

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4317747号

(P4317747)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8J	5/22	(2006.01)	CO8J 5/22 CEZ
CO8G	65/38	(2006.01)	CO8G 65/38
CO8G	75/23	(2006.01)	CO8G 75/23
HO1B	13/00	(2006.01)	HO1B 13/00 Z
HO1M	8/02	(2006.01)	HO1M 8/02 E

請求項の数 19 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-531549 (P2003-531549)	(73) 特許権者	501097318
(86) (22) 出願日	平成14年9月18日 (2002.9.18)		ビクトレックス マニュファクチャリング リミテッド
(65) 公表番号	特表2005-504144 (P2005-504144A)		VICTREX MANUFACTURING LIMITED
(43) 公表日	平成17年2月10日 (2005.2.10)		イギリス国 FY5 4QD ランカシャー ソーントン クリープリーズ ピー. オー. ボックス 4 ヒルハウス インター ナショナル ビクトレックス テクノロ ジー センター
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/004250	(74) 代理人	100068755
(87) 国際公開番号	W02003/028140		弁理士 恩田 博宣
(87) 国際公開日	平成15年4月3日 (2003.4.3)	(74) 代理人	100105957
審査請求日	平成17年9月16日 (2005.9.16)		弁理士 恩田 誠
(31) 優先権主張番号	0123135.6		
(32) 優先日	平成13年9月26日 (2001.9.26)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性ポリマー材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所望の形状のイオン伝導性ポリマー材料（以降、「前記成形ポリマー材料」と称する）を調製する方法であって、

（i） SO_3H 基による置換によってスルホン化された結晶性のまたは結晶化可能な第1イオン伝導性ポリマー材料を選択する段階と、

（ii）前記第1イオン伝導性ポリマー材料を溶解し、その結晶化度を増大させることができる溶媒配合物であって、第1溶媒部分として水を含む溶媒配合物を選択する段階と、

（iii）前記第1イオン伝導性ポリマー材料を前記溶媒配合物に溶解させる段階を含む工程において複合配合物を調製する段階と、

（iv）前記複合配合物を所望の形状に形成する段階と、

（v）（iv）に記載された前記形状から前記溶媒配合物を除去することによって、前記成形ポリマー材料を調製する段階と、からなり、前記成形ポリマー材料の結晶化度と、段階（iii）において前記溶媒配合物に溶解される前の前記第1イオン伝導性ポリマー材料の結晶化度との差は、0.3%以上である方法。

【請求項2】

前記第1イオン伝導性ポリマー材料を溶解させる前記溶媒配合物が第2溶媒部分を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記第2溶媒部分が有機溶媒である、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 2 溶媒部分が、大気圧で - 30 より高く、かつ 200 未満の沸点を有する請求項 2 または請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 2 溶媒部分が第 1 ポリマー材料と双極子 - 双極子相互作用を形成できる、請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 2 溶媒部分がケトン、エーテルまたはハロアルキル基あるいは不飽和環構造を含む、請求項 2 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 2 溶媒部分が非プロトン性極性溶媒である、請求項 2 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 2 溶媒部分がベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、シクロペンタノン、アセトン、1, 3 - ジクロロプロパン、クロロベンゼン、テトラフルオロエタン、ジエチルケトン、メチルエチル・ケトン、シクロヘキサノンおよびエチルベンゼンから選択される、請求項 2 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 2 溶媒部分がアセトン、テトラヒドロフランおよびジクロロメタンから選択される、請求項 2 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

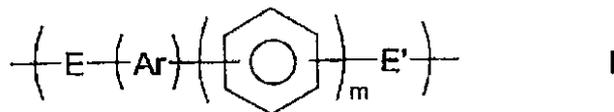
【請求項 10】

前記第 2 溶媒部分がアセトンである、請求項 2 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 イオン伝導性ポリマー材料が、下記式 I の部分、

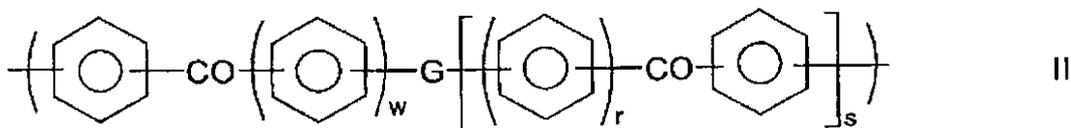
【化 1】



30

および / または、下記式 II の部分、

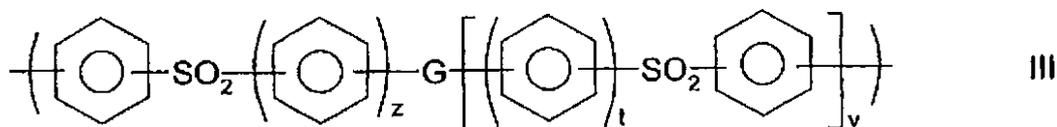
【化 2】



40

および / または、下記式 III の部分とを備え、

【化 3】



上記式中、単位 I、単位 II および / または単位 III の少なくとも一部は官能基化され

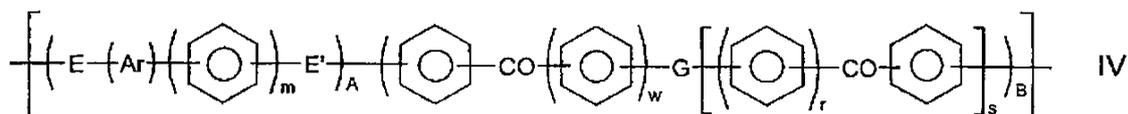
50

てイオン交換部位を提供し、単位 I、単位 II および単位 III のフェニル部分は独立して任意に置換されると共に任意に架橋され、m、r、s、t、v、w および z は独立して 0 または正の整数を表し、E および E' は独立して酸素原子または硫黄原子または直接結合を表し、G は酸素原子または硫黄原子、直接結合または -O-Ph-O- 部分を表し、Ph はフェニル基を表し、さらに Ar はその 1 つ以上のフェニル部分を介して隣接する部分に結合されている下記の部分 (i) * または部分 (i) ~ 部分 (x) のうちから 1 つ選択される、請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 1 ポリマー材料が、下記一般式 IV の反復単位を有するホモポリマー

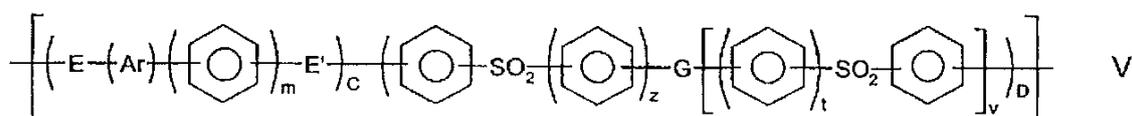
【化 4】



10

または、下記一般式 V の反復単位を有するホモポリマー

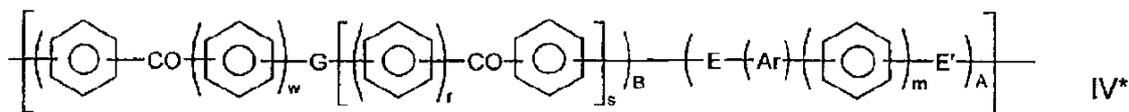
【化 5】



20

または、下記一般式 IV* の反復単位を有するホモポリマー

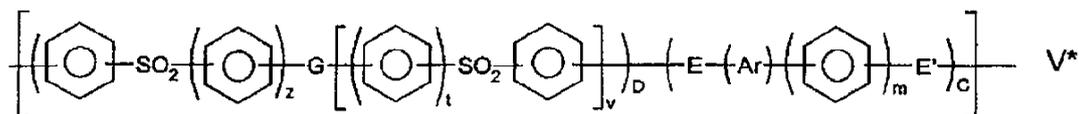
【化 6】



30

または、下記一般式 V* の反復単位を有するホモポリマー

【化 7】



40

または、反復単位（または反復単位の部分）が SO₃H 基による置換によってスルホン化されてイオン交換部位を提供する場合は、IV 単位、IV* 単位、V 単位および / または V* 単位の少なくとも 2 種類の異なる単位のランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであり、

A、B、C および D は独立して 0 または 1 を表し、E、E'、G、Ar、m、r、s、t、v、w および z は請求項 11 に記載した通りである、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 イオン伝導性ポリマー材料が、前記単位が結晶性または結晶化可能である場合に、請求項 13 に記載した一般式 IV、一般式 IV*、一般式 V または一般式 V* の第 1 の

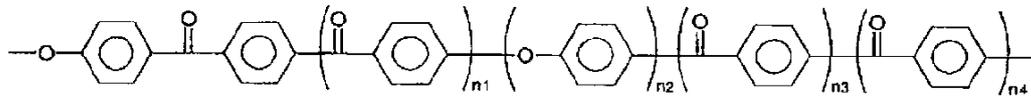
50

結晶性または結晶化可能な単位と、 SO_3H 基による置換によってスルホン化されたイオン交換部位を含む、請求項13に記載した式IV、式V、式IV*または式V*の第2イオン交換単位とを含む、請求項1乃至12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記第1の結晶性または結晶化可能な単位が、下記式XVIの反復単位を含み、

【化8】



10

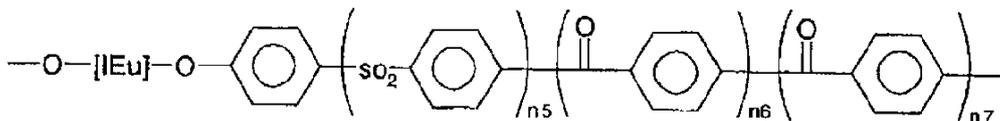
XVI

上記式中、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 の合計が2以上で、かつ n_2 が1のときに n_3 および n_4 の少なくとも1つが1の場合、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は独立して0または1を表す、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記第2イオン伝導性単位が下記式XVIIであり得、

【化9】



20

XVII

上記式中、IEUは SO_3H 基による置換によってスルホン化されたイオン交換部位を組み込む単位を指し、 n_5 、 n_6 および n_7 の合計が1以上の場合に、 n_5 、 n_6 および n_7 は0または1を表す、請求項13または請求項14に記載の方法。

30

【請求項16】

前記第1ポリマー材料がポリマー鎖にケトン部分を少なくともいくつか含む、請求項1乃至15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

前記イオン伝導性ポリマー材料の当量(EW)が300g/モルを超え、かつ850g/モル未満である、請求項1乃至16のいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

前記溶媒混合物中の前記第1溶媒部分の体積と前記第2溶媒部分の体積との比が0.2乃至5の範囲にある、請求項2乃至17のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項19】

請求項1乃至18のいずれか1項に記載の方法に従って調製されたポリマー材料と触媒材料とを会合させる段階を有する、膜電極アセンブリの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導性ポリマー材料に関し、より詳細には、そのような材料の調製方法に関するが、これに限らない。好適な実施形態は、燃料電池の結晶イオン伝導性ポリマー材料、例えば、その高分子電解質膜の調製に関する。

【背景技術】

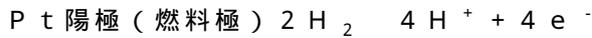
50

【0002】

添付図面の図1に示される1つの形式の高分子電解質膜燃料電池(PEMFC)は、白金触媒の層4と電極6とによって両面を挟まれた水素イオン伝導高分子電解質膜(PEM)の薄板2を備え得る。層2, 4, 6は1mm未満の厚さを有する膜電極アセンブリ(MEA)を構成する。

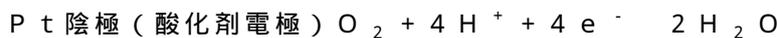
【0003】

PEMFCにおいて、水素は以下の電気化学反応をもたらす陽極(燃料極)にて導入される。



水素イオンは伝導PEMを介して陰極へ移動する。同時に、酸化体が陰極(酸化剤電極)に導入され、該陰極では以下の電気化学反応が起こる。

【0004】



したがって、電子および陽子が消費されて、水および熱が生成される。外部回路を介して2つの電極を接続することにより、回路に電流が流れ、電池から電力が取り出される。

【0005】

燃料電池で高分子電解質膜の構成要素として使用する好適なイオン伝導性ポリマー材料は、高い伝導度(低EW、または高イオン交換容量)、優れた導電率および機械的性質を得るための最適な水取り込みならびに膜を注入成形するのに使用できる溶媒中の溶解度を有する。

【0006】

公知のイオン伝導性ポリマー材料の例は、米国特許第5985477号[住友(Sumitomo)]および米国特許第5906716号(ヘキスト[Hexco])に記載されている。記載されているポリアリールエーテルケトン類および/またはスルホン類が、溶媒、通常はN-メチルピロリドン(NMP)に溶解されて、次に注入成形されて、膜が調製される。溶媒に最初に溶解されたポリマーが、注入成形前および注入成形後の両方でその物理学的および/または化学的性質に関して同じであることに留意すべきである。注入成形は、所定の所望の形状、例えば、薄膜にポリマーを形成する場合のみに用いられる。

