

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4241237号  
(P4241237)

(45) 発行日 平成21年3月18日 (2009. 3. 18)

(24) 登録日 平成21年1月9日 (2009. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 81/00 (2006. 01)

C O 8 G 81/00

C O 8 J 5/22 (2006. 01)

C O 8 J 5/22

C E Z

H O 1 B 1/06 (2006. 01)

H O 1 B 1/06

A

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 8/02

P

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-209252 (P2003-209252)  
 (22) 出願日 平成15年8月28日 (2003. 8. 28)  
 (65) 公開番号 特開2004-190003 (P2004-190003A)  
 (43) 公開日 平成16年7月8日 (2004. 7. 8)  
 審査請求日 平成18年7月13日 (2006. 7. 13)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-300084 (P2002-300084)  
 (32) 優先日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002093  
 住友化学株式会社  
 東京都中央区新川二丁目27番1号  
 (74) 代理人 100113000  
 弁理士 中山 亨  
 (72) 発明者 信田 浩志  
 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
 会社内  
 (72) 発明者 寺原 淳  
 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
 会社内

審査官 船岡 嘉彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体およびその用途

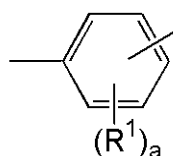
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

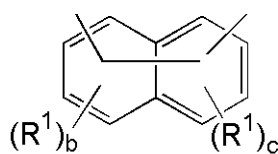
スルホン酸基が導入されたブロックおよび酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、酸基が実質的に導入されていないブロックが、下記一般式〔1〕で示されるハロゲン原子を含む繰り返し単位からなるブロックであり、スルホン酸基が導入されたブロックが、下記一般式〔5〕で示される繰り返し単位をからなるブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであり、数平均分子量が5000～1000000であることを特徴とするブロック共重合体。

$$- [Ar^1 - X - Ar^2 - X] - \quad [1]$$

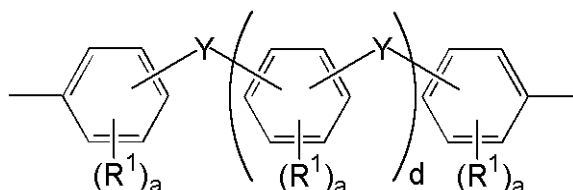
(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ は互いに独立に下式〔2〕、〔3〕または〔4〕で示される2価の芳香族基を表す。



[2]



[3]

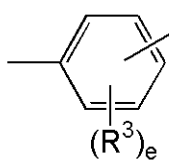


[4]

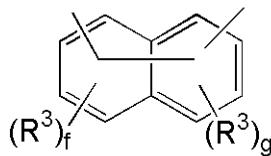
( $R^1$ は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロ

ゲン化アリール基、ヒドロキシル基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。R<sup>1</sup>が複数ある場合は、それらは同一であっても異なっているも良いし、R<sup>1</sup>同士が結合して環状の部分構造を形成していてもよい。a、b、cはそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、bとcの和は0～6であり、dは0～2の整数を表す。Yは、直接結合、-O-、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～6のアルキレンジオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表す。Yが複数ある場合は、これらは同一であっても異なっているもよい。R<sup>1</sup>、Y(複数ある場合は、そのうちの少なくとも1個)のいずれかはハロゲン原子を含む。R<sup>2</sup>は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表し、2つのR<sup>2</sup>は、同一であっていても異なっているも良く又環を形成していてもよい。))

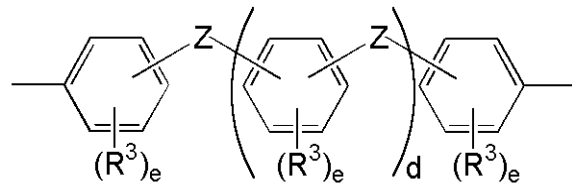
- [Ar<sup>3</sup>-X<sup>2</sup>-Ar<sup>4</sup>-X<sup>2</sup>]- [5]  
(式中、X<sup>2</sup>は酸素原子または硫黄原子を表す。Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>は互いに独立に下式[9]、[10]又は[11]で示される2価の芳香族基を表す。)



[9]



[10]



[11]

(R<sup>3</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表す。eは0～3の整数を表し、dは前記と同じ意味を表す。f、gは0～4の整数を表すが、fとgの和は0～5である。R<sup>3</sup>が複数ある場合は、これらは同一でも異なっているもよいし、R<sup>3</sup>同士が結合して環状の部分構造を形成していてもよい。Zは直接結合、-O-、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-N R<sup>4</sup>-、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～20のアルキレンジオキシ基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表し、Zが複数ある場合は、これらは同一でも異なっているもよい。R<sup>2</sup>は前記と同じ意味を、R<sup>4</sup>は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。))

#### 【請求項2】

ハロゲン原子を含むブロックにおけるハロゲン原子がフッ素原子であることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体。

#### 【請求項3】

請求項1又は2に記載のブロック共重合体を有効成分とする高分子電解質。

#### 【請求項4】

請求項3記載の高分子電解質を含有する高分子電解質膜。

#### 【請求項5】

請求項3記載の高分子電解質を含有する触媒組成物。

#### 【請求項6】

請求項4記載の高分子電解質膜および/または請求項5記載の触媒組成物を用いた燃料電池。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロック共重合体、なかでも燃料電池における高分子電解質として好適に用いられるブロック共重合体に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

固体高分子型燃料電池に用いられるプロトン伝導性の高分子電解質として、従来より、ナ

10

20

30

40

50

フィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするパーフルオロアルキルスルホン酸系の高分子電解質が、燃料電池に用いた際の特性に優れることから主に使用されてきている。しかしながらこの電解質は、製膜物のフィルム強度、耐熱性等が低いという問題があった。

#### 【 0 0 0 3 】

一方、耐熱性に優れフィルム強度の高い製膜物を与える高分子電解質として、芳香族ポリエーテルにスルホン酸基を導入した材料の研究も進められており、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン系（特許文献 1）の、あるいは、スルホン化ポリエーテルスルホン系（特許文献 2 および 3）の高分子が記載されている。

これらの材料系では一般に、導入されるスルホン酸基の量が多いほどプロトン伝導度が高くなるが、同時にポリマーの吸水率が高くなる傾向がある。そして、吸水性の高いポリマーから作成されたフィルムは、燃料電池に用いた場合、該電池使用中に生成する水によって大きな寸法変化を生じ強度が低下するという問題があった。

