトリフルオロメチルケトンモノマーと、ベンゼン、ビフェニル、p-テルフェニル、m-テルフェニルまたはp-クアテルフェニルなどの芳香族モノマーとを攪拌容器に配置して、有機溶媒に溶解または分散させることができる。次に、溶媒中の重合触媒を、-78～60℃で最大60分にわたり滴下し得る。その後、この温度で約1～約120時間、反応を続ける。得られた溶液をエタノールの水溶液にゆっくりと注ぐ。得た固体を濾過し、水で洗浄し、室温で約1～48時間、1MのK₂CO₃に浸漬する。最後に、生成物を濾過し、水で洗浄し、真空下で完全に乾燥させて、ピペリジン官能化中間体ポリマーを形成する。

【0062】

次に、ピペリジン官能化ポリマーを、攪拌容器内で有機溶媒に溶解する。第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環を素早く添加する。溶液を0～100℃で約1～48時間にわたり攪拌する。得られた粘稠溶液をゆっくりとエーテルに注ぎ、洗浄し、完全に乾燥させて、ピペリジニウム官能化ポリマーを形成する。

【0063】

次に、ピペリジニウム官能化ポリマーをアニオン交換し、例えば、約20～100℃で約12～48時間、1MのKOH中で水酸化物交換して、続いて洗浄し、無酸素雰囲気下、約12～48時間DI水中に浸漬し、残留KOHを除去する。

【0064】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、水酸化物交換膜に作製することができる。このような水酸化物交換ポリマー膜は、ピペリドンモノマーもしくは塩またはその水和物と、任意のトリフルオロメチルケトンモノマーと、任意のアゾニアスピロ塩モノマーと、芳香族モノマーとを有機溶媒および重合触媒の存在下で反応させて、ピペリジン官能基化中間体ポリマーを形成することと、ピペリジン官能基化ポリマーと第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合物または窒素含有複素環とを有機溶媒の存在下で反応させて、ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを形成することと、ピペリジニウム官能化中間体ポリマーを溶媒に溶解して、ポリマー溶液を形成することと、ポリマー溶液をキャストしてポリマー膜を形成することと、ポリマー膜のアニオンを水酸化物イオンと交換して、水酸化物交換ポリマー膜を形成することと、を含む方法によって調製できる。

【0065】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、以下に記載のような補強型水酸化物交換膜に作製することができる。このような補強型水酸化物交換膜は、多孔質基材を液体で湿らせて、湿潤基材を形成することと、ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーを溶媒に溶解して、均一溶液を形成することと、湿潤基材上に溶液を塗布して、補強膜を形成することと、補強膜を乾燥させることと、補強膜のアニオンを水酸化物イオンと交換して、補強型水酸化物交換ポリマー膜を形成することと、を含む方法によって調製することができる。溶液を、キャストティング法、スプレー法、またはドクターナイフ法などの任意の既知の膜形成技術によって湿潤基材に塗布することができる。

【0066】

得られた補強膜を、必要に応じて、補強膜を再度湿らせて、溶解、キャストティング、および乾燥のステップを繰り返すことにより、ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーに複数回含浸することができる。

【0067】

ピペリジン官能化中間体ポリマーの形成時に使用される重合触媒は、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロ-1-プロパンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ペルフルオロプロピオン酸、ヘプタフルオロ酪酸、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【0068】

上記の方法で使用される有機溶媒のそれぞれは、極性非プロトン性溶媒（例えば、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-ピロリドン、またはジメチルホルムアミド）または塩化メチレン、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、クロロホルム、1,1,2,2-テトラクロロエタン、ジメチルアセトアミドもしくはこれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない他の好適な溶媒から独立して選択することができる。

【0069】

溶解ステップにおける溶媒は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、乳酸エチル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、水、フェノール、アセトン、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

【0070】

多孔質基材を湿らせるために使用される液体は、低級アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール）などの低沸点溶媒および／または水であり得る。好ましくは、液体は無水エタノールである。

【0071】

水酸化物交換膜などのアニオン交換膜も提供される。膜は、燃料電池での使用に好適であるように構成およびサイズ設定され、本明細書に記載したようなポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーのうちのいずれかを含む。

【0072】

また、補強型水酸化物交換膜などの補強型電解質膜も、燃料電池中の多数の乾湿サイクル（相対湿度サイクリング）による安定性のためにアニオン交換膜の機械的堅牢性を高めるために提供される。膜は、燃料電池での使用に好適であるように構成およびサイズ設定され、本明細書に記載したようなポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーのうちのいずれかを含浸させた多孔質基材を含む。補強膜を調製するための方法は、米国特許第 R E 3 7, 6 5 6 号および第 R E 3 7, 7 0 1 号に開示されているものなど、当業者に周知であり、補強膜の合成および材料のそれらの説明のために本明細書に参照により組み込まれる。

【0073】

多孔質基材は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ（エーテルケトン）、ポリアリアルエーテルケトン、ポリ（アリアルピペリジニウム）、ポリ（アリアルピペリジン）、ポリスルホン、ペルフルオロアルコキシアルカン、もしくはフッ素化エチレンプロピレンポリマー、または燃料電池用の補強膜の調製時に使用するための G i n e r からの寸法安定性のある膜などの、当技術分野で既知の他の多孔質ポリマーから成る膜を含むことができる。このような多孔性基材は、例えば、W. L. G o r e & A s s o c i a t e s から市販されている。

【0074】

多孔性基材は、ポリマーフィブリルの多孔性微細構造を有し得る。ポリテトラフルオロエチレンから成るこのような基材が市販されている。多孔質基材は、フィブリルによって相互接続されたノードの微細構造を含むことができる。

【0075】

多孔性基材の内部容積は、ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーでの含浸により実質的に閉塞することができる。

【0076】

多孔性基材は、約 1 ミクロン～約 1 0、1 5、2 0、2 5、3 0、3 5、4 0、4 5、5 0、5 5、6 0、6 5、7 0、7 5、8 0、8 5、9 0、9 5 または 1 0 0 ミクロンの厚さを有し得る。好ましくは、多孔性基材は、約 5 ミクロン～約 3 0 ミクロン、または約 7 ミクロン～約 2 0 ミクロンの厚さを有する。

【0077】

本明細書に記載のようなポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーのうちのいずれかを含む、アニオン交換膜燃料電池も提供される。

【0078】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、図 1 に示すように、典型的な燃料電池 1 0 などの H E M F C に使用され得る。図 1 は、電解質膜 1 6 によって分離されたアノード部分 1 2（左側に例示）およびカソード部分 1 4（右側に例示）を備えた典型的な燃料電池 1 0 を例示する。電解質膜 1 6 は、本明細書に記載したようなポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーのうちのいずれかを含む任意の膜であり得、補強膜であり得る。指示部材は図示されていない。アノード部分は、燃料を酸化して外部回路に電子を放出し、酸化生成物を生成するアノード半反応を実行する。カソード部分は、外部回路からの電子を消費する酸化剤を低減するカソード半反応を実行する。ガス拡散層（G D L）1 8 および 2 0 は、それぞれの触媒層 2 6 および 2 8 にわたって燃料 2 2 および酸化剤 2 4 を均一に送達するよう機能する。電荷的中性は、正イオンの場合はアノードからカソードへ、負イオンの場合はカソードからアノードへのイオンの流れによって維持される。電解質膜は通常、膜の構造的完全性を維持しながら可能な限り薄くなるように選択されるため、例示されている寸法は代表的なものではない。

【0079】

例示されている水酸化交換膜燃料電池（H E M F C）の場合には、アノード半反応により、燃料および OH^- イオンが消費されて、排水（ならびに炭素含有燃料の場合での二酸化炭素）が生成される。カソード半反応により酸素が消費され、 OH^- イオンが生成されて、電解質膜を通してカソードからアノードへ流れる。燃料は、アノード触媒の酸化能力によってのみ制限され、通常、水素ガス、メタノール、エタノール、エチレングリコール、およびグリセロールを含む。好ましくは、燃料は、 H_2 またはメタノールである。触媒は通常、白金（P t）、銀（A g）、またはN iなどの1つ以上の遷移金属である。P E M F Cの場合、アノードの半反応により燃料が消費され、 H^+ イオンおよび電子が生成される。カソード半反応により、酸素、 H^+ イオン、および電子が消費され、廃水が生成され、 H^+ イオン（プロトン）が、電解質膜を通してアノードからカソードへ流れる。

10

【0080】

したがって、ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーから作製された電解質膜がどのようにして燃料電池の性能を大幅に改善するかを理解することができる。第1に、燃料電池の効率をより高めるには、内部抵抗を低くする必要があるため、イオン伝導率がより高い（イオン抵抗が低い）電解質膜が好ましい。第1に、より大きな電力は、より大きな燃料電池電流を必要とし、したがって、より大きなイオン電流容量を有する電解質膜が好ましい。また、実用的な電解質膜は、化学分解に抵抗し、燃料電池環境で機械的に安定しており、また、製造が容易でなければならない。

【0081】

ポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーの主な用途は、アニオン交換膜、水酸化物交換膜、アニオン交換膜燃料電池、および水酸化物交換膜燃料電池での使用などのエネルギー変換用であるが、アニオン／水酸化物交換アイオノマーおよび膜は、燃料電池（例えば、水素／アルコール／アンモニア燃料電池）、電解槽（例えば、水／二酸化炭素／アンモニア電解槽）、電気透析装置、イオン交換体、太陽水素発電機、脱塩装置（例えば、海／汽水の脱塩）、水の脱塩、超純水製造、廃水処理、食品、医薬品、化学薬品、およびバイオテクノロジー分野における電解質溶液の濃度、電気分解（例えば、塩素アルカリ生成および H_2 ／ O_2 生成）、エネルギー貯蔵（例えば、超コンデンサ、金属空気電池、およびレドックスフロー電池）、センサー（例えば、p H／R Hセンサー）、およびアニオン伝導性アイオノマーが有利である他の用途における使用のような多くの他の目的のために使用できる。

20

30

【0082】

本発明を詳細に説明したが、添付の特許請求の範囲で定義される本発明の範囲から逸脱することなく、修正および変更が可能であることは明らかであろう。

【実施例】

【0083】

以下の非限定的な例は、本発明をさらに説明するために提供される。

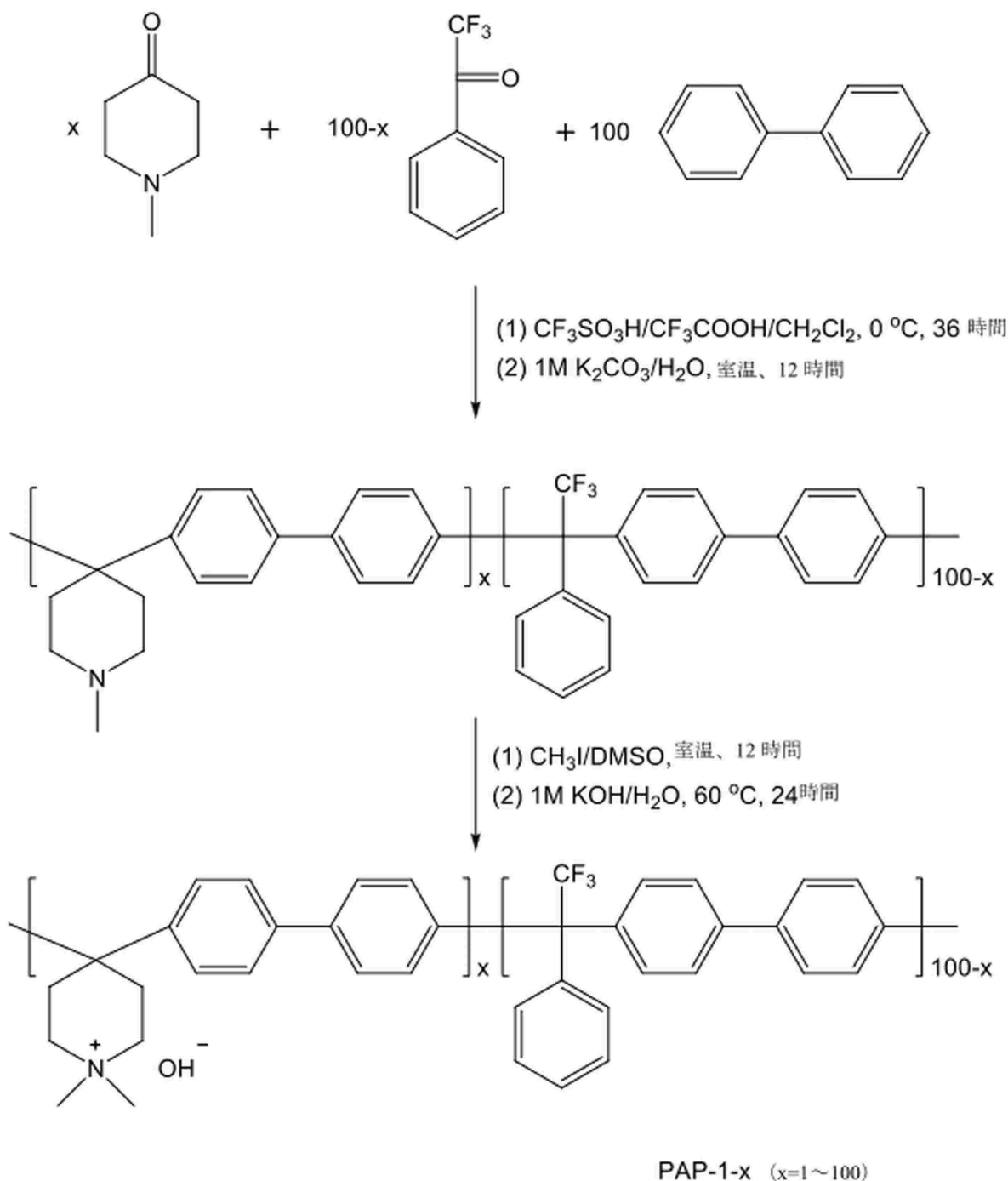
【0084】

参考例1

ポリ（アリアルピペリジニウム）は、N－メチル－4－ピペリドン、2，2，2－トリフルオロアセトフェノンおよびビフェニルから調製された（P A P－1－xと呼ばれ、xはN－メチル－4－ピペリドンと2，2，2－トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、1～100である）。P A P－1－xは、3つの主要なステップで調製された。（1）ピペリジン官能化ポリマーの合成、（2）ピペリジニウム官能化ポリマーの合成、および（3）膜キャストリングおよび水酸化物イオン交換。反応スキームを以下に図示する。

40

【化 3 1】



【0085】

(1) ピペリジン官能化ポリマーの合成。オーバーヘッド機械式攪拌器を装備した100 mLの三口フラスコに、N-メチル-4-ピペリドン(0.6790 g、6 mmol)、2,2,2-トリフルオロアセトフェノン(0.6965 g、4 mmol)およびビフェニル(1.5421 g、10 mmol)を塩化メチレン(10 mL)に溶解した。次に、トリフルオロ酢酸(TFA)(0.5 mL)およびトリフルオロメタンスルホン酸(TFSA)(10 mL)を 0°C で30分にわたり滴下した。その後、この温度で36時間、反応を続けた。得られた粘稠な褐色溶液をエタノールの水溶液にゆっくりと注いだ。白色の繊維状固体を濾過し、水で洗浄し、室温で12時間、1 Mの K_2CO_3 に浸漬した。最後に、白色の繊維状生成物を濾過し、水で洗浄し、真空下、 60°C で完全に乾燥させた。ポリマーの収率は、ほぼ100%であった。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) :

7.57–7.48 (H_1 および $H_{1'}$), 7.34–7.19 (H_2 , $H_{2'}$, H_6 , H_7 および H_8), 2.51 (H_3 および H_4), および2.22 (H_5) (図2を参照)。
【0086】

(2) ピペリジニウム官能化ポリマー (PAP-1-60) の合成。磁気バーを装備した50mLの1つ口フラスコに、ピペリジン官能基化ポリマー (1.0g) を1-メチル-2-ピロリジノン (20mL) に溶解した。ヨウ化メチル (1mL) を素早く添加した。溶液を室温で12時間にわたり攪拌した。得られた粘稠な黄色溶液をエーテルに滴下した。黄色の固体を濾過し、エーテルで洗浄し、真空下、60℃で完全に乾燥させた。ポリマーPAP-1-60の収率はほぼ100%であった。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.77–7.35 (H_1 , $H_{1'}$, H_2 および $H_{2'}$), 7.18–7.11 (H_6 , H_7 および H_8), 3.35 (H_4), 3.15 (H_5), および2.85 (H_3) (図3を参照)。

10

【0087】

(3) PAP-1-60膜キャストイングおよび水酸化物交換。透明なガラスプレート上で80℃で8時間キャストすることにより、PAP-1-60ポリマー (1.0g) をNMP (20mL) 中に溶解して膜を調製した。膜 (ヨウ化物形態で) は、脱イオン (DI) 水と接触したガラスプレートから剥離された。水酸化物形態の膜は、60℃で24時間、1MのKOH中でイオン交換により得た後、洗浄し、アルゴン下で48時間DI水に浸漬して、残留KOHを除去した。

【0088】

20

他のPAP-1-x膜は、N-メチル-4-ピペリドンと2,2,2-トリフルオロアセトフェノンとの異なるモル比を使用して調製された。

【0089】

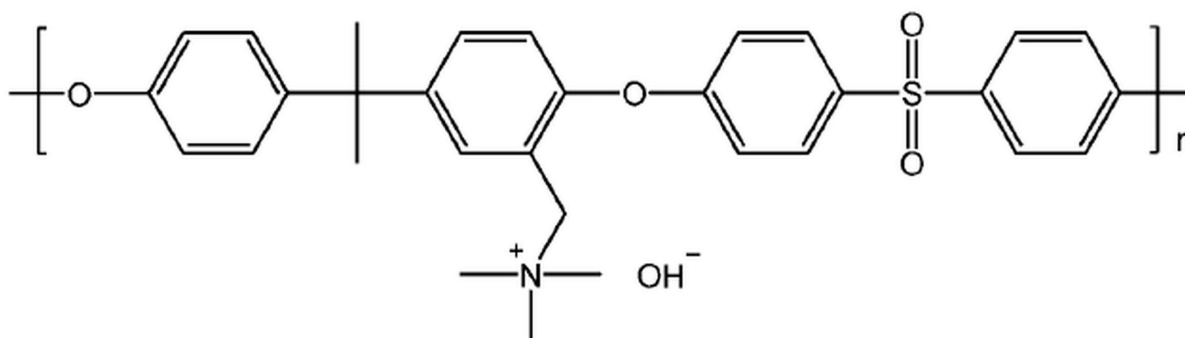
(4) アルカリ安定性。PAP-1-xポリマーのアルカリ安定性を、100℃で1MのKOH水溶液に膜を浸漬することによって評価した。2000時間のアルカリ試験前後のPAP-1-60の ^1H NMRスペクトルを図4に示す。化学シフトの変化は観察されなかった。この結果により、エーテル結合のない硬質アリアルポリマー主鎖構造に埋め込まれた高アルカリ安定ピペリジニウムカチオンが、高温でもアルカリ条件下で顕著な化学的安定性を提供できることが確認された。

【0090】

30

(5) 吸水率および水酸化物伝導率。HEM/HEIの理想的な材料は、低い吸水率で良好なイオン伝導性を有する必要がある。図5に示すように、すべての膜は純水中で非常に高い導電率を示した。例えば、20℃では、PAP-1-60の水酸化物導電率 (61 mS/cm) は、36 mS/cmのIEC値を有するPSFQN (基準HEM) よりもはるかに高い。PSFQNは、ベンジルトリメチルアンモニウムポリスルホンから誘導され、次式:

【化32】



40

を有する。

【0091】

温度を上昇させると、膜サンプルの水酸化物伝導率も向上した。95℃で、PAP-1

50

－50、PAP－1－60およびPAP－1－70の水酸化物導電率は、それぞれ、102 mS/cm、151 mS/cmおよび183 mS/cmであった。図6に示すように、PAP－1－x膜は、20℃でのPSFQN（180%）と比較した場合に、はるかに低い吸水値（water uptake value）（16%～35%）であった。驚くべきことに、PAP－1－x膜は、硬質芳香族主鎖が存在するため、95℃（20%～60%）で非常に低い吸水率をなお維持した。

【0092】

（6）溶解性および機械的特性。PAP－1－xポリマーは、ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、およびイソプロパノール／水（1／1重量比）中で優れた溶解性を呈したが、純水およびイソプロパノールに溶解しなかった。PAP－1－xは、100℃でも、純水およびイソプロパノールに不溶であり、水溶性により損失が生じることなく、触媒層のアイオノマーとして使用できることを示唆する。したがって、PAP－1－xポリマーの溶媒加工性により、HEMとしてだけでなくHEIとしてのそれらの使用が可能であった。PAP－1－xの引張強度および破断点伸びは、それぞれ、100～150 MPaおよび7～9%であり、HEMFCでの膜電極アセンブリ（MEA）を構築するための要件を満足させる（図7を参照）。

【0093】

（7）水酸化物交換膜燃料電池（HEMFC）の性能。PAP－1－x膜は、秀でた化学的安定性、水酸化物伝導率、低吸水性、良好な溶解性および機械的特性を有することが示されているが、これらの材料の最も実用的な評価は、触媒層でのHEIとして、かつHEMとしてHEMFC単電池でのそれらの性能である。膜電極アセンブリ（MEA）は、ロボット噴霧器（Sono-Tek ExactaCoat）を使用して、PAP－1－60膜の両側に5 cm²の電極を置くことによって製作された。電極インクは、250 mgの触媒（Tanaka Kikinzoku Kogyo（TKK）、高表面積C上の50% Pt）および所望量のアイオノマー（PAP－1－x、PAP－1－xポリマーを水とイソプロパノールとの混合物に溶解して調製）を10 gの水および10 gのイソプロパノールに添加し、続いて1時間、超音波処理することにより調製した。触媒充填量は、0.4 mg Pt/cm²であった。MEAの両側にゴム製ガスケット、GDL（SGL 25CC）、およびグラファイト流動場（ElectroChem）を追加してサンドイッチを完成させた。性能は、背圧モジュール（Scribner 850e）を装備した燃料電池試験システムで特徴付けた。通常、電池を100 mA/cm²で30分間、さらに200 mA/cm²で30分間活性化した。活性化後、電流を計測することにより性能を記録した。

【0094】

図8は、PAP－1－60を膜として、PAP－1－70をアイオノマーとして、95℃でのH₂/O₂のHEMFCの分極曲線を示す。開回路電圧（OCV）は、理論値の約1.1 Vに近く、これは、PAP－1－70アイオノマーが、Ptの触媒機能に大きく影響せず、PAP－1－60膜が、燃料を非常に良好に分離したことを示す。HEMFCは、図8および9に示すように、非常に高いピーク電力密度（356 mW/cm²）および95℃での高い安定性を示した。

【0095】

参考例2

ポリ（アリアルピペリジニウム）の別の例は、N－メチル－4－ピペリドン、2，2，2－トリフルオロアセトフェノンおよびp－テルフェニルに基づく（PAP－2－x、xは、N－メチル－4－ピペリドンと2，2，2－トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、x＝1～100）。ポリマーを調製するための反応スキームは、次の通りである。

10

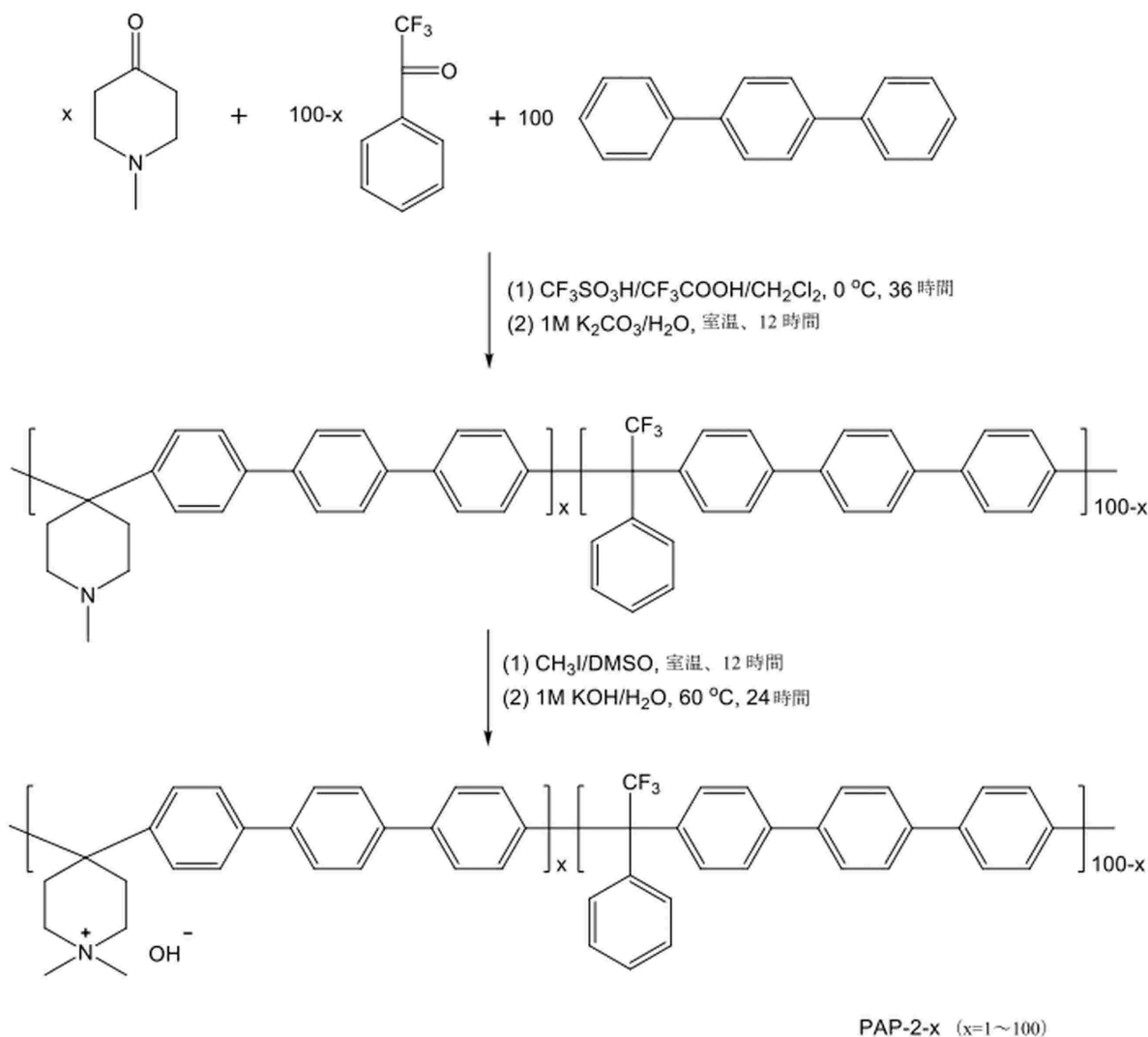
20

30

40

50

【化 3 3】



【0096】

(1) ピペリジン官能化ポリマーの合成。オーバーヘッド機械式攪拌器を装備した100mLの三口フラスコに、N-メチル-4-ピペリドン(0.8487g、7.5mmol)、2,2,2-トリフルオロアセトフェノン(0.4353g、2.5mmol)およびビフェニル(1.5421g、10mmol)を塩化メチレン(10mL)に溶解した。次に、TFA(0.5mL)およびTFSA(10mL)を $0\text{ }^\circ\text{C}$ で30分にわたり滴下した。その後、この温度で36時間、反応を続けた。得られた粘稠な褐色溶液をゆっくりとエタノールに注いだ。白色の繊維状固体を濾過し、水で洗浄し、室温で12時間、1Mの K_2CO_3 に浸漬した。最後に、白色の繊維状生成物を濾過し、水で洗浄し、真空下、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ で完全に乾燥させた。ポリマーの収率は、ほぼ100%であった。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 7.70–7.56(H_1 , H_1' , H_3' および H_3)、7.37–7.19(H_2 , H_2' , H_6 , H_7 および H_8)、2.54(H_4 および H_5)、および2.24(H_6) (図10)。

【0097】

(2) ピペリジニウム官能化ポリマー(PAP-2-75)の合成。磁気バーを装備した50mLの一口フラスコに、ピペリジン官能化ポリマー(1.0g)をDMSO(20mL)に溶解した。ヨウ化メチル(1mL)を素早く添加した。溶液を室温で12時間にわたり攪拌した。得られた粘稠な黄色溶液をエーテルに滴下した。黄色の固体を濾過し、エーテルで洗浄し、真空下、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ で完全に乾燥させた。ポリマーPAP-2-75の収率は、ほぼ100%であった。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 7.9

8-7.46 (H_1 , H_1' , H_2 , H_2' , H_3 および H_3')、7.22-7.17 (H_7 , H_8 および H_9)、3.38 (H_5)、3.17 (H_6)、および2.85 (H_4) (図11)。

【0098】

(3) PAP-2-75膜キャストおよび水酸化物交換。PAP-2-75ポリマー(1.0g)をDMSO(30mL)に溶解して、80℃で8時間、透明なガラスプレート上でキャストすることで膜を調製した。膜(ヨウ化物形態)は、脱イオン(DI)水と接触したガラスプレートから剥離された。水酸化物形態の膜を、60℃で24時間、1MのKOH中でイオン交換により得た後、洗浄し、アルゴン下で48時間DI水に浸漬して、残留KOHを除去した。

【0099】

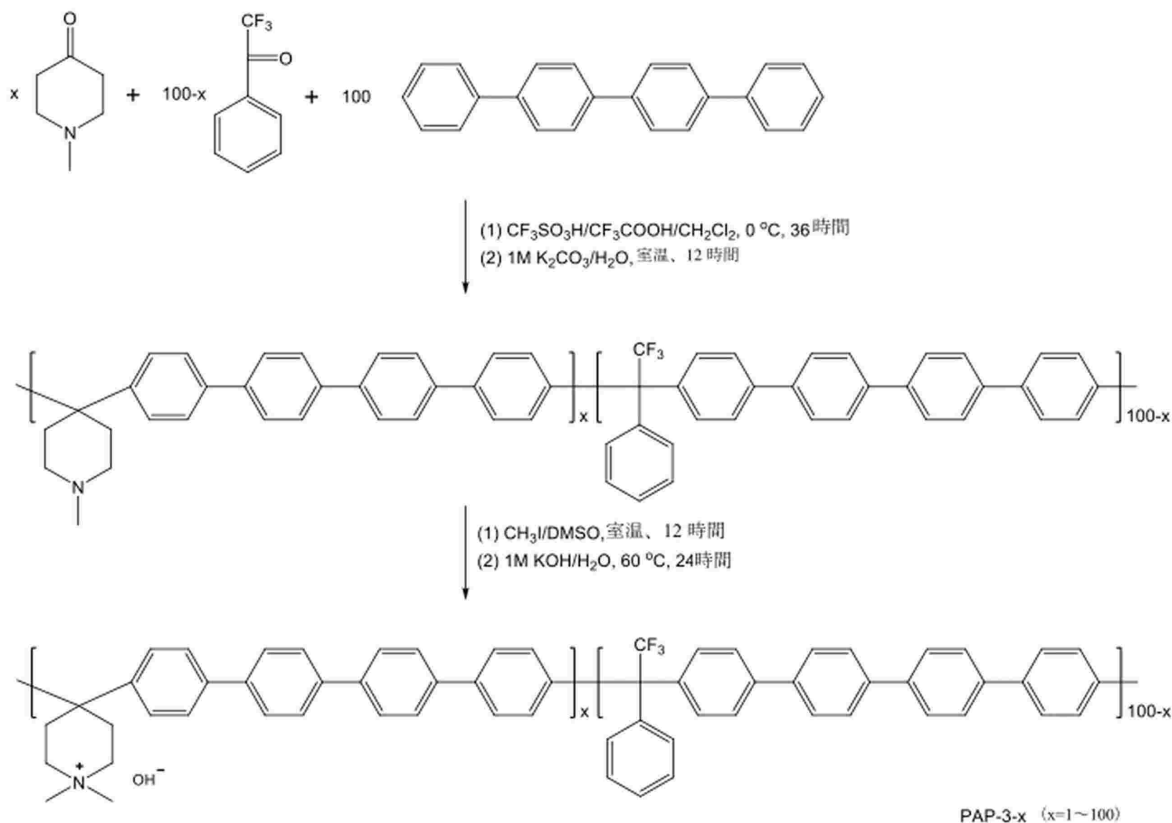
(4) 吸水率および水酸化物伝導率。すべての膜は、20℃~95℃の純水中で秀でた導電性(図12に示す通り)および低吸水率(図13に示す通り)を示した。

【0100】

参考例3

別のポリ(アリールピペリジニウム)ポリマーは、N-メチル-4-ピペリドン、2,2,2-トリフルオロアセトフェノン、およびp-クアテルフェニルに基づく(PAP-3-x、xはN-メチル-4-ピペリドンと2,2,2-トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、 $x=1\sim100$)。PAP-3-xの合成は、PAP-1-xと同様であり、以下の反応スキームに示す。

【化34】



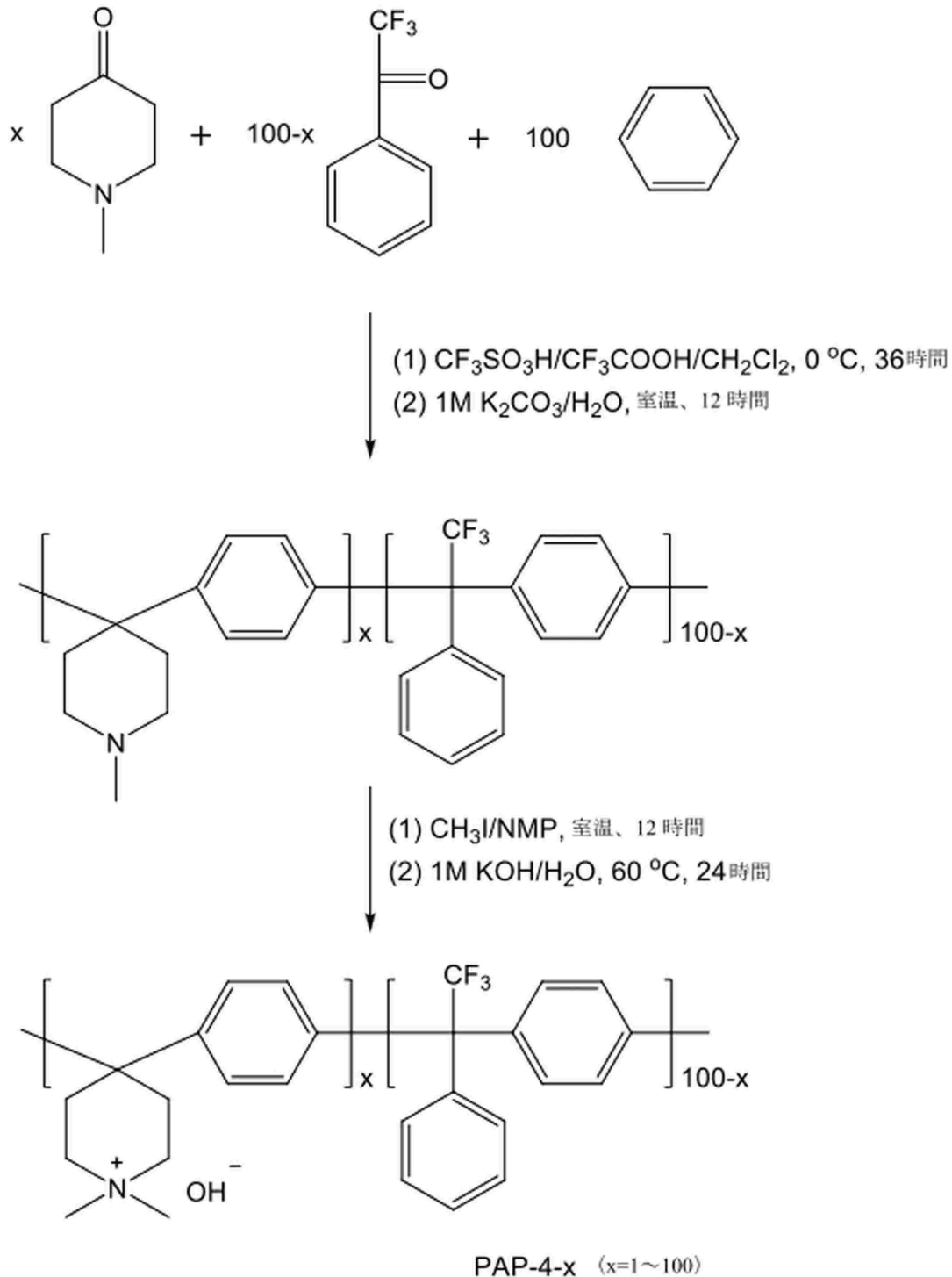
【0101】

参考例4

別のポリ(アリールピペリジニウム)ポリマーは、N-メチル-4-ピペリドン、2,2,2-トリフルオロアセトフェノンおよびベンゼンに基づく(PAP-4-x、xはN-メチル-4-ピペリドンと2,2,2-トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、 $x=1\sim100$)。PAP-4-xの合成は、PAP-1-xと同様であり、反応スキ

ームを以下に示す。

【化 3 5】



【0102】

参考例 5

別のポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、3-オキソ-6-アゾニアスピロ〔5.5〕ウンデカンヨード、2,2,2-トリフルオロアセトフェノン、およびビフェニルに基づく（PAP-ASU-1-x、xは3-オキソ-6-アゾニアスピロ〔5.5〕ウンデカンヨードと2,2,2-トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、 $x=1\sim100$ ）。合成の反応スキームは、次の通りである。