【0007】

NMPは、様々な種類の材料から膜を注入成形するのに非常に優れた溶媒であるが、NMPから注入成形された膜(特に、燃料電池の高分子電解質膜)は、欠陥を有する、および/または下流の工程段階において問題を示すことがある。このため、本発明の第1実施形態の第1の目的は、膜を注入成形する溶媒としてNMPの使用に関連する問題を検討することにある。

【0008】

本発明の第2の目的は、所望の形状のポリマー材料、具体的には、例えば高分子電解質膜および/またはガス拡散電極用のイオン伝導性ポリマー材料を調製するための改良方法を提供することにある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の第1態様によると、所望の形状のイオン伝導性ポリマー材料(以降、「前記成形ポリマー材料」と称する)を調製する方法が提供される。本方法は、

- (i) 第1イオン伝導性ポリマー材料を選択する段階と、
- (ii) 前記第1イオン伝導性ポリマー材料を溶解できる溶媒配合物であって、第1溶媒部分として水を含む溶媒配合物を選択する段階と、
- (iii) 前記第1イオン伝導性ポリマー材料を前記溶媒配合物に溶解させる段階を含む工程において複合配合物を調製する段階と、
- (iv) 前記複合配合物を所望の形状に形成する段階と、
- (v) (iv)に記載された前記形状から前記溶媒配合物を除去することによって、前

10

20

30

40

50

記成形ポリマー材料を調製する条件を提供する段階と、からなる。

【0010】

本明細書に特段の断りのない限り、フェニル部分は、結合される部分に1, 4 - 結合または1, 3 - 結合、特に、1, 4 - 結合を有し得る。

前記第1イオン伝導性ポリマー材料を溶解させる前記溶媒配合物は、第2溶媒部分を含むことが好ましい。前記第2溶媒部分は、有機溶媒が好ましい。前記第2溶媒部分は、大気圧で-30より高い沸点、好ましくは0より高い沸点、より好ましくは10より高い沸点、特に20より高い沸点を有することが好ましい。沸点は、200未満、好ましくは150未満、特に120未満であり得る。前記第2溶媒部分は、第1ポリマー材料と双極子-双極子相互作用を形成できることが好ましい。この点において、第1ポリマー材料は、弱ルイス塩基として適切に機能し、次に、第2溶媒部分は、ルイス酸として機能し得る。前記第2溶媒部分は、ケトン、エーテルまたはハロアルキル基（特に、クロロアルキルまたはフルオロアルキル）あるいは不飽和環構造を含み得る。前記第2溶媒部分は、8個未満、好ましくは7個未満の炭素原子を含むことが好ましい。前記第2溶媒部分がケトン基、エーテル基またはハロアルキル基を含む場合、前記第2溶媒部分は、6個未満の炭素原子を含み得る。前記第2溶媒部分は、脂肪族性であり得る。例えば、前記第2溶媒部分は、ハロゲン化アルキル溶媒、ケトン溶媒またはアミド溶媒であり得る。別法として、前記第2溶媒部分は、非芳香族性環状溶媒であり得る。例えば、前記第2溶媒部分は、環状エーテル溶媒または環状ケトン溶媒であり得る。前記第2溶媒部分は、芳香族性であり得、例えば、任意に置換されたベンゼン、特に任意にモノ置換されたベンゼンであり得る。前記第2溶媒部分は、非プロトン性が好ましい。非プロトン性極性溶媒であり得る。前記第2溶媒部分は、ベンゼン、トルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、シクロペンタノン、アセトン、1, 3 - ジクロロプロパン、クロロベンゼン、テトラフルオロエタン、ジエチルケトン、メチルエチル・ケトン、シクロヘキサノンおよびエチルベンゼンから選択され得る。好適な溶媒には、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）およびジクロロメタンが含まれる。前述のなかで、特に好ましいのはアセトンであり得る。

【0011】

前記第1ポリマー材料は、適切には、前記溶媒配合物の沸点の前記溶媒配合物において、2% w/w以上、好ましくは4% w/w以上、より好ましくは7.5% w/w以上の溶解度を有する。

【0012】

適切には、本方法において、2% w/w以上、好ましくは4% w/w以上、より好ましくは7.5% w/w以上の前記第1ポリマー材料が、前記溶媒配合物に溶解している。

適切には、本方法において、前記配合物に溶解されるポリマー材料（前記第1ポリマー材料、およびそれと配合される任意のポリマー材料など）の総量は、2% w/w以上、好ましくは5% w/w以上、より好ましくは7.5% w/w以上である。総量は、30% w/w以下であり得る。

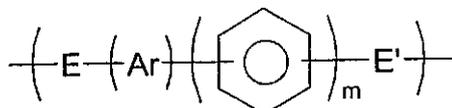
【0013】

本方法において、前記複合配合物は、前記溶媒配合物の沸点以下の温度において、所望の形状（例えば、注入成形）に形成され得る。

好適な第1イオン伝導性ポリマー材料は、下記式Iの部分、

【0014】

【化1】



10

20

30

40

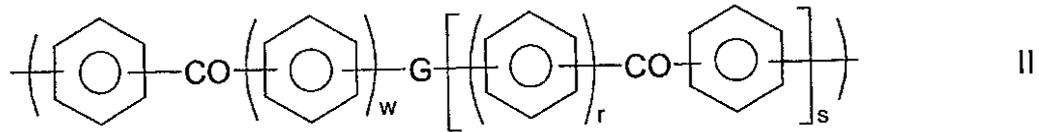
50

【 0 0 1 5 】

および / または下記式 I I の部分、

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



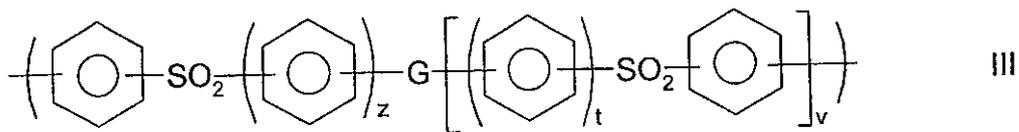
10

【 0 0 1 7 】

および / または下記式 I I I の部分を有するポリマー材料である。

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



20

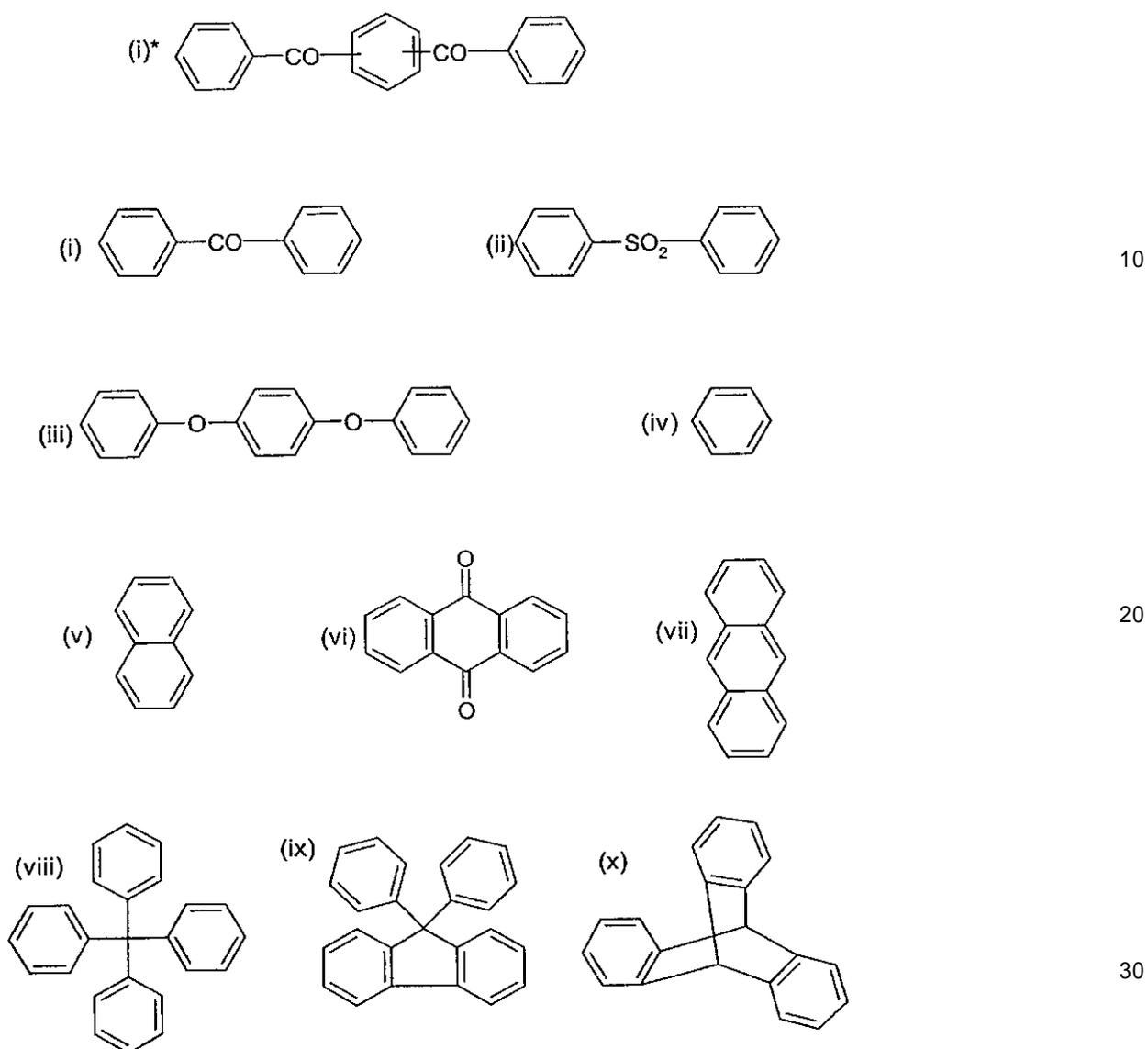
【 0 0 1 9 】

上記式中、単位 I、単位 I I および / または単位 I I I の少なくとも一部は官能基化されてイオン交換部位を提供し、単位 I、単位 I I および単位 I I I のフェニル部分は独立して任意に置換されると共に任意に架橋され、m、r、s、t、v、w および z は独立して 0 または正の整数を表し、E および E ' は独立して酸素原子または硫黄原子または直接結合を表し、G は酸素原子もしくは硫黄原子、直接結合または - O - P h - O 部分を表し、P h はフェニル基を表し、A r は該 A r の一つ以上のフェニル部分を介して隣接する部分に結合される以下の部分 (i) * または部分 (i) ~ 部分 (x) のうちから 1 つ選択される。

【 0 0 2 0 】

30

【化4】



【0021】

(i)* において、中央のフェニルは1,4-置換または1,3-置換され得る。

適切には、前記イオン交換部位を備えるために、前記ポリマー材料は、スルホン化、ホスホリル化、カルボキシル化、第四級アミノアルキル化またはクロロメチル化され、さらに $-CH_2PO_3H_2$ 、 $-CH_2NR_3^{20+}$ を得るように任意に変更されて、陽イオン交換膜または陰イオン交換膜を提供する。前記 R^{20} はアルキルまたは $-CH_2NAr_3^{X+}$ であり、前記 Ar^X は芳香族化合物（アレーン）である。さらに、この芳香族化合物部分は、既存の方法により容易に合成されて、ポリマー上に $-SO_3H$ および $-OPO_3H_2$ の陽イオン型交換部位を生成できるヒドロキシル基を含み得る。この種のイオン交換部位は、国際特許出願公開第WO95/08581号に記載のように提供され得る。

【0022】

好ましくは、前記第1材料はスルホン化されている。好ましくは、スルホン化された部位は、前記第1材料のイオン交換部位のみである。

スルホン化の言及 (references) は、 $-SO_3M$ 基を有する置換の言及を含み、Mは、当然イオン価を考慮して、以下の基、すなわち、 H 、 NR_4^{Y+} から選択される1つ以上の元素を表す。前記式中、 R^Y は H 、 $C_1 - C_4$ アルキル、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、または第8亜族の金属、好ましくは H 、 NR_4^+ 、 Na 、

10

20

30

40

50

K、Ca、Mg、FeおよびPtを表す。好ましくは、MはHを表す。この種のスルホン化は国際特許出願公開第WO96/29360号に記載のように提供され得る。

【0023】

前記第1ポリマー材料は、1種類以上の式Iの反復単位と、1種類以上の式IIの反復単位と、1種類以上の式IIIの反復単位とを含み得る。

前記部分I、部分IIおよび部分IIIは、適切には反復単位である。第1ポリマー材料において、単位I、単位IIおよび/または単位IIIは、互いに適切に結合している。すなわち、単位I、単位II、および単位IIIの間に、他の原子または基が結合されていない。

