

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5181004号
(P5181004)

(45) 発行日 平成25年4月10日(2013.4.10)

(24) 登録日 平成25年1月18日(2013.1.18)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G	61/12	(2006.01)	CO8G 61/12
HO1M	8/02	(2006.01)	HO1M 8/02 P
HO1M	8/10	(2006.01)	HO1M 8/10
HO1M	4/86	(2006.01)	HO1M 4/86 B
HO1B	1/06	(2006.01)	HO1B 1/06 A

請求項の数 13 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-190650 (P2010-190650)
 (22) 出願日 平成22年8月27日(2010.8.27)
 (65) 公開番号 特開2012-46655 (P2012-46655A)
 (43) 公開日 平成24年3月8日(2012.3.8)
 審査請求日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(73) 特許権者 000004178
 JSR株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (73) 特許権者 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人SSINPAT
 (72) 発明者 山川 芳孝
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR
 株式会社内
 (72) 発明者 門田 敏明
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR
 株式会社内

最終頁に続く

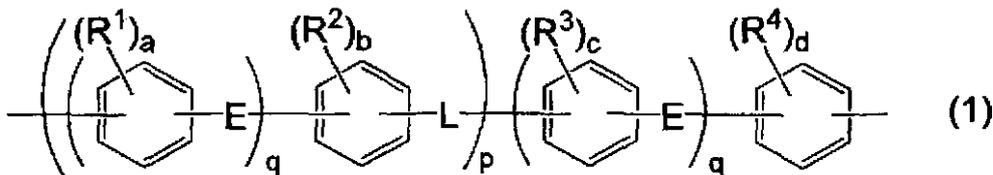
(54) 【発明の名称】 スルホン酸基を有するポリアリーレン系ブロック共重合体、ならびにその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スルホン酸基を有するポリマーセグメント(A)およびスルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント(B)を有し、前記スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント(B)が下記式(1)で表わされる構造単位を有する、ポリアリーレン系ブロック共重合体。

【化1】



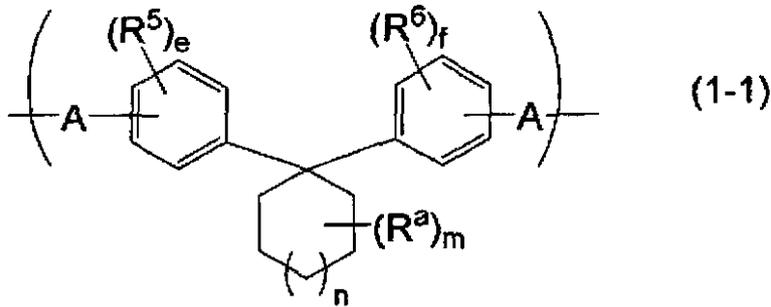
(上記式(1)中、R¹~R⁴は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、またはニトリル基であり、Eは、各々独立に、直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_i- (iは1~10の整数である)、-(CH₂)_j- (jは1~10の整数である)、-CR'₂- (R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、

Lは、下記式(1-1)で表わされる構造単位、下記式(1-2)で表わされる構造単位、または下記式(1-3)で表わされる構造単位から選ばれ、

Lの少なくとも一つは下記式(1-1)で表わされる構造単位または下記式(1-2)で表わされる構造単位であり、

a~dは、各々独立に、0~4の整数、pは1~200の整数、qは、各々独立に、0~4の整数である。構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。)

【化2】

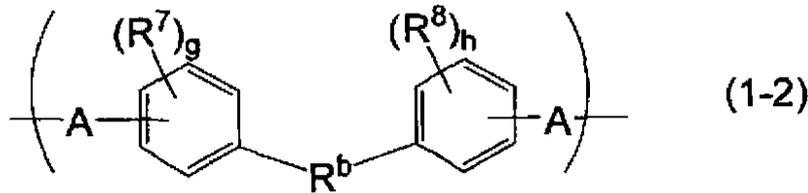


10

(上記式(1-1)中は、Aは、各々独立に、-O-または-S-、R⁵およびR⁶は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、R^aは、各々独立に、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、e、fは0~4の整数であり、mは1~14の整数であり、nは0~10の整数である。)

20

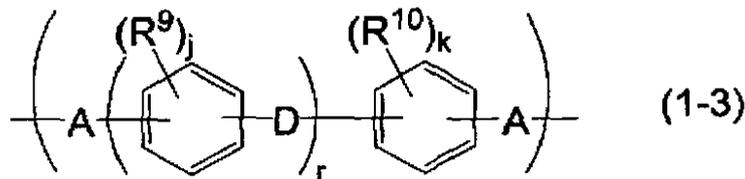
【化3】



(上記式(1-2)中は、Aは、各々独立に、-O-または-S-、R⁷およびR⁸は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、R^bは、各々独立に、炭素数7~20の2価の多環型脂環式炭化水素基、g、hは0~4の整数である。)

30

【化4】



(上記式(1-3)中、Aは、各々独立に、-O-または-S-であり、Dは、直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_k- (kは1~10の整数である)、-(CH₂)_l- (lは1~10の整数である)、-CR'₂- (R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、R⁹及びR¹⁰は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、j及びkは0~4の整数、rは0~4の整数である。

40

上記式(1-1)~(1-3)の構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。)

【請求項2】

50

上記スルホン酸基を有しないポリマーセグメント(B)を導入する前駆体のポリスチレン換算の数平均分子量が1,000~50,000である、請求項1に記載のポリアリーレン系ブロック共重合体。

【請求項3】

上記式(1)において、pが2~150である、請求項1または2に記載のポリアリーレン系ブロック共重合体。

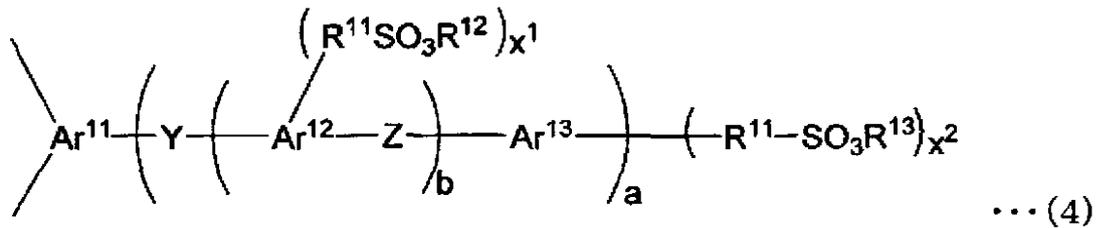
【請求項4】

上記式(1-1)で表わされる構造単位と上記式(1-2)で表わされる構造単位をモル比で100:0~50:50の割合で含む、請求項1~3のいずれかに記載のポリアリーレン系ブロック共重合体。

【請求項5】

上記スルホン酸基を有するポリマーセグメント(A)が下記式(4)で表される構造単位を有する、請求項1~4のいずれかに記載のポリアリーレン系ブロック共重合体。

【化5】



(上記式中、Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³は、それぞれ独立に、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、縮合芳香環、含窒素複素環からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有する2価の基を示す。Yは、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_u- (uは1~10の整数である)、-C(CF₃)₂-、または直接結合を示す。Zは、-O-、-S-、直接結合、-CO-、-SO₂-、-SO-、-(CH₂)_l- (lは1~10の整数である)、または-C(CH₃)₂-を示す。R¹¹は、直接結合、-O(CH₂)_p-、-O(CF₂)_p-、-(CH₂)_p-または-(CF₂)_p-を示す(pは、1~12の整数を示す)。R¹²、R¹³は、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属原子または脂肪族炭化水素基、脂環基、酸素を含む複素環基を示す。ただし、上記式中に含まれる全てのR¹²およびR¹³のうち少なくとも1個は水素原子である。x¹は、0~4の整数。x²は、1~5の整数。aは、0~1の整数。bは、0~3の整数を示す。構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。)

【請求項6】

請求項1~5のいずれか1項に記載のポリアリーレン系ブロック共重合体からなる高分子電解質。

【請求項7】

請求項1~5のいずれか1項に記載のポリアリーレン系ブロック共重合体からなるプロトン伝導膜。

【請求項8】

請求項7に記載のプロトン伝導膜の一方の面にアノード電極、他方の面にカソード電極を設けた固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体。

【請求項9】

電極電解質用である、請求項6に記載の高分子電解質。

【請求項10】

請求項9に記載の高分子電解質をアノード電極、カソード電極のうち少なくとも一方含有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体。

【請求項11】

請求項9に記載の高分子電解質と電極触媒と溶媒とを含むことを電極ペースト。

10

20

30

40

50

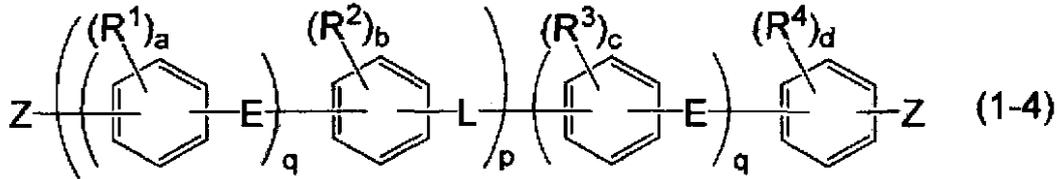
【請求項 1 2】

請求項 9 に記載の高分子電解質と電極触媒とを含むことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 1 3】

下記式 (1-4) で表わされる化合物。

【化 6】



10

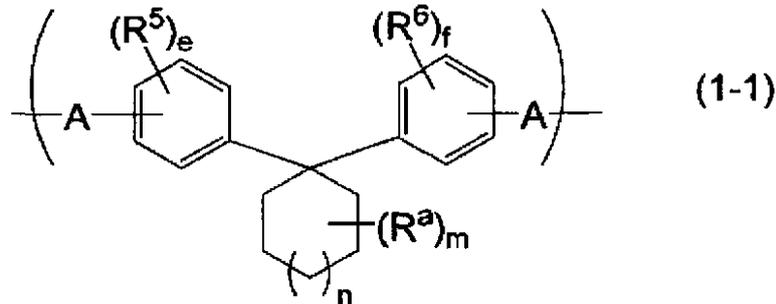
(上記式 (1-4) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、またはニトリル基であり、 E は、各々独立に、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_i-$ (i は 1 ~ 10 の整数である)、 $-(CH_2)_j-$ (j は 1 ~ 10 の整数である)、 $-CR'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、

L は、下記式 (1-1) で表わされる構造単位、下記式 (1-2) で表わされる構造単位、または下記式 (1-3) で表わされる構造単位から選ばれ、

20

L の少なくとも一つは下記式 (1-1) で表わされる構造単位または下記式 (1-2) で表わされる構造単位であり、

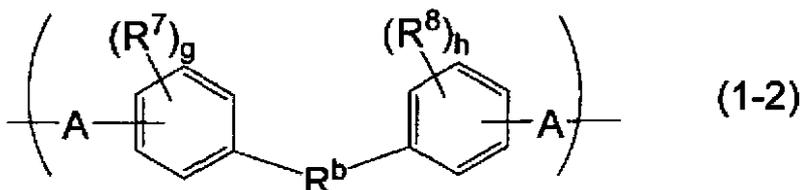
【化 7】



30

(上記式 (1-1) 中は、 A は、各々独立に、 $-O-$ または $-S-$ 、 R^5 および R^6 は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基であり、 R^a は、各々独立に、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基であり、 e 、 f は 0 ~ 4 の整数であり、 m は 1 ~ 14 の整数であり、 n は 0 ~ 10 の整数である。)

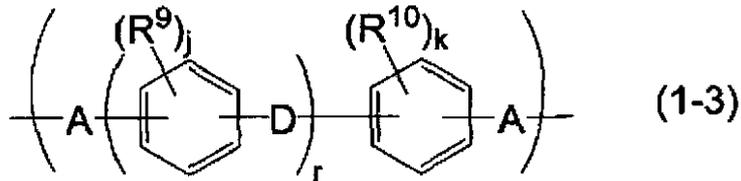
【化 8】



40

(上記式 (1-2) 中は、 A は、各々独立に、 $-O-$ または $-S-$ 、 R^7 および R^8 は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基であり、 R^b は、各々独立に、炭素数 7 ~ 20 の 2 価の多環型脂環式炭化水素基、 g 、 h は 0 ~ 4 の整数である。)

【化 9】



(上記式(1-3)中、Aは、各々独立に、-O-または-S-であり、Dは、直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_k- (kは1~10の整数である)、-(CH₂)_l- (lは1~10の整数である)、-CR'₂- (R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、R⁹及びR¹⁰は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、j及びkは0~4の整数、rは0~4の整数である。

a~dは、各々独立に、0~4の整数、pは1~200の整数、qは、各々独立に、0~4の整数である。Zはハロゲン原子、-SO₂CH₃および-SO₂CF₃、-NO₂から選ばれる原子または基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なスルホン酸基を有するポリアリーレン系ブロック共重合体、ならびに該スルホン酸基を有するポリアリーレン系共重合体からなる固体高分子電解質およびプロトン伝導膜に関する。

【背景技術】

【0002】

電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、この電解質を固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第1の理由として、例えば、上記の電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さが挙げられ、第2の理由として、軽薄短小・省電力化への移行が挙げられる。

【0003】

従来より、プロトン伝導性材料として、無機化合物、有機化合物の双方が知られている。無機化合物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これらの無機化合物は界面での接触が十分でないため、伝導層を基板または電極上に形成する際に多くの問題が生じる。

【0004】

一方、有機化合物の例としては、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン(商品名、デュポン社製)を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーなどのいわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、あるいはポリベンズイミダゾールまたはポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基またはリン酸基を導入したポリマーなどの有機系ポリマーなどが挙げられる。

【0005】

燃料電池を作製する際、通常、両電極間に前記パーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマーからなる電解質膜を挟み、ホットプレス等の熱処理加工により、電極膜接合体を得ている。このパーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマーのようなフッ素系膜は、熱変形温度が80程度と比較的低く、容易に接合加工が可能である。しかし、燃料電池発電時には、その反応熱により80以上の温度となる場合があるため、電解質膜が軟化してクリープ現象が生じることにより、両極が短絡して発電不能となる問題が起こる。

【0006】

このような問題を回避するために、現状では、電解質膜の膜厚をある程度厚くしたり、

10

20

30

40

50

発電時の温度が80以下になるように燃料電池を設計しているが、発電の最高出力が低下してしまう。

【0007】

パーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマーの熱変形温度が低いことによって、該ポリマーからなる電解質の高温での機械特性が乏しくなることを解決するために、近年エンジニアプラスチック等に用いられる芳香族系ポリマーを用いた固体高分子電解質膜が開発されている。

【0008】

例えば、米国特許第5,403,675号公報(特許文献1)には、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる固体高分子電解質が開示されている。このポリマーは、フェニレン連鎖からなる芳香族化合物を重合して得られるポリマーを主成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。このポリマーからなる電解質膜は、熱変形温度が180以上であり、高温でのクリープ耐性に優れる。

10

【0009】

しかし、これらの電解質膜は、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が大きく、固体高分子型燃料電池に利用する電解質膜としては、まだ不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第5,403,675号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献1のプロトン伝導膜は、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が大きく、寸法安定性および機械的強度が低いため、耐熱性や耐久性の観点から固体高分子型燃料電池用のプロトン伝導膜としては不十分であった。

【0012】

本発明の課題は、プロトン伝導度が高く、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮の小さいスルホン酸基を有するポリアリーレン系共重合体、ならびに該共重合体から作製される固体高分子電解質およびプロトン伝導膜、ならびにこれらを利用した膜-電極構造体を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記の問題点を解決すべく、鋭意研究した。その結果、特定の構造単位を有するポリアリーレンによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】

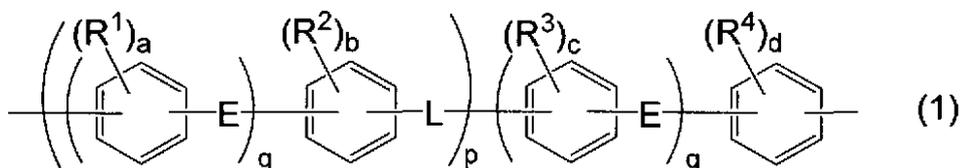
本発明の態様は、以下[1]~[7]に示される。

[1]スルホン酸基を有するポリマーセグメント(A)およびスルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント(B)を有し、前記スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント(B)が下記式(1)で表わされる構造単位を有する、ポリアリーレン系ブロック共重合体。

40

【0015】

【化1】



(上記式(1)中、R¹~R⁴は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素

50

基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、またはニトリル基であり、E は、各々独立に、直接結合、- O -、- S -、- CO -、- SO₂ -、- SO -、- CONH -、- COO -、- (CF₂)_i - (i は 1 ~ 10 の整数である)、- (CH₂)_j - (j は 1 ~ 10 の整数である)、- CR'₂ - (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、

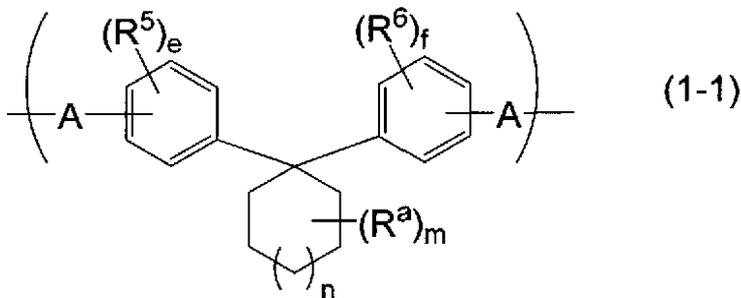
L は、下記式 (1-1) で表わされる構造単位、下記式 (1-2) で表わされる構造単位、または下記式 (1-3) で表わされる構造単位から選ばれ、

L の少なくとも一つは下記式 (1-1) で表わされる構造単位または下記式 (1-2) で表わされる構造単位であり、

a ~ d は、各々独立に、0 ~ 4 の整数、p は 1 ~ 200 の整数、q は、各々独立に、0 ~ 4 の整数である。構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。)

【0016】

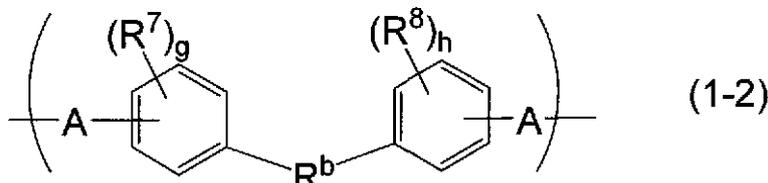
【化2】



(上記式 (1-1) 中は、A は、各々独立に、- O - または - S -、R⁵ および R⁶ は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基であり、R^a は、各々独立に、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基であり、e、f は 0 ~ 4 の整数であり、m は 0 ~ 14 の整数であり、n は 0 ~ 10 の整数である。)

【0017】

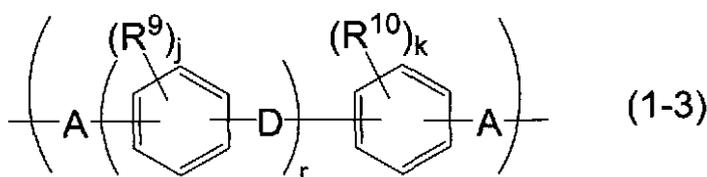
【化3】



(上記式 (1-2) 中は、A は、各々独立に、- O - または - S -、R⁷ および R⁸ は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基であり、R^b は、各々独立に、炭素数 7 ~ 20 の 2 価の多環型脂環式炭化水素基、g、h は 0 ~ 4 の整数である。)

【0018】

【化4】



(上記式 (1-3) 中、A は、各々独立に、- O - または - S - であり、D は、直接結合、- O -、- S -、- CO -、- SO₂ -、- SO -、- CONH -、- COO -、- (CF₂)_k - (k は 1 ~ 10 の整数である)、- (CH₂)_l - (l は 1 ~ 10 の整数である)、- CR'₂ - (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水

10

20

30

40

50

素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、 R^9 及び R^{10} は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、 j 及び k は0~4の整数、 r は0~4の整数である。

【0019】

上記式(1-1)~(1-3)の構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。))

【0020】

[2] スルホン酸基を有しないポリマーセグメント(B)を導入する前駆体のポリスチレン換算の数平均分子量が1,000~50,000である、[1]のポリアリーレン系ブロック共重合体。

10

【0021】

[3] 上記式(1)において、 p が2~150である、[1]または[2]のポリアリーレン系ブロック共重合体。

【0022】

[4] 上記式(1-1)で表わされる構造単位と上記式(1-2)で表わされる構造単位をモル比で100:0~50:50の割合で含む、[1]~[3]のポリアリーレン系ブロック共重合体。

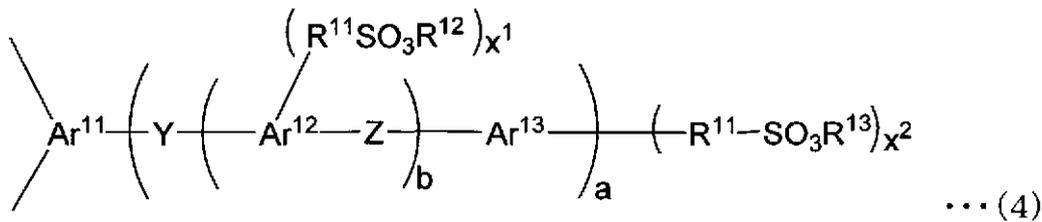
【0023】

[5] スルホン酸基を有するポリマーセグメント(A)が下記式(4)で表される構造単位を有する、[1]~[4]のポリアリーレン系ブロック共重合体。

20

【0024】

【化5】



(上記式中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} は、それぞれ独立に、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、縮合芳香環、含窒素複素環からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有する2価の基を示す。Yは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_u-$ (u は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または直接結合を示す。Zは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、直接結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。 R^{11} は、直接結合、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ または $-(\text{CF}_2)_p-$ を示す(p は、1~12の整数を示す)。 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属原子または脂肪族炭化水素基、脂環基、酸素を含む複素環基を示す。ただし、上記式に含まれる全ての R^{12} および R^{13} のうち少なくとも1個は水素原子である。 x^1 は、0~4の整数。 x^2 は、1~5の整数。 a は、0~1の整数。 b は、0~3の整数を示す。構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。)