10

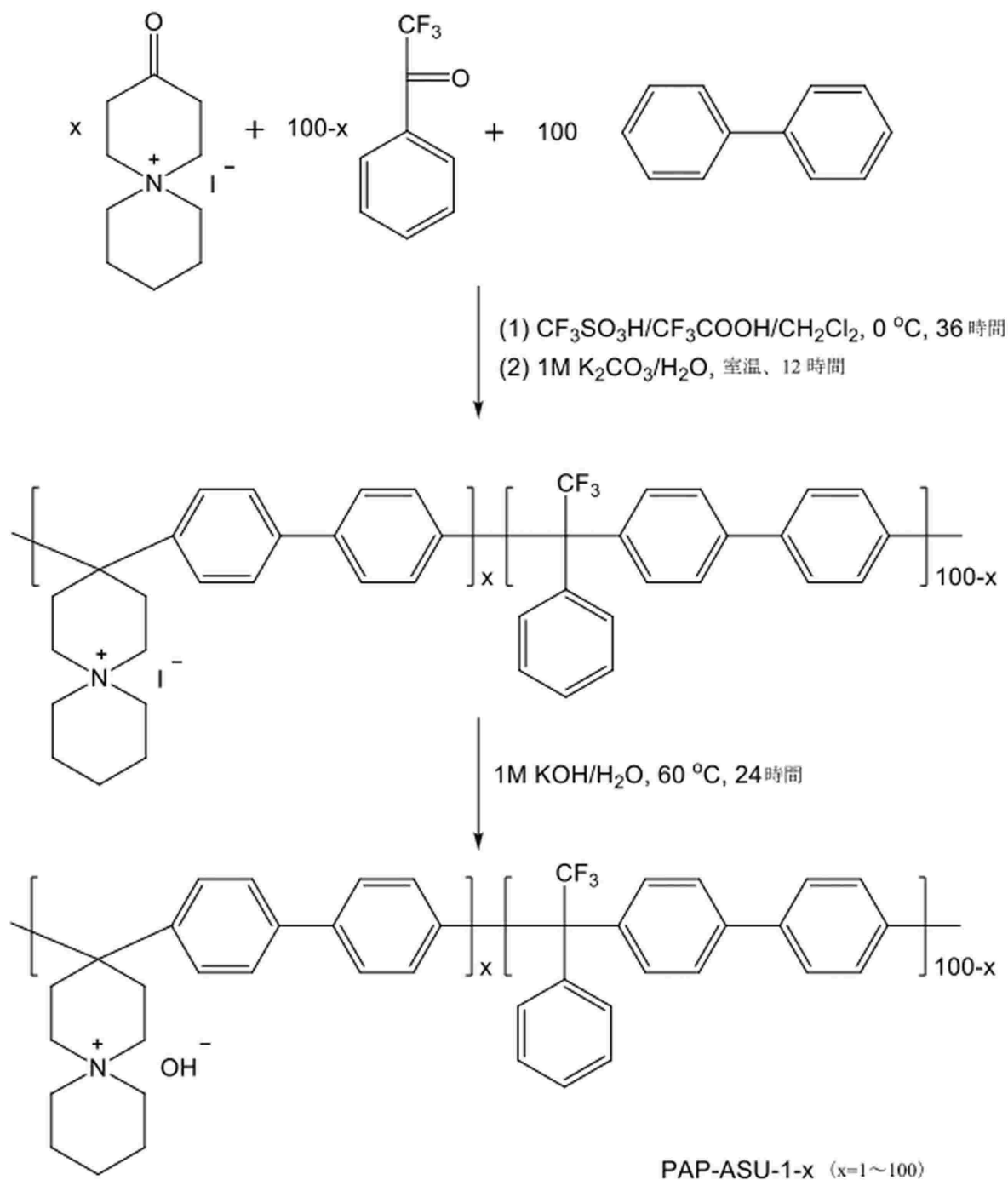
20

30

40

50

【化 3 6】



【0103】

参考例 6

さらに、別のポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、3-オキソ-6-アゾニアスピロ〔5.5〕ウンデカンヨージド、2,2,2-トリフルオロアセトフェノンおよびp-テルフェニルに基づく（PAP-ASU-2-x、xは3-オキソ-6-アゾニアスピロ〔5.5〕ウンデカンヨージドと2,2,2-トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、 $x=1\sim 100$ ）。ポリマー合成の反応スキームを以下に示す。

10

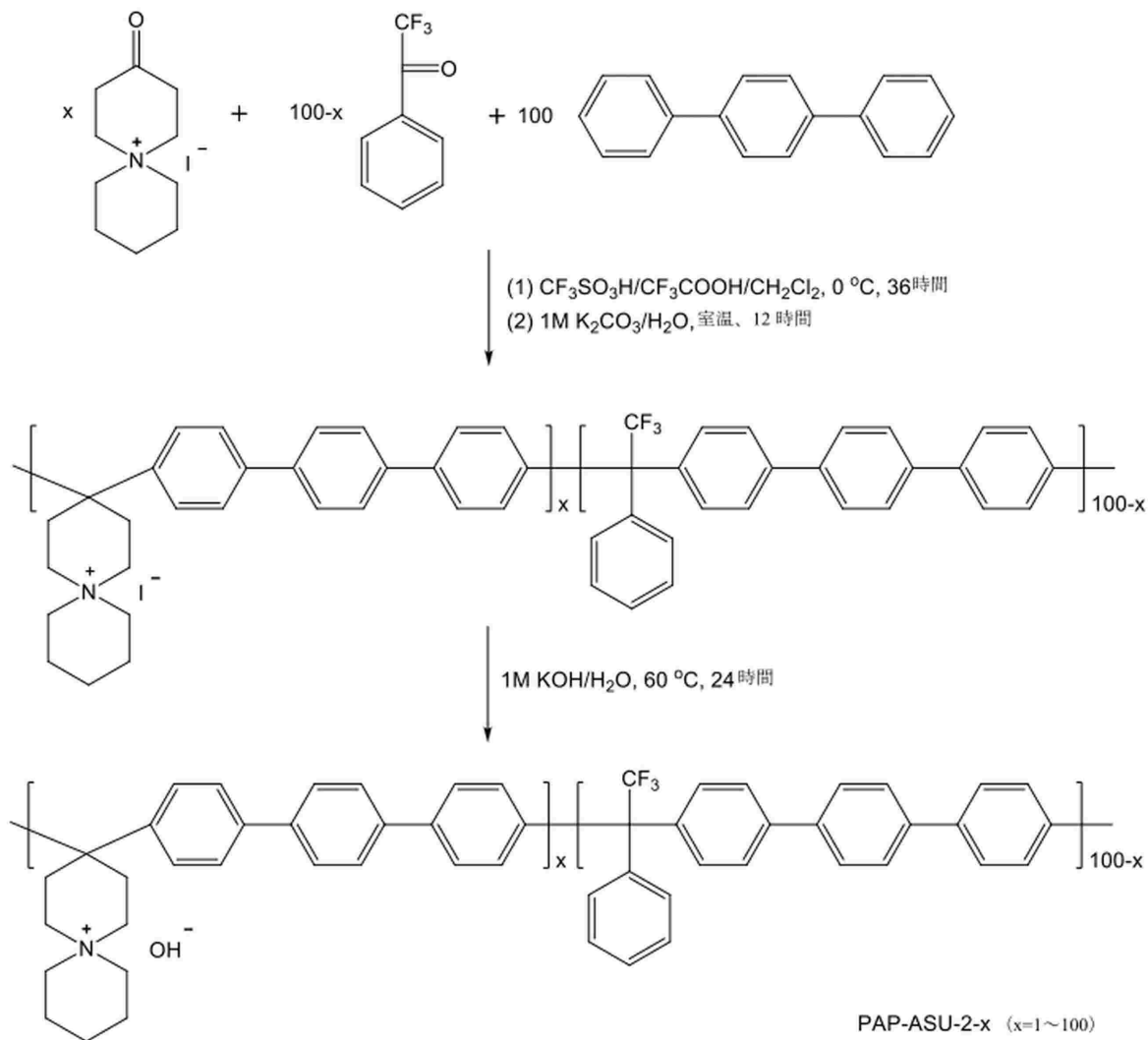
20

30

40

50

【化 3 7】



【0104】

参考例 7

別のポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、3-オキソ-6-アゾニアスピロ〔5.5〕ウンデカンヨージド、2,2,2-トリフルオロアセトフェノン、およびp-クアテルフェニルに基づく（PAP-ASU-3-x、xは、3-オキソ-6-アゾニアスピロ〔5.5〕ウンデカンヨージドと2,2,2-トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、 $x=1\sim 100$ ）。ポリマー合成反応スキームを以下に示す。

10

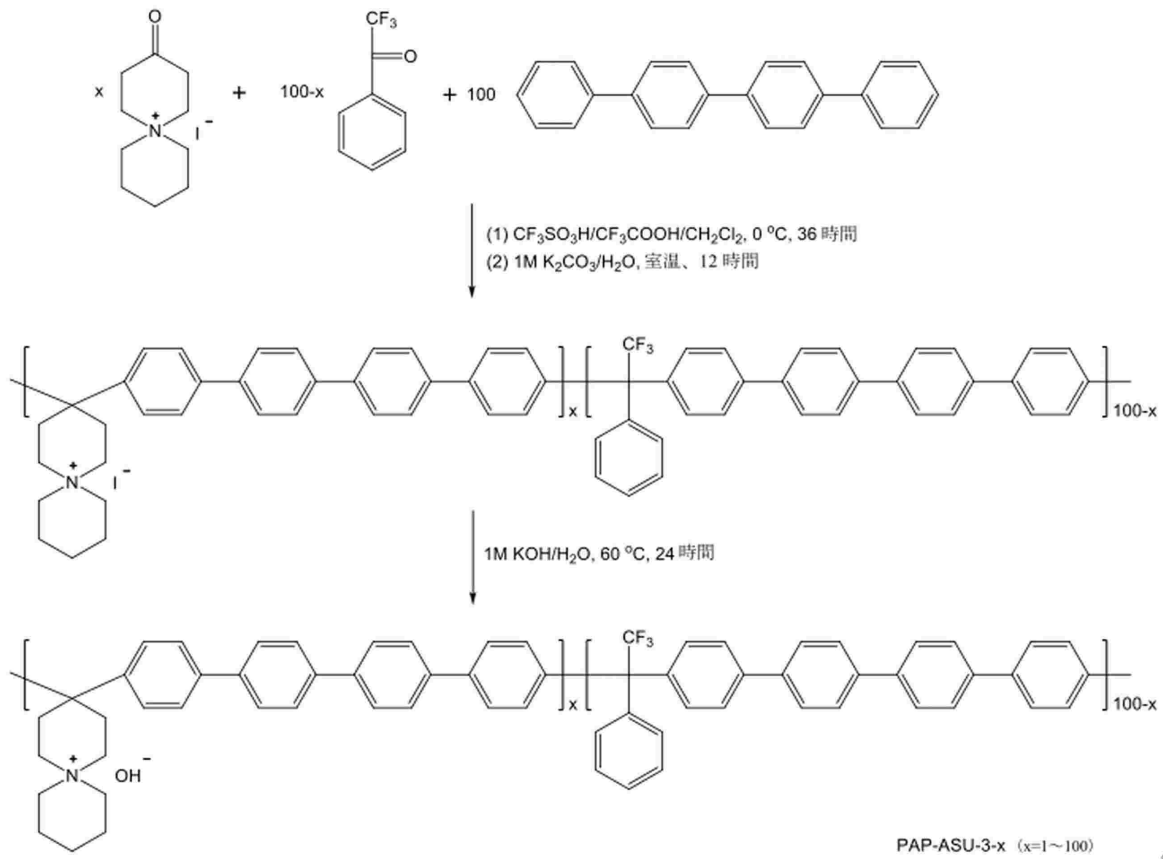
20

30

40

50

【化 3 8】



【 0 1 0 5】

参考例 8

別のポリ（アリアルピペリジニウム）ポリマーは、3－オキソ－6－アゾニアスピロ〔5．5〕ウンデカンヨージド、2，2，2－トリフルオロアセトフェノン、およびベンゼンに基づく（PAP－ASU－4－x、xは、3－オキソ－6－アゾニアスピロ〔5．5〕ウンデカンヨージドと2，2，2－トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、 $x=1\sim 100$ ）。ポリマー合成の反応スキームを以下に示す。

10

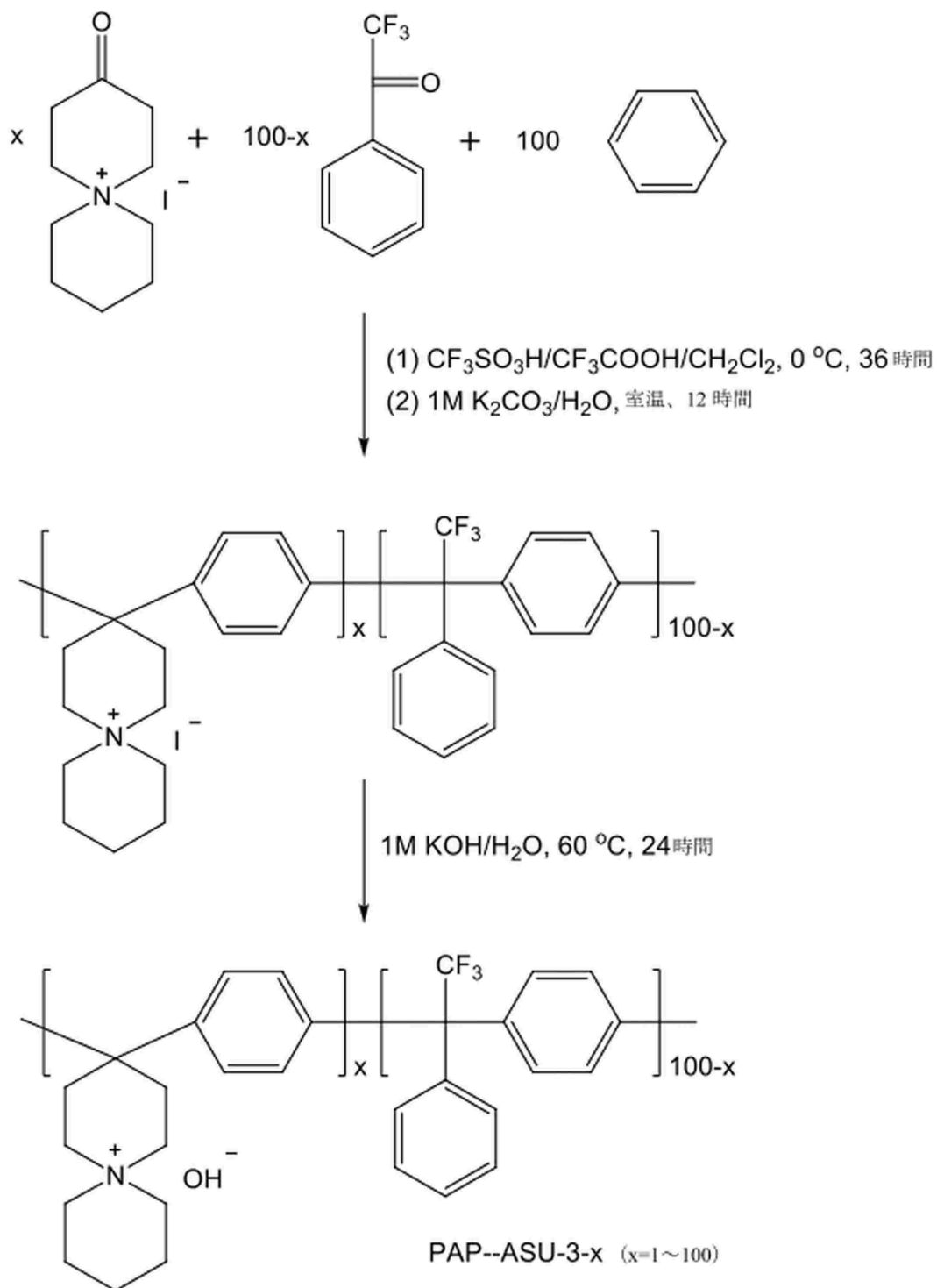
20

30

40

50

【化 3 9】



【0106】

参考例 9

以下の手順で補強膜を製作した。最初に、ヨウ素形態の0.5gのPAP-2-85ポリマー（参考例2の方法に従って調製）を25mlのジメチルホルムアミド溶媒（DMF）に溶解して、PAP溶液を形成した。DMF中の20μmポリエチレン（PE）基材の濡れ性を改善するために、24時間、多孔性PE膜を無水エタノールに浸漬した。その間、20mlのエタノールおよび5mlの水をPAP溶液に添加し、24時間攪拌して均一な溶液を形成した。均一溶液を湿潤したPE膜上にキャストして、補強膜を調製した。膜を60℃のオーブンで24時間加熱して溶媒を除去し、得られた補強膜をさらに80℃の

真空中で12時間乾燥した。I⁻形態からOH⁻形態への変換が、60℃で24時間、1MのKOH中に膜を放置することにより達成された。pH7に達するまで、OH⁻に交換された補強型PAP/PE膜をDI水で洗浄した。補強型PAP/PEのHEMの導電率は、DI水中20℃で20mS/cmであり、含水率の上昇は約18%である。補強型PAP/PEのHEMの厚さは、約30μmである。

【0107】

実施例10

別のポリ（アリールピペリジニウム）ポリマーは、PAP-TP85および長いマルチカチオン第四級アンモニウム側鎖に基づく。要約すると、PAP-PMDA（PAP-TQNとしても既知）は、3つの主要なステップで調製された。（1）PAP-TP85およびマルチカチオン鎖（PMDA、DQNとしても既知）の調製、（2）PMDAを用いたPAPの四級化、ならびに（3）膜キャストおよび水酸化物イオン交換。ポリマー合成の反応スキームを以下に示す。

10

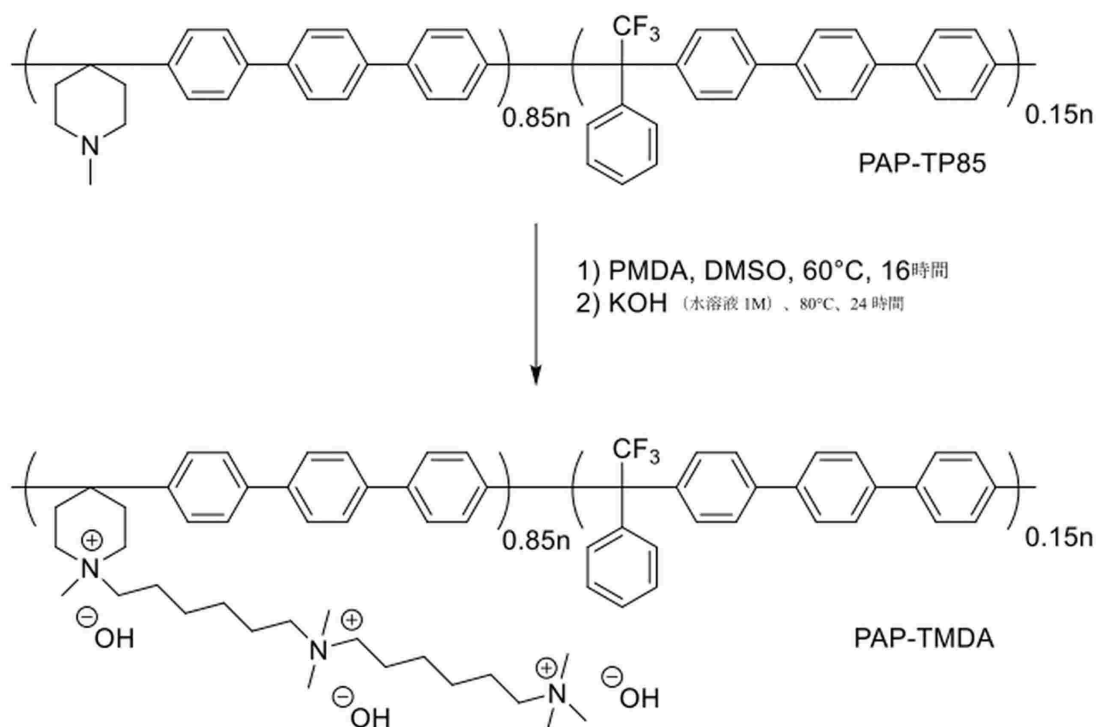
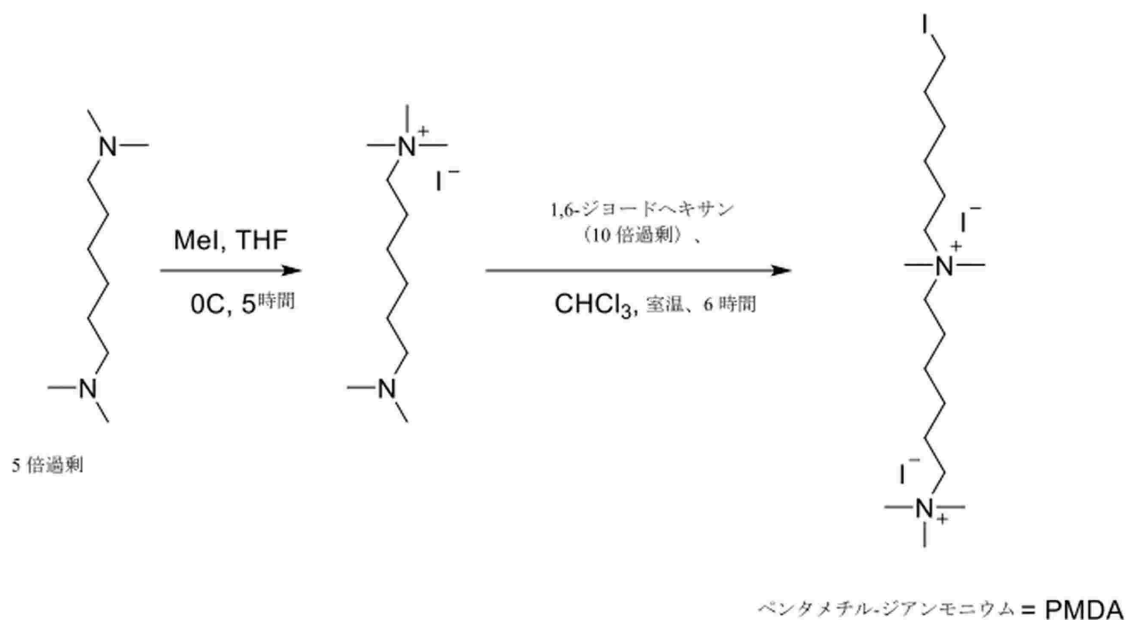
20

30

40

50

【化 4 0】



【0108】

(1) ペンタメチル-ジアジアンモニウム側鎖 (PMDA) の合成。N、N、N'、N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサジアミン (50 ml、0.235 mmol) と THF (100 ml) との混合物に、MeI (2.9 ml、0.047 mol) の THF (20 ml) 溶液を穏やかに攪拌しながら 0°C で 1 時間にわたり滴下した。その後、この温度で 16 時間、反応を続けた。得られた白色沈殿物を含むスラリーを濾過し、冷 THF で洗浄した。N、N、N、N'、N'-ペンタメチル-1-アミノ-ヘキサ-6-アモニウムヨードを真空乾燥して、白色粉末として 96% の収率で収集した。1H NMR (400 MHz、DMSO-d₆) : δ = 3.28-3.24 (2H, m, -CH₂-N⁺-)、3.