#### 【 0 0 0 4 】

この問題を解決する高分子として、既に、スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロック共重合体が提案されている（特許文献 4）。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【 特許文献 1 】

特表平 1 1 - 5 0 2 2 4 9 号公報

##### 【 特許文献 2 】

特開平 1 0 - 4 5 9 1 3 号公報

##### 【 特許文献 3 】

特開平 1 0 - 2 1 9 4 3 号公報

##### 【 特許文献 4 】

特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、ブロック共重合体について検討を重ねた結果、酸基が実質的に導入されていないブロックが、ハロゲン原子を含むという特定の繰返し単位からなるブロック共重合体が、一層耐水性に優れ、高分子電解質、とりわけ燃料電池のプロトン伝導膜として有用であることを見出し、本発明に至った。

#### 【 0 0 0 7 】

すなわち本発明は、酸基が導入されたブロックおよび酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、全てのブロックのうちの少なくとも一つのブロックにおける繰返し単位の一方向の末端基が、酸素及び／又は硫黄であって、かつ酸基が実質的に導入されていないブロックの繰返し単位の少なくとも一つが、ハロゲン原子を含むことを特徴とする実用的に優れたブロック共重合体及びその用途を提供するものである。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、ブロック共重合体とは 2 個以上のブロックが直接結合あるいは連結基を介して結合した高分子、すなわち繰返し構造の異なる 2 種類以上のブロックが複数組み込まれた高分子のことをいう。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明の共重合体は、スルホン酸基が導入されたブロックおよび酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有するものであるが、スルホン酸基が導入されたブロックとは、ブロックを構成する繰返し単位 1 個あたり平均 0 . 5 個以上のスルホン酸基が結合しているブロックのことをいう。一方、酸基が実質的に導入されていないブロッ

10

20

30

40

50

クとは、ブロックを構成する繰返し単位 1 個あたりの酸基導入量が平均 0.1 個以下であるブロックのことをいう。

#### 【0010】

本発明の共重合体は、酸基が実質的に導入されていないブロックにおける繰返し単位が、ハロゲン原子を含むことを特徴とするものである。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素などが挙げられ、中でもフッ素が好ましい。ここで、ハロゲン原子は、繰返し単位の主鎖に直接置換していても、側鎖に含まれていてもよい。主鎖にハロゲン原子が直接置換しているブロックとしては、例えば炭素数 6 ~ 18 のハロゲン化アリーレン基、炭素数 6 ~ 18 のハロゲン化アリーレンオキシ基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレンジオキシ基等のハロゲン原子が直接置換した基を含むポリエーテル類、ポリスルフィド類、ポリフェニレン類、ポリケトン類、ポリスルホン類等の高分子、さらにはポリ(ハロゲン化アルキレン)類などが挙げられる。

#### 【0011】

炭素数 6 ~ 18 のハロゲン化アリーレン基の代表例としては、例えば、テトラフルオロフェニレン基、オクタフルオロビフェニリレン基等が挙げられる。

炭素数 6 ~ 18 のハロゲン化アリーレンオキシ基の代表例としては、例えば、テトラフルオロフェニレンジオキシ基、オクタフルオロビフェニレンジオキシ基等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレン基の代表例としては、例えばジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロテトラメチレン基、1,1,2-トリフルオロ-2-クロロエチレン基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンタメチレン基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘプタメチレン基等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレンジオキシ基の代表例としては、例えばテトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロテトラメチレン-1,4-ジオキシ基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンタメチレンジオキシ基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘプタメチレンジオキシ基等が挙げられる。

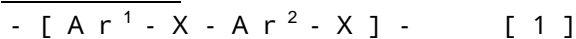
#### 【0012】

また側鎖にハロゲン原子を含むブロックとしては、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基等のハロゲン原子が置換した基を側鎖に含むポリエーテル類、ポリスルフィド類、ポリフェニレン類、ポリケトン類、ポリスルホン類等の高分子が挙げられる。

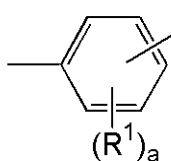
炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基の代表例としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基の代表例としては、例えばペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

#### 【0013】

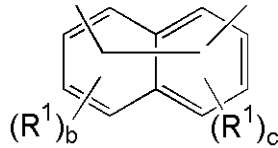
酸基が実質的に導入されていないブロックは、その繰返し単位が一般式 [1] で表されるものである。



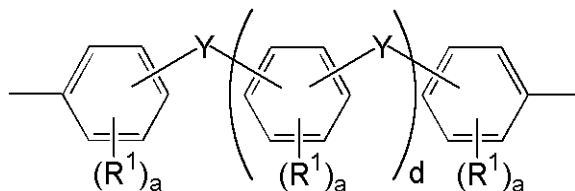
(式中、X は酸素原子または硫黄原子を表し、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は互いに独立に下式 [2] または [3] で示される 2 価の芳香族基を表す。



[2]



[3]



[4]

#### 【0014】

( $R^1$  は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、ハロ

10

20

30

40

50

ゲン化アリール基、ヒドロキシル基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。R<sup>1</sup>が複数ある場合は、それらは同一であっても異なっているとしても良いし、R<sup>1</sup>同士が結合して環状の部分構造を形成していてもよい。a、b、cはそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、bとcの和は0～6であり、dは0～2の整数を表す。Yは、直接結合、-O-、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～6のアルキレンジオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表す。Yが複数ある場合は、これらは同一であっても異なっているとしてもよい。R<sup>1</sup>、Y(複数ある場合は、そのうちの少なくとも1個)のいずれかはハロゲン原子を含む。R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表し、2つのR<sup>2</sup>は、同一であっても異なっているとしても良く又環を形成していてもよい。) )

10

#### 【0015】

ここで、R<sup>1</sup>における、炭素数1～10のアルキル基の代表例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキル基の代表例としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基の代表例としては、例えばペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子の代表例としては、例えばフッ素、塩素、臭素等が挙げられる。またR<sup>1</sup>同士が結合して環状の部分構造を形成している2個の基としては、例えばエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ブタジエニレン、エチレン-1,2-ジオキシ、ビフェニル-2,2'-ジイル等が挙げられる。

20

R<sup>1</sup>としては、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンが好ましく、中でもトリフルオロメチル基、フルオロ基がより好ましい。