30

40

【0025】

[6] 前記[1]~[5]のポリアリーレン系ブロック共重合体からなる高分子電解質。

[7] 前記[6]の高分子電解質をアノード電極、カソード電極のうち少なくとも一方含有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体。

【0026】

[8] 前記[1]~[5]のポリアリーレン系ブロック共重合体からなるプロトン伝導膜。

[9] 前記[8]のプロトン伝導膜の一方の面にアノード電極、他方の面にカソード電極

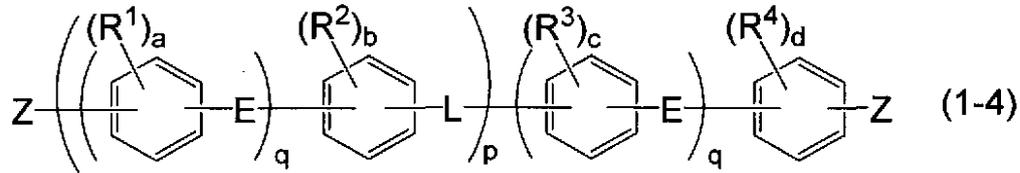
50

を設けた固体高分子型燃料電池用膜 - 電極構造体。

[1 0] 下記式 (1 - 4) で表わされる化合物。

【 0 0 2 7 】

【化 6】



(上記式 (1 - 4) 中、R¹ ~ R⁴は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 2 0 のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、またはニトリル基であり、E は、各々独立に、直接結合、- O -、- S -、- C O -、- S O₂ -、- S O -、- C O N H -、- C O O -、- (C F₂)_i - (i は 1 ~ 1 0 の整数である)、- (C H₂)_j - (j は 1 ~ 1 0 の整数である)、- C R ' ₂ - (R ' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、

10

L は、上記式 (1 - 1) で表わされる構造単位、上記式 (1 - 2) で表わされる構造単位、または上記式 (1 - 3) で表わされる構造単位であり、L の少なくとも一つは上記式 (1 - 1) で表わされる構造単位または上記式 (1 - 2) で表わされる構造単位であり、a ~ d は、各々独立に、0 ~ 4 の整数、p は 1 ~ 2 0 0 の整数、q は、各々独立に、0 ~ 4 の整数である。Z はハロゲン原子、- S O₂ C H₃ および - S O₂ C F₃、- N O₂ から選ばれる原子または基を示す。)

20

【発明の効果】

【 0 0 2 8 】

本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレン系ブロック共重合体は、特定の構造単位を有し、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が小さい。したがって、スルホン酸基を高い濃度で導入することが可能となり、プロトン伝導度が高い固体高分子電解質およびプロトン伝導膜を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

また、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が小さいことから、本発明に係るスルホン酸基を有するポリアリーレン系ブロック共重合体を用いた燃料電池用のプロトン伝導膜を得ることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明に係るポリアリーレン系ブロック共重合体、固体高分子電解質、およびプロトン伝導膜について詳細に説明する。

【 0 0 3 1 】

[ポリアリーレン系ブロック共重合体]

本発明のポリアリーレン系ブロック共重合体は、スルホン酸基を有するポリマーセグメント (A) およびスルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント (B) を有する。

40

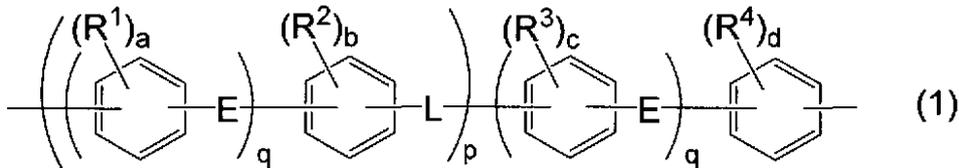
【 0 0 3 2 】

[スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント]

前記スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント (B) は、下記式 (1) で表わされる構造単位を有する。

【 0 0 3 3 】

【化7】



上記式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、またはニトリル基であり、Eは、各々独立に、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_i-$ (i は1~10の整数である)、 $-(CH_2)_j-$ (j は1~10の整数である)、 $-CR'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、Lは、下記式(1-1)で表わされる構造単位または下記式(1-2)で表わされる構造単位であり、複数あるLの少なくとも一つは下記式(1-1)で表わされる構造単位であり、 $a \sim d$ は各々独立に0~4の整数、 p は1~200の整数、 q は0~4の整数を表す。

10

【0034】

構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。

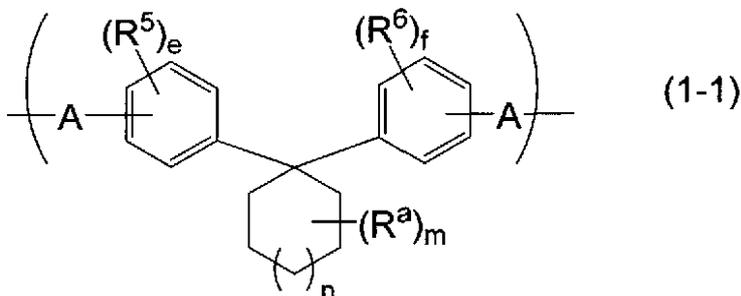
また、 $p = 1$ のときは、Lは下記式(1-1)で表わされる構造単位または下記式(1-2)で表わされる構造単位であり、

20

$p = 2$ 以上のときは、Lは下記式(1-1)で表わされる構造単位、下記式(1-2)で表わされる構造、または下記式(1-3)で表わされる構造単位から選ばれ、複数あるLの少なくとも一つは下記式(1-1)で表わされる構造単位または下記式(1-2)で表わされる構造単位である。

【0035】

【化8】



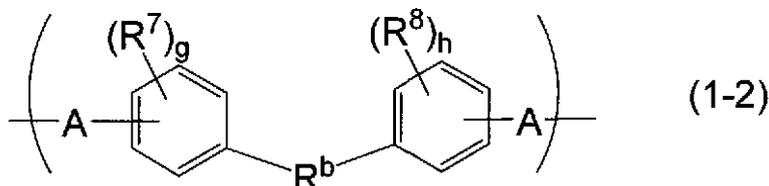
30

上記式(1-1)中は、Aは、各々独立に、 $-O-$ または $-S-$ 、 R^5 および R^6 は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、 R^a は、各々独立に、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、 e 、 f は0~4の整数であり、 m は0~14の整数であり、 n は0~10の整数である。

40

【0036】

【化9】



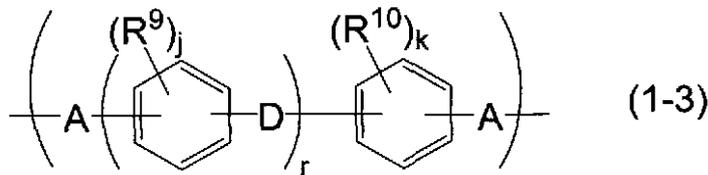
上記式(1-2)中は、Aは、各々独立に、 $-O-$ または $-S-$ 、 R^7 および R^8 は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、または炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基であり、 R^b は、各々独立に、炭素数7~20の2価の多環型脂環式炭化

50

水素基、g、hは0～4の整数である。

【0037】

【化10】



上記式(1-3)中、Aは、各々独立に、-O-または-S-であり、Dは、直接結合、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-SO-、-CONH-、-COO-、-(CF₂)_k- (kは1～10の整数である)、-(CH₂)_l- (lは1～10の整数である)、-CR'₂- (R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、またはフルオレニリデン基であり、R⁹及びR¹⁰は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基であり、j及びkは0～4の整数、rは0～4の整数である。

10

上記式(1-1)～(1-3)の構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。))

【0038】

上記R¹～R⁹、R^aにおける炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基などの炭素数1～20のアルキル基；シクロペンチル基およびシクロヘキシル基などの炭素数3～20のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基およびピフェニル基などの炭素数6～20の芳香族炭化水素基；ビニル基およびアリル基などの炭素数2～20のアルケニル基などが挙げられる。

20

【0039】

上記R¹～R⁹、R^aにおける炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素数3～20のハロゲン化シクロアルキル基および炭素数6～20のハロゲン化芳香族炭化水素基などが挙げられる。前記ハロゲン化アルキル基としては、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリプロモメチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基およびペンタプロモエチル基などが挙げられ；前記ハロゲン化芳香族炭化水素基としては、クロロフェニル基およびクロロナフチル基などが挙げられる。

30

【0040】

R^bとしては、ノルボルネン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロ[5, 2, 1, 0(2, 6)]デカン、トリシクロ[5, 2, 1, 0(2, 6)]ヘプタン、ピナン、カンファン、デカリン、ノルトリシクラン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアズレン、シクロペンタノヒドロフェナントレン、ビシクロ[2.2.2]-2-オクテン、キュバンなどの多環型脂環式炭化水素から誘導される二価基が挙げられる。これらのうち、ノルボルネン、アダマンチン、トリシクロ[5, 2, 1, 0(2, 6)]デカンが好適である。

40

【0041】

a、b、c、d、e、f、g、h、jおよびkとしては、0または1であることが好ましい。また、aまたはb、dが1であり、R¹、R²、R⁴のいずれかに-CNを含むことが好ましい。

【0042】

mとしては、1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。

なお、mが2以上の場合R^aの結合部位は特に制限されず、同じ炭素に結合していても、異なる炭素原子に結合していてもよい。

【0043】

また、mが0の場合には、nは1～10であることが好ましく、2～10であることが

50

より好ましく、3～8であることがより好ましい。

nとしては、1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

【0044】

Aとしては、-O-であることが好ましい。

pとしては、2～150であることが好ましく、3～125であることがより好ましく、5～100であることがさらに好ましい。

【0045】

複数のqは互いに同一であっても異なるものであってもよく、qとしては、0～2であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、さらにいずれか一方のqが0で他方が1であることが好ましい。

10

【0046】

構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。

rとしては、0～2であることが好ましく、0または1であることがより好ましい。

【0047】

また、上記式(1-1)で表わされる構造単位と上記式(1-2)で表わされる構造単位をモル比で100:0～50:50の割合で含むことが好ましく、100:0～75:25の割合で含むことがより好ましい。

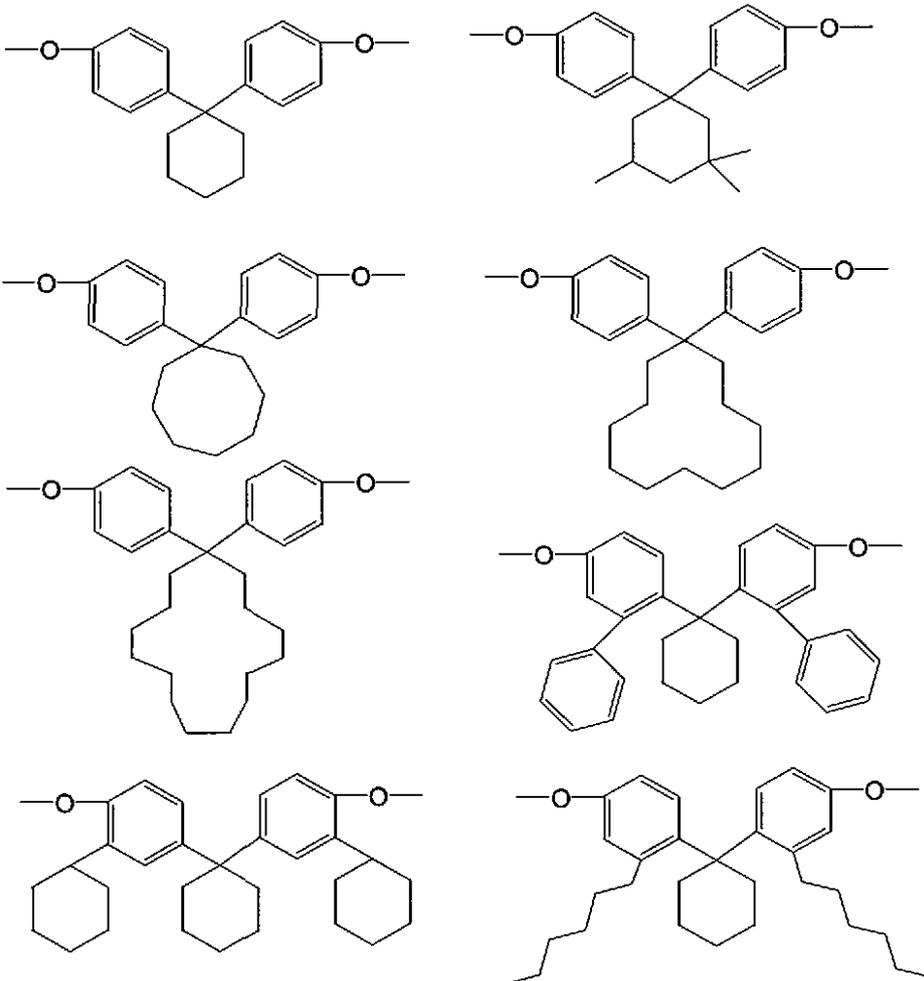
【0048】

上記一般式(1-1)で表わされる構造単位としては、具体的には、下記のものが挙げられる。

20

【0049】

【化11】



30

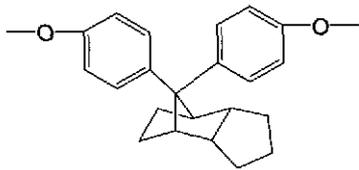
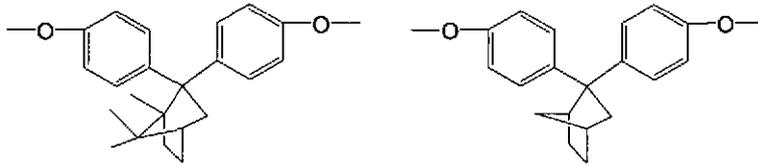
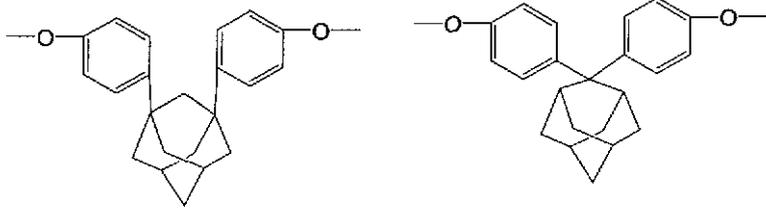
40

50

上記一般式(1-2)で表わされる構造単位としては、具体的には、下記のものが挙げられる。

【0050】

【化12】



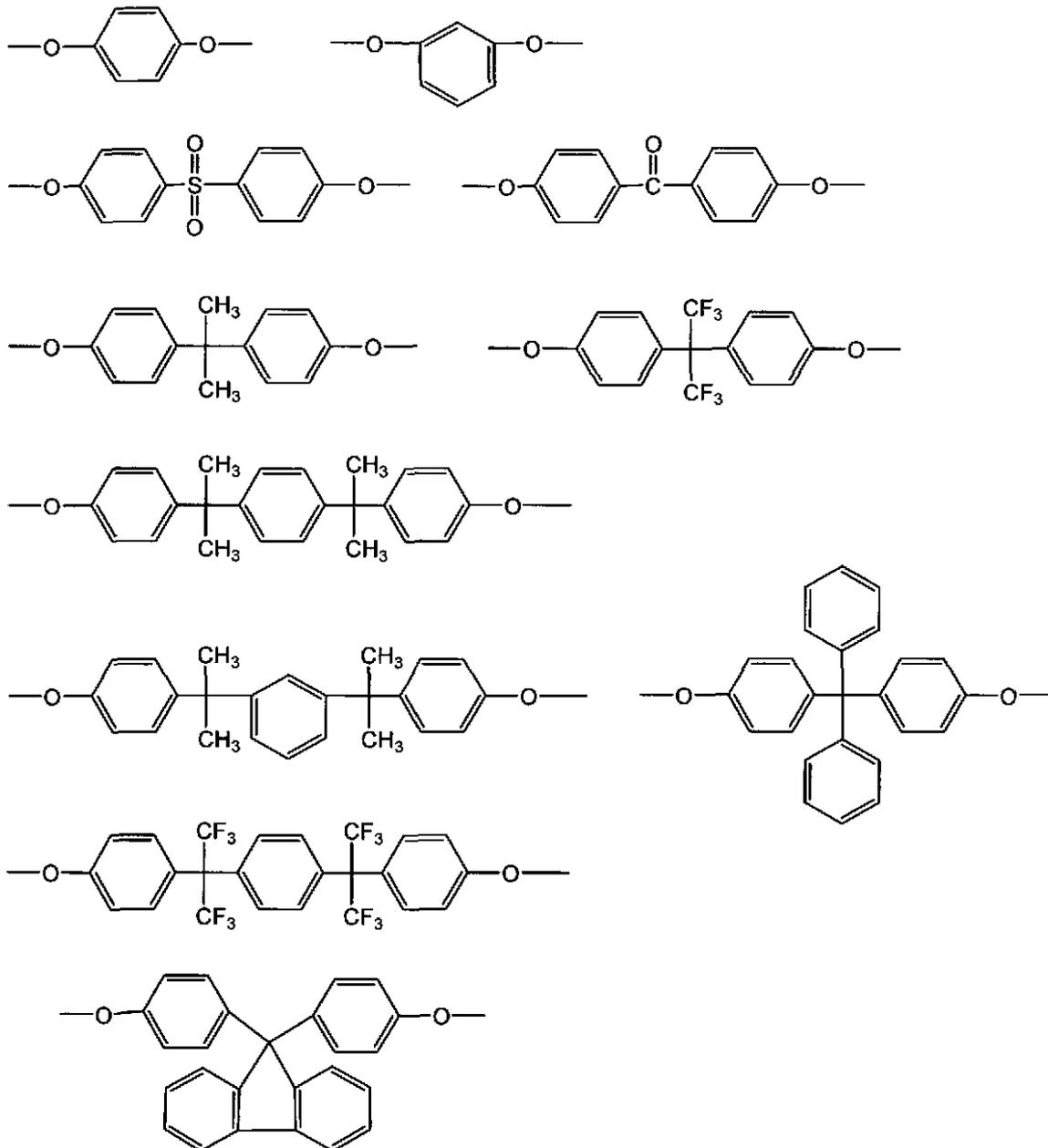
10

20

上記一般式(1-3)で表わされる構造単位としては、具体的には、下記のものが挙げられる。

【0051】

【化 1 3】



10

20

30

なお、上記スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント(B)の前駆体のポリスチレン換算の数平均分子量は、1,000~50,000であることが好ましく、2,000~30,000であることがより好ましく、3,000~20,000であることがさらに好ましい。

【0052】

このようなポリマーセグメント(B)を含むことで、より熱水時の膨潤および乾燥時の収縮を抑制することができる。さらに、製膜時に使用するポリマー溶液粘度を下げることで、より均質な膜を生産性良く製造することができる。

40

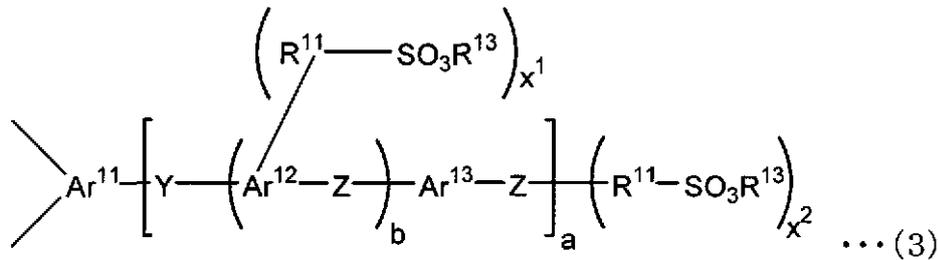
【0053】

[スルホン酸基を有する構造単位]

スルホン酸基を有するポリマーセグメント(A)としては、特に限定されるものではないが、下記式(3)で表される構造単位を含むことが好ましい。

【0054】

【化14】



上記式(3)中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} は、それぞれ独立に、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、縮合芳香環、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を有する2価の基を示す。

10

【0055】

Yは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_u-$ (u は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または直接結合を示す。

Zは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、直接結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、または $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。

【0056】

R^{11} は、直接結合、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ または $(\text{CF}_2)_p-$ を示す(p は、1~12の整数を示す)。

20

R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属原子または脂肪族炭化水素基を示す。ただし、上記式中に含まれる全ての R^{12} および R^{13} のうち少なくとも1個は水素原子である。

【0057】

x^1 は、0~4の整数、 x^2 は、1~5の整数、 a は、0~1の整数、 b は、0~3の整数を示す。

構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。

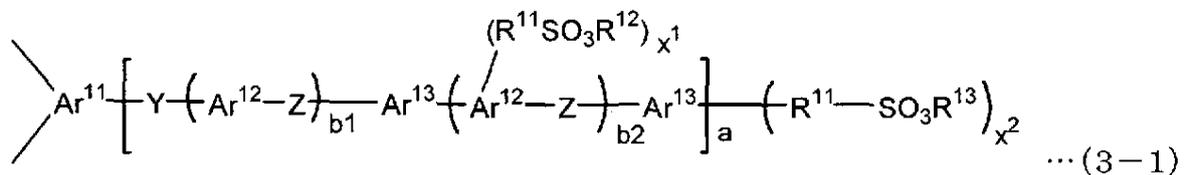
【0058】

スルホン酸基を有する構成単位は、好ましくは、下記式(3-1)で表される繰り返し単位から構成される。

30

【0059】

【化15】



上記式中、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} は、各々独立に、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

40

【0060】

Yは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_u-$ (u は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、直接結合からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

【0061】

Zは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、直接結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

50

【0062】

R¹¹は、直接結合、-O(CH₂)_p-、-O(CF₂)_p-、-(CH₂)_p-、-(CF₂)_p-からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す(pは、1~12の整数を示す)。