【0024】

単位I、単位IIまたは単位IIIにおけるフェニル部分が任意に置換される場合、該フェニル部分は1つ以上のハロゲン原子、特にフッ素原子および塩素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基によって任意に置換され得る。好適なアルキル基はC₁₋₁₀アルキル基、特にC₁₋₄アルキル基である。好適なシクロアルキル基は、シクロヘキシルと、例えば、アダマンチルのような多環基(multicyclic group)とを含む。場合によっては、ポリマーの架橋化において任意の置換基を用いてもよい。例えば、炭化水素の任意の置換基を官能基化、例えばスルホン化して、架橋反応を引き起こさせ得る。好ましくは、前記フェニル部分は未置換である。

【0025】

単位I、単位IIまたは単位IIIにおけるフェニル部分のさらに別の基の任意の置換基には、アルキル、ハロゲン、C_yF_{2y+1} (yは0より大きな整数)、O-R^q (R^qはアルキル、ペルフルオロアルキルおよびアリールからなる群から選択される)、CF₂、CN、NO₂およびOHが含まれる。トリフルオロメチル化されたフェニル部分が好ましい状況もあり得る。

【0026】

前記第1ポリマー材料が架橋処理される場合、ポリマー材料は、高分子電解質膜として該ポリマー材料の特性を改良するため、例えば水中における膨潤性を減少させるために適当に架橋処理される。架橋を行うためには、任意の適切な手段が用いられ得る。例えば、Eが硫黄原子を表す場合、ポリマー鎖間の架橋は、それぞれの鎖上の硫黄原子を介して行われ得る。別法として、米国特許第5561202号に記載されたスルホンアミドブリッジによって、前記ポリマーを架橋してもよい。別の代替手段としては、欧州特許出願公開第EP-A-0008895号に記載された架橋処理がある。

【0027】

wおよび/またはzが0より大きい場合、式IIおよび/または式IIIの反復単位において、各フェニレン部分は独立して、他の部分への1,4-結合または1,3-結合を有し得る。好ましくは、前記フェニレン部分は1,4-結合を有する。

【0028】

好ましくは、第1材料のポリマー鎖は-S-部分を含まない。好ましくは、Gは直接結合を表す。

適切には、「a」は、前記第1ポリマー材料における式Iの単位のモル%を表し、適切には、各単位Iは同一である。「b」は前記材料における式IIの単位のモル%を表し、適切には、各単位IIは同一である。「c」は前記材料における式IIIの単位のモル%を表し、適切には、各単位IIIは同一である。好ましくは、aの範囲は、45~100、より好ましくは45~55、特に48~52である。好ましくは、bおよびcの合計の範囲は0~55、より好ましくは45~55、特に48~52である。好ましくは、aと、b+cとの比は0.9~1.1の範囲であり、より好ましくは約1である。適切には、a、bおよびcの合計は、90以上であり、好ましくは、95以上であり、より好ましくは99以上、特に約100である。好ましくは、前記第1ポリマー材料は実質的に部分I、部分IIおよび/または部分IIIからなる。

【0029】

10

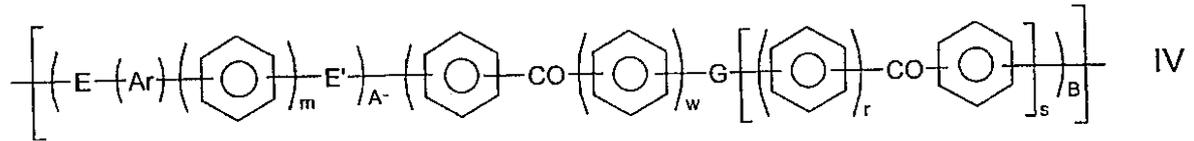
20

30

40

50

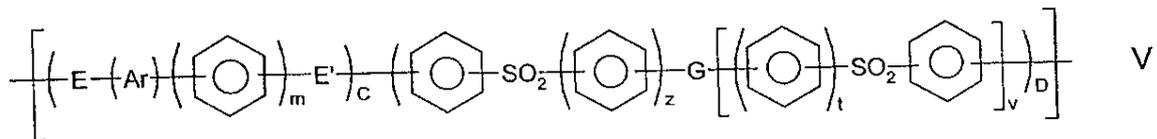
前記第1ポリマー材料は、一般式IVの反復単位を有するホモポリマー、
 【0030】
 【化5】



【0031】

10

または、一般式Vの反復単位を有するホモポリマー、
 【0032】
 【化6】



【0033】

または、反復単位（または反復単位部分）は官能基化されてイオン交換部位を提供する場合は、IVおよび/またはVの少なくとも2種類の異なる単位のランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであり得る。上記式中、A、B、CおよびDは独立して0または1を表し、E、E'、G、Ar、m、r、s、t、v、wおよびzは本明細書に記載の通りである。

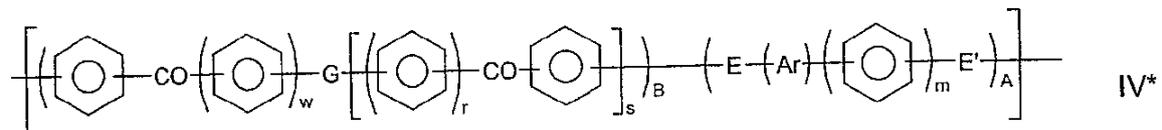
20

【0034】

上記の単位IVおよび/または単位Vを含むポリマーの代わりとして、前記第1ポリマー材料は、一般式IV*の反復単位を有するホモポリマー

【0035】

【化7】



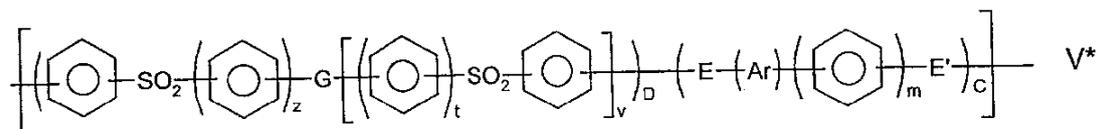
30

【0036】

または一般式V*の反復単位を有するホモポリマー

【0037】

【化8】



40

【0038】

または、反復単位（または反復単位部分）は官能基化されてイオン交換部位を提供する場合は、IV*および/またはV*の少なくとも2種類の異なる単位のランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであり得る。上記式中、A、B、CおよびDは独立して0または1を表し、E、E'、G、Ar、m、r、s、t、v、wおよびzは本明細書に記載の通りである。

50

【 0 0 3 9 】

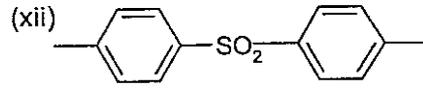
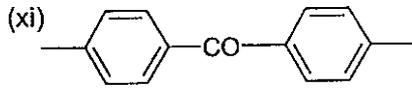
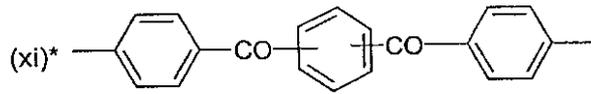
好ましくは、 m の範囲は0～3、より好ましくは0～2、特に0～1である。好ましくは、 r の範囲は0～3、より好ましくは0～2、特に0～1である。好ましくは、 t の範囲は0～3、より好ましくは0～2、特に0～1である。好ましくは、 s は0または1である。好ましくは、 v は0または1である。好ましくは、 w は0または1である。好ましくは、 z は0または1である。

【 0 0 4 0 】

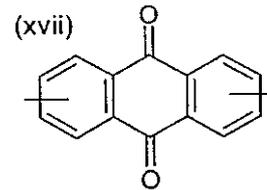
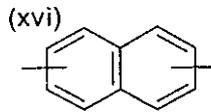
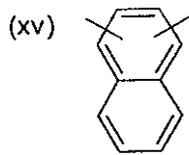
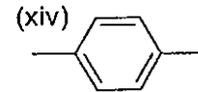
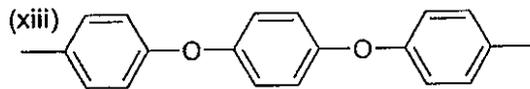
好ましくは、 A_r は以下の部分 $(x_i)^*$ 、および部分 $(x_i) \sim$ 部分 $(x \times i)$ から選択される。

【 0 0 4 1 】

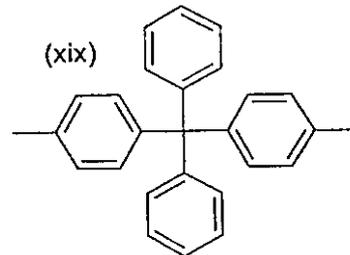
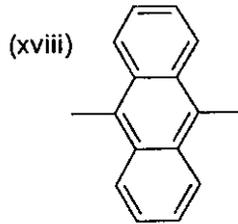
【化9】



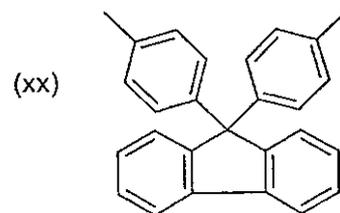
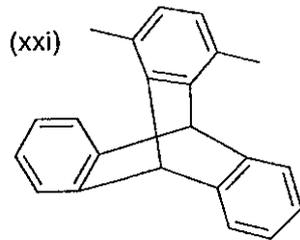
10



20



30



40

【0042】

(xi)* において、中央のフェニルは1, 4 - 置換または1, 3 - 置換されてもよい。

好ましくは、(xv) は1, 2 - 部分、1, 3 - 部分、または1, 5 - 部分から選択され、(xvi) は1, 6 - 部分、2, 3 - 部分、2, 6 - 部分または2, 7 - 部分から選択され、(xviii) は1, 2 - 部分、1, 4 - 部分、1, 5 - 部分、1, 8 - 部分または2, 6 - 部分から選択される。

【0043】

50

好ましくは、前記第1イオン伝導性ポリマー材料は結晶性(c r y s t a l l i n e)または結晶可能(c r y s t a l l i s a b l e)である。

本明細書において特に言及されなければ、結晶材料の言及(r e f e r e n c e)は、少なくともある程度の結晶度(c r y s t a l l i n i t y)を有する任意の材料に及ぶ。

【0044】

ポリマー中の結晶の存在および/または結晶化の程度は、好ましくは、ブランデルとオズボーン(B l u n d e l l a n d O s b o r n [P o l y m e r, 第24号、953ページ、1983])による方法等の広角X線回折によって測定される。別法として、示差走査熱分析(D S C)によって結晶化度を評価してもよい。前記第1ポリマー材料の結晶化度(l e v e l o f c r y s t a l l i n i t y)は、適当にはブランデルとオズボーンの方法によって測定した場合に、0%であり得るか(例えば、材料が非晶質または結晶可能である場合)、または、適切には、ブランデルおよびオズボーンの方法によって測定されるとき、結晶化度が0.5%以上、適切には1%以上、好ましくは5%重量部分以上であり得る。前記第1ポリマー材料の結晶化度は、20%未満であり得る。

10

【0045】

好適な実施形態において、前記第1イオン伝導性ポリマー材料は結晶性もしくは結晶可能であり、かつ段階(i i)において、前記第1ポリマー材料を溶解でき、かつその結晶度を増大させるように前記溶媒配合物が選択される。この場合、適当な注入成形溶媒を選択し、先行技術に記載された方法を用いて注入成形した材料と比較して改良された性質を有する膜を生成することにより、有利にポリマー材料の性質を調整することが可能である。さらに、性質の改良は、公知の方法と比較して、さらに別の処理段階を加えることなく達成されることができる。

20

【0046】

前記成形ポリマー材料において、上記したように適切に測定された結晶化度(%)と前記溶媒配合物に溶解する前の前記第1イオン伝導性ポリマー材料の結晶化度(%)間の差は、適切には0.1%以上、好ましくは0.3%以上、より好ましくは0.4%以上、特に0.5%以上である。場合によっては、その差は1%、2%または5%にさえなり得る。

【0047】

前記成形ポリマー材料の結晶化度(%)と、例えばNMPを含む溶媒配合物(前記第1ポリマー材料を溶解できるが、その結晶度を増大できない)を用いる以外は、前記成形材料と同じ方法で形成された材料の結晶化度(%)間の差は、0.1%以上、好ましくは0.4%以上、より好ましくは1%以上、特に3%以上であり得る。

30

【0048】

例えば、NMPの溶媒配合物(前記第1ポリマー材料を溶解できるが、その結晶度を増大できない)を用いる以外は前記成形材料と同じ方法で形成された材料の感受性(または水取り込み)と比較した前記成形ポリマー材料の感受性の差は、20%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上、特に80%以上であり得る。