#### 【0016】

またYにおける、炭素数1～6のアルキレン基の代表例としては、例えば、メチレン基、エチレン基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基の代表例としては、例えば、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロブチレン、1,1,2-トリフルオロ-2-クロロエチレン基等の他に、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンタメチレン基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘプタメチレン基等の部分ハロゲン化アルキレン基などが挙げられる。炭素数1～6のアルキレンジオキシ基の代表例としては、例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基の代表例としては、例えば、テトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロテトラメチレンジオキシ基等の他に、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンタメチレンジオキシ基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘプタメチレンジオキシ基等の部分ハロゲン化アルキレンジオキシ基などが挙げられる。

30

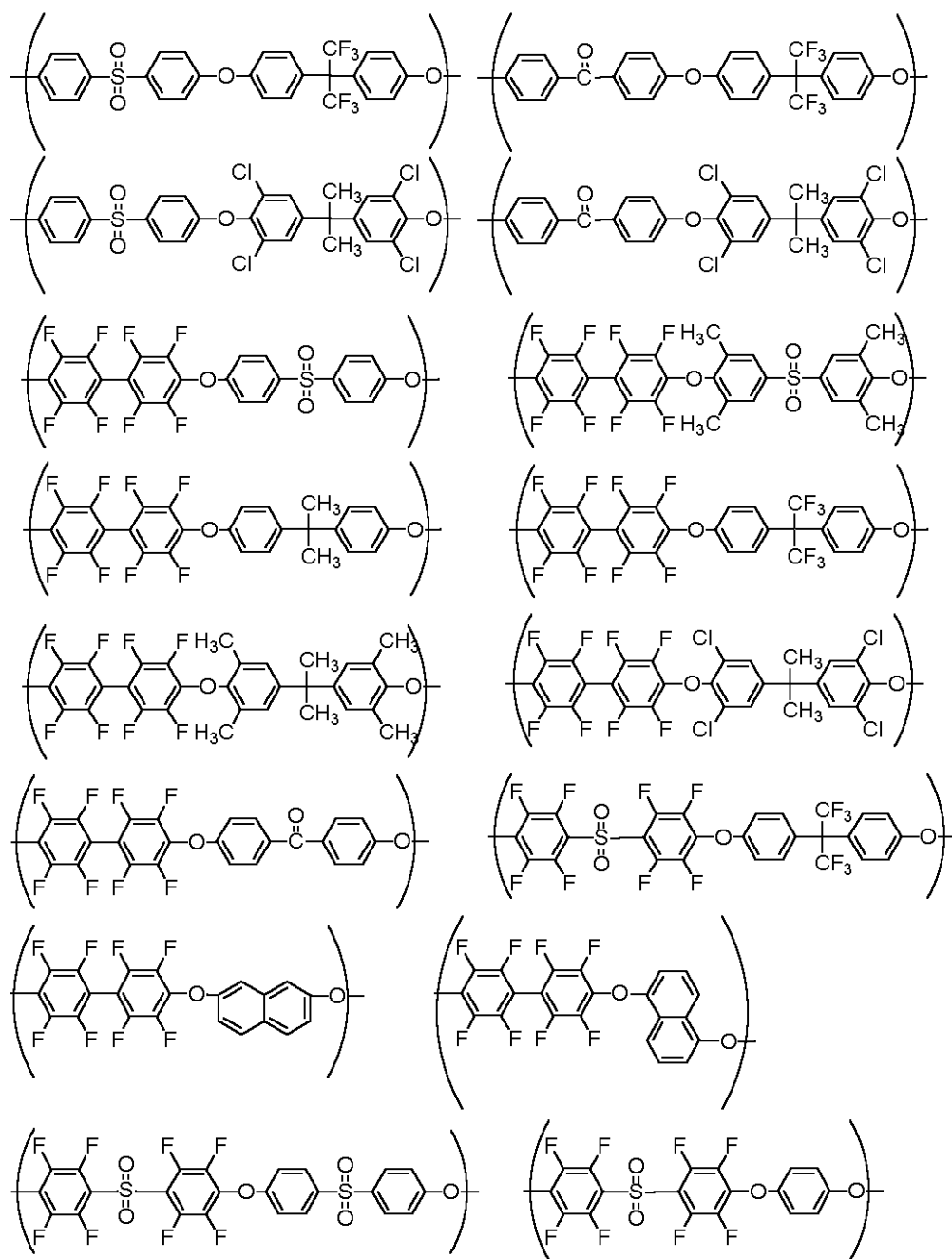
R<sup>2</sup>における炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基の代表例としては、例えば上記と同様のものが挙げられる。また2個のR<sup>2</sup>が環を形成する場合としては、メチレンの炭素と一緒にした例えばシクロヘキサン環、フルオレン環等が挙げられる。