0.3 (9H, s, -N+-CH₃)、2.18-2.16 (2H, t, -CH₂-N-)、2.10 (6H, s, -N-CH₃)、1.70-1.64 (2H, m, -CH₂-)、1.43-1.38 (2H, m, -CH₂-)、および1.37-1.22 ppm (4H, m, -CH₂-)。

【0109】

N、N、N、N'、N'-ペンタメチル-1-アミノ-ヘキサ-6-アモニウムヨージド (6.74 g、0.021 mol) のCHCl₃ (80 mL) 溶液を、1, 6-ジヨードヘキサン (35 mL、0.215 mol) とCHCl₃ (160 mL) との混合物に0℃で1時間にわたり滴下した。その後、室温まで温め、反応を16時間続けた。得られた白色沈殿物を含むスラリーを濾過し、THFで洗浄した。最終生成物を真空乾燥して、白色粉末として80%の収率で収集した。1H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : d = 3.31-3.20 (8H, m, -CH₂-N+-, -CH₂-I)、3.06-3.01 (15H, m, -N+-CH₃)、1.79-1.73 (2H, m, -CH₂-)、1.72-1.61 (6H, m, -CH₂-)、および1.45-1.25 ppm (8H, m, -CH₂)。

【0110】

(2) PAP-TP85の合成。オーバーヘッド機械式攪拌器を装備した100 mLの三口フラスコに、N-メチル-4-ピペリドン (0.9618 g、8.5 mmol)、2, 2, 2-トリフルオロアセトフェノン (0.2611 g、1.5 mmol) およびテルフェニル (1.5421 g、10 mmol) を塩化メチレン (10 mL) に溶解した。次に、TFA (0.5 mL) およびTFSA (10 mL) を0℃で30分にわたり滴下した。その後、この温度で36時間、反応を続けた。得られた粘稠な褐色溶液をゆっくりとエタノールに注いだ。白色の繊維状固体を濾過し、水で洗浄し、室温で12時間、1 MのKOHに浸漬した。最後に、白色の繊維状生成物を濾過し、水で洗浄し、真空下、60℃で完全に乾燥させた。ポリマーの収率は、ほぼ100%であった。1H NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 7.70-7.56 (H1, H1', H3' および H3'), 7.37-7.19 (H2, H2', H6, H7 および H8)、2.54 (H4 および H5)、および2.24 (H6) (図14)。

【0111】

(3) PAP-PMDAの合成。磁気バーを装備した50 mLの1口フラスコに、PAP-TP85 (3.3 g) をDMSO (20 mL) に溶解した。PMDA (6.5 g) を素早く添加した。溶液を室温で12時間にわたり攪拌した。得られた粘稠な黄色溶液をキャストして膜にした。黄色の膜をNa₂SO₂ (aq.) で、次いでエタノールで洗浄し、真空下、60℃で完全に乾燥させた。ポリマーPAP-2-75の収率は、ほぼ100%であった。1H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm) : 7.98-7.46 (H1, H1', H2, H2', H3 および H3')、7.22-7.17 (H4, H5 および H6)、3.15 (H7)、3.07-3.01 (H8, H9)、1.34 (H10)、および1.68 (H11) (図15)。

【0112】

(4) PAP-PMDA膜キャストおよび水酸化物交換。透明なガラスプレート上で80℃で8時間キャストすることにより、PAP-2-85ポリマー (1.0 g) をDMSO (30 mL) に溶解して膜を調製した。膜 (ヨウ化物形態) は、脱イオン (DI) 水と接触したガラスプレートから剥離された。水酸化物形態の膜を60℃で24時間、1 MのKOH中でイオン交換により得た後、洗浄し、アルゴン下で48時間DI水に浸漬して、残留KOHを除去した。

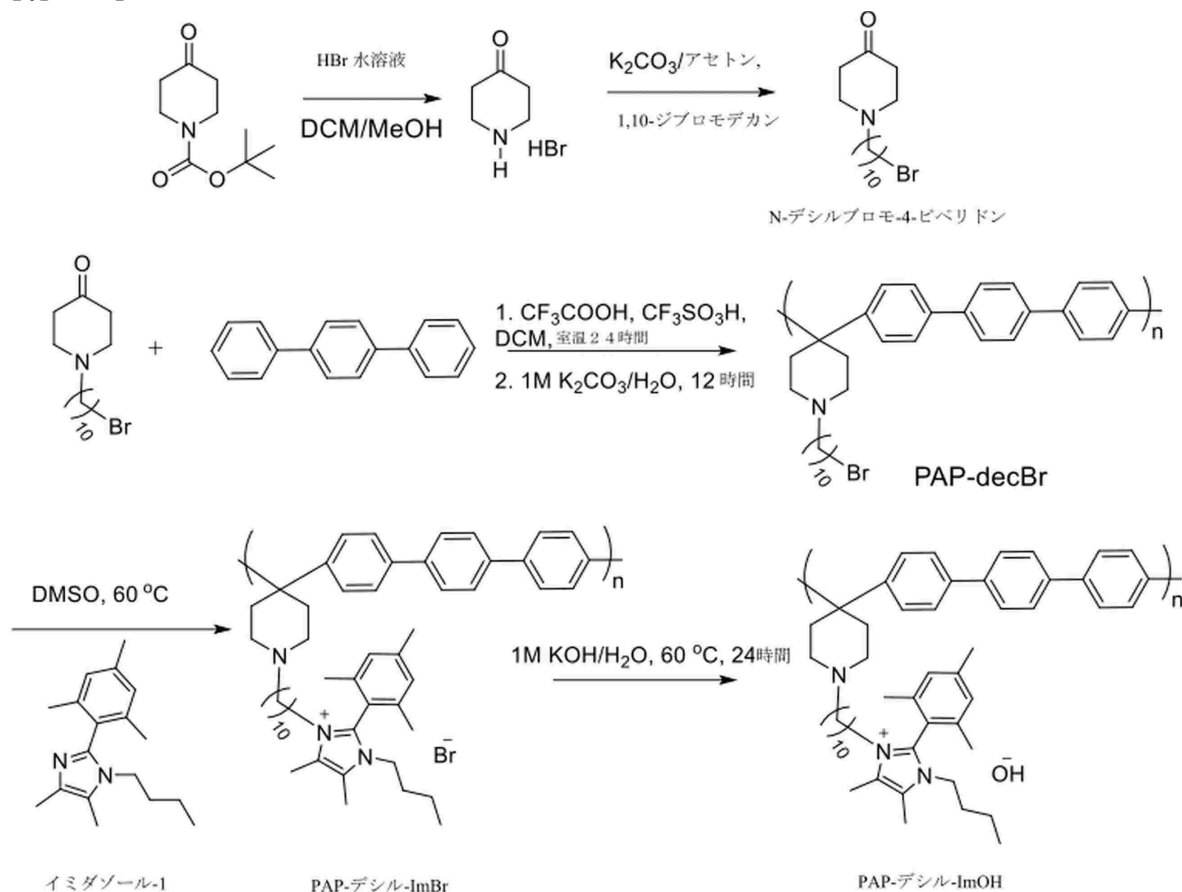
【0113】

実施例11

別のポリ (アリールピペリジニウム) ポリマーは、p-テルフェニルおよび市販の1-Boc-4-ピペリドンから2段階で調製されたN-デシルプロモ-4-ピペリドンに基づく。要約すると、PAP-デシル-ImOHは、3つの主要なステップで調製される。

(1) ピペリジン官能化ポリマーの合成、(2) ピペリジニウム官能化ポリマーの合成、ならびに(3) 膜キャストイングおよび水酸化物イオン交換。ポリマー合成の反応スキームを以下に示す。

【化41】



【0114】

(1) 4-ピペリドン-水和物臭化水素酸塩の合成。50 mL のジクロロメタン中の1-Boc-4-ピペリドン (24.4 g、122.5 mmol) の溶液に、HBr (27 mL、240 mmol) を0℃で30分間にわたりゆっくりと添加した後、溶液を室温で一晩攪拌した。溶媒を乾燥して、残った固体をジクロロメタンで洗浄し、高真空中で一晩乾燥して、20 g (90.9%) の生成物を入手した。¹H NMR (D₂O, δ, ppm) : 3.15 (4H)、1.86 (4H)。

【0115】

(2) N-デシルブローモ-4-ピペリドンの合成。4-ピペリドン臭化水素酸塩 (5 g、27.8 mmol)、アセトン中のK₂CO₃ (7.7 g、55.8 mmol) の混合物に、1,10-ジブロモデカン (33 g、110.0 mmol) を添加して、混合物を室温で一晩攪拌した。溶媒を除去し、残留物をカラムクロマトグラフィーにかけ、5.0 g (56.5%) の生成物を入手した。¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) : 3.41 (Ha, 2H)、2.74 (He, 4H)、2.47-2.43 (Hg and Hf, 6H)、1.85 (Hb, 2H)、1.51 (Hd 2, 2H)、1.43 (Hc, 2H) および 1.30 (Hd, 10H) (図16)。

【0116】

(3) PAP-デシルBrポリマーの合成。オーバーヘッド機械式攪拌器を装備した100 mLの3つ口フラスコに、N-デシルブローモ-4-ピペリドン (3.700 g、11.62 mmol) およびp-テルフェニル (2.677 g、11.62 mmol) を塩化メチレン (14 mL) に溶解した。次に、TFA (トリフルオロ酢酸) (0.7 mL) およびTFSa (トリフルオロメタンスルホン酸) (14 mL) を0℃で30分間にわたり

10

20

30

40

50

滴下した。その後、この温度で36時間、反応を続けた。得られた粘稠な褐色溶液をエタノールの水溶液にゆっくりと注いだ。白色の繊維状固体を濾過し、水で洗浄し、室温で12時間、1Mの K_2CO_3 に浸漬した。最後に、白色の繊維状生成物を濾過し、水で洗浄し、真空下、60℃で完全に乾燥させた。ポリマーの収率は、96%であった。 ^1H NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 7.65 (HjおよびHk)、7.55 (Hi)、7.37 (Hh)、3.38 (Ha)、2.54 (HeおよびHf)、2.26 (Hg)、1.82 (Hb)、1.47 (Hd2)、1.40 (Hc) および 1.26 (Hd) (図17)。

【0117】

(4) PAP-デシル-ImBrの合成。磁気バーを装備した50mLの1つ口フラスコに、PAP-decBrをDMSOに溶解する。1-ブチル-2-メチル-4,5-ジメチル-1H-イミダゾール-イミダゾール(「イミダゾール-1」)を素早く添加する。溶液を60℃で24時間にわたり攪拌して、PAP-デシル-ImBrを産出する。

【0118】

(5) PAP-デシル-ImOHの合成。1Mの水酸化カリウムの水溶液を60℃で24時間にわたり攪拌したPAP-デシル-ImBrと混合して、PAP-デシル-ImOHを産出する。得られた粘稠なPAP-デシル-ImOH溶液を、キャストして膜にする。膜を NaS_2O_2 (aq.)で、次いでエタノールで洗浄し、真空下、60℃で完全に乾燥させる。

【0119】

実施例12

別のポリ(アリアルピペリジニウム)ポリマーは、N-デシルブロモ-4-ピペリドン、2,2,2-トリフルオロアセトフェノンおよびp-テルフェニルに基づく(PAP-デシル-Im-x、xは、N-デシルブロモ-4-ピペリドンと2,2,2-トリフルオロアセトフェノンとのモル比であり、 $x=1\sim100$)。ポリマー合成の反応スキームを以下に示す。

10

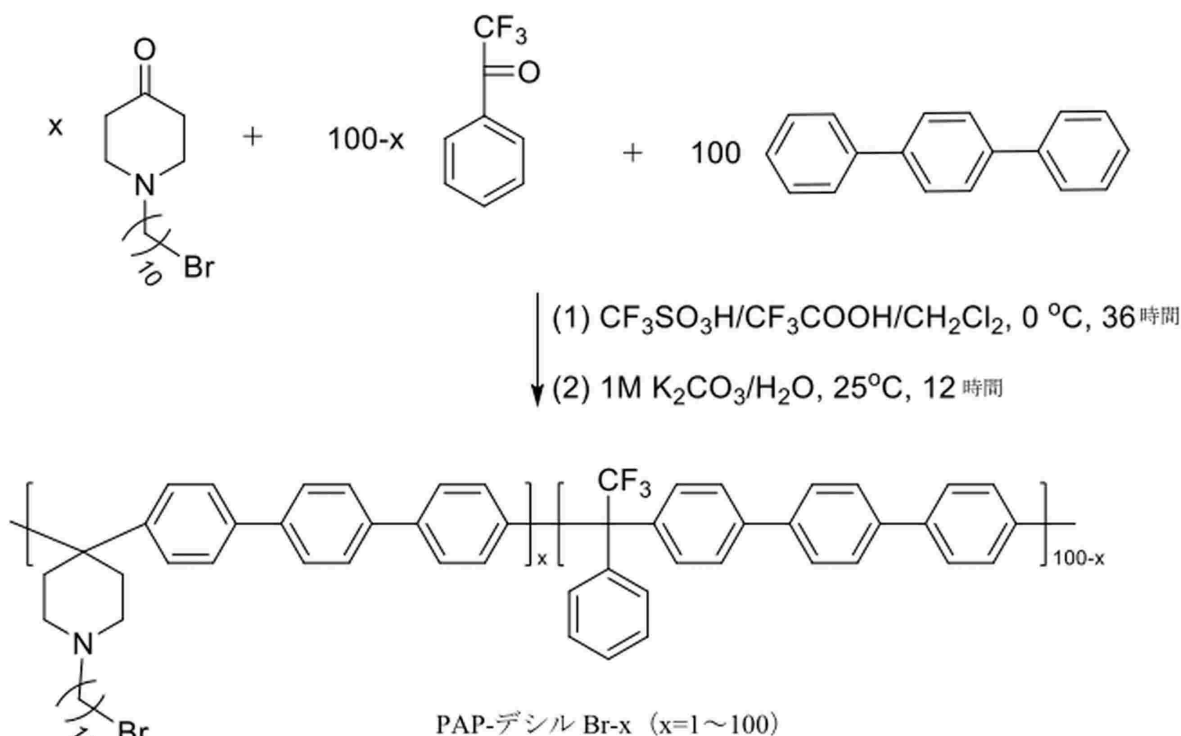
20

30

40

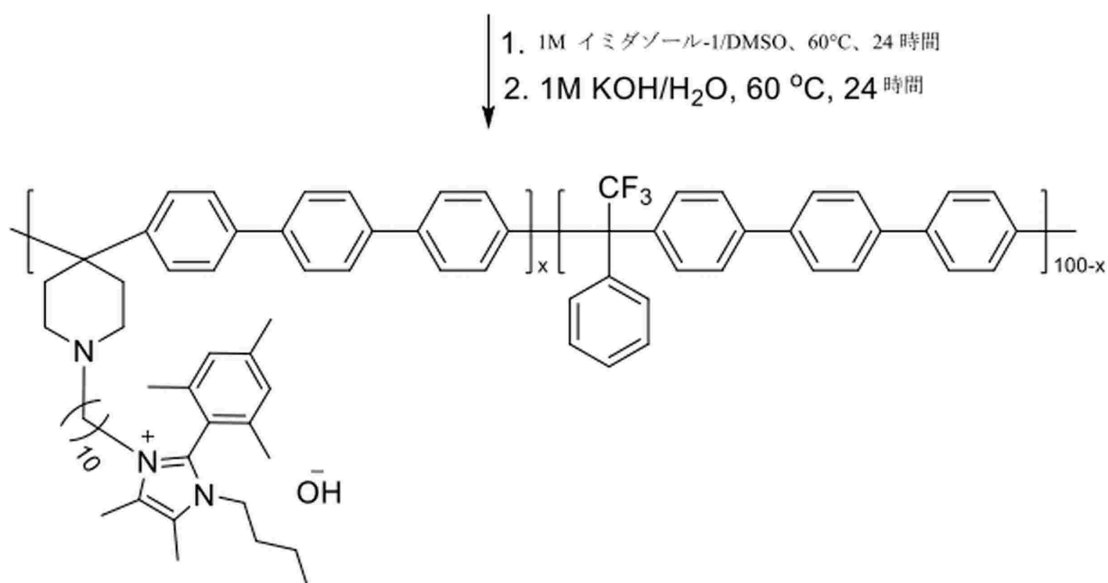
50

【化 4 2】



10

20



30

PAP-デシル-ImOH- x ($x=1\sim 100$)

40

【0120】

(1) ピペリジン官能基化ポリマーPAP-decylBr-80の合成。オーバーヘッド機械式攪拌器を装備した100mLの三口フラスコに、N-デシルプロモ-4-ピペリドン(5.508g、17.37mmol)、2,2,2-トリフルオロアセトフェノン(0.7556g、4.34mmol)およびp-テルフェニル(5.000g、21.71mmol)を塩化メチレン(27mL)に溶解した。次に、TFA(1.15mL)およびTFSA(27mL)を 0°C で30分にわたり滴下した。その後、この温度で36時間、反応を続けた。得られた粘稠な褐色溶液をエタノールの水溶液にゆっくりと注いだ。白色の繊維状固体を濾過し、水で洗浄し、室温で12時間、1Mの K_2CO_3 に浸漬した。最後に、白色の繊維状生成物を濾過し、水で洗浄し、真空下、 60°C で完全

50

に乾燥させた。ポリマーの収率は、94%であった。

【0121】

(2) PAP-デシル-ImBr-80の合成。磁気バーを装備した50mLの1つ口フラスコに、PAP-decBr-80をDMSOに溶解する。1-ブチル-2-メチル-4,5-ジメチル-1H-イミダゾール-イミダゾール(「イミダゾール-1」)を素早く添加する。溶液を60℃で24時間にわたり攪拌して、PAP-デシル-ImBr-80を産出する。

