



(21)申請案號：113103360

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl. :

C08F12/26	(2006.01)	C08J5/22	(2006.01)
C25B1/04	(2021.01)	C25B9/23	(2021.01)
C25B13/08	(2006.01)	C08F212/36	(2006.01)

(30)優先權：2023/01/31 日本 2023-013650

2023/01/31 日本 2023-013651

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：上森理弘 UWAMORI, MASAHIRO (JP) ； 淺田陽亮 ASADA, YOSUKE (JP) ； 磯村武範 ISOMURA, TAKENORI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 60 頁

(54)名稱

組成物、聚合性組成物、離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體、氫製造裝置及離子交換膜之製造方法

(57)摘要

本發明提供第 4 級銨鹽之溶解性高的組成物、含有該組成物之聚合性組成物、含有聚合性組成物之硬化物的離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體，及氫製造裝置，與離子交換膜之製造方法。

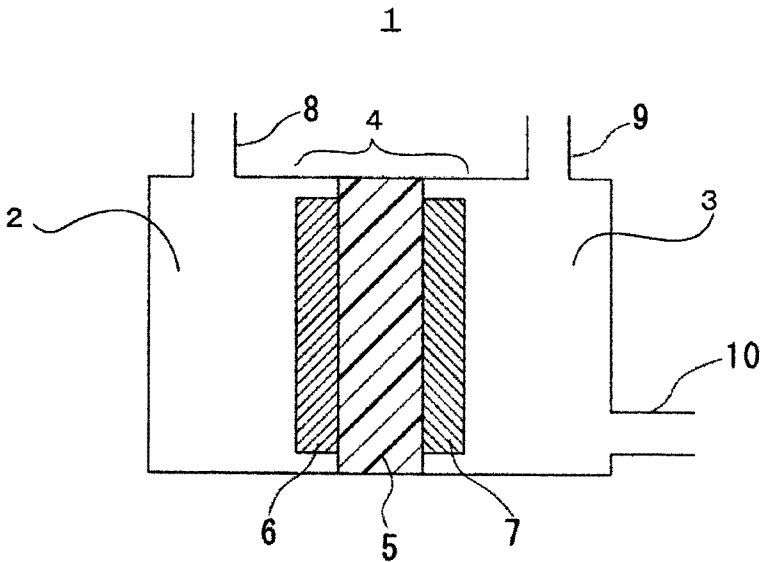
另外亦提供組成物。組成物為含有第 1 第 4 級銨鹽與第 2 第 4 級銨鹽。第 1 第 4 級銨鹽選自下述式(I)所示對位體第 4 級銨鹽、下述式(II)所示間位體第 4 級銨鹽，及下述式(III)所示鄰位體 4 級銨鹽所成群。第 2 第 4 級銨鹽為第 1 第 4 級銨鹽之結構異構物。第 1 第 4 級銨鹽之質量 M1 與第 2 第 4 級銨鹽之質量 M2 的比 M1/M2 為 0.01 以上且 99 以下。

Provided are a composition of a quaternary ammonium salt, the composition being highly soluble, a polymerizable composition containing this composition, an ion exchange resin containing a cured material of the polymerizable composition, an ion exchange membrane, a membrane electrode assembly, a hydrogen producing apparatus, and a method for producing the ion exchange membrane. According to one aspect, the composition is provided. The composition contains a first quaternary ammonium salt, and a second quaternary ammonium salt. The first quaternary ammonium salt is selected from the group consisting of a para-quaternary ammonium salt represented by a predetermined formula (I), a meta-quaternary ammonium salt represented by a predetermined formula (II), and an ortho-quaternary ammonium salt represented by a predetermined formula (III). The second quaternary ammonium salt is a constitutional isomer of the first quaternary ammonium salt. The ratio M1/M2 of mass M1 of the first quaternary ammonium salt and mass M2 of the second quaternary ammonium salt is 0.01 to 99.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1: 氫製造裝置
- 2: 第 1 電極室
- 3: 第 2 電極室
- 4: 膜電極接合體
- 5: 陰離子交換膜
- 6: 第 1 電極
- 7: 第 2 電極
- 8: 氫排出管
- 9: 氧氣排出管
- 10: 水供給管



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

組成物、聚合性組成物、離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體、氫製造裝置及離子交換膜之製造方法

【英文發明名稱】

COMPOSITION, POLYMERIZABLE COMPOSITION, ION EXCHANGE RESIN, ION EXCHANGE MEMBRANE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, HYDROGEN PRODUCING APPARATUS, AND METHOD FOR PRODUCING ION EXCHANGE MEMBRANE

【中文】

本發明提供第4級銨鹽之溶解性高的組成物、含有該組成物之聚合性組成物、含有聚合性組成物之硬化物的離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體，及氫製造裝置，與離子交換膜之製造方法。

另外亦提供組成物。組成物為含有第1第4級銨鹽與第2第4級銨鹽。第1第4級銨鹽選自下述式(I)所示對位體第4級銨鹽、下述式(II)所示間位體第4級銨鹽，及下述式(III)所示鄰位體第4級銨鹽所成群。第2第4級銨鹽為第1第4級銨鹽之結構異構物。第1第4級銨鹽之質量M1與第2第4級銨鹽之質量M2的比M1/M2為0.01以上且99以下。

【 英文 】

Provided are a composition of a quaternary ammonium salt, the composition being highly soluble, a polymerizable composition containing this composition, an ion exchange resin containing a cured material of the polymerizable composition, an ion exchange membrane, a membrane electrode assembly, a hydrogen producing apparatus, and a method for producing the ion exchange membrane. According to one aspect, the composition is provided. The composition contains a first quaternary ammonium salt, and a second quaternary ammonium salt. The first quaternary ammonium salt is selected from the group consisting of a para-quaternary ammonium salt represented by a predetermined formula (I), a meta-quaternary ammonium salt represented by a predetermined formula (II), and an ortho-quaternary ammonium salt represented by a predetermined formula (III). The second quaternary ammonium salt is a constitutional isomer of the first quaternary ammonium salt. The ratio $M1/M2$ of mass $M1$ of the first quaternary ammonium salt and mass $M2$ of the second quaternary ammonium salt is 0.01 to 99.

【指定代表圖】圖 1
【代表圖之符號簡單說明】

- 1: 氫製造裝置
- 2: 第 1 電極室
- 3: 第 2 電極室
- 4: 膜電極接合體
- 5: 陰離子交換膜
- 6: 第 1 電極
- 7: 第 2 電極
- 8: 氫排出管
- 9: 氧氣排出管
- 10: 水供給管

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

組成物、聚合性組成物、離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體、氫製造裝置及離子交換膜之製造方法

【英文發明名稱】

COMPOSITION, POLYMERIZABLE COMPOSITION, ION EXCHANGE RESIN, ION EXCHANGE MEMBRANE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, HYDROGEN PRODUCING APPARATUS, AND METHOD FOR PRODUCING ION EXCHANGE MEMBRANE

【技術領域】

【0001】本發明係關於組成物、聚合性組成物、離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體、氫製造裝置及離子交換膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】作為氫之製造方法，已研究電解水而產生氫氣及氧氣之水電解法。將藉由抑制二氧化碳產生的方法所得的能量作為電力使用而製造的氫稱為無CO₂氫，或者綠色氫，期待可取代化石燃料而作為新世代之清潔能源。

【0003】水電解法中，因使用陰離子交換膜(Anion

Exchange Membrane：AEM)之AEM式水電解法中無需使用高價格貴金屬的觸媒而受到關注。AEM式水電解裝置，例如具備AEM，以及被AEM隔開的各具備陽極及陰極之陽極室及陰極室。AEM例如可藉由於多孔質基材填充離子交換樹脂而得。作為離子交換樹脂，已知有使用具有第4級銨基之樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開2016/027595號公報

[專利文獻2]國際公開2011/125717號公報

【發明內容】

[發明所解決的問題]

【0005】本發明之目的為提供含有第4級銨鹽之溶解性高的組成物、含有該組成物之聚合性組成物、含有聚合性組成物之硬化物的離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體，及氫製造裝置與離子交換膜之製造方法。

[解決課題的手段]

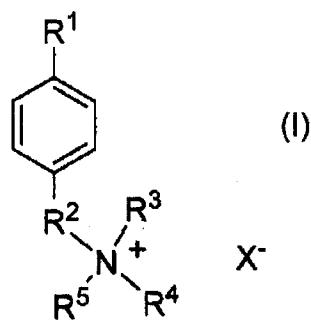
【0006】本發明者們欲所要解決的上述課題而完成以下發明。

[1]一種組成物，其中含有選自由下述式(I)所示對位體第4級銨鹽、下述式(II)所示間位體第4級銨鹽，及下述

式(III)所示鄰位體第4級銨鹽所成群的第1第4級銨鹽，與前述第1第4級銨鹽之結構異構物的第2第4級銨鹽，

前述第1第4級銨鹽的質量M1與前述第2第4級銨鹽的質量M2之比M1/M2為0.01以上且99以下，

【0007】



【0008】上述式(I)中，

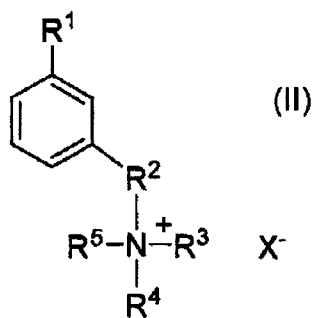
R¹為碳數2以上5以下的烯基，

R²為碳數1以上5以下的伸烷基，

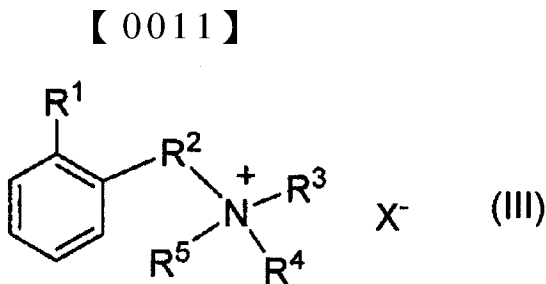
R³、R⁴及R⁵各自獨立為，碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷基、碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷氧基、碳數2以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀伸烷氧基烷基、碳數3以上6以下的環烷基、碳數3以上8以下的芳基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上3以下的雜環烷基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上2以下的雜芳基、碳數4以上10以下的伸烷基芳基、碳數3以上10以下，雜原子數1以上3以下的伸烷基雜環烷基、碳數2以上10以下，或雜原子數1以上3以下的伸烷基雜芳基，

X⁻為陰離子，

【0009】



【0010】上述式(II)中，
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及X⁻各自獨立與前述式(I)中者相同意義，



【0012】上述式(III)中，
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及X⁻各自獨立與前述式(I)中者相同意義

【0013】[2]前述比 M1/M2 為 0.05 以上且 20 以下之 [1] 所記載的組成物。

[3]前述比 M1/M2 為 0.10 以上且 10 以下之 [1] 所記載的組成物。

【0014】[4]前述陰離子含有氯化物離子、三氟甲磺酸酯、雙三氟甲烷磺醯亞胺或九氟丁烷磺酸酯之 [1] 所記載的組成物。

[5]前述第 1 第 4 級銨鹽為對位體、間位體或鄰位體之乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物的 [1] 所記載的組成物。