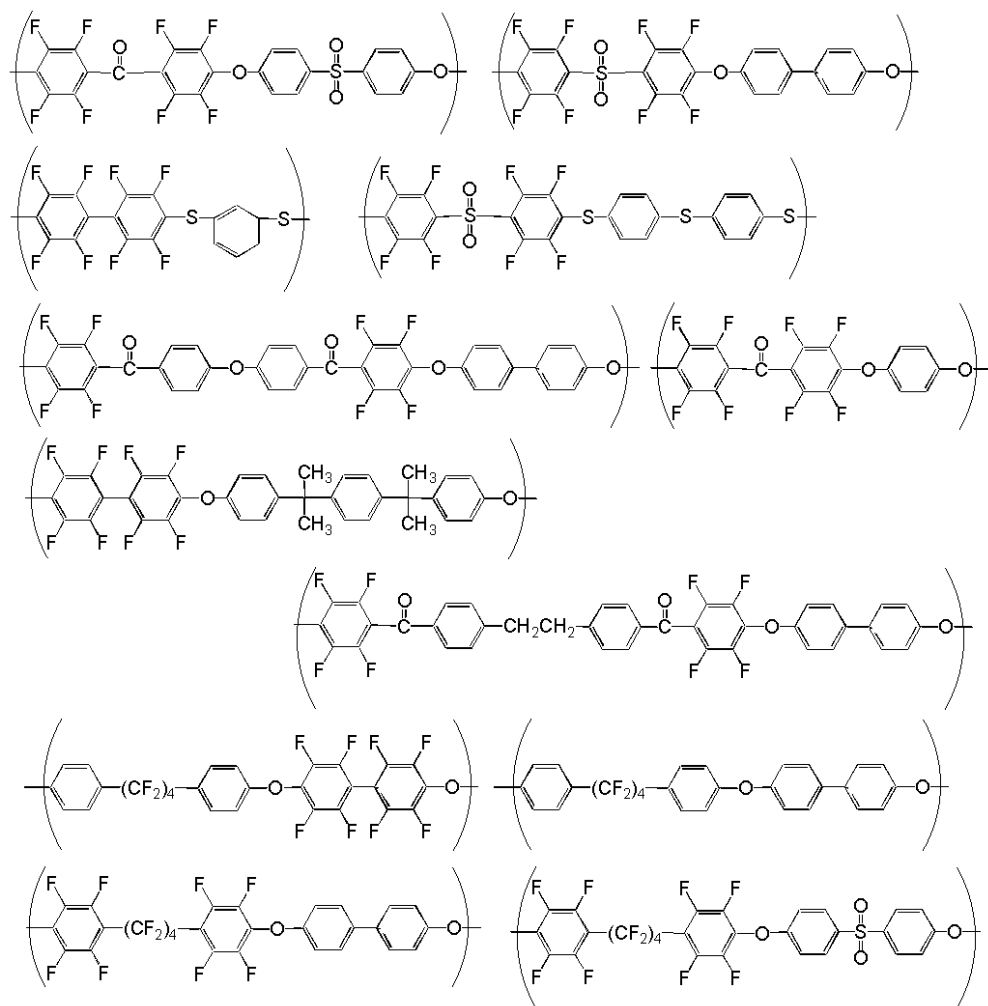
Yとしては直接結合、-O-、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基が好ましく、中でも-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-がより好ましい。

40

#### 【0017】

一般式[1]で表される繰り返し単位を有するブロックとしては、たとえば下記のような繰り返し単位構造を有するポリ(アリーレンエーテル)あるいはポリ(アリーレンスルフィド)が好ましく用いられる。





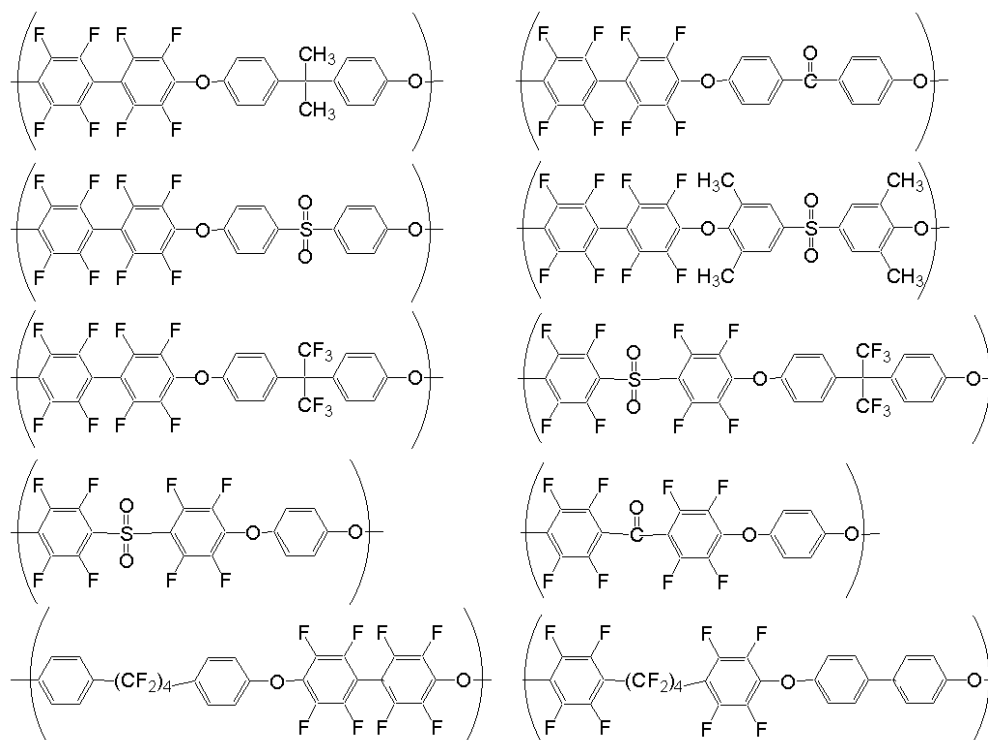
10

20

## 【 0 0 1 9 】

中でも、下記のような構造を有する繰り返し単位がさらに好ましい。

30



40

## 【 0 0 2 0 】

50

上記のような一般式〔１〕で表される繰返し単位を有するブロックの前駆体は、例えば、対応するジハロゲン化合物と対応するジオール化合物をアルカリ存在下に溶媒中で縮合する等の公知の方法により製造することができる。より具体的には、一般式〔１〕で示されるブロックの前駆体の一例である、ポリ（オキシ－４，４’－オクタフルオロビフェニレンオキシ－１，４－フェニレンスルホニル－１，４－フェニレン）は、例えば、デカフルオロビフェニルと４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホンを重縮合して製造することができる。

アルカリとしては、炭酸カリウム等、公知のものを用いることができる。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来るが、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチルピロリドン、 $N,N'$ -ジメチルイミダゾリジノン、ジフェニルスルホン等が好ましく用いられる。

重合反応の反応温度は、通常 20 ～ 300 、好ましくは 50 ～ 200 である。

#### 【００２１】

該ブロック前駆体の数平均分子量は 2000 ～ 500000 が好ましく、より好ましくは 5000 ～ 300000 であり、さらに好ましくは、8000 ～ 100000 のものが用いられる。数平均分子量が 2000 より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が 500000 より大きいと、後のブロック共重合工程あるいは製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

#### 【００２２】

本発明の共重合体は、上記のようなブロック、すなわち酸基が実質的に導入されていないブロックにおける繰返し単位が、ハロゲン原子を含むことを特徴とするものであるが、もう一方のブロックである酸基が導入されたブロックとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ（－メチルスチレン）、ポリ（アリーレンエーテル）、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）、ポリ（アリーレンスルフィド）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ（フェニルメチルシロキサン）、ポリ（ジフェニルシロキサン）、ポリ（フェニルメチルフォスファゼン）、ポリ（ジフェニルフォスファゼン）、エポキシ樹脂等からなるブロックに、スルホン酸基が導入されたブロックが挙げられる。

