

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-263153  
(P2004-263153A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/14	CO8G 59/14	4J036
HO1B 1/06	HO1B 1/06	A 5G301
HO1B 13/00	HO1B 13/00	Z 5H026
HO1M 8/02	HO1M 8/02	P 5H029
HO1M 10/40	HO1M 10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2003-57730 (P2003-57730)	(71) 出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22) 出願日	平成15年3月4日(2003.3.4)	(74) 代理人	230104019 弁護士 大野 聖二
		(74) 代理人	100106840 弁理士 森田 耕司
		(74) 代理人	100105991 弁理士 田中 玲子
		(74) 代理人	100114465 弁理士 北野 健
		(72) 発明者	秋山 映一 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

最終頁に続く

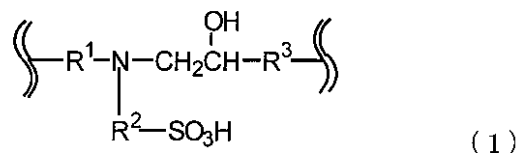
(54) 【発明の名称】 スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂電解質および製造法

(57) 【要約】

【課題】電気化学デバイスで使用するに十分なイオン伝導性などの電解質特性を示し、耐熱性、機械的強度を有し、安価に製造可能であり、加えて溶媒を含浸させたとき膜の膨潤が抑制され、電極との接合性・密着性に優れる、高分子(樹脂)電解質、高分子(樹脂)電解質膜の製造方法、およびその電解質膜を用いた電気化学デバイスを提供する。

【解決手段】下記一般式(1)および(2)から選ばれる少なくとも1つの構造を有することを特徴とする、スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を用いる。

【化1】



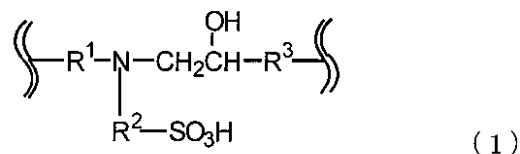
【化2】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

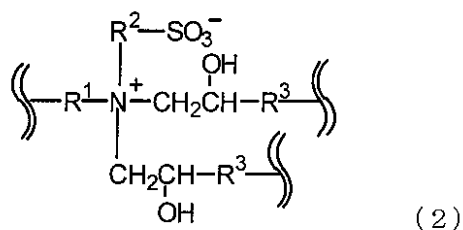
下記一般式(1)および(2)から選ばれる少なくとも1つの構造を有することを特徴とする、スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂またはその成形体。

## 【化 1】



10

## 【化 2】



20

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~50の炭化水素基、水酸基、アミノ基、エーテル結合、またはイミン結合、を有する炭素原子数1~50の炭化水素鎖を、 $\text{R}^2$ は、炭素原子数3または4の炭化水素鎖を示す。)

## 【請求項 2】

請求項1に記載のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする電解質または電解質膜。

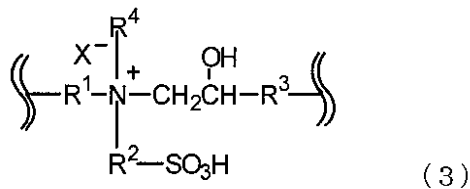
## 【請求項 3】

さらにリチウムイオンを含有することを特徴とする請求項2に記載の電解質または電解質膜。

## 【請求項 4】

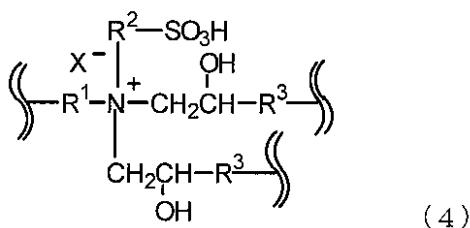
下記一般式(3)および(4)から選ばれる少なくとも1つの構造を有するスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂、を含有することを特徴とする電解質膜。

## 【化 3】



40

## 【化 4】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~50の炭化水素基、水酸基、ア

50

ミノ基、エーテル結合、またはイミン結合、を有する炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素鎖を、 $R^2$  は、炭素原子数 3 または 4 の炭化水素鎖を、 $R^4$  は、水素または炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、 $X^-$  は、1 ~ 3 価の陰イオンを示す。)

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の樹脂、成形体、電解質または電解質膜を用いることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項 6】

分子内に少なくとも 2 以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、アミン価が 2 価以上のアミン化合物とを反応させ、さらに反応系中のアミンと環状スルホン酸エステルとを反応させることを特徴とする、スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の製造方法

10

【請求項 7】

分子内に少なくとも 2 以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、アミン価が 2 価以上のアミン化合物とを混合し、エポキシ化合物とアミン化合物との硬化反応が完結する前に環状スルホン酸エステルを加えて製膜し、その後硬化反応および反応系中のアミンと環状スルホン酸エステルとの反応を完結させることを特徴とする、スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法。

【請求項 8】

溶媒キャスト法、スピンコート法、転写法または印刷法により製膜することを特徴とする、請求項 7 に記載の電解質膜の製造方法。

20

【請求項 9】

製膜する際、加熱圧延および/または延伸処理を行うことを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の電解質膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の製造方法により得られた電解質膜、または請求項 2 に記載の電解質若しくは電解質膜を、さらにリチウムイオンを含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、リチウムイオンを含有する電解質または電解質膜の製造方法。

【請求項 11】

請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の製造方法により得られた電解質膜を、さらに無機酸を含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、遊離のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法。

30

【請求項 12】

請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の製造方法により得られた電解質膜を、さらに有機酸を含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、遊離のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法。

【請求項 13】

請求項 7 ないし 9 に記載の製造方法により得られた電解質膜を、さらにメチル硫酸、ジメチル硫酸、炭素原子数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル、またはハロゲン化アリルを含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、遊離のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気脱塩式純水製造装置、二次電池、燃料電池、湿度センサー、イオンセンサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック素子、デシカント剤等、種々の電気化学デバイスにおいて好適に用いられる樹脂電解質、樹脂電解質膜、およびそれらの製造方法、並びにこれらを用いた電気化学デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】

電解質は、電気脱塩式純水製造装置、二次電池、燃料電池、湿度センサー、イオンセンサ

50

一、ガスセンサー、エレクトロクロミック素子、デシカント剤等、種々の電気化学デバイスにおいて用いられ、それらデバイスの性能に最も大きな影響を及ぼす部材の一つである。電解質の中で、イオン交換体として広く使用されているものに、ダイヤイオン（登録商標）（三菱化学（株））に代表されるポリビニルベンゼンスルホン酸類がある。ポリビニルベンゼンスルホン酸類は、ビニルベンゼンスルホン酸、あるいはビニルベンゼンスルホン酸塩の誘導体をラジカル的に重合させて得る場合と、汎用のポリスチレンを高分子反応でスルホン化して得る場合とがある。これらは、安価でイオン交換容量を制御しやすいというえ、繊維状、多孔膜状、ビーズ状と形状を自由に選択できるため、上記技術分野において広範に使用されている。

【0003】

また、電解質の中で、イオン伝導性材料としては、ポリエチレンオキシドに代表されるポリエーテル類が有用であることも知られている。これらは、分子量などによって粘性を制御でき、各種金属塩をドーブすることにより生ずる金属イオン伝導性を応用して、ポリマー電池、各種センサーに応用されている。

【0004】

さらに、化学的に極めて安定な電解質として、フッ素系高分子電解質が知られている。ナフィオン（登録商標）（デュポン（株））に代表されるフッ素系高分子電解質は、化学的耐性の要求される食塩電解隔膜、燃料電池用プロトン伝導体膜等に応用されている（例えば、特許文献1～4参照）。

【0005】

また、他の高分子電解質としては、主鎖に芳香族を有し、この芳香族にスルホン酸基を結合させた高分子電解質等が知られている（例えば、特許文献5、6参照）。

【特許文献1】

特開平8-164319号公報（第2ページ）

【特許文献2】

特開平4-305219号公報（第2ページ）

【特許文献3】

特開平3-15175号公報（第4ページ）

【特許文献4】

特開平1-253631号公報（第3ページ）

【特許文献5】

特開2001-250567号公報（第2ページ）

【特許文献6】

特開昭63-283707号公報（第1ページ）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ポリビニルベンゼンスルホン酸類は、安価でイオン交換容量を制御しやすいというえ、繊維状、多孔膜状、ビーズ状と形状を自由に選択できるため広範な用途が期待されるが、スルホン酸基の密度を上げようとする水溶化してしまい、水中で形状を安定化させるために、例えばジビニルベンゼンなど架橋性モノマーを同時に使用しなければならない。しかし、連鎖反応であるラジカル重合反応の進行とともに溶媒に不溶化してしまうため、ゲル状膨潤体またはビーズ状粉体として重合物を得ることは容易であるが、メッシュ状シート、均一な薄膜として成形することは困難であった。そして、電子線誘起グラフト重合法などを用いれば、用途に適した形状の高分子基剤の表面にポリスチレンを化学的に結合させることが可能であり、これをさらにスルホン化することにより布状、多孔膜状、フィルム状のグラフト重合物を比較的容易に得ることができる。しかし、スルホン化反応が求電子置換反応であるため、用いることのできる高分子基剤はポリエチレンなどポリオレフィン系樹脂に制限されるため、耐熱性、機械的強度などを要求される用途には必ずしも満足するものではなかった。

【0007】

一方、ポリエーテル類は、イオン伝導性などには優れるものの一般にゲル状であり、機械的強度を要求される用途には使用できなかった。

【0008】

さらに、フッ素系高分子電解質は、化学的耐性、機械強度に優れるが、膨潤等による寸法変化が起こることが知られている。また、これらの高分子を得るための原料であるフッ素系モノマーは、対応するフッ素を水素に置換したモノマーに比べ非常に高価であるため、電気化学デバイスに用いるには制限があった。また製造の過程ではフッ素系化合物に親和性の高いハロゲン系有機溶媒等を使用する必要がある。近年、ハロゲン系化合物の環境への影響が懸念される社会状況であり、こうした製造過程でのハロゲン化合物の環境への漏洩、また製造物の使用後の廃棄過程においても焼却処理などにおける有害なハロゲン含有化合物の環境への放出が無いように配慮する必要があるとあり、こうした観点で環境負荷の小さい非ハロゲン系化合物の使用が望ましい。

10

【0009】

また、芳香族にスルホン酸基を結合させた高分子電解質は、耐熱性があり、膜にした場合の強度が強いものであるが、製膜性が悪いという問題点があった。

【0010】

本発明は、上記課題を鑑み、電気化学デバイスで使用するに十分なイオン伝導性などの電解質特性を示し、かつ用途に応じて十分な耐熱性、機械的強度を有し、環境負荷の大きなハロゲン元素を含まず、十分に安価に製造可能であり、加えて電気化学デバイスに用いることを考慮すると水、アルコール、非プロトン性極性溶媒あるいは補助電解質液等を含浸させたとき膜の膨潤が抑制され、それによって電極との接合性・密着性に優れることが期待される、高分子（樹脂）電解質、高分子（樹脂）電解質膜の製造方法、および高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスを提供することにある。