[6]前述第1第4級銨鹽為前述式(I)所示對位體第4級銨鹽，前述第2第4級銨鹽為前述式(II)所示間位體第4級銨鹽之[1]所記載的組成物。

【0015】[7]含有[1]所記載的組成物與自由基聚合性單體之聚合性組成物。

[8]前述自由基聚合性單體含有選自由二乙烯基苯、二乙烯基苯衍生物及苯乙烯所成群的至少1種之[6]所記載的聚合性組成物。

[9]進一步含有有機溶劑之[7]所記載的聚合性組成物。

【0016】[10]前述第1第4級銨鹽及第2第4級銨鹽之合計濃度為5質量%以上95質量%以下之[7]所記載的聚合性組成物。

[11]含有[7]所記載的聚合性組成物之硬化物及前述硬化物的負離子之離子交換體的至少一方之離子交換樹脂。

[12]含有[11]所記載的離子交換樹脂與基材之離子交換膜。

【0017】[13]含有[12]所記載的離子交換膜與電極之膜電極接合體。

[14]含有[12]所記載的離子交換膜之氫製造裝置。

[15]含有使[7]所記載的聚合性組成物與基材進行接觸而得到第1結構體者，與對前述第1結構體照射紫外線而得到第2結構體者之離子交換膜的製造方法。

[16]進一步含有使前述第2結構體進行熱處理之[15]所

記載的離子交換膜之製造方法。

[發明之效果]

【0018】依據本發明，提供含有第4級銨鹽的高溶解性之組成物、含有該組成物之聚合性組成物、含有聚合性組成物之硬化物的離子交換樹脂、離子交換膜、膜電極接合體及氫製造裝置，與離子交換膜之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0019】

[圖1]表示有關實施形態之氫製造裝置的一例概略截面圖。

【實施方式】

[實施發明的型態]

【0020】有關實施形態之組成物含有第1第4級銨鹽與第2第4級銨鹽。所謂第1第4級銨鹽與第2第4級銨鹽為具有彼此結構異構物之關係者。第1及第2第4級銨鹽各選自由上述式(I)所示對位體第4級銨鹽、上述式(II)所示間位體第4級銨鹽，及上述式(III)所示鄰位體第4級銨鹽所成群。第1第4級銨鹽之質量M1與第2第4級銨鹽之質量M2的比M1/M2為0.01以上且99以下。

【0021】如此組成物因含有彼此具有結構異構物之關係的第1第4級銨鹽及第2第4級銨鹽，故與僅含有單一結構

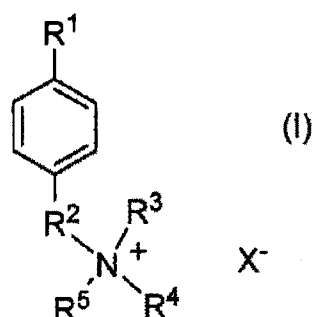
之第4級銨鹽的情況時進行比較時，其結晶性較為低。即，有關實施形態之組成物與幾乎未含有結構異構物之第4級銨鹽進行比較，其較難結晶化，且有著對有機溶劑之溶解性較高的傾向。又，難進行固體化，且可為黏性較低的液狀。因此，若使用有關實施形態之組成物時，可得到第4級銨鹽之濃度高的液狀聚合性組成物。若使用如此聚合性組成物時，實現每單位質量之離子交換性基的高莫耳量之離子交換樹脂。因此，可得到具有優異離子交換性能之離子交換膜、具備該離子交換膜之氫產生裝置、水電解裝置、電透析裝置等。

【0022】

[組成物]

有關實施形態之組成物含有選自由下述式(I)所示對位體第4級銨鹽、下述式(II)所示間位體第4級銨鹽，及下述式(III)所示鄰位體第4級銨鹽所成群的2種以上的第4級銨鹽。

【0023】



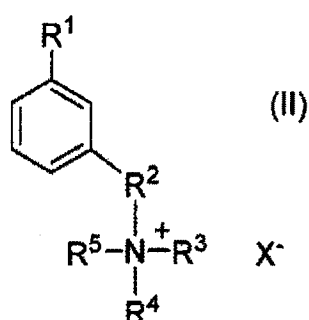
【0024】式(I)中， R^1 為碳數2以上5以下的烯基。

【0025】 R^2 為碳數1以上5以下的伸烷基。

【0026】 R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立為，碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷基、碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷氧基、碳數2以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀伸烷氧基烷基、碳數3以上6以下的環烷基、碳數3以上8以下的芳基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上3以下的雜環烷基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上2以下的雜芳基、碳數4以上10以下的伸烷基芳基、碳數3以上10以下，雜原子數1以上3以下的伸烷基雜環烷基、碳數2以上10以下，雜原子數1以上3以下的伸烷基雜芳基。

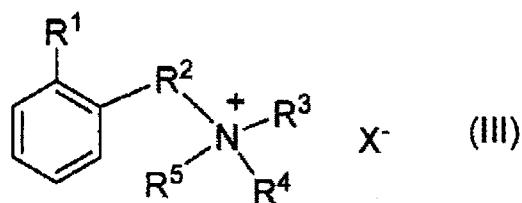
【0027】 X^- 為陰離子。

【0028】



【0029】 式(II)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 X^- 各自獨立與前述式(I)中者相同意義。

【0030】



【0031】 式(III)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及 X^- 各自獨立與前述式(I)中者相同意義。

【0032】 R^1 以於末端具有雙鍵之烯基者為佳。 R^1 以碳數2以上3以下的烯基者為較佳，以乙烯基者為更佳。

【0033】 R^2 以碳數1以上3以下的伸烷基者為佳，以亞甲基為較佳。

【0034】 R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立以碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷基者為佳，以碳數1以上2以下的烷基者為較佳。 R^3 及 R^5 以甲基者為更佳， R^4 以甲基或乙基者為更佳。

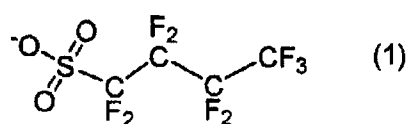
【0035】 X^- 亦可為一價陰離子，亦可為二價陰離子。 X^- 例如為鹵化物離子、四氟硼酸鹽、重碳酸離子、氫氧化物離子、三氟甲磺酸酯或雙三氟甲烷磺醯亞胺。鹵化物離子，例如為氟化物離子、氯化物離子或溴化物離子。 X^- 以氯化物離子、三氟甲磺酸酯或雙三氟甲烷磺醯亞胺者為佳。 X^- 若為氯化物離子時，可實現每單位質量的離子交換基量較多的離子交換樹脂。 X^- 若為三氟甲磺酸酯或雙三氟甲烷磺醯亞胺時，可提高組成物之溶解性，且有著聚合性組成物中之第4級銨鹽的濃度可容易提高之傾向。

【0036】第4級銨鹽之具體例子中，可舉出乙烯基苯甲基三烷基銨鹽、4-乙烯基-1-N,N-二甲基苯乙烷銨鹽、4-乙烯基-N,N-二甲基苯丙烷銨鹽、4-乙烯基-N,N-二甲基苯丙烷銨鹽。乙烯基苯甲基三烷基銨鹽含有乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物、乙烯基苯甲基三甲基銨·三氟甲磺酸鹽、乙烯基苯甲基三甲基銨·雙三氟甲烷磺醯亞胺、乙烯基苯甲基二甲基乙基銨·氯化物、乙烯基苯甲基二甲基乙基銨·

三氟甲磺酸鹽、乙烯基苯甲基二甲基乙基銨·雙三氟甲烷磺醯亞胺、乙烯基苯甲基三甲基銨·四氟硼酸鹽、乙烯基苯甲基三甲基銨·碳酸氫鹽、乙烯基苯甲基三甲基銨·氫氧化物、4-乙烯基-N,N-二甲基苯乙烷銨·氯化物、4-乙烯基-N,N-二甲基苯乙烷銨·三氟甲磺酸鹽、4-乙烯基-N,N-二甲基苯乙烷銨·雙三氟甲烷硫鎢、4-乙烯基-N,N-二甲基苯乙烷銨·氫氧化物、4-乙烯基-N,N-二甲基苯丙烷銨·氯化物、4-乙烯基-N,N-二甲基苯丙烷銨·三氟甲磺酸鹽、4-乙烯基-N,N-二甲基苯丙烷銨·雙三氟甲烷硫鎢、4-乙烯基-N,N-二甲基苯丙烷銨·氫氧化物等。

【0037】X⁻亦可為下述式(1)所示九氟丁烷磺酸酯。

【0038】



【0039】具有九氟丁烷磺酸酯之第4級銨鹽的具體例子，可舉出乙烯基苯甲基三烷基銨鹽。乙烯基苯甲基三烷基銨鹽含有乙烯基苯甲基三甲基銨·九氟丁烷磺酸鹽、乙烯基苯甲基二甲基乙基銨·九氟丁烷磺酸鹽。

具有九氟丁烷磺酸酯之第4級銨鹽的熔點若要舉出一例，可為0℃以上130℃以下，若要舉出其他例子，可為20℃以上100℃以下。熔點例如可藉由差示掃描熱量計(DSC)法進行測定。

具有九氟丁烷磺酸酯的第4級銨鹽對於甲醇在25℃中

之溶解度，若要舉出一例，可為1g/mL以上10g/mL以下，若要舉出其他例子，可為2g/mL以上6g/mL以下。

具有九氟丁烷磺酸酯之第4級銨鹽對於1-丙醇在25℃中之溶解度，若要舉出一例，可為0.1g/mL以上5g/mL以下，若要舉出其他例子，可舉出0.2g/mL以上3g/mL以下。

【0040】具有九氟丁烷磺酸酯的第4級銨鹽對於二甲基亞砜(DMSO)在25℃中之溶解度，若要舉出一例，可舉出0.5g/mL以上10g/mL以下，若要舉出其他例子，可舉出1g/mL以上5g/mL以下。

具有九氟丁烷磺酸酯的第4級銨鹽對甲苯在25℃中之溶解度，若要舉出一例，可舉出0.1g/mL以下。

具有九氟丁烷磺酸酯之第4級銨鹽，例如可藉由以下方法而製造。首先對於鹵化烷基苯乙烯衍生物及四氫呋喃之混合溶液，加入3級化胺可得到第1混合液。將該第1混合液在室溫下進行24小時攪拌，加入己烷後產生結晶。將所產生的結晶經過濾後，得到乙烯基苯甲基三烷基銨鹵化物。對於所得的乙烯基苯甲基三烷基銨鹵化物及水之混合溶液，加入九氟丁烷-1-磺酸鉀，得到第2混合液。將該第2混合液在室溫進行24小時攪拌後，以乙酸乙酯進行分液，藉由以35℃ 100hPa進行30分鐘濃縮後，得到乙烯基苯甲基三烷基銨·九氟丁烷磺酸鹽。

具有九氟丁烷磺酸酯的第4級銨鹽之結構，例如可藉由核磁共振(NMR)分光分析進行鑑定。

【0041】有關實施形態之組成物亦可為液狀，亦可為

漿體狀，亦可為固體狀。有關實施形態之組成物以液狀者為佳。

【0042】第1第4級鉍鹽為式(I)所示對位體第4級鉍鹽之情況時，第2第4級鉍鹽為式(II)所示間位體第4級鉍鹽，或式(III)所示鄰位體第4級鉍鹽。第1第4級鉍鹽為式(II)所示間位體第4級鉍鹽之情況時，第2第4級鉍鹽為式(I)所示對位體第4級鉍鹽，或式(III)所示鄰位體第4級鉍鹽。第1第4級鉍鹽為式(III)所示鄰位體第4級鉍鹽之情況時，第2第4級鉍鹽為式(I)所示對位體第4級鉍鹽，或式(II)所示間位體第4級鉍鹽。

