(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122498 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057461

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-074348 2010 年 3 月 29 日(29.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１ Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野　友裕(ONO, Tomohiro) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 山下　竹友(YAMASHITA, Taketomo) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 俊成　謙太(TOSHINARI, Kenta) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 清水　和哉(SHIMIZU, Kazuya) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 久保　敬次(KUBO, Keiji) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 須郷　望(SUGOH, Nozomu) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 大谷　保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号　ブリヂストン虎ノ門ビル６階　大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/122498 A1

(54) **Title**: POLYELECTROLYTE, POLYELECTROLYTE MEMBRANE, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称 : 高分子電解質、高分子電解質膜、膜－電極接合体、および固体高分子型燃料電池

(57) **Abstract**: Disclosed is a solid polymer fuel cell that achieves both desired output characteristics and mechanical strength when wet. Further disclosed are: a polyelectrolyte favorable in said solid polymer fuel cell; a polyelectrolyte membrane that uses same and that is concomitantly provided with both mechanical strength and favorable bondability with an electrode; and a membrane-electrode assembly provided with said polyelectrolyte membrane. The polyelectrolyte is characterized by: comprising a copolymer having as constituents two polymer blocks (A) having an ion-conducting group, one polymer block (B) that does not have ion conductivity, and four polymer blocks (C) that do not have ion conductivity; the aforementioned polymer block B having a softening temperature that is at least 20°C lower than that of the aforementioned polymer blocks C; and both ends of the aforementioned polymer blocks A and the aforementioned polymer block B being bonded to the aforementioned polymer blocks C.

(57) 要約:　出力特性と湿潤時の機械的強度を両立した固体高分子型燃料電池の提供。また、該固体高分子型燃料電池に好適な高分子電解質、これを用いた、機械的強度及び電極との良好な接合性を兼ね備えた高分子電解質膜、及び該高分子電解質膜を備える膜－電極接合体の提供。　イオン伝導性基を有する２つの重合体ブロック（Ａ）と、イオン伝導性を有しない１つの重合体ブロック（Ｂ）と、イオン伝導性を有しない４つの重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とする共重合体からなり、前記重合体ブロック（Ｂ）は前記重合体ブロック（Ｃ）よりも軟化温度が２０℃以上低く、前記重合体ブロック（Ａ）および前記重合体ブロック（Ｂ）の両端が前記重合体ブロック（Ｃ）と結合していることを特徴とする高分子電解質、これからなる高分子電解質膜、これを備える膜－電極接合体、及びこれを備える固体高分子型燃料電池の提供。

明　細　書

発明の名称 ：

高分子電解質、高分子電解質膜、膜－電極接合体、および固体高分子型燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子型燃料電池に有用な高分子電解質、高分子電解質膜、膜－電極接合体、および固体高分子型燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境にやさしく、クリーンな発電システムとして燃料電池が注目されている。燃料電池は、電解質の種類によって、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、リン酸型、固体高分子型等に分類される。これらのうち、高分子電解質膜を電極（アノードおよびカソード）で挟んだ構造からなり、アノードに還元剤からなる燃料を、カソードに酸化剤を供給することにより発電する固体高分子型燃料電池は、低温作動性、小型軽量化などの観点から、自動車用電源やポータブル機器電源、さらに電気と熱を同時利用する家庭用コージェネレーションシステムなどへの適用が検討されている。

[0003] 固体高分子型燃料電池は、低湿度下での高出力化、湿潤時の高耐久性の両立が求められている。この要求は水素燃料を使用する固体高分子型燃料電池において特に強い。

[0004] 低湿度下での高出力化を図るため、通常、高分子電解質膜に用いる高分子電解質のイオン交換容量を高めることでプロトン伝導性を上げる手段が講じられるが、その場合、湿潤時には高分子電解質膜の膨潤が大きくなり機械的強度も低下し、固体高分子型燃料電池の長期運転において高分子電解質膜がクリープしやすくなり、固体高分子型燃料電池の耐久性が低下する等の問題が生じる。また、高分子電解質膜の厚さを薄くすることで高分子電解質膜の膜抵抗を低減し、高出力化を図る手法も提案されているが、高分子電解質膜の機械的強度が低下する、高分子電解質膜をガス拡散電極と接合させて膜－

電極接合体を作成する場合の加工性が悪くなる、等の別の課題が生じる。

そこで、機械的強度の改善策として高分子電解質とポリテトラフルオロエチレンの多孔質フィルムなどの補強材からなる電解質複合膜を高分子電解質膜として用いることも提案されている（特許文献１参照）が、補強材のプロトン伝導性が低いために、電解質複合膜の膜抵抗が高くなり、発電特性が悪くなる傾向にあった。

[0005] 一方、高分子電解質膜の湿潤時の機械的強度を高めるため、スルホン化を受けにくいセグメントを末端に有し、スルホン化されやすいセグメントをその間に有するブロックポリマーをスルホン化したブロックポリマーが提案されている（特許文献２参照）。しかしながら、近年の厳しい高性能化の要求には十分応えることができず、なお改良の余地がある。

[0006] このように、固体高分子型燃料電池に使用される高分子電解質において、高いプロトン伝導性と、湿潤時の高い機械的強度を両立した高分子電解質膜が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公平５－７５８３５号公報

特許文献2：特表２００９－５０３１３７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、出力特性と湿潤時の機械的強度を両立した固体高分子型燃料電池を提供することにある。また、さらにこの目的を達成するために、該固体高分子型燃料電池に好適な高分子電解質、これを用いた、機械的強度及び電極との良好な接合性を兼ね備えた高分子電解質膜、及び該高分子電解質膜を備える膜－電極接合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重合体ブロ

ックを構成成分とする共重合体からなる高分子電解質において、該重合体ブロックの種類と結合順序を特定することによって上記課題を解決することを見出し、本発明を完成した。

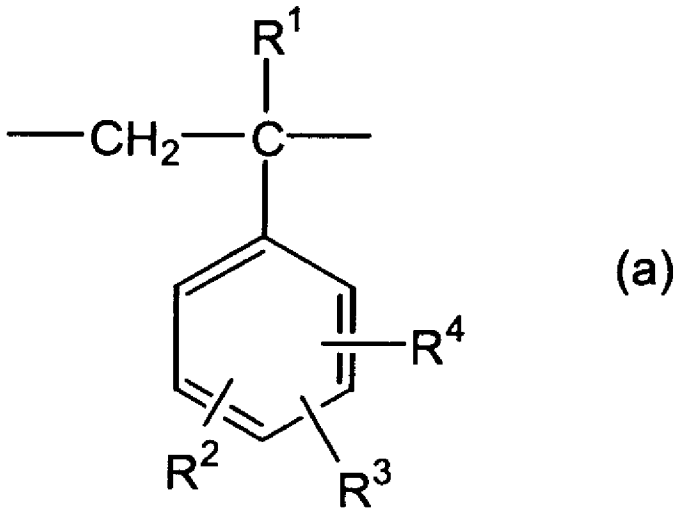
[0010] すなわち、本発明は、

［１］ イオン伝導性基を有する２つの重合体ブロック（Ａ）と、イオン伝導性を有しない１つの重合体ブロック（Ｂ）と、イオン伝導性を有しない４つの重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とする共重合体からなる高分子電解質であって、前記重合体ブロック（Ｂ）は前記重合体ブロック（Ｃ）よりも軟化温度が２０℃以上低く、前記重合体ブロック（Ａ）および前記重合体ブロック（Ｂ）の両端が前記重合体ブロック（Ｃ）と結合していることを特徴とする高分子電解質；

［２］ 前記重合体ブロック（Ａ）が、芳香族ビニル化合物単位の繰り返し単位から構成されることを特徴とする上記［１］に記載の高分子電解質；

［３］ 前記重合体ブロック（Ｃ）が、下記の一般式（ａ）

[0011] [化1]



(a)

[0012] （式中、R^1は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、R^2～R^4はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数３～８のアルキル基を表すが、少なくとも１つは炭素数３～８のアルキル基を表す）で表される芳香族ビニル系化合物単

位の繰り返し単位から構成されることを特徴とする上記［１］または［２］に記載の高分子電解質；

［４］　前記重合体ブロック（Ｂ）が、炭素数２～８のアルケン単位及び炭素数４～８の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位から構成されることを特徴とする上記［１］～［３］のいずれかに記載の高分子電解質；

［５］　前記イオン伝導性基が－SO_3M又は－PO_3HM（式中、Ｍは水素原子、アンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンを表す）で表される基である上記［１］～［４］のいずれかに記載の高分子電解質；

［６］　上記［１］～［５］のいずれかに記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜；

［７］　上記［６］に記載の高分子電解質膜を備える膜－電極接合体；および

［８］　上記［７］に記載の膜－電極接合体を備える固体高分子型燃料電池を提供する。

発明の効果

[0013]　本発明の高分子電解質を成す重合体ブロック（Ａ）、重合体ブロック（Ｂ）及び重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とする共重合体は、ミクロ相分離を起こすことで、イオン伝導性基を有する重合体ブロック（Ａ）同士が集合し、イオンチャンネルが形成され、プロトン等のイオンの通り道となる。また、重合体ブロック（Ｂ）は、重合体ブロック（Ｃ）よりも軟化温度が２０℃以上低い重合体ブロックである。重合体ブロック（Ｂ）と重合体ブロック（Ｃ）の軟化温度の間の温度を使用温度域とすることで、本発明の高分子電解質は所望の性能を得ることができる。

すなわち、本発明の高分子電解質は、重合体ブロック（Ｂ）の軟化温度よりも高い温度で使用することで、弾力性を帯び、かつ柔軟になる。また、前記重合体ブロック（Ｃ）の軟化温度よりも低い温度で使用することで、使用温度での形態安定性、耐久性、耐熱性、湿潤下での機械的強度等が改善され

る。また、重合体ブロック（Ｂ）の軟化温度が低いことで、膜－電極接合体や固体高分子型燃料電池の作成にあたっての成型性（組立性、接合性、締付性など）が改善される。

[0014] 本発明の高分子電解質は、前記重合体ブロック（Ａ）の両端が前記重合体ブロック（Ｃ）と結合していることから、湿潤時にイオン伝導性基を有する重合体ブロック（Ａ）が形成するイオンチャンネルが含水した場合においても、高分子電解質膜にした際の形態安定性、耐久性、耐熱性、湿潤時の機械的強度等を改善できる。また、イオン伝導性基を有する重合体ブロック（Ａ）が２つ存在することにより、イオン伝導性基同士の相互作用により擬似架橋構造を形成しやすくなり、含水時の耐久性を向上できる。また、重合体ブロック（Ｂ）の両端が前記重合体ブロック（Ｃ）と結合していることにより、高分子電解質膜にした際に、使用温度域において靭性をより高めることができる。

[0015] また、本発明の高分子電解質は、前記重合体ブロック（Ｂ）の両端が前記重合体ブロック（Ｃ）と結合していることから、使用温度域において良好なゴム弾性を発現し、高分子電解質膜の引裂き強度などの機械的強度が高くなる。

[0016] なおここで、「ミクロ相分離」とは微視的な意味での相分離を意味し、より詳しくは形成されるドメインサイズが可視光の波長（３８００～７８００Å）以下である相分離を意味するものとする。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の高分子電解質は、イオン伝導性基を有する２つの重合体ブロック（Ａ）と、イオン伝導性を有しない１つの重合体ブロック（Ｂ）と、イオン伝導性を有しない４つの重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とする共重合体からなる。