【0122】

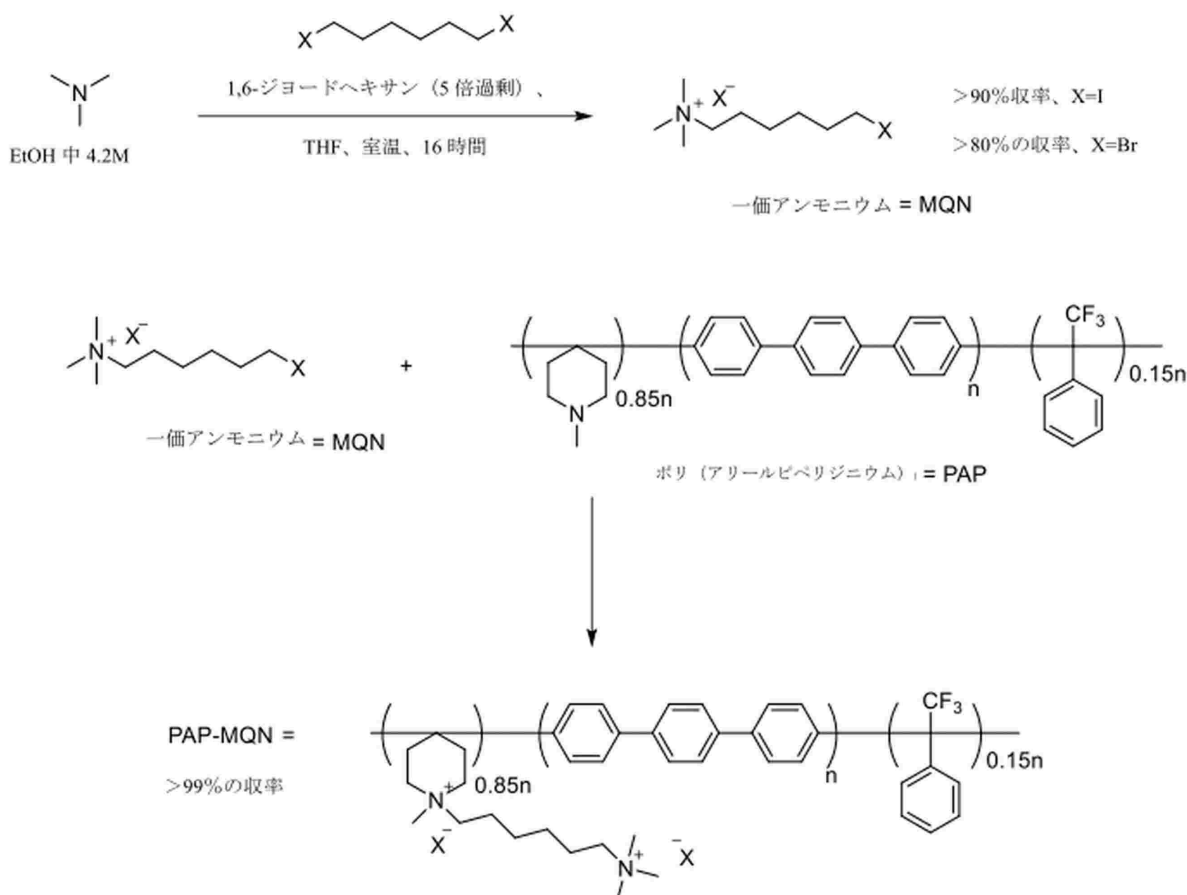
(3) PAP-デシル-ImOH-80の合成。1Mの水酸化カリウムの水溶液をPAP-デシル-ImBr-80と混合し、60℃で24時間にわたり攪拌して、PAP-デシル-ImOHを産出する。得られた粘稠なPAP-デシル-ImOH-80溶液をキャストして膜にする。膜をNaS2O2(aq.)で、次いでエタノールで洗浄し、真空下、60℃で完全に乾燥させる。

【0123】

実施例13

別のポリ(アリールピペリジニウム)ポリマーは、PAP-2-85および長いマルチカチオン第四級アンモニウム側鎖に基づく。要約すると、PAP-MQNは、3つの主要なステップで調整された。(1) PAP-2-85およびマルチカチオン鎖(MQN)の調製、(2) MQNを用いたPAPの四級化、ならびに(3) 膜キャストおよび水酸化物イオン交換。ポリマー合成の反応スキームを以下に示す。

【化43】



【0124】

(1) MQN-Iの合成。1,6-ジヨードヘキサン(50g、0.15mol、5当量)の200mLのTHF溶液に、THF(100mL)とエタノール溶液(7.1mL、4.2M、1当量)中トリメチルアミン溶液との混合物を滴下した。添加後、混合物を

16時間攪拌した。白色固体がゆっくりと形成された。白い沈殿物を濾過し、冷THFで洗淨した。MQN-I (10.8 g、収率90%)は、真空乾燥後、白色または淡黄色の粉末として得られた。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (図18)、 δ (ppm) = 3.64 (m, 2H)、3.46 (s, 9H)、3.21 (t, J = 6.8 Hz, 2H)、1.85 (m, 4H)、1.49 (m, 4H)。

【0125】

(2) MQN-Brの合成。MQN-Br (7.3 g、収率80%)は、1,6-ジブロモヘキサン (36 g、0.15 mol、5当量) およびトリメチルアミンエタノール溶液 (7.1 ml、4.2 M、1当量) の置換を除き、上記の(1)に記載したものと同一の手順により得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (図19)、 δ (ppm) = 3.65 (m, 2H)、3.47 (s, 9H)、3.42 (t, J = 6.6 Hz, 2H)、1.88 (m, 4H)、1.55 (m, 4H)。

【0126】

(3) PAP-2-85-MQN-Iの合成。10 mlのNMPと1 gのPAP-2-85-Nポリマーと1.2 gのMQN-I (1.2当量) との混合物を100℃で16時間攪拌した。反応混合物は、固液混合物から透明な黄色溶液へ、次に淡黄色の粉末または小さな塊のような粗いPAP-2-85-MQN (I) 生成物を含む暗赤色のNMP溶液へと進行した。得られた暗赤色のNMP溶液スラリーに10 mlのアセトンを添加して、続いて濾過し、3 x 10 mlのアセトンで洗淨し、120℃で一晩乾燥して、最終的なPAP-2-85-MQN (I) ポリマー (2 g、収率90%、四級化収率100%) を得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (図20)、 δ (ppm) = 7.79-7.16 (Ar, 12.75H)、3.13、3.06、1.69、1.31。

【0127】

(4) PAP-2-85-MQN-Brの合成。PAP-2-85-MQN-Brを、1 gのPAP-2-85-Nポリマーおよび0.92 gのMQN-Br (1.2当量) の置換を除いて、上記(3)に記載されたものと同一の手順により得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (図???)、 δ (ppm) = 7.79-7.15 (Ar, 12.75H)、3.12、3.05、1.67、1.30。

【0128】

(5) 膜キャストイング。2 gのPAP-2-85-MQN-Brを10 mlのDMSOに80℃で溶解した。黄色のDMSO溶液を医療用綿の小片を通して濾過した。濾過したポリマー溶液は、清浄なガラスプレート上に置かれ、キャストしてマイヤーバーで薄フィルムにされた。ガラスプレート上のフィルムを直ちに40℃のオーブンに移し、120℃で16時間アニーリングした後、DMSO溶媒の大部分を4時間かけて除去した。その後、膜フィルムが付着したガラスプレートを脱イオン水中に配置して、フィルムを剥がした。周囲温度下で乾燥し、欠陥のある縁部を除去した後、最終的な膜を得た。

【0129】

(6) イオン交換。膜 (Br形態) を1 MのNaHCO₃水溶液 (繰り返し単位に対し ≥ 30 当量) に80℃で1時間含浸した。各交換後、NaHCO₃溶液を新しい溶液と置き換えた。この手順を4回繰り返した後、膜上の臭化物/臭素濃度を蛍光X線分光装置 (XRF) で観察した (通常、0.1重量%未満の臭化物/臭素が残存)。水酸化イオン交換は、1 MのNaOH水溶液に置換して、5回繰り返す以外は同一方法で行うことができる。

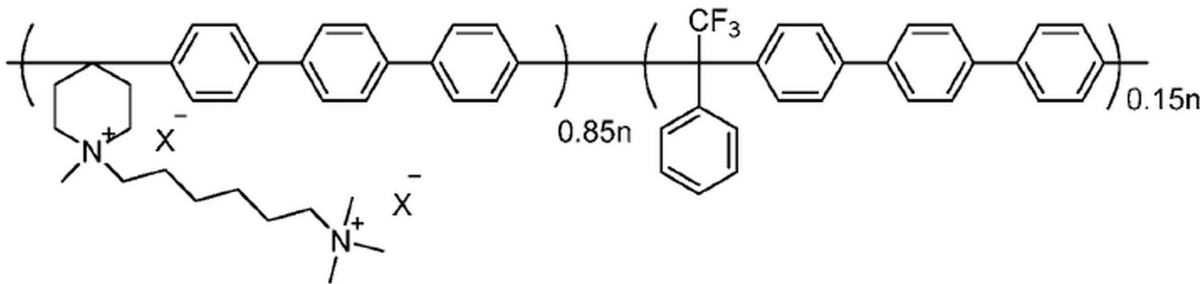
【0130】

(7) アイオノマーの調製。1 gのPAP-2-85-MQN-HCO₃を9.5 gのDI水と9.5 gのn-プロパノールとの混合溶媒に溶解した。アイオノマーは、医療用綿の小片を通して黄色溶液を濾過することにより得られた。

【0131】

(8) PAP-2-85-MQNの特性。PAP-2-85-MQNは、以下に示す式

および特性を有する。
【化 4 4】



10

【表 1】
表 1：温度依存特性

温度 (°C)	導電率 (mS/cm)	吸水率 (重量%)	膨潤率 (%)
20	150	99.0	22.2
30		103.2	24.4
40		111.5	24.4
50		119.6	27.8
60		127.7	28.9
70		137.0	31.1
80		139.7	33.3
90		145.3	35.6
95		187.0	38.9

20

* X- = OH-
機械的特性：破断ひずみ = 40% (伸長)、破断応力 = 60 MPa
(図 21; X- = HCO3-, 室温、平均数)
IEC (イオン交換能) = 3.1 mmol/g (X- = Cl-, 理論値)
IEC (イオン交換能) = 2.9 mmol/g (X- = Cl-, 測定値)
結晶化度：なし (広角 X 線散乱によって再度測定される)

30

【0132】

実施例 14：アルカリ安定性試験

方法。PTFE ライナーを備えた Parr ポンプ (Parr Instrument Company、Model 4744 General Purpose Acid Digestion Vessel、45 mL) に、40 mL の 1 M の KOH 水溶液 (40 mmol OH-) および 450 mg の PAP-2-85-MQN (HCO3) 膜 (1.36 mmol N+) を充填し、水の蒸発または OH- 消費 (膜劣化) による OH- 濃度の変化がないことを確認した。次に、Parr ポンプを密閉し、90°C に加熱した。膜の一部 (>60 mg) を 90°C で 120 時間、240 時間、および 720 時間後に採取した。各膜の一部 (~10 mg) を 30 分以上、0.1 M の HCl 水溶液で処理し、次に DI 水で繰り返し洗浄した。洗浄後、小さな膜 (C-形態) を乾燥し、1H-NMR 測定用に DMSO-d6 に溶解した (図 22~26 を参照)。膜の大部分 (~50 mg) を 80°C で 5 回、20 mL の 1 M の NaCl 水溶液でイオン交換し、次に脱イオン水で繰り返し洗浄して、遊離 Cl- イオンの汚染を防止した (洗浄後の水を AgNO3 によって検出した)。次に、より大きい膜を乾燥して、滴定のために計量した。Cl- 滴定は、0.02 M

40

50

の AgNO_3 水溶液 (Hanna Instruments、HI 70448) を用いた自動滴定装置 (Hanna Instruments、HI 901 Color) で行った。

【0133】

結果。NMRの結果で、 90°C の1Mの KOH (aq.) では240時間後の分解がなく、720時間後でも変化がほとんどないことが示された。C-滴定では、アルカリ試験の前 ($\text{IEC} = 2.9 \text{ mmol/g}$ 、C-形態) と後 ($\text{IEC} = 2.9 \text{ mmol/g}$ 、C-形態) のすべてのサンプルに変化が示されなかった。120時間後の分解は、乾燥プロセス中のクエンチされていないOH-によるホフマン脱離によるものだった。予期しない結果により、分解メカニズムを研究するための優れた例が提供された。

10

【0134】

説明。C-滴定では、IECの損失は検出されなかったが、 ^1H -NMR測定では、ある程度の分解が明らかになった。図27は、いくつかの可能性のある分解経路を示す。ピペリジウム環のホフマン脱離 (図27のスキームa) は、図23および25で示すように、 ^1H -NMRにより観察された (6.6、5.3、4.9 ppmでの末端アルケンシグナル、7.3 ppmでの新しいアリールシグナルおよび2.2、2.1 ppmでの新しい脂肪族シグナル)。脂肪族鎖上のホフマン脱離の証拠 (図27のスキームbおよびc) は、NMRスペクトルでは見い出されなかった。アンモニウムメチルへのOH-による求核結合の $\text{S}_\text{N}2$ 反応 (図27のスキームd) は、熱力学的に好ましくなく、NMRでも観察されなかった。同様に、 α -Hの脱離とそれに続くメチル転位は起こりにくく (図27のスキームe)、 ^1H -NMRスペクトルには示されなかった。

20

【0135】

ホフマン脱離が脂肪族鎖よりもピペリジウム環を優先するのは、現時点では不明である。分解は、ピペリジウムアンモニウムの中和および鎖開裂の代わりに開環をもたらしただけであった。したがって、それぞれの除去により、IEC損失の半分しか引き起こさなかった。例えば、図25に示すように、サンプルは、720時間のアルカリ試験の後、ホフマン脱離を受けた約2.3% ($0.02 / 0.85 = 0.023$) のピペリジウム環を有し、他の分解は検出されなかった。したがって、末端のアンモニウムが無傷のままであったため、サンプルは、約1.15%のIEC損失しか受けなかった。

【0136】

結論として、アルカリ安定性試験は、 ^1H -NMRに基づいて、 90°C で720時間、1Mの KOH (aq.) 中でIEC損失が2%未満という、基準の要件をはるかに超える性能を示した。

30

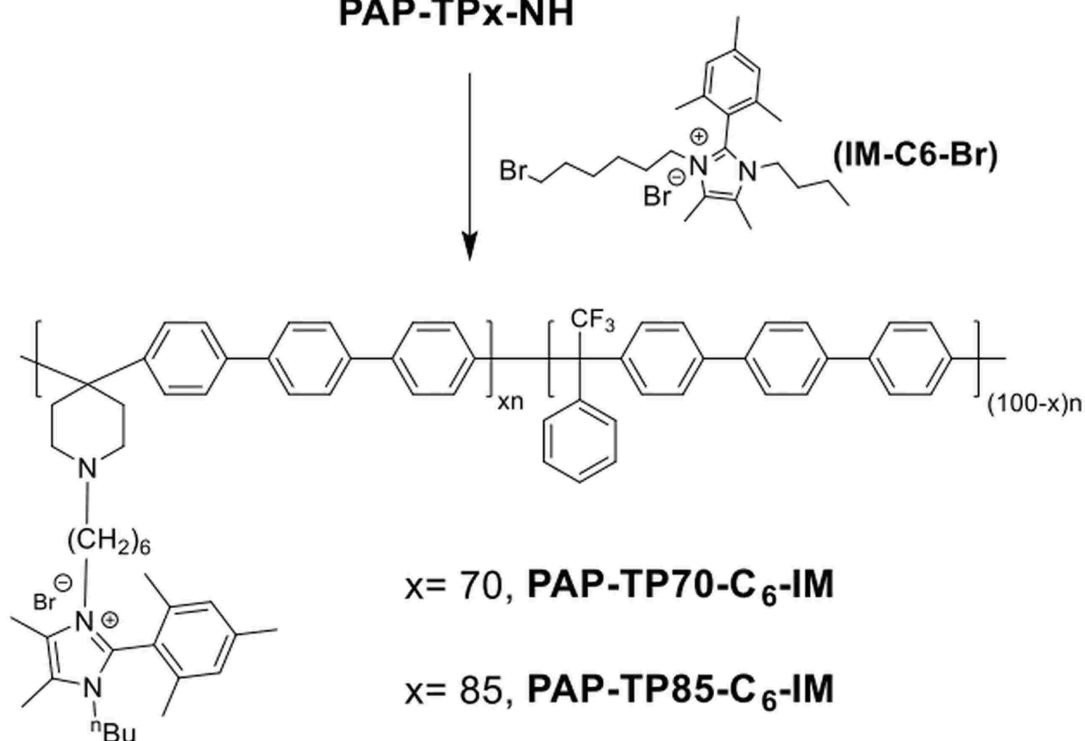
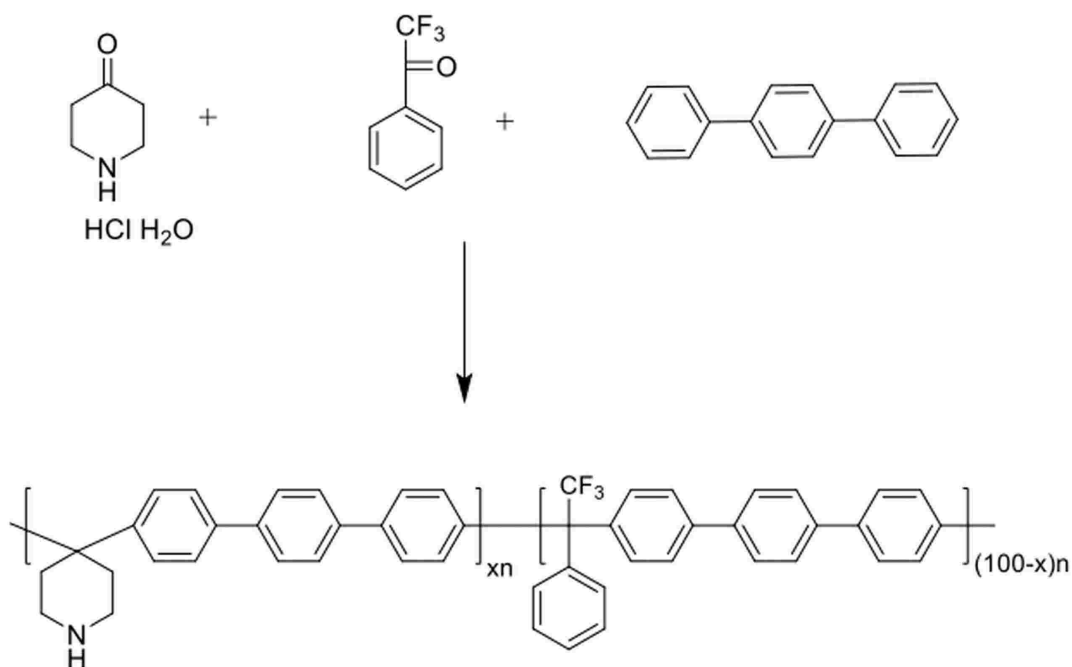
【0137】

実施例15

PAP-TP70-NHの合成。4-ピペリドン-水和物塩酸塩 (8.2 g、53.5 mmol) と、トリフルオロアセトフェノン (4.0 g、22.9 mmol) と、p-テルフェニル (17.6 g、76.4 mmol) と、塩化メチレン (75 mL) と、トリフルオロメタンスルホン酸 (75 mL) との混合物を 0°C で24時間攪拌した。得られた高粘度の反応混合物を塩化メチレンで希釈した後、混合物をエタノールにゆっくりと注いで黄色のポリマー繊維を得た。ポリマー繊維をアルカリ溶液と水とで徹底的に洗浄し、最後に真空中で乾燥させて、PAP-TP70-NH (22.7 g、91.9%) を得た。 ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ (ppm): 7.81–7.17 (m, 19.4 H)、3.11 (s, 4 H)、2.70 (s, 4 H)。(図28を参照)。反応スキームを以下の最初の反応に示す。同様の手順を使用して、PAP-TP85-NHの合成を完了した。