20

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意努力検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、アミン硬化型エポキシ樹脂において、それを合成する際、エポキシ化合物およびアミン化合物を適切に選択することによって、目的とする電気化学デバイスで用いる電解質膜に要求される形状、加工性、強度、耐熱性、柔軟性等の性状を制御することが可能であり、環状スルホン酸エステルと反応系中に存在する第一、第二または第三級アミンとを硬化前に反応させることによって樹脂中に共有結合によってスルホン酸基を化学的に固定し、使用に十分なイオン伝導性等の電解質特性を付与できることを見出した。そして、アミン硬化型エポキシ樹脂は、一般に化成品として用いられるエポキシ化合物およびアミン化合物を用いることが出来るため、従来の高分子電解質膜に比べて安価に製造できる。さらに特長として、アミン化合物およびエポキシ化合物を適切に選ぶことにより、樹脂中に三次元的な架橋構造を導入できるため、水、アルコール、非プロトン性極性溶媒あるいは補助電解質液等を含浸させたときの膨潤が抑制され、樹脂の骨格構造中に共有結合によってハロゲン元素を導入していないため製造過程および使用後の廃棄の際の環境負荷の低減にも寄与する電解質膜を提供することが出来る。

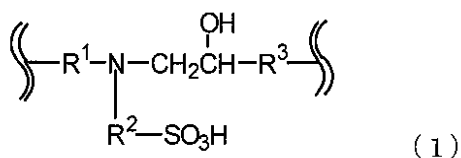
30

【0012】

即ち、本発明は、下記一般式(1)および(2)から選ばれる少なくとも1つの構造を有することを特徴とする、スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂またはその成形体に関する。

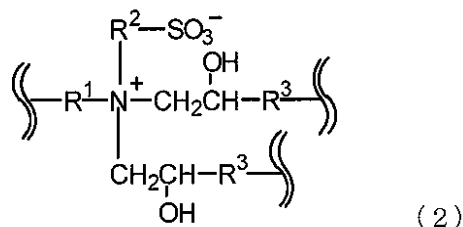
40

【化5】



50

## 【化 6】



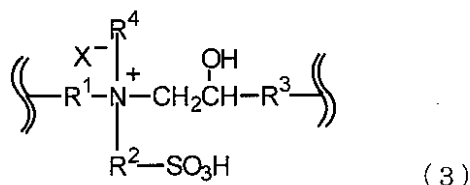
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素基、水酸基、アミノ基、エーテル結合、またはイミン結合、を有する炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素鎖を、 $\text{R}^2$  は、炭素原子数 3 または 4 の炭化水素鎖を示す。)

また、本発明は、上記のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする電解質または電解質膜に関する。

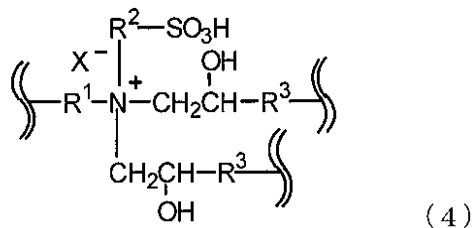
また、本発明は、さらにリチウムイオンを含有することを特徴とする上記の電解質または電解質膜に関する。

さらに、本発明は、下記一般式 (3) および (4) から選ばれる少なくとも 1 つの構造を有する遊離のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂、を含有することを特徴とする電解質膜に関する。

## 【化 7】



## 【化 8】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素基、水酸基、アミノ基、エーテル結合、またはイミン結合、を有する炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素鎖を、 $\text{R}^2$  は、炭素原子数 3 または 4 の炭化水素鎖を、 $\text{R}^4$  は、水素または炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、 $\text{X}^-$  は、1 ~ 3 価の陰イオンを示す。)

また、本発明は、上記の樹脂、成形体、電解質または電解質膜を用いることを特徴とする電気化学デバイスに関する。

本発明は、分子内に少なくとも 2 以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、アミン価が 2 価以上のアミン化合物とを反応させ、さらに反応系中のアミンと環状スルホン酸エステルとを反応させることを特徴とする、スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の製造方法に関する。

さらに、本発明は、分子内に少なくとも 2 以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、アミン価が 2 価以上のアミン化合物とを混合し、エポキシ化合物とアミン化合物との硬化反応が完結する前に環状スルホン酸エステルを加えて製膜し、その後硬化反応および反応系中のアミンと環状スルホン酸エステルとの反応を完結させることを特徴とする、スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法に関する。

また、本発明は、溶媒キャスト法、スピンコート法、転写法または印刷法により製膜することを特徴とする、上記の電解質膜の製造方法に関する。

また、本発明は、製膜する際、加熱圧延および/または延伸処理を行うことを特徴とする、上記の電解質膜の製造方法に関する。

さらに、本発明は、上記の製造方法により得られた電解質膜、上記の電解質若しくは電解質膜を、さらにリチウムイオンを含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、リチウムイオンを含有する電解質または電解質膜の製造方法に関する。

また、本発明は、上記の製造方法により得られた電解質膜を、さらに無機酸を含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、遊離のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法に関する。

10

さらに、本発明は、上記の製造方法により得られた電解質膜を、さらに有機酸を含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、遊離のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法に関する。

また、本発明は、上記の製造方法により得られた電解質膜を、さらにメチル硫酸、ジメチル硫酸、炭素原子数1~10のハロゲン化アルキル、またはハロゲン化アリルを含む溶媒中に浸漬することを特徴とする、遊離のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を含有する電解質膜の製造方法に関する。

【0013】

【発明実施の形態】

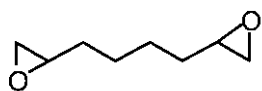
以下に本発明をさらに詳細に説明する。

20

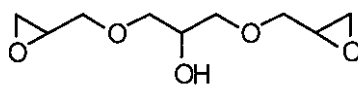
本発明で使用される分子内少なくとも2以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、目的の電気化学デバイスに用いるに十分なイオン伝導性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には以下で例示されたものが使用可能である。なお、本発明で使用されるエポキシ化合物には、低分子化合物および、オリゴマー、ポリマーなどの高分子化合物も含まれる。

【0014】

【化9】

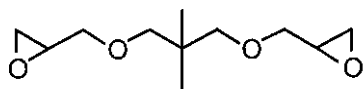


(5)

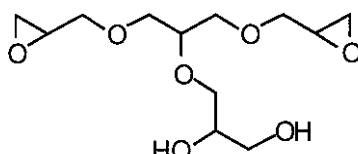


(6)

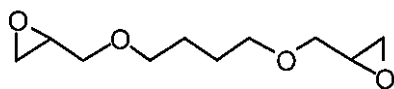
30



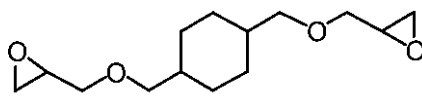
(7)



(8)



(9)

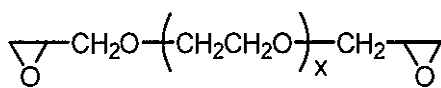


(10)

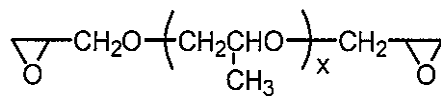
40

式(5)から(10)で示される、2官能性エポキシ化合物、

【化10】



(11)



(12)

式(11)、(12)で示される、2官能性エポキシ化合物を挙げることができる。式中Xは、1以上の整数であり、その上限は特にはないが、Xが1~100のものが好ましく用いられる。

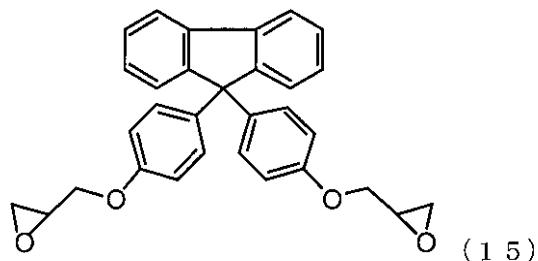
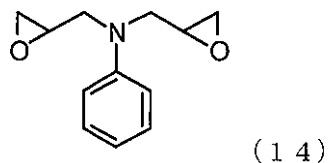
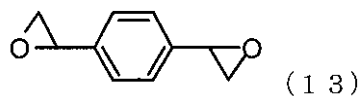
これらのエポキシ化合物は、本発明で得られるアミン硬化型エポキシ樹脂において柔軟且

50

つしなやかな電解質膜を提供するために好適に用いられる成分として例示される。

【0015】

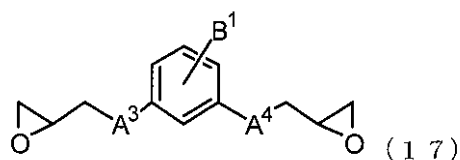
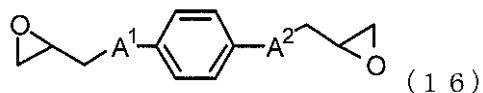
【化11】



10

また、式(13)、(14)、(15)で示される、2官能性エポキシ化合物、

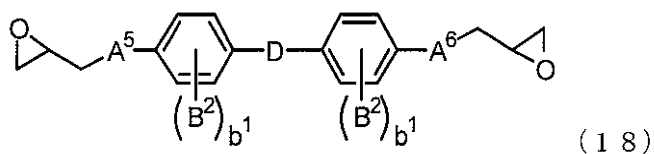
【化12】



20

式(16)、(17) ( $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$  は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NH C(=O)O-$  または  $-OC(=O)O-$  から選ばれる2価の連結基を、 $B^1$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  または  $-OCH_3$  のいずれかの置換基を示す。) で示される、2官能性エポキシ化合物、

【化13】



30

式(18) ( $A^5$ 、 $A^6$  は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NH C(=O)O-$  または  $-OC(=O)O-$  から選ばれる2価の連結基を、 $B^2$  は、 $-H$ 、 $-CH_3$  または  $-OCH_3$  のいずれかの置換基を、 $b^1$  は、0~4の整数を、Dは、単結合、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NH C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CN)=N-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$  または一般式  $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-(CH_2CH_2O)_n-$  ( $m$ は2~12の整数、 $n$ は1~5の整数) のいずれかの2価の連結基を示す。) で示される、2官能性エポキシ化合物を挙げることができる。

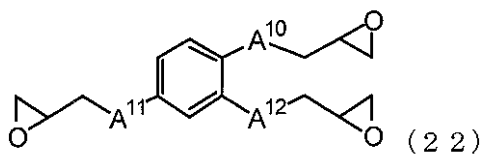
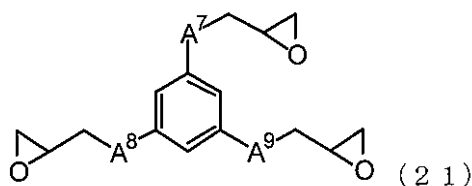
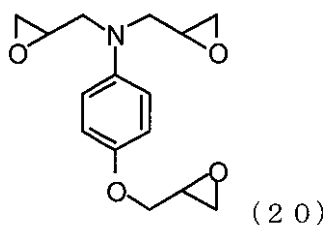
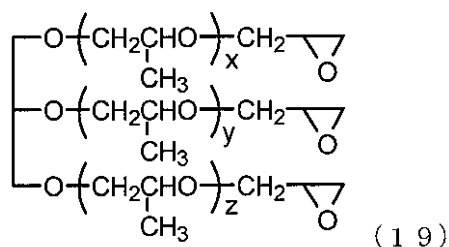
40