【0063】

R¹²、R¹³は、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属原子、脂肪族炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。ただし、上記式中に含まれる全てのR¹²およびR¹³のうち少なくとも1個は水素原子である。

【0064】

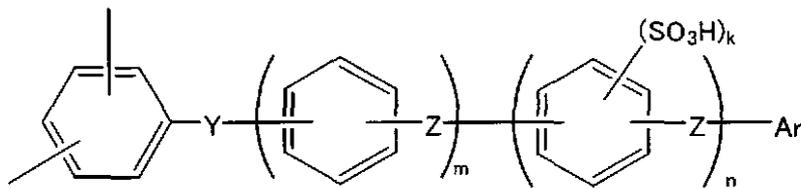
x¹は0~4の整数、x²は1~5の整数、aは0~1の整数、b₁、b₂は0~3の整数を示す。

10

上記式(3)又は(3-1)で表される繰り返し単位は、好ましくは、下記式(3-2)で表される構造である。

【0065】

【化16】



20

式(3-2)中、Yは-CO-、-SO₂-、-SO-、直接結合、-(CF₂)_u- (uは1~10の整数である)、-C(CF₃)₂-からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

【0066】

Zは直接結合または、-(CH₂)_l- (lは1~10の整数である)、-C(CH₃)₂-、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Arは-SO₃Hまたは-O(CH₂)_pSO₃Hまたは-O(CF₂)_pSO₃Hで表される置換基を有する芳香族基を示す。pは1~12の整数を示し、mは0~3の整数を示し、nは0~3の整数を示し、kは1~4の整数を示す。構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。m、nが2以上の場合、複数のZおよびkは同じであっても異なるものであってもよく、また結合位も特に制限されない。芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

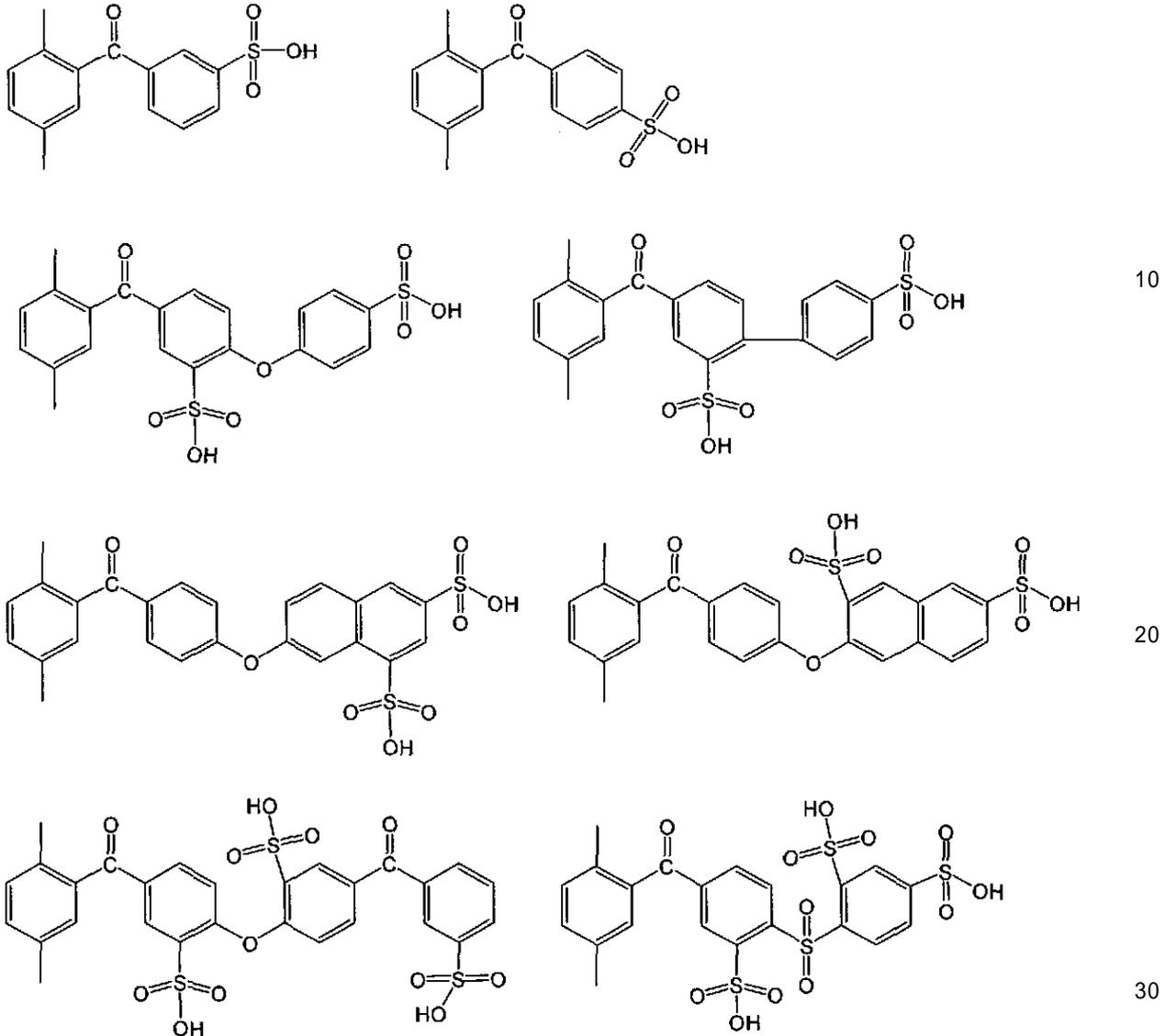
30

【0067】

スルホン酸基を有する構造単位の具体的構造としては、下記を挙げることができる。

【0068】

【化17】



本発明では、スルホン酸基の代わりに、ないしスルホン酸基とともに、ホスホン酸基を有する構造単位を含むものであってもよい。

【0069】

[含窒素複素環基を有する構造単位]

本発明では、上記式(1)および(3)で表される構造単位とともに、下記式(4-1)で表される含窒素複素環基を有する構造単位を含んでいてもよい。



式中、Vは、2価の有機基であれば特に限定されないが、好ましくは、-O-、-S-、直接結合、-CO-、-SO₂-又は-または-SO-からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

【0070】

R⁹は、直接結合、または特に限定されない、任意の二価の有機基である。二価の有機基としては、炭素数1~20炭化水素基であればよく、具体的には、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基、フェニレン基などの芳香族環、縮合芳香環、含窒素複素環があげられる。R⁹として、-W-Ar⁹-で示される基でもよい。

【0071】

構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。

上記式中、Ar⁹としては、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、縮合芳

10

20

30

40

50

香環、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を有する2価の基を示す。

【0072】

Wは、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-(CF_2)_u-$ (u は1~10の整数である)、 $-C(CF_3)_2-$ 、直接結合からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

e は、0~4の整数を示し、 f は、1~5の整数を示す。

【0073】

主鎖の芳香環と電子吸引性基Vは、直接結合していることが安定性の面から好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲で任意の2価の基(すなわち R^s)が介在しても良い。

【0074】

前記式(4-1)の含窒素複素環基を有する構造としては、具体的には、下記式(4-2)で表されるものが好ましい。



上記式中、 Ar^9 としては、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、縮合芳香環、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を有する2価の基を示す。

【0075】

e は、0~4の整数を示し、 f は、1~5の整数を示す。Wは、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-(CF_2)_u-$ (u は1~10の整数である)、 $-C(CF_3)_2-$ 、直接結合からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

【0076】

R^h は含窒素複素環基を示し、窒素を含む5員環、6員環構造が挙げられる。また、複素環内の窒素原子の数は、1個以上あれば特に制限されない、また複素環内には、窒素以外に、酸素や硫黄を含んでいても良い。

【0077】

R^h を構成する含窒素複素環基として、具体的には、ピロール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリン、ピラゾール、1,3,5-トリアジン、ピリミジン、ピリタジン、ピラジン、インドール、キノリン、イソキノリン、プリン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラゾール、テトラジン、トリアゾール、カルバゾール、アクリジン、キノキサリン、キナゾリンからなる含窒素複素環化合物およびこれらの誘導体の炭素または窒素に結合する水素原子が引き抜かれてなる構造の基である。

【0078】

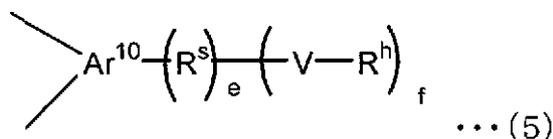
これらの含窒素複素環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等のアリール基、シアノ基、フッ素原子などがあげられる。

【0079】

本発明の共重合体が有する含窒素複素環基を有する構成単位は、下記式(5)で表される。

【0080】

【化18】



上記式(5)中、 Ar^{10} は、ベンゼン環、縮合芳香環、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を有する2価の基を示す。ただし、 Ar^{10} は、その水素原子の一部又はすべてが、フッ素原子、ニトロ基、ニトリル基、又は水素原子の一部またはすべてがフッ素置換されていてもよいアルキル基、アリール基若しくはアリール基からなる群

10

20

30

40

50

より選ばれた少なくとも1種の原子または基で置換されていてもよい。

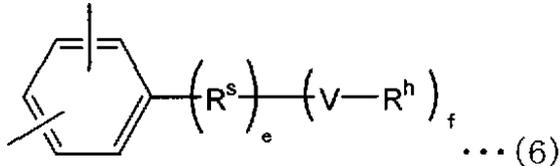
【0081】

式(5)中、V、e、f、R^s、R^hは前記式(4-1)および(4-2)と同様である。

含窒素複素環基を有する構造は、本発明のポリアリーレン系ブロック共重合体中に、好ましくは下記式(6)で表される構造を有している。

【0082】

【化19】



式(6)中、V、R^sおよびR^hは、式(5)の場合と同様である。構成単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構成単位との接続を意味する。

【0083】

上記式(6)における、含窒素複素環基R^hは、ピリジン環であることが好ましい。ピリジン環であると、含窒素複素環の中でも元来Nの塩基性度が低めであるため、低湿度領域でのプロトン伝導度が向上するという特性が発揮される。

20

【0084】

また、上記式(6)における、Vは-CO-か-SO₂-であることが好ましい。-CO-はピリジン環と組み合わせると、共役による安定化効果により熱的に安定な構造となりやすい。また、-SO₂-は電子密度を下げて窒素の塩基性度がより抑制され、これによって、低湿度領域でのプロトン伝導性を特に高めることができる。

【0085】

なお、e、fは式(4-1)および(4-2)と同じ。

以上のような、含窒素複素環基を有する構成単位を含むことにより、塩基性が付与され、プロトン伝導性を損なうことなく、高温下で高いスルホン酸の安定性を有する固体高分子電解質膜を得ることができる。

30

【0086】

本発明にかかるポリアリーレン系ブロック共重合体は、イオン交換容量、分子量などの所望の性状に応じて、各構成単位の量が決定される。

熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が小さくするために、本発明では、ブロック共重合体全セグメント総計1モル中に、スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメント(B)が、0.001~0.9モル、好ましくは0.003~0.8モル、より好ましくは0.005~0.6モルの範囲で含まれていることが望ましい。

【0087】

また、上記のようなポリマーセグメント(B)が含まれているので、スルホン酸基を高い濃度で導入することが可能となる。なお、スルホン酸基を有するポリマーセグメント(A)の量は、イオン交換容量に応じて適宜選択される。

40

【0088】

さらに、含窒素複素環基を有する構成単位を含む場合、その量は特に制限されないが、含窒素複素環基を有する構成単位を含むセグメントが、全セグメント総計1モル中に、0.5モル以下、好ましくは0.3モル以下、より好ましくは0.1モル以下の範囲で含まれていることが望ましい。

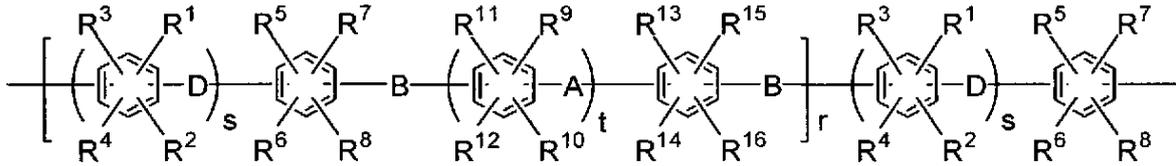
【0089】

また、本発明の目的を損なわない範囲で、上記以外のセグメントを含んでいてもよく、たとえば、下式で表される構成単位からなるセグメントを含んでいてもよい。

【0090】

50

【化20】



(式中、A、Dは独立に直接結合または、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、 $-(CH_2)_l-$ (l は1~10の整数である)、 $-CR'_2-$ (R' は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す)、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、 $-O-$ 、 $-S-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示し、Bは独立に酸素原子または硫黄原子であり、 $R^1 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。 s 、 t は0~4の整数を示し、 r は、0または1以上の整数を示す。

構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。)

【0091】

本発明の重合体の分子量は、ゲルパーミエシオンクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量で、1万~100万、好ましくは2万~80万、さらに好ましくは5万~30万である。

【0092】

本発明に係る重合体のイオン交換容量は通常0.3~6 meq/g、好ましくは0.5~4 meq/g、さらに好ましくは0.8~3.5 meq/gである。イオン交換容量が、0.3 meq/g以上であれば、プロトン伝導度が高く、かつ発電性能を高くすることができる。一方、5 meq/g以下であれば、十分に高い耐水性を具備できる。

【0093】

上記のイオン交換容量は、各構造単位の種類、使用割合、組み合わせを変えることにより、調整することができる。したがって重合時に構成単位を誘導する前駆体(モノマー・オリゴマー)の仕込み量比、種類を変えれば調整することができる。

【0094】

概してスルホン酸基やホスホン酸基を含む構造単位が多くなるとイオン交換容量が増え、プロトン伝導性が高くなるが、耐水性が低下する傾向にあり、一方、これらの構造単位が少なくなると、イオン交換容量が小さくなり、耐水性が高まるが、プロトン伝導性が低下する傾向にある。また、ホスホン酸基の量が多くなると、ラジカル耐性が高くなる傾向になる。

【0095】

[ポリアリーレン系共重合体の製造方法]

本発明のポリアリーレン系共重合体は、例えば下記に示すA1法またはB1法を用いて製造することができる。

【0096】

(A1法)

例えば、特開2004-137444号公報に記載の方法で、スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメントの構造単位となる化合物(A)、スルホン酸基を有するポリマーセグメントの構造単位となるスルホン酸エステル(B)、および必要に応じて、含窒素複素環基を有する構造単位となる化合物(C)を共重合させ、スルホン酸エステル基をスルホン酸基に変換することにより合成することができる。

(スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメントの構造単位となる化合物(A)(以下、「化合物A」ともいう。))

スルホン酸基を実質的に有しないポリマーセグメントは、ポリアリーレン系共重合体の

10

20

30

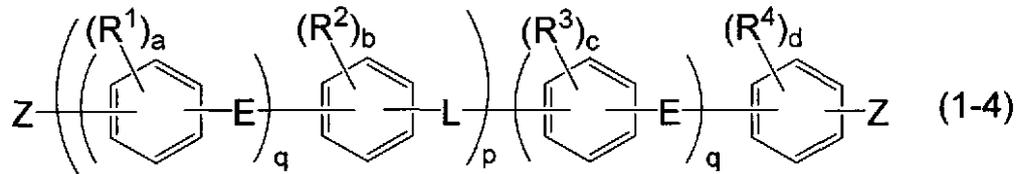
40

50

重合原料として、例えば、下記式(1-5)で示される化合物を使用することにより導入することができる。

【0097】

【化21】



上記式(1-4)中、 $R^1 \sim R^4$ 、L、 $a \sim d$ 、 p 、 q は上記式(1)と同義であり、Zはハロゲン原子、ニトロ基、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ および $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示す。

10

【0098】

さらに、上記式(1-4)で表わされる化合物は、例えば次に示すような反応により合成することができる。

まず、下記式(1-5)および/または(1-6)で表わされるビス(チオ)フェノール類、および必要に応じて下記式(1-7)で表わされるビス(チオ)フェノール類をアルカリ金属塩とする。

【0099】

このとき、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘電率の高い極性溶媒に溶解した後、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを加える。アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1~2倍当量、好ましくは1.2~1.5倍当量で使用する。このとき、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、アニソールなどの水と共沸する溶媒を共存させて、反応の進行を促進させることが好ましい。

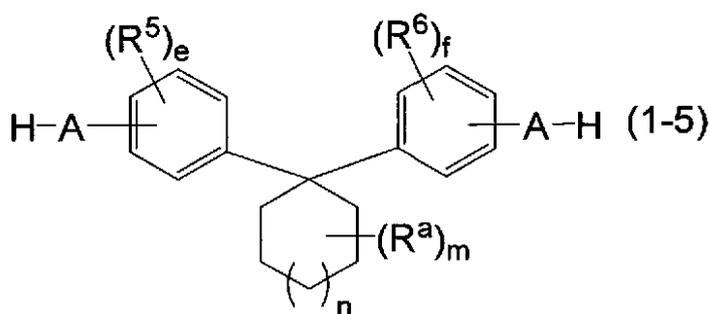
20

【0100】

次いで、上記ビス(チオ)フェノール類のアルカリ金属塩を下記式(1-8)で表されるジハロゲン化物と反応させる。

【0101】

【化22】

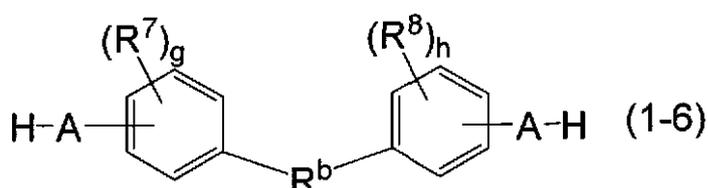


40

上記式(1-5)中、 R^5 、 R^6 、A、 e 、 f 、 m 、 n は、上記式(1-1)と同義である。

【0102】

【化23】

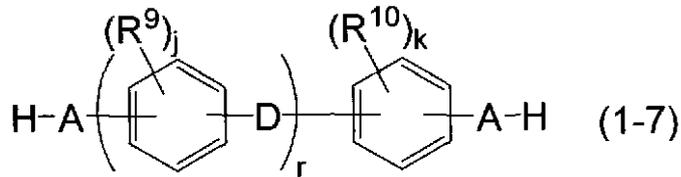


50

上記式(1-6)中、 R^7 、 R^8 、A、g、h、 R^b は、上記式(1-2)と同義である。

【0103】

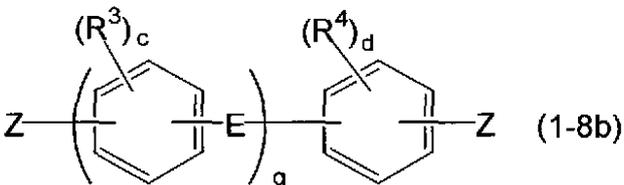
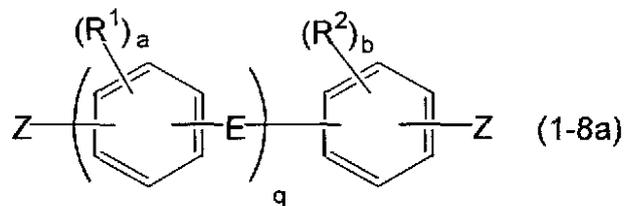
【化24】



上記式(1-7)中、 R^9 、 R^{10} 、A、D、j、kは、上記式(1-3)と同義である。

【0104】

【化25】



上記式(1-8)中、 R^1 、 R^2 、a、b、E、qは、上記式(1)と同義であり、Zはハロゲン原子、ニトロ基、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ および $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示す。なお式(1-8a)、(1-8b)は同じものであっても異なるものであってもよい。

【0105】

式(1-5)で表わされるビス(チオ)フェノール類としては、4、4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(Bis-Z)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(BisP-TMC)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(2-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(2-ヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1,1-(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1,1-(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタデカン、1,1-ビス(2-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどが好ましい。これらの、ビス(チオ)フェノール類は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0106】

式(1-6)で表わされるビス(チオ)フェノール類としては、2,2'-(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1,3-(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、2,2'-(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン、8,8'-(4-ヒドロキシフェニル)-トリシクロ[5,2,1,0(2,6)]デカンなどが挙げられる。

式(1-7)で表わされるビス(チオ)フェノール類としては、例えば、1,3-ビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン(Bis-M)、1,4-ビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,3-(4

10

20

30

40

50

- ヒドロキシベンゾイルベンゼン)、1,4-(4-ヒドロキシベンゾイルベンゼン)、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール(Bis-A)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(Bis-AF)、4,4'-ビスヒドロキシベンゾフェノン(4,4'-DHBP)、4,4'-ビスヒドロキシジフェニルスルホン(4,4'-DHDS)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(4,4'-DHBP)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、レゾルシノール(RES)、ヒドロキノン(HQ)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BPFL)、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(BCFL)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-フェニルフェノール)などが挙げられる。なかでも1,3-ビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン(Bis-M)、1,4-ビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(Bis-AF)、レゾルシノール(RES)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(BPFL)が好ましい。これらのビス(チオ)フェノール類は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。

10

【0107】

式(1-8)で表わされるジハロゲン化物としては、例えば、4,4'-ジクロロベンゾフェノン(4,4'-DCBP)、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン(4,4'-DFBP)、4-クロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、2-クロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(4,4'-DCDS)、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン(4,4'-DFDS)、2,6-ジニトロベンゾニトリル、2,5-ジニトロベンゾニトリル、2,4-ジニトロベンゾニトリル、2,6-ジクロロベンゾニトリル(2,6-DCBN)、2,5-ジクロロベンゾニトリル(2,5-DCBN)、2,4-ジクロロベンゾニトリル(2,4-DBN)、2,6-ジフルオロベンゾニトリル(2,6-DFBN)、2,5-ジフルオロベンゾニトリル(2,5-DFBN)、2,4-ジフルオロベンゾニトリル(2,4-DFBN)などが挙げられる。これらのジハロゲン化物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。