【0043】由獲得之容易性的觀點來看，第1第4級鉍鹽為式(I)所示對位體第4級鉍鹽，第2第4級鉍鹽為式(II)所示間位體第4級鉍鹽者為佳。

【0044】第1第4級鉍鹽之質量M1與第2第4級鉍鹽之質量M2的比M1/M2為0.01以上且99以下。藉由比M1/M2設定在該範圍內時，組成物之結晶性降低且變得難固體化。比M1/M2以0.05以上且20以下者為佳，以0.10以上且10以下者為較佳，以0.30以上且3.5以下者為更佳，以0.50以上且2以下者為特佳，以0.75以上且1.25以下者為最佳。若比M1/M2接近1時，組成物的結晶性有更降低之傾向。

【0045】組成物中，第1第4級鉍鹽所佔有比例，例如為5質量%以上95質量%以下。第1第4級鉍鹽所佔有比例，以10質量%以上75質量%以下為佳，亦可為40質量%以上70質量%以下。

【0046】組成物中，第2第4級鉍鹽所佔有比例，例如為5質量%以上95質量%以下。第2第4級鉍鹽所佔有比例亦可為10質量%以上75質量%以下，亦可為30質量%以上60質量%以下。

【0047】且，組成物中，亦可將具有最高質量比之第4級鉍鹽作為第1第4級鉍鹽，亦可將具有次高質量比之結構異構物作為第2第4級鉍鹽。

【0048】有關實施形態之組成物亦可僅含有第1第4級鉍鹽及第2第4級鉍鹽，亦可進一步含有第3第4級鉍鹽。第3第4級鉍鹽為第1及第2第4級鉍鹽之結構異構物。即，含有第3第4級鉍鹽之組成物係含有第4級鉍鹽之鄰位體、間位體及對位體之所有結構異構物。如此組成物更難結晶化，有著更容易提高聚合性組成物中之第4級鉍鹽的濃度之傾向。

【0049】第3第4級鉍鹽在第1及第2第4級鉍鹽為式(I)所示對位體第4級鉍鹽及式(II)所示間位體第4級鉍鹽之情況時，其為式(III)所示鄰位體第4級鉍鹽。第3第4級鉍鹽在第1及第2第4級鉍鹽為式(II)所示間位體第4級鉍鹽及式(III)所示鄰位體第4級鉍鹽之情況時，其為式(I)所示對位體第4級鉍鹽。第3第4級鉍鹽在第1及第2第4級鉍鹽為式(I)所示對位體第4級鉍鹽及式(III)所示鄰位體第4級鉍鹽之情況時，其為式(II)所示間位體第4級鉍鹽。

【0050】組成物中，第3第4級鉍鹽所佔有比例，例如為0.01質量%以上50質量%以下。第3第4級鉍鹽所佔有比

例亦可為0.1質量%以上10質量%以下，亦可為1質量%以上5質量%以下。

【0051】組成物中，亦可將具有最高質量比之第4級銨鹽作為第1第4級銨鹽，亦可將具有次高質量比之結構異構物作為第2第4級銨鹽，亦可將具有最低質量比之結構異構物作為第3第4級銨鹽。

【0052】組成物中之第1、第2及第3第4級銨鹽所佔有比例，例如可藉由組合核磁共振(NMR)分光分析及離子層析法而進行測定。

【0053】有關實施形態之組成物因含有結構異構物而結晶性較為低，而有著該熔點比對位體更低之傾向。組成物之熔點以比對位體之熔點低10℃以上者為佳，以低20℃以上者為較佳，以低30℃以上者為更佳。組成物之熔點，例如可藉由差示掃描熱量計(DSC)法進行測定。

【0054】具體而言，乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物之對位體的熔點為232℃，對位體：間位體之質量比為50：50之組成物的熔點為170℃。乙烯基苯甲基三甲基銨·三氟甲磺酸鹽之對位體的熔點為233℃，對位體：間位體之質量比為50：50之組成物的熔點為63℃。乙烯基苯甲基三甲基銨·雙三氟甲磺酸鹽亞胺之對位體的熔點為66℃，對位體：間位體之質量比為50：50之組成物的熔點為18℃。

【0055】又，組成物對有機溶劑之溶解度有著比對位體對有機溶劑之溶解度高之傾向。組成物對於有機溶劑之

溶解度以比對位體對有機溶劑之溶解度高 1.1 倍以上者為佳，以高 1.5 倍以上者為較佳，以高 2 倍以上者為更佳。

【0056】組成物對甲醇在 25℃ 中之溶解度以比 1.0g/mL 高者為佳，以 2.0g/mL 以上為較佳，以 3.0g/mL 以上為更佳。具體而言，乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物之對位體對甲醇的溶解度為 1.0g/mL，對位體：間位體之質量比為 50：50 的組成物對甲醇之溶解度為 3.3g/mL。乙烯基苯甲基三甲基銨·三氟甲磺酸鹽的對位體對甲醇之溶解度為 1.0g/mL，對位體：間位體的質量比為 50：50 之組成物對甲醇之溶解度為 5.0g/mL。乙烯基苯甲基三甲基銨·雙三氟甲烷磺醯亞胺的對位體對甲醇之溶解度為 1.0g/mL，對位體：間位體之質量比為 50：50 之組成物對甲醇的溶解度為 3.2g/mL。

【0057】組成物對於 1-丙醇在 25℃ 中之溶解度比 0.2g/mL 高者為佳，以 0.3g/mL 以上為較佳，以 0.5g/mL 以上為更佳。具體而言，乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物的對位體對 1-丙醇之溶解度為 0.5g/mL，對位體：間位體之質量比為 50：50 之組成物對 1-丙醇之溶解度為 1.0g/mL。乙烯基苯甲基三甲基銨·三氟甲磺酸鹽的對位體對 1-丙醇的溶解度為 0.2g/mL，對位體：間位體之質量比為 50：50 之組成物對 1-丙醇之溶解度為 1.0g/mL。乙烯基苯甲基三甲基銨·雙三氟甲烷磺醯亞胺之對位體對 1-丙醇之溶解度為 0.1g/mL 以下，對位體：間位體之質量比為 50：50 之組成物對 1-丙醇之溶解度為 0.8g/mL。

【 0058 】**[聚合性組成物]**

有關實施形態的聚合性組成物含有有關實施形態之組成物與自由基聚合性單體。該聚合性組成物之硬化物，例如作為離子交換樹脂使用。

【 0059 】 聚合性組成物一般在常溫常壓下為液狀。其中所謂常溫表示 20°C 以上 40°C 以下之溫度的意思，常壓表示1氣壓的意思。聚合性組成物在 25°C 下藉由音叉振動式黏度測定法測定的黏度若要舉出一例子，可舉出 $23\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下，若要舉出其他例子，可舉出 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。若使用液狀聚合性組成物時，可實現離子交換性能高的離子交換樹脂。

【 0060 】 聚合性組成物中，有關實施形態之組成物，即第4級銨鹽所佔有比例，例如為5質量%以上95質量%以下。該比例以50質量%以上者為佳，以60質量%以上者為較佳，以65質量%以上者為更佳，以68質量%以上者為特佳。若該比例高時，有著所得的每單位質量之離子交換基的量較多的離子交換樹脂之傾向。若使用有關實施形態之組成物時，可實現第4級銨鹽之濃度高且液狀之聚合性組成物。該比例亦可為92質量%以下，亦可為85質量%以下。若該比例低時，有著得到可撓性優異的離子交換樹脂之傾向。

【 0061 】 且，所謂聚合性組成物中之第4級銨鹽的質量表示第1第4級銨鹽及第2第4級銨鹽之合計質量，或第1

第4級銨鹽、第2第4級銨鹽及第3第4級銨鹽之合計質量的意思。聚合性組成物中之第4級銨鹽所佔有比例，例如可藉由作為原料使用的第4級銨鹽之合計質量減去在聚合反應後因未反應的殘留第4級銨鹽之重量而測定。

【0062】聚合性組成物中，第4級銨鹽所佔有比例可依據該種類而改變。乙烯基苯甲基三甲基銨氯化物之濃度，例如60質量%以上70質量%以下。乙烯基苯甲基三甲基銨三氟甲磺酸鹽之濃度，例如75質量%以上85質量%以下。乙烯基苯甲基三甲基銨雙三氟甲烷磺醯亞胺之濃度，例如85質量%以上95質量%以下。

【0063】自由基聚合性單體可為與第4級銨鹽進行聚合之共聚單體。自由基聚合性單體因第4級銨鹽彼此進行交聯而可提高硬化物之耐久性。

【0064】自由基聚合性單體可在1分子中具有1個自由基聚合性基，亦可在1分子中具有2以上之自由基聚合性基。作為自由基聚合性基，可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基等，使用乙烯基者為佳。

【0065】作為自由基聚合性單體，、例如可使用具有1個乙烯基之乙烯基化合物、具有2個乙烯基之二乙烯基化合物、具有1個烯丙基之烯丙基化合物，及具2個烯丙基之二烯丙基化合物，及選自由二烯所成群的至少1種。

【0066】自由基聚合性單體之具體例子，可舉出二乙烯基苯、二乙烯基苯衍生物、二乙烯基砜、丁二烯、氯丁二烯、二乙烯基苯基、三乙烯基苯類、二乙烯基萘、烯丙

基胺、二烯丙基胺、二乙烯基吡啶、苯乙烯、丙烯腈、甲基苯乙烯、丙烯醛、甲基乙烯基酮、乙烯基聯苯基、二烯丙基異氰脲酸酯等。

【0067】作為自由基聚合性單體，以使用選自由二乙烯基苯、二乙烯基苯衍生物及苯乙烯所成群的至少1種者為佳。

【0068】聚合性組成物中，自由基聚合性單體所佔有比例，例如為0.1質量%以上20質量%以下，以1質量%以上10質量%以下為佳，較佳為3質量%以上7質量%以下。若該比例高時，有著提高硬化物之耐久性的傾向。若該比例過剩高時，會使離子交換樹脂之性能降低。該比例，例如可由作為原料而使用的聚合性組成物之合計質量減去在聚合反應後因未反應而殘留的聚合性組成物之重量而測定。

【0069】第4級銨鹽之質量M3與自由基聚合性單體之質量M4的比 $M3/M4$ ，例如為1以上且100以下，以3以上且50以下為佳，較佳為5以上且25以下。若該比高時，有著提高離子交換樹脂之性能的傾向。若該比低時，有著提高硬化物之耐久性的傾向。

【0070】聚合性組成物中有關實施形態之組成物及自由基聚合性單體以外，亦可含有聚合起始劑、有機溶劑、其他添加劑等。

【0071】作為聚合起始劑，使用熱聚合起始劑及光聚合起始劑的至少一方。作為熱聚合起始劑，可舉出苯甲醯基過氧化物、p-氯苯甲醯基過氧化物、癸醯基過氧化物、

月桂醯基過氧化物、乙醯過氧化物、*tert*-丁基(2-乙基己醯基)過氧化己酸鹽、*tert*-丁基過氧辛酸鹽等。作為光聚合起始劑，可舉出1-苯基-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-4'-(2'-羥基乙氧基)-2-甲基苯丙酮等。