これらエポキシ化合物は、本発明で得られるアミン硬化型エポキシ樹脂において、耐熱性に優れた電解質膜を提供するために好適に用いられる成分として例示される。

【0016】

【化14】



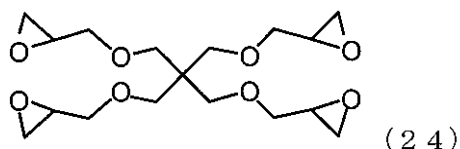
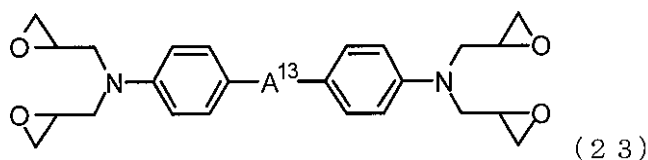


10

さらに、式(19)( $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、それぞれ独立に、1~20の整数を示す。)、(20)、(21)( $A^7$ 、 $A^8$ 、 $A^9$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ から選ばれる2価の連結基を示す。)、(22)( $A^{10}$ 、 $A^{11}$ 、 $A^{12}$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-NHC(=O)O-$ または $-OC(=O)O-$ から選ばれる2価の連結基を示す。)で示される、3官能性エポキシ化合物、または、

## 【化15】

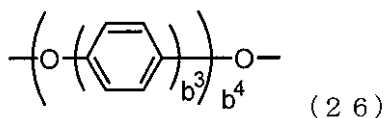
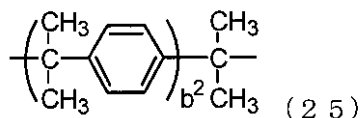
20



30

式(23)( $A^{13}$ は、メチレンまたは一般式(25)、(26)、

## 【化16】



式中、 $b^2$ は0~4の整数、 $b^3$ は1~3の整数、 $b^4$ は0~2の整数、で示される2価の連結基である。)または(24)で示される、4官能性エポキシ化合物が挙げられる。これらエポキシ化合物は、本発明で得られるアミン硬化型エポキシ樹脂において、機械的強度に優れた電解質膜を提供するために好適に用いられる成分として例示される。

40

## 【0017】

電解質膜のイオン伝導性、耐熱性、機械的特性および生産性を制御するために、例えば式(5)から(24)で示される多官能性エポキシ化合物を2種類以上同時に用いても良い。多価のエポキシ化合物として、例えば特開昭61-247720号公報、特開昭61-246219号公報、特開昭63-10613号公報などで示された多官能型エポキシ樹脂を、単独あるいは式(5)から(24)に例示したようなエポキシ化合物と合わせて用いても、本発明のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を得ることができる。

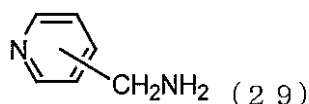
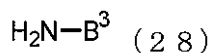
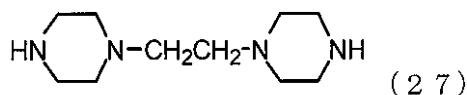
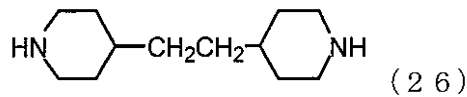
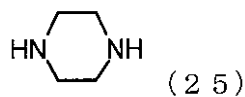
## 【0018】

50

本発明で使用されるアミン化合物は、目的の電気化学デバイスに用いるに十分なイオン伝導性、使用環境に耐える熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には次に例示されたものが使用可能である。なお、本発明で使用されるアミン化合物には、低分子化合物および、オリゴマー、ポリマーなどの高分子化合物も含まれる。

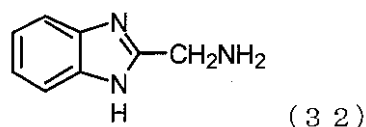
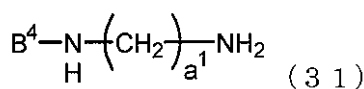
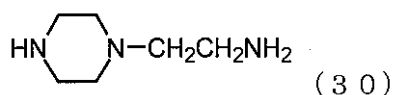
【0019】

【化17】



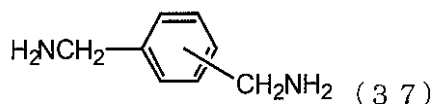
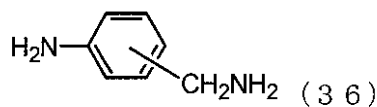
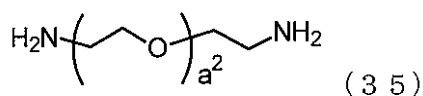
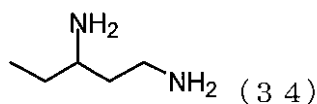
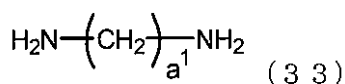
式(25)~(27)、(28) (B<sup>3</sup>は、炭素原子数2~20の炭化水素基、または炭素原子数4~20の炭化水素鎖中に1つ以上のエーテル結合を有する基を示す。)または(29)で示される、アミン価(一分子中に含まれるアミノ基由来の水素数)が2であるアミン化合物、

【化18】



式(30)、(31) (a<sup>1</sup>は2~18の整数、B<sup>4</sup>は炭素原子数1~18の炭化水素基、あるいは炭素原子数3~20の炭化水素鎖中に1つ以上のエーテル結合を有する基を示す。)または(32)で示される、アミノ価が3であるアミン化合物、

【化19】



式(33) (a<sup>1</sup>は2~18の整数を示す。)、(34)、(35) (a<sup>2</sup>は1~1000の整数を示す。)、(36)または(37)で示される、アミノ価が4であるアミン

10

20

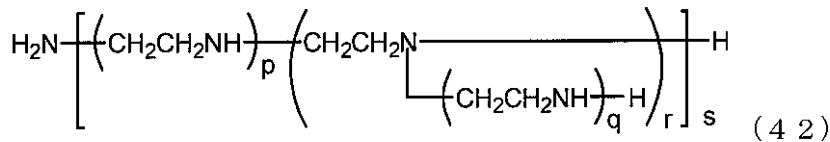
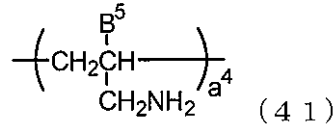
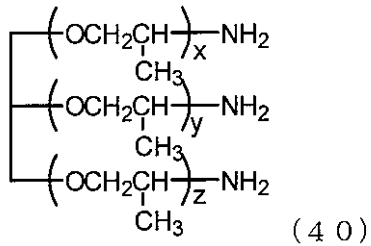
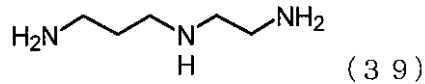
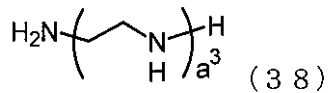
30

40

50

化合物、

【化20】



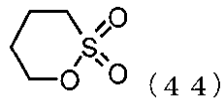
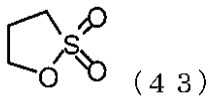
式(38)( $a^3$ は2以上の整数を示す。)、(39)、(40)( $x, y, z$ は、それぞれ独立に1~20の整数を示す。)、(41)( $a^4$ は2以上の整数、 $B^5$ は水素またはメチル基を示す。)、(42)( $p, q, r, s$ は、それぞれ独立に1~20の整数を示す。)で示される、アミン価が5以上のアミン化合物を挙げることができる。

これらは、本発明で得られるアミン硬化型エポキシ樹脂において好適に用いられる成分として例示される。また、電解質膜のイオン伝導性、耐熱性、機械的特性および生産性を制御するために例えば式(25)から(42)で示されるアミン化合物を2種類以上同時に用いても良い。

【0020】

本発明で使用される環状スルホン酸エステルは、アミンとの反応により、該エポキシ樹脂中に共有結合によって導入され、さらに目的の電気化学デバイスに用いるに十分なイオン伝導性、使用環境に耐えうる熱的特性・機械的特性を提供できれば特に制限はないが、具体的には実用上入手の容易な式(43)および(44)で示されるものが本発明において使用可能である。

【化21】



【0021】

なお、本発明によって得られるスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の詳細な化学構造の同定については、最終的に得られる樹脂状生成物が三次元的に架橋して、有機溶媒等への再溶解が困難であるため化学的に分析する手段が限られる。例えば、下記一般式(1)、(2)

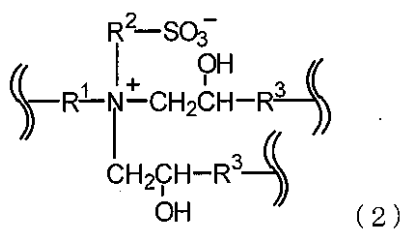
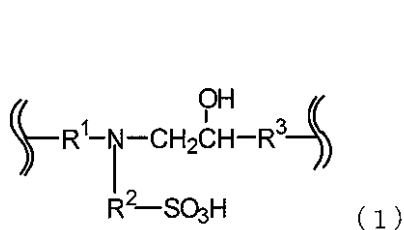
【化22】

10

20

30

40



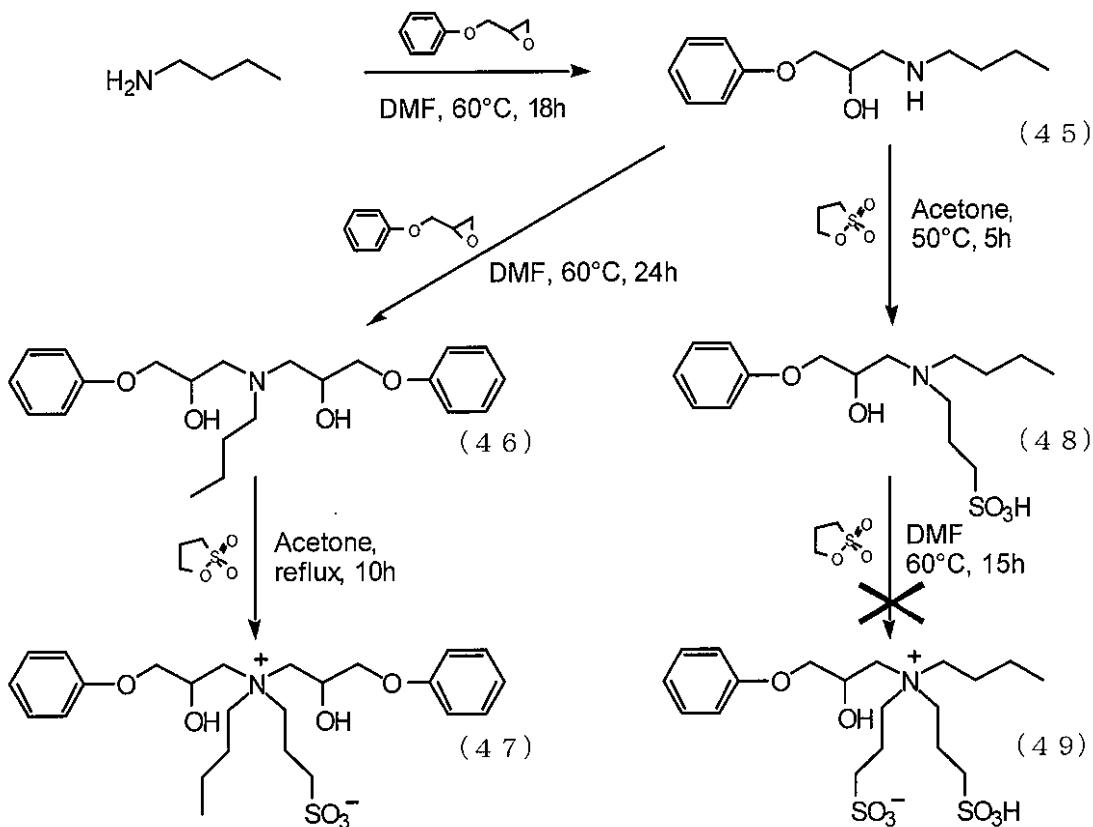
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素基、水酸基、アミノ基、エーテル結合、またはイミン結合、を有する炭素原子数 1 ~ 50 の炭化水素鎖を、 $\text{R}^2$  は、炭素原子数 3 または 4 の炭化水素鎖を示す。) から選ばれる、少なくとも 1 つ以上の構造を有することを、該スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の赤外吸収 (IR) スペクトルで確認することができる。同定するにあたって樹脂中に存在する一般式 (1) または (2) で示される該部分構造を有する、溶媒に可溶性低分子量モデル化合物を別途合成して、その IR スペクトルの帰属を該スルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の IR スペクトルと対応させることにより、樹脂中に一般式 (1)、(2) から選ばれる少なくとも一つ以上の構造を有することを確認できる。具体的にはエポキシ化合物としてフェニルグリシジルエーテル、アミン化合物として *n*-ブチルアミン、および環状スルホン酸エステルとして 1,3-プロパンスルホンを用い、下記反応式 < 1 > で示される反応生成物を核磁気共鳴 (NMR) スペクトルおよび IR スペクトルからこれらの構造を同定できる。