20

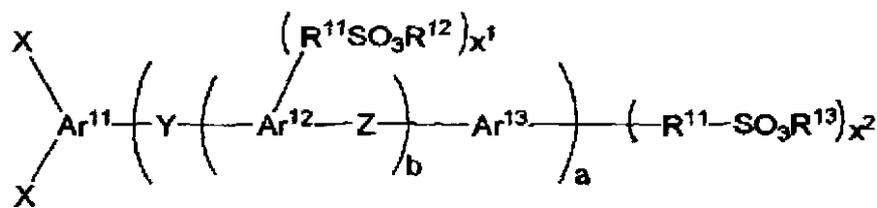
30

(スルホン酸基を有するポリマーセグメントの構造単位となるスルホン酸エステル(B)(以下、「化合物B」ともいう。))

化合物(B)は、スルホン酸基を有するモノマーであり、下記式(16)で表される。

【0108】

【化26】



40

式(16)で、Ar¹¹、Ar¹²、Ar¹³は同一でも、異なってもよく、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、縮合芳香環(ナフタレン環など)、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

【0109】

Xは、塩素、臭素、ヨウ素、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。Yは、-CO-、-CONH-、-COO-、-SO₂-、-SO-、-

50

$\text{CF}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、直接結合からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。 Z は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、直接結合、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_1-$ (1 は $1 \sim 10$ の整数である)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。 R^{11} は、直接結合、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_p-$ 、 $-(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す (p は、 $1 \sim 12$ の整数を示す)。

【0110】

R^{12} 、 R^{13} は、水素原子、アルカリ金属原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、ヘテロ原子として酸素を含む複素環を含む炭化水素基からなる群より選ばれた少なくとも1種の構造を示す。

10

【0111】

x^1 は、 $0 \sim 4$ の整数、 x^2 は、 $1 \sim 5$ の整数、 a は、 $0 \sim 1$ の整数、 b は、 $0 \sim 3$ の整数を示す。

なお a が2以上の場合、() a 内の Y 、 Z 、 b 、 x^1 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} 、 R^{12} 、 R^{13} は同一でも異なるものであってもよい。

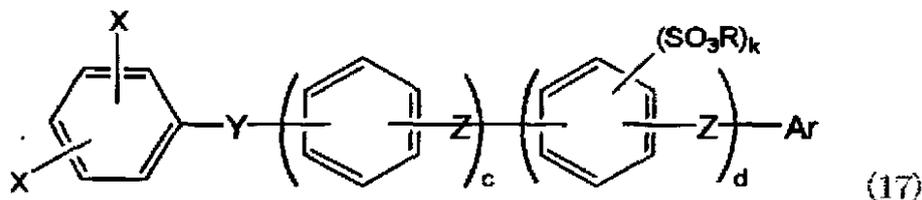
【0112】

上記式(16)で表されるモノマーは、好ましくは下記式(17)で表される構造を有する。

【0113】

【化27】

20



式(17)中、 X は塩素原子、臭素原子および $-\text{OSO}_2\text{R}$ (b はアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す)から選ばれる原子または基を示す。

【0114】

30

Y 、 Z 、 k は式(16)と同じである。

c は $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 2$ の整数であり、 d は $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 2$ の整数であり、 k は $1 \sim 4$ の整数を示す。なお、 c 、 d が2以上の場合、() c 、() d 内の Z 、 R 、 k は同一でも異なるものであってもよい。

【0115】

Ar は $-\text{SO}_3\text{R}$ または $-\text{O}(\text{CH}_2)_h\text{SO}_3\text{R}$ または $-\text{O}(\text{CF}_2)_h\text{SO}_3\text{R}$ で表される置換基 (h は $1 \sim 12$ の整数を示す)を有する芳香族基を示す。 R は分岐ないし直鎖アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子として酸素を含む複素環基であり、炭素数は $4 \sim 20$ が望ましい。なお、 R の一部が水素原子に置換されていてもよい。

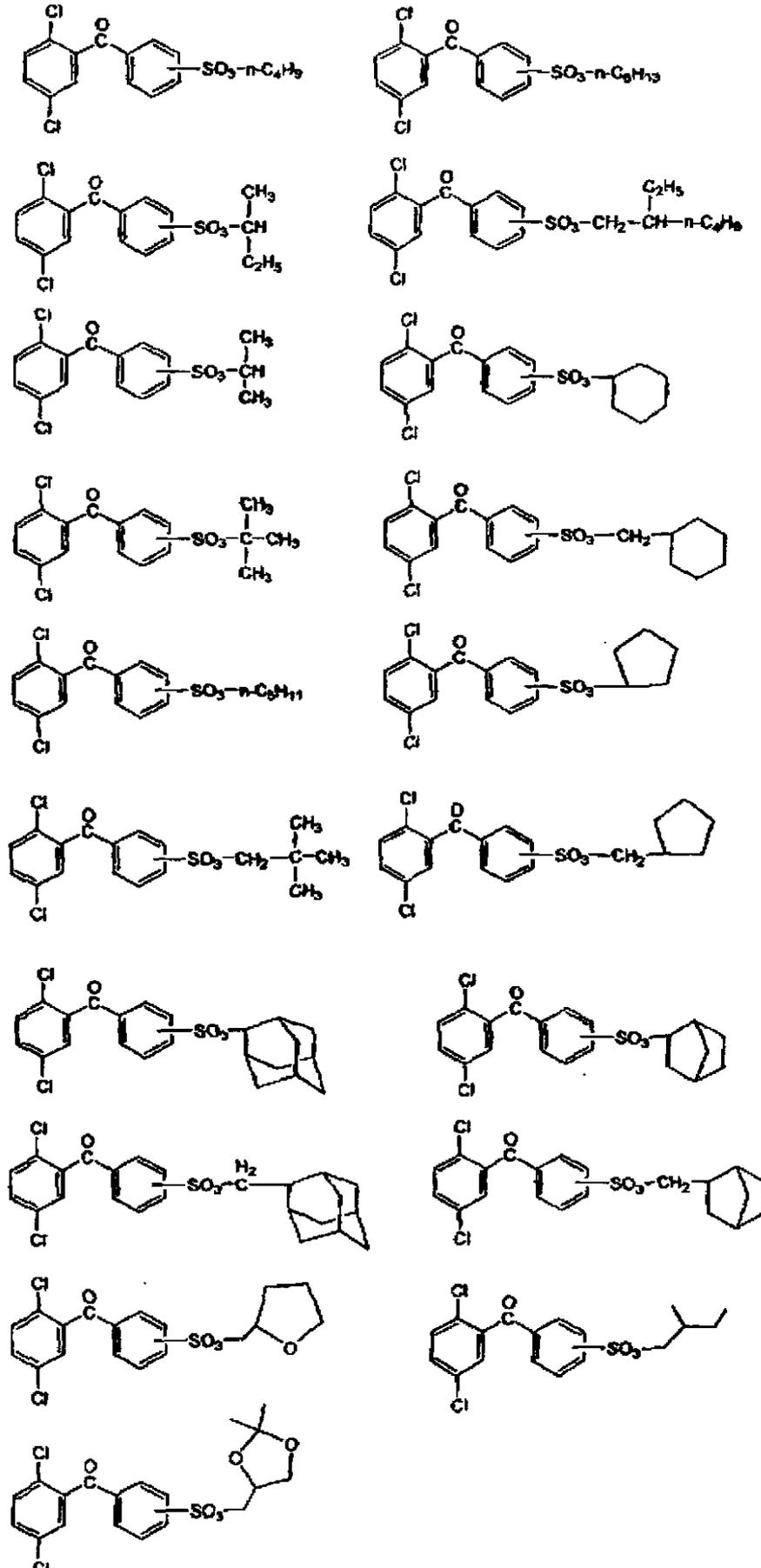
【0116】

40

式(17)で表される化合物の具体的な例としては、下記式で表される化合物、特開2004-137444号公報、特開2004-345997号公報、特開2004-346163号公報に記載されているスルホン酸エステル類を挙げることができる。

【0117】

【化 2 8】



10

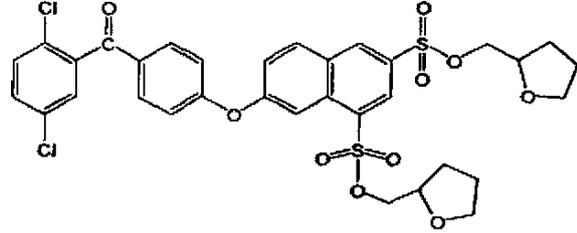
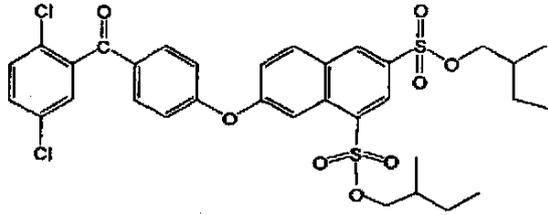
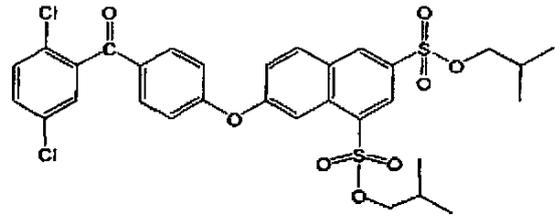
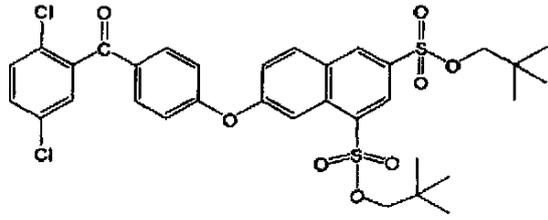
20

30

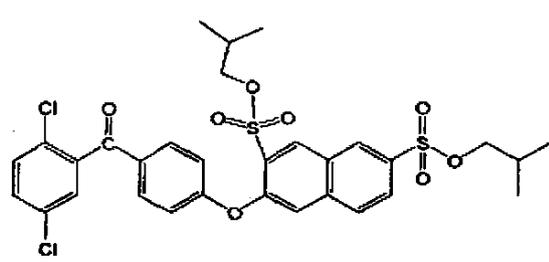
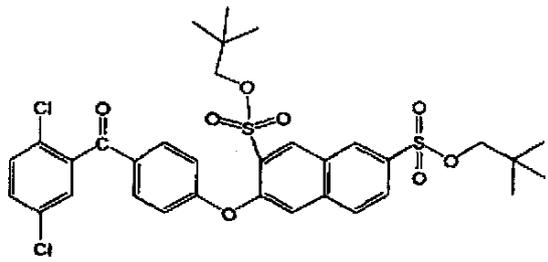
40

【 0 1 1 8】

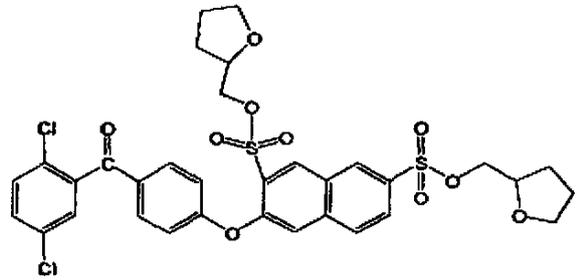
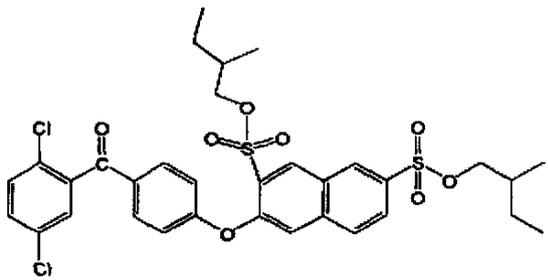
【化 2 9】



10



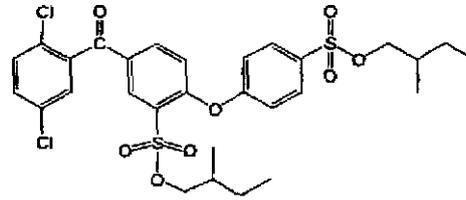
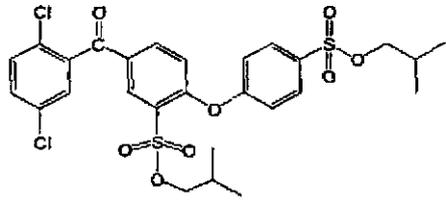
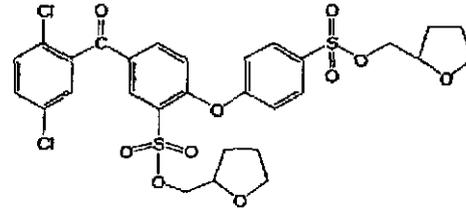
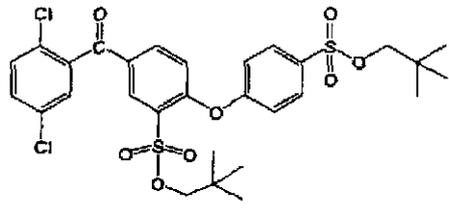
20



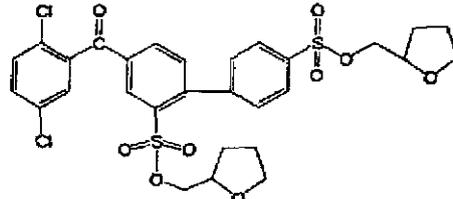
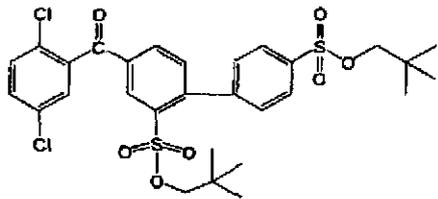
30

【 0 1 1 9】

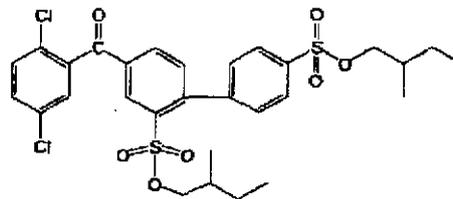
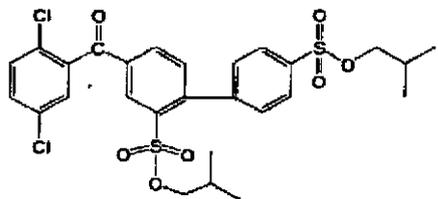
【化 3 0】



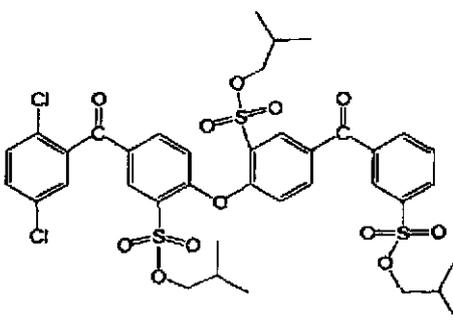
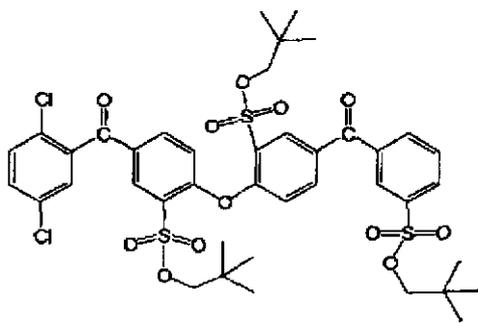
10



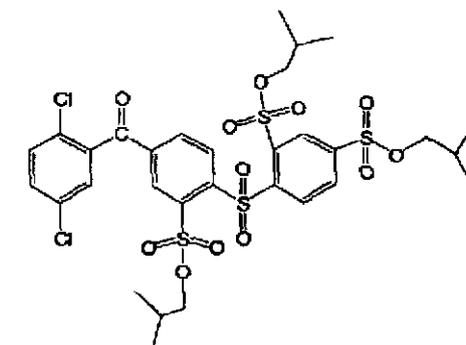
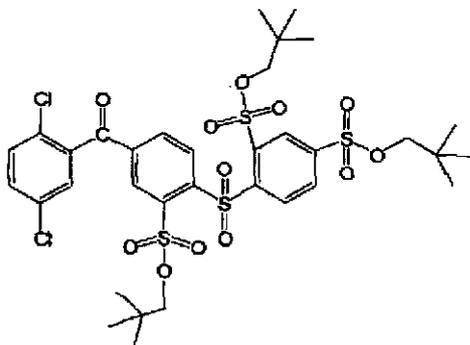
20



30



40



式(17)で表される化合物において、スルホン酸エステル構造は、通常、芳香族環の

50

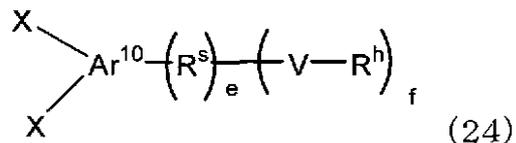
メタ位に結合している。

(含窒素複素環基を有する構造単位となる化合物(C)(以下、「化合物C」ともいう。))

化合物Cは、含窒素複素環構造を有するモノマーであり、下記式(24)で表される。

【0120】

【化31】



10

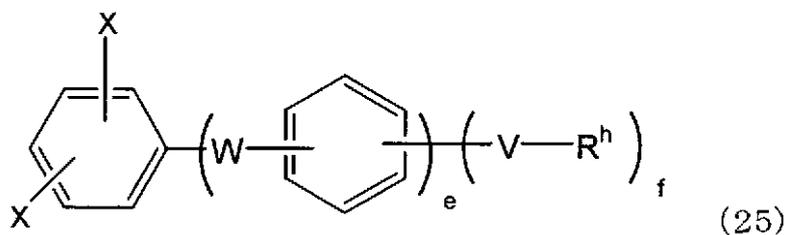
Ar¹⁰、V、e、f、R^s、R^hは前記式(4-1)および(4-2a,b)、(5)と同様である。

【0121】

具体的には、下記式(25)で表される。

【0122】

【化32】



20

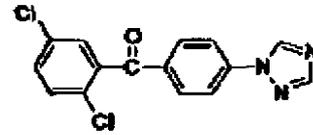
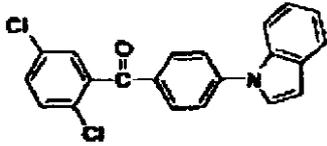
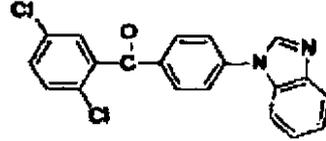
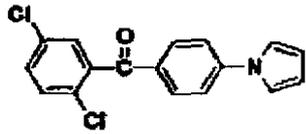
X、W、V、R₂₁、eおよびfは前記式(4-1)および(4-2)、(5)と同様である。

【0123】

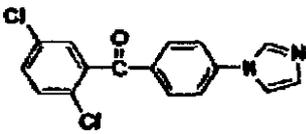
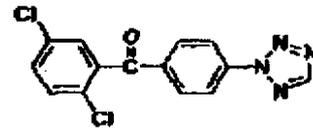
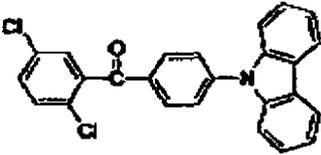
化合物(C)の具体例として、下記の化合物を挙げることができる。

【0124】

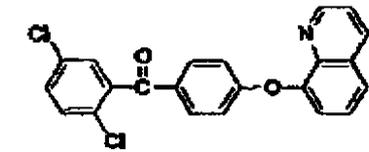
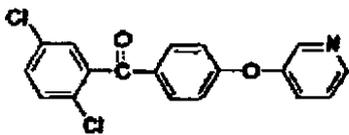
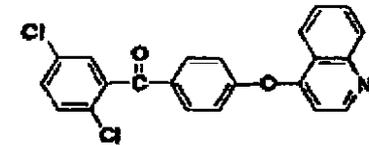
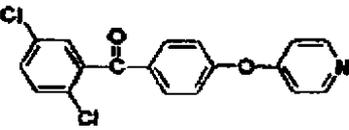
【化 3 3】