【0072】聚合性組成物中，聚合起始劑所佔有比例，例如為0.1質量%以上10質量%以下，較佳為1質量%以上5質量%以下。該比例，例如可藉由測定在聚合反應終了後因未反應而殘留的聚合起始劑之質量而測定。

【0073】有機溶劑在對聚合性組成物進行黏度調整，或提高第4級銨鹽之溶解性而使用。作為有機溶劑，例如使用選自由甲醇、二甲基亞砷(DMSO)、乙二醇(EG)、丙二醇及N,N'-二甲基伸丙基尿素(DMPU)所成群的至少1種。由提高第4級銨鹽之溶解性的觀點來看，以使用選自由甲醇及DMSO所成群的至少1種者為佳，以使用甲醇者為較佳。作為有機溶劑，亦可使用EG與DMPU之混合溶劑。

【0074】聚合性組成物中之有機溶劑所佔有比例，例如1質量%以上40質量%以下。若有機溶劑所佔有比例高時，可使聚合性組成物之黏性降低，且可提高生產效率。另一方面，若有機溶劑所佔有的比例高時，因在離子交換膜之離子交換樹脂容易產生空孔，故會降低離子交換膜之性能。聚合性組成物中之有機溶劑所佔有比例，以30質量%以下者為佳，以25質量%以下者為較佳。該比例，例如可藉由NMR、液體層析法而測定。

【0075】作為其他添加劑，可使用抗氧化劑、聚合禁止劑、可塑劑、界面活性劑等公知添加劑。

【0076】聚合性組成物以未含有水者為佳。若聚合性組成物為含有水時，會析出構成聚合性單體或聚合起始劑等組成物的成分。聚合性組成物中之水濃度以10質量%以下者為佳，以5質量%以下者為較佳，以1質量%以下者為更佳。水的濃度之下限值若要舉出一例子，可舉出0質量%，若要舉出其他例子，可舉出100ppm。該濃度，例如可藉由卡爾費休(karl fischer)水分量測定、氣體層析法而測定。

【0077】作為聚合禁止劑，例如使用選自由4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-OH-TEMPO)、4-tert-丁基鄰苯二酚(TBC)、銅靈(cupron)及苯醌所成群的至少1種。

【0078】聚合性組成物中，聚合禁止劑所佔有比例，例如為0.0001質量%以上2質量%以下，較佳為0.001質量%以上1.0質量%以下，更佳為0.005質量%以上0.1質量%以下。該比例，例如可藉由氣體層析法進行測定。

【0079】

[離子交換樹脂]

有關實施形態之離子交換樹脂，含有有關實施形態的聚合性組成物之硬化物。離子交換樹脂可為有關實施形態之組成物的第4級銨鹽與自由基聚合性單體之共聚物。離子交換樹脂亦可為該硬化物之負離子的離子交換體。所謂硬化物之負離子的離子交換體，其表示將硬化物之第4級

銨基的負離子由其他種類的負離子進行取代之樹脂的意思。

【0080】離子交換樹脂亦可為負離子交換樹脂，亦可為陽離子交換樹脂。有關實施形態之離子交換樹脂可作為負離子交換樹脂而適合地使用。

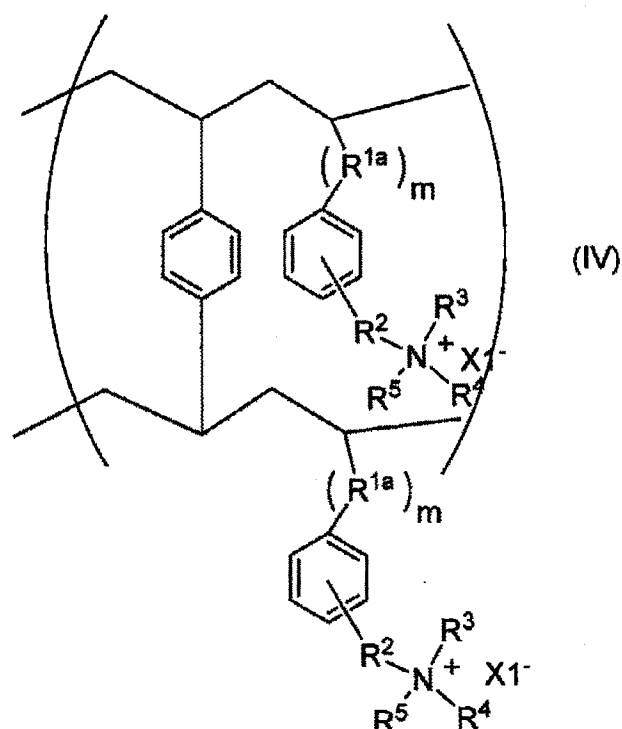
【0081】離子交換樹脂中含有作為離子交換基之第4級銨基。第4級銨基之負離子，例如可舉出鹵化物離子、三氟甲磺酸酯、雙三氟甲烷磺醯亞胺、九氟丁烷磺酸酯、氫氧化物離子、碳酸離子或重碳酸離子。對離子以氫氧化物離子、碳酸離子或重碳酸離子者為佳。具有此等離子之離子交換樹脂作為負離子交換樹脂為佳。

【0082】離子交換樹脂之重量平均分子量，例如為1,000以上，較佳為5,000以上。離子交換樹脂之平均分子量，例如可藉由凝膠滲透層析法或極限黏度法進行測定。

【0083】離子交換樹脂，例如於由烴(碳氫)所成的主鏈上具有含有第4級銨基之複數側鏈而鍵結的結構。複數主鏈亦可藉由自由基聚合性單體之交聯劑而鍵結。

【0084】有關實施形態之離子交換樹脂，例如具有下述式(IV)所示結構。具有式(IV)所示結構的離子交換樹脂為藉由將含有作為自由基聚合性單體之二乙烯基苯的聚合性組成物進行硬化而得。

【0085】



【0086】式(IV)中， R^{1a} 為碳數1以上4以下的伸烷基。 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立與前述式(I)中者相同意義。 $X1^-$ 為鹵化物離子、三氟甲磺酸酯、雙三氟甲烷磺醯亞胺、九氟丁烷磺酸酯、氫氧化物離子、碳酸離子、重碳酸離子或四氟硼酸鹽。 $X1^-$ 以氫氧化物離子、碳酸離子或重碳酸離子者為佳。

【0087】離子交換樹脂，例如藉由將有關實施形態之聚合性組成物進行熱聚合或光聚合而得。

【0088】

[離子交換膜]

有關實施形態之離子交換膜含有有關實施形態之離子交換樹脂與基材。離子交換樹脂可載持於基材上。有關實施形態之離子交換膜亦可為負離子交換膜(Anion Exchange

Membrane：AEM)，亦可為陽離子交換膜(Cation Exchange Membrane：CEM)。有關實施形態之離子交換膜可作為AEM使用為佳。

【0089】有關實施形態之離子交換膜可使用氫製造裝置、水電解裝置、燃料電池、電透析裝置、擴散透析裝置、純水製造裝置、離子交換水製造裝置等。有關實施形態之離子交換膜可作為AEM式氫製造裝置、AEM式水電解裝置或燃料電池用之陰離子交換膜而適用。

【0090】離子交換膜之厚度，例如為 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下。若使用較厚離子交換膜時，有提高膜電阻之傾向。若使用較薄離子交換膜時，有降低膜電阻之傾向。離子交換膜之厚度以 $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下者為佳，以 $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下者為較佳。離子交換膜之厚度的測定方法如以下實施例所記載。

【0091】有關實施形態之離子交換膜的離子交換容量，例如為 1.0mmol/g 以上，若要舉出其他例子，可舉出 2.0mmol/g 以上，若要舉出另外例子，可舉出 2.5mmol/g 以上。有關實施形態之離子交換膜因使用第4級銨鹽濃度高之聚合性組成物而得，故可實現高離子交換容量。離子交換容量的上限值並無特別限定，若要舉出一例子，可舉出 4.0mmol/g 以下，若要舉出其他例子，可舉出 3.0mmol/g 以下。離子交換容量之測定方法如以下實施例所記載。

有關實施形態之離子交換膜的每單位厚度之離子交換容量，例如 $0.020\text{mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以上，若要舉出其他例子，可

舉出 $0.030\text{mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以上，若要進一步舉出例子，可舉出 $0.050\text{mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以上。離子交換容量的上限值雖無特別限制，若要舉出一例子，可舉出 $0.080\text{mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以下，若要舉出其他例子，可舉出 $0.070\text{mmol/g}\cdot\mu\text{m}$ 以下。

【0092】有關實施形態之離子交換膜的膜電阻，例如 $2.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下，若要舉出其他例子，可舉出 $1.0\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下。對於膜電阻雖無特別限定下限值，若要舉出一例子，可舉出 $0.1\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上，若要舉出其他例子，可舉出 $0.2\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上。膜電阻之測定方法如後述的實施例。

有關實施形態之離子交換膜的每單位厚度之膜電阻，例如 $0.040\Omega\cdot\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 以下，若要舉出其他例子，可舉出 $0.020\Omega\cdot\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 以下。對於膜電阻的下限值並無特別限制，若要舉出一例子，可舉出 $0.002\Omega\cdot\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 以上，若要舉出其他例子，可舉出 $0.004\Omega\cdot\text{cm}^2/\mu\text{m}$ 以上。

【0093】有關實施形態之離子交換膜的含水率，例如20%以上，若要舉出其他例子，可舉出30%以上，若要進一步舉出例子，可舉出40%以上。離子交換膜之含水率若高時，有著提高水之電解性能的傾向。對於含水率的上限值並無特別限制，若要舉出一例子，可舉出120%以下，若要舉出其他例子，可舉出100%以下。含水率為依據濕潤時的離子交換膜之重量(W)及乾燥後的離子交換膜之重量(D)，藉由以下式而求得。

$$\text{含水率} [\%] = (W - D) / D \times 100。$$

【0094】基材作為離子交換樹脂之支持體而發揮其功

能。基材係以多孔質膜者為佳。作為基材，例如可使用多孔質薄膜、織布、不織布、海綿、薄膜等。作為基材使用多孔質膜之情況時，以對基材之孔填充離子交換樹脂者為佳。

【0095】基材，例如為聚烯烴樹脂、氟系樹脂、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚酯、聚醯胺、聚砜、聚醚砜、聚伸苯基砜、聚伸二苯硫醚、聚醯亞胺、聚醚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、乙酸纖維素、聚醚醚酮或此等共聚物。聚烯烴樹脂含有聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯、聚丁烯、聚戊烯、聚己烯、聚甲基庚烯，及此等共聚物。氟系樹脂含有聚四氟伸乙基、聚(四氟乙烯-六氟丙烯)、聚氟化亞乙烯基聚氟化亞乙烯基、聚六氟伸丙基、聚氯三氟乙烯，及此等共聚物。基材以含有聚烯烴樹脂者為佳，以含有聚乙烯、聚丙烯，或此等共聚物者為較佳。

【0096】基材之膜厚，例如為 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下，以 $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。