10

20

【0022】

【化23】



30

40

反応式 &lt; 1 &gt;

【0023】

50

反応式<1>中、化合物(45)~(48)の化合物のスペクトルデータは後述の参考例で示す。また、(45)に過剰量のプロパンスルトンを反応させるか、あるいは化合物(48)にさらにプロパンスルトンを加えても化合物(49)は生成しないことを確認した。モデル化合物等のスペクトルデータの解析結果を基に該樹脂の構成要素である一般式(1)または(2)の構造を特定する赤外吸収バンドを、表1のように決定した。

【0024】

【表1】

表1 赤外吸収スペクトルによる構造の同定

化合物	赤外吸収バンド	吸収の帰属
アミン化合物に特有の吸収	3400~3300 cm <sup>-1</sup>	N-H 伸縮振動
	1650~1550 cm <sup>-1</sup>	N-H 変角振動
エポキシ化合物に特有の吸収	3060~3050 cm <sup>-1</sup>	エポキシ環の C-H 伸縮振動
	1275~1255 cm <sup>-1</sup>	エポキシ環の C-O-C 伸縮振動
	845~820 cm <sup>-1</sup>	エポキシ環の C-O-C 伸縮振動
一般式(1)、(2)の構造に特有の吸収	3500~3300 cm <sup>-1</sup>	水酸基の O-H 伸縮振動
	1180~1150 cm <sup>-1</sup>	スルホン酸の S=O 非対称伸縮振動
	1045~1035 cm <sup>-1</sup>	スルホン酸の S=O 対称伸縮振動

10

20

30

【0025】

反応式と表1から明らかなように、合成したスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルにおいて、対応する原料のアミン化合物、およびエポキシ化合物に特有の吸収が観測されないかあるいは著しく微弱であり、かつ一般式(1)、(2)の構造に特有の吸収が顕著に認められれば、該エポキシ樹脂中に一般式(1)または(2)で表される構造が形成されていると確定できる。

【0026】

エポキシ化合物とアミン化合物との反応は、硬化前に溶媒キャスト法、スピンコート法、転写法、印刷法等による製膜または圧延・延伸などの機械的処理により膜状に成形できれば特に制限を設けないが、一般に均一に反応を進行させるために有機溶媒を適宜用いることができる。この際、有機溶媒としては、溶媒がエポキシ化合物と反応したり、アミンの求核性を著しく低下させたり、環状スルホン酸エステルと反応したり、あるいは製膜後の形状に悪影響を与えたりしなければ用いることができ、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルス

40

50

ルホキシドなどを使用できる。また必要に応じてこれらの有機溶媒を2種類以上混合して使用したり、さらに水を加えて使用することもできる。反応を進行させるうえでは、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどハロゲン元素を含む有機溶媒を用いることもできるが、本特許の課題の一つである「環境負荷が小さい」という点から、本特許の実施形態として望ましくない。しかし、環境への漏洩の可能性を比較的少ないエネルギー投入で忌避し得ると判断できれば、そのかぎりではない。

#### 【0027】

なお、液体状のエポキシ化合物と液体状のアミン化合物に環状スルホン酸エステルを反応させた樹脂電解質は、高いイオンの輸率などが期待できるが、機械的強度が弱い場合がある。10  
反対に、固体状エポキシ化合物と固体状アミン化合物に環状スルホン酸エステルを反応させた場合、得られる樹脂電解質は堅くて脆くなる傾向がある。機械的強度が要求される用途では、三次元的な架橋の密度も大きな影響を与える。高いイオン輸率と機械的強度など分子設計上相反する樹脂電解質を合成するために、夫々の組成を混合することにより解決することができる。その方法としては、例えば液体状成分と固体状成分、あるいは二官能性成分と多官能性成分を混合して、あるいは夫々を別にある程度反応させて連鎖を伸長してから混合してから、環状スルホン酸エステルを反応させて該樹脂電解質を得ることにより、高いイオン輸率と機械的特性の向上を実現することができる。さらに、例えばイオン輸率に大きな影響を与える柔軟な樹脂成分の領域にスルホン酸を高密度に導入できれば、より効果的となると期待できる。このような場合には、別個に反応させた柔軟な樹脂成分の硬化前溶液にのみ環状スルホン酸エステルを加えて反応させて、それと環状スルホン酸エステルを加えない剛直な樹脂成分の硬化前溶液を混合することによって、得られた樹脂電解質の良溶媒への膨潤を抑えて、機械的特性に優れ、且つイオン輸率の高い樹脂電解質を合成することもできる。環状スルホン酸エステルは、反応系中の一級、二級または三級アミンと反応することによって樹脂中にスルホン酸基を共有結合で導入できる。よって前述の例では、柔軟な樹脂成分に多官能性アミンを用いると柔軟な樹脂成分の領域にスルホン酸を高密度に導入できるので、イオン輸率の向上には効果的である。なお、反応の用いる環状スルホン酸エステルの量は、反応系中のアミノ基由来の窒素原子数以下のモル数とすることが好ましい。20

#### 【0028】

本発明で得られるスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を成形することにより、本発明の成形体を製造することができる。成形の方法としては、通常用いられているものあれば特に制限はないが、例えばトランスファー成形等により目的とする成形体を得ることができる。30

#### 【0029】

また、本発明で得られるスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂、その成形体、電解質または電解質膜を用いることにより、本発明の電気化学デバイスを製造することができる。

電気化学デバイスとしては、電気化学反応を行う装置であれば特に制限はないが、例えば、電気脱塩式純水製造装置、二次電池、燃料電池、湿度センサー、イオンセンサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック素子、デシカント剤を挙げることができる。例えば、これらの電気化学デバイスに通常用いられている電解質や電解質膜を、本発明の電解質または電解質膜と置き換えることにより、本発明の電気化学デバイスを製造することができる。40

#### 【0030】

本発明で得られるスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂において、樹脂中のスルホン酸基とアミン残基が強く相互作用し、用途によっては十分な電解質特性を得られない場合もある。これは、スルホン酸由来のプロトンがアミン残基に配位したり、3級アミンに環状スルホン酸エステルが反応した場合のベタイン構造が影響しているためと考えられる。そこで、該エポキシ樹脂を膜状などに成形後、硫酸等を含む溶液で処理することに50

より、一般式(1)および(2)の化学構造をそれぞれ一般式(3)および(4)の化学構造へ変換すること、すなわち膜中に遊離のスルホン酸基を導入することによって電解質特性を向上させることができる。このとき同時に膜中に導入される1~3価の陰イオン種( $X^-$ )は補助電解質として機能する。一般式(1)および(2)から、一般式(3)および(4)への変換率は、用いる電気化学デバイスにおいて十分な電解質特性を発現できれば特に制限はない。この変換処理剤は、膜中に遊離のスルホン酸基を生成できれば特に制限はないが、硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素、沃化水素、リン酸などの無機酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フルオロ酢酸、クロロ酢酸、プロモ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などの有機酸、またはメチル硫酸、ジメチル硫酸、炭素原子数1~10のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリルなどの化合物を用いることができるが、取り扱いの容易さ、安価である点を考慮すると硫酸を用いるのが望ましい。このときの溶媒は、膜を傷めずに変換処理剤が作用できれば特に制限はないが、水、炭素原子数1~4のアルコール、酢酸、アセトン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシドなどを単独で、あるいはこれらを2種類以上混合して用いることができる。変換処理は、変換処理剤を上記溶媒に混合した溶液に膜を接触できれば特に制限なく、処理温度は例えば0 から150 程度の範囲で溶媒の種類に応じて、また膜への影響を考慮して決めればよい。

10

#### 【0031】

本発明のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂に、リチウムイオンをドーブすることによって、リチウムイオン二次電池用電解質としても用いることができる。実用的なリチウムイオン輸率を実現するには、該エポキシ樹脂を合成する際用いるエポキシ化合物またはアミン化合物としてエーテル結合を多数含むものを用い、該エポキシ樹脂の性状としては柔軟なゲル状電解質となるように、組成を制御すればよい。リチウムイオンのドーブ方法等については、例えば「高密度リチウム二次電池」(1998年、テクノシステムズ)に記載の公知な方法を用いればよい。例えば、本発明の電解質または電解質膜を、リチウムイオンを含む水溶液、有機溶媒、または水溶液を含む有機溶媒に浸漬することにより、リチウムイオンをドーブすることができる。

20

#### 【0032】

膜中からの不純物等の溶離が電気デバイスの性能に悪影響を及ぼす恐れがある場合には、該エポキシ樹脂電解質を洗浄してその用途に供することができる。前述の遊離のスルホン酸を生成させるための変換処理をそのまま洗浄処理として利用することが可能であり、あるいは水、炭素原子数1~4のアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの溶媒に浸漬して不純物等を溶出させることが可能である。その上で、さらに樹脂電解質を蒸留水で数時間から数日煮沸処理して、洗浄を完結することが望ましい。

30

#### 【0033】

##### 【実施例】

次に本発明の実施例を示すが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

まず、反応式1で示したモデル化合物の合成反応を、参考例として以下に示す。

40

##### <参考例1> 化合物(45)の合成

アルゴン雰囲気下、50 ml二口ナスフラスコにDMF 40 mlを加えて攪拌し60 に加温した。そこへフェニルグリシジルエーテル 6.8 ml (50 mmol)を加えて溶解させた後、n-ブチルアミン 5.0 ml (50 mmol)をゆっくり添加した。18時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ジクロロメタン)で精製したところ式(45)で表される白色粉末状の化合物を4.5 g(収率40%)得た。

化合物(45)のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz): 0.87 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (2 H,

50

m, CH<sub>2</sub>), 2.51 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.57 (1H, d, CH<sub>2</sub>), 2.65 (1H, dd, CH<sub>2</sub>), 3.86 (1H, m, CH), 3.86 (1H, m, CH<sub>2</sub>), 3.94 (1H, m, CH<sub>2</sub>), 4.93 (1H, d, OH), 6.91 (3H, m, Ph), 7.27 (2H, m, Ph).