本発明の高分子電解質を成す共重合体は単一である必要はなく、複数種の混合物であってもよい。また、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の重合

体、低分子量有機化合物、無機化合物などを含んでもよい。また、本発明の高分子電解質を成す共重合体を構成する２つの重合体ブロック（Ａ）、４つの重合体ブロック（Ｃ）の構造（構成繰り返し単位、重合度、イオン伝導性基の割合など）はそれぞれ同じである必要はなく、それぞれイオン伝導性基を有する重合体ブロック、イオン伝導性を有しない重合体ブロックであればよい。

[0018] ＜重合体ブロック（Ａ）＞

本発明の高分子電解質を成す共重合体は、イオン伝導性基を有する２つの重合体ブロック（Ａ）を構成成分とする。

上記の重合体ブロック（Ａ）としては、芳香族ビニル化合物単位を繰り返し単位とする重合体ブロック、ポリエーテルケトンブロック、ポリスルフィドブロック、ポリホスファゼンブロック、ポリフェニレンブロック、ポリベンゾイミダゾールブロック、ポリエーテルスルホンブロック、ポリフェニレンオキシドブロック、ポリカーボネートブロック、ポリアミドブロック、ポリイミドブロック、ポリ尿素ブロック、ポリスルホンブロック、ポリスルホネートブロック、ポリベンゾオキサゾールブロック、ポリベンゾチアゾールブロック、ポリフェニルキノキサリンブロック、ポリキノリンブロック、ポリトリアジンブロック、ポリアクリレートブロック、ポリメタクリレートブロック等の各重合体ブロックにイオン伝導性基を導入した重合体ブロックが挙げられ、中でも芳香族ビニル化合物単位を繰り返し単位とする重合体ブロック、ポリエーテルケトンブロック、ポリスルフィドブロック、ポリホスファゼンブロック、ポリフェニレンブロック、ポリベンゾイミダゾールブロック、ポリエーテルスルホンブロック、ポリフェニレンオキシドブロックから選ばれる重合体ブロックにイオン伝導性基を導入した重合体ブロックが好ましく、合成が容易であるという観点から、芳香族ビニル化合物単位を繰り返し単位とする重合体ブロックにイオン伝導性基を導入した重合体ブロックがより好ましい。

[0019] 上記の芳香族ビニル化合物単位が有する芳香環は炭素環式芳香環であるの

が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等が挙げられる。

[0020] これら芳香族ビニル化合物単位を形成できる単量体の具体例として、スチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、４－エチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，５－ジメチルスチレン、３，５－ジメチルスチレン、２－メトキシスチレン、３－メトキシスチレン、４－メトキシスチレン、ビニルビフェニル、ビニルターフェニル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、４－フェノキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物が挙げられる。

重合体ブロック（Ａ）は、これらの芳香族ビニル化合物を重合する工程を含む重合によって得られた共重合体の重合体ブロック（Ａ）に相当する部分（重合体ブロック（Ａ）のイオン伝導性基を水素に置換した構造からなる前駆体ブロックであり、以下、「重合体ブロック（A_0）」と称する場合がある）に選択的にイオン伝導性基を導入することで製造できる。その場合、これら単量体の芳香環上には、イオン伝導性基を導入する反応を阻害する官能基がないことが望ましい。例えば、スチレンの芳香環上の水素（特に４位の水素）がアルキル基（特に炭素数３以上のアルキル基）などで置換されているとイオン伝導性基の導入が困難な場合があるので、該芳香環は他の官能基で置換されていないか、アリール基などのそれ自体がイオン伝導性基を導入可能な置換基で置換されていることが好ましく、イオン伝導性基の導入容易性、イオン伝導性基の高密度化などの観点から、スチレン、ビニルビフェニルがより好ましい。

[0021] また、上記の芳香族ビニル化合物のビニル基上の水素原子のうち、芳香環のα－位の炭素（α－炭素）に結合した水素原子が他の置換基で置換され、α－炭素が４級炭素である構造のものでもよい。α－炭素原子に結合した水素原子が置換されていてもよい置換基としては、炭素数１～４のアルキル基（メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、もしくはｔｅｒｔ－ブチル基）、炭素数

１～４のハロゲン化アルキル基（クロロメチル基、２－クロロエチル基、３－クロロエチル基等）又はフェニル基を挙げることができる。該置換基を有する芳香族ビニル化合物としては、α－メチルスチレン、α－メチル－４－メチルスチレン、α－メチル－２－メチルスチレン、α－メチル－４－エチルスチレン、１，１－ジフェニルエチレンが好ましい。

[0022] これら芳香族ビニル化合物は１種又は２種以上組み合わせて重合体ブロック（Ａ）を形成する際の単量体として使用できる。２種以上組み合わせて単量体として使用する場合、スチレン、α－メチルスチレン、４－メチルスチレン、４－エチルスチレン、α－メチル－４－メチルスチレン、α－メチル－２－メチルスチレンから２種以上を選択することが好ましい。これらの２種以上を共重合させて、重合体ブロック（Ａ）のイオン伝導性基を水素に置換した構造からなる重合体ブロック（A_0）を形成する場合の共重合方法は、ランダム共重合が好ましい。

[0023] 重合体ブロック（Ａ）は、本発明の効果を損なわない範囲内で１種もしくは複数の他の単量体単位を含んでいてもよい。かかる他の単量体単位を構成できる単量体としては、例えば、炭素数４～８の共役ジエン（１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、イソプレン、１，３－ヘキサジエン、２，４－ヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－エチル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘプタジエン等）、炭素数２～８のアルケン（エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、１－ヘプテン、２－ヘプテン、１－オクテン、２－オクテン等）、（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル等）、ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等）、ビニルエーテル（メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等）等が挙げられる。上記他の単量体との共重合方法はランダム共重合が望ましい。

[0024] 重合体ブロック（Ａ）が芳香族ビニル化合物単位を繰り返し単位とする場

合、重合体ブロック（Ｂ）とのミクロ相分離を起こす上で有利であり、この結果イオン伝導性を高めることができる。

[0025] 重合体ブロック（A_0）の分子量は、標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、１，０００～１００，０００の範囲から選択されるのが好ましく、２，０００～７０，０００の範囲から選択されるのがより好ましく、３，０００～５０，０００の範囲から選択されるのが更に好ましく、４，０００～３０，０００の範囲から選択されるのが特に好ましい。

[0026] 重合体ブロック（A_0）の分子量は、高分子電解質膜の性状、要求性能、他の重合体成分等によって適宜選択される。かかる分子量が大きい場合、高分子電解質膜の機械的強度が高くなる傾向にあるが、１００，０００よりも大きいと高分子電解質の成形、製膜が困難になる場合がある。また、かかる分子量が１，０００よりも小さい場合、ミクロ相分離構造、ひいては、イオンチャンネルを形成しにくくなるため、イオン伝導性を示さなくなる傾向にあり、また機械的強度が低くなる傾向にある。

[0027] また、重合体ブロック（Ａ）は、本発明の効果を損なわない範囲内で公知の方法により架橋されていてもよい。架橋を導入することにより、重合体ブロック（Ａ）が形成するイオンチャンネル相が膨潤しにくくなり、電解質膜中の構造が保持されやすく、性能が安定しやすい傾向にある。

[0028] 本発明の高分子電解質における重合体ブロック（Ａ）はイオン伝導性基を有することが必要である。本発明でイオン伝導性に言及する場合のイオンとしてはプロトンなどが挙げられる。イオン伝導性基としては、該高分子電解質を用いて作製される高分子電解質膜、膜－電極接合体が十分なイオン伝導度を発現できるような基であれば特に限定されないが、中でも－SO_3M又は－PO_3HM、－CO_2M（式中、Ｍは水素原子、アンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンを表す）で表されるスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボキシル基又はそれらの塩を用いることができ、特に高いイオン伝導性を示す観点から、－SO_3M又は－PO_3HM（式中、Ｍは水素原子、アンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンを表す）で表されるスルホン酸基、ホスホン酸基

又はそれらの塩が好適に用いられる。

[0029] 重合体ブロック（Ａ）中の繰り返し単位は、全てがイオン伝導性基を有する必要はなく、性能に応じて適宜イオン伝導性基の量を加減できる。重合体ブロック（Ａ）中のイオン伝導性基の位置については特に制限はないが、通常は重合体ブロック（Ａ）中にランダムに導入する。繰り返し単位として芳香環を有する化合物がある場合、イオンチャンネル形成を容易にする観点から、芳香環上に導入するのが好ましい。また、芳香族ビニル化合物単位が繰り返し単位である場合、該芳香族ビニル化合物単位の芳香環上にイオン伝導性基を導入することで高分子電解質の耐ラジカル性を向上させるのに特に有効である。

[0030] イオン伝導性基の導入量は、得られる高分子電解質膜の要求性能等によって適宜選択されるが、固体高分子型燃料電池用の高分子電解質膜として使用するのに十分なイオン伝導性を発現するためには、通常、高分子電解質のイオン交換容量が０．８０ｍｅｑ／ｇ以上となるような量であることが好ましく、１．３０ｍｅｑ／ｇ以上となるような量であることがより好ましく、１．４０ｍｅｑ／ｇ以上であるのが更に好ましく、１．８０ｍｅｑ／ｇ以上であるのが特に好ましい。高分子電解質のイオン交換容量の上限については、イオン交換容量が大きくなりすぎると親水性が高まり耐水性が不十分になる傾向となるので、４．００ｍｅｑ／ｇ以下であるのが好ましく、３．８０ｍｅｑ／ｇ以下であるのがより好ましく、３．６０ｍｅｑ／ｇ以下であるのが更に好ましい。

[0031] ＜重合体ブロック（Ｂ）＞

本発明の高分子電解質を成す共重合体は、イオン伝導性を有しない１つの重合体ブロック（Ｂ）を構成成分とする。

本発明の高分子電解質膜は、重合体ブロック（Ｂ）によって、使用温度域において、弾力性を帯び、かつ柔軟になり、膜－電極接合体や固体高分子型燃料電池の作成にあたっては成型性（組立性、接合性、締付性など）に優れる。

[0032] ここで、重合体ブロック（Ｂ）とは、イオン伝導性を有さず、軟化温度（すなわち、該重合体ブロックが独立して重合体となった場合の軟化温度）が、重合体ブロック（Ｃ）の軟化温度（すなわち該重合体ブロックが独立して重合体となった場合の重合体の軟化温度）よりも２０℃以上低い重合体ブロックである。

ここで、共重合体を構成する各重合体ブロック（Ｃ）の軟化温度が異なる場合は、最も低い軟化温度を示す重合体ブロック（Ｃ）よりも、重合体ブロック（Ｂ）の軟化温度が２０℃以上低い。幅広い使用温度域において高い弾力性を帯び、かつ柔軟性を発揮しやすいことから、重合体ブロック（Ｂ）の軟化温度は、重合体ブロック（Ｃ）よりも４０℃以上低いことが好ましく、７０℃以上低いことがより好ましい。