#### 【００２３】

スルホン酸基が導入されたブロックの繰返し単位におけるスルホン酸基の導入数は、通常、該繰返し単位あたり平均 0.5 個以上であるが、平均 1.0 個以上であることが好ましい。また、該繰返し単位を構成する芳香環あたり平均 0.5 個以上置換されている場合が好ましく、とりわけ実質的に全ての芳香環に 1 個ずつ以上導入されている場合が好ましい。またかかるスルホン酸基は芳香環に直接導入されていても、アルキレン、オキシアルキレン、フェニレン、オキシフェニレンなどの連結基を介していてもよい。

#### 【００２４】

スルホン酸基が導入されたブロックは、下記一般式〔５〕で表される繰返し単位を有するブロックに上記のような酸基が導入されたブロックである。

#### 【００２５】

一般式〔５〕



（式中、 $X^2$ は酸素原子または硫黄原子を表す。 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ は互に独立に下式〔９〕、〔１０〕又は〔１１〕で示される２価の芳香族基を表す。

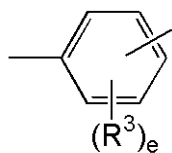
10

20

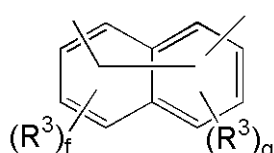
30

40

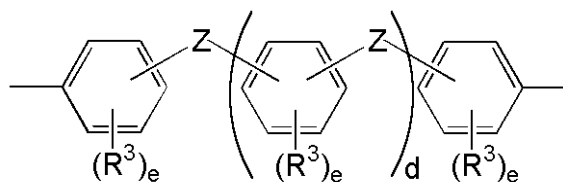




[9]



[10]



[11]

( $R^3$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表わす。 $e$  は 0 ~ 3 の整数を表し、 $d$  は前記と同じ意味を表す。 $f$ 、 $g$  は 0 ~ 4 の整数を表すが、 $f$  と  $g$  の和は 0 ~ 5 である。 $R^3$  が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよいし、 $R^3$  同士が結合して環状の部分構造を形成していてもよい。 $Z$  は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-NR^4-$ 、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 1 ~ 20 のアルキレンジオキシ基又は炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表し、 $Z$  が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 $R^2$  は前記と同じ意味を、 $R^4$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。))

## 【0026】

ここで、 $R^3$  における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が、炭素数 1 ~ 6 のアルキルオキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

また  $Z$  における炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレン基としては、例えばジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロブチレン基などが挙げられる。また炭素数 1 ~ 20 のアルキレンジオキシ基としては、例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等が、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキレンジオキシ基としては、例えばジフルオロメチレンジオキシ基、テトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロブチレンジオキシ基などが挙げられる。 $R^4$  における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、 $R^3$  の場合と同様なものが挙げられる。

## 【0027】

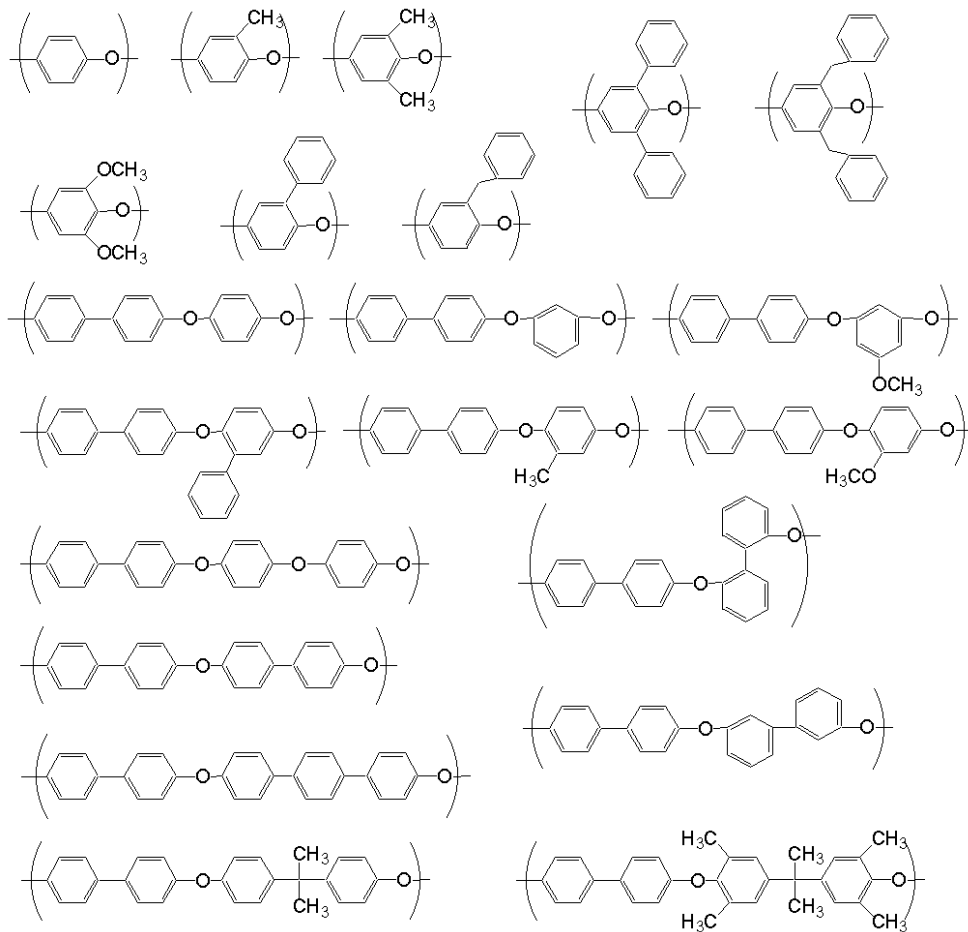
一般式 [5] で表される繰り返し単位を有するブロックの代表例としては、例えばポリ(アリーレンエーテル)類、ポリ(アリーレンスルフィド)類などが挙げられる。中でも、下記のような構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。