【0049】

前記第1ポリマー材料が少なくともある程度の結晶度(c r y s t a l l i n i t y)を有するか、または結晶可能な(c r y s t a l l i s a b l e)場合、本材料は、多くの反復単位から構成され、その一部は、結晶可能であり得るか、またはある程度の結晶度を有し、さらにその一部は無晶質性であり得る。例えば、イオン交換部位、例えば、スルホン化基が提供された反復単位は、嵩高い基または-SO₂-を含む反復単位が無晶質性になりやすいように、無晶質性になり易くなる。結晶性もしくは結晶可能な(c r y s t a l l i n e o r c r y s t a l l i s a b l e)反復単位は、適切には、ポリエーテルケトン結晶格子中のエーテル単位と交換できる部分を含む。ケトン単位および/または-S-単位は交換され得るため、結晶性または結晶可能な単位の構成要素であり得る。

40

【0050】

50

前記第 1 イオン伝導性ポリマー材料は、好ましくは、第 1 結晶反復単位または結晶可能反復単位を含み、該反復単位は、適切には、 $-CO-$ 基および/または $-Q-$ 基により結合されるフェニル部分を含む。Q は $-O-$ または $-S-$ を表すが、 $-SO_2-$ および/またはその形状および/または構造がポリエーテルケトン単位により採られる結晶構造と適合性がない任意の基を含まない。前記第 1 ポリマー材料は、さらに、フェニル部分；カルボニルまたはスルホン部分；およびポリマーバックボーンにエーテルまたはチオエーテル部分を有する第 2 イオン伝導性反復単位を含み得る。このような単位は、官能基化されてイオン交換部位を提供し得るため、適切には、非晶質になる。任意に、前記第 1 ポリマー材料は、官能基化されてイオン交換部位を提供しないが、非晶質性の第 3 非晶質性反復単位を含み得る。前記第 3 反復単位は、 $-SO_2-$ および/またはその形状および/または構造がポリエーテルケトン単位により採られる結晶構造と非適合性 (i n c o m p a t i b l e) の任意の基を含み得る。

10

【 0 0 5 1 】

前記第 1 結晶性または結晶可能イオン伝導性ポリマー材料は、前記材料が結晶性または結晶可能単位を含む場合は、上記した部分 I , 部分 I I および/または部分 I I I を含み得る。前記第 1 ポリマー材料は、前記材料の各反復単位 (または反復単位部分) が結晶性または結晶可能で、他の反復単位 (または反復単位部分) が官能基化されてイオン交換部位を提供する場合は、上記の単位 I V 、単位 V 、単位 I V * 、単位 V * を含むホモポリマーまたはコポリマーであり得る。

【 0 0 5 2 】

20

前記第 1 イオン伝導性ポリマー材料は、

- 前記単位が結晶性または結晶可能である場合に、上述の一般式 I V 、一般式 I V * 、一般式 V または一般式 V * の前記第 1 の結晶性または結晶可能な単位である。適切には、結晶性または結晶可能であるため、前記第 1 単位は、式 (i i) 、式 (v i i i) 、式 (i x) または式 (x) の A r 基のいずれもを含まない。より好ましくは、式 (v) 、式 (v i) または式 (v i i) の A r 基を同様に含まなくてもよい。好適な A r 基は、1 つ以上のフェニル基からなり、任意に 1 つ以上のカルボニル基および/またはエーテル基と結合している。

- 上記の式 I V 、式 V 、式 I V * または式 V * の前記第 2 イオン交換単位であり、前記イオン交換単位がイオン交換部位を含む。

30

- 前記第 3 単位が非晶質性となるように、前記単位がその形状および/または構造が前記第 1 結晶単位の結晶構造と非適合性である部分を少なくとも幾つか含む場合は、一般式 I V 、一般式 I V * 、一般式 V または一般式 V * の前記第 3 非晶質性単位。好ましくは、前記第 3 単位は、 $-SO_2-$ 部分、嵩高い基および/または式 $-Q-Z-Q-$ 部分を含む。前記式中、Z は芳香族基を含む部分を表し、Q は上述の通りである。前記の式 $-Q-Z-Q-$ 単位は、2 つの $-Q-$ 部分を通過する仮想線に対して非対称性である。但し、前記単位は 4 - 位および 4 ' - 位で基 Q により置換されるジヒドロキシベンゾフェノンから誘導されない (何故なら、このようなベンゾフェノンは、カルボニル基がエーテル基と実質的に類似するため、対称性部分のように機能することにより、カルボニル基がポリアリーエーテルケトン結晶格子のエーテル基と交換できるようにするからである) 。

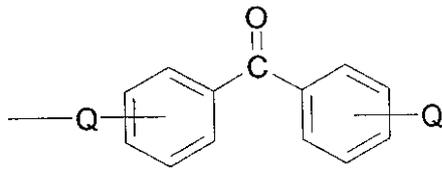
40

【 0 0 5 3 】

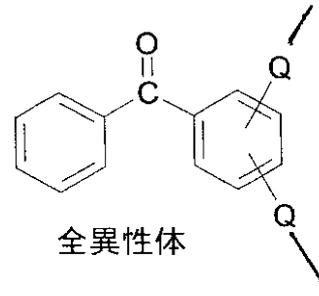
式 $-Q-Z-Q-$ の単位 (特に、Q が $-O-$) の例は、以下の通りである。

【 0 0 5 4 】

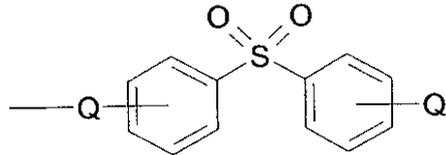
【化10】



4,4'-異性体以外の全異性体



全異性体



4,4'-異性体を含む全異性体



全異性体

10

【0055】

1つの好適なクラスの第1ポリマー材料は、ポリマー鎖に少なくとも数個のケトン部分を含み得る。このような好適なクラスにおいて、好ましくは、ポリマーは、ポリマー鎖にてアリアル（または別の不飽和）部分同士の間には-O-部分および-SO₂-部分を含み得る。したがって、この場合、適切には、第1態様のポリマーは、式IIIの部分のみから構成されず、式Iおよび/または式IIの部分も含む。

20

【0056】

1つの好適なクラスの第1ポリマー材料は、式IIIの部分を全く含まず、式Iおよび/またはIIの部分を適当に含むにすぎない。上記したように、前記第1ポリマー材料がホモポリマーまたはランダムコポリマーまたはブロックコポリマーである場合、前記ホモポリマーまたはコポリマーは、一般式IVの反復単位を適切に含む。このようなポリマーは、実施形態によっては、一般式Vの反復単位を全く含まなくてもよい。

30

【0057】

適切な部分Arは、部分(i)*、部分(i)、部分(ii)、部分(iv)および部分(v)であり、このうち、部分(i)*、部分(i)、部分(ii)および部分(iv)が好ましい。好適な部分Arは、部分(xi)*、部分(xi)、部分(xii)、部分(xiv)、部分(xv)および部分(xvi)であり、このうち、部分(xi)*、部分(xi)、部分(xii)および部分(xiv)が特に好ましい。さらに別の好適な部分は部分(v)、特に部分(xvi)である。特に、単位IV*および/または単位V*を含む代替第1ポリマー材料に関して、好適なAr部分は、部分(v)、特に部分(xvi)である。

40

【0058】

前記第1の結晶性または結晶可能な単位は、好ましくは、-CO-および-O-により結合されるフェニル基のみを含む。

前記第2イオン交換単位は、好ましくはイオン交換部位で官能基化される前（例えば、スルホン化の前）には電子過多で、比較的不活性化されていない単位を含む。例には、-Q-フェニル-Q-、-Q-ビフェニル-Q-および-Q-ナフタレン-Q-が含まれる。式中、Qは酸素原子または硫黄原子、特に酸素原子を表す。このような単位は、以降の実施例において記載されるような比較的緩和な条件下でイオン交換部位（例えば、スルホン化）を提供され得る。同じ条件下で第1単位は、イオン交換部位（例えば、スルホン化）が提供されない。したがって、適切には、前記第2イオン交換単位において最大100

50

モル%のフェニル基がスルホン化されている。

【0059】

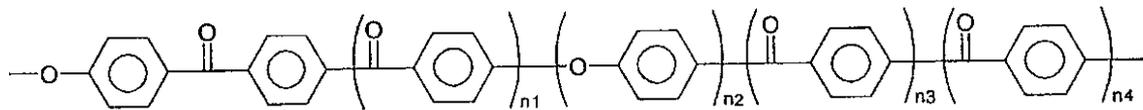
前記の任意の第3単位は、第2単位が官能基化される比較的緩和な条件下（つまり、前記第3単位は、記載のように官能基化される前の前記第2単位と比較してイオン交換部位を提供しにくい）でイオン交換部位（例えば、スルホン化）が提供されない場合、かつ前記第3単位が非晶質性である場合に、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ および/または $-S-$ によって結合されたフェニル基を含むことが好ましい。

【0060】

上記した前記第1の結晶性または結晶可能な単位は、エーテルおよびケトン基によって結合されたフェニル基を含み得る。前記単位は、式XVI

【0061】

【化11】



XVI

【0062】

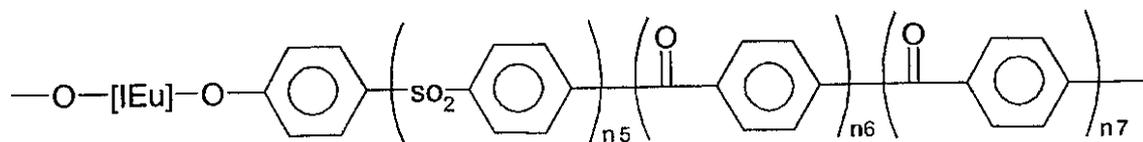
の反復単位であり得る。式中、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 の合計が2以上で、かつ n_2 が1のときに n_3 および n_4 の少なくとも1つが1の場合、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は独立して0または1を表す。好適な第1単位は、エーテル-フェニル-ケトン-フェニル-エーテル-フェニル-ケトン-フェニル（つまり、 $n_1 = 0$ 、 $n_2 = 1$ 、 $n_3 = 1$ 、 $n_4 = 0$ ）、エーテル-フェニル-ケトン-フェニル-ケトン-フェニル-エーテル-フェニル-ケトン-フェニル-ケトン-フェニル（つまり、 $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1$ ）およびエーテル-フェニル-ケトン-フェニル-エーテル-フェニル-ケトン-フェニル-ケトン-フェニル（つまり、 $n_1 = 0$ 、 $n_2 = n_3 = n_4 = 1$ ）である。

【0063】

前記第2イオン伝導性単位は、式XVIIであり得る。

【0064】

【化12】



XVII

【0065】

上記式中、式中、IEUはイオン交換部位（例えば、スルホン化される）を組み込む単位を指し、 n_5 、 n_6 および n_7 の合計が1以上の場合に、 n_5 、 n_6 および n_7 は0または1を表す。好ましくは、IEUは、イオン交換部位が提供されたフェニル基、ピフェニル基または2置換ナフタレン基である。好適な第2単位は、 $-エーテル-IEU-エーテル-フェニル-スルホン-フェニル-$ （つまり、 $n_5 = 1$ であり、 $n_6 = n_7 = 0$ ） $-エーテル-IEU-エーテル-フェニル-ケトン-フェニル-$ （つまり、 $n_5 = 0$ 、 $n_6 = 1$ 、 $n_7 = 0$ ）および $-エーテル-IEU-エーテル-フェニル-ケトン-フェニル-ケトン-$ （つまり、 $n_5 = 0$ 、 $n_6 = n_7 = 1$ ）である。式中、IEUは、上記した任意の部

10

20

30

40

50

分を表す。

【0066】

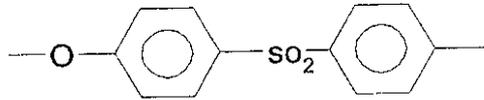
好適な任意の第3単位は、一般式XVIIIIを有する。



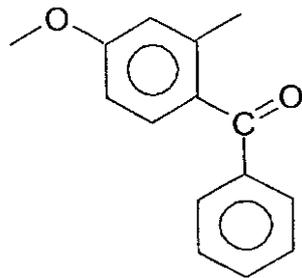
上記式中、 n_8 は0または1であり、 n_9 は0、1または2であり、AMORは例えば、式IXX、式XX、式XXIの非晶質性単位である。