かかる重合体ブロック（Ｂ）を構成する繰り返し単位としては、炭素数２～８のアルケン単位、炭素数５～８のシクロアルケン単位、炭素数７～１０のビニルシクロアルカン単位、炭素数７～１０のビニルシクロアルケン単位、炭素数４～８の共役ジエン単位、炭素数５～８の共役シクロアルカジエン単位、炭素数１～１２の側鎖を有するアクリル酸エステル単位、および炭素数１～１２の側鎖を有するメタクリル酸エステル単位が挙げられる。これらの群から選ばれる繰り返し単位は単独または２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0033] 好適な使用温度域や成型温度との兼ね合いから、重合体ブロック（Ｂ）の軟化温度は５０℃以下であることが好ましく、４０℃以下であることがより好ましく、３０℃以下であることが更に好ましい。

[0034] このような繰り返し単位を構成する単量体のうち、炭素数２～８のアルケンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、１－ヘプテン、２－ヘプテン、１－オクテン、２－オクテンなど、炭素数５～８のシクロアルケンとしてはシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンおよびシクロオクテンなど、炭素数７～１０のビニルシクロアルカンとしてはビ

ニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタンなど、炭素数７～１０のビニルシクロアルケンとしてはビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプテン、ビニルシクロオクテンなど、炭素数４～８の共役ジエンとしては１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、イソプレン、１，３－ヘキサジエン、２，４－ヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－エチル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘプタジエン、など、炭素数５～８の共役シクロアルカジエンとしては、シクロペンタジエン、１，３－シクロヘキサジエンなど、炭素数１～１２の側鎖を有するアクリル酸エステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチルなど、炭素数１～１２の側鎖を有するメタクリル酸エステルとしてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルなどがそれぞれ挙げられる。これら単量体は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。２種以上の単量体を共重合させて重合体ブロック（Ｂ）を形成する場合、共重合方法はランダム共重合が好ましい。また、共重合に供する単量体が炭素－炭素二重結合を複数有する場合にはそのいずれが重合に用いられてもよく、共役ジエンの場合には１，２－結合であっても１，４－結合であってもよい。

[0035] 重合体ブロック（Ｂ）を形成するための単量体が、ビニルシクロアルケン、共役ジエン、共役シクロアルカジエンのように炭素－炭素二重結合を複数有している場合には、通常、重合後の重合体ブロックに炭素－炭素二重結合が残る。このように重合体ブロックが炭素－炭素二重結合を有している場合、耐熱劣化性の向上などの観点から、かかる炭素－炭素二重結合はその３０モル%以上が水素添加されているのが好ましく、５０モル%以上が水素添加されているのがより好ましく、８０モル%以上が水素添加されているのが更に好ましい。

炭素－炭素二重結合の水素添加率は、一般に用いられている方法、例えば、ヨウ素価測定法、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定等によって算出することができる。この

ように重合体ブロック（Ｂ）が炭素－炭素二重結合を有しない、あるいは低減した構造とすることで、高分子電解質膜の劣化が抑制できる。

[0036] 重合体ブロック（Ｂ）は、高分子電解質膜にした際に、使用温度領域において弾力性を帯び、かつ柔軟になり、膜－電極接合体や固体高分子型燃料電池の作成にあたって成型性（組立性、接合性、締付性など）を改善しやすい観点から、炭素数２～８のアルケン単位、炭素数５～８のシクロアルケン単位、炭素数７～１０のビニルシクロアルケン単位、炭素数４～８の共役ジエン単位及び炭素数５～８の共役シクロアルカジエン単位よりなる群から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位からなる重合体ブロックであることが好ましく、炭素数３～８のアルケン単位、炭素数４～８の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位からなる重合体ブロックであることがより好ましく、炭素数４～６のアルケン単位、炭素数４～６の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位からなる重合体ブロックであることが更に好ましい。上記で、アルケン単位として最も好ましいのはイソブテン単位、１，３－ブタジエン単位の二重結合を飽和させた構造単位（１－ブテン単位、２－ブテン単位）、イソプレン単位の二重結合を飽和させた構造単位（２－メチル－１－ブテン単位、３－メチル－１－ブテン単位、２－メチル－２－ブテン単位）であり、特に柔軟性の高さから１，３－ブタジエン単位の二重結合を飽和した構造単位（１－ブテン単位、２－ブテン単位）の併用またはイソプレン単位の二重結合を飽和した構造単位（２－メチル－１－ブテン単位、３－メチル－１－ブテン単位、２－メチル－２－ブテン単位）が最も好ましい。共役ジエン単位として最も好ましいのは１，３－ブタジエン単位、イソプレン単位である。

また、本発明の高分子電解質を製造するにあたり、イオン伝導性基を有しない共重合体を重合した後にイオン伝導性基を導入して重合体ブロック（Ａ）を形成する場合、重合体ブロック（Ｂ）が飽和炭化水素構造であれば、重合体ブロック（Ｂ）にはイオン伝導性基が導入されにくいため好ましい。

[0037] また、重合体ブロック（Ｂ）を形成するための単量体としては、上記単量

体以外に、使用温度領域において高分子電解質に弾力性を与えるという重合体ブロック（Ｂ）の目的を損なわない範囲で、他の単量体、例えばスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル系化合物；塩化ビニル等のハロゲン含有ビニル化合物、ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等）、ビニルエーテル（メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等）等を使用してもよい。この場合上記単量体と他の単量体との共重合方法はランダム共重合であることが好ましい。これら他の単量体の使用量は好ましくは５モル%以下である。

[0038] 重合体ブロック（Ｂ）の分子量は、標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、５，０００～２５０，０００の範囲から選択されるのが好ましく、７，０００～１５０，０００の範囲から選択されるのがより好ましく、８，０００～１００，０００の範囲から選択されるのが更に好ましく、１０，０００～７０，０００の範囲から選択されるのが特に好ましい。

[0039] ＜重合体ブロック（Ｃ）＞

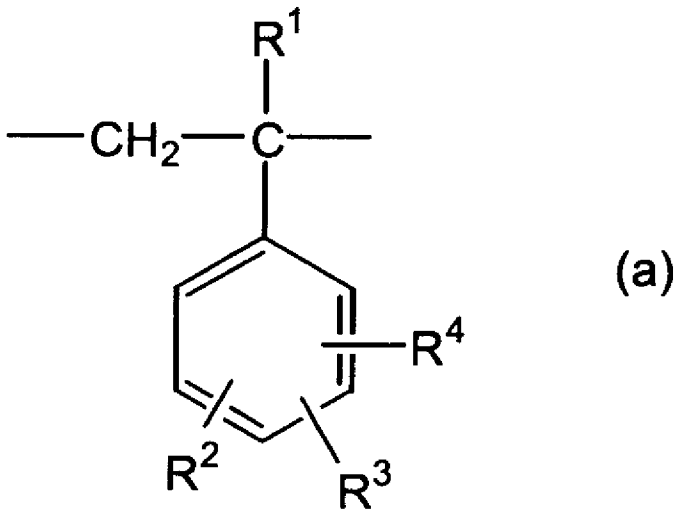
本発明の高分子電解質を成すブロック共重合体は、イオン伝導性を有しない４つの重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とする。

重合体ブロック（Ｃ）は、拘束相として機能する。幅広い使用温度域において拘束機能を発揮しやすいことから、重合体ブロック（Ｃ）の軟化温度（すなわち、該重合体ブロックが独立して重合体となった場合の重合体の軟化温度）は８０℃以上であることが好ましく、９０℃以上であることがより好ましく、１００℃以上であることが更に好ましい。

[0040] 重合体ブロック（Ｃ）としては、芳香族ビニル化合物単位を主たる繰り返し単位とする重合体ブロック、ポリエーテルケトンブロック、ポリスルフィドブロック、ポリホスファゼンブロック、ポリフェニレンブロック、ポリベンゾイミダゾールブロック、ポリエーテルスルホンブロック、ポリフェニレンオキシドブロック、ポリカーボネートブロック、ポリアミドブロック、ポリイミドブロック、ポリ尿素ブロック、ポリスルホンブロック、ポリスルホネートブロック、ポリベンゾオキサゾールブロック、ポリベンゾチアゾール

ブロック、ポリフェニルキノキサリンブロック、ポリキノリンブロック、ポリトリアジンブロック、ポリアクリレートブロック、ポリメタクリレートブロック等が挙げられ、中でも芳香族ビニル化合物単位を主たる繰り返し単位とする重合体ブロックが好ましい。特に重合体ブロック（Ｃ）が、下記の一般式（ａ）

[0041] [化2]



[0042] （式中、R^1は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、R^2～R^4はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数３～８のアルキル基を表すが、少なくとも１つは炭素数３～８のアルキル基を表す）で表される芳香族ビニル系化合物単位の繰り返し単位から構成される場合、合成が容易であり、かつ拘束機能を得やすいという観点から好ましい。

すなわち、イオン伝導性基を有しない共重合体を重合後にイオン伝導性基を導入して重合体ブロック（Ａ）を形成する場合に、R^2～R^4によって重合体ブロック（Ｃ）へのイオン伝導性基の導入が妨げられるので好ましい。また、軟化温度が比較的高くなるので、使用温度域を広くできる。

[0043] 上記一般式（ａ）で表される芳香族ビニル系化合物単位の繰り返し単位を形成できる単量体としては、４－イソプロピルスチレン、４－ｎ－プロピルスチレン、４－イソプロピルスチレン、４－ｎ－ブチルスチレン、４－イソ

ブチルスチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、４－ｎ－オクチルスチレン、α－メチル－４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチル－４－イソプロピルスチレン、などの芳香族ビニル化合物が挙げられる。

[0044] これらは１種又は２種以上組み合わせて使用できるが、中でも４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、４－イソプロピルスチレン、α－メチル－４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチル－４－イソプロピルスチレンが好ましい。これらの２種以上を共重合させる場合の共重合方法はランダム共重合が好ましい。

[0045] 重合体ブロック（Ｃ）は、本発明の効果を損なわない範囲内で１種もしくは複数の他の単量体単位を含んでいてもよい。かかる他の単量体としては、例えば、炭素数４～８の共役ジエン（１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、イソプレン、１，３－ヘキサジエン、２，４－ヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－エチル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘプタジエン等）、炭素数２～８のアルケン（エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、１－ヘプテン、２－ヘプテン、１－オクテン、２－オクテン等）、（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル等）、ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等）、ビニルエーテル（メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等）等が挙げられる。上記他の単量体との共重合方法はランダム共重合であることが好ましい。これら単量体の使用量は好ましくは５モル%以下である。

[0046] 重合体ブロック（Ｃ）の分子量は、高分子電解質の性状、要求性能、他の重合体成分等によって適宜選択される。かかる分子量は、標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、１，０００～５０，０００の範囲から選択されるのが好ましく、１，５００～３０，０００の範囲から選択されるのがより好ましく、２，０００～２０，０００の範囲から選択されるのが更に

好ましい。重合体ブロック（Ｃ）の分子量が大きい場合、高分子電解質の機械的強度が高くなる傾向にあるが、５０，０００よりも大きいと高分子電解質の成形、製膜が困難になる。重合体ブロック（Ｃ）の分子量が１，５００よりも小さい場合、機械的強度が低くなる傾向にあり、必要性能に応じて分子量を適宜選択することが重要である。