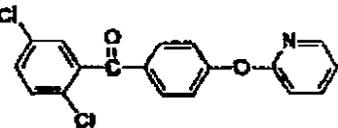
10



20

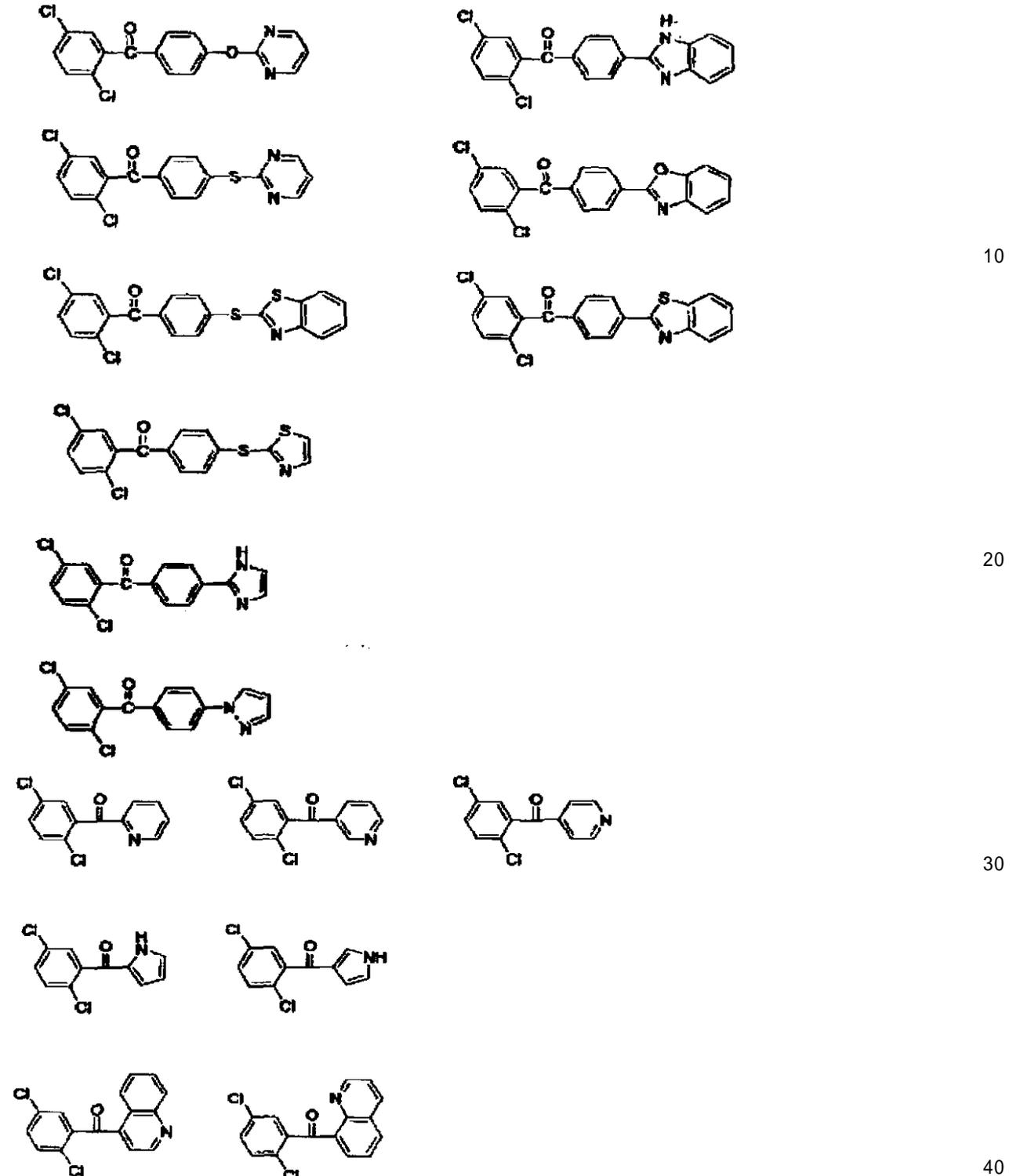


30



【 0 1 2 5 】

【化 3 4】



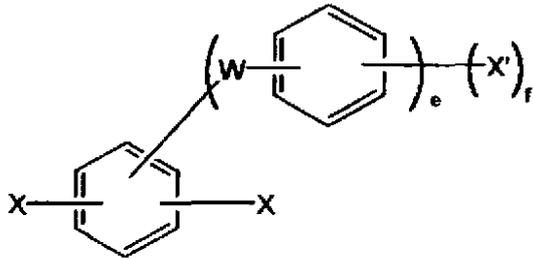
さらに、塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、塩素原子や臭素原子の結合位置の異なる異性体を挙げるができる。また -CO- 結合が、-SO₂- 結合に置き換わった化合物を挙げるができる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0126】

化合物Cを合成する方法としては、例えば下記式(26)で表される化合物と、含窒素複素環化合物とを、求核置換反応させる方法を挙げるができる。

【0127】

【化 3 5】



式中、X、W、eおよびfは、式(24)および(25)で示した定義と同一である。

10

【0128】

X'はハロゲン原子を示し、具体的にはフッ素原子または塩素原子であることが好ましく、フッ素原子がより好ましい。

【0129】

式(26)で表される化合物の具体例としては、2,4-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、2,6-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン、2,4-ジクロロ-2'-フルオロベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-2'-フルオロベンゾフェノン、2,6-ジクロロ-2'-フルオロベンゾフェノン、2,4-ジクロロフェニル-4'-フルオロフェニルスルホン、2,5-ジクロロフェニル-4'-フルオロフェニルスルホン、2,6-ジクロロフェニル-4'-フルオロフェニルスルホン、2,4-ジクロロフェニル-2'-フルオロフェニルスルホン、2,4-ジクロロフェニル-2'-フルオロフェニルスルホン。これらの化合物のうち2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンが好ましい。

20

【0130】

含窒素複素環化合物は、活性水素を有するものであり、この活性水素と式(26)で表される化合物のX'で表される基を置換反応させる。

【0131】

活性水素を有する含窒素複素環化合物としては、ピロール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリン、ピラゾール、1,3,5-トリアジン、ピリミジン、ピリタジン、ピラジン、インドール、キノリン、イソキノリン、プリン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラゾール、テトラジン、トリアゾール、カルバゾール、アクリジン、キノキサリン、キナゾリン、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、2-ヒドロキシピリミジン、2-メルカプトピリジン、3-メルカプトピリジン、4-メルカプトピリジン、2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトベンズチアゾールなどを挙げることができる。

30

【0132】

これらの化合物のうち、ピロール、イミダゾール、インドール、カルバゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジンが好ましい。

40

【0133】

式(26)で表される化合物と活性水素を有する含窒素複素環化合物との反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒を用いる。反応を促進するために、アルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などを用いる。式(26)で表される化合物と、活性水素を有する含窒素複素環化合物との比率は、等モルもしくは活性水素を有する含窒素複素環化合物を過剰に加えて反応させる。具体的には、活性水素を有する含窒素複素環化合物は式(26)で表される化合物の1~3倍モル、特に1~1.5倍モル使用することが好ましい。

50

【0134】

反応温度は0 ~ 300 で、10 ~ 200 が好ましい。反応時間は15分~100時間、好ましくは1時間~24時間である。生成物は再結晶などの方法で精製して用いることが好ましい。

【0135】

重合方法

目的のポリアリーレン系共重合体を得るためには、まず、上記各種化合物を共重合させ前駆体を得る。この共重合は、触媒の存在下に行われるが、この際使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、(1)遷移金属塩および配位子となる化合物(以下、「配位子成分」という。)、または配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)、ならびに(2)還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、遷移金属塩以外の塩を添加してもよい。

10

【0136】

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、トリ(2-メチル)フェニルホスフィン、トリ(3-メチル)フェニルホスフィン、トリ(4-メチル)フェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、トリ(2-メチル)フェニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

20

【0137】

さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケルビス(トリ(2-メチル)フェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケルビス(トリ(2-メチル)フェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。

30

【0138】

本発明の触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることでできるが、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

40

【0139】

また、本発明の触媒系において使用することのできる遷移金属塩以外の塩としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

50

【0140】

触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記一般式(1)で表される構造単位となりうる化合物Aと、上記一般式(3)で表される構造単位となりうる化合物Bとの総計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。この範囲にあれば重合反応が十分に振興し、しかも触媒活性が高く、分子量を高くすることも可能となる。前記範囲よりも少ないと、重合反応が十分に進行せず、一方、多すぎても、分子量が低下するという問題がある。触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

10

【0141】

また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式(1)で表される構造単位となりうる化合物Aと、上記一般式(3)で表される構造単位となりうる化合物Bとの総計1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましくは1~10モルである。この範囲にあれば、重合が十分に進行し、高収率で重合体を得ることができる。また前記範囲の下限満では、重合が充分進行せず、一方、上限を超えると、得られる重合体の精製が困難になるという問題がある。

【0142】

さらに、触媒系に遷移金属塩以外の塩を使用する場合、その使用割合は、上記一般式(1)で表される構造単位となりうる化合物Aと、上記一般式(3)で表される構造単位となりうる化合物Bとの総計1モルに対し、通常、0.001~100モル、好ましくは0.01~1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となるという問題がある。

20

【0143】

本発明で使用するのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -ブチロラクタムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、充分に乾燥してから用いることが好ましい。重合溶媒中における上記一般式(1)で表される構造単位となりうる化合物Aと、上記一般式(3)で表される構造単位となりうる化合物Bの濃度は、通常、1~90質量%、好ましくは5~40質量%である。

30

【0144】

なお、含窒素複素環基を有する構造単位やその他の構成単位を導入する場合、上記化合物AとBとを反応させる際に化合物Cや、その他の構成単位に相当するモノマーを添加したり、あるいは、化合物AないしBのどちらかと化合物Cなどを予め反応させておき、ついで、化合物AないしBのまだ反応させていない方と反応させればよい。反応条件は上記した条件に準拠すればよい。

【0145】

化合物A、B、Cの反応は仕込み量がそのまま、各構成単位の組成に相当する。

また、本発明の重合体を重合する際の重合温度は、通常、0~200、好ましくは50~80である。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~40時間である。

40

【0146】

以上の製造方法では、得られた共重合体に含まれる、スルホン酸エステル基をエステル基をスルホン酸基(-SO₃H)に転換する。

具体的には、

(1)少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに、上記ポリアリーレンを投入し、5分間以上攪拌する方法

50

(2) トリフルオロ酢酸中で上記ポリアリーレンを 80 ~ 120 程度の温度で 5 ~ 10 時間程度反応させる方法

(3) ポリアリーレン中のスルホン酸エステル基 (-SO₃R) 1 モルに対して 1 ~ 9 倍モルのリチウムプロマイドを含む溶液、例えば N-メチルピロリドンなどの溶液中で上記ポリアリーレンを 80 ~ 150 程度の温度で 3 ~ 10 時間程度反応させた後、塩酸を添加する方法

などを挙げることができる。

なお、スルホン酸金属塩となっている場合、イオン交換などの方法で水素置換すればよい。

【0147】

10

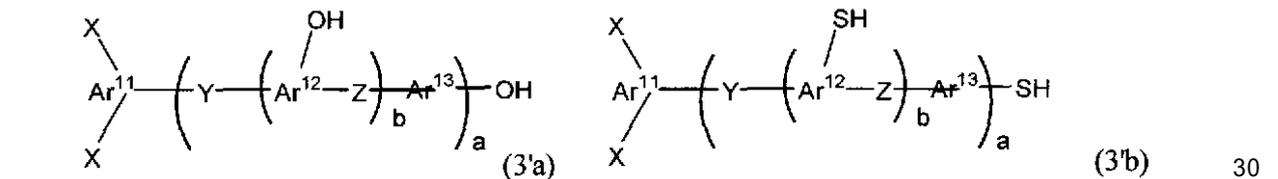
(B1法)

一般式(3)または(3-1)において、Arが-O(CH₂)_pSO₃Hまたは-O(CF₂)_pSO₃Hで表される置換基を有する芳香族基である場合には、例えば、特願2003-295974号(特開2005-60625号公報)に記載の方法で、上記一般式(1)で表される構造単位となりうる前駆体のモノマーと上記一般式(3)または(3-1)で表される構造単位となりうる前駆体のモノマーとを共重合させ、次にアルキルスルホン酸またはフッ素置換されたアルキルスルホン酸を導入する方法で合成することもできる。具体的には、上記一般式(3)または(3-1)で表される骨格を有しスルホン酸基、スルホン酸エステル基を有しないモノマーでありかつ末端にOH基、SHを有するもの(下記式(3'a)、(3'b)、(3'-1))とを共重合させたのち、OH基およびSH基を、-OM基あるいは-SM基(Mは、水素原子あるいはアルカリ金属原子を示す)に置換したのち、下記一般式(7)又は(8)で表される化合物をアルカリ条件下で反応させることによってスルホン化することができる。

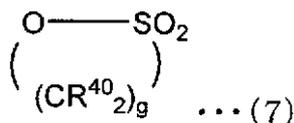
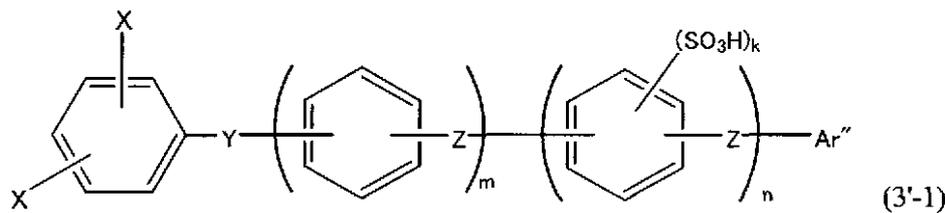
20

【0148】

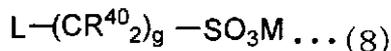
【化36】



30



40



式(3'a)、(3'b)、(3'-1)中、Xはハロゲン原子であり、Ar''はOH基またはSH基を有する芳香族基を示す。

【0149】

式(7)および(8)中、R⁴⁰は水素原子、フッ素原子、アルキル基、およびフッ素置換アルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基を示し、gは1~20の整数を示す。

【0150】

式(8)中、Lは、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子のいずれかを示し、Mは水

50

素原子あるいはアルカリ金属原子を示す。

本発明にかかる、ポリアリール系ブロック重合体は、電池などの高分子電解質として使用することができ、またプロトン伝導膜として使用することができる。

【0151】

[電解質膜の製造方法]

本発明のポリアリール系共重合体は、上記共重合体からなるが、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに用いる場合、膜状態、溶液状態、粉体状態で用いることが考えられるが、このうち膜状態、溶液状態が好ましい(以下、膜状態のことを高分子電解質膜と呼ぶ)。

10

【0152】

本発明の高分子電解質膜は、上記ポリアリール系共重合体を有機溶剤中で混合させ、それを基体上に流延してフィルム状に成形するキャスト法などにより製造することができる。ここで、上記基体としては、通常の溶液キャスト法に用いられる基体であれば特に限定されず、たとえばプラスチック製、金属製などの基体が用いられ、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどの熱可塑性樹脂からなる基体が用いられる。

【0153】

上記ポリアリール系共重合体を混合させる溶媒としては、共重合体を溶解する溶媒や膨潤させる溶媒であれば良く、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン、アセトニトリルなどの非プロトン系極性溶剤や、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、iso-プロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソンのエーテル類などの溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。特に溶解性、溶液粘度の面から、N-メチル-2-ピロリドン(以下「NMP」ともいう。)が好ましい。

20

30

【0154】

また、上記溶媒として、非プロトン系極性溶剤と他の溶剤との混合物を用いる場合、該混合物の組成は、非プロトン系極性溶剤が95~25質量%、好ましくは90~25質量%、他の溶剤が5~75質量%、好ましくは10~75質量%(但し、合計は100質量%)である。他の溶剤の量が上記範囲内にあると、溶液粘度を下げる効果に優れる。この場合の非プロトン系極性溶剤と他の溶剤との組み合わせとしては、非プロトン系極性溶剤としてNMP、他の溶剤として幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があるメタノールが好ましい。

40

【0155】

上記共重合体と添加剤を溶解させた溶液のポリマー濃度は、上記スルホン酸含有ポリアリール系共重合体の分子量にもよるが、通常、5~40質量%、好ましくは7~25質量%である。5質量%未満では、厚膜化し難く、また、ピンホールが生成しやすい。一方、40質量%を超えると、溶液粘度が高すぎてフィルム化し難く、また、表面平滑性に欠けることがある。

【0156】

なお、溶液粘度は、上記ポリアリール系共重合体の分子量や、ポリマー濃度や、添加剤の濃度にもよるが、通常、2,000~100,000 mPa·s、好ましくは3,000~50,000 mPa·sである。2,000 mPa·s未満では、成膜中の溶液の

50

滞留性が悪く、基体から流れてしまうことがある。一方、 $100,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、粘度が高過ぎて、ダイからの押し出しができず、流延法によるフィルム化が困難となることがある。

【0157】

上記のようにして成膜した後、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬すると、未乾燥フィルム中の有機溶剤を水と置換することができ、得られる高分子電解質膜の残留溶媒量を低減することができる。

【0158】

なお、成膜後、未乾燥フィルムを水に浸漬する前に、未乾燥フィルムを予備乾燥してもよい。予備乾燥は、未乾燥フィルムを通常 $50\sim 150$ の温度で、 $0.1\sim 10$ 時間保持することにより行われる。

10

【0159】

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後乾燥すると、残存溶媒量が低減された膜が得られるが、このようにして得られる膜の残存溶媒量は、通常 5 質量%以下である。また、浸漬条件によっては、得られる膜の残存溶媒量を 1 質量%以下とすることができる。このような条件としては、たとえば、未乾燥フィルム 1 質量部に対する水の使用量が 50 質量部以上であり、浸漬する際の水の温度が $10\sim 60$ 、浸漬時間が 10 分 ~ 10 時間である。

【0160】

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後、フィルムを $30\sim 100$ 、好ましくは $50\sim 80$ で、 $10\sim 180$ 分、好ましくは $15\sim 60$ 分乾燥し、次いで、 $50\sim 150$ で、好ましくは $500 \text{ mmHg}\sim 0.1 \text{ mmHg}$ の減圧下、 $0.5\sim 24$ 時間、真空乾燥することにより、膜を得ることができる。

20

【0161】

本発明の方法により得られる高分子電解質膜は、その乾燥膜厚が、通常 $10\sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 80 \mu\text{m}$ である。

また、上記スルホン酸エステル基ないしスルホン酸のアルカリ金属塩を有するポリアリーレン系共重合体を上述したような方法でフィルム状に成形した後、加水分解や酸処理等の適切な後処理することにより本発明に係る高分子電解質膜を製造することもできる。具体的には、スルホン酸エステル基ないしスルホン酸のアルカリ金属塩を有するポリアリーレン系共重合体を上述したような方法でフィルム状に成形した後、その膜を加水分解あるいは酸処理することによりポリアリーレン共重合体からなる高分子電解質膜を製造することができる。

30

【0162】

また、高分子電解質膜を製造する際に、上記ポリアリーレン系共重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、リン酸ガラス、タングステン酸、リン酸塩水和物、 γ -アルミナプロトン置換体、プロトン導入酸化物等の無機プロトン伝導体粒子、カルボン酸を含む有機酸、スルホン酸を含む有機酸、ホスホン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

こうして得られた電解質膜はプロトン伝導膜として使用される。

【0163】

[固体高分子型燃料電池用膜 - 電極構造体]

本発明にかかる固体高分子型燃料電池用膜 - 電極構造体は、前記ポリアリーレン系ブロック共重合体からなるプロトン伝導膜のプロトン電解質膜の一方の面にアノード電極、他方の面にカソード電極を設けてなることを特徴とする。(第1態様)

また、本発明にかかる固体高分子型燃料電池用膜 - 電極構造体は、前記ポリアリーレン系ブロック共重合体からなる高分子電解質をアノード電極、カソード電極のうち少なくとも一方含有することを特徴とする。(第2態様)

40

【0164】

本発明に係る固体高分子型燃料電池用膜 - 電極構造体で用いられる電極は、触媒金属粒子または触媒金属粒子を導電性担体に担持してなる電極触媒、電極電解質からなり、必要

50

に応じて炭素繊維、分散剤、撥水剤などの他の成分を含んでいてもよい。

【0165】

触媒金属粒子としては、触媒活性を有するものであれば特に限定されないが、白金ブラックなどの貴金属微粒子そのものからなるメタルブラックを使用することができる。

触媒金属粒子を担持させる導電性担体としては、導電性と適度な耐食性を備えていれば特に限定されないが、触媒金属粒子を高分散させるための十分な比表面積を有し、かつ十分な電子伝導性を有することから、カーボン（炭素）を主成分とするものを使用することが好ましい。電極を構成する触媒担体は、触媒金属粒子を担持するだけでなく、電子を外部回路に取り出す、あるいは外部回路から取り入れるための集電体としての機能を果たさなければならない。触媒担体の電気抵抗が高いと電池の内部抵抗が高くなり、結果として電池の性能を低下させることになる。そのため、電極に含まれる触媒担体の電子導電率は十分に高くなければならない。つまり、電極触媒担体として十分な電子導電性を持っていれば利用可能であり、好適には細孔の発達したカーボン材料が使用される。細孔の発達したカーボン材料としては、カーボンブラックや活性炭などが好ましく使用できる。カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーンブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどが挙げられ、また活性炭は、種々の炭素原子を含む材料を炭化、賦活処理して得られる。また、電子導電性を有する金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物や高分子化合物を含むことも可能である。なお、ここで言う主成分とは、60%以上の炭素質を含有することを意味する。

10

【0166】

また、導電性担体に担持させる触媒金属粒子としては、白金または白金合金を使用できるが、白金合金を使用した場合には、電極触媒としての安定性や活性をさらに付与することもできる。白金合金としては、白金以外の白金族の金属（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、コバルト、鉄、チタン、金、銀、クロム、マンガン、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、レニウム、亜鉛およびスズからなる群より選ばれる1種以上と、白金との合金が好ましく、該白金合金には、白金と合金化される金属との金属間化合物が含有されていてもよい。

20

【0167】

白金または白金合金の担持率（担持触媒全質量に対する白金または白金合金の質量の割合）は、20～80質量%、特に30～55質量%が好ましい。この範囲であれば、高い出力を得られる。担持率が20質量%未満では、十分な出力を得られないおそれがあり、80質量%を超えると、白金または白金合金の粒子を分散性よく、担体となるカーボン材料に担持できないおそれがある。

30

【0168】

また、白金または白金合金の一次粒子径は、高活性なガス拡散電極を得るためには1～20nmであることが好ましい。特に、反応活性の観点から、白金または白金合金の表面積を大きく確保できる2～5nmであることが好ましい。

【0169】

電極電解質としては、スルホン酸基を有するイオン伝導性高分子電解質（イオン伝導性バインダー）が好適に用いられる。通常、担持触媒は当該電解質により被覆されており、この電解質の繋がっている経路を通してプロトン（ H^+ ）が移動する。

40

【0170】

スルホン酸基を有するイオン伝導性高分子電解質としては、NafionやFlemion、Aciplex（いずれも商品名）に代表されるパーフルオロカーボン重合体を用いても良い。なお、パーフルオロカーボン重合体だけでなく、ポリスチレンスルホン酸などのビニル系モノマーのスルホン化物、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子に、スルホン酸基またはリン酸基を導入したポリマーや、本明細書に記載されているスルホン化ポリアリーレンなどの芳香族系炭化水素化合物を主とするイオン伝導性高分子電解質を用いてもよい。

【0171】

50

第1の態様では、かかる電極電解質に、上記した本発明にかかるポリアリーレン系ブロック共重合体からなる高分子電解質を使用するものである。なお、このような高分子電解質はアノード電極、カソード電極のうち少なくとも一方含有されていればよく、他方は上記イオン伝導性高分子電解質を使用してもよく、また双方の電極とも本発明にかかるポリアリーレン系ブロック共重合体からなる高分子電解質を使用してもよい。