## 【0028】

10

20

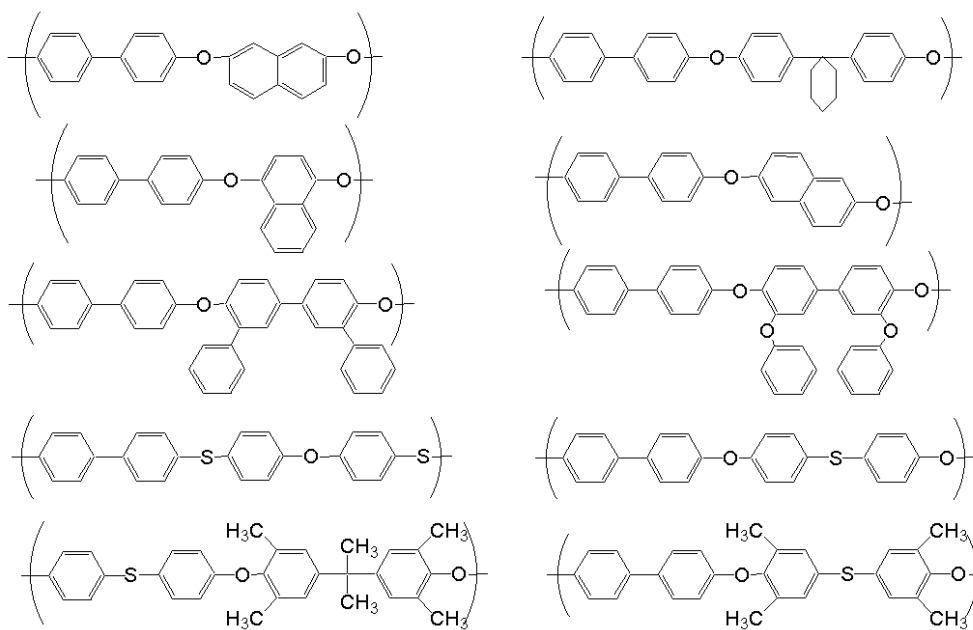
30



10

20

## 【 0 0 2 9 】

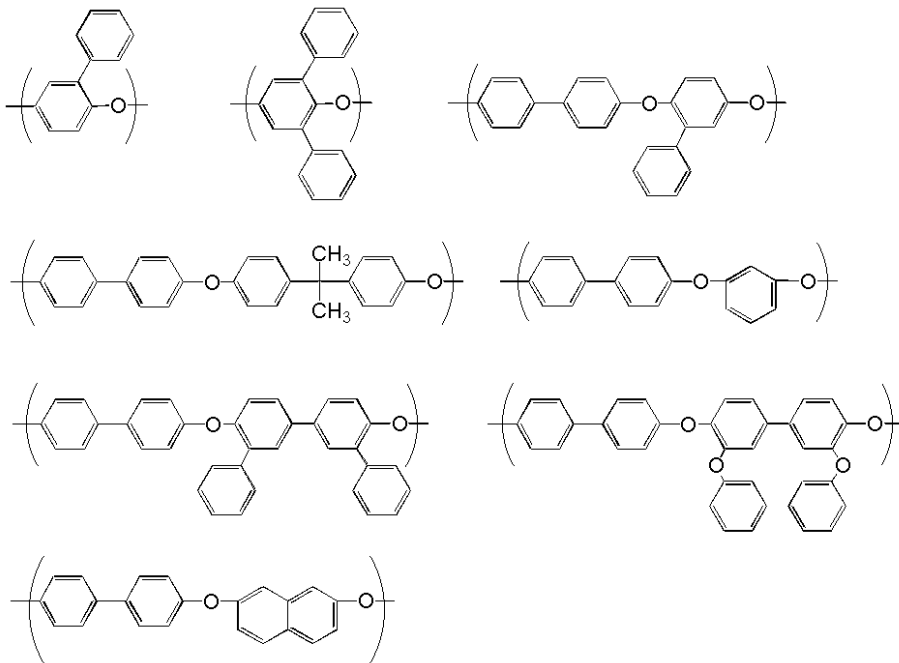


30

40

## 【 0 0 3 0 】

下記のような構造を有する繰り返し単位がさらに好ましい。



10

## 【 0 0 3 8 】

前記一般式〔 5 〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリ（フェニレンエーテル）の場合、フェノールを触媒存在下で酸化する酸化重合法や、ハロゲン化フェノールを触媒とアルカリ存在下に縮合するいわゆるウルマン反応と呼ばれる方法等により製造できる。また、該前駆体は、ジハロゲノ化合物とジオール化合物とをアルカリ存在下（場合により触媒存在下）に縮合する方法により製造することもできる。

20

## 【 0 0 3 9 】

また一般式〔 6 〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、例えば特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7 記載の方法等、公知の方法に準拠して得られる。

## 【 0 0 4 0 】

一般式〔 7 〕で表わされる繰り返し単位を有するエポキシ樹脂は、一般に公知のエポキシ樹脂の合成方法により合成することができ、例えば特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7 記載の方法に準拠して得られる。

30

## 【 0 0 4 9 】

上記式〔 5 〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体の数平均分子量は 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 が好ましく、より好ましくは 3 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 であり、さらに好ましくは 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 のものが用いられる。数平均分子量が 2 0 0 0 より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が 5 0 0 0 0 より大きいと、後のブロック共重合工程あるいは製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

## 【 0 0 5 0 】

本発明のブロック共重合体は、酸基が導入されたブロックと酸基が実質的に導入されていないブロックとをそれぞれ一つ以上有するものである。該ブロック共重合体の製造方法としては、例えば、 1 これら 2 種以上のブロックの前駆体を化学結合させた後、酸基を導入する方法、 2 ブロックの前駆体に酸基を導入した後、ブロック共重合体を合成する方法等が挙げられる。なお、ブロックの前駆体とは、ブロック共重合前の各ブロックに対応するオリゴマーないしはポリマーであって、ブロック同士の結合を形成するための反応部位をもつもののことをいう。

40

## 【 0 0 5 1 】

ブロックの前駆体を化学結合させる方法自体には特に制限はなく、それぞれのブロックの組合せに応じた適切な公知の方法を用いることができる。ブロック共重合体の代表的製造

50

方法としては、例えばブロック前駆体の末端同士を結合させる方法、ブロック前駆体の末端を連結剤を介して結合させる方法、前駆体にモノマーを重合させる方法が挙げられる。

【0052】

例えば、一般式[1]で示されるブロックの前駆体と、一般式[5]で示されるブロックの前駆体の一例であるポリ(フェニレンエーテル)類とを結合させる場合、末端に水酸基が残存したポリ(フェニレンエーテル)類と末端にハロゲン基が残存した一般式[1]で示されるブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法が挙げられる。また、末端に水酸基が残存したポリ(フェニレンエーテル)類と末端に水酸基が残存した一般式[1]で示されるブロックの前駆体とを結合させる場合は、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンまたはデカフルオロビフェニル等のハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