[0047] ［高分子電解質］

本発明の高分子電解質は、イオン性基を有する２つの重合体ブロック（Ａ）とイオン性基を有しない１つの重合体ブロック（Ｂ）とイオン性基を有しない４つの重合体ブロック（Ｃ）とを構成成分とした共重合体からなる。さらにその構造を規定することで、高いプロトン伝導性と、湿潤時の高い機械的強度を両立することができる。

[0048] 具体的には、前記重合体ブロック（Ａ）の両端が、拘束相として機能する前記重合体ブロック（Ｃ）と結合している。重合体ブロック（Ａ）はイオン伝導性基を有することから、湿潤時に重合体ブロック（Ａ）が形成するイオンチャンネルが含水し、膨潤することにより、イオン伝導性は高くなる傾向にあるが、機械的強度が低下する傾向にある。重合体ブロック（Ａ）の両端が、湿潤時においても拘束相として機能する前記重合体ブロック（Ｃ）と結合していることで、強度の低下を抑制できる傾向にある。

[0049] また、前記重合体ブロック（Ｂ）は、高分子電解質膜にした際、使用温度領域において弾力性、柔軟性を担う相として機能する。強靭性を高めるために、本発明の高分子電解質においては、重合体ブロック（Ｂ）の両端が、拘束相として機能する重合体ブロック（Ｃ）と結合している。重合体ブロック（Ａ）は、乾燥時には拘束相としての機能も有するが、湿潤時には重合体ブロック（Ａ）が形成するイオンチャンネルが含水し、膨潤することにより、拘束相としての能力が低減する。それ故、重合体ブロック（Ｂ）の両端を、湿潤時においても拘束相として機能する前記重合体ブロック（Ｃ）で結合することで、湿潤時においても強度の低下を抑制できる傾向にある。

[0050] また、該共重合体を用いた高分子電解質膜は機械的強度が高い。これは該

共重合体における重合体ブロックが－（Ａ）－（Ｃ）－（Ｂ）－のブロック構造を含んでいることに起因すると考えられる。

一般に重合体ブロック（Ｙ）を間に挟むＸ－Ｙ—Ｚ型ブロック共重合体は、重合体ブロック（Ｘ）と重合体ブロック（Ｚ）がそれぞれ他のポリマーとドメインを形成し、重合体ブロック（Ｙ）を挟むブリッジ構造を形成することで機械的強度を発現する（この際、重合体ブロック（Ｙ）がとる鎖の形態をブリッジ鎖と呼ぶ）。一方、ブロック共重合体がループ構造を形成して重合体ブロック（Ｘ）と重合体ブロック（Ｚ）が同じドメインを構成すると前記ブリッジ構造の比率が低下するので機械的強度が低下する。すなわちループ構造を低減し、ブリッジ構造を増やすことで機械的強度を高めることができる。

本発明の高分子電解質を成す共重合体は、重合体ブロックが－（Ａ）－（Ｃ）－（Ｂ）－のブロック構造を取ることでブリッジ構造のみとなり、重合体ブロック（Ｃ）がブリッジ鎖を形成することにより、高分子電解質膜としての機械的強度が高くなる傾向にある。

[0051] 本発明の高分子電解質を成す共重合体の構造は、イオン伝導性基を有する２つの重合体ブロック（Ａ）と、イオン伝導性を有しない１つの重合体ブロック（Ｂ）と、イオン伝導性を有しない４つの重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とするＣ－Ａ－Ｃ－Ｂ－Ｃ－Ａ－Ｃヘプタブロック共重合体、Ｃ－Ａ－Ｃ－Ａ－Ｃ－Ｂ－Ｃヘプタブロック共重合体が挙げられる

[0052] 重合体ブロック（$Ａ_0$）２つの総量と重合体ブロック（Ｃ）４つの総量との質量比は、８０：２０～１０：９０であるのが好ましく、７５：２５～１５：８５であるのがより好ましく、６５：３５～２０：８０であるのが更に好ましい。前記重合体ブロック（Ｃ）の質量比が小さくなりすぎると、乾燥時、及び湿潤時の強度を保持しにくくなる。また、前記重合体ブロック（$Ａ_0$）の質量比が小さくなりすぎると、該重合体ブロックに導入されるイオン伝導性基の量が少なくなり、高分子電解質膜にした際のイオン伝導性を充分に確保することがしにくくなる。

[0053] 重合体ブロック（Ｂ）と重合体ブロック（Ｃ）４つの総量との質量比は、８５：１５～５：９５であるのが好ましく、７５：２５～１０：９０であるのがより好ましく、７０：３０～１２：８８であるのが更に好ましい。１つの前記重合体ブロック（Ｃ）の質量比が小さくなりすぎると、電解質膜としての強度を保持しにくくなる。また、１つの前記重合体ブロック（Ｂ）の質量比が小さくなりすぎると、強靭性を保持しにくくなり、脆くなる傾向にある。

[0054] また、本発明の高分子電解質を成す共重合体の数平均分子量は特に制限されないが、イオン伝導性基が導入されていない状態での標準ポリスチレン換算の数平均分子量として、通常、１１，０００～５００，０００の範囲から選択されるのが好ましく、１４，０００～３５０，０００の範囲から選択されるのがより好ましく、１７，０００～２５０，０００の範囲から選択されるのが更に好ましく、２０，０００～２００，０００の範囲から選択されるのが特に好ましい。

[0055] 本発明の高分子電解質を成す共重合体の製造方法に関しては、特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、イオン伝導性基を有しない共重合体を製造した後、イオン伝導性基を導入する方法が好ましい。

[0056] 本発明の高分子電解質を製造するにあたって、複数種の単量体を共重合して、重合体ブロック（A_0）、重合体ブロック（Ｂ）、重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とするイオン伝導性基を有しない共重合体を得た後、重合体ブロック（A_0）にイオン伝導性基を導入することで製造する場合、かかるイオン伝導性基を有しない共重合体の共重合の方法は、重合体ブロック（A_0）、重合体ブロック（Ｂ）、重合体ブロック（Ｃ）を構成する単量体単位の種類、分子量等によって、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法等から適宜選択されるが、工業的な容易さから、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法が好ましく選択される。特に、分子量制御、分子量分布制御、重合体構造制御、重合体ブロック（A_0）と重合体ブロック（Ｂ）と重合体ブロック（Ｃ）との結合の容易さ等からいわゆるリビング

重合法が好ましく、具体的にはリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法、リビングカチオン重合法が好ましい。

[0057] 本発明の高分子電解質を成す共重合体の製造方法の例を以下に説明する。ここではイオン伝導性基を有しない共重合体を製造した後に、イオン伝導性基を導入する方法を示す。

[0058] まず、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物を主たる繰り返し単位とする重合体ブロック（Ｃ）、スチレン等の芳香族ビニル系化合物を主たる繰り返し単位とする重合体ブロック（A_0）及び共役ジエン等からなる重合体ブロック（Ｂ）を構成成分とする、イオン伝導性を有しないブロック共重合体の製造方法について述べる。この場合、工業的容易さ、分子量、分子量分布、重合体ブロック（Ｃ）、重合体ブロック（Ｂ）及び重合体ブロック（A_0）の結合の容易さ等からリビングアニオン重合法が好ましい。

具体的には、シクロヘキサン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、１０～１００℃の温度条件下で、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン等の芳香族ビニル系化合物を重合し、その後スチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、共役ジエン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、スチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレンを逐次重合させＣ－A_0－Ｃ－Ｂ－Ｃ－A_0―Ｃ型ブロック共重合体を得る方法、等を採用／応用することができる。

[0059] このようにして製造された共重合体は、重合体ブロック（Ｂ）を構成する炭素数４～８の共役ジエン単位の二重結合の水素添加反応に供してもよい。該水素添加反応の方法としては、アニオン重合等で得られた共重合体の溶液を耐圧容器に仕込み、Ｎｉ／Ａｌ系等のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒を用いて、水素雰囲気下において水素添加反応を行う方法を例示できる。

[0060] 次に、該イオン伝導性基を有しない共重合体にイオン伝導性基を導入して、本発明の高分子電解質を成す共重合体を得る方法について述べる。

まず、共重合体にスルホン酸基を導入する方法について述べる。スルホン化は、公知のスルホン化の方法で行える。このような方法としては、共重合体の有機溶媒溶液や懸濁液を調製し、スルホン化剤を添加し混合する方法や

共重合体に直接ガス状のスルホン化剤を添加する方法等が例示される。

[0061] 使用するスルホン化剤としては、硫酸、硫酸と脂肪族酸無水物との混合物系、クロロスルホン酸、クロロスルホン酸と塩化トリメチルシリルとの混合物系、三酸化硫黄、三酸化硫黄とトリエチルホスフェートとの混合物系、さらに２，４，６－トリメチルベンゼンスルホン酸に代表される芳香族有機スルホン酸等が例示される。また、使用する有機溶媒としては、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、ヘキサン等の直鎖式脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類等が例示でき、必要に応じて複数の組み合わせから、適宜選択して使用してもよい。

[0062] 得られた目的の共重合体（スルホン化物）を含む反応溶液から、スルホン化物を固形物として取り出す方法としては、水中に反応溶液を注ぎスルホン化物を沈殿させた後に溶媒を常圧留去する方法や、反応溶液中に停止剤としての水を徐々に添加し懸濁せしめ、スルホン化物を析出させた後に溶媒を常圧留去する方法などが挙げられるが、スルホン化物が微分散化し、その後の水での洗浄効率が高くなる観点から、反応溶液中に停止剤としての水を徐々に添加し、懸濁せしめ、スルホン化物を析出させる方法が好適に用いられる。

[0063] 次に、共重合体にホスホン酸基を導入する方法について述べる。ホスホン化は、公知のホスホン化の方法で行える。具体的には、共重合体の有機溶媒溶液や懸濁液を調製し、無水塩化アルミニウムの存在下、該共重合体をクロロメチルエーテル等と反応させ、芳香環にハロメチル基を導入後、これに三塩化リンと無水塩化アルミニウムを加えて反応させ、さらに加水分解反応を行ってホスホン酸基を導入する方法などが挙げられる。あるいは、該共重合体に三塩化リンと無水塩化アルミニウムを加えて反応させ、芳香環にホスフィン酸基を導入後、硝酸によりホスフィン酸基を酸化してホスホン酸基とする方法が例示できる。

[0064] スルホン化又はホスホン化の程度としては、共重合体のイオン交換容量が好ましくは０．８０ｍｅｑ／ｇ以上、より好ましくは１．３０ｍｅｑ／ｇ以

上、更に好ましくは１．４０ｍｅｑ／ｇ以上、特に好ましくは１．８０ｍｅｑ／ｇ以上になるまで、しかし、好ましくは４．００ｍｅｑ／ｇ以下、より好ましくは３．８０ｍｅｑ／ｇ以下、更に好ましくは３．６０ｍｅｑ／ｇ以下であるようにスルホン化またはホスホン化されることが望ましい。これにより実用的なイオン伝導性能が得られる。スルホン化またはホスホン化された共重合体のイオン交換容量、もしくは共重合体における芳香族ビニル系化合物中のスルホン化率又はホスホン化率は、酸価滴定法、赤外分光スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル（^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル）測定等の分析手段を用いて算出することができる。