【0067】

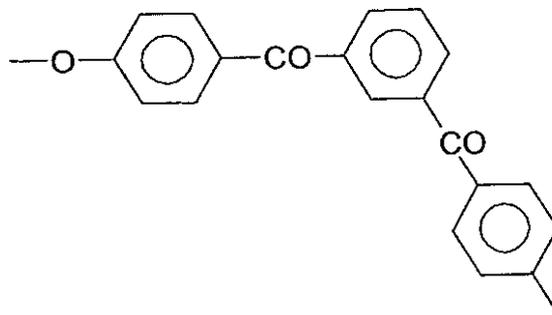
【化13】



IXX



XX



XXI

【0068】

式XVIIIIの第3単位のフェニル基は、示された基によって1,3-置換または1,4-置換され得る。好ましくは、これらの基は、1,4-置換されている。

好適な第3単位は、エーテル-フェニル-スルホン-フェニル-AMOR-(つまり、式XVIIIIにおいて $n_8=1$ 、 $n_9=0$)、-エーテル-フェニル-ケトン-フェニル-ケトン-AMOR-(つまり、 $n_8=0$ 、 $n_9=2$)、-エーテル-フェニル-ケトン

10

20

30

40

50

- フェニル - AMOR - (つまり、 $n_8 = 0$ 、 $n_9 = 1$) である。式中、AMORは部分 I X X、部分 X X または部分 X X I を表し、特に部分 I X X または部分 X X を表す。

【0069】

1つ以上の第1反復単位および1つ以上の前記第2反復単位を有するコポリマーを調製し得る。

前記第1ポリマー材料が記載したコポリマーの場合、例えば、上記した前記第1反復単位および第2反復単位のコモノマー単位のモル%は、前記成形ポリマー材料の調製に使用し得る溶媒配合物および/または他の溶媒、特に水における材料の溶解度を変えるために変更され得る。同様に、コモノマー単位のモル%は、結晶度および/または結晶可能性 (crystallisability) の程度を変えるために変更され得る。ホモポリマーについては、結晶度および/または結晶可能性の程度は、イオン交換部位を備えた官能基化レベルによって決定され得る。

10

【0070】

フェニル部分がスルホン化される場合、モノスルホン化のみされ得るが、これが好ましい。しかし、場合によっては、2スルホン化または多スルホン化を行うことが可能になり得る。

【0071】

適切には、「A^{*}」は、前記第1イオン伝導性ポリマー材料における前記第1の結晶性または結晶可能な単位のモル%を表し、「B^{*}」は、前記第2イオン交換単位のモル%を表し、「C^{*}」は、前記第3非晶質性単位のモル%を表す。

20

【0072】

A^{*}は、5以上が好ましく、10以上であり得る。A^{*}は、好ましくは、70未満であり、より好ましくは60未満、特に40未満である。B^{*}は、適切には、10以上、好ましくは20以上、より好ましくは30以上である。B^{*}は、好ましくは、70未満であり、より好ましくは60未満、特に50未満である。C^{*}は、適切には、50以上、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、特に30以上である。C^{*}は、80未満、好ましくは70未満であり得る。

【0073】

前記第1イオン伝導性ポリマー材料のガラス転移温度 (T_g) は、144 以上、適切には150 以上、好ましくは154 以上、より好ましくは160 以上、特に、164 以上であり得る。場合によっては、 T_g は、170 以上または190 以上または250 超または、さらに300 を超えてもよい。

30

【0074】

前記第1ポリマー材料内部粘度 (IV) は、0.1以上、適切には0.3以上、好ましくは0.4以上、より好ましくは0.6以上、特に0.7以上 (0.8以上の換算粘度 (RV) に対応する) であり得る。RVは、比重1.84 g cm⁻³ の濃硫酸中のポリマー溶液にて25 で測定され、前記溶液は、溶液100 cm³ 当り、1 g のポリマーを含む。IVは、比重1.84 g cm⁻³ の濃硫酸に溶かしたポリマー溶液にて25 で測定され、前記溶液は、溶液100 cm³ 当り、0.1 g のポリマーを含む。RVおよびIVの両方の測定では、共に約2分の溶媒流動時間を有する粘度計を適切に用いる。

40

【0075】

前記イオン伝導性ポリマー材料の当量 (EW) は、850 g / モル未満が好ましく、より好ましくは800 g / モル未満、特に、750 g / モル未満である。EWは、300、400または500 g / モルより大きくなり得る。

【0076】

以降に記載のように、測定したイオン伝導性ポリマー材料の沸騰水取り込みは、適切には350%未満、好ましくは300%未満、より好ましくは250%未満である。

前記第1ポリマー材料の主要な融解吸熱 (T_m) ピークは、300 以上であり得る。

【0077】

前記第1ポリマー材料が少なくともある程度の結晶度を有するか、または結晶可能であ

50

る場合、本方法の段階 (i i) において選択される前記溶媒配合物は、前記第 1 ポリマー材料の結晶度を増大させるために相応しい前記第 2 溶媒部分を適切に含み、前記第 1 溶媒部分の存在と無関係にこれを適切に行うことができる。例えば、固体型の前記第 1 ポリマー材料は、前記第 2 溶媒部分中に浸漬し得る。それによって、一定期間後、該ポリマー材料の結晶度が増大され得る。前記溶媒配合物中の水は、適切には、前記溶媒配合物が前記第 2 溶媒部分のみを含む場合と比較して前記第 1 ポリマー材料を溶解する溶媒配合物の能力を改良するのに相応しい。しかし、水は、前記第 2 溶媒部分に記載のように前記第 1 ポリマー材料の結晶度を増大させるためには相応しくない。

【 0 0 7 8 】

前記溶媒配合物は、さらに、溶媒部分を含み得る。例えば、溶媒配合物は、前記第 2 溶媒部分の任意の特徴を有し得る第 3 (および別の) 溶媒部分を含み得る。しかし、好ましくは、前記溶媒配合物は、記載のように結晶度を増大させるために相応しい単一溶媒のみを含む。

【 0 0 7 9 】

前記複合配合物は、第 4 溶媒部分を含み得る。前記第 4 溶媒部分は、第 1 イオン伝導性ポリマー材料が溶解され得るか、または前記第 1 イオン伝導性ポリマー材料を溶解させた後に複合配合物に添加し得る複合配合物の部分であり得る。前記第 4 溶媒部分は、適切に選択され、前記成形ポリマー材料の形成および / または性質を最適化する。例えば、前記成形ポリマー材料がフィルムの場合、単体の平滑なフィルムの形成を最適化し得る。前記第 4 溶媒は、可塑化作用を有し得る。適切な第 4 部分の例は、NMP およびジメチルアセトアミド (DMA C) である。

【 0 0 8 0 】

前記溶媒配合物のアイデンティティ (i d e n t i t y) 、前記第 1 溶媒部分および前記第 2 溶媒部分のアイデンティティおよび / または相対量、前記第 1 ポリマー材料が前記溶媒配合物に溶解される温度および / または圧力および / または溶解すべき前記第 1 ポリマー材料の量は、前記第 1 ポリマー材料のアイデンティティ / および / または (結晶性または結晶可能材料について) 溶解前の固有結晶度 (i n h e r e n t c r y s t a l l i n i t y) および / または結晶化度の増加が望ましい程度に応じて選択され得る。

【 0 0 8 1 】

例えば、選択された第 1 ポリマー材料が、前記第 2 溶媒部分への固有溶解度が比較的低ければ、より多くの前記第 1 溶媒部分を前記溶媒配合物に含めて、前記溶媒配合物に溶解される前記第 1 ポリマー材料の満足のいく濃度を提供し得る。例えば、前記第 1 ポリマー材料が、非晶質性 (任意に結晶可能な) ポリマーであれば、前記第 2 溶媒部分への溶解度は、 (より高い結晶化度を有する類似のポリマー材料と比較して) より高くなり得、従って、前記配合物中により多量の前記第 2 溶媒部分を含めることが可能になり得るため、このようにより多量が存在することにより、前記第 1 ポリマー材料が結晶性 / 結晶可能な場合、前記第 1 ポリマー材料の結晶度と比較して前記成形ポリマー材料の結晶度において比較的大きな差が得られやすくし得る。また、一般的な表現において、第 1 溶媒部分および第 2 溶媒部分の量比は、一定範囲の結晶性の第 1 ポリマー材料が前記溶媒配合物に溶解できるように変更され得る。

【 0 0 8 2 】

前記溶媒配合物中の前記第 1 溶媒部分の体積と前記第 2 溶媒部分の体積との比の範囲は、適切には 0 . 2 ~ 5 、好ましくは 0 . 4 ~ 2 . 0 、特に 0 . 5 ~ 1 . 5 である。

前記溶媒配合物中の前記第 1 溶媒部分の % v / v は、10 % v / v 以上が好ましく、より好ましくは 20 % v / v 以上である。実施形態によっては、% v / v は、30 % v / v 以上であり得る。適切には、% v / v は、90 % v / v 未満、好ましくは 80 % v / v 未満、より好ましくは 70 % v / v 未満、特に 65 % v / v 未満である。場合によっては、% v / v は、60 % v / v 未満になり得る。

【 0 0 8 3 】

前記第 2 溶媒部分の % v / v は、適切には 10 % v / v 以上、好ましくは 25 % v / v

10

20

30

40

50

以上、より好ましくは35% v/v以上、特に40% v/v以上である。

前記溶媒配合物は、0~30% v/v、好ましくは0~25% v/vの前記第3溶媒部分を含み得る。

【0084】

前記複合配合物が第4溶媒部分を含むとき、前記複合配合物中の前記第4溶媒部分の% v/vの範囲は、0~10% v/v、好ましくは0~7.5% v/v、特に0~5% v/vであり得る。

【0085】

好ましくは、前記複合配合物は、10% v/v以下、より好ましくは7.5%以下、特に5%以下のNMPを含む。

本方法において、前記複合配合物は、他の溶解成分または分散成分を含み得る。例えば、前記第1ポリマー材料は、1種類以上の他のポリマー材料と共に前記溶媒配合物に溶解されて、前記複合配合物が調製され得る。前記の1種類以上の他のポリマー材料は、非晶質性または結晶性/結晶可能であり、記載された前記第1イオン伝導性ポリマー材料の任意の特徴を有し得るイオン伝導性ポリマー材料から選択され得るか、または非伝導性ポリマー材料および/または非晶質性ポリマー材料であり得る。前記複合配合物を調製するため、前記溶媒配合物に溶解される全ポリマー材料の適切には50wt%以上、好ましくは70wt%以上、より好ましくは85wt%以上、特に95wt%以上が前記第1イオン伝導性ポリマー材料から構成される。好ましくは、前記溶媒配合物に溶解される唯一のイオン伝導性ポリマー材料(好ましくは唯一のポリマー材料)は、前記第1ポリマー材料である。

【0086】

前記成形ポリマー材料の前記所望の形状は、好ましくは、所定の形を適切に有する所定の形状である。前記所望の形状は、例えば、燃料電池のイオン伝導性膜または電極、例えば、ガス拡散電極のイオン伝導性成分の一部を含むことが好ましい。前記第1ポリマー材料は、好ましくは、前記溶媒配合物に溶解した前記第1ポリマー材料を注入成形する段階を含む工程において、前記の所望の形状に形成される。

【0087】

前記成形ポリマー材料を含み、好ましくは本質的に前記成形ポリマー材料からなる膜は、本方法において形成され得る。したがって、この場合、前記膜は、例えば、燃料電池または電解槽(electrolyser)のPEMを画成し得る単体材料(unitary material)からなる。次の段階において、触媒材料を、前記膜の両面で接触させ得る。別法として、前記成形ポリマー材料は、例えば、複合イオン伝導性膜の複合膜の一部であり得る。

【0088】

本方法において、前記成形ポリマー材料は、様々な方法によって複合膜材料と結合されて、複合膜を形成し得る。例えば、支持のない(unsupported)伝導性ポリマーフィルム型の前記成形ポリマー材料は、前記複合膜材料と接触、例えば、積層化することができる。これに代わって(好ましくは)、前記複合膜材料または前記成形ポリマー材料のいずれか1つに、別の前記複合膜材料または前記成形ポリマー材料のいずれか1つを

【0089】

前記複合膜材料は、前記成形ポリマー材料を支持する支持体材料であり得る。この場合、前記複合膜材料は、好ましくは、前記成形ポリマー材料と比較して強く、および/または低い水吸収性を有する。

【0090】

別法として、前記成形ポリマー材料は、複合膜材料の支持体であり得る。

複合膜材料の例として、以下のようなものがある。

(A)適切には、多孔性フィルムとして提供される、ポリテトラフルオロエチレンを含むか、または好ましくは本質的にポリテトラフルオロエチレンからなる材料。このような支

10

20

30

40

50

持体材料は、国際特許出願公開第WO97/25369号および第WO96/28242号に記載の通りであり（ポリテトラフルオロエチレンに関するような前述の文献の内容は、参照により本明細書に援用する）、表面改質ポリテトラフルオロ・エチレンであり得る。