【0097】基材之空隙率，例如25%以上60%以下，以30%以上50%以下為佳，較佳為35%以上45%以下。

【0098】

[離子交換膜之製造方法]

有關實施形態之離子交換膜的製造方法，含有使有關實施形態之聚合性組成物與基材進行接觸而得到的第1結

構體，與對第1結構體照射紫外線而得到的第2結構體。

【0099】在有關實施形態之製造方法中，因使用含有第4級銨鹽的聚合性組成物，與使用僅由未含有離子交換基之化合物所成的聚合性組成物之情況相比較，可省略對經聚合所得的樹脂導入離子交換基的步驟。又經藉由紫外線照射而使聚合性組成物的一部分或者全部進行聚合，與經熱聚合的方法做比較，可在短時間製造出離子交換膜。

【0100】以下詳細記載製造方法。

【0101】對於有關實施形態的聚合性組成物與基材之接觸方法，並無特別限制。可將聚合性組成物對基材進行塗布，亦可進行噴霧噴射，亦可進行滴入。又，亦可對聚合性組成物內浸漬基材。對於1g之基材的聚合性組成物之量，例如可設定在0.2g以上2.0g以下。基材在欲提高與聚合性組成物之密著性時，亦可施予電暈處理、輝光放電處理、鹼處理等表面處理。

【0102】第1結構體中，於基材上載持聚合性組成物。將第1結構體的基材之至少一方主面，以樹脂薄膜包覆者為佳，將雙面以樹脂薄膜包覆者為較佳。藉由以樹脂薄膜進行包覆，可抑制載持於第1結構體的聚合性組成物之組成變化。即，在聚合性組成物含有有機溶劑之情況時，藉由有機溶劑之揮發可使聚合性組成物之組成產生變化。藉由以樹脂薄膜進行包覆，可抑制有機溶劑之揮發。又，藉由以樹脂薄膜進行包覆，可提高離子交換膜之表面的平滑性，又可得到厚度均勻的離子交換膜。作為樹脂薄

膜之樹脂，例如可使用聚乙烯對苯二甲酸酯、聚酯、全氟乙烯丙烯共聚物、四氟化乙烯·六乙烯丙烯共聚物等。

【0103】藉由對該第1結構體照射紫外線，使聚合性組成物經聚合而得到第2結構體，即得到離子交換膜。在紫外線照射時，照射波長，例如為300nm以上400nm以下，以330nm以上380nm以下為佳。紫外線強度，例如為 1mW/cm^2 以上 100mW/cm^2 以下，較佳為 3mW/cm^2 以上 50mW/cm^2 以下。照射時間，例如為10秒以上3小時以下，較佳為1分鐘以上1小時以下。作為照射源，例如使用紫外線發光二極管(light-emitting diode: LED)、鹵素燈、氙氣燈、鎢燈、汞燈等。由照射波長之控制容易度，或發熱的困難度之觀點來看，使用LED者為佳。

【0104】如上述所記載，在於聚合性組成物含有有機溶劑之情況時，因藉由有機溶劑之揮發可使聚合性組成物之組成產生變化，故在得到第1結構體之後，立即照射紫外線者為佳。具體而言，第1結構體之製造後，較佳在0.5小時以內，更佳在0.1小時以內照射紫外線。且，有機溶劑因在紫外線照射時或後述的熱處理時揮發，故不會殘留於離子交換膜。

【0105】對第1結構體照射紫外線而得到第2結構體後，亦可使第2結構體經熱處理後得到第3結構體，即得到離子交換膜。即，藉由紫外線照射而使聚合性組成物之一部分經聚合後，可藉由熱聚合而使聚合性組成物完全聚合。在進行熱處理時，加熱溫度例如為 50°C 以上 150°C 以

下，設定在 80°C 以上 130°C 以下為佳。加熱時間，例如為1分鐘以上3小時以下，較佳為設定在3分鐘以上1小時以下。加熱方法可使用加熱板、烤箱、紅外線加熱器等。

【0106】且，亦可省略紫外線照射而僅進行熱處理。又，亦可在熱處理後進行紫外線照射。

【0107】對於在以上方法所得的離子交換膜亦可施予乾燥處理。在進行乾燥處理時，可將乾燥溫度，例如設定在 40°C 以上 90°C 以下，將乾燥時間，例如設定在3小時以上24小時以下。

【0108】對於在以上方法所得的離子交換膜，亦可進行負離子之取代處理。藉此，將離子交換樹脂之第4級銨基的負離子可由其他種類之負離子進行取代。第4級銨基之負離子若為三氟甲磺酸酯或雙三氟甲烷磺醯亞胺之情況時，藉由於氯化氫溶液、溴化氫溶液等含有鹵化合物之水溶液中浸漬離子交換膜在一定時間後，可將負離子由鹵化物離子進行取代。第4級銨基之負離子為鹵化物離子之情況時，藉由於氫氧化鈉溶液等氫氧化鹼金屬溶液中浸漬離子交換膜在一定時間後，可將負離子由氫氧化物離子進行取代。第4級銨基之負離子為氫氧化物離子之情況時，可藉由於碳酸鉀溶液、碳酸氫鈉溶液等碳酸鹽溶液浸漬離子交換膜在一定時間後，可將負離子由碳酸離子或者重碳酸離子進行取代。或者藉由將第4級銨基之負離子為氫氧化物離子之離子交換膜曝曬於大氣中一定時間後，可將負離子由碳酸離子或者重碳酸離子進行取代。

【 0109】**[膜電極接合體]**

有關實施形態之膜電極接合體含有有關實施形態之離子交換膜與電極。膜電極接合體 Membrane Electrode Assembly : Membrane Electrode Assembly (MEA) 中，離子交換膜與電極呈一體化。電極亦可含有陰極之第1電極與陽極之第2電極。膜電極接合體的第1電極與第2電極之間亦可隔著離子交換膜。

【 0110】 有關實施形態之膜電極接合體可使用於使用氫製造裝置、水電解裝置、燃料電池等者。

【 0111】 電極可含有金屬觸媒與任意的離子傳導劑、導電劑及結著劑。電極中，金屬觸媒、離子傳導劑、導電劑及結著劑所佔有比例，例如各為50質量%以上99質量%以下、0.1質量%以上30質量%以下、0.1質量%以上30質量%以下及0.1質量%以上30質量%以下。

【 0112】 金屬觸媒為促進氧化或者還原反應。金屬觸媒一般為粒子形狀。作為金屬觸媒，例如可使用鉑、金、銀、鈮、銥、銱、鈦、錫、鐵、鈷、鎳、錳、鉬、鎢、釩、鉻、鈹、鋳、鋁、鋅、此等氧化物或者氫氧化物，或此等合金。陽極用之金屬觸媒以含有鎳者為佳。陰極用之金屬觸媒以含有鉑、金、銀、鈮、銥、銱、鈦、錫、鐵、鈷、鎳、錳或此等合金者為佳。

【 0113】 離子傳導劑可提高電極之離子傳導性。作為離子傳導劑，可舉出具有酸性官能基之全氟碳聚合物、芳

香族聚醚醚酮、聚砜等。作為離子傳導劑，亦可使用離子交換樹脂。離子交換樹脂亦可使用有關實施形態之離子交換樹脂，亦可使用其他離子交換樹脂。作為其他離子交換樹脂，例如使用具有咪唑基之離子交換樹脂。

【0114】導電劑可提高電極之電子傳導性。導電劑亦可作為金屬觸媒之載體而使用。作為導電劑，例如使用碳黑、活性碳、石墨、富勒烯、碳奈米試管，或此等混合物。

【0115】結著劑可提高電極之剛性。作為結著劑，可使用聚四氟伸乙基(polytetrafluoro ethylene; PTFE)、聚氟化亞乙烯基(polyvinylidene fluoride; PVdF)、氟系橡膠、聚丙烯酸化合物、醯亞胺化合物或此等混合物。

【0116】膜電極接合體例如可藉由以下方法而製造。

【0117】首先，藉由上述方法準備有關實施形態之離子交換膜。離子交換膜可為濕潤狀態，但以乾燥狀態者為佳。

【0118】其次，混合金屬觸媒與任意之離子傳導劑、導電劑、結著劑及有機溶劑，調製出第1電極形成用組成物。將該第1電極形成用組成物，例如塗佈於剝離紙上而得到第1塗膜。將該第1塗膜進行乾燥。將乾燥後之第1塗膜自剝離紙剝離後，層合於離子交換膜之一方主面上。亦可於離子交換膜之一方主面上塗佈離子傳導劑。於離子交換膜之一方主面上亦可直接塗佈第1電極形成用組成物而形成第1塗膜。

【0119】其次，混合金屬觸媒與任意之離子傳導劑、導電劑、結著劑及有機溶劑，調製出第2電極形成用組成物。將該第2電極形成用組成物，例如塗佈於剝離紙上而得到第2塗膜。將該第2塗膜進行乾燥。將乾燥後之第2塗膜自剝離紙經剝離後，層合於離子交換膜之另一方主面上。亦可於離子交換膜的其他方主面上塗佈離子傳導劑。亦可於離子交換膜之其他方主面上直接塗佈第1電極形成用組成物，形成第2塗膜。又亦可於第2塗膜形成後形成第1塗膜。

【0120】對於所得之積層體，藉由施予加熱、加壓或此等雙方處理，使第1塗膜及第2塗膜與離子交換膜成為一體化。藉此，得到以第1電極、離子交換膜及第2電極之順序層合的膜電極接合體。且，亦可省略第1電極或第2電極。

【0121】

[氫製造裝置]

有關實施形態之氫製造裝置含有有關實施形態之離子交換膜。氫製造裝置亦可含有有關實施形態之膜電極接合體。

【0122】有關實施形態之氫製造裝置因含有有關實施形態之離子交換膜，故可有效率地分解水。

【0123】以下對於含有有關實施形態之膜電極接合體的氫製造裝置，一邊參照圖1一邊進行詳細說明。

【0124】圖1表示有關實施形態之氫製造裝置的一例

概略所示截面圖。圖1所示的氫製造裝置1中具備膜電極接合體4，與藉由膜電極接合體4隔開的第1電極室2及第2電極室3。

【0125】膜電極接合體4含有陰離子交換膜5，與載持於陰離子交換膜5之一方主面上的第1電極6，與載持於陰離子交換膜之其他方主面上的第2電極7。第1電極6及第2電極7係以隔著未圖示的導線而連接電源。亦可於第1電極及第2電極之表面上設置氣體擴散層。作為氣體擴散層，例如使用碳紙、碳布、泡沫鎳、泡沫鈦、多孔石墨等。

【0126】對於第1電極室2，具備第1電極6，連接著氫排出管8。氫排出管8連接於未圖示的氫氣罐。在第1電極室2上可設置未圖示的第1隔壁。在第1隔壁上設置有與第1電極室2接續的複數溝，接續此等溝及氫排出管8之氫排出通道。第1隔壁以由電子傳導性材料所構成者為佳。第1隔壁，例如使用金屬板。第1隔壁亦可與上述氣體擴散層接觸。

【0127】第2電極室3上具備第2電極7，接續氧氣排出管9及水供給管10。氧氣排出管9接續於未圖示之氧氣罐。水供給管10接續於無圖示之水供給裝置。於第2電極室3上亦可設置未圖示之第2隔壁。於第2隔壁上設置有接續第2電極室3之複數溝，與接續於此等溝、氧氣排出管9及水供給管10的氧氣排出通道。第2隔壁以電子傳導性之材料所構成者為佳。對於第2隔壁例如使用金屬板。第2隔壁亦可與上述氣體擴散層接觸。