40

【化 4 5】



PAP-TP70-C6-IMおよびPAP-TP85-C6-IMの合成

【0138】

PAP-TP70-C6-IMの合成。PAP-TP70-NH (5.0 g、15.0 mmol) と、K₂CO₃ (6.3 g、45.5 mmol) と、IM-C6-Br (8.5 g、16.5 mmol) との混合物をNMP中で24時間攪拌した。粘稠溶液をゆっくりと酢酸エチルに沈殿させ、得られた固体を真空中で24時間乾燥させて、PAP-TP70-C6-IM (5.1 g、40.1%) を入手した。¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ (ppm) : 7.79–7.16 (m, 23.9 H, 芳香族プロトン)、3.74 (s, 4 H)、2.36–2.32 (m, 12 H)、1.98 (s, 6 H)、1.42 (m, 4 H)、1.15–1.13 (m, 8 H)、0.73 (t, 3 H, J_{3HH} =

6.0 Hz)。 (図29)。 反応スキームを上を示す。

【0139】

PAP-TP85-C6-IMの合成。 PAP-TP85-C6-IMの合成は、 PAP-TP70-C6-IMの合成と同様の手順を有する。 ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ (ppm) : 7.80-7.17 (m, 17.2 H, 芳香族プロトン)、 3.75 (s, 4 H)、 2.36-2.33 (m, 12 H)、 1.99 (s, 6 H)、 1.42 (m, 4 H)、 1.26-1.13 (m, 8 H)、 0.73 (t, 3 H, J_{3HH} = 6.0 Hz)。 (図30を参照)。

【0140】

PAP-TP85-C10-IMの合成。 PAP-TP85-C10-IMの合成は、 PAP-TP70-C6-IMの合成と同様の手順を有する。 反応スキームを以下に示す。

【0141】

PAP-TP70-IMの合成。 PAP-TP70-IMの合成は、 PAP-TP70-C6-IMの合成と同様の手順を有する。

10

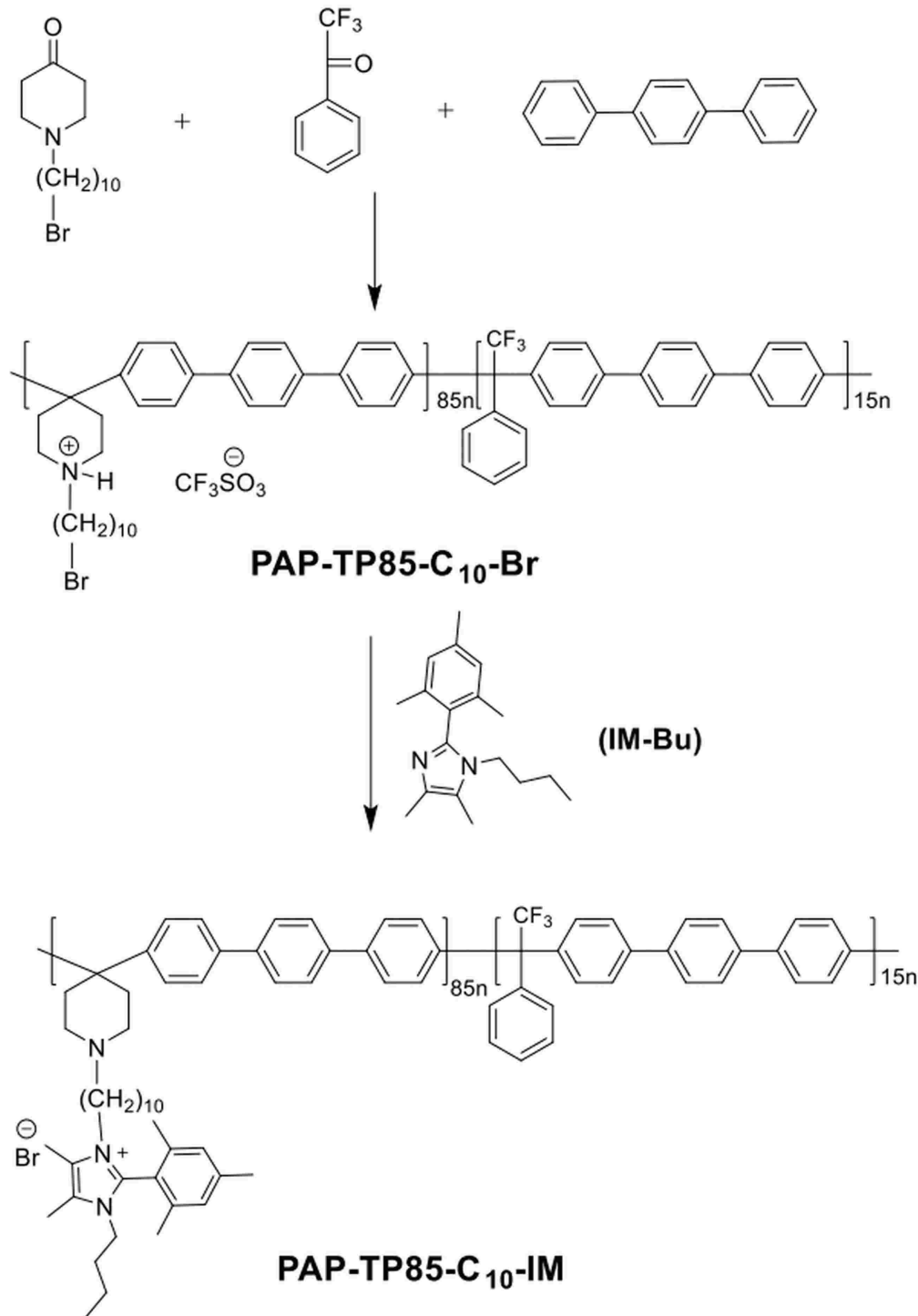
20

30

40

50

【化 4 6】



PAP-TP85-C10-IMの合成

【0142】

水酸化物形態のPAP-TP70-IM OH-膜を、最大500時間、100℃で1 MのKOHに浸漬した後、膜の¹H NMRスペクトルの変化が観察されなかったため、分解は示されなかった（図31を参照）。

【0143】

図32に示すように、PAP-TP70-IM-HCO₃-の吸水率は、25℃で16%であり、60℃で最大20.8%に増加し、その後横ばいとなった。図33に示すように、PAP-TP70-IM-HCO₃-の寸法膨潤率は、25℃で7.6%であり、40℃で最大8.6%に増加し、その後横ばいとなった。

【0144】

実施例16

3-オキソ-6-アザスピロ[5.6]ドデカン-6-イウムブロミドの合成。K₂CO₃ (23.0 g、166.6 mmol) と、1,6-ジブロモヘキサン (40.6 g、166.6 mmol) と、4-ピペリドン臭化水素酸塩 (10 g、55.5 mmol) との混合物を500 mLのアセトン中で24時間攪拌した。次に溶媒を除去し、粗生成物を300 mLのアセトニトリルで希釈し、70℃で15時間加熱して、固体として3-オキソ-6-アザスピロ[5.6]ドデカン-6-イウムブロミドを入手した。生成物を濾過し、真空下で乾燥させた。1H NMR (600 MHz, DMSO) δ (ppm) : 3.75 (t, 4H, J_{3HH} = 6.0 Hz)、3.65 (m, 4H)、2.71 (t, 4H, J_{3HH} = 6.0 Hz)、1.88-1.89 (m, 4H)、1.63 (t, 4H, J_{3HH} = 6.0 Hz)、(図34)。反応スキームを以下に示す。

10

【0145】

PAP-TPx-スピロ-Brの合成。PAP-TPx-スピロ-Brの合成は、PAP-TP70-C6-IMの合成と同様の手順を有する。反応スキームを以下に示す。水酸化物とのアニオン交換も示されている。

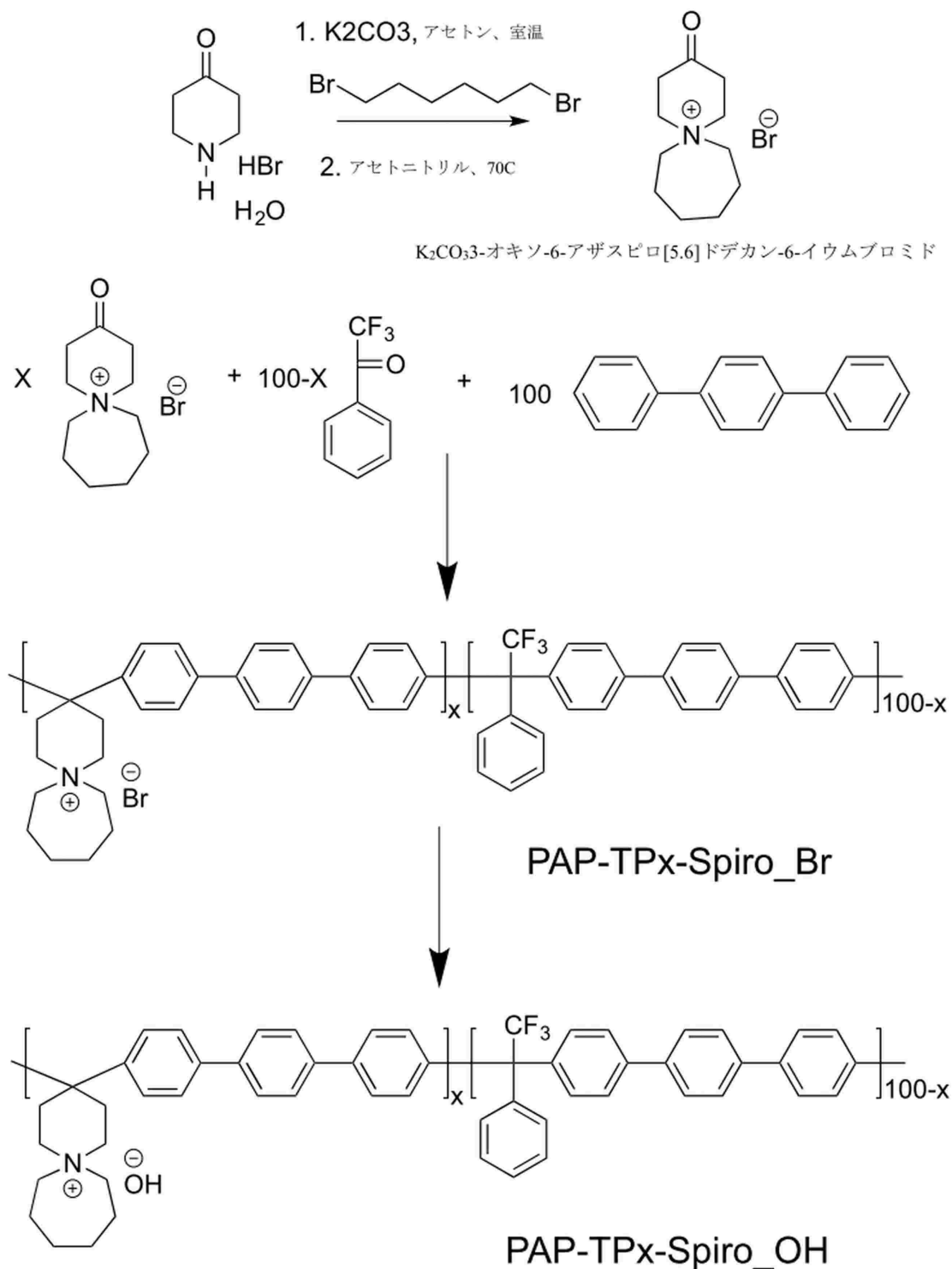
20

30

40

50

【化 4 7】



【0146】

実施例 17

アニオンとして重炭酸塩を使用した、22ミクロン厚のPAP-TP-85ポリマーの応力-ひずみ曲線を、10%/分のひずみ速度にて、25℃および50%の相対湿度で試験した。(図35)。

【0147】

PAP HEMFCの性能(PAP-TP-85膜、5μmおよびPAP-BP-60アイオノマー)を以下の試験条件下、95℃で試験した。PAPアイオノマー(20重量%)、アノードとカソードとの両方に0.4mg Pt cm⁻²、H₂およびO₂に対し

てそれぞれ 95℃ および 97℃ の加湿器温度、0.6 L min⁻¹ のガス流量、ならびに 0.1 MPa g の背圧。(図 36)。

【0148】

PAP HEMFC 耐久性試験 (PAP-TP-85 膜、5 μm および PAP-BP-60 アイオノマー) は、90℃ で 200 mA cm⁻² の定電流密度で実行された。試験条件: PAP アイオノマー (20 重量%)、アノードとカソードとの両方に 0.4 mg Pt cm⁻²、H₂ および O₂ に対してそれぞれ、95℃ および 95℃ の加湿器温度、0.6 L min⁻¹ のガス流量ならびに 0.1 MPa g の背圧。(図 37)。

【0149】

定義

本明細書で使用する場合、「好適な置換基」という用語は、化学的に許容される官能基、好ましくは本発明の化合物の活性を無効にしない部分を意味することを意図している。このような適切な置換基としては、ハロ基、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヒドロキシ基、オキソ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アリールまたはヘテロアリール基、アリールオキシまたはヘテロアリールオキシ基、アラルキルまたはヘテロアラルキル基、アラルコキシまたはヘテロアラルコキシ基、HO-(C=O)-基、複素環基、シクロアルキル基、アミノ基、アルキル-およびジアルキルアミノ基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、ジアルキルアミノカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、ならびにアリールスルホニル基が挙げられるが、これらに限定されない。当業者は、多くの置換基が追加の置換基によって置換され得ることを理解するであろう。

【0150】

本明細書で使用する場合、「アルキル」という用語は、好ましくは 1~32 個の炭素原子 (すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、または 32 個の炭素) を有し、より好ましくは 1~18 個の炭素原子を有する、直鎖、分岐または環状炭化水素ラジカルを指す。アルキル基には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第二級ブチル、および第三級ブチルが含まれるが、これらに限定されない。アルキル基は、非置換であるか、または 1 つ以上の好適な置換基で置換され得る。

【0151】

本明細書で使用する場合、「アルケニル」という用語は、好ましくは 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、または 32 個の炭素を有し、より好ましくは 1~18 個の炭素原子を有し、1 つ以上の炭素-炭素二重結合を有する、直鎖、分岐または環状炭化水素ラジカルを指す。アルケニル基には、エテニル、1-プロペニル、2-プロペニル (アリル)、イソ-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル、1-ブテニル、および 2-ブテニルが挙げられるが、これらに限定されない。アルケニル基は、非置換であるか、または上で定義したように、1 つ以上の好適な置換基で置換され得る。

【0152】

本明細書で使用する場合、「アルキニル」という用語は、好ましくは 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、または 32 個の炭素を有し、より好ましくは 1~18 個の炭素原子を有し、1 つ以上の炭素-炭素三重結合を有する、直鎖、分岐または環状炭化水素ラジカルを指す。アルキニル基には、エチニル、プロピニル、およびブチニルが挙げられるが、これらに限定されない。アルキニル基は、非置換であるか、または上で定義したように、1 つ以上の好適な置換基で置換され得る。

【0153】

本明細書で単独でまたは別の基の一部（例えば、アラルキル）として使用する場合、「アリール（aryl）」または「ar」という用語は、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、インダニルなどの単環式、二環式または三環式芳香族ラジカルを意味し、上で定義したように、任意で1つ以上の好適な置換基で、好ましくは1～5個の好適な置換基で置換される。「アリール」という用語は、ヘテロアリールも含む。

【0154】

「アリールアルキル」または「アラルキル」は、アルキレン基を介して親分子に結合したアリール基を意味する。アリール基およびアルキレン基中の炭素原子の数は、アリールアルキル基中に合計約6～約18個の炭素原子が存在するように選択される。好ましいアリールアルキル基は、ベンジルである。

10

【0155】

本明細書で使用する場合、「シクロアルキル」という用語は、単環式、二環式または三環式炭素環式ラジカル（例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、ビシクロ[2.2.1]ヘプタニル、ビシクロ[3.2.1]オクタニルおよびビシクロ[5.2.0]ノナニルなど）を指し、任意に1つまたは2つの二重結合を含む。シクロアルキル基は、非置換であるか、または上で定義したように、1つ以上の好適な置換基、好ましくは1～5個の好適な置換基で置換され得る。

【0156】

20

別の基の一部として接尾辞として使用する場合、「-エン（-ene）」という用語は、水素原子が、基の2つの末端炭素のそれぞれから、または基が環状である場合、環内の2つの異なる炭素原子のそれぞれから除去される二価のラジカルを表す。例えば、アルキレンは、エチレン（-CH₂CH₂-）またはイソプロピレン（-CH₂（CH₃）CH₂-）などの二価のアルキル基を表す。明確にするために、接尾辞-eneの付加は、二価のラジカルを表すこと以外に主要な単語の定義を変更することを意図するものではない。したがって、上記の例を続けると、アルキレンは、任意に置換された直鎖飽和二価炭化水素ラジカルを表す。

【0157】

本明細書で使用する場合、「エーテル」という用語は、少なくとも1つのエーテル結合（すなわち、-O-）を含む二価（すなわち、二官能性）基を表す。

30

【0158】

本明細書で使用する場合、「ヘテロアリール」という用語は、環内にO、SおよびNから選択される1つ以上のヘテロ原子（例えば、1～3個のヘテロ原子）を含む単環式、二環式または三環式芳香族複素環基を指す。ヘテロアリール基には、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、チエニル、フリル、イミダゾリル、ピロリル、オキサゾリル（例えば、1,3-オキサゾリル、1,2-オキサゾリル）、チアゾリル（例えば、1,2-チアゾリル、1,3-チアゾリル）、ピラゾリル、テトラゾリル、トリアゾリル（例えば、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル）、オキサジアゾリル（例えば、1,2,3-オキサジアゾリル）、チアジアゾリル（例えば、1,3,4-チアジアゾリル）、キノリル、イソキノリル、ベンゾチエニル、ベンゾフリル、およびインドリルが挙げられるが、これらに限定されない。ヘテロアリール基は、非置換であるか、または上で定義したように、1つ以上の好適な置換基、好ましくは1～5個の好適な置換基で置換され得る。本明細書で使用する場合、「炭化水素」という用語は、炭素および水素元素のみから成る化合物またはラジカルについて記載する。

40

【0159】

「置換された」という用語は、問題の基において、炭素原子に結合した少なくとも1つの水素原子が、ヒドロキシ（-OH）、アルキルチオ、ホスフィノ、アミド（-CON（RA）（RB））、ここで、RAおよびRBは独立して水素、アルキル、またはアリールである）、アミノ（-N（RA）（RB））、ここで、RAおよびRBは独立して水素、アル

50

キル、またはアリアルである)、ハロ(フルオロ、クロロ、ブロモ、またはヨード)、シリル、ニトロ(−NO₂)、エーテル(−ORA、ここで、RAはアルキルまたはアリアルである)、エステル(−OC(O)RA、ここで、RAはアルキルまたはアリアルである)、ケト(−C(O)RA、ここで、RAはアルキルまたはアリアルである)、ヘテロシクロなどの1つ以上の置換基で置き換えられることを意味する。「置換された」という用語が、可能な置換基のリストを導入するか、またはそれに続く場合、その用語は、その基のすべての員に適用されることを意図している。すなわち、「任意に置換されたアルキルまたはアリアル」という句は、「任意に置換されたアルキルまたは任意に置換されたアリアル」として解釈されるべきである。同様に、「フッ素で任意に置換されたアルキルまたはアリアル」という句は、「フッ素で任意に置換されたアルキルまたは任意に置換されたアリアル」として解釈されるべきである。

10

【0160】

本発明の要素またはそれらの好ましい実施形態を導入するとき、冠詞「a」、「an」、「the」および「said」は、要素のうちの1つ以上が存在することを意味することを意図している。「含む(comprising)」、「含む(including)」、および「有する(having)」という用語は、包括的であることを意図し、リストされた要素以外の追加の要素が存在する可能性があることを意図している。

【0161】

上記を考慮すると、本発明のいくつかの目的が達成され、他の有利な結果が達成されたことが分かるであろう。

20

【0162】

本発明の範囲から逸脱することなく、上記の製品および方法に様々な変更を加えることができるので、上記の説明に含まれ、添付の図面に示されるすべての事項は、限定的な意味ではなく、例示として解釈されることを意図する。