（B）任意に置換されたポリオレフィン、特に任意に置換されたポリプロピレンまたはポリエチレンおよび前述のいずれかのコポリマー。

（C）ポリベンザゾール（PBZ）またはポリアラミド（PARまたはケブラー（登録商標））ポリマーなどのリオトロピック液晶ポリマー。好適なポリベンザゾールポリマーには、ポリベンゾキサゾール（PBO）、ポリベンゾチアゾール（PBT）およびポリベンズイミダゾール（PBI）のポリマーがある。好適なポリアラミドポリマーには、ポリパラ・フェニレン・テレフタルアミド（PPTA）ポリマーがある。上述のポリマーの構造は、国際特許出願公開第WO99/10165号の表4に列挙されており、その内容は、参照により本明細書に援用する。

（D）ポリスルホン（PSU）、ポリイミド（PI）、ポリフェニレン・オキサイド（PPO）、ポリフェニレン・スルホキシド（PPSO）、ポリフェニレン・スルフィド（PPS）、ポリフェニレン・スルフィド・スルホン（PPS/SO₂）、ポリパラフェニレン（PPP）、ポリフェニルキノキサリン（PPQ）、ポリアリアルケトン、ポリエーテルスルホン（PES）およびポリエーテルケトン並びにポリエーテルエーテルケトンのポリマー、例えば、それぞれビクトレックス・ビーエルシー（Victrex Plc.）が販売するPEK（登録商標）ポリマーおよびPEEK（登録商標）ポリマー。

（E）ポリマーが結晶可能であるか、結晶性または非晶質性であり得ること、およびイオン交換部位を提供するように官能基化されないことを除いて、前記第1ポリマー材料について上記の部分I、部分IIおよび/または部分IIIおよび/または好適な反復単位IV、単位IV*、単位Vおよび単位V*を有するポリマー。

（F）単位I、単位IIおよび/または単位IIIの少なくとも幾つかが官能基化されて、適切には、前記第1ポリマー材料に関して本明細書に記載した種類のイオン交換部位を提供する、（E）に記載のポリマー。

（G）国際特許出願公開第WO99/10165号に記載のように、官能基化、特にスルホン化されて、イオン交換部位を提供する、（D）に記載のポリマー。

（H）国際特許出願公開第WO99/10165号に記載されたカルボキシル置換、ホスホニル置換またはスルホニル置換された過フッ素化ビニル・エーテルなどの過フッ素化アイオノマー。特に好適な例は、Journal of Electrochemical Society、第132巻、514-515頁（1985年）に記載されているペルフルオロスルホン酸アイオノマーである、NAFION（登録商標）。

（I）その内容を参照により本明細書に援用する国際特許出願公開第WO97/25369号に記載されている、
、
、
トリフルオロスチレンモノマー単位を含むイオン伝導性ポリマー。

（J）ポリスチレン・スルホン酸（PSSA）、ポリトリフルオロスチレン・スルホン酸、ポリビニル・ホスホン酸（PVPA）、ポリビニル・カルボン酸（PVCA）およびポリビニル・スルホン酸（PVSA）ポリマー、ならびにその金属塩を含むイオン伝導性ポリマー。

【0091】

複合膜材料がイオン伝導性材料ではない場合、複合膜材料は、前記成形ポリマー材料の支持体として機能することが好ましい。

複合膜材料に前記成形ポリマー材料が含浸される場合、前記複合膜材料は、織布または微孔性膜であり得る。前記複合膜材料が織布の場合、本方法は、織布を前記複合配合物と接触させ、前記織布に含浸させる段階を含み得る。その後、本方法は、前記溶媒配合物を除去し、前記織布の細孔に前記成形ポリマー材料を残す条件を提供する段階を含む。

【0092】

前記複合膜材料が、例えば、部分I、部分IIおよび/または部分IIIおよび/また

10

20

30

40

50

は好適な反復単位 I V、単位 I V *、単位 V および / または単位 V * を有する結晶性または結晶可能ポリマー材料である場合は、複合膜材料を、前記複合配合物と接触させ、可塑化し、場合によっては、材料の結晶度が增大し得る。

【 0 0 9 3 】

前記複合膜材料が微孔性膜の場合、本方法は、微孔性膜を前記複合配合物と接触させ、前記微孔性膜に含浸させる段階を含み得る。その後、本方法は、前記溶媒配合物を除去し、前記微孔性膜の細孔に前記成形ポリマー材料を残す条件を提供する段階を含む。

【 0 0 9 4 】

前記複合膜材料が微孔性膜の場合、膜の調製は、ある程度まで複合膜材料を可溶化する可溶化溶媒を含む溶媒配合物と複合膜材料とを接触させる段階を含み得る。次いで、本方法は、転相を生じさせるように配置された第 2 の溶媒、適切には水性の転相溶媒と複合膜材料とを接触させ、それによって前記複合膜材料を多孔性にする段階を含むことが好ましい。複合膜の一例は、ポリエーテルケトンに硫酸に溶かした溶液を注入成形後、水性溶媒、特に水を用いて転相することにより調製され得るポリエーテルケトンの微孔性膜を含み得る。次に、前記微孔性膜に、例えばアセトン / 水混合液を含む前記溶媒配合物中に第 1 イオン伝導性ポリマー材料を含む複合配合物を含浸してもよい。有利なことに、前記溶媒配合物は、ポリエーテルケトンの結晶度を増大させ得る。

【 0 0 9 5 】

上記の微孔性膜の含浸後、構成物は、適切には、複合膜材料上に前記第 1 イオン伝導性ポリマー材料の実質的に連続したフィルムを生成するように、後処理され得る。

複合膜材料が、イオン伝導性材料の場合、前記複合膜材料または前記成形ポリマー材料のいずれかが、別の成形ポリマー材料または膜材料のいずれかの 1 つの支持体として機能し得る。

【 0 0 9 6 】

複合膜材料または前記第 1 イオン伝導性ポリマー材料が他方の支持体として機能する場合、支持体を提供する材料は、上記したように微孔性にされて、その中に他の材料が含浸され得る。

【 0 0 9 7 】

前記方法の段階 (v) において前記溶媒配合物を除去する任意の適切な条件が提供され得る。便利なことに、前記配合物は、周囲温度より高い温度、例えば、50 以上で、好ましくは 150 未満の温度に設定された環境中で蒸発によって除去される。

【 0 0 9 8 】

本明細書に記載されている前記成形ポリマー材料は、燃料電池 (例えば、水素燃料電池または直接メタノール燃料電池) または電解槽に使用され得る。前記成形ポリマー材料は、例えば、限外濾過、精密濾過または逆浸透の濾過 (濾過膜の部品として) でも使用され得る。

【 0 0 9 9 】

前記成形ポリマー材料の、以下に挙げる別の用途も考慮される。

- 1 . 水素 / 酸素の電気化学的燃料電池で用いられる反応に対する逆化学反応を伴うプロトン交換膜に基づいた水電気分解。
- 2 . 一般に、塩水溶液の電気分解を伴い、塩素および水酸化ナトリウムを生成し、副生成物として水素を有する塩素アルカリ電気分解。
- 3 . 複合膜の化学的不活性および高い電気伝導率による、従来のバッテリーにおける電極セパレータ。
- 4 . イオン選択性電極、特に、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} イオンのなどの特定のイオンが電位差測定のために使用される電極。成形ポリマー材料は、イオン交換膜の電気伝導率が湿度に応じて変化するため、湿度センサー用のセンサー材料に用いることも可能であろう。
- 5 . イオン交換クロマトグラフィーによる分離用のイオン交換材料。このような用途の代表例としては、水の脱イオン化と脱塩 (例えば重金属汚染水の精製)、イオン分離 (例えば希土類元素の金属イオン、超ウラン元素) および干渉するイオン種の除去がある。

10

20

30

40

50

6. 分析用予備濃縮技術(ドナン透析)において用いられるイオン交換膜。この技術は、通常、分析すべき希薄なイオン種を濃縮する分析化学処理において用いられる。

7. 電気透析におけるイオン交換膜。ここでは、電流を駆動力として、イオン溶液の成分を分離するために膜が使用される。電気分解の用途としては、産業規模の淡塩水の脱塩、ボイラー補給水(boiler feed make-up)および化学処理水の調製、糖溶液の脱灰、柑橘類ジュースの脱酸、アミノ酸分離、その他がある。

8. 透析用途における膜。本用途では、溶質は、その濃度勾配に従って、膜の一方側(供給側)から他方側まで拡散する。分子の大きさの差から生じる膜を通過する拡散速度の差の結果として溶質間の分離が生じる。このような用途としては、血液透析(人工腎臓)およびビールからのアルコールの除去が含まれる。

9. ガス分離(ガス浸透)および浸透気化(permeation)(液体浸透)技術における膜。

10. 水の分割(water splitting)、および続く廃水溶液からの酸および塩基の回収において用いられるバイポーラ膜。

【0100】

前記成形ポリマー材料の最も好適な用途は、燃料電池の高分子電解質膜の一部、または実質的に電解質膜の全体として用いることである。

本発明の第2態様によると、第1態様に従う方法で調製されたポリマー材料と触媒材料とを会合させる段階を含む、膜電極アセンブリの調製方法を提供する。前記ポリマー材料は、前記第1態様に従って記載したように複合膜の成分であり得る。

【0101】

本発明の第3態様によると、第2態様に従って記載したように調製された膜電極アセンブリが提供される。

本発明の第4態様によると、第1態様、第2態様または第3態様に従って記載したようなポリマー材料および/または膜電極アセンブリを前記燃料電池の他の成分と結合する段階を含む燃料電池の製造方法が提供される。

【0102】

本発明の第5態様によると、本発明の第1態様、第2態様、第3態様および第4態様に従って記載したようなポリマー材料および/または膜電極アセンブリを組み込む燃料電池(例えば、水素燃料電池または直接メタノール燃料電池)を提供する。

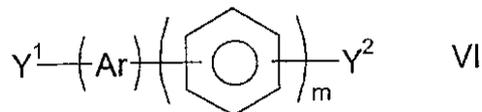
【0103】

本明細書に記載される単位I、単位II、単位III、単位IV、単位IV*、単位Vおよび/または単位V*を有するポリマーは、

(a)一般式VIの化合物を重縮合する段階と、

【0104】

【化14】



【0105】

(式中、Y¹はハロゲン原子または-EH基を表し、Y²はハロゲン原子を表すか、またはY¹がハロゲン原子を表す場合は、Y²はE'H基を表す)

(b)一般式VIの化合物を

【0106】

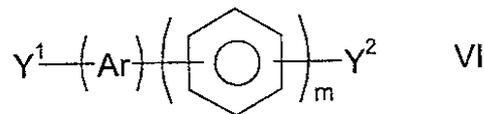
10

20

30

40

【化 1 5】



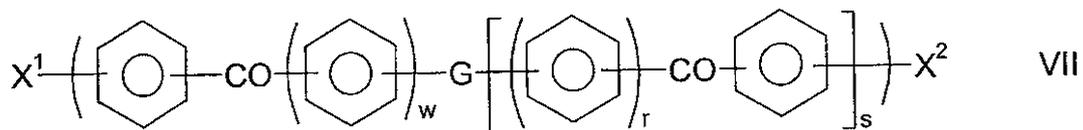
【 0 1 0 7】

式 V I I の化合物

【 0 1 0 8】

【化 1 6】

10



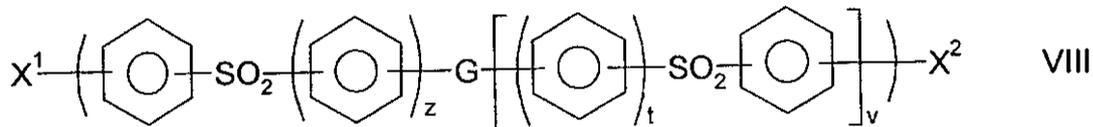
【 0 1 0 9】

および / または式 V I I I の化合物と重縮合する段階と、

【 0 1 1 0】

【化 1 7】

20



【 0 1 1 1】

(式中、 Y^1 はハロゲン原子または $-E H$ 基 (または適当であれば、 $-E' H$) を表し、 X^1 は別のハロゲン原子または $-E H$ 基 (または適当であれば、 $-E' H$) を表し、 Y^2 はハロゲン原子または $-E' H$ 基を表し、 X^2 は別のハロゲン原子または $-E' H$ (または適当であれば、 $-E H$ 基) を表す)

30

(c) 任意に、項 (a) に記載される工程の生成物と項 (b) に記載される工程の生成物との共重合を行う段階と、によって調製され得る。

上記式中、単位 V I、単位 V I I および / または単位 V I I I のフェニル部分は任意に置換され、化合物 V I、化合物 V I I および / または化合物 V I I I は任意にスルホン化され、 Ar 、 m 、 w 、 r 、 s 、 z 、 t 、 v 、 G 、 E および E' は、 E および E' が直接結合を表さないこと以外は上記の通りである。また、本工程は、前記ポリマーを調製するために、項 (a)、項 (b) および / または項 (c) に記載される反応生成物をスルホン化および / または架橋化することも任意に含む。