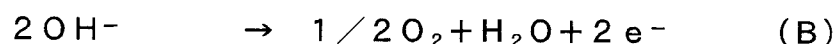
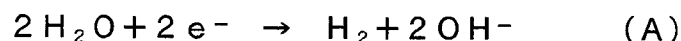
【0128】其次，對於使用有關實施形態之氫製造裝置的氫製造方法，一邊參照圖1一邊詳細說明。

【0129】首先，藉由水供給管10而對第2電極室3供給處理對象液。處理對象液亦可為水，亦可為鹼性水溶液。鹼性水溶液，例如為鹼金屬之氫氧化物、碳酸鹽或者重碳酸鹽之水溶液。鹼性水溶液之pH，例如為10以上14以下。鹼性水溶液之濃度，例如為0.1質量%以上30質量%以下。

【0130】接觸於膜電極接合體4之處理對象液保持於陰離子交換膜5上。即，處理液為藉由陰離子交換膜5供給於第1電極室2。

【0131】其次，自未圖示的電源對第1電極6及第2電極7供給電力。藉此，在第1電極6係如下述式(A)所示，分解水(H₂O)，生成氫(H₂)及氫氧化物離子(OH⁻)。所生成的氫氧化物離子藉由陰離子交換膜5供給於第2電極7。所供給的氫氧化物離子在第2電極7中，如下述式(B)所示，對氧氣(O₂)及水(H₂O)進行分解及合成。

【0132】



在第1電極室2所生成之氫氣藉由氫排出管8供給於氫氣罐。在第2電極室3所生成之氧氣藉由氧氣排出管9供給於氧氣罐。

[實施例]

【 0133 】 以下舉出實施例詳細說明本發明，但本發明未受到此等實施例之限制。

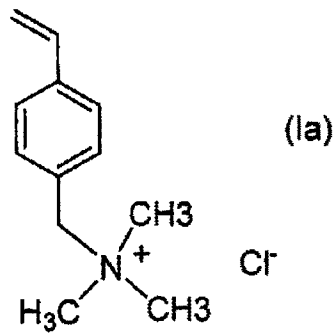
【 0134 】

<聚合性組成物之調製>

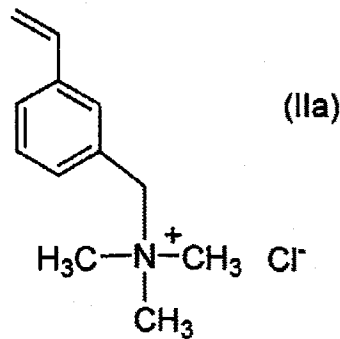
(實施例 1)

準備下述式 (Ia) 所示與 4-乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物(對位體)及下述式 (IIa) 所示 3-乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物(間位體)的組成物 AC1。於該組成物 AC1 中之對位體與間位體之質量比為 50：50。

【 0135 】



【 0136 】



【 0137 】 將 5.0g 之組成物 AC1、0.37g 之聚合性單體、0.29g 之聚合起始劑與 1.7g 之有機溶劑在常溫常壓下進行混合，得到聚合性組成物 PC1。作為聚合性單體，使用二乙

烯基苯。作為聚合起始劑使用 **Perbutyl**(註冊商標)0。作為有機溶劑使用甲醇。

【0138】

(實施例 2～5 及比較例 1～2)

如表 1 所示，除變更對位體及間位體之質量比、第 4 級銨鹽之比例、聚合性單體之比例，或溶劑之比例以外，以與實施例 1 之同樣方法得到聚合性組成物 **PC2～PC5**。

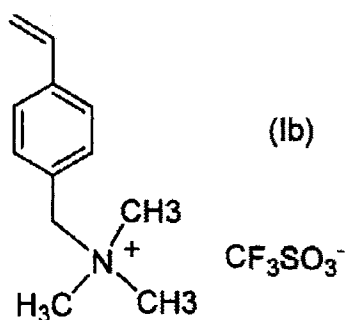
【0139】且，對於有關比較例 2 之聚合性組成物 **PC9**，在常溫常壓下，經數秒後因相分離而產生白濁，無法得到均勻之聚合性組成物。此推測為因甲醇的揮發而造成聚合性組成物之組成產生變化，進而降低第 4 級銨鹽的溶解性之故。

【0140】

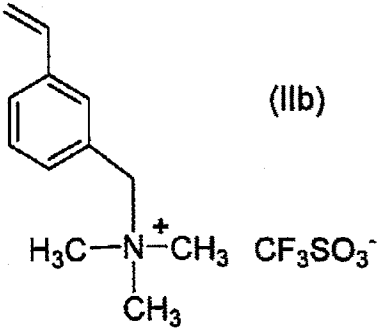
(實施例 6)

準備下述式 (Ib) 所示與 4-乙烯基苯甲基三甲基銨·三氟甲磺酸鹽(對位體)及下述式 (IIb) 所示 3-乙烯基苯甲基三甲基銨·三氟甲磺酸鹽(間位體)之組成物 **AC2**。此組成物 **AC2** 中之對位體與間位體之質量比為 50：50。

【0141】



【 0142 】



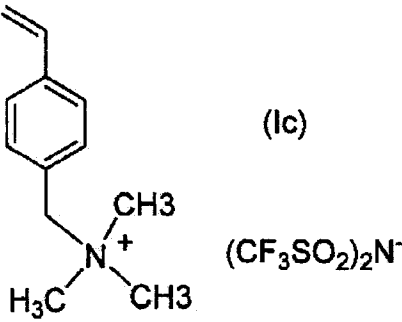
【 0143 】 取代組成物 AC1 而使用組成物 AC2，且將第 4 級銨鹽之比例、聚合性單體之比例及溶劑之比例變更成表 1 所示者以外，以與實施例 1 之同樣方法得到聚合性組成物 PC6。

【 0144 】

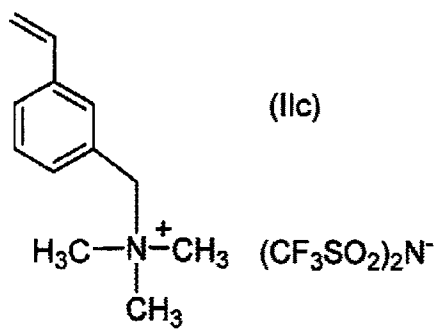
(實施例 7)

準備下述式 (Ic) 所示與 4-乙烯基苯甲基三甲基銨·雙三氟甲烷磺醯亞胺(對位體)及下述式 (IIb) 所示 3-乙烯基苯甲基三甲基銨·雙三氟甲烷磺醯亞胺(間位體)之組成物 AC3。該組成物 AC3 中之對位體與間位體之質量比為 50：50。

【 0145 】



【 0146 】



【0147】取代組成物AC1而使用組成物AC3，及省略溶劑之添加以外，以與實施例1之同樣方法，得到聚合性組成物PC7。

【0148】

[表1]

	聚合性組成物	第4級銨鹽				聚合性單體	起始劑	溶劑	
		負離子	對位體 (mass%)	間位體 (mass%)	比例 (mass%)			種類	比例 (mass%)
實施例1	PC1	氯化物	50	50	68	5	4	MeOH	23
實施例2	PC2	氯化物	70	30	68	5	4	MeOH	23
實施例3	PC3	氯化物	90	10	68	5	4	MeOH	23
實施例4	PC4	氯化物	95	5	66	5	4	MeOH	25
實施例5	PC5	氯化物	50	50	66	10	4	MeOH	20
實施例6	PC6	三氟甲磺酸酯	50	50	80	4	3	MeOH	13
實施例7	PC7	雙三氟甲磺酸鹽亞胺	50	50	91	5	4	MeOH	0
比較例1	PC8	氯化物	99	<1	63	5	4	MeOH	28
比較例2	PC9	氯化物	99	<1	66	5	4	MeOH	25

【0149】

<離子交換膜的製造>

(實施例8)

首先準備基材。作為基材，使用膜厚25μm且空隙率42%之聚乙烯製薄膜。

【0150】將該基材浸漬於聚合性組成物PC1內後，由聚合性組成物PC1內拉起。藉此得到於基材載持聚合性組

成物之第1結構體。將該第1結構體之雙方主面以PET薄膜包覆。對第1結構體之一方主面上使用LED照射紫外線，得到第2結構體。照射波長為365nm，照射強度為15mW/cm²，照射時間為3分鐘。

【0151】其次，將第2結構體設置於熱壓機上，進行加熱處理。熱壓機的上側與下側上具備加熱板。第2結構體的一方主面銜接上側加熱板，另一方主面則設置成銜接於下側加熱板。加熱溫度設定在110℃，加熱時間設定在15分鐘。自加熱後的第2結構體剝離PET薄膜，得到離子交換膜。

【0152】

(實施例9～12、15、18～22)

如表2所記載，除變更聚合性組成物、UV照射強度、UV照射時間或加熱時間以外，以與實施例8之同樣方法得到離子交換膜。

【0153】

(實施例13)

藉由將聚合性組成物PC1滴入於基材上，得到第1結構體，且變更UV照射時間及加熱時間以外，以與實施例8之同樣方法得到離子交換膜。

【0154】

(實施例14)

除省略UV照射以外，以與實施例8之同樣方法得到離子交換膜。

【 0155】

(實施例 16)

藉由將聚合性組成物 PC1 滴入於基材上，得到第 1 結構體，且省略第 2 結構體之加熱處理及變更 UV 照射時間以外，以與實施例 8 之同樣方法得到離子交換膜。

【 0156】

(實施例 17)

在 70℃ 經 120 分鐘之加熱處理後，進一步在 90℃ 經 120 分鐘之加熱處理及變更 UV 照射時間以外，以與實施例 8 之同樣方法得到離子交換膜。

【 0157】

<性能評估>

(每單位厚度之離子交換容量的測定)

測定在實施例及比較例所得之離子交換膜的離子交換容量 (IEC) 及膜厚，算出每單位厚度之離子交換容量。該結果如表 2 所示。

【 0158】

(膜厚測定)

使用 Mitutoyo Corporation 製之 ID-H0530 而測定。

(離子交換容量之測定)

首先，將離子交換膜浸漬於 0.2mol/L 之 NaNO_3 水溶液中 10 小時以上，將對離子由氯化物離子取代為硝酸離子。且，對於有關實施例 19～22 之離子交換膜，在轉換成硝酸

離子之前，將對離子由氯化物離子取代。對於氯化物離子之取代係藉由將離子交換膜浸漬於 0.5mol/L 之 HCl 水溶液中 10 小時以上而進行。

【0159】將取代為硝酸離子時的游離氯化物離子量，藉由使用硝酸銀水溶液的電位差滴定裝置進行測定。將所得的值作為 A(mol)。作為電位差滴定裝置，使用 COMTITE-900 之平沼產業股份有限公司製者。

【0160】其次，將離子交換膜浸漬於 1mol/L 的 HCl 水溶液中 4 小時以上。將浸漬後之離子交換膜在離子交換水中充分水洗後，擦拭表面部的水分，測定離子交換膜之重量。將所得的值作為 W(g)。將該離子交換膜在 60℃ 進行 5 小時之減壓乾燥後測定乾燥後重量。將所得之值作為 D(g)。依據經游離的氯化物離子之量(A)及乾燥後之離子交換膜的重量(D)，將離子交換膜之陰離子交換容量藉由以下式子求得。