【0172】

このような電解質を使用することで、膨潤による電極内のガス透過量低下による高加湿時の性能低下が抑制され、膨潤収縮による電極 - 電解膜間の剥離が生じないために、発電環境の湿度変化に対する耐久性に優れた膜 - 電極構造体を備えた燃料電池を提供できる。

【0173】

なお、このようなイオン伝導性高分子電解質は、電極内で触媒粒子のバインダーとして機能するため、イオン伝導性高分子電解質を、「イオン伝導性バインダー」ということもある。

【0174】

また、上記イオン伝導性バインダーは、触媒粒子に対し、質量比で0.1~3.0の割合で含有することが好ましく、特に0.3~2.0の割合で含有することが好ましい。イオン伝導性バインダー比が0.1未満であると、プロトンプロトン伝導膜に伝達することができず、十分な出力が得られないおそれがあり、また、3.0を超えると、イオン伝導性バインダーが触媒粒子を完全に被覆してしまい、ガスが白金に到達できず、十分な出力が得られないおそれがある。

【0175】

必要に応じて添加することのできる炭素繊維としては、レーヨン系炭素繊維、PAN系炭素繊維、リグニンポパル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などを使用することができ、これらの中では気相成長炭素繊維が好ましい。炭素繊維を含んでいると、電極触媒層中の細孔容積が増加するため、燃料ガスや酸素ガスの拡散性が向上し、また、生成する水によるフラディングなどを改善でき、発電性能が向上する。なお、炭素繊維は、アノード側、カソード側の電極触媒層のいずれか一方または双方に含まれていてもよい。

【0176】

分散剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などが挙げられる。上記分散剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、好ましくは塩基性基を有する界面活性剤であり、より好ましくはアニオン性またはカチオン性の界面活性剤であり、さらに好ましくは分子量5,000~30,000の界面活性剤である。電極触媒層を形成する際に使用される電極用ペースト組成物に上記分散剤を添加すると、保存安定性及び流動性に優れ、塗工時の生産性が向上する。

【0177】

本発明にかかる第2の態様では、前記ポリアリーレン系ブロック共重合体からなるプロトン伝導膜の一方の面にアノード電極、他方の面にカソード電極を設けたものであり、この場合に使用される電極は、スルホン酸基を有するイオン伝導性高分子電解質（イオン伝導性バインダー）であれば特に限定されない。

【0178】

このような膜 - 電極構造体を使用することで、熱水時の膨潤および乾燥時の収縮が抑制され、湿度変化に対する耐久性を燃料電池に付与できる。

本発明に係る固体高分子型燃料電池用膜 - 電極構造体は、アノードの触媒層、プロトン伝導膜およびカソードの触媒層のみからなってもよい。これを特に電極塗布膜（Catalyst Coated Membrane、CCM）と呼ぶこともある。アノード、カソードともに触媒層の外側にカーボンペーパーやカーボンクロスのような導電性多孔質基材からなるガス拡散層が配置されるとさらに好ましい。ガス拡散層は集電体としても機能するので、本明細書ではガス拡散層を有する場合は、ガス拡散層と触媒層とを合わせて電

10

20

30

40

50

極というものとする。

【0179】

さらに本発明にかかる固体高分子型燃料電池用膜 - 電極構造体では、第1の態様の電極と第2の態様のプロトン伝導膜とを組み合わせてもよい。

本発明の膜 - 電極構造体を製造する方法としては、(i)プロトン伝導膜上に触媒層を直接形成し、必要に応じてガス拡散層で挟み込む方法、(ii)カーボンペーパーなどのガス拡散層となる基材上に触媒層を形成し、これをプロトン伝導膜と接合する方法、(iii)平板上に触媒層を形成し、これをプロトン伝導膜に転写した後に平板を剥離し、さらに必要に応じてガス拡散層で挟み込む方法などの各種の方法が採用できる。

【0180】

触媒層の形成方法としては、担持触媒と、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体と、を分散媒に分散させた分散液を用いて(必要に応じて、撥水剤、造孔剤、増粘剤、希釈溶媒などを加え)、イオン交換膜、ガス拡散層または平板上に形成させる公知の方法が採用できる。

【0181】

上記電極用ペースト組成物の形成方法としては、刷毛塗り、筆塗り、バーコーター塗布、ナイフコーター塗布、ドクターブレード法、スクリーン印刷、スプレー塗布などが挙げられる。触媒層をプロトン伝導膜上に直接形成しない場合は、触媒層とプロトン伝導膜とは、ホットプレス法、接着法(特開平7-220741参照)などにより、接合することが好ましい。

【0182】

本発明の膜 - 電極構造体の触媒層またはガス拡散層の上にさらにガス通路を兼ねるセパレーターを積層することにより、本発明の膜 - 電極構造体を備える固体高分子型燃料電池を構成することができる。カソードには酸素を含むガス、アノードには水素を含むガスが供給される。具体的には、例えばガスの流路となる溝が形成されたセパレータを、膜 - 電極構造体の両方の電極の外側に配置し、ガスの流路にガスを流すことにより、膜 - 電極構造体に燃料となるガスを供給する。

【0183】

[実施例]

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例において、「%」とは特に断りのない限り「質量%」を意味する。

【0184】

[評価用電解質膜の調製]

各実施例・比較例で得られた共重合体をN-メチルピロリドン/メタノール溶液に溶解させた後、アプリケーターを用いてPET基板上にキャストし、オープンを用いて60×30分、80×40分、120×60分乾燥させた。乾燥した膜を脱イオン水に浸漬した。浸漬後、50で45分乾燥させることにより評価用の膜を得た。

【0185】

[分子量]

各実施例・比較例で得られた共重合体をN-メチルピロリドン緩衝溶液(以下、NMP緩衝溶液という。)に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、ポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)および質量平均分子量(Mw)を求めた。NMP緩衝溶液は、NMP(3L)/リン酸(3.3mL)/臭化リチウム(7.83g)の比率で調整した。

【0186】

[スルホン酸基の当量]

得られたスルホン化ポリマーの水洗水が中性になるまで蒸留水で洗浄して、フリーの残存している酸を除去した後、乾燥させた。この後、所定量を秤量し、THF/水の混合溶剤に溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、NaOHの標準液にて滴定し、中

10

20

30

40

50

和点から、スルホン酸基の当量（イオン交換容量）（ meq/g ）を求めた。

【0187】

〔熱水試験：膨潤収縮量の求め方〕

フィルムを $2.0\text{ cm} \times 3.0\text{ cm}$ にカットし秤量して、試験用のテストピースとした。 24° 、相対湿度（RH）50%条件下にて状態調整した後、このフィルムを、ポリカーボネート製の 250 ml 瓶に入れ、そこに約 100 ml の蒸留水を加え、プレッシャークッカー試験機（HIRAYAMA MFS CORP製、PC-242HS）を用いて、 120° で24時間加温した。試験終了後、各フィルムを熱水中から取り出し、軽く表面の水をキムワイプで拭き取り、寸法を測定し膨潤率を求めた。この膜を 24° 、RH 50%条件下で状態調整し、水を留去して、熱水試験後の膜の寸法を測定し収縮率を求めた。膨潤収縮量は、下記式にしたがって求めた。

膨潤率 = (含水時の 2 cm 辺の寸法 / 2 + 含水時の 3 cm 辺の寸法 / 3) $\times 100 / 2$

収縮率 = (乾燥時の 2 cm 辺の寸法 / 2 + 乾燥時の 3 cm 辺の寸法 / 3) $\times 100 / 2$

膨潤収縮量 = (膨潤率 - 100) + (100 - 収縮率)

【0188】

〔プロトン伝導度の測定〕

交流抵抗は、 5 mm 幅の短冊状の試料膜の表面に、白金線（ $f = 0.5\text{ mm}$ ）を押し当て、恒温恒湿装置中に試料を保持し、白金線間の交流インピーダンス測定から求めた。すなわち、 85° 、相対湿度90%の環境下で交流 10 kHz におけるインピーダンスを測定した。抵抗測定装置として、（株）NF回路設計ブロック製のケミカルインピーダンス測定システムを用い、恒温恒湿装置には、（株）ヤマト科学製の JW241を使用した。白金線は、 5 mm 間隔に5本押し当てて、線間距離を $5 \sim 20\text{ mm}$ に変化させ、交流抵抗を測定した。線間距離と抵抗の勾配から、膜の比抵抗を算出し、比抵抗の逆数からプロトン伝導度を算出した。

比抵抗 R ($\cdot\text{ cm}$) = 0.5 (cm) \times 膜厚 (cm) \times 抵抗線間勾配 ($\text{ } / \text{ cm}$)

【0189】

〔粘度の測定〕

各実施例・比較例で得られた共重合体をポリマー量 $16\text{ wt}\%$ で N-メチルピロリドン/メタノール溶液に溶解させた後、VISCOMETER MODEL RE110HS system (TOKI SANGYO Co. LTD) を用いて 25° での溶液粘度を測定した。

【0190】

<スルホン酸基を有する構造単位の合成>

攪拌機、冷却管を備えた 3 L の三口フラスコに、クロロスルホン酸 (233.0 g 、 2 mol) を加え、続いて $2,5$ -ジクロロベンゾフェノン (100.4 g 、 400 mmol) を加え、 100° のオイルバスで8時間反応させた。所定時間後、反応液を砕氷 (1000 g) にゆっくりと注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、淡黄色の粗結晶 (3 - ($2,5$ -ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸クロリド) を得た。粗結晶は精製することなく、そのまま次工程に用いた。

【0191】

$2,2$ -ジメチル- 1 -プロパノール (ネオペンチルアルコール) (38.8 g 、 440 mmol) をピリジン 300 ml に加え、約 10° に冷却した。ここに上記で得られた粗結晶を約 30 分かけて徐々に加えた。全量添加後、さらに 30 分攪拌し反応させた。反応後、反応液を塩酸水 1000 ml 中に注ぎ、析出した固体を回収した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、粗結晶を得た。これをメタノールで再結晶し、目的物である 3 - ($2,5$ -ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル (30 - 1) の白色結晶を得た。

【0192】

10

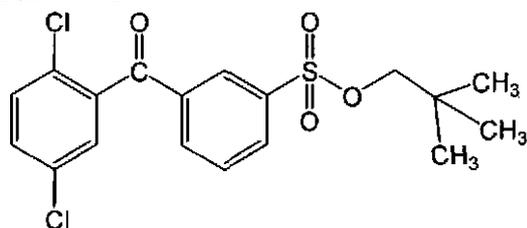
20

30

40

50

【化37】



…(30-1)

<塩基性構造単位の合成>

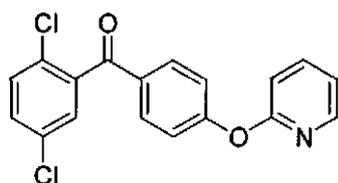
10 攪拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた2 Lの3口フラスコに、フルオロベンゼン240.2 g (2.50 mol)を取り、氷浴で10℃まで冷却し、2,5-ジクロロ安息香酸クロライド134.6 g (0.50 mol)、塩化アルミニウム86.7 g (0.65 mol)を反応温度が40℃を超えないように徐々に添加した。添加後、40℃で8時間攪拌した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、氷水に滴下し、酢酸エチルから抽出を行った。5%重曹水により中和した後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターでにより溶媒を留去した。メタノールから再結晶を行うことにより、中間体の2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノンを得た。収量130 g。収率97%。

【0193】

20 攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックを取り付けた2 Lの3口フラスコに、上記2,5-ジクロロ-4'-フルオロベンゾフェノン130.5 g (0.49 mol)、2-ヒドロキシピリジン46.1 g (0.49 mol)、炭酸カリウム73.7 g (0.53 mol)を取り、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)500 mL、トルエン100 mLを加え、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱、攪拌下130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。その後、大部分のトルエンを除去し、130℃で10時間反応を続けた。得られた反応液を放冷後、濾液を2 Lの水/メタノール(9/1)中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥した。攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックを取り付けた2 Lの3口フラスコに乾燥物を取り、トルエン1 L中
30 100℃で攪拌し、残留した水分を留去し溶解させた。放冷後、結晶化物を濾過することにより淡黄色の目的物である2,5-ジクロロ-4'-(ピリジン-2-オキシ)ベンゾフェノン(30-2)を142 g、収率83%で得た。

【0194】

【化38】



…(30-2)

[実施例1]

<スルホン酸基を有しない構造単位の合成>

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1 Lの3口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル90.1 g (0.52 mol)、4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール(BisP-TMC)147.82 g (0.48 mol)、炭酸カリウム85.6 g (0.62 mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599 mL、トルエン299 mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなると
50

ころで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180から190に上げ、3時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル24.6g(0.14mol)を加え、さらに5時間反応させた。

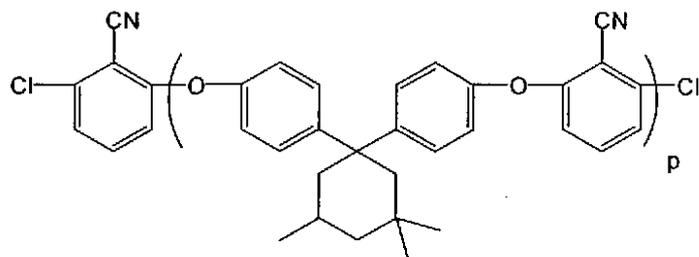
【0195】

反応液を放冷後、メタノール/4wt%(5/1(体積比))硫酸溶液2395mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395mL中、55で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395mL中、55で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80で真空乾燥し目的物180g(収率90%)を得た。GPCで測定したMnは6,400であった。得られた化合物は式(40-1)で表されるオリゴマーであることを確認した。

10

【0196】

【化39】



... (40-1)

20

上記(30-1)で表される化合物38.81g(96.7mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.334g(0.97mmol)と、上記(40-1)で表される化合物14.92g(2.33mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAc)160mLを窒素下で加えた。

【0197】

反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

30

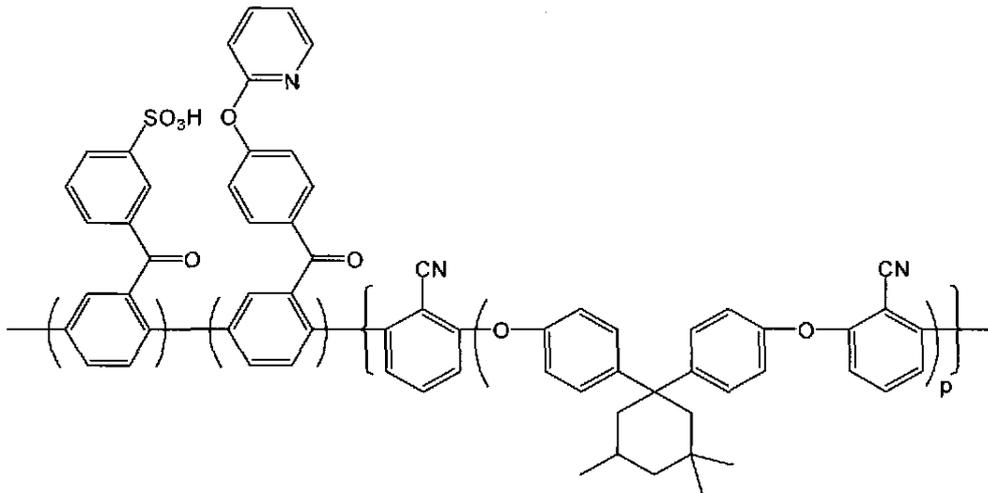
【0198】

濾液に臭化リチウム29.40g(338mmol)を加え、内温120で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-1)であった。

【0199】

40

【化40】



10

... (50-1)

【実施例2】

上記(30-1)で表される化合物38.91g(97.0mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.334g(0.97mmol)と、上記(40-2)で表される化合物13.18g(2.06mmol)、臭化リチウム29.48g(339mmol)へ変更した以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。さらに、得られたポリマーの溶液粘度を測定し、結果を表2に示す。

20

【0200】

【実施例3】

上記(30-1)で表される化合物39.01g(97.2mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.335g(0.97mmol)と、上記(40-2)で表される化合物11.58g(1.81mmol)、臭化リチウム29.55g(340mmol)へ変更した以外は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。

30

【0201】

【実施例4】

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル90.1g(0.52mol)、1,1'-(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン167.86g(0.48mol)、炭酸カリウム85.6g(0.62mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599mL、トルエン299mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180から190に上げ、3時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル24.6g(0.14mol)を加え、さらに5時間反応させた。

40

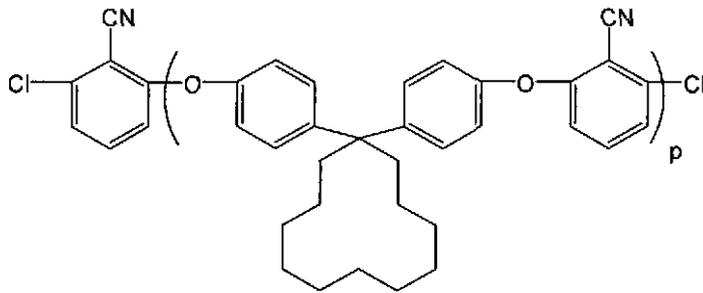
【0202】

反応液を放冷後、メタノール/4wt%(5/1(体積比))硫酸溶液2395mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395mL中、55で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395mL中、55で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80で真空乾燥し目的物198g(収率90%)を得た。GPCで測定したMnは6,600であった。得られた化合物は式(40-2)で表されるオリゴマーであることを確認した。

50

【0203】

【化41】



…(40-2)

10

上記(30-1)で表される化合物38.94g(97.0mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.334g(0.97mmol)と、上記(40-3)で表される化合物13.18g(2.0mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAc)160mLを窒素下で加えた。

【0204】

反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79℃まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc 193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

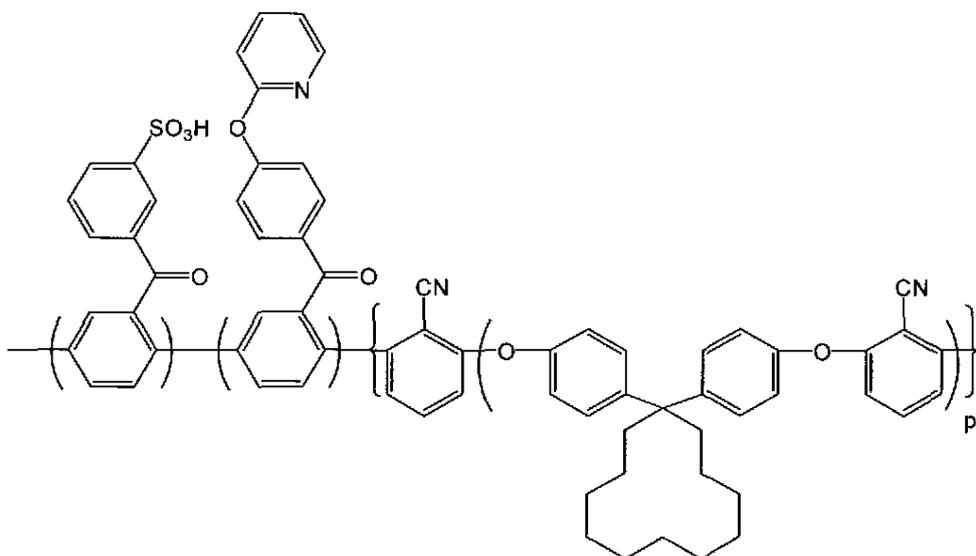
20

【0205】

濾液に臭化リチウム29.50g(339mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-2)であった。

【0206】

【化42】



…(50-2)

40

【実施例5】

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル90.1g(0.52mol)、2,2'-(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン 152.58g(0.48mol)、炭

50

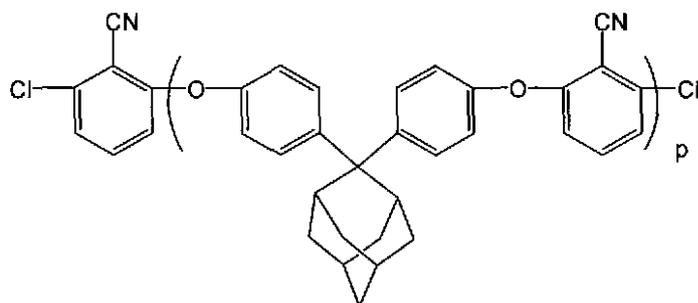
酸カリウム 85.6 g (0.62 mol) をはかりとった。窒素置換後、スルホラン 59 mL、トルエン 299 mL を加えて攪拌した。オイルバスで反応液を 150 で加熱還流させた。反応によって生成する水は Dean - stark 管にトラップした。3 時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンを Dean - stark 管から系外に除去した。徐々に反応温度を 180 から 190 に上げ、3 時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル 24.6 g (0.14 mol) を加え、さらに 5 時間反応させた。

【0207】

反応液を放冷後、メタノール / 4 wt % (5 / 1 (体積比)) 硫酸溶液 2395 mL 中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水 2395 mL 中、55 で 1 時間攪拌した。濾過後、再度水 2395 mL 中、55 で 1 時間攪拌した。濾過後、メタノール 2395 mL 中、55 で 1 時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール 2395 mL 中、55 で 1 時間攪拌し濾過した。風乾後、80 で真空乾燥し目的物 183 g (収率 90%) を得た。GPC で測定した Mn は 6,000 であった。得られた化合物は式 (40-3) で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0208】

【化 43】



上記 (30-1) で表される化合物 38.86 g (96.8 mmol) と、上記 (30-2) で表される化合物 0.333 g (0.97 mmol) と、上記 (40-3) で表される化合物 13.17 g (2.2 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 1.96 g (3.0 mmol)、トリフェニルホスフィン 2.36 g (9 mmol)、亜鉛 11.77 g (180 mmol) の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド (DMAc) 160 mL を窒素下で加えた。