40

【 0 1 1 2】

場合によっては、ポリマーの形成の後に、調整されたポリマー、より具体的には該ポリマーのフェニル基が、本明細書中に上記した基で任意に置換され得る。

好ましくは、 Y^1 、 Y^2 、 X^1 および / または X^2 は、ハロゲン原子、特にフッ素原子、ハロゲン原子に対してオルト位またはパラ位に配置される活性基、特にカルボニル基またはスルホン基を表す。

【 0 1 1 3】

好適なハロゲン原子は、フッ素原子および塩素原子であり、フッ素原子が特に好ましい。好ましくは、ハロゲン原子は、活性基、特にカルボニル基に対してメタ位またはパラ位に配置される。

50

【0114】

項(a)に記載される工程が行われる場合、好ましくは、 Y^1 および Y^2 のうちの一方はフッ素原子を表し、もう一方はヒドロキシル基を表す。この場合、より好ましくは、 Y^1 はフッ素原子を表し、 Y^2 はヒドロキシル基を表す。有利なことに、Arが構造(i)の部分を表し、mが1を表す場合、項(a)に記載される工程が用いられ得る。

【0115】

項(b)に記載される工程が行われる場合、好ましくは、 Y^1 および Y^2 はそれぞれヒドロキシル基を表す。好ましくは、 X^1 および X^2 は、それぞれハロゲン原子、適切には同じハロゲン原子を表す。

【0116】

記載される重縮合反応は、塩基、特に、アルカリ金属炭酸塩またはアルカリ金属重炭酸塩、あるいはこれら塩基の混合物の存在下で適切に行われる。反応において使用される好適な塩基には、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウム並びにこれらの混合物が含まれる。

【0117】

記載される重縮合反応において調製されるポリマーのアイデンティティ(identity)および/または性質は、反応のプロファイル、使用する塩基のアイデンティティ、重縮合の温度、使用する溶媒および重縮合の時間によって変化し得る。また、調製されるポリマーの分子量は、過剰のハロゲン反応物質またはヒドロキシ反応物質を用いることにより制御され得る。過剰とは、例えば、0.1~5.0モル%の範囲にある。

【0118】

一般式VI、一般式VIIおよび一般式VIIIの化合物を伴う前記重縮合反応により調製されるポリマーにおいて、一般式VI、一般式VIIおよび一般式VIIIの部分(末端基 Y^1 、 Y^2 、 X^1 および X^2 を除外して)は、規則的に連続している(つまり、前記1つの部分の単一単位が、別の前記部分または複数部分の単一単位によって分離されている)か、半規則的に連続している(つまり、前記1つの部分の単一単位が、全てが同じ長さではない別の部分または複数部分のストリングによって分離されている)か、不規則的に連続して(つまり、1つの部分の少なくとも幾つかの複合単位が、等しい長さになるか、等しい長さになり得ない別の部分のストリングによって分離されている)存在し得る。記載した部分は、エーテル基またはチオエーテル基を介して適切に結合される。

【0119】

また、間隔において位置する一対の-O-原子間に配置され、-O-原子の1つに結合された-フェニル-SO₂または-フェニル-CO-を含む、化合物VI、化合物VIIおよび化合物VIII中の部分は、重縮合反応で形成されたポリマーにおいて、先に記載のように、規則的に連続して、半規則的に連続してまたは不規則的に連続して存在し得る。

【0120】

試料採取したいずれのポリマーにおいても、ポリマーを構成する鎖は、合成条件、または個別に製造されたバッチのポリマーの慎重な混合のいずれかの結果、規則性において相互に等しくなるか、または異なり得る。

【0121】

一般式VI、一般式VIIおよび一般式VIIIの化合物は、市販されているか(例えば英国アルドリッチ[Aldrich]から入手)、および/または一般的にフリーデルクラフト反応を伴う標準的な技術およびそれに続く官能基の適当な誘導体化により調製され得る。本明細書に記載されるモノマーのいくつかの調製は、ピー・エム・ハーゲンローザー(P M Hergenrother)、ビー・ジェイ・ジャンセン(B J Jensen)とエス・ジェイ・ハーベンス(S J Hevens)、Polymer、第29巻358頁(1988年)、エイチ・アール・クリッヘルドルフ(H R Kricheldorf)とユー・デリウス(U Delius)、Macromolecules、第22巻517頁(1989年)、およびピー・エー・スタニランド(P A Staniland)、Bull. Soc. Chem. Belg.、第98巻(9-10)、

10

20

30

40

50

667頁(1989年)に記載されている。

【0122】

化合物V I、化合物V I Iおよび/または化合物V I I Iがスルホン化される場合、スルホン化されていない式V I、式V I Iおよび/または式V I I Iの化合物が調製され、このような化合物がスルホン化されてから重縮合反応が行われ得る。

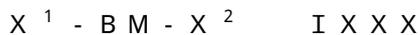
【0123】

本明細書に記載されているスルホン化は、濃硫酸(適切には、96% w/w以上、好ましくは97% w/w以上、より好ましくは98% w/w以上で、好ましくは98.5% w/w未満)中、昇温下で行われ得る。例えば、乾燥ポリマーを硫酸と接触させ、40より高い温度、好ましくは55より高い温度で1時間以上、好ましくは2時間以上、より好ましくは約3時間、攪拌しながら加熱し得る。所望の生成物は、適切には、冷却水と接触させることにより、沈殿されて、標準的技術により単離され得る。また、スルホン化は、米国特許第5362836号および/または欧州特許第EP0041780号に記載されているように行われてもよい。

10

【0124】

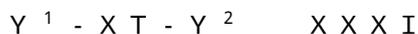
前記第1ポリマー材料が、上記の第1の結晶性または結晶可能な単位、第2イオン交換単位および第3非晶質性単位を含む場合、工程は、式I X X Xの化合物、



式X X Xの化合物、



および式X X X Iの化合物、



および式X X X I Iの化合物



を重縮合させて、それによってコポリマーを調製する段階を含み得る。上記式中、 Y^1 はハロゲン原子または-E H基(または、適当であれば、-E' H)を表し、 X^1 は別のハロゲン原子または-E H基(または、適当であれば、-E' H)を表し、 Y^2 はハロゲン原子または-E' H基を表し、 X^2 は別のハロゲン原子または-E' H基(または、適当であれば、-E H)を表し、 Z^1 および Z^2 はハロゲン原子または-E H基(または、適当であれば、E' H)を表す。

20

30

さらに上記式中、B Mは塩基モノマーの部分を表し、S Uは官能基化されているか、または官能基化可能で(適切には、コポリマー中の他の部分と無関係に)、イオン交換部位を提供できる部分を表し、X Tは結晶性または結晶可能部分の一部分を表し、A Mは非晶質性部分の部分を表す。

【0125】

重縮合反応は、上記したように行われ得る。

上記した式X V Iの第1結晶性/結晶可能な単位は、好ましくは、モノマーが、そのハロゲン末端基または水酸末端基間に-C O-または-O-基によって分離される1つのフェニル部分のみ(つまり、多フェニレン部分)を含む場合、ジヒドロキシ含有モノマーとジハロゲン含有モノマーの反応によって調製される。上記した式X V I Iの第2イオン伝導性単位は、好ましくは、ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシベンゼンまたはジヒドロキシナフタレンをハロゲン含有モノマーと反応させた後、単位を後スルホン化することによって調製される。式X V I I Iの任意の第3単位は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたは2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンハロゲン含有モノマーと反応させることによって調製され得る。

40

【0126】

スルホン化後、結晶性/結晶可能であるポリマーの調製用モノマーの好適な組み合わせは、下の表1および表2に詳述されている。表中、各列の*は、好適なポリマーを調製するために使用できるモノマーを示す。表において、以下の略語が用いられる。

B P - 4, 4' ジヒドロキシビフェニル

50

HQ - ヒドロキノン

DHN - ジヒドロキシナフタレン (例には、1, 5 -、1, 6 -、2, 3 -、および 2, 7 - がある)

BDF - 4, 4' ジフルオロベンゾフェノン

DCDPS 4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン

DKDH 1, 4 - ビス - (4 - ヒドロキシベンゾイル) ベンゼン

DKDF 1, 4 - ビス - (4 - フルオロベンゾイル) ベンゼン

DHB - 4, 4' ジヒドロキシベンゾフェノン

2, 4 - DHB 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン

Bis - S 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン

【0127】

【表 1】

表 1

BP	HQ	DHN	BDF	DKDF	DHB	2,4-DHB	Bis-S
*			*		*		
*			*		*		*
*			*		*	*	
*			*				*
*			*			*	
*				*	*		
*				*	*		*
*				*	*	*	
*				*			*
*				*		*	
	*		*		*		
	*		*		*		*
	*		*		*	*	
	*		*				*
	*		*			*	
	*			*	*		
	*			*	*	*	
	*			*			*
	*			*		*	
		*	*		*		
		*	*		*		*
		*	*		*	*	
		*	*				*
		*	*			*	
		*		*	*		
		*		*	*		*
		*		*	*	*	
		*		*			*
		*		*		*	

10

20

30

40

【表 2】

表 2

BP	HQ	DHN	BDF	DKDF	DKDH	2,4-DHB	Bis-S
*			*		*		
*			*		*		*
*			*		*	*	
*			*				*
*			*			*	
*				*	*		
*				*	*		*
*				*	*	*	
*				*			*
*				*		*	
	*		*		*		
	*		*		*		*
	*		*		*	*	
	*		*				*
	*		*			*	
	*			*	*		
	*			*	*		*
	*			*	*	*	
	*			*			*
	*			*		*	
		*	*		*		
		*	*		*		*
		*	*		*	*	
		*	*				*
		*	*			*	
		*		*	*		
		*		*	*		*
		*		*	*	*	
		*		*			*
		*		*		*	

10

20

30

40

【0129】

表1の組み合わせのほか、1種類以上のさらに別のモノマーを含むより複雑な組み合わせが、例えば、BP + BDF + Bis + S + DCDPS + DHBから選択され得る。

本発明は、本明細書に記載されるイオン交換部位の提供の有無を問わず、任意の新規のポリマーにわたる。本発明は、表1および表2に記載されるモノマーから調製されたスルホン化前またはスルホン化後の任意の新規のポリマーに及ぶ。

【0130】

ポリマーの調製、および該ポリマーから膜を調製するための方法に関する詳細は、国際特許出願公開第WO00/15691号、国際出願公開第PCT/GB00/03449号、英国特許第0031209.0号、英国特許第0031208.2号および英国特許

50

第0031207.4号に記載されており、これらの内容は、参照により本明細書に援用する。

【0131】

特段の断りのない限り、以降に言及される化学物質はすべて、シグマ - アルドリッチケミカルカンパニー (Sigma - Aldrich Chemical Company、英国ドーセット所在) から入手されるような化学物質を用いた。

【0132】

本発明の具体的な実施例を、例として下記に記載する。

実施例 1 a

すりガラスのクイックフィット式の栓、スターラノスターラガイド、窒素注入口および排出口が取り付けられた700mlフランチグラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(89.03g、0.408モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(24.83g、0.133モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(66.73g、0.267モル)およびジフェニルスルホン(332g)を装填して、窒素にて1時間パージした。その後、内容物を窒素環境(nitrogen blanket)下において140~150に加熱して、ほぼ無色の溶液を形成した。窒素環境を維持している間、乾燥炭酸ナトリウム(42.44g、0.4モル)および炭酸カリウム(1.11g、0.008モル)を添加した。3時間にわたって徐々に315まで温度を上げ、次いで0.5時間維持した。

10

【0133】

反応混合物を冷却して、粉碎し、アセトンおよび水で洗浄した。生じたポリマーを120のエアオープン内で乾燥させた。該ポリマーは、400、1000秒⁻¹において0.6kNs m⁻²の熔融粘度を有した。

20

実施例 1 b

すりガラスのクイックフィット式の栓、スターラノスターラガイド、窒素注入口および排出口が取り付けられた700mlフランチグラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(89.03g、0.408モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(24.83g、0.133モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(53.65g、0.213モル)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン(11.37g、0.053モル)およびジフェニルスルホン(332g)を装填して、窒素にて1時間パージした。その後、内容物を窒素環境(nitrogen blanket)下において140~150に加熱して、ほぼ無色の溶液を形成した。窒素環境を維持している間、乾燥炭酸ナトリウム(43.24g、0.408モル)を添加した。3時間にわたって徐々に320まで温度を上げ、次いで1.5時間維持した。

30

【0134】

反応混合物を冷却して、粉碎し、アセトンおよび水で洗浄した。生じたポリマーを120のエアオープン内で乾燥させた。該ポリマーは、400、1000秒⁻¹において0.53kNs m⁻²の熔融粘度を有した。