【0161】

$$\text{陰離子交換容量 [mmol/g - 乾燥重量]} = A \times 1000 / D$$

【0162】

(每單位厚度之膜電阻測定)

測定在實施例及比較例所得之離子交換膜的膜電阻。藉由除以上述方法所得之膜厚，得到每單位厚度之膜電阻。該結果如表 2 所示。

具體而言，首先將離子交換膜浸漬於 0.5mol/L 之 NaCl 水溶液中 30 分鐘以上。將浸漬後之離子交換膜設置於具備

鉑電極之2室電池的中央。於離子交換膜之兩側裝滿0.5mol/L之NaCl水溶液，藉由交流電橋(頻率1000循環/秒)測定在25℃中之電極間的電阻值。其次，測定未設置離子交換膜之情況的電極間之電阻值。由離子交換膜設置後之電極間的電阻值減去為設置有離子交換膜的電極間之電阻值。將所得的值作為膜電阻。

【 0163】

[表2]

	聚合性組成物	浸漬方法	光聚合		熱聚合		AEM性能評估	
			UV強度(W/cm ²)	時間(min)	溫度(℃)	時間(min)	IEC(mmol/g・μm)	膜電阻(Ω・cm ²)/μm
實施例8	PC1	浸漬	15	3	110	15	0.062	0.015
實施例9	PC2	浸漬	15	3	110	15	0.067	0.011
實施例10	PC3	浸漬	15	3	110	15	0.065	0.011
實施例11	PC4	浸漬	15	3	110	15	0.067	0.024
實施例12	PC5	浸漬	100	3	110	15	0.060	0.031
實施例13	PC1	滴入	15	5	110	30	0.064	0.013
實施例14	PC1	浸漬	-	-	110	15	0.057	0.018
實施例15	PC1	浸漬	15	5	110	15	0.060	0.017
實施例16	PC1	滴入	15	30	-	-	0.063	0.019
實施例17	PC1	浸漬	15	5	70/90	120/120	0.063	0.011
實施例18	PC1	浸漬	15	3	110	30	0.062	0.019
實施例19	PC6	浸漬	15	10	110	30	0.045	0.006
實施例20	PC6	浸漬	15	3	110	30	0.065	0.015
實施例21	PC6	浸漬	15	10	110	5	0.045	0.005
實施例22	PC7	浸漬	15	3	110	15	0.042	0.005

【 0164】

(實施例23)

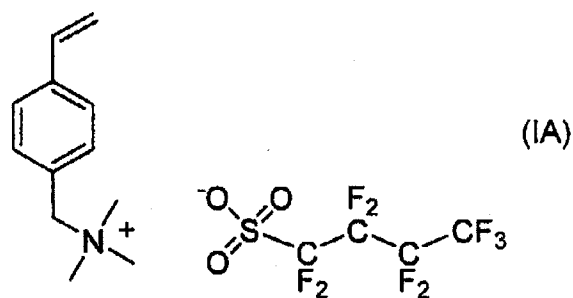
<下述式(IA)及(IIA)所示化合物之合成>

將下述式(IA)所示乙烯基苯甲基三甲基銨·九氟丁烷磺酸鹽(對位體)及下述式(IIA)所示乙烯基苯甲基三甲基銨·九氟丁烷磺酸鹽(間位體)之組成物依據以下方法進行合成。

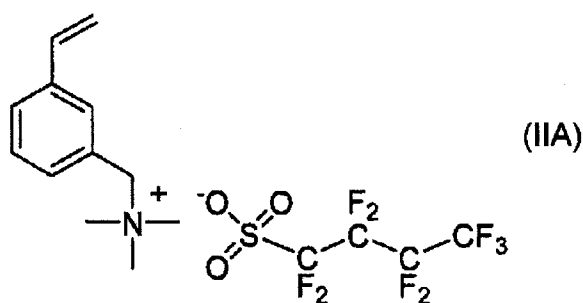
首先，對於對位體及間位體混合之氯甲基苯乙烯137g(0.9mol、Seimi Chemical製CMS-P)、四氫呋喃(1L)之混合溶液，加入三甲基胺(約13%四氫呋喃溶液，1.0mol，東京化成工業(股)製)，將混合溶液在室溫下進行24小時攪拌。繼續於混合溶液中加入己烷(1L)，將所生成的結晶經過濾後得到乙烯基苯甲基三甲基銨氯化物之白色結晶110g(產率58%)。對於所得之乙烯基苯甲基三甲基銨氯化物6.4g、水(150mL)之混合溶液，加入九氟丁烷-1-磺酸鉀(0.033mol，東京化成工業(股)製)，將混合溶液在室溫進行24小時攪拌。繼續，將混合溶液以乙酸乙酯(100mL×3，和光純藥製)進行分液，以35℃ 100hPa進行30分鐘濃縮後，得到乙烯基苯甲基三甲基銨·九氟丁烷磺酸鹽(對位體·間位體)之白色結晶12.8g(產率90%)。

該組成物中之對位體與間位體之質量比為50：50。

【0165】



【 0166 】



【 0167 】

<聚合性組成物之調製>

將5g之上述組成物、0.25g之聚合性單體、0.2g之聚合起始劑與0.8g之有機溶劑在常溫常壓下進行混合，得到聚合性組成物。作為聚合性單體，使用二乙烯基苯。作為聚合起始劑，使用tert-丁基過氧辛酸鹽(PBO)。作為有機溶劑，使用甲醇。

【 0168 】

(實施例31)

<離子交換膜之製造>

首先準備基材。作為基材，使用膜厚25μm且空隙率42%之聚乙烯製薄膜。

經該基材浸漬於聚合性組成物內後，自聚合性組成物

內拉出。藉此，得到於基材載持聚合性組成物之第1結構體。將該第1結構體的雙方主面以PET薄膜進行包覆。對第1結構體的一方主面上使用LED照射紫外線後得到第2結構體。照射波長為365nm，照射強度為15mW/cm²，照射時間為5分鐘。

其次，將第2結構體設置於熱壓機，進行加熱處理。熱壓機的上側與下側具備加熱板。第2結構體的一方主面銜接於上側加熱板，另一方主面上銜接下側加熱板而設置。將加熱溫度作為110℃，加熱時間設定在30分鐘。自加熱後之第2結構體剝離PET薄膜後得到離子交換膜。

(實施例24～30、比較例3)

如表3所示，除變更第4級銨鹽、聚合性單體、聚合起始劑或溶劑之比例或種類以外，以與實施例23之同樣方法調製出聚合性組成物。

【0169】

[表3]

	聚合性組成物	第4級銨鹽				聚合性單體	起始劑		溶劑	
		種類	對位體 (mass%)	間位體 (mass%)	比例 (mass%)		種類	比例 (mass%)	種類	比例 (mass%)
實施例23	PC10	(IA), (IIA)	50	50	80	4	PBO	3	MeOH	13
實施例24	PC11	(IA), (IIA)	50	50	77	8	PBO	3	MeOH	12
實施例25	PC12	(IA), (IIA)	50	50	76	4	BAPO	3	MeOH	17
實施例26	PC13	(IA), (IIA)	50	50	75	4	PBO	3	DMSO	18
實施例27	PC14	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
實施例28	PC15	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
實施例29	PC16	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
實施例30	PC17	(IA), (IIA)	50	50	76	4	PBO	3	MeOH	17
比較例3		(IA)	100	0	71	4	PBO	3	MeOH	22

【0170】

(實施例32～38)

如表4所示，除變更製造條件以外，以與實施例31同樣方法製造出離子交換膜。

<性能評估>

對於在實施例及比較例所得之離子交換膜，將膜厚、離子交換容量、膜電阻以與上述同樣方法進行測定。該結果如表4所示。

【0171】

(耐久率)

測定使用實施例31、32、35之離子交換膜及比較例3之聚合性組成物所得之離子交換膜的鹼耐久性。

具體而言，首先將以上述方法測定IEC的離子交換膜浸漬在110℃之5M的氫氧化鈉溶液中96小時。對於試驗後之離子交換膜，以與上述同樣的方法測定IEC。將試驗後之IEC的值W1除以試驗前之IEC的值W2，將所得之值(W1/W2)之百分率作為耐久率。

其結果，實施例31之耐久率為93%，實施例32之耐久率為87%，實施例35之耐久率為80%，比較例3之耐久率為70%。

【0172】

表單編號 A0202

表單編號 A0202 1133

表單編號:



表單編號 A0202

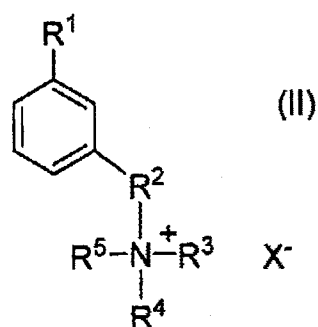
表單編號 A0202

R^2 為碳數 1 以上 5 以下的伸烷基，

R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立為，碳數 1 以上 4 以下的直鏈狀或者支鏈狀烷基、碳數 1 以上 4 以下的直鏈狀或者支鏈狀烷氧基、碳數 2 以上 4 以下的直鏈狀或者支鏈狀伸烷氧基烷基、碳數 3 以上 6 以下的環烷基、碳數 3 以上 8 以下的芳基、碳數 2 以上 5 以下，雜原子數 1 以上 3 以下的雜環烷基、碳數 2 以上 5 以下，雜原子數 1 以上 2 以下的雜芳基、碳數 4 以上 10 以下的伸烷基芳基、碳數 3 以上 10 以下，雜原子數 1 以上 3 以下的伸烷基雜環烷基、碳數 2 以上 10 以下或雜原子數 1 以上 3 以下的伸烷基雜芳基，

X^- 為陰離子，

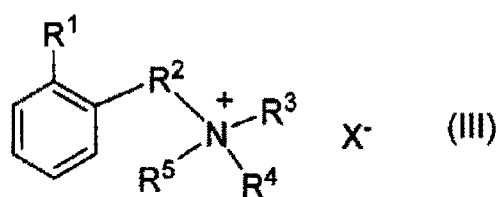
【0176】



【0177】上述式 (II) 中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 X^- 各自獨立與前述式 (I) 中者相同意義，

【0178】



【0179】上述式(III)中，
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 X^- 各自獨立與前述式(I)中者相同意義。

[2]
前述比 $M1/M2$ 為 0.05 以上且 20 以下之如 [1] 所記載的組成物。

[3]
前述陰離子含有氯化物離子、三氟甲磺酸酯或雙三氟甲烷磺醯亞胺之如 [1] 或 [2] 所記載的組成物。

[4]
前述第 1 第 4 級銨鹽為前述式 (I) 所示對位體第 4 級銨鹽，前述第 2 第 4 級銨鹽為前述式 (II) 所示間位體第 4 級銨鹽之如 [1] 至 [3] 中任一所記載的組成物。

[5]
含有如 [1] 至 [4] 中任一所記載的組成物與自由基聚合性單體之聚合性組成物。

[6]
進一步含有有機溶劑之如 [5] 所記載的聚合性組成物。

[7]