10

【0056】

上記のようなブロック共重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。かかる溶媒としては、例えば芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることができるが、溶解性が高いことからアミド系溶媒、スルホキシド系溶媒が好ましい。ここで、アミド系溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、スルホキシド系溶媒としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

ブロック共重合反応は、通常20 ~ 250 程度で実施され、より好ましくは50 ~ 200 程度である。

20

【0057】

該ブロック共重合体の数平均分子量は5000 ~ 1000000であり、より好ましくは10000 ~ 500000であり、さらに好ましくは15000 ~ 300000のものが用いられる。数平均分子量が5000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が1000000より大きいと、後の製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

【0058】

本発明に用いるブロック共重合体においては、酸基が実質的に導入されていないブロックがブロック共重合体全体に対して40 ~ 95重量%であることが好ましく、60 ~ 90重量%であることがさらに好ましい。酸基が実質的に導入されていないブロックが95重量%より多い場合は、酸基導入後のブロック共重合体中の酸当量が小さいために十分な高分子電解質としての性能が得られない場合があります、また、40重量%より少ない場合は酸基導入後のブロック共重合体の耐水性が低下する場合があります。

30

【0059】

酸基の導入については、上記1の方法を用いる場合、例えば一般式[1]と一般式[5] ~ [8]からなるブロック共重合体を、濃硫酸と反応させることにより、スルホン酸基の導入されたブロック共重合体を製造することができる。この場合の一般式[1]中のR<sup>1</sup>またはYは電子吸引性基であることが好ましい。また、たとえば一般式[5] ~ [8]中のヒドロキシル基、メチル基、プロモ基などを、酸化、縮合反応などによりスルホン酸基、スルホアルキルオキシ基、ホスホン酸基等に変換することで酸基を導入することもできる。

40

【0060】

上記2の方法を用いる場合、一般式[5]からなるブロックを合成してから、該ブロックにスルホン酸基を導入した後、一般式[1]で表されるブロックを結合させる方法がある。また、スルホン酸基の置換したモノマーを用いて一般式[5]からなるブロックを合成した後、一般式[1]で表されるブロックを結合させる方法もある。

【0061】

本発明におけるブロック共重合体のイオン交換容量(高分子電解質1g当たりの酸基のモル数)は0.5 meq/g ~ 3 meq/gが好ましく、より好ましくは0.8 meq/g ~ 1.8 meq/gである。イオン交換容量が0.5 meq/gより低いと十分なイオン

50

伝導度が得られず高分子電解質としての特性が低下する場合がある。イオン交換容量が  $3 \text{ meq/g}$  より高い場合、耐水性が低下する場合がある。

【0062】

かくして、本発明のブロック共重合体が製造されるが、本発明のブロック共重合体をリチウム電池や燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する際には、通常フィルムの形態で使用される。本発明のブロック共重合体をフィルムへ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましい。

溶液キャスト法の具体例としては、例えばブロック共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板やテフロン（登録商標）の板等の上に流延塗布し、溶媒を必要により減圧下、加熱して除去することにより製膜する方法が挙げられる。

10

【0063】

またイオン伝導性の向上などを目的として、低分子電解質や酸化合物、あるいは他の高分子電解質を添加したり、さらには溶媒を含浸させたりする方法などが知られている。燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

また本発明においては、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。さらには、多孔性のフィルムやシート（多孔膜）に含浸複合化したり、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強する方法などが知られており、これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

20

【0064】

フィルムの厚みは、特に制限はないが  $10 \sim 200 \mu\text{m}$  が好ましい。実用に耐えるフィルムの強度を得るには  $10 \mu\text{m}$  より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには  $200 \mu\text{m}$  より薄い方が好ましい。膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

【0065】

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、触媒を含むガス拡散電極からなる陽極及び陰極と、陽極と陰極との間に配置される高分子電解質膜からなる膜 - 電極接合体を、水素ガスまたは空気あるいは酸素ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボン板からなるセパレータの間にはさみ、セルに組み込むことによって得られる。

30

該触媒としては、水素または酸素の酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものをを用いることができるが、白金の微粒子または白金合金微粒子を用いることが好ましい。該微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられる。

該ガス拡散電極のガス拡散層に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが好ましい。

また、本発明のブロック共重合体は、固体高分子形燃料電池の触媒層を構成する触媒組成物の一成分であるプロトン伝導材料としても使用可能である。

【0066】

40

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

尚、ブロック共重合体の評価は、以下のようにして行った。

ブロック共重合体を  $5 \sim 20$  重量%の濃度になるように N, N - ジメチルアセトアミド（以下 DMAc と略称する）に溶解し、ガラス板上にキャスト製膜し、乾燥してフィルムを作製した。フィルムのプロトン伝導度を、温度  $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $90\%$  の条件で交流法で測定した。またフィルムの吸水率を、乾燥したフィルムを  $100^\circ\text{C}$  の脱イオン水に 2 時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。

【0067】

50

## 実施例 1

(1) 2 - フェニルフェノール 102 g をクロロベンゼン 400 ml 中に溶解させた。これに無水臭化第一銅 5.74 g とベンズイミダゾール 4.73 g を加え、酸素雰囲気下、50 で 7 時間攪拌した。反応終了後、塩酸を含むメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ過、乾燥してポリ(2 - フェニルフェニレンエーテル)を 42.5 g 得た。

(2) 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 20 g とデカフルオロビフェニル 27.3 g を DMAc 200 ml に溶解させ、炭酸カリウム 11.4 g を添加し、80 で 4 時間攪拌した。末端フッ素のポリ(オキシ - 4, 4' - オクタフルオロビフェニレンオキシ - 1, 4 - フェニレンスルホニル - 1, 4 - フェニレン)を 43.8 g 得た。