【0209】

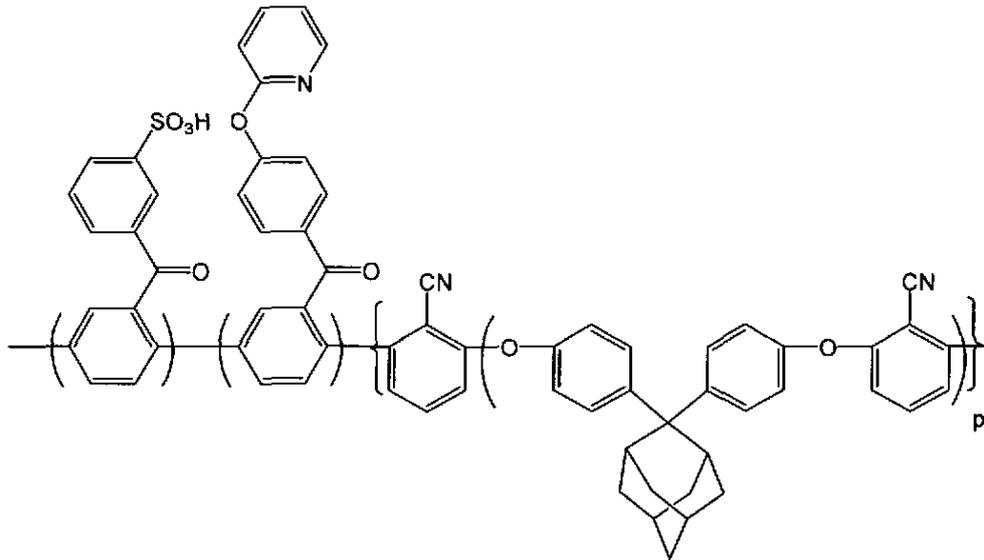
反応系を攪拌下に加熱し (最終的には 79 まで加温)、3 時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液を DMAc 193 mL で希釈し、30 分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0210】

濾液に臭化リチウム 29.44 g (339 mmol) を加え、内温 120 で 7 時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水 4.1 L に注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を 1 N 硫酸 6500 g で攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液の pH が 5 以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量を GPC で測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表 1-1 に示す。得られたポリマーは、下記一般式 (50-3) であった。

【0211】

【化44】



【実施例6】

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル90.1g(0.52mol)、1,3-(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン152.58g(0.48mol)、炭酸カリウム85.6g(0.62mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599mL、トルエン299mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180から190に上げ、3時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル24.6g(0.14mol)を加え、さらに5時間反応させた。

20

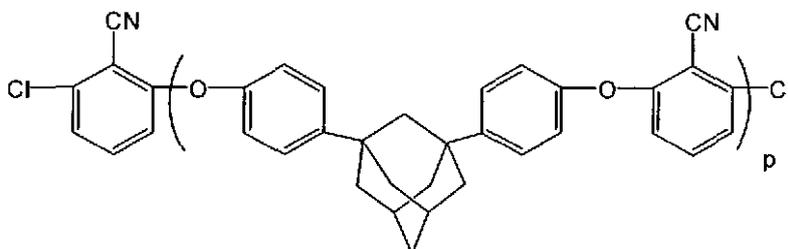
【0212】

反応液を放冷後、メタノール/4wt%(5/1(体積比))硫酸溶液2395mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395mL中、55で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395mL中、55で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80で真空乾燥し目的物184g(収率90%)を得た。GPCで測定したMnは6,100であった。得られた化合物は式(40-4)で表されるオリゴマーであることを確認した。

30

【0213】

【化45】



上記(30-1)で表される化合物38.87g(96.9mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.333g(0.97mmol)と、上記(40-4)で表される化合物13.17g(2.2mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)

50

ol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAc)160mLを窒素下で加えた。

【0214】

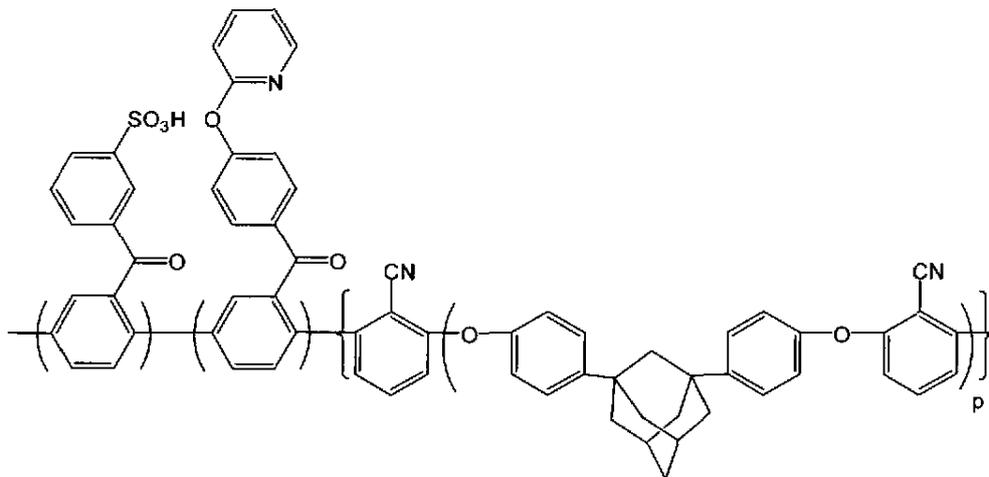
反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79℃まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc 193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0215】

濾液に臭化リチウム29.45g(339mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-4)であった。

【0216】

【化46】



...(50-4)

[実施例7]

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル90.1g(0.52mol)、2,2'-(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン133.5g(0.48mol)、炭酸カリウム85.6g(0.62mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599mL、トルエン299mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180℃から190℃に上げ、3時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル24.6g(0.14mol)を加え、さらに5時間

【0217】

反応液を放冷後、メタノール/4wt%(5/1(体積比))硫酸溶液2395mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395mL中、55℃で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395mL中、55℃で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80℃で真空乾燥し目的物167g(収率90%)を得た。GPCで測定したMnは6,200であった。得られた化合物は式(40-5)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0218】

10

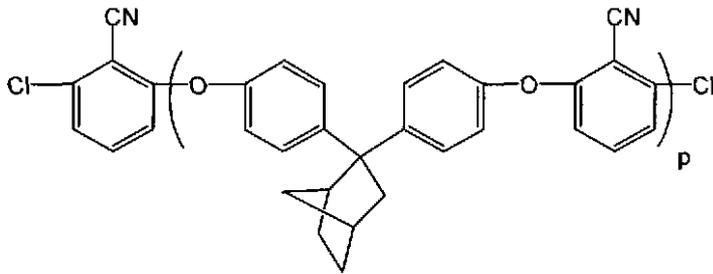
20

30

40

50

【化47】



…(40-5)

上記(30-1)で表される化合物38.89g(96.9mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.334g(0.97mmol)と、上記(40-5)で表される化合物13.18g(2.1mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAc)160mLを窒素下で加えた。

【0219】

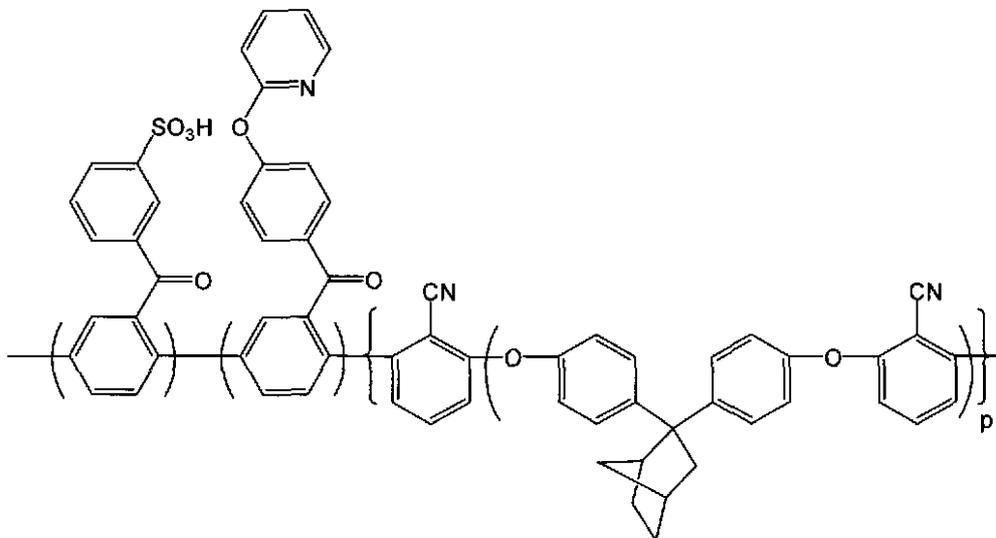
反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79℃まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc 193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0220】

濾液に臭化リチウム29.46g(339mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-5)であった。

【0221】

【化48】



…(50-5)

【実施例8】

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、ビス(4-クロロフェニル)スルホン150.42g(0.52mol)、4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール(BisP-TMC)147.82g(0.48mol)、炭酸カリウム85.6g(0.62mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599mL、トルエン299mLを加え

10

20

30

40

50

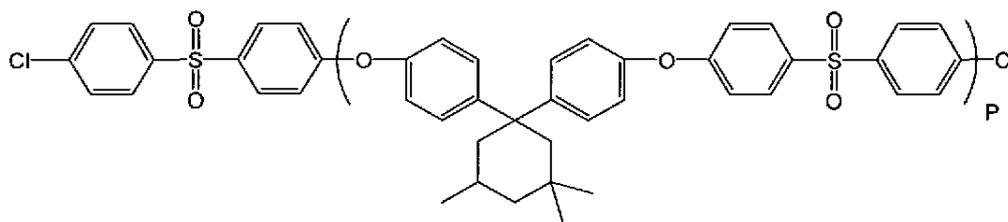
て攪拌した。オイルバスで反応液を150℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180℃から190℃に上げ、3時間攪拌を続けた後、ビス(4-クロロフェニル)スルホン41.02g(0.14mol)を加え、さらに5時間反応させた。

【0222】

反応液を放冷後、メタノール/4wt%(5/1(体積比))硫酸溶液2395mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395mL中、55℃で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395mL中、55℃で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80℃で真空乾燥し目的物234g(収率90%)を得た。GPCで測定したMnは8,200であった。得られた化合物は式(40-6)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0223】

【化49】



…(40-6)

上記(30-1)で表される化合物39.01g(97.2mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.335g(0.97mmol)と、上記(40-6)で表される化合物14.96g(1.82mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAC)160mLを窒素下で加えた。

【0224】

反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79℃まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAC193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0225】

濾液に臭化リチウム29.55g(340mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-6)であった。

【0226】

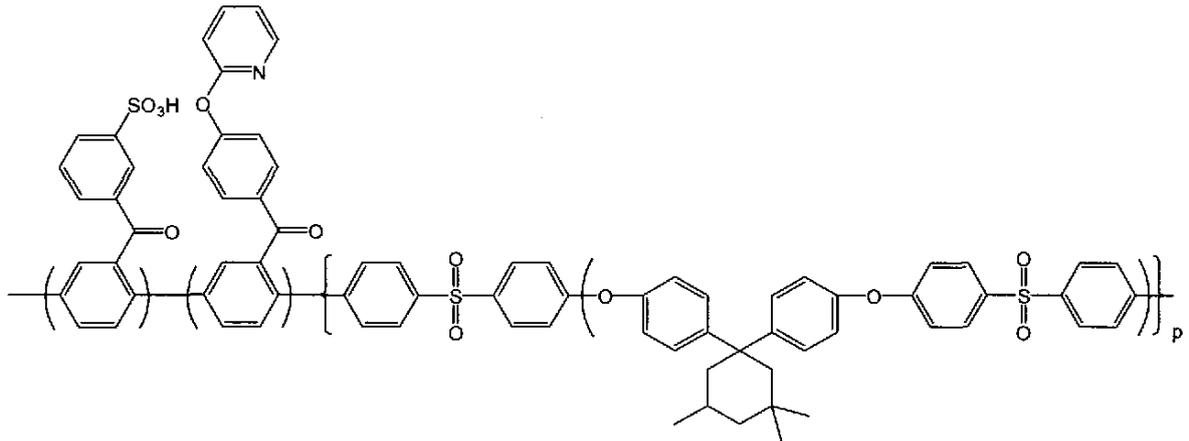
10

20

30

40

【化50】



10

…(50-6)

【実施例9】

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、ビス(4-クロロフェニル)スルホン150.42g(0.52mol)、1,1'-(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン167.86g(0.48mol)、炭酸カリウム85.6g(0.62mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599mL、トルエン299mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150

で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180から190に上げ、3時間攪拌を続けた後、ビス(4-クロロフェニル)スルホン41.02g(0.14mol)を加え、さらに5時間反応させた。

20

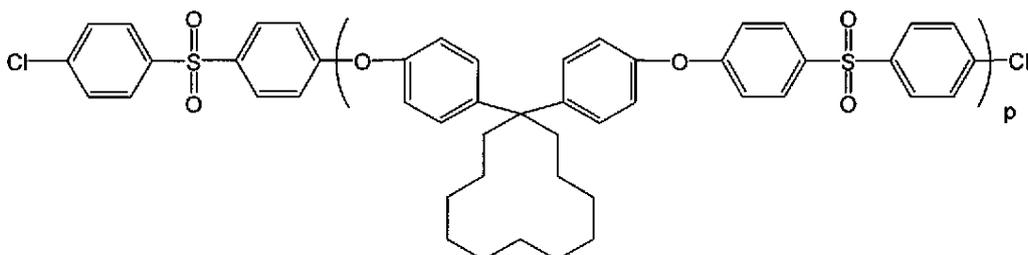
【0227】

反応液を放冷後、メタノール/4wt%(5/1(体積比))硫酸溶液2395mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395mL中、55で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395mL中、55で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80で真空乾燥し目的物250g(収率90%)を得た。GPCで測定したMnは7,600であった。得られた化合物は式(40-7)で表されるオリゴマーであることを確認した。

30

【0228】

【化51】



40

…(40-7)

上記(30-1)で表される化合物39.04g(97.3mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.335g(0.97mmol)と、上記(40-7)で表される化合物13.2g(1.74mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAc)160mLを窒素下で加えた。

50

【0229】

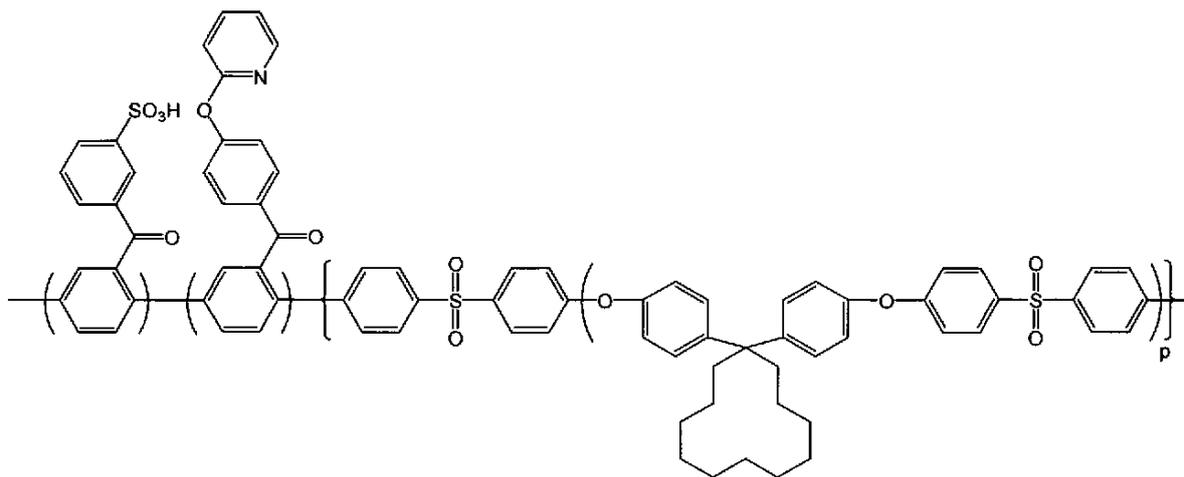
反応系を攪拌下に加熱し（最終的には79℃まで加温）、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc 193 mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0230】

濾液に臭化リチウム29.57 g (340 mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1 Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1 N硫酸6500 gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-7)であった。

【0231】

【化52】



…(50-7)

【実施例10】

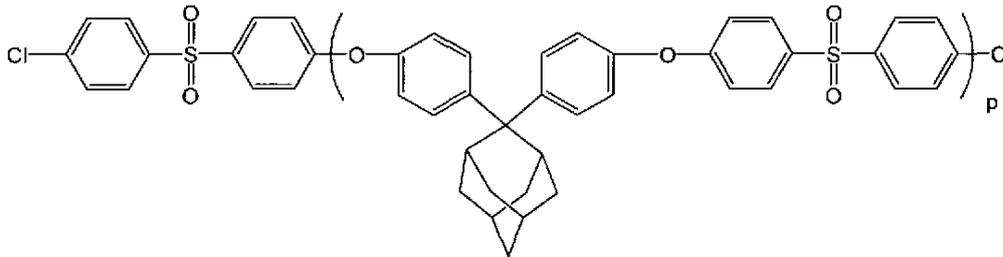
攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1 Lの三口フラスコに、ビス(4-クロロフェニル)スルホン150.42 g (0.52 mol)、2,2'-(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン152.58 g (0.48 mol)、炭酸カリウム85.6 g (0.62 mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599 mL、トルエン299 mLを加えて攪拌した。オイルパスで反応液を150℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180℃から190℃に上げ、3時間攪拌を続けた後、ビス(4-クロロフェニル)スルホン41.02 g (0.14 mol)を加え、さらに5時間反応させた。

【0232】

反応液を放冷後、メタノール/4 wt% (5/1 (体積比)) 硫酸溶液2395 mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395 mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395 mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395 mL中、55℃で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395 mL中、55℃で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80℃で真空乾燥し目的物237 g (収率90%)を得た。GPCで測定したM_nは7,700であった。得られた化合物は式(40-8)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0233】

【化53】



…(40-8)

上記(30-1)で表される化合物39.05g(97.3mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.335g(0.97mmol)と、上記(40-8)で表される化合物13.2g(1.71mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAc)160mLを窒素下で加えた。

【0234】

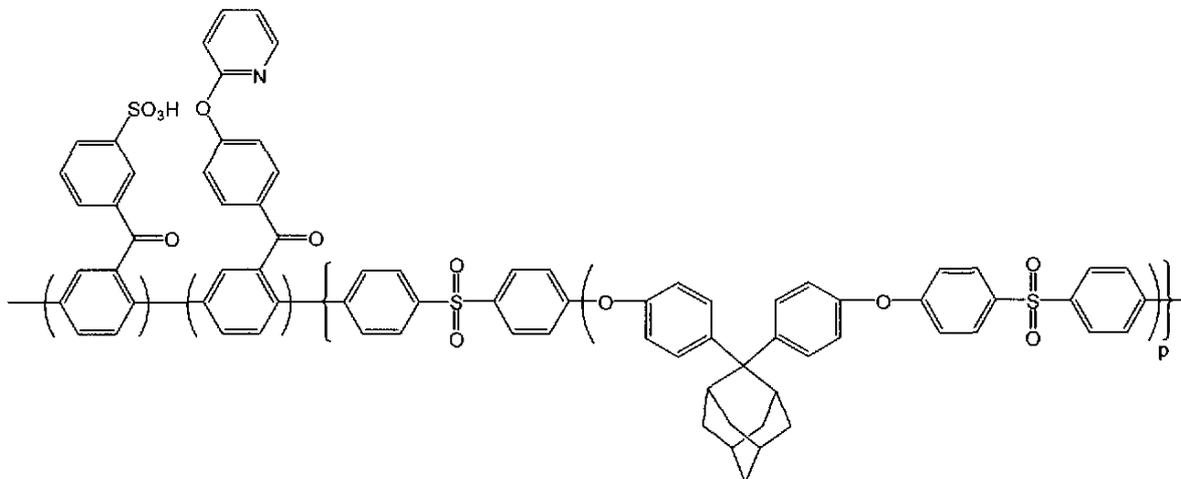
反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79℃まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc 193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0235】

濾液に臭化リチウム29.58g(340mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-8)であった。

【0236】

【化54】



…(50-8)

【実施例11】

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、ビス(4-クロロフェニル)スルホン150.42g(0.52mol)、1,3-(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン152.58g(0.48mol)、炭酸カリウム85.6g(0.62mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホン599mL、トルエン299mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150℃

10

20

30

40

50

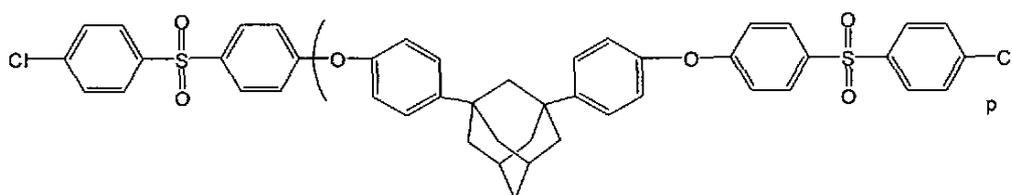
加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180から190に上げ、3時間攪拌を続けた後、ビス(4-クロロフェニル)スルホン41.02g(0.14mol)を加え、さらに5時間反応させた。

【0237】

反応液を放冷後、メタノール/4wt%(5/1(体積比))硫酸溶液2395mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395mL中、55で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395mL中、55で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395mL中、55で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80で真空乾燥し目的物236g(収率90%)を得た。GPCで測定したMnは7,700であった。得られた化合物は式(40-9)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0238】

【化55】



...(40-9)

上記(30-1)で表される化合物39.05g(97.3mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.335g(0.97mmol)と、上記(40-9)で表される化合物13.2g(1.71mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAc)160mLを窒素下で加えた。