前述第1第4級銨鹽及第2第4級銨鹽之合計濃度為5質量%以上95質量%以下之如[5]或[6]所記載的聚合性組成物。

[8]

含有如[5]至[7]中任一所記載的聚合性組成物之硬化物及前述硬化物之負離子的離子交換體之至少一方的離子交換樹脂。

[9]

含有如[8]所記載的離子交換樹脂與基材之離子交換膜。

[10]

含有如[9]所記載的離子交換膜與電極之膜電極接合體。

[11]

含有如[9]所記載的離子交換膜之氫製造裝置。

[12]

含有將如[5]至[7]中任一所記載的聚合性組成物與基材進行接觸後得到第1結構體者與對前述第1結構體照射紫外線後得到第2結構體者之離子交換膜的製造方法。

[13]

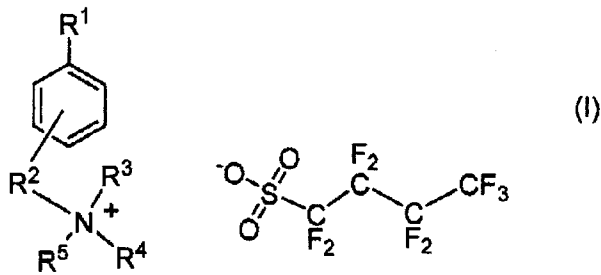
進一步含有將前述第2結構體進行熱處理者之如[12]所記載的離子交換膜的製造方法。

【0180】

[1A]

下述式(I)所示第4級銨鹽：

【0181】



上述式(I)中，

R¹為碳數2以上5以下的烯基，

R²為碳數1以上5以下的伸烷基，

R³、R⁴及R⁵各自獨立為，碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷基、碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷氧基、碳數2以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀伸烷氧基烷基、碳數3以上6以下的環烷基、碳數3以上8以下的芳基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上3以下的雜環烷基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上2以下的雜芳基、碳數4以上10以下的伸烷基芳基、碳數3以上10以下，雜原子數1以上3以下的伸烷基雜環烷基、碳數2以上10以下，雜原子數1以上3以下的伸烷基雜芳基。

[2A]

[1A]含有具有選自由所記載的前述式(I)所示第4級銨鹽之陽離子的對位體、間位體及鄰位體所成群的至少2種陽離子之鹽的組成物。

[3A]

具有含有前述對位體之陽離子的鹽及含有前述間位體之陽離子的鹽之[2A]所記載的組成物。

[4A]

含有前述對位體之陽離子的鹽之質量M1與含有前述間位體之陽離子的鹽之質量M2與比M1/M2為0.01以上且99以下之如[3A]所記載的組成物。

[5A]

含有如[1A]所記載的前述式(I)所示第4級銨鹽與自由基聚合性單體之聚合性組成物。

[6A]

進一步含有有機溶劑之如[5A]所記載的聚合性組成物。

[7A]

前述式(I)所示第4級銨鹽之濃度為5質量%以上95質量%以下的如[5A]或[6A]所記載的聚合性組成物。

[8A]

含有如[5A]至[7A]中任一所記載的聚合性組成物之硬化物及前述硬化物的負離子之離子交換體的至少一方之離子交換樹脂。

[9A]

含有如[8A]所記載的離子交換樹脂與基材之離子交換膜。

[10A]

含有如[9A]所記載的離子交換膜與電極之膜電極接合

體。

[11A]

含有如[9A]所記載的離子交換膜之氫製造裝置。

[12A]

含有使如[5A]至[7A]中任一所記載的聚合性組成物與
基材進行接觸而得到第1結構體者，與對前述第1結構體照
射紫外線而得到第2結構體者之離子交換膜的製造方法。

[13A]

進一步含有將前述第2結構體進行熱處理之如[12A]所
記載的離子交換膜的製造方法。

【符號說明】

【0182】

- 1:氫製造裝置
- 2:第1電極室
- 3:第2電極室
- 4:膜電極接合體
- 5:陰離子交換膜
- 6:第1電極
- 7:第2電極
- 8:氫排出管
- 9:氧氣排出管
- 10:水供給管

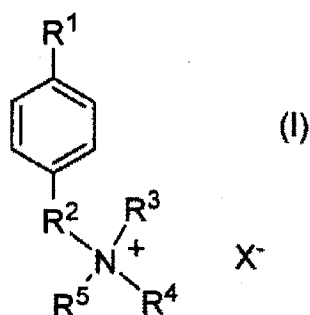
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種組成物，其含有：

選自由下述式(I)所示對位體第4級銨鹽、下述式(II)所示間位體第4級銨鹽及下述式(III)所示鄰位體第4級銨鹽所成群的第1第4級銨鹽，與

前述第1第4級銨鹽之結構異構物的第2第4級銨鹽，

前述第1第4級銨鹽的質量M1，與前述第2第4級銨鹽的質量M2之比M1/M2為0.01以上且99以下，



上述式(I)中，

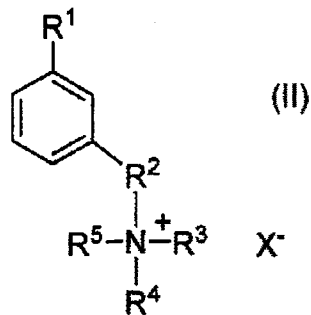
R¹為碳數2以上5以下的烯基，

R²為碳數1以上5以下的伸烷基，

R³、R⁴及R⁵各自獨立為，碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷基、碳數1以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀烷氧基、碳數2以上4以下的直鏈狀或者支鏈狀伸烷氧基烷基、碳數3以上6以下的環烷基、碳數3以上8以下的芳基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上3以下的雜環烷基、碳數2以上5以下，雜原子數1以上2以下的雜芳基、碳數4以上10以下的伸烷基芳基、碳數3以上10以下，雜原子數1以上3以下的伸烷基雜環烷基、碳數2以上10以下，或雜原子數1以

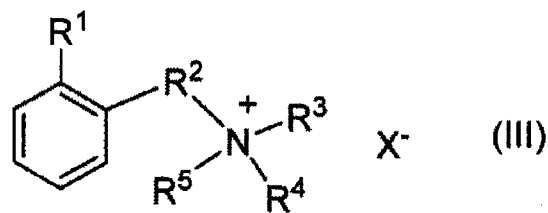
上3以下的伸烷基雜芳基，

X⁻為陰離子，



上述式(II)中，

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及X⁻各自獨立與前述式(I)中者相同意義，



上述式(III)中，

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及X⁻各自獨立與前述式(I)中者相同意義。

【請求項2】如請求項1之組成物，其中前述比M1/M2為0.05以上且20以下。

【請求項3】如請求項1之組成物，其中前述比M1/M2為0.10以上且10以下。

【請求項4】如請求項1之組成物，其中前述陰離子含有氯化物離子、三氟甲磺酸酯、雙三氟甲烷磺醯亞胺或九氟丁烷磺酸酯。

【請求項5】如請求項1之組成物，其中前述第1第4級

銨鹽為對位體、間位體或鄰位體的乙烯基苯甲基三甲基銨·氯化物。

【請求項6】如請求項1之組成物，其中前述第1第4級銨鹽為前述式(I)所示對位體第4級銨鹽，前述第2第4級銨鹽為前述式(II)所示間位體第4級銨鹽。

【請求項7】一種聚合性組成物，其含有如請求項1之組成物與自由基聚合性單體。

【請求項8】如請求項7之聚合性組成物，其中前述自由基聚合性單體含有選自由二乙烯基苯、二乙烯基苯衍生物及苯乙烯所成群的至少1種。

【請求項9】如請求項7之聚合性組成物，其進一步含有有機溶劑。

【請求項10】如請求項7之聚合性組成物，其中前述第1第4級銨鹽及第2第4級銨鹽之合計濃度為5質量%以上且95質量%以下。

【請求項11】一種離子交換樹脂，其含有如請求項7之聚合性組成物的硬化物及前述硬化物之負離子的離子交換體中至少一方。

【請求項12】一種離子交換膜，其含有：
如請求項11之離子交換樹脂，與
基材。

【請求項13】一種膜電極接合體，其含有：如請求項12之離子交換膜，與
電極。

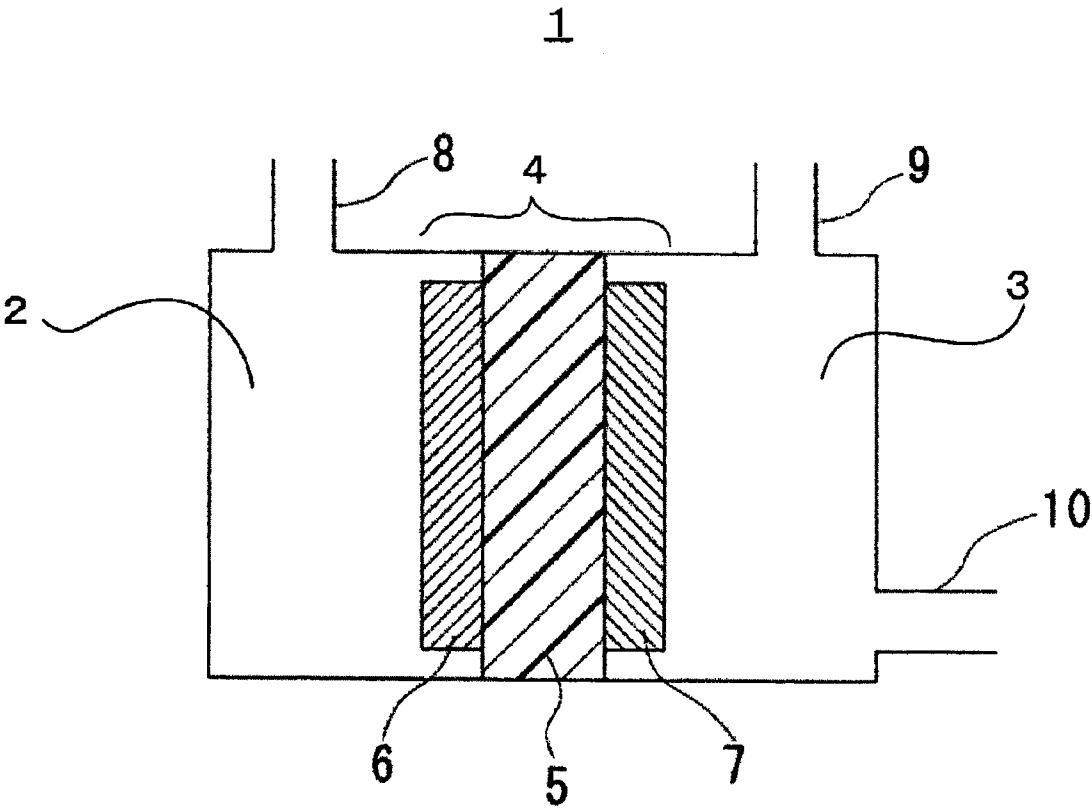
【請求項14】一種氫製造裝置，其含有如請求項12之離子交換膜。

【請求項15】一種離子交換膜之製造方法，其含有：
使如請求項7之聚合性組成物與基材進行接觸而得到第1結構體者，以及

對前述第1結構體照射紫外線而得到第2結構體者。

【請求項16】如請求項15之離子交換膜的製造方法，其進一步含有將前述第2結構體進行熱處理者。

【發明圖式】



【圖 1】