[0065] イオン伝導性基は、適当な金属イオン（例えばアルカリ金属イオン）あるいは対イオン（例えばアンモニウムイオン）で中和されている塩の形で導入されていてもよい。例えば、適当な方法でイオン交換することにより、スルホン酸基を塩型にしたブロック共重合体を得ることができる。

[0066] 本発明の高分子電解質は、本発明の効果を損なわない限り、各種添加剤、例えば、軟化剤、安定剤、光安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、発泡剤、顔料、染料、増白剤等を各単独で又は２種以上組み合わせて含有していてもよい。

[0067] 軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系もしくは芳香族系のプロセスオイル等の石油系軟化剤、パラフィン、植物油系軟化剤、可塑剤等が挙げられる。

[0068] 安定剤は、フェノール系安定剤、イオウ系安定剤、リン系安定剤等を包含し、具体例としては、２，６－ジーｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ペンタエリスチリル－テトラキス［３－（３，５－ジーｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジーｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、オクタデシル－３－（３，５－ジーｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、トリエチレングリコール－ビス［３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオ

ネート］、２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、２，２，－チオ－ジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロジナマミド）、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ベンジルホスホネート－ジエチルエステル、トリス－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレート、３，９－ビス｛２－［３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ］－１，１－ジメチルエチル｝－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン等のフェノール系安定剤；ペンタエリスリチルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）、ジステアリル３，３’－チオジプロピオネート、ジラウリル３，３’－チオジプロピオネート、ジミリスチル３，３’－チオジプロピオネート等のイオウ系安定剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、ジアステリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト等のリン系安定剤等が挙げられる。

[0069] 本発明の高分子電解質を成す共重合体の含有量は、イオン伝導性の観点から、高分子電解質の９０質量%以上であることが好ましく、９３質量%以上であることがより好ましく、９５質量%以上であることが更に好ましい。

[0070] ［高分子電解質膜］

本発明の高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜として必要な性能、膜強度、ハンドリング性等の観点から、その膜厚が５～２００μｍであることが好ましく、７～１００μｍ程度であることがより好ましい。膜厚が５μｍ未満である場合には、膜の機械的強度やガスの遮断性が不充分となる傾向がある。逆に、膜厚が２００μｍを超えて厚い場合には、膜抵抗が大きくなり、充分なプロトン伝導性が発現しないため、電池の発電特

性が低くなる傾向がある。該膜厚はより好ましくは８～７０μｍである。

[0071] 本発明の高分子電解質膜の作製方法については、かかる作製のための通常の方法であればいずれの方法も採用できるが、例えば、本発明の高分子電解質を成す共重合体及び上記したような添加剤を適当な溶媒と混合して、５質量%以上の該共重合体の均一溶液又は乳化液を調製した後、離型処理済みのＰＥＴフィルム等に、コーターやアプリケーター等を用いて塗布し、適切な条件で溶媒を除去することによって、所望の厚みを有する高分子電解質膜を得る方法などの公知の方法を用いて製膜することができる。

[0072] 本発明の高分子電解質膜を均一溶液を用いて作製する場合には、該均一溶液に使用する溶媒は、高分子電解質の構造を破壊することなく、溶液塗工が可能な程度の粘度の溶液を調製することが可能なものであれば特に制限されない。具体的には、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン等の直鎖式脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール等のアルコール類、あるいはこれらの混合溶媒等が例示できる。

高分子電解質を成す共重合体の重合体ブロックの構成、分子量、イオン交換容量等に応じて、上記に例示した溶媒の中から、１種又は２種以上の組み合わせを適宜選択し使用することができるが、特に強靭性を有する高分子電解質膜を作製しやすい観点から、トルエンとイソブチルアルコールの混合溶媒、トルエンとイソプロピルアルコールの混合溶媒、シクロヘキサンとイソプロピルアルコールの混合溶媒、シクロヘキサンとイソブチルアルコールの混合溶媒、テトラヒドロフラン溶媒、テトラヒドロフランとメタノールの混合溶媒が好ましく、特に、トルエンとイソブチルアルコールの混合溶媒、トルエンとイソプロピルアルコールの混合溶媒が好ましい。

[0073] 高分子電解質膜を本発明の高分子電解質の乳化液を用いて作製する場合について述べる。本発明の高分子電解質は、イオン伝導性基を有する重合体ブ

ロック（Ａ）が親水性、重合体ブロック（Ｂ）及び重合体ブロック（Ｃ）が疎水性であるため保護コロイド形成能があり、界面活性剤を使用することなく乳化物を得ることができる。また、水などの極性溶媒を分散媒に使用することで、極性の高いイオン伝導性基を外殻に有する粒子を容易に製造することができる。

[0074] 上記乳化液を作成する方法としては公知の方法を用いることができるが、狭い粒径分布の乳化物が得られる点で転相乳化法を応用するのが好ましい。即ち、該高分子電解質を適当な有機溶剤に溶解した液を乳化機などで攪拌しながら水等の極性溶剤を加えていく。初期は有機溶剤系の中に水などの極性溶剤が粒子として分散している状態にあるが、極性溶剤がある量を超えると共連続状態となり、急激に粘度が上昇する。さらに極性溶剤を添加すると極性溶剤が連続相、有機溶媒が微粒子となり、粘度は急激に低下する。この方法を用いることで、粒径の揃った乳化液を得ることができる。

[0075] ただし、乳化物の直径が１μｍを超える大粒径である場合、粒子内で高分子電解質が相分離した構造となり、全てのイオン伝導性基が外殻に出てきていないため、イオン伝導性基を有効に使用することができない。したがって、高分子電解質を成す共重合体の分子量や該共重合体の各重合体ブロックの比率にもよるが、平均粒径が１μｍ以下の粒子径になるまで微粒子化するのが望ましい。多くの場合、上記プレ乳化での平均粒径は１μｍ以上となるため、さらなる微分散化が必要となる。

微分散化の手法としては公知の方法を用いることができるが、不純物混入防止の観点でボールミルにおける粉砕用のボールのようなメディアを使用しない方法が好ましい。具体例としては高圧衝突法などが挙げられる。

[0076] また、コーターやアプリケーター等を用いて塗布した後、適切な条件で溶媒を除去することによって、所望の厚みを有する高分子電解質膜を得る場合における溶媒除去の条件は、高分子電解質のスルホン酸基等のイオン伝導性基が脱落する温度以下で、溶媒を完全に除去できる条件であれば任意に選択することが可能である。所望の物性を発現させるため、複数の温度を任意に

組み合わせたり、通風気下と真空下等を任意に組み合わせてもよい。具体的には、６０～１００℃程度の熱風乾燥にて４分以上かけて溶媒を除去する方法や、１００～１４０℃程度の熱風乾燥にて２～４分にて溶媒を除去する方法や、２５℃程度で１～３時間程度、予備乾燥させた後、１００℃程度の熱風乾燥にて数分かけて乾燥する方法や、２５℃程度で１～３時間程度、予備乾燥させた後、２５～４０℃程度の雰囲気下、真空乾燥にて１～１２時間程度乾燥する方法などが挙げられる。

良好な強靭性を有する高分子電解質膜を作製しやすい観点から、６０～１００℃程度の熱風乾燥にて４分以上かけて溶媒を除去する方法や、２５℃程度で１～３時間程度予備乾燥させた後、１００℃程度の熱風乾燥にて数分かけて乾燥する方法や、２５℃程度で１～３時間程度予備乾燥させた後、２５～４０℃程度の雰囲気下、真空乾燥にて１～１２時間程度乾燥する方法などが好適に用いられる。

[0077] ［膜－電極接合体］

次に、本発明の高分子電解質膜を用いた膜－電極接合体について述べる。膜－電極接合体の製造については特に制限はなく、公知の方法を適用することができ、例えば、イオン伝導性バインダー、導電性触媒担体、分散媒を含む触媒ペーストを印刷法やスプレー法により、ガス拡散層上に塗布し乾燥することで触媒層とガス拡散層との接合体を形成させ、ついで１対の接合体をそれぞれ触媒層を内側にして、高分子電解質膜の両側にホットプレスなどにより接合させる方法や、上記触媒ペーストを印刷法やスプレー法により高分子電解質膜の両側に塗布し、乾燥して触媒層を形成させ、それぞれの触媒層に、ホットプレスなどによりガス拡散層を圧着させる方法がある。

さらに別の製造方法として、イオン伝導性バインダーを含む溶液又は懸濁液を、高分子電解質膜の両面及び／又は１対のガス拡散電極の触媒層面に塗布し、高分子電解質膜と触媒層面とを張り合わせ、熱圧着などにより接合させる方法がある。この場合、該溶液又は懸濁液は電解質膜及び触媒層面のいずれか一方に塗付してもよいし、両方に塗付してもよい。

さらに他の製造方法として、まず、上記触媒ペーストをポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）製などの基材フィルムに塗布し、乾燥して触媒層を形成させ、ついで、１対のこの基材フィルム上の触媒層を高分子電解質膜の両側に加熱圧着により転写し、基材フィルムを剥離することで高分子電解質膜と触媒層との接合体を得、それぞれの触媒層にホットプレスによりガス拡散層を圧着する方法がある。

これらの方法においては、イオン伝導性基をナトリウムなどの金属との塩にした状態で行い、接合後の酸処理によってプロトン型に戻す処理を行ってもよい。

[0078] 上記膜－電極接合体を構成するイオン伝導性バインダーとしては、例えば、「Ｎａｆｉｏｎ」（登録商標、デュポン社製）や「Ｇｏｒｅ－ｓｅｌｅｃｔ」（登録商標、ゴア社製）などの既存のパーフルオロスルホン酸系ポリマーからなるイオン伝導性バインダー、スルホン化ポリエーテルスルホンやスルホン化ポリエーテルケトンからなるイオン伝導性バインダー、リン酸や硫酸を含浸したポリベンズイミダゾールからなるイオン伝導性バインダー等を用いることができる。また、本発明の高分子電解質膜を構成する高分子電解質をイオン伝導性バインダーとして用いてもよい。

なお、高分子電解質とガス拡散電極との密着性を一層高めるためには、ガス拡散電極と密着する面に位置する高分子電解質膜と同様の構造（重合体の繰り返し単位、共重合比率、分子量、イオン伝導性基、イオン交換容量などが共通、または類似している、特に重合体の繰り返し単位、イオン伝導性基が共通、または類似している）からなるイオン伝導性バインダーを用いることが好ましい。

[0079] 上記膜－電極接合体の触媒層の構成材料について、導電性触媒担体としては特に制限はなく、例えば炭素材料が挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛などが挙げられ、これら単独であるいは２種以上混合して使用される。触媒金属としては、水素やメタノールなどの燃料

の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、パラジウム等、あるいはそれらの合金、例えば白金ールテニウム合金が挙げられる。中でも白金や白金合金が多くの場合用いられる。触媒金属の粒径は、通常は、１０～３００オングストロームである。これら触媒金属はカーボン等の導電性触媒担体に担持させた方が使用量は少なくコスト的に有利である。また、触媒層には、必要に応じて撥水剤が含まれていてもよい。撥水剤としては例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエン共重合体、ポリエーテルエーテルケトン等の各種熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0080] 上記膜ー電極接合体のガス拡散層は、導電性及びガス透過性を備えた材料から構成され、かかる材料として例えばカーボンペーパーやカーボンクロス等の炭素繊維よりなる多孔性材料が挙げられる。また、かかる材料には、撥水性を向上させるために、撥水化処理を施してもよい。