(3) フラスコに、窒素気流下にポリ(2 - フェニルフェニレンエーテル)を 6 g、ポリ(オキシ - 4, 4' - オクタフルオロビフェニレンオキシ - 1, 4 - フェニレンスルホニル - 1, 4 - フェニレン)を 14 g、デカフルオロビフェニルを 0.67 g、炭酸カリウム 0.44 g、DMAc 100 ml を加え 80 にて 5 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を 10% 塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、60 にて減圧乾燥して 20.2 g のブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体 2 g に 98% 硫酸 20 ml を加えて室温下にて 2 日間攪拌した。大量の氷水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、さらに洗液が中性になるまでイオン交換水による洗浄を繰返した後、減圧乾燥してスルホン化したブロック共重合体 2.1 g を得た。該ブロック共重合体のイオン交換容量を滴定法で測定した結果、1.49 meq/g であった。ブロック共重合体の評価結果を表 1 に示した。

【0068】

## 比較例 1

フラスコに、窒素気流下、上記と同様に製造したポリ(2 - フェニルフェニレンエーテル)を 30 g、スミカエクセル PES 5003P (住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン)を 70 g、炭酸カリウム 2.8 g、DMAc 400 ml およびトルエン 40 ml を加え、加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。80 に冷却してデカフルオロビフェニル 5.68 g を添加し、80 にて 4 時間、100 で 2 時間加熱攪拌した。反応液を 10% 塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、60 にて減圧乾燥して 102 g のブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体 100 g を濃硫酸 1000 ml に加える以外は、実施例 1 と同様の方法で、スルホン化されたブロック共重合体を 108.4 g 得た。該ブロック共重合体のイオン交換容量は、1.67 meq/g であった。ブロック共重合体の評価結果を表 1 に示した。

【0069】

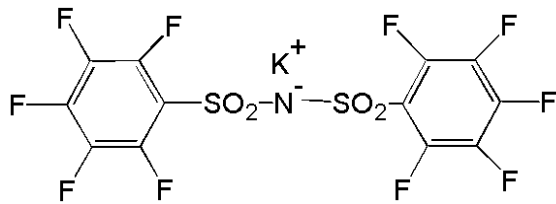
## 参考例 1 (ジスルホニルイミドの製造例)

室温下、塩化アンモニウム 964 g を含む水溶液に、ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド 468 g のアセトン溶液を滴下し、その間水酸化ナトリウム水溶液で pH = 7 に調整した。析出した生成物をろ過し、トルエンから再結晶することにより、ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドを白色結晶として 156 g 得た。<sup>1</sup>H - NMR、<sup>19</sup>F - NMR および IR により構造を確認した。

ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドのテトラヒドロフラン溶液に 2 倍モルの NaH を加え、引き続いて等モルのペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリドをゆっくり添加し、60 で反応させた。反応マスを濾過した後、濾液を濃縮し、メタノールに溶解させこれに KOH メタノール溶液を加え、目的のジスルホニルイミド (以下 BSI と略称する) をカリウム塩型として得た。アセトン - メタノール混合溶媒から再結晶精製した。

ペンタフルオロベンゼンスルホンアミド 156 g を 1200 ml のテトラヒドロフラン溶液に溶解させ、NaH (60% in oil) 27.2 g を加え、引き続いてペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド 173 g をゆっくり添加し、60 で 6 時間反応させた。反応マスを濾過した後、濾液を濃縮し、メタノールに溶解させこれに KOH メタノール溶液を

加え、目的のジスルホニルイミドのカリウム塩（以下 B S I と略称する）を析出させた。アセトン - メタノール混合溶媒から再結晶精製し、白色結晶として B S I を 1 0 0 g 得た。



【 0 0 7 0 】

10

#### 参考例 1

フラスコに、窒素気流下に B S I を 0 . 5 g、ヒドロキノンスルホン酸カリウム塩を 0 . 2 3 g、炭酸カリウム 0 . 1 6 g、ジメチルスルホキシド 4 m l を加え 8 0 にて 1 6 時間加熱撹拌した。その後、実施例 1 で製造したポリ（オキシ - 4 , 4 ' - オクタフルオロビフェニレンオキシ - 1 , 4 - フェニレンスルホニル - 1 , 4 - フェニレン） 0 . 9 1 g を加え、 8 0 で 1 3 時間、 1 0 0 で 2 0 時間反応させた。反応終了後、反応液を 1 0 % 塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。ブロック共重合体が褐色の固体として 1 . 2 0 g 得られた。該ブロック共重合体のイオン交換容量を滴定法で測定した結果、 1 . 1 7 m e q / g であった。ブロック共重合体の評価結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 7 1 】

#### 比較例 2

4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホンと 4 , 4 ' - ジクロロジフェニルスルホンを 1 6 : 1 5 のモル比で、炭酸カリウム共存下にジフェニルスルホンを溶媒として 2 0 0 ~ 2 9 0 の温度で重縮合することにより、末端水酸基のポリエーテルスルホンを合成した。

フラスコに、窒素気流下に B S I を 5 . 1 5 g、ヒドロキノンスルホン酸カリウム塩を 1 . 9 4 g、炭酸カリウム 1 . 5 9 g、D M S O 4 0 m l を加え 8 0 にて 6 時間加熱撹拌した。その後、上記で合成した末端水酸基のポリエーテルスルホン 1 0 . 8 g を加え、 8 0 で 1 0 時間反応させた。反応終了後、実施例 2 と同様にしてポリマーを回収した。ブロック共重合体が茶色の固体として 1 4 . 4 g を得た。該ブロック共重合体のイオン交換容量を滴定法で測定した結果、 1 . 0 5 m e q / g であった。ブロック共重合体の評価結果を表 1 に示した。

30

【 0 0 7 2 】

#### 【表 1】

	プロトン伝導度 (S/cm)	吸水率 (%)
実施例 1	$1.5 \times 10^{-1}$	73
比較例 1	$1.0 \times 10^{-1}$	78
参考例 1	$8.1 \times 10^{-2}$	53
比較例 2	$1.9 \times 10^{-2}$	59

40

【 0 0 7 3 】

#### 【発明の効果】

本発明のブロック共重合体は、耐熱性、プロトン伝導性に優れるのみならず耐水性、化学的安定性にも優れた高分子電解質膜を与え、燃料電池のプロトン伝導膜等の電解質として有用である。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 8 9 2 2 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 7 3 7 9 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 4 7 0 7 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 81/00  
C08J 5/22  
H01B 1/06  
H01M 8/02  
C08L 101/00