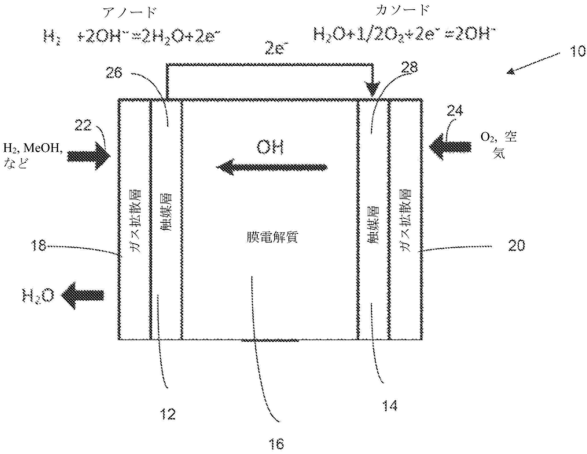
30

40

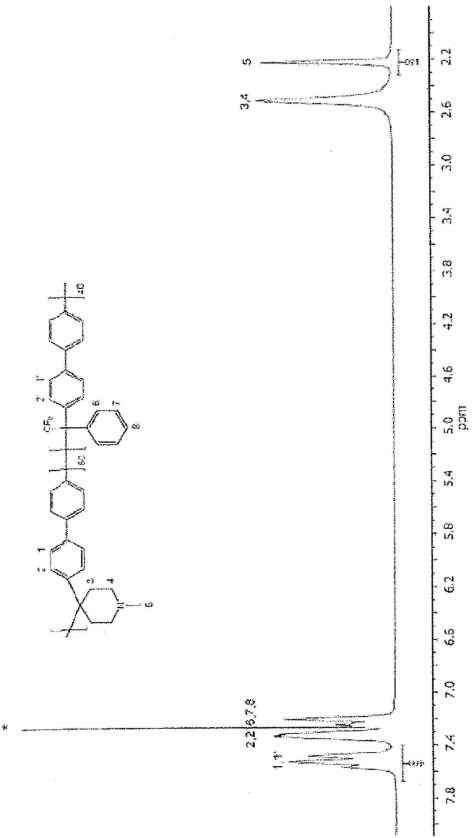
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