[0081] ［固体高分子型燃料電池］

上記のような方法で得られた膜ー電極接合体を、極室分離と電極へのガス供給流路の役割を兼ねた導電性のセパレータ材の間に挿入することにより、固体高分子型燃料電池が得られる。本発明の膜ー電極接合体は、燃料ガスとして水素を使用した純水素型、メタノールを改質して得られる水素を使用したメタノール改質型、天然ガスを改質して得られる水素を使用した天然ガス改質型、ガソリンを改質して得られる水素を使用したガソリン改質型、メタノールを直接使用する直接メタノール型等の固体高分子型燃料電池用膜ー電極接合体として使用可能である。

実施例

[0082] 以下、参考例、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0083] （ブロック共重合体のイオン交換容量の測定方法）

試料を密閉できるガラス容器中にブロック共重合体を秤量（秤量値ａ（ｇ））し、過剰量の塩化ナトリウム飽和水溶液（（３００～５００）×ａ（ｍｌ））を添加して１２時間攪拌した。フェノールフタレインを指示薬として、水中に発生した塩化水素を０．０１規定のＮａＯＨ標準水溶液（力価ｆ）にて滴定（滴定量ｂ（ｍｌ））した。

イオン交換容量は次式により求めた。

イオン交換容量（ｍｅｑ／ｇ）＝（０．０１×ｂ×ｆ）／ａ

[0084] （ブロック共重合体の数平均分子量の測定方法）

数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により下記の条件で測定した。

装置：東ソー（株）製、商品名：ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ

溶離液：ＴＨＦ

カラム：東ソー（株）製、商品名：ＴＳＫ－ＧＥＬ（ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ３０００ＨｘＬ（内径７．６ｍｍ、有効長３０ｃｍ）を１本、ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＺ－Ｍ（内径４．６ｍｍ、有効長１５ｃｍ）を２本の計３本を直列で接続）

カラム温度：４０℃

検出器：ＲＩ

送液量：０．３５ｍｌ／分

数平均分子量計算：標準ポリスチレン換算

[0085] （貯蔵弾性率及び軟化温度）

高分子電解質膜を広域動的粘弾性測定装置（レオロジ社製「ＤＶＥ－Ｖ４ＦＴレオスペクトラー」）を使用して、引張りモード（周波数　１１Ｈｚ）で、－８０℃から２５０℃まで、昇温速度を毎分３℃として、貯蔵弾性率Ｅ’、損失弾性率Ｅ’’及び損失正接ｔａｎδを測定し、損失正接のピーク温度Ｔα（℃）を軟化温度とした。なお、重合体ブロック（Ｃ）と重合体ブロック（Ａ）の損失正接のピーク温度が近いためピーク分割処理にてそれぞれのピークに分割し、上記ピーク温度Ｔα（℃）を特定した。

[0086] ［参考例１：ポリスチレン、水添ポリイソプレン及びポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造］

ＷＯ２００７／９４１８５号公報に記載の方法と同様の方法で、１０００ｍＬオートクレーブに、脱水シクロヘキサン４５０ｍｌ及びｓｅｃ－ブチルリチウム（１．０５Ｍ－シクロヘキサン溶液）１．５０ｍｌを仕込んだ後、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．２０ｍｌ、スチレン１４．３ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．２０ｍｌ、イソプレン４０．７ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．２０ｍｌ、スチレン１４．３ｍｌ、及び４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．２０ｍｌを逐次添加し、６０℃で重合させ、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリイソプレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＩＴＳＴと略記する）を合成した。

得られたＴＳＴＩＴＳＴの数平均分子量は７３，２３０であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）測定から求めたポリイソプレン部位の１，４－結合量は９４．０％、スチレン単位の含有量は３６．０質量％、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン単位の含有量は２４．０質量％であった。

[0087] 合成したＴＳＴＩＴＳＴのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ｎｉ／Ａｌ系のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒を用いて、０．５～１．０ＭＰａの水素圧下において７０℃で１８時間水素添加反応を行い、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－水添ポリイソプレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＥＴＳＴと略記する）を得た。

得られたＴＳＴＥＴＳＴの残存二重結合量を^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）スペクトル測定によって算出を試みたが、検出限界以下であった。

[0088] ［製造例１：スルホン化ＴＳＴＥＴＳＴの合成］

ＷＯ２００７／９４１８５号公報に記載の方法と同様の方法で、塩化メチレン１２２ｍｌ中、０℃にて無水酢酸６１．２ｍｌと硫酸２７．４ｍｌとを反応させてスルホン化試薬を調製した。一方、参考例１で得られたブロック共重合体ＴＳＴＥＴＳＴ３０ｇを、３Ｌ攪拌機付きのガラス製反応容器に入れ、真空-窒素導入を３回繰り返した後、窒素を導入した状態で、塩化メチレン４００ｍｌを加え、常温にて４時間攪拌して溶解させた。溶解後、スルホン化試薬１７６ｍｌを、５分かけて滴下した。常温にて４８時間攪拌後、蒸留水２２ｍｌを加えて反応を停止した。その後、攪拌下、蒸留水５００ｍｌを徐々に滴下し、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を１．０Ｌ添加して、攪拌下で洗浄を行った後、濾過により固形分の回収を行った。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のｐＨに変化がなくなるまで繰り返し、最後に回収した重合体を真空乾燥して、本発明の高分子電解質を成す共重合体であるスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴを得た。

得られたスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴのスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）分析から１００ｍｏｌ％、滴定の結果イオン交換容量は２．７１ｍｅｑ／ｇであった。

[0089] ［参考例２：ポリスチレン、水添ポリイソプレン及びポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造］

参考例１と同様の方法で、１４００ｍＬオートクレーブに、脱水シクロヘキサン６７５ｍｌ及びｓｅｃ－ブチルリチウム（１．０５Ｍ－シクロヘキサン溶液）２．３０ｍｌを仕込んだ後、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１３．０ｍｌ、スチレン２１．９ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１３．０ｍｌ、イソプレン３７．１ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１３．０ｍｌ、スチレン２１．９ｍｌ、及び４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１３．０ｍｌを逐次添加し、６０℃で重合させ、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリイソプレン－ｂポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－ポリスチレ

ンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔーブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＩＴＳＴと略記する）を合成した。

得られたＴＳＴＩＴＳＴの数平均分子量は６１，９００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）測定から求めたポリイソプレン部位の１，４－結合量は９４．０%、スチレン単位の含有量は３４．９質量%、４－ｔｅｒｔーブチルスチレン単位の含有量は４０．４質量%であった。

[0090] 合成したＴＳＴＩＴＳＴのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ｎｉ／Ａｌ系のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒を用いて、０．５～１．０ＭＰａの水素圧下において７０℃で１８時間水素添加反応を行い、ポリ（４－ｔｅｒｔーブチルスチレン）―ｂーポリスチレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔーブチルスチレン）－ｂ－水添ポリイソプレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔーブチルスチレン）―ｂーポリスチレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔーブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＥＴＳＴと略記する）を得た。

得られたＴＳＴＥＴＳＴの残存二重結合量を^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）スペクトル測定によって算出を試みたが、検出限界以下であった。

[0091] ［製造例２：スルホン化ＴＳＴＥＴＳＴの合成］

製造例１と同様の方法で、塩化メチレン１２３ｍｌ中、０℃にて無水酢酸６１．５ｍｌと硫酸２７．５ｍｌとを反応させてスルホン化試薬を調製した。一方、参考例２で得られたブロック共重合体ＴＳＴＥＴＳＴ３０ｇを、３Ｌ攪拌機付きのガラス製反応容器に入れ、真空-窒素導入を３回繰り返した後、窒素を導入した状態で、塩化メチレン４００ｍｌを加え、常温にて４時間攪拌して溶解させた。溶解後、スルホン化試薬１７７ｍｌを、５分かけて滴下した。常温にて４８時間攪拌後、蒸留水２２ｍｌを加えて反応を停止した。その後、攪拌下、蒸留水５００ｍｌを徐々に滴下し、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を１．０Ｌ添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過により固形分の回収を行った。この洗浄及びろ過の操作を洗

浄水のｐＨに変化がなくなるまで繰り返し、最後に回収した重合体を真空乾燥して本発明の高分子電解質を成す共重合体であるスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴを得た。

得られたスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴのスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）分析から１００ｍｏｌ％、滴定の結果イオン交換容量は２．６１ｍｅｑ／ｇであった。

[0092] ［参考例３：ポリスチレン、水添ポリイソプレン及びポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造］

参考例１と同様の方法で、１４００ｍＬオートクレーブに、脱水シクロヘキサン５１９ｍｌ及びｓｅｃ－ブチルリチウム（１．０Ｍ－シクロヘキサン溶液）２．３６ｍｌを仕込んだ後、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン２１．６ｍｌ、スチレン３０．１ｍｌ、イソプレン８６．９ｍｌ、スチレン３０．１ｍｌ及び４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン２１．６ｍｌを逐次添加し、６０℃で重合させ、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリイソプレン－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＩＳＴと略記する）を合成した。

得られたＴＳＩＳＴの数平均分子量は７９，１００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）測定から求めたポリイソプレン部位の１，４－結合量は９４．０％、スチレン単位の含有量は３５．０質量％、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン単位の含有量は２４．０質量％であった。

[0093] 合成したＴＳＩＳＴのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ｎｉ／Ａｌ系のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒を用いて、０．５～１．０ＭＰａの水素圧下において、７０℃で１８時間水素添加反応を行い、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－水添ポリイソプレン－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＥＳＴと略記する）を得た。

得られたＴＳＥＳＴの残存二重結合量を^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）スペクトル測定によって算出を試みたが、検出限界以下であった。

[0094] ［製造例３：スルホン化ＴＳＥＳＴの合成］

製造例１と同様の方法で、塩化メチレン１１９ｍｌ中、０℃にて無水酢酸５９．５ｍｌと硫酸２６．６ｍｌとを反応させてスルホン化試薬を調製した。一方、参考例３で得られたブロック共重合体ＴＳＥＳＴ３０ｇを、３Ｌ攪拌機付きのガラス製反応容器に入れ、真空-窒素導入を３回繰り返した後、窒素を導入した状態で、塩化メチレン４００ｍｌを加え、常温にて４時間攪拌して溶解させた。溶解後、スルホン化試薬１７１ｍｌを、５分かけて滴下した。常温にて４８時間攪拌後、蒸留水２２ｍｌを加えて反応を停止した。その後、攪拌下、蒸留水５００ｍｌを徐々に滴下し、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を１．０Ｌ添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過により固形分の回収を行った。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のｐＨに変化がなくなるまで繰り返し、最後に回収した重合体を真空乾燥して、本発明に属さない高分子電解質を成す共重合体であるスルホン化ＴＳＥＳＴを得た。

得られたスルホン化ＴＳＥＳＴのスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）分析から１００ｍｏｌ％、滴定の結果イオン交換容量は２．６５ｍｅｑ／ｇであった。

[0095] ［参考例４：ポリスチレン、水添ポリイソプレン及びポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造］