実施例 1 c

実施例 1 cについては、コポリマーをヒドロキシ含有反応物質のモル比を変化させることにより調製した以外は、実施例 1 bの重縮合操作に従った。

40

【0135】

モル比およびMVの概要は、下の表Aに詳述されている。

実施例 1 dおよび実施例 1 e

実施例 1 dおよび実施例 1 eについては、コポリマーをヒドロキシ含有反応物質のモル比を変化させることにより調製した以外は、それぞれ実施例 1 aおよび実施例 1 bの重縮合操作に従った。

【0136】

上記実施例のモル比およびMVの概要は、下の表Aに詳述されている。BDF、BP、DHBおよびBis-Sの意味は、上記のとおりである。

50

【 0 1 3 7 】

【 表 3 】

表A

実施例	ポリマー組成 (モル比)				MV (kNsm ⁻²)
	BDF	BP	DHB	Bis-S	
1 a	1.02	0.33	—	0.67	0.62
1 b	1.02	0.33	0.133	0.536	0.53
1 c	1.02	0.33	0.268	0.402	0.38
1 d	1.02	0.40	—	0.6	0.26
1 e	1.02	0.40	0.24	0.36	0.60

10

【 0 1 3 8 】

実施例 2 (一般的スルホン化操作)

各ポリマーを98%硫酸中(3.84gのポリマー/100gの硫酸)、50で21時間攪拌することにより、実施例1a~1eのポリマーをスルホン化した。その後、反応溶液を攪拌した脱イオン水中に滴下させた。スルホン化されたポリマーは自由流動ビーズとして沈殿した。濾過によって回収後、pHが中性になるまで脱イオン水で洗浄し、続いて乾燥させた。一般的に、滴定により、100モル%のビフェニル単位がスルホン化され、該ビフェニル単位を含む2つの芳香族環の各々上に、エーテル結合に対してオルト位に、1つのスルホン酸基を与えることを確認した。

20

実施例 3 a (膜の作製)

ポリマーを下の表Bに記載された濃度および温度の溶媒系に溶解することにより、実施例2に記載されたスルホン化後に、実施例1a~1eのポリマーから膜を生成した。使用された濃度は、特定のポリマーが指定の溶媒系に溶媒され得る最大濃度とほぼ等しかった。表Bは、記載される他の溶媒系と比較するためだけにNMPを用いる結果を詳述する。「*」を含む溶媒系の場合は、特定のポリマーを示される溶媒系に溶解した後、5%v/vのNMPを溶液に添加し、次に注入成形した。

30

【 0 1 3 9 】

均質な溶液を清浄なガラスプレート上に注入成形し、次に、ガードナーナイフを使用して引き延ばして、400マイクロメートルのフィルムを得た。次に、溶媒を表Bに記載された温度で蒸発させた。

実施例 3 b (沸騰水の取り込み)

以下の一般的操作に従い、調製された膜の沸騰水取り込みを測定した。

【 0 1 4 0 】

5cm×5cmの膜試料を選択した。試料の厚さは、膜を注入成形するために使用された溶媒系中のポリマー濃度に関連した。膜を別々に沸騰した脱イオン水(500ml)中に60分間浸漬し、取り出して、リントフリー・ペーパーで素早く表面の水を除去し、秤量し、50のオープン内で1日間乾燥させ、デシケータ中で周囲温度まで冷まして、その後素早く秤量した。水の取り込み(water-uptake)%は、下記のように算出した。

40

$$\text{水の取り込み\%} = \frac{\text{湿潤重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100$$

評価された膜の結果を表Bに提供する。

【 0 1 4 1 】

以下の略字が表で使用される。

NMP - N-メチルピロリドン

50

DCM - ジクロロメタン
 MeOH - メタノール
 DMAc - ジメチルアセトアミド
 THF - テトラヒドロフラン
 MEK - メチル・エチル・ケトン
 EA - 酢酸エチル
 CHX - シクロヘキサノン

【0142】

【表4】

表B

後に実施例2 のスルホン 化を実施し たポリマー の実施例	EW 理論値	滴定に よる EW測 定値	溶媒系	溶媒比 (v/v)	濃度 %w/w	溶解温度 (°C)	蒸発温度 (°C)	沸騰水 取り込 み (%)
1 a	690	660	NMP	1	15	室温	100	165
1 a	—	—	水/アセトン*	0.5:0.5	15	室温	80	170
1 b	683	663	NMP	1	15	室温	100	160
1 b	—	—	水 /DCM/MeOH*	0.4:0.5:0.1	10	40~50	70	60
1 b	—	—	水/THF*	0.5:0.5	10	70~80	80	71
1 b	—	—	水/THF*	0.7:0.3	16	70~80	80	140
1 b	—	—	水/MEK/MeOH*	0.4:0.5:0.1	10	80~90	80	75
1 b	—	—	水/アセトン/EA*	0.4:0.4:0.2	7.5	60~70	80	74
1 b	—	—	水/アセトン*	0.35:0.65	10	60~70	80	88
1 b	—	—	水/アセトン*	0.50:0.50	10	60~70	80	102
1 b	—	—	水/アセトン/NMP	0.475:0.475 :0.05	10	60~70	80	105
1 b	—	—	水/アセトン/DMAc	0.475:0.475 :0.05	10	60~70	80	99
1 b	—	—	水/アセトン/MEK*	0.4:0.1:0.5	7.5	50~60	80	88
1 b	—	—	水/CHX/MeOH*	0.4:0.5:0.1	7.5	60~70	80	86
1 b	—	—	水/EA/MeOH*	0.25:0.5:0.2 5	6	室温	80	89
1 c	676	685	NMP	1	15	80	100	100
1 c	—	—	水/アセトン*	0.5:0.5	10	60~70	80	77
1 c	—	—	水/アセトン/NMP	0.475:0.475 :0.05	10	60~70	80	74
1 c	—	—	水/アセトン/DMAc	0.575:0.375 :0.05	10	60~70	80	85
1 c	—	—	水/アセトン/MEK*	0.65:0.25:0. 1	12	70~80	80	79
1 c	—	—	水/THF*	80:20	15	70~70	80	79
1 d	583	602	NMP	1	15	室温	100	520
1 d	—	—	アセトン/水*	0.5:0.5	10	室温	80	560
1 e	564	564	NMP	1	15	室温	100	550
1 e	—	—	アセトン/水*	0.5:0.5	10	60~70	80	154
1 e	—	—	THF/水*	0.5:0.5	10	70~80	80	143

【0143】

実施例4 広角X線散乱(WAXS)によるポリマーの結晶化度の測定

広角X線散乱(WAXS)により作成された測定値について「結晶化度」を規定するこ

10

20

30

40

50

とにより、1つの方法で結晶度を定量することができる。この手法により、WAXSパターンと関連させて測定値を定義する。WAXSパターンの測定された結晶ピーク面積は、そのパターンの選択された角度範囲の結晶と非晶質との合計の散乱の百分率とする。結晶化度は、第1近似として、おおまかに類似するポリマー材料の結晶度に比例する。結晶化度は、結晶度が0の場合、強制的に0に、結晶度が100%の場合、強制的に100%とする。

【0144】

実施例1a、実施例1bおよび実施例1cのポリマーの膜を、実施例2に記載のようにスルホン化した後、スルホン化された膜を実施例3aに記載のようにNMPおよびアセトン/水(0.5:0.5)から注入成形し、次に、下記のようにWAXSによって試験した。

10

【0145】

膜は、Cu K α 線およびKevexエネルギー分散型検出器を備えたジーメンス(Siemens)D5000X線回折装置を用いて分析した。対称性反射形態(symmetrical reflection geometry)で取り付けられた単一膜シートの測定を行った。プログラム式発散スリットを用いて、10~49°の2測定範囲にわたって試料表面の照射領域を6mmの長さに一定に維持した。

【0146】

それぞれNMPおよびアセトン/水から注入成形された実施例1aのスルホン化ポリマーから製造した膜のWAXSパターン、ならびにNMPから注入成形された実施例1bのスルホン化ポリマーから製造した膜のWAXSパターンは、ブロードな非晶質性散乱のみを示したが、NMPから注入成形された実施例1cの膜、ならびにアセトン/水から注入成形された実施例1bおよび実施例1cの膜のパターンは、非晶質性バンドに加えて、結晶ピークを示した。

20

【0147】

測定されたWAXSパターンは、まず、背景値補正を行い、空試験試料ホルダーの該当WAXSパターンを差し引くことによって分析した。生じたパターンを、類似するが、非晶質性の膜フィルムから測定されたパターンと、より結晶度の高い、相当する膜で観察されるパターンに該当する一群のピーク(約18.8°、20.8°、22.9°、29.1°および40.0°の2)とを組み合わせることによって適合させた。結晶化度は、適合されたピークおよび適合された非晶質性パターンの総面積の百分率とされるこれらのピークにより適合された総面積として算出した。

30

【0148】

結果を下の表に詳述する。

【0149】

【表5】

スルホン化した実施例のポリマー	結晶化度 (%)
NMPから注入成形された1a	0
アセトン/水(0.5:0.5)から注入成形された1a	0
NMPから注入成形された1b	0
アセトン/水(0.5:0.5)から注入成形された1b	0.5
NMPから注入成形された1c	2
アセトン/水(0.5:0.5)から注入成形された1c	7.6

40

【0150】

本出願に関連して、本明細書と同時に、あるいは本明細書に先立って出願され、本明細

50

書と共に公開されたすべての論文ならびに文献に読み手の注意を喚起するものであり、それらの論文および文献の全容を本明細書において参照により組み込むものとする。

【0151】

本明細書（任意の添付する特許請求の範囲、要約書および図面を含む）において開示される特徴の全て、および／または、同様に開示されたあらゆる方法または工程のすべての段階は、これらの特徴および／または段階の少なくともいずれかが互いに相容れないような組み合わせを除いて、任意の組み合わせとして組み合わせることが可能である。

【0152】

本明細書（任意の添付する特許請求の範囲、要約書および図面を含む）において開示される特徴のそれぞれは、特に断らない限りにおいて、同一かあるいは均等かあるいは同様の目的を果たす別の特徴にて置き換えることが可能である。すなわち、特に断らない限りにおいて、開示される各特徴は、同等もしくは同様な一連の一般的特徴のあくまで1つの実施例に過ぎない。

10

【0153】

本発明は、上述する実施形態の詳細に限定されるものではない。本発明は、本明細書（任意の添付する特許請求の範囲、要約書および図面を含む）において開示される特徴の内、任意の新規な1つの特徴もしくは任意の新規な組み合わせ、あるいは同様に開示されたすべての方法または工程の段階の内、任意の新規な1つもしくは任意の新規な組み合わせに及ぶものである。

【0154】

本明細書に記載された任意の発明または実施形態の任意の態様の任意の特徴を本明細書に記載された別の任意の発明または実施形態の任意の態様の任意の特徴と組み合わせ得る。

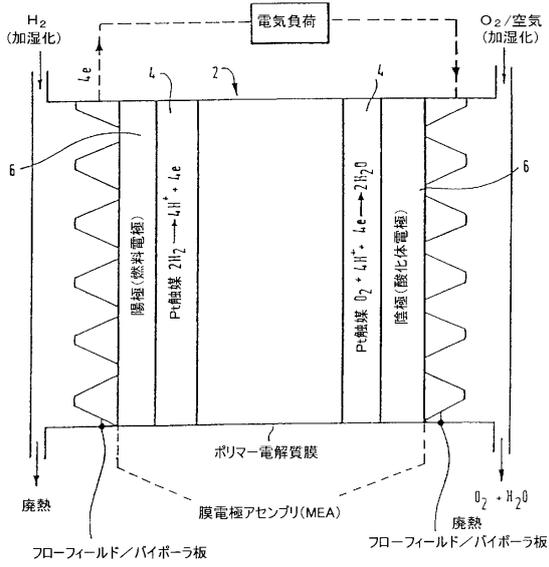
20

【図面の簡単な説明】

【0155】

【図1】高分子電解質膜燃料電池（PEMFC）を示す図。

【図1】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 8/02 P
H 0 1 M 8/10
- (74)代理人 100142907
弁理士 本田 淳
- (74)代理人 100149641
弁理士 池上 美穂
- (72)発明者 ロックリー、ジョン エドワード
イギリス国 LA 1 4 SN ランカスター ロスモイン ロード 10 ファースト フロア
フラット
- (72)発明者 ウィルソン、ブライアン
イギリス国 PR 3 1 J G ランカシャー ガースタング カブス ホワイト リー 1
- 審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 特表2000-501223(JP,A)
特開平11-034083(JP,A)
特開昭63-248409(JP,A)
特開平11-067224(JP,A)
特開昭61-115954(JP,A)
特開昭62-011505(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 5/00- 5/24
C08G 65/34- 65/48
C08G 75/00- 75/32
C08L 1/00-101/16