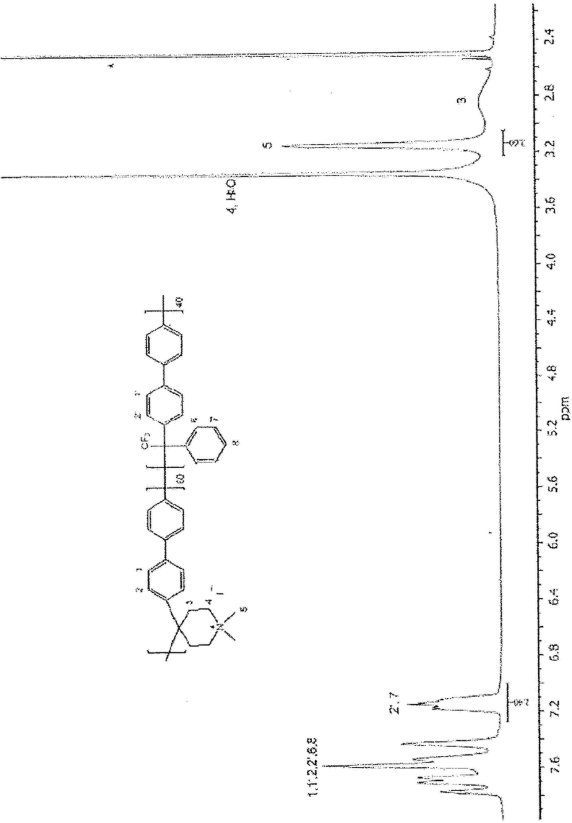
20

30

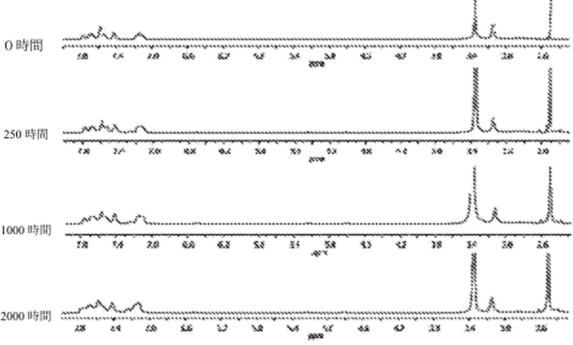
40

50

【図 3】



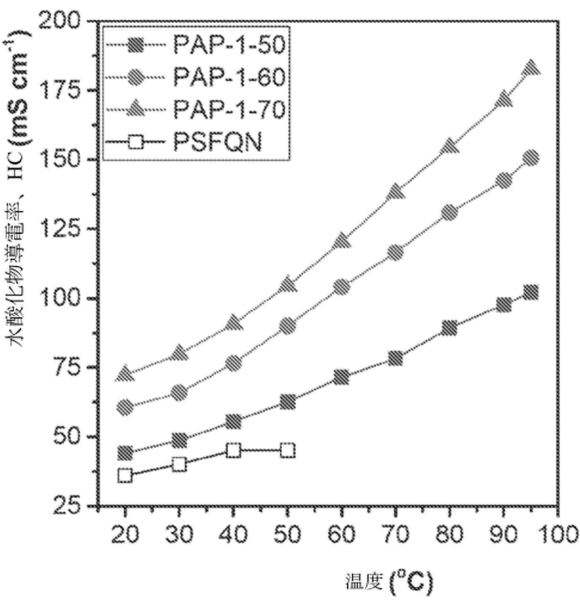
【図 4】



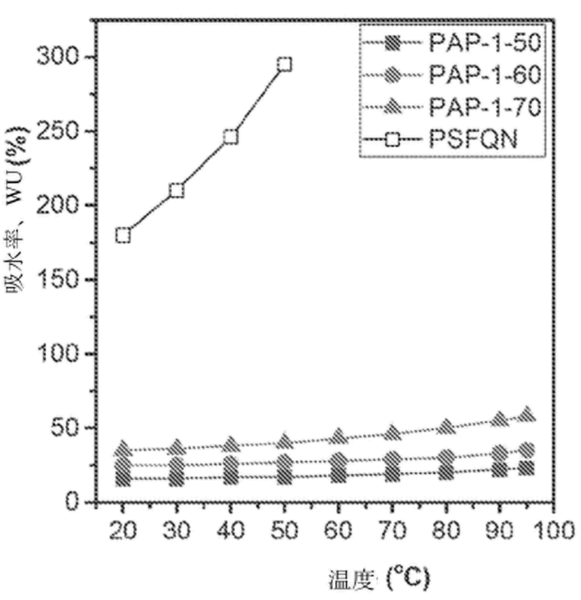
10

20

【図 5】



【図 6】

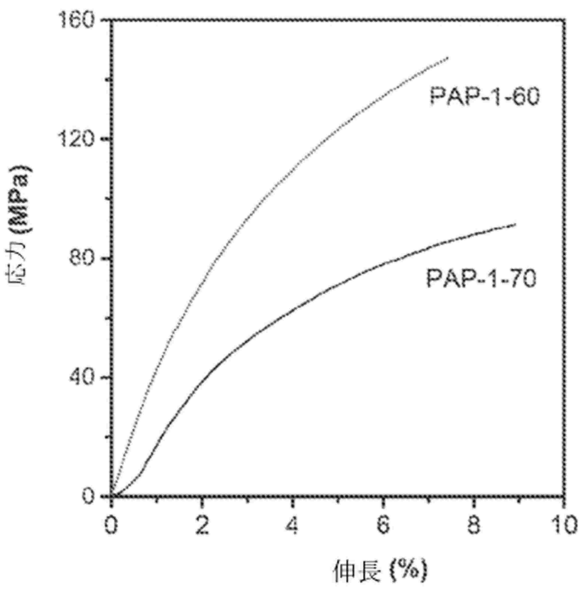


30

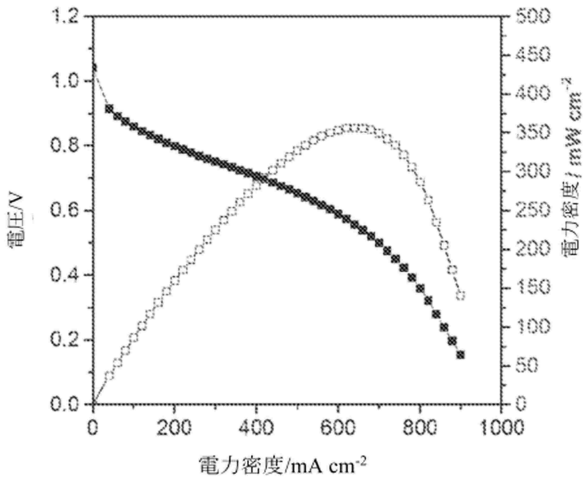
40

50

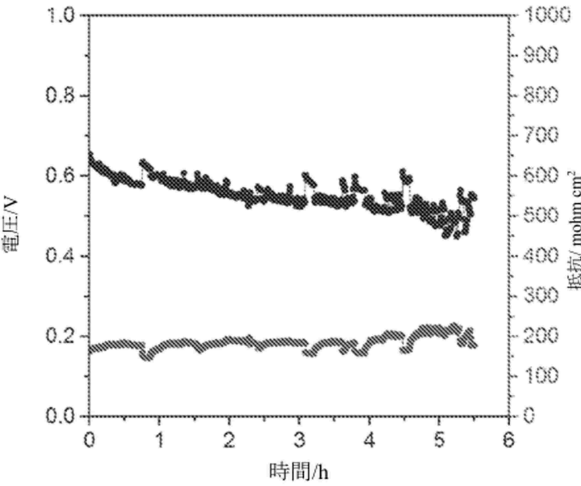
【図 7】



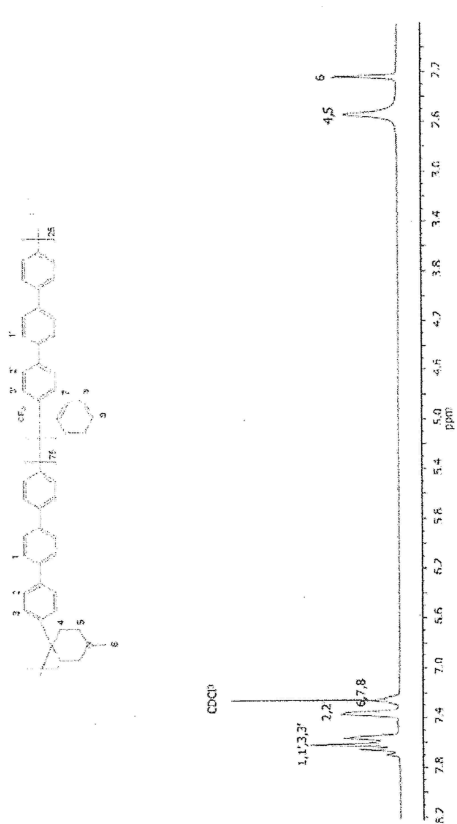
【図 8】



【図 9】



【図 10】



10

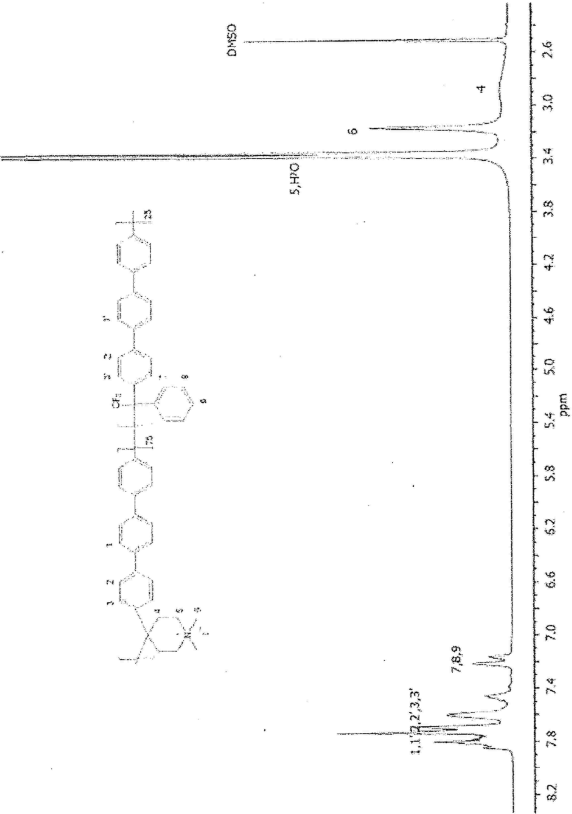
20

30

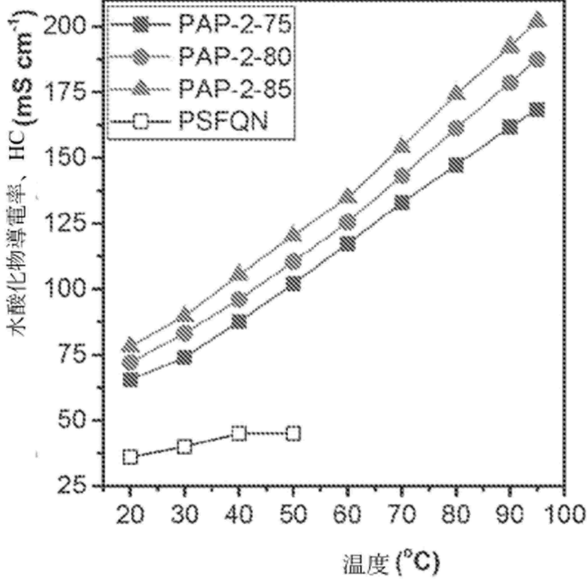
40

50

【図 1 1】



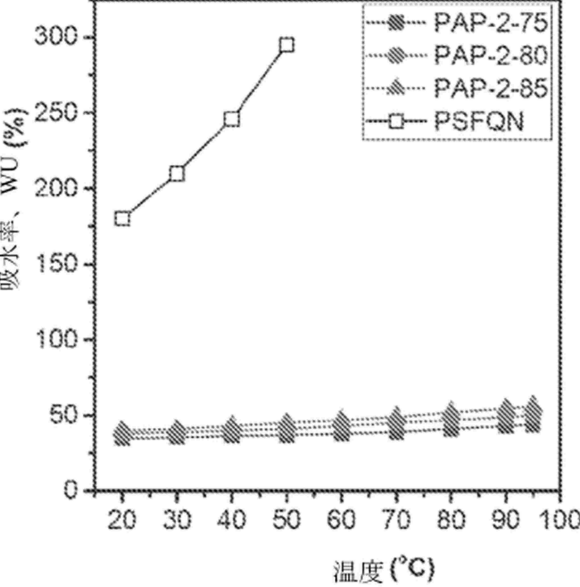
【図 1 2】



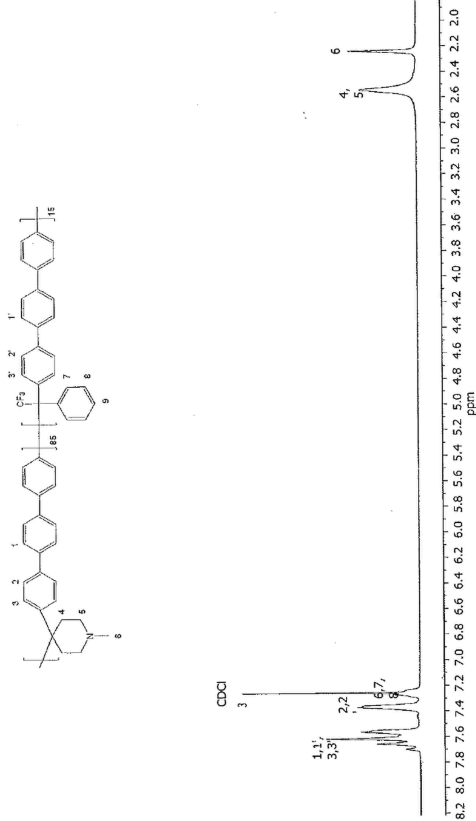
10

20

【図 1 3】



【図 1 4】

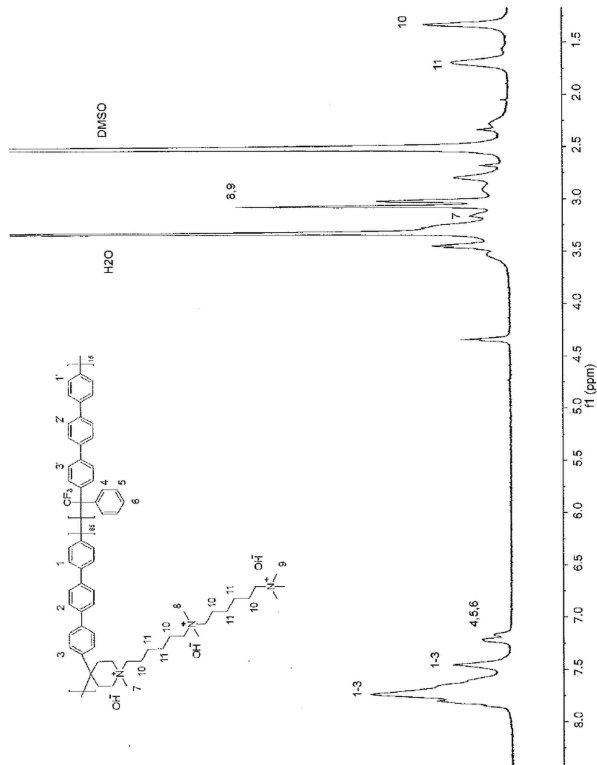


30

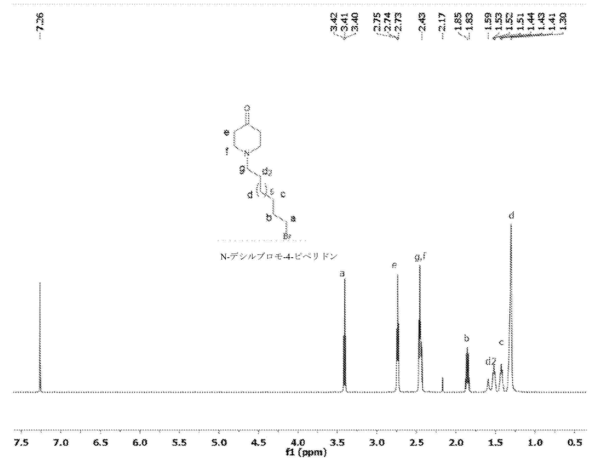
40

50

【図 15】



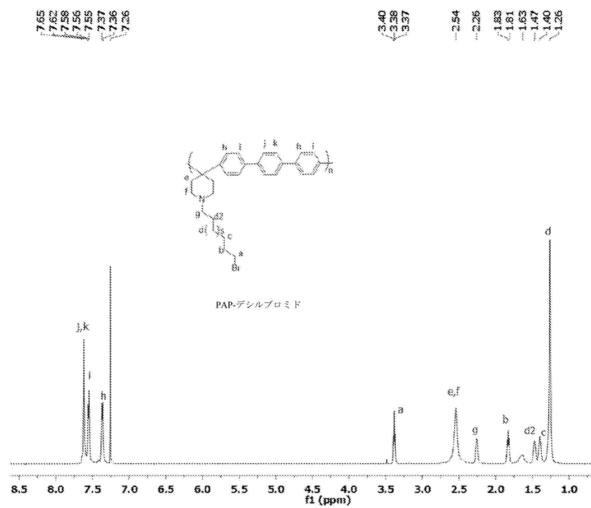
【図 16】



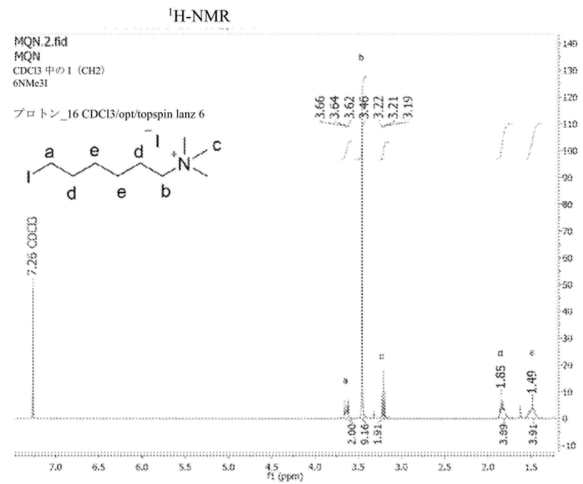
10

20

【図 17】



【図 18】

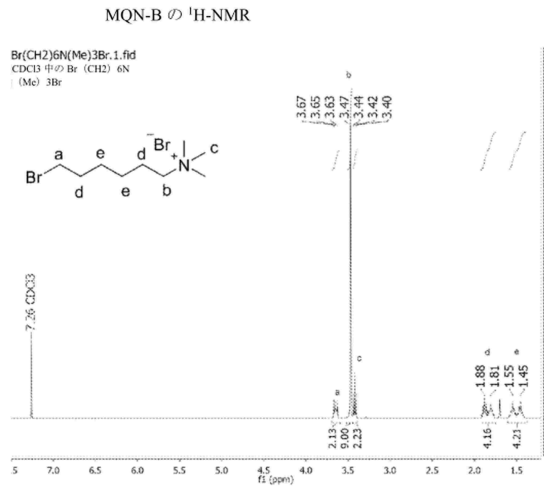


30

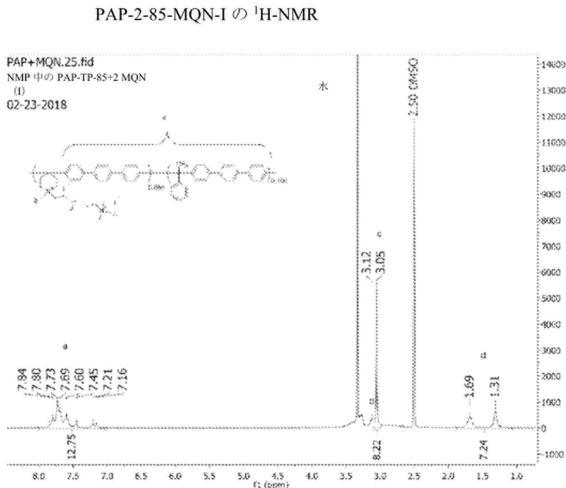
40

50

【図 19】

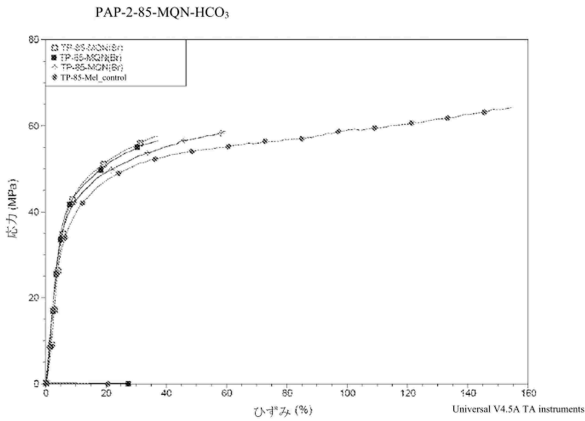


【図 20】

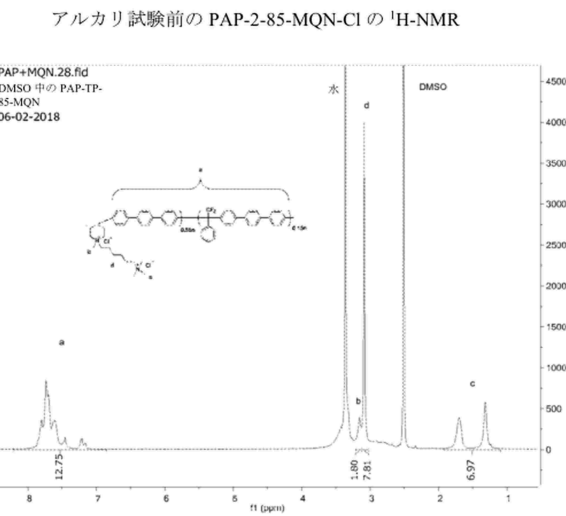


10

【図 21】



【図 22】



20

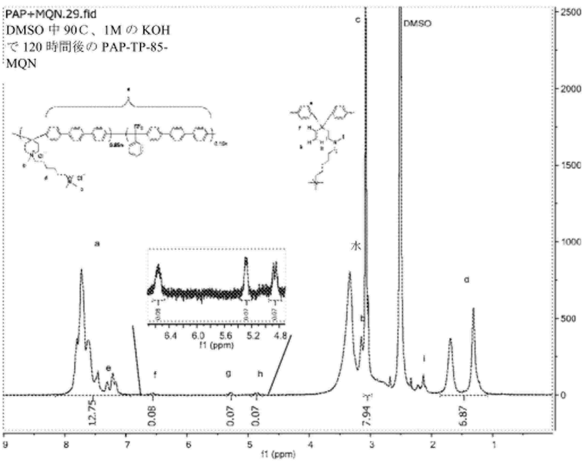
30

40

50

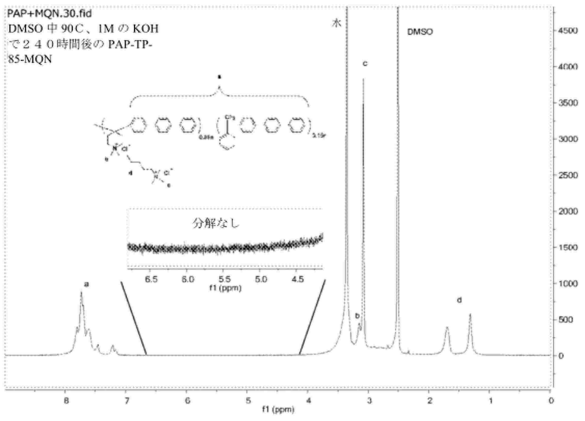
【図 2 3】

120 時間アルカリ試験後の PAP-2-85-MQN-Cl の ¹H-NMR



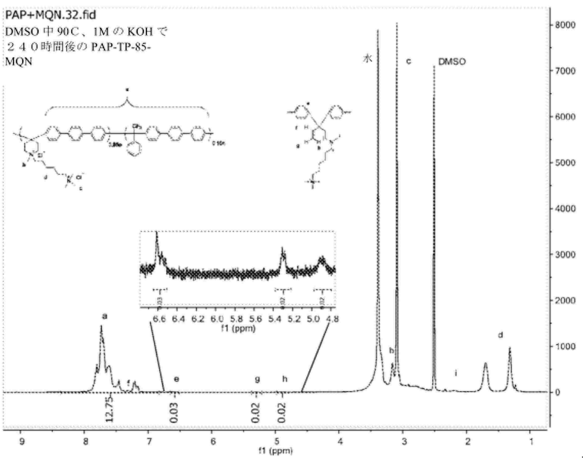
【図 2 4】

240 時間アルカリ試験後の PAP-2-85-MQN-Cl の ¹H-NMR



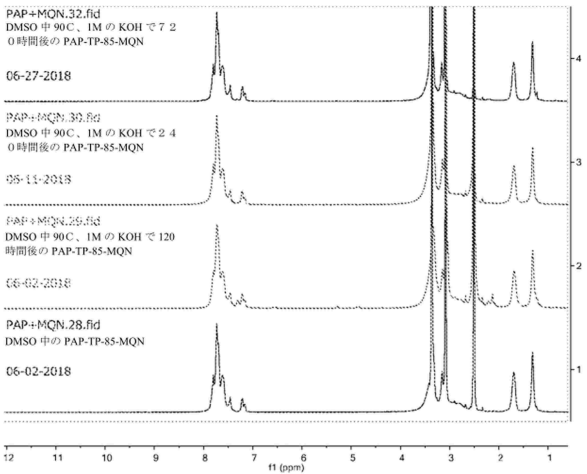
【図 2 5】

720 時間アルカリ試験後の PAP-2-85-MQN-Cl の ¹H-NMR



【図 2 6】

PAP-2-85-MQN-Cl アルカリ試験の ¹H-NMR の比較



10

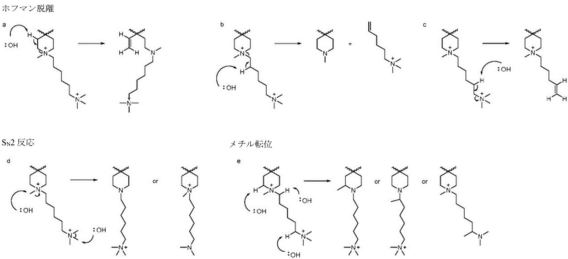
20

30

40

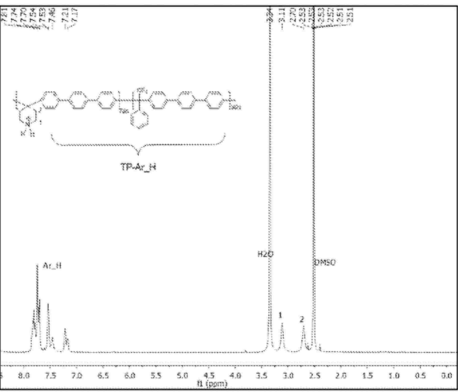
50

【図 27】



【図 28】

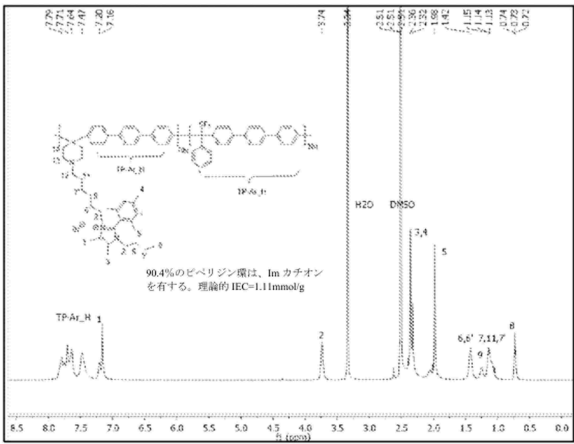
PAP-TP70-NH in DMSO-d₆ 中 PAP-TP70-NH の ¹H NMR (10%量の TFA を添加)



10

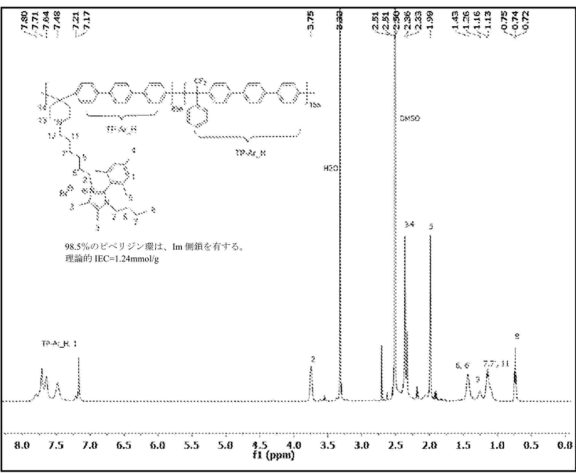
【図 29】

of n DMSO-d₆ 中 PAP-TP70-C6-IM の ¹H NMR



【図 30】

of in DMSO-d₆ 中 PAP-TP85-C6-IM の ¹H NMR



20

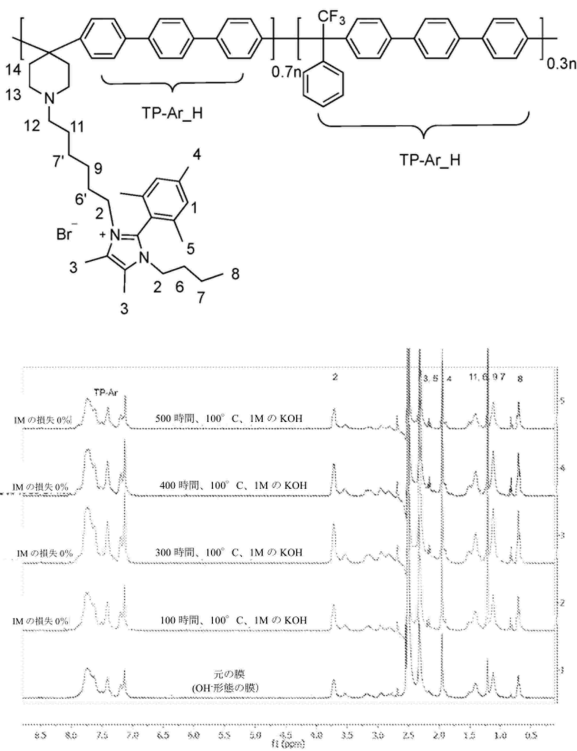
30

40

50

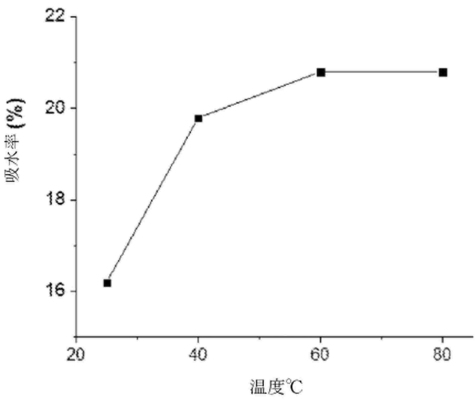
【図 3 1】

最大 500 時間まで 100℃ で 1M KOH 中に浸漬後の PAP-TP70-IM-OH の ¹H NMR



【図 3 2】

異なる温度での PAP-TP70-IM-HCO₃⁻ の吸水率

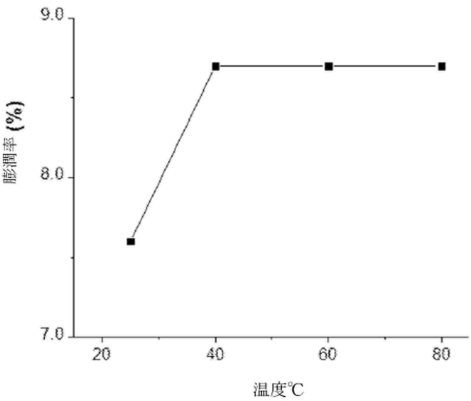


10

20

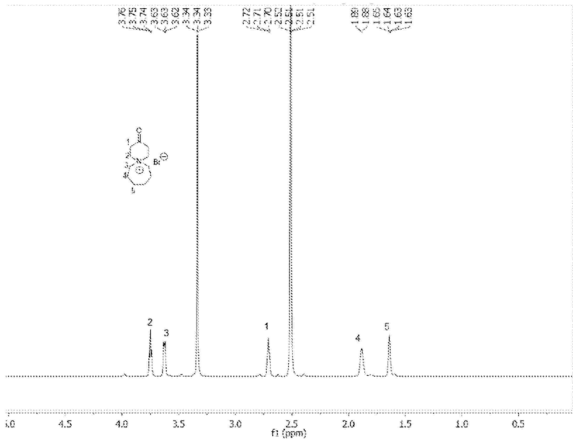
【図 3 3】

異なる温度での PAP-TP70-IM-HCO₃⁻ の寸法膨潤率



【図 3 4】

3-オキソ-6-アザスピロ[5.6]ドデカン-6-イウムブロミドの ¹H NMR

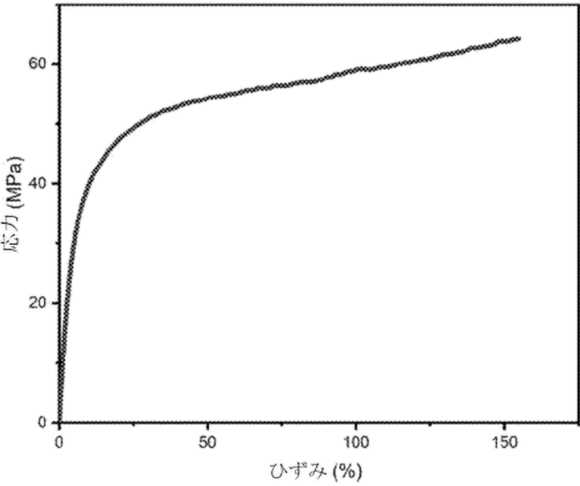


30

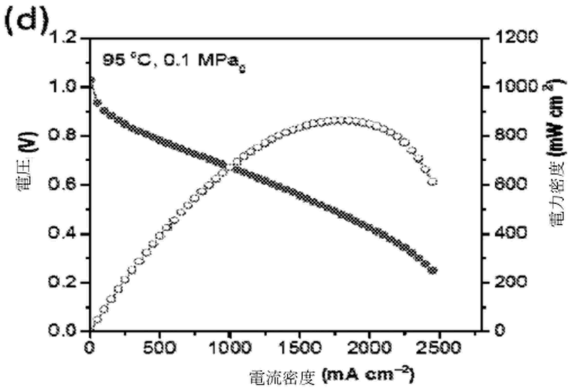
40

50

【図 3 5】

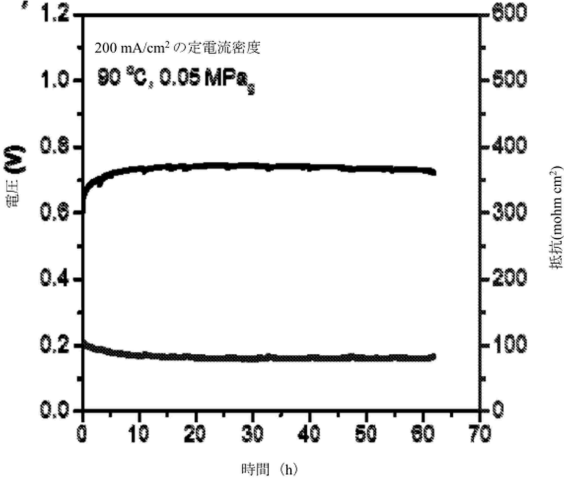


【図 3 6】



10

【図 3 7】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	8/102(2016.01)	H 0 1 M	8/102
H 0 1 M	8/1023(2016.01)	H 0 1 M	8/1023
H 0 1 M	8/106(2016.01)	H 0 1 M	8/106
H 0 1 M	8/1062(2016.01)	H 0 1 M	8/1062
H 0 1 M	8/1081(2016.01)	H 0 1 M	8/1081

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(72)発明者 ヤン, ユシャン

アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 0 7, ホッケシン, ピープルズ ウェイ 1 5 4

(72)発明者 フ, ケダ

アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 1 3, ニューアーク, ウェルッシュ トラクト ロード 7
2, アパートメント 3 1 0

(72)発明者 ワン, ジュンファ

アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 1 1, ニューアーク, スタンフォード ドライブ 4 0 2,
アパートメント 2 ビー

(72)発明者 ワン, ラン

アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 0 2, ニューアーク, バレー ストリーム ドライブ 1 6 1 8

(72)発明者 シュ, ビンジュン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア州 1 9 3 8 2, ウェスト チェスター, サムナー ウェイ 4 1 8

(72)発明者 ジャオ, ユン

アメリカ合衆国, デラウェア州 1 9 7 0 2, ニューアーク, ブルーレッジ コート 2 6, ビー 4

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献

中国特許出願公開第1 0 4 8 2 9 8 1 4 (CN, A)

国際公開第2 0 0 9 / 1 1 9 9 0 3 (WO, A 1)

特表2 0 0 8 - 5 0 4 6 6 0 (JP, A)

特開2 0 1 3 - 0 9 5 9 1 8 (JP, A)

特開2 0 1 2 - 0 4 9 1 1 1 (JP, A)

国際公開第2 0 1 0 / 0 5 5 8 8 9 (WO, A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 2 / 0 0 - 2 / 3 8

C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2

C 0 8 G 4 / 0 0 - 1 6 / 0 6

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4

H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 0 2

H 0 1 M 8 / 0 8 - 8 / 2 4 9 5

H 0 1 M 4 / 8 6 - 4 / 9 8