参考例３と同様の方法で、１４００ｍＬオートクレーブに、脱水シクロヘキサン６００ｍｌ及びｓｅｃ－ブチルリチウム（１．０Ｍ－シクロヘキサン溶液）５．５７ｍｌを仕込んだ後、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン３５．６ｍｌ、スチレン２９．１ｍｌ、イソプレン５４．３ｍｌ、スチレン２９．１ｍｌ及び４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン３５．６ｍｌを逐次添加し、６０℃で重合させ、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリイソプレン－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＩＳＴと略記する）を合成した。

得られたＴＳＩＳＴの数平均分子量は２６，０００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）測定から求めたポリイソプレン部位の１，４－結合量は９４．０％、スチレン単位の含有量は３３．４質量％、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン単位の含有量は４２．２質量％であった。

[0096] 合成したＴＳＩＳＴのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ｎｉ／Ａｌ系のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒を用いて、０．５～１．０ＭＰａの水素圧下において、７０℃で１８時間水素添加反応を行い、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－水添ポリイソプレン－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＥＳＴと略記する）を得た。

得られたＴＳＥＳＴの残存二重結合量を^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）スペクトル測定によって算出を試みたが、検出限界以下であった。

[0097] ［製造例４：スルホン化ＴＳＥＳＴの合成］

製造例１と同様の方法で、塩化メチレン１４２ｍｌ中、０℃にて無水酢酸７０．９ｍｌと硫酸３１．７ｍｌとを反応させてスルホン化試薬を調製した。一方、参考例４で得られたブロック共重合体ＴＳＥＳＴ３０ｇを、３Ｌ撹拌機付きのガラス製反応容器に入れ、真空－窒素導入を３回繰り返した後、窒素を導入した状態で、塩化メチレン４００ｍｌを加え、常温にて４時間撹拌して溶解させた。溶解後、スルホン化試薬２０４ｍｌを、５分かけて滴下した。常温にて４８時間撹拌後、蒸留水２２ｍｌを加えて反応を停止した。その後、撹拌下、蒸留水５００ｍｌを徐々に滴下し、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を１．０Ｌ添加して、撹拌下で洗浄を行った後、ろ過により固形分の回収を行った。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のｐＨに変化がなくなるまで繰り返し、最後に回収した重合体を真空乾燥して本発明に属さない高分子電解質を成す共重合体であるスルホン化ＴＳＥＳＴを得た。

得られたスルホン化ＴＳＥＳＴのスチレン単位のベンゼン環のスルホン化

率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）分析から１００ｍｏｌ％、滴定の結果イオン交換容量は２．５６ｍｅｑ／ｇであった。

[0098] ［参考例５：ポリスチレン、水添ポリイソプレン及びポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造］

参考例１と同様の方法で、１４００ｍＬオートクレーブに、脱水シクロヘキサン５９３ｍｌ及びｓｅｃ－ブチルリチウム（１．００Ｍ－シクロヘキサン溶液）２．９２ｍｌを仕込んだ後、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１１．９ｍｌ、スチレン３２．６ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１１．９０ｍｌ、イソプレン５９．０ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１１．９ｍｌ、スチレン３２．６ｍｌ、及び４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン１１．９ｍｌを逐次添加し、６０℃で重合させ、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリイソプレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＩＴＳＴと略記する）を合成した。

得られたＴＳＴＩＴＳＴの数平均分子量は６４，１００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）測定から求めたポリイソプレン部位の１，４－結合量は９４．０％、スチレン単位の含有量は４１．０質量％、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン単位の含有量は２９．０質量％であった。

[0099] 合成したＴＳＴＩＴＳＴのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ｎｉ／Ａｌ系のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒を用いて、０．５～１．０ＭＰａの水素圧下において７０℃で１８時間水素添加反応を行い、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－水添ポリイソプレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＥＴＳＴと略記する）を得た。

得られたＴＳＴＥＴＳＴの残存二重結合量を^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）

スペクトル測定によって算出を試みたが、検出限界以下であった。

[0100] ［製造例５：スルホン化ＴＳＴＥＴＳＴの合成］

製造例１と同様の方法で、塩化メチレン１２７ｍｌ中、０℃にて無水酢酸６３．７ｍｌと硫酸２８．５ｍｌとを反応させてスルホン化試薬を調製した。一方、参考例５で得られたブロック共重合体ＴＳＴＥＴＳＴ３０ｇを、３Ｌ攪拌機付きのガラス製反応容器に入れ、真空－窒素導入を３回繰り返した後、窒素を導入した状態で、塩化メチレン４００ｍｌを加え、常温にて４時間攪拌して溶解させた。溶解後、スルホン化試薬２００ｍｌを、５分かけて滴下した。常温にて４８時間攪拌後、蒸留水２２ｍｌを加えて反応を停止した。その後、攪拌下、蒸留水５００ｍｌを徐々に滴下し、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を１．０Ｌ添加して、攪拌下で洗浄を行った後、濾過により固形分の回収を行った。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のｐＨに変化がなくなるまで繰り返し、最後に回収した重合体を真空乾燥して本発明の高分子電解質を成す共重合体であるスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴを得た。

得られたスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴのスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）分析から１００ｍｏｌ％、滴定の結果イオン交換容量は３．００ｍｅｑ／ｇであった。

[0101] ［参考例６：ポリスチレン、水添ポリイソプレン及びポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造］

参考例１と同様の方法で、１０００ｍＬオートクレーブに、脱水シクロヘキサン５１４ｍｌ及びｓｅｃ－ブチルリチウム（１．００Ｍ－シクロヘキサン溶液）１．９５ｍｌを仕込んだ後、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．８ｍｌ、スチレン１６．１ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．８ｍｌ、スチレン１６．１ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．８ｍｌ、イソプレン４２．６ｍｌ、及び４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン５．８ｍｌを逐次添加し、６０℃で重合させ、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポ

リスチレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂーポリスチレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂーポリイソプレンーｂ―ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＳＴＩＴと略記する）を合成した。

得られたＴＳＴＳＴＩＴの数平均分子量は３８，７００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）測定から求めたポリイソプレン部位の１，４－結合量は９４．０％、スチレン単位の含有量は３６．０質量％、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン単位の含有量は２５．０質量％であった。

[0102] 合成したＴＳＴＳＴＩＴのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ｎｉ／Ａｌ系のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒を用いて、０．５～１．０ＭＰａの水素圧下において７０℃で１８時間水素添加反応を行い、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂーポリスチレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂーポリスチレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）―ｂ－水添ポリイソプレンーｂーポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＳＴＥＴと略記する）を得た。得られたＴＳＴＳＴＥＴの残存二重結合量を^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）スペクトル測定によって算出を試みたが、検出限界以下であった。

[0103] ［製造例６：スルホン化ＴＳＴＳＴＥＴの合成］

製造例１と同様の方法で、塩化メチレン３６．５ｍｌ中、０℃にて無水酢酸１８．３ｍｌと硫酸８．２ｍｌとを反応させてスルホン化試薬を調製した。一方、参考例６で得られたブロック共重合体ＴＳＴＳＴＥＴ１０ｇを、２Ｌ攪拌機付きのガラス製反応容器に入れ、真空－窒素導入を３回繰り返した後、窒素を導入した状態で、塩化メチレン１２５ｍｌを加え、常温にて４時間攪拌して溶解させた。溶解後、スルホン化試薬５７．２ｍｌを、５分かけて滴下した。常温にて４８時間攪拌後、蒸留水２２ｍｌを加えて反応を停止した。その後、攪拌下、蒸留水４００ｍｌを徐々に滴下し、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により

得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を１．０Ｌ添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過により固形分の回収を行った。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のｐＨに変化がなくなるまで繰り返し、最後に回収した重合体を真空乾燥して本発明の高分子電解質を成す共重合体であるスルホン化ＴＳＴＳＴＥＴを得た。

得られたスルホン化ＴＳＴＳＴＥＴのスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）分析から９２ｍｏｌ％、滴定の結果イオン交換容量は２．５０ｍｅｑ／ｇであった。

[0104] ［参考例７：ポリスチレン、水添ポリイソプレン及びポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）からなるブロック共重合体の製造］

参考例１と同様の方法で、１０００ｍＬオートクレーブに、脱水シクロヘキサン５００ｍｌ及びｓｅｃ－ブチルリチウム（１．１０Ｍ－シクロヘキサン溶液）３．２ｍｌを仕込んだ後、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン６．０ｍｌ、スチレン２６．５ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン６．０ｍｌ、イソプレン２４．３ｍｌ、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン６．０ｍｌを逐次添加し、６０℃で重合させ、ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリイソプレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＩＴと略記する）を合成した。

得られたＴＳＴＩＴの数平均分子量は４９，０００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）測定から求めたポリイソプレン部位の１，４－結合量は９４．０％、スチレン単位の含有量は４４．０質量％、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン単位の含有量は２０．６質量％であった。

[0105] 合成したＴＳＴＩＴのシクロヘキサン溶液を調製し、十分に窒素置換を行った耐圧容器に仕込んだ後、Ｎｉ／Ａｌ系のＺｉｅｇｌｅｒ系水素添加触媒をポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－ポリスチレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）－ｂ－水添ポリイソプレン－ｂ－ポリ（４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン）（以下、ＴＳＴＥＴと略記する）を得た。

得られたＴＳＴＥＴの残存二重結合量を^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）スペクトル測定によって算出を試みたが、検出限界以下であった。

[0106] ［製造例７：スルホン化ＴＳＴＥＴの合成］

製造例１と同様の方法で、塩化メチレン１２５ｍｌ中、０℃にて無水酢酸２２．９ｍｌと硫酸１０．２ｍｌとを反応させてスルホン化試薬を調製した。一方、参考例７で得られたブロック共重合体ＴＳＴＥＴ１０ｇを、２Ｌ攪拌機付きのガラス製反応容器に入れ、真空－窒素導入を３回繰り返した後、窒素を導入した状態で、塩化メチレン４００ｍｌを加え、常温にて４時間攪拌して溶解させた。溶解後、スルホン化試薬７１．７ｍｌを、５分かけて滴下した。常温にて４８時間攪拌後、蒸留水２２ｍｌを加えて反応を停止した。その後、攪拌下、蒸留水５００ｍｌを徐々に滴下し、重合体を凝固析出させた。塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、ろ過した。ろ過により得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水を１．０Ｌ添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過により固形分の回収を行った。この洗浄及びろ過の操作を洗浄水のｐＨに変化がなくなるまで繰り返し、最後に回収した重合体を真空乾燥して本発明に属さない高分子電解質を成す共重合体であるスルホン化ＴＳＴＥＴを得た。

得られたスルホン化ＴＳＴＥＴのスチレン単位のベンゼン環のスルホン化率は^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ）分析から９５ｍｏｌ％、滴定の結果イオン交換容量は３．００ｍｅｑ／ｇであった。

[0107] 製造例１～７で得られた共重合体の組成、構造及び特性を表１に示す。

[0108]

[表1]