<sup>13</sup>C-NMR, (ppm, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): 14.8 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 50.1 (CH<sub>2</sub>), 53.4 (CH<sub>2</sub>), 69.0 (CH), 71.5 (CH<sub>2</sub>), 115.3 (Ph), 121.3 (Ph), 130.3 (Ph), 159.6 (Ph).

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr disk): 3267 (s, OH st), 3065, 2929 (s, CH st), 2869 (s, CH st), 2832, 1600 (s, arC-C st), 1587 (m, NH defo rm), 1499 (s, arC-C st), 1485, 1456, 1293, 1247 (vs, arC-O-alC st as), 1175 (m, arC-O-alC st as), 1142, 1109, 1084, 1037 (arC-O-alC st sy), 1007, 914, 894, 810, 753, 692.

#### 【0034】

<参考例2> 化合物(46)の合成

アルゴン雰囲気下、50 ml二口ナスフラスコにDMF 40 mlを加えて攪拌し60 に加温した。そこへフェニルグリシジルエーテル 6.8 ml (50 mmol)を加えて溶解させた後、n-ブチルアミン 2.5 ml (25 mmol)をゆっくり添加した。24時間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:酢酸エチル/n-ヘキサン=3/7体積比)で精製したところ式(46)で表される淡黄色粘稠液体の化合物を8.4 g(収率90%)得た。

化合物(46)のスペクトルデータ

<sup>1</sup>H-NMR, (ppm, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): 0.78 (3H, dt, CH<sub>3</sub>), 1.20 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.35 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.62 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.47 (4H, m, CH<sub>2</sub>×2), 3.84 (4H, m, CH<sub>2</sub>×2), 3.94 (2H, m, CH×2), 4.86 (2H, d, OH×2), 6.88 (6H, m, Ph), 7.25 (4H, m, Ph).

<sup>13</sup>C-NMR, (ppm, DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): 14.8 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 56.1 (CH<sub>2</sub>), 58.7 (CH<sub>2</sub>), 59.3 (CH<sub>2</sub>), 68.1 (CH), 68.4 (CH), 71.3 (CH<sub>2</sub>×2), 115.2 (Ph), 121.2 (Ph), 130.3 (Ph), 159.6 (Ph).

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr disk): 3396 (broad, OH st), 3063, 3041, 2955 (s, CH st), 2872 (m, CH st), 1600 (s, arC-C st), 1497 (s, arC-C st), 1457, 1301, 1246 (vs, arC-O-alC st as), 1173 (m, arC-O-alC st as), 1079, 1043 (arC-O-alC st sy), 753, 691.

#### 【0035】

<参考例3> 化合物(47)の合成

参考例2で得られた化合物(46)1.9 g (5.0 mmol)を50 ml二口ナスフラスコに加え、アルゴン雰囲気下、60 に加温した。アセトン0.5 mlを加えて溶解した後、1,3-プロパンスルホン0.44 ml (5.0 mmol)をゆ

10

20

30

40

50



ゆっくり添加し、80 に加温した。3時間後、アセトン0.5 mlを追加し、粘稠な溶液をゆっくり攪拌した。3時間後、室温まで冷却し、エーテルを加えたところ固体が析出した。60 で真空乾燥し、式(47)で表される無色粉末状の化合物を2.15 g(収率87%)得た。

化合物(47)のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz): 0.91 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.7 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.1 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.46 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.5 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 3.62 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 4.5 (2 H, m,  $\text{CH} \times 2$ ), 6.96 (6 H, m, Ph), 7.30 (4 H, m, Ph).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3301 (broad, OH st), 2964 (m, CH st), 2877 (m, CH st), 1600 (s, arC-C st), 1497 (s, arC-C st), 1472, 1295, 1245 (vs, arC-O-alC st as), 1172 (s, arC-O-alC st as), 1165 (as shoulder, S=O st as), 1080, 1045 (as shoulder, S=O st sy), 1037 (arC-O-alC st sy), 756, 693, 520.

【0036】

<参考例4> 化合物(48)の合成

参考例1で得られた化合物(45)1.1 g(5.0 mmol)を50 ml二口ナスフラスコに加えて攪拌し、アルゴン雰囲気下、50 に加温した。アセトン5 mlを加え溶解させた後、1,3-プロパンスルトン0.44 ml(5.0 mmol)をゆっくり添加したところ、徐々に乳白色を呈した。5時間後室温まで冷却後、エーテルを加えたところ固体が析出した。これを回収して60 で真空乾燥し、式(48)で表される無色粉末状の化合物を0.86 g(収率50%)得た。

化合物(48)のスペクトルデータ

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz): 0.90 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.00 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.61 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.19 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.19 (1 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.29 (1 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.29 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.96 (2 H, d,  $\text{CH}_2$ ), 4.27 (1 H, m, CH), 5.86 (1 H, br-s, OH), 6.95 (3 H, m, Ph), 7.29 (2 H, m, Ph), 9.51 (1 H, br-s, OH).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3371 (broad, OH st), 2968 (m, CH st), 2774 (broad), 1600 (m, arC-C st), 1500 (m, arC-C), 1249 (s, arC-O-alC st as), 1222, 1165 (as shoulder, S=O st as), 1150 (vs, S=O st), 1045 (as shoulder, S=O st sy), 1032 (s, arC-O-alC st sy), 756, 695, 600, 590, 531, 522.

【0037】

次に、実施例において使用したエポキシ化合物(E)の構造およびエポキシ化合物に特有の赤外吸収バンドを表2に示す。

【0038】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2 エポキシ化合物の化学構造とエポキシ環に特徴的な赤外吸収バンド

エポキシ化合物の略号	化学構造	エポキシ環の赤外吸収バンド
E-1		3057 cm <sup>-1</sup> (m) 829 cm <sup>-1</sup> (vs)
E-2		3061 cm <sup>-1</sup> (m) 840 cm <sup>-1</sup> (s)
E-3		3055 cm <sup>-1</sup> (w) 1274 cm <sup>-1</sup> (w) 831 cm <sup>-1</sup> (m)
E-4		3050 cm <sup>-1</sup> (m) 1261 cm <sup>-1</sup> (m) 833 cm <sup>-1</sup> (s)
E-5		3052 cm <sup>-1</sup> (w) 1254 cm <sup>-1</sup> (m) 852 cm <sup>-1</sup> (m)
E-6		3055 cm <sup>-1</sup> (w) 820 cm <sup>-1</sup> (m)
E-7		3055 cm <sup>-1</sup> (w) 827 cm <sup>-1</sup> (s)
E-8		3053 cm <sup>-1</sup> (m) 821 cm <sup>-1</sup> (s)
E-9		3060 cm <sup>-1</sup> (w) 837 cm <sup>-1</sup> (s)
E-10		3049 cm <sup>-1</sup> (w) 1256 cm <sup>-1</sup> (m) 845 cm <sup>-1</sup> (m)

10

20

30

40

【表 3】

(表 2 つづき)

E-11		3050 cm <sup>-1</sup> (w) 1257 cm <sup>-1</sup> (s) 828 cm <sup>-1</sup> (s)
E-12		3051 cm <sup>-1</sup> (m) 828 cm <sup>-1</sup> (s)
E-13		3044 cm <sup>-1</sup> (w) 1266 cm <sup>-1</sup> (s) 826 cm <sup>-1</sup> (s)
E-14		3062 cm <sup>-1</sup> (w) 1272 cm <sup>-1</sup> (s) 814 cm <sup>-1</sup> (s)

10

## 【 0 0 3 9 】

次に、実施例において使用したアミン化合物 ( A ) の構造およびアミン化合物に特有の赤

20

外吸収バンドを表 3 に示す。

## 【 0 0 4 0 】

## 【 表 4 】

表 3 アミン化合物の化学構造とアミノ基に特徴的な赤外吸収バンド

アミン化合物の略号	化学構造	アミノ基の赤外吸収バンド
A-1		3345, 3285 cm <sup>-1</sup> (s) 1571 cm <sup>-1</sup> (s)
A-2		3347 cm <sup>-1</sup> (s) 1575 cm <sup>-1</sup> (s)
A-3		3341 cm <sup>-1</sup> (s) 1638 cm <sup>-1</sup> (m)
A-4		3345 cm <sup>-1</sup> (s) ~1600 cm <sup>-1</sup> (s)
A-5		3302 cm <sup>-1</sup> (m) 1614, 1575 cm <sup>-1</sup> (s)
A-6		3358, 3276 cm <sup>-1</sup> (m) 1634, 1579 cm <sup>-1</sup> (s)
A-7		3343, 3287 cm <sup>-1</sup> (s) 1571 cm <sup>-1</sup> (s)
A-8		3373 cm <sup>-1</sup> (w) 1627, 1586 cm <sup>-1</sup> (w)

30

40

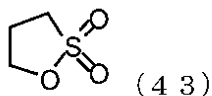
50

## 【0041】

環状スルホン酸エステル(S)としては、以下に示した式(43)または(44)で示すものを用いた。

## 【0042】

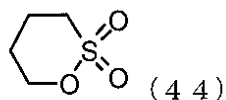
## 【化24】



10

1344	cm <sup>-1</sup>	(s)	-S(=O) <sub>2</sub> O	-非対称伸縮振動
1167	cm <sup>-1</sup>	(s)	-S(=O) <sub>2</sub> O	-対称伸縮振動
779	cm <sup>-1</sup>	(s)	S-O	伸縮振動

## 【化25】



20

1351	cm <sup>-1</sup>	(s)	-S(=O) <sub>2</sub> O	-非対称伸縮振動
1171	cm <sup>-1</sup>	(s)	-S(=O) <sub>2</sub> O	-対称伸縮振動
783	cm <sup>-1</sup>	(s)	S-O	伸縮振動

これら環状スルホン酸エステル類は、アミン化合物誘導体の存在下、容易に環が解裂してアミン化合物誘導体と結合、スルホン酸を生成する。上に示した赤外吸収バンドのうち、

1350 cm<sup>-1</sup> のスルホン酸エステル構造に起因する吸収が他の吸収バンドの影響を受けにくく、この吸収バンドが消滅あるいは著しく減少することによって反応の進行を容易に判別でき、スルホン酸の生成が示唆される。

## 【0043】

これらの原料となる化合物は、主に市販されているものをそのまま用いることができるが、勿論、市販されていないものについては合成して本発明に用いることができる。

30

## 【0044】

次にエポキシ化合物の合成例を示す。

<参考例5> E-6の合成

4-(ベンジルオキシ)フェノール34.8 g (174 mmol)および1,5-ジブロモペンタン11.9 ml (87.0 mmol)をアセトン260 mlに溶解した。ここへ炭酸カリウム30.1 gおよびヨウ化カリウム1.4 gを加えて、還流温度で18時間撈拌した。室温でアセトン800 mlを加えて、不溶物を濾別した。濾液を濃縮後、アセトン：テトラヒドロフラン=1：1(体積比)で再結晶精製したところ、無色粉末状固体を36.0 g得た。スペクトル測定の結果、1,5-ビス(4-ベンジルオキシフェノキシ)ペンタンであることを確認した。

40

<sup>1</sup>H-NMR, (ppm, CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): 1.64 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.82 (4H, m, CH<sub>2</sub> × 2), 3.91 (4H, t, CH<sub>2</sub> × 2), 5.00 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 6.82 (4H, d, J = 9.2 Hz, Ph), 6.90 (4H, d, J = 9.2 Hz, Ph), 7.40 (10H, m, Ph).