【0239】

反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0240】

濾液に臭化リチウム29.58g(340mmol)を加え、内温120で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-9)であった。

【0241】

10

20

30

40

【 0 2 4 4 】

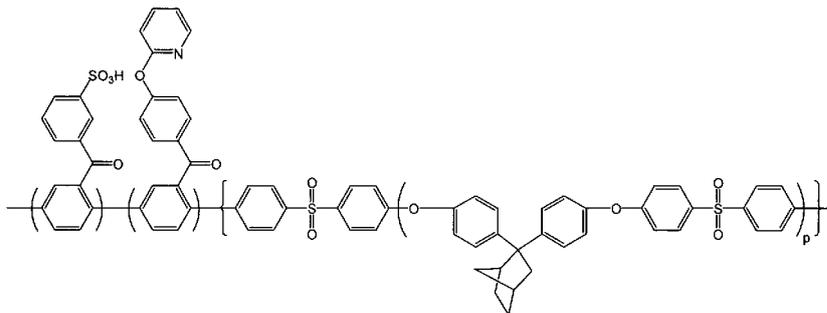
反応系を攪拌下に加熱し（最終的には79℃まで加温）、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc 193 mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【 0 2 4 5 】

濾液に臭化リチウム29.52 g (340 mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1 Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1 N硫酸6500 gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-10)であった。

【 0 2 4 6 】

【 化 5 8 】



...(50-10)

[実施例 1 3]

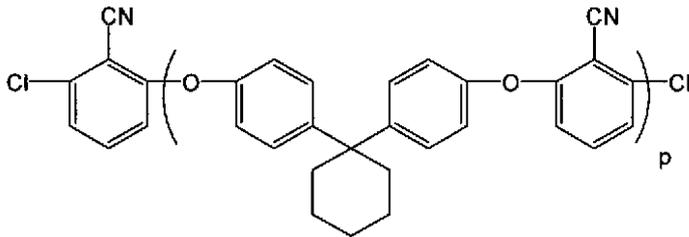
攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1 Lの三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル90.1 g (0.52 mol)、1,1'-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(Bis-Z) 127.79 g (0.48 mol)、炭酸カリウム85.6 g (0.62 mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン599 mL、トルエン299 mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を180℃から190℃に上げ、3時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル24.6 g (0.14 mol)を加え、さらに5時間反応させた。

【 0 2 4 7 】

反応液を放冷後、メタノール/4 wt% (5/1 (体積比))硫酸溶液2395 mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395 mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395 mL中、55℃で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395 mL中、55℃で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395 mL中、55℃で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80℃で真空乾燥し目的物159 g (収率90%)を得た。GPCで測定したM_nは6,400であった。得られた化合物は式(40-11)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【 0 2 4 8 】

【化59】



…(40-11)

上記(30-1)で表される化合物38.81g(96.7mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.334g(0.97mmol)と、上記(40-11)で表される化合物14.92g(2.33mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド(DMAC)160mLを窒素下で加えた。

10

【0249】

反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79℃まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAC 193mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

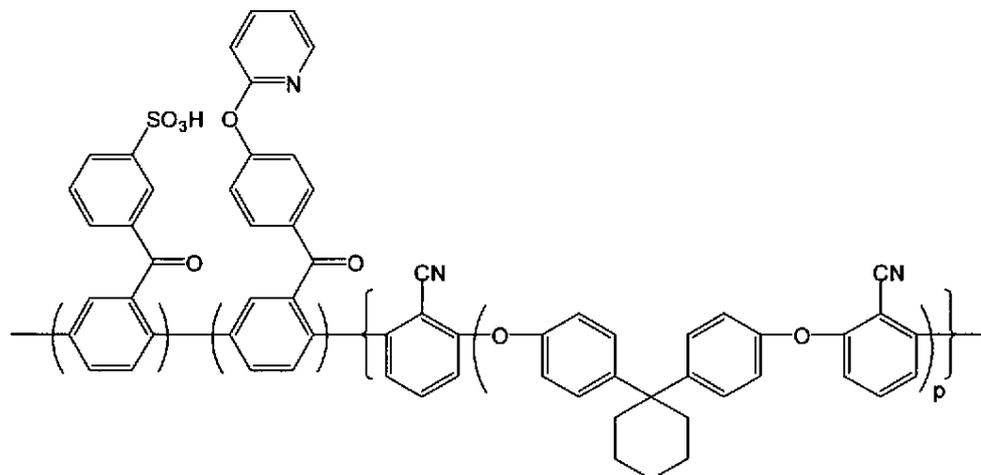
【0250】

濾液に臭化リチウム29.40g(338mmol)を加え、内温120℃で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(50-11)であった。さらに、得られたポリマーの溶液粘度を測定し、結果を表2に示す。

20

【0251】

【化60】



30

40

…(50-11)

【比較例1】

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1Lの三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル154.8g(0.9mol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン269.0g(0.8mol)、炭酸カリウム143.7g(1.04mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン1020mL、トルエン510mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところ

50

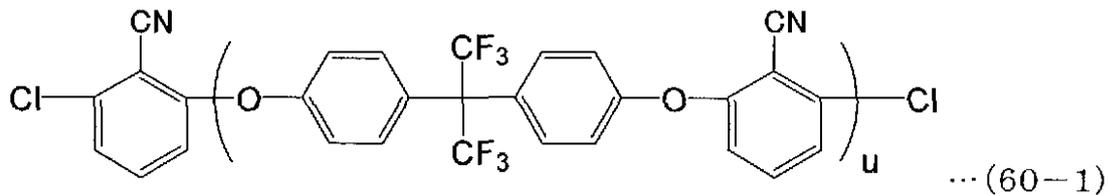
で、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を200に上げ、3時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル51.6g(0.3mol)を加え、さらに5時間反応させた。

【0252】

反応液を放冷後、トルエン250mLを加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール8Lに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、テトラヒドロフラン500mLに溶解し、これをメタノール5Lに注いで再沈殿させた。沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、目的物258gを得た。GPCで測定したMnは8,200であった。得られた化合物は式(60-1)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0253】

【化61】



上記(30-1)で表される化合物39.05g(97.3mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.335g(0.97mmol)と、上記(60-1)で表される化合物14.06g(1.72mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96g(3.0mmol)、トリフェニルホスフィン2.36g(9mmol)、亜鉛11.77g(180mmol)の混合物中に乾燥したDMAc160mLを窒素下で加えた。

【0254】

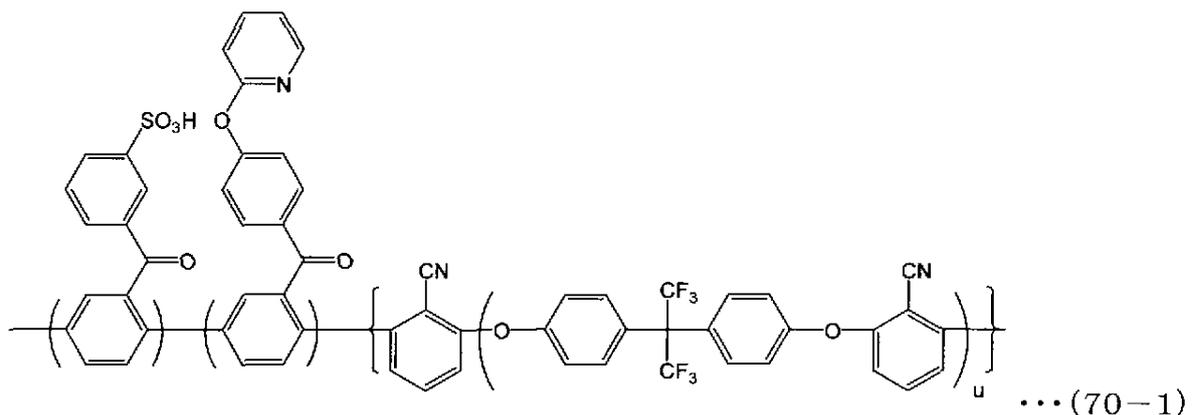
反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc373mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

【0255】

濾液に臭化リチウム29.58g(340mmol)を加え、内温120で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1N硫酸6500gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(70-1)であった。さらに、得られたポリマーの溶液粘度を測定し、結果を表2に示す。

【0256】

【化62】



[比較例2]

攪拌機、温度計、Dean-stark管、窒素導入管、冷却管をとりつけた1 Lの三口フラスコに、ビス(4-クロロフェニル)スルホン150.42 g (0.52 mol)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン160.11 g (0.48 mol)、炭酸カリウム85.56 g (0.62 mol)をはかりとった。窒素置換後、スルホラン600 mL、トルエン300 mLを加えて攪拌した。オイルバスで反応液を150 で加熱還流させた。反応によって生成する水はDean-stark管にトラップした。3時間後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンをDean-stark管から系外に除去した。徐々に反応温度を200 に上げ、3時間攪拌を続けた後、ビス(4-クロロフェニル)スルホン41.02 g (0.14 mol)を加え、さらに5時間反応させた。

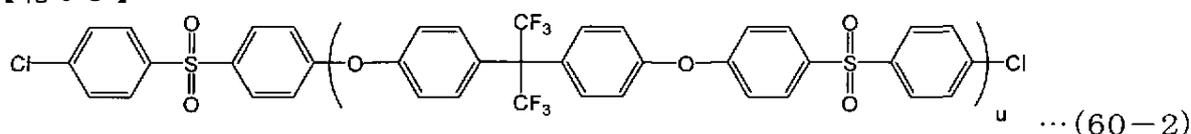
10

【0257】

反応液を放冷後、メタノール/4 wt% (5/1 (体積比)) 硫酸溶液2395 mL中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水2395 mL中、55 で1時間攪拌した。濾過後、再度水2395 mL中、55 で1時間攪拌した。濾過後、メタノール2395 mL中、55 で1時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール2395 mL中、55 で1時間攪拌し濾過した。風乾後、80 で真空乾燥し目的物243 g (収率90%)を得た。GPCで測定したMnは7,800であった。得られた化合物は式(60-2)で表されるオリゴマーであることを確認した。

【0258】

【化63】



20

上記(30-1)で表される化合物39.06 g (97.3 mmol)と、上記(30-2)で表される化合物0.335 g (0.97 mmol)と、上記(60-2)で表される化合物13.2 g (1.69 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.96 g (3.0 mmol)、トリフェニルホスフィン2.36 g (9 mmol)、亜鉛11.77 g (180 mmol)の混合物中に乾燥したDMAc 160 mLを窒素下で加えた。

30

【0259】

反応系を攪拌下に加熱し(最終的には79 まで加温)、3時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をDMAc 373 mLで希釈し、30分攪拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

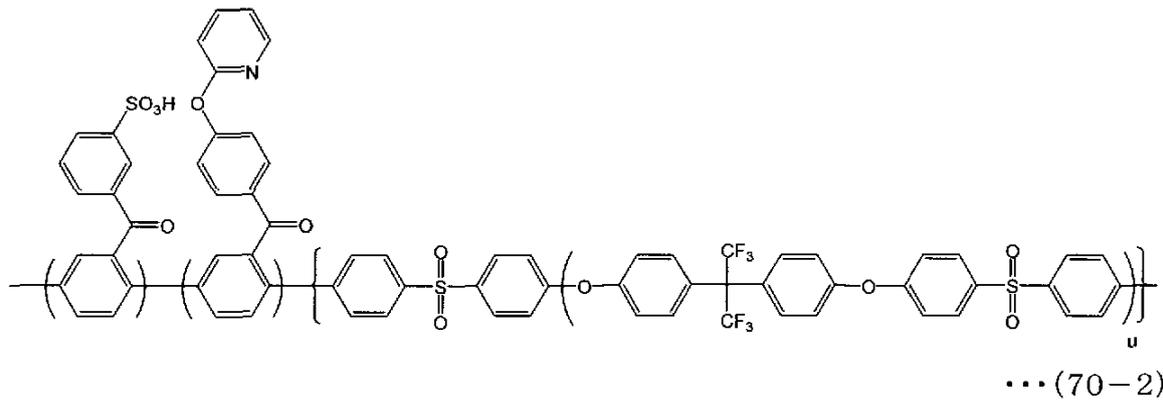
【0260】

濾液に臭化リチウム29.59 g (340 mmol)を加え、内温120 で7時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水4.1 Lに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を1 N硫酸6500 gで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のpHが5以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーの分子量をGPCで測定した結果、イオン交換容量、および電解質膜としての評価を表1-1に示す。得られたポリマーは、下記一般式(70-2)であった。

40

【0261】

【化 6 4】



【 0 2 6 2】

【 表 1 - 1 】

Table1	構造	ポリマー分子量		イオン交換容量 meq/g	熱水試験 120°C×24h 膨潤-収縮量	プロトン伝導度 85°C×90%RH S/cm
		Mw	Mn			
実施例1	DBN	132000	48000	2.41	12	0.32
実施例2	DBN	144000	49000	2.51	12	0.34
実施例3	DBN	155000	52000	2.61	15	0.38
実施例4	DBN	164000	61000	2.40	12	0.32
実施例5	DBN	145000	43000	2.39	11	0.31
実施例6	DBN	156000	45000	2.40	11	0.31
実施例7	DBN	143000	47000	2.41	12	0.32
実施例8	DCDS	142000	59000	2.47	15	0.33
実施例9	DCDS	152000	56300	2.45	17	0.35
実施例10	DCDS	135000	48000	2.48	15	0.34
実施例11	DCDS	154000	57000	2.45	17	0.34
実施例12	DCDS	140000	46000	2.50	15	0.35
比較例1	DBN	211000	75000	2.33	23	0.31
比較例2	DCDS	153000	54000	2.39	26	0.32

表 1 - 1 に示すように、特定の構造単位 (1 - 1) ないし (1 - 2) を含むことにより

10

20

30

40

50

熱水時の膨潤および乾燥時の収縮を抑制することが出来る。

【 0 2 6 3 】

【 表 1 - 2 】

Table2	構造	ポリマー溶液粘度	
		mPa·s	
実施例2	DBN 4, 4'-(3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルジデン)ビスフェノール	6800	
実施例13	DBN 1, 1'-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン	8500	
比較例1	DBN Bis-AF	6000	

10

20

30

40

表 1 - 2 に示すように、本発明では、特定の構造単位 (1 - 1) ないし (1 - 2) に置換基含むことによりフィルム製膜時に使用するポリマー溶液粘度を下げる事が出来、より均質な膜を生産性良く製造することが出来る。

【 0 2 6 4 】

第 1 態様による実施例

50

< 膜 - 電極構造体の作製 >

平均径 50 nm のカーボンブラック（ファースブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金 = 1 : 1 の質量比で担持させ、触媒粒子を作製した。次に、イオン伝導性バインダーとしてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（Dupont 社製 Nafion（商品名））溶液に、上記触媒粒子を、イオン伝導性バインダー：触媒粒子 = 8 : 5 の質量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

【0265】

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 で得られたポリマーからなるプロトン伝導膜の両面に、上記触媒ペーストを、白金含有量が 0.5 mg/cm^2 となるようにパーコーター塗布し、乾燥させることにより、電極塗布膜（Catalyst Coated Membrane、以下「CCM」という）を得た。乾燥は、100 で 15 分間の乾燥を行なった後、140 で 10 分間の二次乾燥を行うことにより実施した。

10

【0266】

カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子とを、カーボンブラック：PTFE 粒子 = 4 : 6 の質量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなるガス拡散層を 2 つ作製した。

【0267】

上記 CCM を、上記ガス拡散層の下地層側で挟持し、ホットプレスを行なうことにより、膜 - 電極構造体を得た。ホットプレスは、160、3 MPa で 5 分間の条件で実施した。また、本実施例で得られた膜 - 電極構造体は、ガス拡散層の上にさらにガス通路を兼ねるセパレーターを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

20

【0268】

[発電特性の評価]

上記で得られた膜 - 電極構造体を用いて、温度 85、燃料極側 / 酸素極側の相対湿度を 100% / 100%、電流密度を 1 A/cm^2 とした発電条件により、発電性能を評価した。

【0269】

燃料極側には純水素を、酸素極側には空気をそれぞれ供給した。

30

さらに、発電耐久性の評価として、該膜 - 電極構造体を用い、温度 85、OCV の条件下で、相対湿度 100 / 100% RH と 0 / 0% RH の乾湿サイクルテストを実施し、クロスリークに至るまでの時間を計測した。クロスリークまでの時間が 5000 サイクル以上だったものを優良として「○」とし、3000 サイクル以上 5000 サイクル未満だったものを良として「△」とし、3000 サイクル未満だったものを不良として「×」とした。発電特性の評価結果を表 2 に示す。

【0270】

【表 2】

	イオン交換容量	熱水試験 120°C × 24h	プロトン伝導度	発電性能	発電耐久性
	meq/g	膨潤収縮量	(S/cm)	V(100%/100%RH 1A/cm ²)	乾湿サイクル数 5000以上:◎ 3000~5000:○ 3000以下:×
実施例1	2.41	12	0.32	0.61	◎
実施例2	2.51	12	0.34	0.63	◎
実施例3	2.61	15	0.38	0.65	◎
実施例4	2.40	12	0.32	0.59	◎
実施例5	2.39	11	0.31	0.61	◎
実施例6	2.40	11	0.31	0.65	◎
実施例7	2.41	12	0.32	0.65	◎
比較例1	2.33	23	0.31	0.62	×

※イオン交換容量、熱水試験結果およびプロトン伝導度は、プロトン伝導膜に使用したポリマーの特性。

表 2 に示すように、スルホン酸基を有しない特定の構造を用いることにより、熱水時の膨潤および乾燥時の収縮が抑制された膜仕様の本実施例の膜 - 電極構造体は、特定構造を持たない膜仕様の比較例の膜 - 電極構造体に対して、発電環境の湿度変化に対する耐久性に優れることが確認された。

【 0 2 7 1 】

第 2 態様による実施例

< 膜 - ポリマー使用電極構造体の作製 >

平均径 50 nm のカーボンブラック（ファースブラック）に白金粒子を、カーボンブラック：白金 = 1：1 の質量比で担持させ、触媒粒子を作製した。次に、イオン伝導性バインダーとして実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 で得られたポリマー溶液に、上記触媒粒子を、イオン伝導性バインダー：触媒粒子 = 8：5 の質量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

【 0 2 7 2 】

ナフィオン膜（Dupont 製）の両面に、上記触媒ペーストを、白金含有量が 0.5 mg/cm² となるようにバーコーター塗布し、乾燥させることにより、電極塗布膜（Catalyst Coated Membrane、以下「CCM」という）を得た。乾燥は、100 で 15 分間の乾燥を行なった後、140 で 10 分間の二次乾燥を行うことにより実施した。

【 0 2 7 3 】

カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子とを、カーボンブラック：PTFE 粒子 = 4：6 の質量比で混合し、得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層とし、該下地層とカーボンペーパーとからなるガス拡散層を 2 つ作製した。

【 0 2 7 4 】

上記 CCM を、上記ガス拡散層の下地層側で挟持し、ホットプレスを行なうことにより、膜 - 電極構造体を得た。ホットプレスは、160、3 MPa で 5 分間の条件で実施した。また、本実施例で得られた膜 - 電極構造体は、ガス拡散層の上にさらにガス通路を兼ねるセパレーターを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

【 0 2 7 5 】

[発電特性の評価]

上記で得られた膜 - 電極構造体を用いて、温度 85、燃料極側 / 酸素極側の相対湿度

10

20

30

40

50

を100%/100%、電流密度を 1 A/cm^2 とした発電条件により、発電性能を評価した。燃料極側には純水素を、酸素極側には空気をそれぞれ供給した。さらに、発電耐久性の評価として、該膜-電極構造体を用い、温度 85°C 、OCVの条件下で、相対湿度100%/100%RHと0/0%RHの乾湿サイクルテストを5000サイクル実施し、発電性能の変化を耐久性として評価した。初期と耐久後の発電性能の差異が50mV未満のものを優良として「○」とし、50mV以上100mV未満のものを良として「◎」とし、100mV以上のものを不良として「×」とした。発電特性の評価結果を表3に示す。

【0276】

【表3】

	イオン交換容量	熱水試験 120°C×24h	プロトン伝導度	発電性能	発電耐久性
	meq/g	膨潤収縮量	(S/cm)	V(100%/100%RH 1A/cm ²)	乾湿サイクル後の性能変化
					50mV 未満:◎
					50~100mV 未満:○
100mV 以上:×					
実施例1	2.41	12	0.32	0.61	◎
実施例2	2.51	12	0.34	0.63	◎
実施例3	2.61	15	0.38	0.65	◎
実施例4	2.40	12	0.32	0.59	◎
実施例5	2.39	11	0.31	0.61	◎
実施例6	2.40	11	0.31	0.65	◎
実施例7	2.41	12	0.32	0.65	◎
比較例1	2.33	23	0.31	0.52	×

※イオン交換容量、熱水試験結果およびプロトン伝導度は、イオン伝導性バインダーに使用したポリマーの特性。プロトン伝導膜はナフィオン膜を使用した。

表3に示すように、スルホン酸基を有しない特定の構造を用いることにより、熱水時の膨潤および乾燥時の収縮が抑制された膜仕様の本実施例の膜-電極構造体は、特定構造を持たない膜仕様の比較例の膜-電極構造体に対して、膨潤による電極内のガス透過量低下による高加湿時の性能低下が抑制されることが確認された。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/22 (2006.01) C 0 8 J 5/22 1 0 1
C 0 8 J 5/22 C E Z

- (72)発明者 村上 拓也
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 角田 裕志
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 井口 勝
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 福田 薫
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特開2008-251463(JP,A)
特開2008-163158(JP,A)
特開2009-301882(JP,A)
特開2011-246618(JP,A)
特表2008-545855(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2
C 0 8 J 5 / 2 0 5 / 2 2
H 0 1 B 1 / 0 6
H 0 1 M 4 / 8 6
H 0 1 M 8 / 0 2
H 0 1 M 8 / 1 0