IR, (cm<sup>-1</sup>, KBr disk): 2929 (m, C-H), 2862 (m), 1510 (s, arC-C), 1468 (m), 1454 (m), 1397 (w), 1382 (m), 1287 (m), 1240 (s, arC-O-alC), 1116 (m), 1067 (m), 1018 (s), 946 (m), 828 (s), 741 (m), 734 (m)

50

) , 692 (s) , 509 (m) .

上記操作で得た粉末状固体 2.50 g (5.34 mmol) をエタノール (53.4 ml) 、テトラヒドロフラン (53.4 ml) の混合溶媒に加温して溶解し、そこへ 5% パラジウム担持カーボン粉末を 0.227 g 分散した。反応容器を -60 に冷却し、1 時間減圧脱気した後、容器中に水素ガスを導入して 75 で 14 時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) で精製したところ無色粉末状固体 1.40 g を得た。スペクトル測定の結果、1,5-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ペンタンであることを確認した。収率: 91.5%

$^1\text{H-NMR}$  , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 1.63 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ) , 1.81 (4H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ) , 3.92 (4H, t,  $J = 6.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2 \times 2$ ) , 4.1 - 4.9 (2H, broad, PhOH) , 6.76 (8H, m,  $J = 9.2 \text{ Hz}$ , Ph) .

IR , ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3357 (m, phenol O-H) , 3040 (w) , 2949 (w, C-H) , 2928 (m) , 2860 (w) , 1607 (vw, arC-C) , 1513 (s, arC-C) , 1472 (m) , 1462 (m) , 1393 (w) , 1376 (m) , 1271 (m) , 1235 (s, arC-O-alC) , 1106 (m) , 1068 (m, arC-O-alC) , 951 (m) , 823 (s) , 778 (w) , 741 (m) , 524 (m) .

上記操作で得た無色粉末 10.8 g (37.8 mmol) をエピクロロヒドリン 29.5 ml (378 mmol) に溶解し、95 で 30 分毎に水酸化ナトリウム 0.45 g (11.3 mmol) を 10 回加え、さらに 43 時間 95 で攪拌した。放冷後、ヘキサン 500 ml を加えて、不溶物を回収し、これにクロロホルムと水を加えて有機層を濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ジクロロメタン/酢酸エチル = 12/1 vol. ratio) で精製したところ、無色固体 9.91 g を得た。スペクトル測定の結果、1,5-ビス(4-グリシジルオキシフェノキシ)ペンタン (E-6) であることを確認した。収率: 65.9%

$^1\text{H-NMR}$  , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 1.63 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ) , 1.83 (4H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ) , 2.74 (2H, dd,  $J = 2.8, 5.2 \text{ Hz}$ ) , 2.90 (2H, dd,  $J = 4.4, 4.8 \text{ Hz}$ ) , 3.34 (2H, m,  $\text{CH} \times 2$ ) , 3.92 (2H, dd,  $J = 5.2, 11.0 \text{ Hz}$ ) , 3.93 (4H, t,  $J = 6.4 \text{ Hz}$ ) , 4.16 (2H, dd,  $J = 3.4, 11.0 \text{ Hz}$ ) , 6.82 (4H, d,  $J = 9.1 \text{ Hz}$ , Ph) , 6.85 (4H, d,  $J = 9.1 \text{ Hz}$ , Ph) .

IR , ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3055 (vw, epoxy C-H) , 3005 (vw) , 2941 (w, C-H) , 2911 (w) , 2856 (w) , 1509 (s, arC-C) , 1466 (m) , 1389 (w) , 1290 (w) , 1237 (s, arC-O-alC) , 1130 (w) , 1114 (w) , 1070 (w) , 1039 (m) , 991 (w) , 914 (w) , 848 (w) , 820 (m, epoxy C-O) , 786 (w) , 525 (w) .

#### 【0045】

< 参考例 6 > E-7 の合成

トリエチレングリコールジ-p-トシラート 30.0 g (65.4 mmol) および 4-(ベンジルオキシ)フェノール 26.7 g (131 mmol) をアセトン 200 ml に溶解した。ここへ炭酸カリウム 22.6 g を加えて還流温度で 30 時間攪拌した。室温でアセトン 1.0 l を加えて、不溶物を濾別した。濾液を濃縮後、アセトン:ヘキサン = 5:1 (体積比) で再結晶精製したところ、淡黄色固体 12.1 g を得

た。スペクトル測定の結果、トリエチレングリコールジ - 4 - ベンジルオキシフェニルエーテルであることを確認した。収率：35.8%

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.75 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 3.84 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 4.08 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 5.00 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 6.84 (4 H, d,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ , Ph), 6.89 (4 H, d,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ , Ph), 7.37 (10 H, m, Ph).  
 IR, ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3065 (w), 2915 (m, C-H), 2860 (m), 1511 (s, ArC-C), 1467 (m), 1454 (s), 1384 (m), 1287 (s), 1240 (s, arC-O-alC), 1145 (s), 1115 (s), 1064 (m), 1019 (s), 987 (s), 924 (m), 862 (m), 827 (s), 766 (m), 732 (s), 692 (s), 522 (m).

上で得た淡黄色固体 11.3 g (22.1 mmol) をテトラヒドロフラン 100 ml およびエタノール 100 ml の混合溶媒に溶解した後、5%パラジウムカーボン粉末 0.94 g を分散した。水素ガス雰囲気下、75 で 18 時間攪拌した。セライトを用いて触媒を除去した後、濃縮したところ白色粉末 7.23 g を得た。スペクトル測定の結果、トリエチレングリコールジ - 4 - ヒドロキシフェニルエーテルであることを確認した。収率：98.6%

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 3.75 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 3.84 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 4.07 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 6.73 (4 H, d,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ , Ph), 6.78 (4 H, d,  $J = 9.4 \text{ Hz}$ , Ph).  
 IR, ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3365 (m, phenol O-H), 3035 (w), 2932 (m, C-H), 2916 (m), 2900 (m), 2877 (s), 1516 (s, arC-C), 1489 (m), 1477 (m), 1458 (m), 1379 (m), 1350 (w), 1303 (m), 1281 (m), 1233 (s, arC-O-alC), 1175 (m), 1134 (s), 1111 (s), 1045 (m), 991 (s), 822 (s), 805 (m), 767 (s), 516 (m).

上で得た白色粉末 7.00 g (21.1 mmol) をエピクロロヒドリン 16.5 ml (210 mmol) 中に溶解させ 100 で、30分ごとに水酸化ナトリウム 0.23 g (6.32 mmol) を 10 回加え、さらに 100 で 20 時間攪拌した。放冷後、ヘキサン 500 ml を加え、不溶物を回収し、アセトン 500 ml で洗浄した。アセトン可溶分を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：ジクロロメタン/酢酸エチル = 9/1 Vol. ratio) で精製したところ、白色固体 5.96 g を得た。スペクトル測定の結果、トリエチレングリコールジ - 4 - グリシジルオキシフェニルエーテル (E-7) であることを確認した。収率：63.6%

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.74 (2 H, dd,  $J = 2.6, 5.2 \text{ Hz}$ ), 2.90 (2 H, dd,  $J = 4.0, 4.6 \text{ Hz}$ ), 3.33 (2 H, m,  $\text{CH} \times 2$ ), 3.74 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 3.84 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 3.90 (2 H, dd,  $J = 3.2, 11 \text{ Hz}$ ), 4.08 (4 H, m,  $\text{CH}_2 \times 2$ ), 4.16 (2 H, dd,  $J = 3.2, 11 \text{ Hz}$ ), 6.84 (8 H, m, Ph).  
 IR, ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3118 (w), 3076

(w), 3055 (w, epoxy C-H), 2927 (m, C-H), 2891 (s), 2856 (m), 2833 (m), 1509 (s, arC-C), 1456 (s), 1433 (s), 1378 (m), 1344 (m), 1322 (m), 1288 (s), 1233 (s, arC-O-alC), 1131 (s), 1076 (s), 1049 (s), 971 (m), 928 (m), 913 (m), 880 (m), 865 (m), 846 (m), 827 (s, epoxy C-O), 771 (s), 747 (m), 529 (m), 454 (m).

【0046】

<参考例7> E-12の合成

アルゴン雰囲気下、100 ml三口ナスフラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル5.0 g (25 mmol)、炭酸ナトリウム11.0 g (100 mmol)及びエピクロロヒドリン20.0 ml (250 mmol)を加えて攪拌し110 に加温した。3時間攪拌した後室温に戻しジクロロメタンを加え、ろ過して炭酸ナトリウムを除去した。ジクロロメタンを減圧留去し、アルゴン雰囲気下、水酸化ナトリウム5.0 g (125 mmol)及びエピクロロヒドリン10 ml (125 mmol)を加え60 に加温した。3時間攪拌した後室温に戻し、ヘキサンを50 ml加え30分攪拌したところ黄白色の粘稠物が生成した。上澄みを除去した後ジクロロメタンを加え溶解し、不溶物をろ別して溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=1/1 vol.)にて精製したところ淡黄色粘稠液体を5.3 g得た。スペクトル測定の結果、4,4'-ビス(N,N-ジグリシジルアミノ)フェニルエーテル(E-12)であることを確認した。収率:50%

<sup>1</sup>H-NMR, (ppm, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 2.58 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 2.80 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 3.17 (4H, m, CH<sub>x</sub>4), 3.38 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 3.70 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 6.78 (4H, m, Ph), 6.90 (4H, m, Ph).

<sup>13</sup>C-NMR, (ppm, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 45.8 (CH<sub>2</sub>), 51.1 (CH), 54.1 (CH<sub>2</sub>), 114.6 (Ph), 119.9 (Ph), 144.9 (Ph), 150.2 (Ph).

IR, (cm<sup>-1</sup>, KBr disk): 3051 (m, epoxy C-H), 2995 (s, C-H), 2922 (m), 1609 (m, arC-C), 1505 (vs, arC-C), 1412 (m), 1386 (s), 1331 (m), 1226 (vs, arC-O-alC), 1190 (s), 1153 (m), 1126 (m), 1006 (w), 974 (m), 941 (m), 907 (m), 871 (m), 828 (s, epoxy C-O), 754 (m), 517 (m).

【0047】

<参考例8> E-13の合成

アルゴン雰囲気下、100 ml三口ナスフラスコに4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル5.5 g (15 mmol)、炭酸ナトリウム6.4 g (60 mmol)及びエピクロロヒドリン12 ml (150 mmol)を加えて攪拌し110 に加温した。3時間攪拌した後室温に戻しジクロロメタンを加え、ろ過して炭酸ナトリウムを除去した。ジクロロメタンを減圧留去し、アルゴン雰囲気下、水酸化ナトリウム3.0 g (75 mmol)及びエピクロロヒドリン10 ml (130 mmol)を加え60 に加温した。3時間攪拌した後室温に戻し、ヘキサンを50 ml加え30分攪拌したところ黄白色の沈殿が生成した。上澄みを除去した後クロロホルムを加え溶解し、不溶物をろ別してシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)にて精製したところ淡黄色粉末を3.1 g得た。スペクトル測定の結果、4,4'-ビス[4-(N,N-ジグリシジルアミノ)フェノキシ]ビフェニル(E-13

)であることを確認した。収率：35%

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.61 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 2.82 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 3.20 (4H, m, CH), 3.41 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 3.75 (4H, m, CH<sub>2</sub>), 6.83 (4H, m, Ph), 6.99 (8H, m, Ph), 7.46 (4H, m, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 45.8 (CH<sub>2</sub>), 51.1 (CH), 54.0 (CH<sub>2</sub>), 114.4 (Ph), 118.0 (Ph), 121.4 (Ph), 128.3 (Ph), 135.2 (Ph), 145.6 (Ph), 148.3 (Ph), 158.5 (Ph).

IR, ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3044 (w, epoxy C-H), 2983 (w, C-H), 2917 (w), 1611 (m, ar C-C), 1513 (s, ar C-C), 1490 (s, ar C-C), 1387 (m), 1340 (w), 1266 (s, epoxy C-O-C), 1231 (s, ar C-O-al C), 1191 (m), 1172 (m), 1000 (w), 968 (m), 941 (w), 907 (w), 869 (m), 826 (s, epoxy C-O-C), 761 (m), 645 (w), 509 (m).

【0048】

<参考例9> E-14の合成

4,4'-ビフェノール(30.0 g, 161 mmol)、炭酸カリウム(37.8 g, 273.9 mmol)およびヨウ化カリウム(2.67 g, 16.1 mmol)をナスフラスコに量り取り、アセトン480 mlを加えた。3-ブromo-1-プロペン(39.0 g, 322 mmol)を加えて還流温度で4時間撹拌した。さらに3-ブromo-1-プロペン(39.0 g, 322 mmol)を加えて17時間還流温度で撹拌した。反応液を濾過し、さらに濾別した塩をアセトンで洗浄した。濾液のアセトンを溜去して乾燥したところ無色粉末状の固体が42.9 g得られた。スペクトル測定の結果、4,4'-ジアリルオキシビフェニルであることを確認した。収率：100%

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 4.58 (4H, dt,  $J=1.6, 5.2\text{ Hz}$ ), 5.31 (2H, ddd,  $J=1.6, 3.2, 10.4\text{ Hz}$ ), 5.44 (2H, ddd,  $J=1.6, 3.2, 17.2\text{ Hz}$ ), 6.08 (2H, ddt,  $J=5.2, 10.4, 17.2\text{ Hz}$ ), 6.97 (4H, d,  $J=8.8\text{ Hz}$ ), 7.47 (4H, d,  $J=8.8\text{ Hz}$ ).

IR, ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3085 (w, =C-H), 3022 (w), 2987 (w, C-H), 2915 (w), 2869 (w), 1650 (w, C=C), 1607 (m, ar C-C), 1499 (s, ar C-C), 1460 (w), 1428 (m), 1365 (w), 1270 (s), 1245 (s, ar C-O-al C), 1178 (m), 1031 (m, ar C-O-al C), 1010 (m), 993 (m), 943 (m), 824 (s), 803 (m), 570 (w), 519 (w).

4,4'-ジアリルオキシビフェニル(20.0 g, 75.1 mmol)をジクロロメタン260 mlに溶解した後、氷浴で冷却した。m-クロロ過安息香酸(cont. 65%)(49.9 g, 188 mmol)を加えてゆっくり室温に戻しながら20時間撹拌した後、さらにm-クロロ過安息香酸(cont. 65%)(22.4 g, 84.4 mmol)を加えて室温で6時間撹拌した。1 mol/lの炭酸水素ナトリウム水溶液300 mlで有機層を2回洗浄した後、水300 mlで1回洗浄



した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を溜去した。シリカゲルクロマトグラフィ（展開液：ジクロロメタン/メタノール = 400/1）で精製したところ、淡黄色粉末状の固体を7.72 g 得た。スペクトル測定の結果、表2記載のE-14であることを確認した。収率：34.5%

$^1\text{H-NMR}$ , (ppm,  $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.78 (2H, dd,  $J = 2.8, 4.8$  Hz), 2.93 (2H, dd,  $J = 4.4, 4.8$  Hz), 3.38 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (2H, dd,  $J = 5.6, 11.0$  Hz), 4.26 (2H, dd,  $J = 3.2, 11.0$  Hz), 6.98 (4H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.47 (4H, d,  $J = 8.8$  Hz).

IR, ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disk): 3062 (w, epoxy C-H), 3012 (w, C-H), 2928 (w, C-H), 1606 (m, arC-C), 1501 (s, arC-C), 1452 (w), 1432 (w), 1347 (w), 1272 (s, epoxy C-O-C), 1243 (s, arC-O-alC), 1180 (m), 1133 (w), 1037 (s, arC-O-alC), 1015 (m), 998 (w), 910 (m), 864 (w), 814 (s, epoxy C-O-C), 761 (w), 588 (w), 518 (w).

【0049】

<実施例1>

エポキシ化合物としてE-1、アミン化合物としてA-1、環状スルホン酸エステルとして(43)を用いたアミン硬化型エポキシ樹脂電解質膜の作成について具体的に示す。

2,2-ビス(4-グリジジルオキシフェニル)プロパン (E-1) を3.1 g (9.0 mmol) をナスフラスコに量り取り、アルゴン雰囲気下、乾燥N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を12 ml 加えた。トリエチレンテトラミン (A-1) を0.45 ml (3.0 mmol) を溶液に加えて、80 で2時間攪拌した。反応溶液を8.9 ml 分取し、ここへ1,3-プロパンスルトン (S-1) を0.39 ml (4.5 mmol) 加えて、室温で15分間攪拌した。恒温槽内に水平に設置した10x5  $\text{cm}^2$  のガラス板（縁はテフロン（登録商標）でシール）上に反応溶液の2.5 ml を溜延した。60 で16時間処理した後、120 で6時間処理したところ、99  $\mu\text{m}$  の厚さの淡褐色透明なフィルムが得られた。E-1、A-1 および得られたフィルムのIR測定を行ったところ、E-1のエポキシ環に由来する3057  $\text{cm}^{-1}$  および829  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピーク、A-1のアミノ基に由来する3300  $\text{cm}^{-1}$  付近および1571  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークがそれぞれ消失し、3387  $\text{cm}^{-1}$  に水酸基に由来する吸収ピーク、1164  $\text{cm}^{-1}$  (エーテル結合に由来する1183  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークの肩ピークとして観測された。) および1035  $\text{cm}^{-1}$  にスルホン酸に由来する吸収ピークが観測されたことから、(1) または (2) の構造が形成されたことが確認された。

【0050】

同様な方法によって、種々の化合物の組み合わせでアミン硬化型エポキシ樹脂を作製した。それらの結果を表4にまとめた。

【0051】

【表5】

表4 アミン硬化型エポキシ樹脂電解質膜の作製結果

実施例番号	仕込み比 (モル比)	作製条件	性状 膜厚	(1), (2)特有 の吸収バンド
実施例 1	E-1 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 3	[E-1 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 99 μ m	3387 cm <sup>-1</sup> 1164 cm <sup>-1</sup> 1035 cm <sup>-1</sup>
実施例 2	E-1 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 2	[E-1 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 19h → cure 100° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 88 μ m	3326 cm <sup>-1</sup> ~1160 cm <sup>-1</sup> 1036 cm <sup>-1</sup>
実施例 3	E-1 : A-1 : (44) = 3 : 1 : 2	[E-1 + A-1] 80° C, 2h +(44) → cast on glass plate → 60° C, 16h → cure 100° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 97 μ m	3400 cm <sup>-1</sup> 1170 cm <sup>-1</sup> 1036 cm <sup>-1</sup>
実施例 4	E-1 : A-2 : (43) = 1 : 1 : 2	[E-1 + A-2] 60° C, 4h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 16h → cure 120° C, 24h	ガラス状 326 μ m	3406 cm <sup>-1</sup> 1161 cm <sup>-1</sup> 1038 cm <sup>-1</sup>
実施例 5	E-1 : A-2 : (43) = 1 : 2 : 1	[E-1 + A-2] 60° C, 4h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 6h	ガラス状 250 μ m	3380 cm <sup>-1</sup> 1171 cm <sup>-1</sup> 1035 cm <sup>-1</sup>
実施例 6	E-1 : A-5 : (43) = 2 : 1 : 1	[E-1 + A-5] 60° C, 4h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 3h	ガラス状 250 μ m	3383 cm <sup>-1</sup> 1157 cm <sup>-1</sup> 1034 cm <sup>-1</sup>
実施例 7	E-1 : A-6 : (43) = 2 : 2 : 1	[E-1 + A-6] 80° C, 5h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 5h	しなやか 且つ丈夫 340 μ m	3394 cm <sup>-1</sup> 1183 cm <sup>-1</sup> 1033 cm <sup>-1</sup>
実施例 8	E-1 : A-6 : (43) = 2 : 1 : 0.5	[E-1 + A-6] 80° C, 5h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 5h	しなやか 且つ丈夫 66 μ m	3403 cm <sup>-1</sup> 1183 cm <sup>-1</sup> 1033 cm <sup>-1</sup>

10

20

30

40

【表 6】

(表 4 つづき)

実施例 9	E-2 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 3	[E-2 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 15h → cure 120° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 84 μ m	3375 cm <sup>-1</sup> 1173 cm <sup>-1</sup> 1032 cm <sup>-1</sup>
実施例 10	E-3 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 2	[E-3 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 12h → cure 120° C, 48h	ガラス状 300 μ m	3350 cm <sup>-1</sup> 1157 cm <sup>-1</sup> 1033 cm <sup>-1</sup>
実施例 11	E-4 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 1	[E-4 + A-1] 80° C, 4h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 63h	しなやか 且つ丈夫 388 μ m	3406 cm <sup>-1</sup> 1168 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>
実施例 12	E-5 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 2	[E-1 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 6h	柔軟 162 μ m	3405 cm <sup>-1</sup> 1171 cm <sup>-1</sup> 1036 cm <sup>-1</sup>
実施例 13	E-5 : A-2 : (43) = 2 : 1 : 1	[E-5 + A-2] 60° C, 4h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 6h	ゴム状 1.1 mm	3384 cm <sup>-1</sup> 1164 cm <sup>-1</sup> 1033 cm <sup>-1</sup>
実施例 14	E-5 : A-3 : (43) = 2 : 1 : 2	[E-5 + A-3] 80° C, 9h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 13h → cure 100° C, 6h	柔軟 92 μ m	3419 cm <sup>-1</sup> 1170 cm <sup>-1</sup> 1035 cm <sup>-1</sup>
実施例 15	E-6 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 3	[E-6 + A-1] 80° C, 3h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 12h → cure 120° C, 48h	硬くて 丈夫 166 μ m	3387 cm <sup>-1</sup> 1174 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>
実施例 16	E-7 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 3	[E-7 + A-1] 80° C, h +(43) → cast on glass plate → 60° C, h → cure 100° C, h	しなやか 且つ丈夫 146 μ m	3384 cm <sup>-1</sup> 1169 cm <sup>-1</sup> 1034 cm <sup>-1</sup>
実施例 17	E-8 : A-7 : (43) = 7 : 3 : 9	[E-8 + A-7] 80° C, 1.5h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 15h → cure 120° C, 15h	ガラス状 117 μ m	3424 cm <sup>-1</sup> 1170 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>

10

20

30

40

【表 7】

(表 4 つづき)

実施例 18	E-9 : A-1 : (43) = 2 : 1 : 2	[E-9 + A-1] 80° C, 1h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 4h → cure 100° C, 17h	硬くて 丈夫 86 μ m	3405 cm <sup>-1</sup> 1176 cm <sup>-1</sup> 1036 cm <sup>-1</sup>
実施例 19	E-10 : A-4 : (43) = 4 : 3 : 6	[E-10 + A-4] 80° C, 5h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 14h → cure 100° C, 6h	ゲル状 〜2 mm	3407 cm <sup>-1</sup> 〜1161 cm <sup>-1</sup> 〜1045 cm <sup>-1</sup>
実施例 20	E-10 : A-6 : (43) = 4 : 3 : 6	[E-10 + A-6] 80° C, 5h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 16h → cure 120° C, 6h	ゲル状 〜2 mm	3452 cm <sup>-1</sup> 〜1160 cm <sup>-1</sup> 〜1040 cm <sup>-1</sup>
実施例 21	E-11 : A-1 : (43) = 3 : 2 : 8	[E-11 + A-1] 80° C, 1.5h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 18h → cure 100° C, 8h	柔軟 1.5 mm	3400 cm <sup>-1</sup> 1172 cm <sup>-1</sup> 1035 cm <sup>-1</sup>
実施例 22	E-11 : A-2 : (43) = 1 : 1 : 1	[E-11 + A-2] 60° C, 4h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 12h → cure 100° C, 6h	ガラス状 300 μ m	3380 cm <sup>-1</sup> 1171 cm <sup>-1</sup> 1035 cm <sup>-1</sup>
実施例 23	E-11 : A-6 : (43) = 2 : 2 : 1	[E-11 + A-6] 80° C, 5h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 15h → cure 100° C, 6h	ガラス状 497 μ m	3406 cm <sup>-1</sup> 1167 cm <sup>-1</sup> 1036 cm <sup>-1</sup>
実施例 24	E-11 : A-8 : (43) = 1 : 1 : 3	[E-11 + A-8] 80° C, 18h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 6h → cure 120° C, 15h	柔軟 197 μ m	3449 cm <sup>-1</sup> 〜1150 cm <sup>-1</sup> 〜1140 cm <sup>-1</sup>
実施例 25	E-14 : A-1 : (43) = 3 : 1 : 3	[E-14 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 20h → cure 100° C, 6h	硬くて 丈夫 346 μ m	3406 cm <sup>-1</sup> 1175 cm <sup>-1</sup> 1036 cm <sup>-1</sup>
実施例 26	E-2 : E-10 : A-1 : (43) = 6.2 : 1 : 2.6 : 7.8	[E-2 + E-10 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 39h → cure 120° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 118 μ m	3407 cm <sup>-1</sup> 1164 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>

10

20

30

40

【表 8】

(表 4 つづき)

実施例 27	E-9 : E-10 : A-1 : (43) = 4.2 : 1 : 2.6 : 7.8	[E-9 + E-10 + A-1] 80° C, 1h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 16h → cure 120° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 72 μ m	3425 cm <sup>-1</sup> 1166 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>
実施例 28	E-10 : E-11 : A-1 : (43) = 1 : 4.6 : 3.6 : 14.4	[E-10 + E-11 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 16h → cure 120° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 85 μ m	3424 cm <sup>-1</sup> 1161 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>
実施例 29	E-10 : E-11 : A-4 : (43) = 1 : 4.6 : 5.4 : 10.8	[E-10 + E-11 + A-4] 80° C, 5h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 17h → cure 120° C, 6h	しなやか 且つ丈夫 167 μ m	3385 cm <sup>-1</sup> 1160 cm <sup>-1</sup> 1036 cm <sup>-1</sup>
実施例 30	E-10 : E-12 : A-1 : (43) = 1 : 4.7 : 3.7 : 15	[E-10 + E-12 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 16h → cure 120° C, 6h	ガラス状 86 μ m	3425 cm <sup>-1</sup> 1162 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>
実施例 31	E-10 : E-13 : A-1 : (43) = 1 : 3.3 : 2.8 : 11	[E-10 + E-11 + A-1] 80° C, 2h +(43) → cast on glass plate → 60° C, 16h → cure 120° C, 2h	硬い 190 μ m	3432 cm <sup>-1</sup> 1172 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>
実施例 32	E-5 : E-11 : A-1 : A-4 : (43) = 3 : 1 : 1 : 1 : 4	[E-5 + E-11 + A-1 + A-4] 80° C, 2h +(43) → cast on Teflon plate → 60° C, 68h → cure 100° C, 6h	柔軟 293 μ m	3407 cm <sup>-1</sup> 1167 cm <sup>-1</sup> 1037 cm <sup>-1</sup>

10

20

30

## 【 0 0 5 2 】

これらの実施例によって得られたアミン硬化型エポキシ樹脂は、比較的入手の容易で安価な原料を基に作製でき、その構造中にスルホン酸基を有するため電解質としての性質が期待できる。加えて組成によりゲル状の膜から自立性のしなやか且つ丈夫な膜まで性状を任意に制御して作製できることから様々な電気化学デバイスへの応用が可能となる。

## 【 0 0 5 3 】

## &lt; 実施例 33 &gt;

以上の実施例で作製したスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の電解質特性の一例として、交流インピーダンス測定による伝導度測定を行った。

実施例 1、2、9、28 および 29 で得られた膜を 2 cm × 5 cm の大きさに切り、1 mol/l の硫酸水溶液で 1 時間煮沸処理した。続いて蒸留水で 1 時間煮沸した膜を 2 枚の 0.5 cm × 4 cm の金電極で挟み、恒温恒湿槽内で 90 °C、相対湿度 90 % に制御しながらインピーダンスアナライザ (Solartron 1260) を用いて周波数 0.5 Hz ~ 10 MHz の範囲でインピーダンス測定を行った。得られた Nyquist Plot の結果より伝導度を算出した。結果を表 5 に示した。

## 【 0 0 5 4 】

## 【 表 9 】

40

表5 伝導度測定結果

試料	伝導度 (S/cm)
実施例1	$1.32 \times 10^{-5}$
実施例2	$8.46 \times 10^{-7}$
実施例9	$9.67 \times 10^{-6}$
実施例28	$5.23 \times 10^{-6}$
実施例29	$1.13 \times 10^{-6}$

10

## 【0055】

## &lt;実施例34&gt;

本発明によれば、エポキシ樹脂を三次元的に架橋させることが可能であるため、通常の未架橋型の電解質膜が著しく膨潤してしまう条件下においても寸法の変化を最小限に抑えることができる。そこで、本発明による樹脂電解質膜と、比較例として未架橋型の電解質膜として良く用いられるフッ素系高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標） 115（デュポン社製））との膨潤による寸法変化を比較した。

実施例1、2および29で得られた電解質膜と比較例の電解質膜をそれぞれ乾燥状態で1 cm x 1 cmの大きさに切り分け、縦横の寸法を正確に測った。試験片を蒸留水中で1時間煮沸した後試験片を取り出し、すぐに縦横の寸法を正確に測った。寸法変化を数式(1)にしたがって計算し結果を表6に示した。

20

## 【0056】

## 【数1】

$$\text{寸法変化率} = \frac{\text{煮沸後の縦横の寸法の平均値 (mm)}}{\text{乾燥状態の縦横の寸法の平均値 (mm)}} \times 100 (\%)$$

数式(1)

30

## 【0057】

## 【表10】

表6 水中で煮沸後の寸法変化

試料	寸法変化率 (%)
実施例1	107
実施例2	106
実施例29	109
比較例	117

40

## 【0058】

## &lt;実施例35&gt;

実施例1、2、26、27、28および29で得られた電解質膜と比較例の電解質膜をそれぞれ乾燥状態で1 cm x 1 cmの大きさに切り分け、縦横の寸法を正確に測った。試験片をメタノール/水 = 1/1（モル比）の溶液中で1時間煮沸した後試験片を取り出し、すぐに縦横の寸法を正確に測った。寸法変化を式(1)にしたがって計算し結果を表7に示した。

50

【 0 0 5 9 】

【 表 1 1 】

表7 メタノール/水で煮沸後の寸法変化

試料	寸法変化率 (%)
実施例 1	109
実施例 2	109
実施例 2 6	111
実施例 2 7	116
実施例 2 8	108
実施例 2 9	113
比較例	162

10

【 0 0 6 0 】

上に示した結果のように、本発明のスルホン酸基を有するアミン硬化型エポキシ樹脂の電解質膜は、未架橋型の電解質膜と比較して溶媒などによる膨潤が著しく抑制されているので、電気化学デバイスへの応用において、電極への密着性の向上などが期待できる。

20

【 0 0 6 1 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、原料組成を制御することにより、ゲル状から自立性のしなやか且つ丈夫な膜まで様々な性状のスルホン酸を有するアミン硬化型エポキシ樹脂を得ることができ、これを電解質あるいは電解質膜として用いると、膨潤などによる寸法変化が小さいことから電極等への密着性を向上させることができる。さらに、これまでのものに比べ安価で環境負荷の小さな電解質、電解質膜および電気化学デバイスを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川上 尚志

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 伊藤 仁士

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 横田 洋

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

Fターム(参考) 4J036 AA01 AB01 AB02 AB07 AC01 AC14 AD01 AD03 CC01 DC02

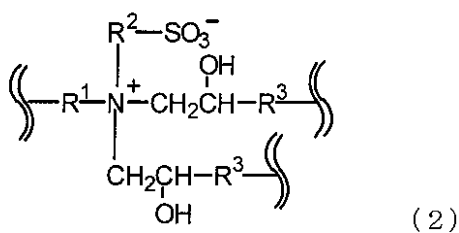
DC09 DC10 DC42 JA15 KA07

5G301 CD01 CE01

5H026 AA02 BB10 CX05 EE18

5H029 AJ11 AJ14 AM16 CJ11 HJ02

【要約の続き】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に、炭素原子数1～50の炭化水素基、水酸基、アミノ基、エーテル結合、またはイミン結合、を有する炭素原子数1～50の炭化水素鎖を、 $\text{R}^2$  は、炭素原子数3または4の炭化水素鎖を示す。)

【選択図】 なし