表1

	重合体ブロック(A)	重合体ブロック(B)	重合体ブロック(C)	ブロック結合状態	ブロック組成(質量%)	イオン交換容量(meq/g)
製造例1(スルホン化TSTETST)	ポリスチレン	水添ポリイソプレン(-50℃)*	ポリ(4-tert-ブチルスチレン)(173℃)*	C-A-C-B-C-A-C	6/18/6/40/6/18/6	2.71
製造例2(スルホン化TSTETST)	ポリスチレン	水添ポリイソプレン(-50℃)*	ポリ(4-tert-ブチルスチレン)(173℃)*	C-A-C-B-C-A-C	10/18/10/25/10/17/10	2.61
製造例3(スルホン化TSEST)	ポリスチレン	水添ポリイソプレン(-50℃)*	ポリ(4-tert-ブチルスチレン)(173℃)*	C-A-B-A-C	12/18/40/18/12	2.65
製造例4(スルホン化TSEST)	ポリスチレン	水添ポリイソプレン(-50℃)*	ポリ(4-tert-ブチルスチレン)(173℃)*	C-A-B-A-C	21/17/25/16/21	2.56
製造例5(スルホン化TSTETST)	ポリスチレン	水添ポリイソプレン(-50℃)*	ポリ(4-tert-ブチルスチレン)(173℃)*	C-A-C-B-C-A-C	7.3/20.5/7.2/40/7.2/20.5/7.3	3.00
製造例6(スルホン化TSTSTET)	ポリスチレン	水添ポリイソプレン(-50℃)*	ポリ(4-tert-ブチルスチレン)(173℃)*	C-A-C-A-C-B-C	6.3/18/6.2/18/6.2/40/6.3	2.50
製造例7(スルホン化TSTET)	ポリスチレン	水添ポリイソプレン(-50℃)*	ポリ(4-tert-ブチルスチレン)(173℃)*	C-A-B-A-C	7/44/7/35/7	3.00

＊カッコ内は重合体ブロックの軟化温度(℃)を示す。

[0109] ＜実施例１＞

（高分子電解質膜の作製）

製造例１で得られた共重合体を本発明の高分子電解質として、本発明の高分子電解質膜を作成した。製造例１で得られたスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴ（イオン交換容量２．７１ｍｅｑ／ｇ）の１８質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比７／３）溶液を調製し、離型処理済みＰＥＴフィルム［三菱樹脂（株）製、ＭＲＶ（商品名）］上に約３００μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させることで、厚さ３０μｍの膜を得た。

[0110] ＜実施例２＞

（高分子電解質膜の作製）

製造例２で得られた共重合体を本発明の高分子電解質として、本発明の高分子電解質膜を作成した。製造例２で得られたスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴ（イオン交換容量２．６１ｍｅｑ／ｇ）の１２質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比８／２）溶液を調製し、離型処理済みＰＥＴフィルム［三菱樹脂（株）製、ＭＲＶ（商品名）］上に約１２５μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させた後、再度その上に、前記溶液を約３５０μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させることで、厚さ３０μｍの膜を得た。

[0111] ＜実施例３＞

（高分子電解質膜の作製）

製造例５で得られた共重合体を本発明の高分子電解質として、本発明の高分子電解質膜を作成した。製造例５で得られたスルホン化ＴＳＴＥＴＳＴ（イオン交換容量３．００ｍｅｑ／ｇ）の１８質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比７５／２５）溶液を調製し、離型処理済みＰＥＴフィルム［三菱樹脂（株）製、ＭＲＶ（商品名）］上に約３００μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させることで、厚さ３０μｍの膜を得た。

[0112] ＜実施例４＞

（高分子電解質膜の作製）

製造例６で得られた共重合体を本発明の高分子電解質として、本発明の高分子電解質膜を作成した。製造例６で得られたスルホン化ＴＳＴＳＴＥＴ（イオン交換容量２．５０ｍｅｑ／ｇ）の１０．２質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比９／１）溶液を調製し、離型処理済みＰＥＴフィルム［三菱樹脂（株）製、ＭＲＶ（商品名）］上に約２７５μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させた後、再度その上に、前記溶液を約１５０μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させることで、厚さ３０μｍの膜を得た。

[0113] ＜比較例１＞

（高分子電解質膜の作製）

製造例３で得られたスルホン化ＴＳＥＳＴ（イオン交換容量２．６５ｍｅｑ／ｇ）の１７質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比７／３）溶液を調製し、離型処理済みＰＥＴフィルム［三菱樹脂（株）製、ＭＲＶ（商品名）］上に約３５０μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させることで、厚さ３０μｍの膜を得た。

[0114] ＜比較例２＞

（高分子電解質膜の作製）

製造例４で得られたスルホン化ＴＳＥＳＴ（イオン交換容量２．５６ｍｅｑ／ｇ）の１３質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比８５／１５）溶液を調製し、離型処理済みＰＥＴフィルム［三菱樹脂（株）製、ＭＲＶ（商品名）］上に約２００μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させた後、再度その上に、前記溶液を約２５０μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させることで、厚さ３０μｍの膜を得た。

[0115] ＜比較例３＞

（高分子電解質膜の作製）

製造例７で得られたスルホン化ＴＳＴＥＴ（イオン交換容量３．００ｍｅｑ／ｇ）の１５質量%のトルエン／イソブチルアルコール（質量比７５／２５）溶液を調製し、離型処理済みＰＥＴフィルム［三菱樹脂（株）製、ＭＲＶ（商品名）］上に約３５０μｍの厚みでコートし、熱風乾燥機にて、１００℃、４分間乾燥させたが、厚みむらが多く均一な膜を得ることができなかった。

[0116] （実施例１～４及び比較例１～３：高分子電解質膜の性能試験及びその結果）

以下の１）～３）の試験において、各実施例及び比較例で得られた高分子電解質膜を評価した。

[0117] １）プロトン伝導度測定

得られた高分子電解質膜から１ｃｍ×４ｃｍの試験片を切り抜き、それを一対の金電極で挟み、開放系セルに装着した。測定セルを温度８０℃、相対湿度３０%の雰囲気下に設置し、交流インピーダンス法によりプロトン伝導度を測定した。

[0118] ２）水素を用いた固体高分子型燃料電池用単セルの発電試験

得られた高分子電解質膜を用いて作製した固体高分子型燃料電池用単セルについて、出力性能を評価した。尚、固体高分子型燃料電池用単セルは以下の手順で作製した。

Ｐｔ－Ｒｕ合金触媒担持カーボンに、Ｎａｆｉｏｎの１０質量%水分散液を、カーボンとＮａｆｉｏｎとの質量比が１：１になるように添加混合し、ついでｎ－プロピルアルコールを、水／ｎ－プロピルアルコールの質量比が１／１になるまで添加混合し、均一に分散されたペーストを調製した。このペーストをスプレー法にて、カーボンペーパーの片面に均一に塗布した。１３０℃で３０分乾燥させ、アノード用の電極を作製した。

また、Ｐｔ触媒担持カーボンに、Ｎａｆｉｏｎの１０質量%溶液を、カーボンとＮａｆｉｏｎとの質量比が１：０．７５になるように添加混合し、ついでｎ－プロピルアルコールを、水／ｎ－プロピルアルコールの質量比が１

／１になるまで添加混合し、均一に分散されたペーストを調製し、アノード側と同様の方法にてカソード用電極を作製した。

その後、実施例、比較例で作製した高分子電解質膜を、上記２種類の電極でそれぞれ膜と触媒面とが向かい合うように挟み、その外側を２枚の耐熱性フィルム及び２枚のステンレス板で順に挟み、ホットプレス（１１５℃、２０ｋｇ／ｃｍ^2、８ｍｉｎ）により膜－電極接合体を作製した。

ついで作製した膜－電極接合体を、２枚のガス供給流路の役割を兼ねた導電性のセパレータで挟み、さらにその外側を２枚の集電板及び２枚の締付板で挟み、固体高分子型燃料電池用の評価セル（電極面積は２５ｃｍ^2）を作製した。

[0119] 発電試験においては、燃料として水素を用い、酸化剤として空気を用いた。水素の供給条件は、ストイキ１．５、加湿を３０％Ｒ．Ｈ．とした。空気の供給条件は、ストイキ２．０、加湿を３０％Ｒ．Ｈ．とした。

セル温度を８０℃に設定して、上記の評価セルをセットした。１００％Ｒ．Ｈ．に加湿した水素、酸素を用いて、前処理を行った後、発電試験を実施し、１Ａ／ｃｍ^{2}時のセル電圧を評価した。

[0120] ３）膜強度（引裂強さ）の測定

２．５ｃｍ×７．５ｃｍのダンベル型試験片に長軸方向に向かい５ｃｍの切込みを入れ、該試験片を２５℃水中に１２時間浸漬させた後、インストロンジャパン社製５５６６型引張試験機にセットし、２５℃、相対湿度５０％、引張速度２５０ｍｍ／ｍｉｎの条件において応力を測定した。

[0121] 実施例１～４と比較例１、２で作成した高分子電解質膜に関する１）～３）の性能試験結果を表２に示す。

[0122]

[表2]

表2

	高分子電解質	高分子電解質膜の評価結果		
		プロトン伝導度 (S／cm)	セル電圧 (V)	湿潤時の 引裂強さ(N)
実施例1	製造例1	0.014	0.39	0.6
実施例2	製造例2	0.012	0.37	0.3
実施例3	製造例5	0.016	0.40	0.4
実施例4	製造例6	0.012	0.38	0.6
比較例1	製造例3	0.013	0.40	0.02
比較例2	製造例4	0.016	0.36	0.02

[0123] 実施例１～４に示す本発明の高分子電解質膜は、比較例１及び２の高分子電解質膜に比し、同等のイオン伝導性、発電特性を有しつつ、湿潤時の引裂強さに優れていることが確認された。

また、比較例３のようにブロック構造を有する場合は、製膜性が悪く、膜化することが困難であり、本発明の高分子電解質の構造が重要であることが確認された。

以上により、本発明の高分子電解質膜を用いた膜－電極接合体及び固体高分子型燃料電池は、耐久性の観点において優れる。

産業上利用可能性

[0124] 本発明によれば、固体高分子型燃料電池に好適な高分子電解質、これを用いた機械的強度及び電極との良好な接合性を兼ね備えた高分子電解質膜、該高分子電解質膜を備える膜－電極接合体、及び、該膜－電極接合体を用いた、出力特性と湿潤時の機械的強度を両立した固体高分子型燃料電池を提供できる。

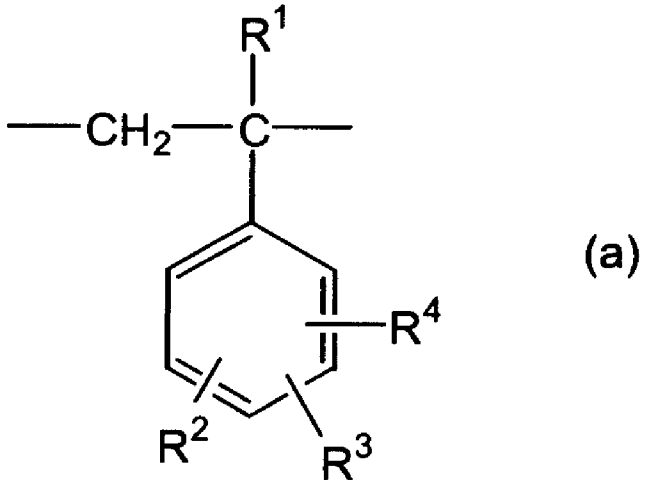
請求の範囲

[請求項1] イオン伝導性基を有する２つの重合体ブロック（Ａ）と、イオン伝導性を有しない１つの重合体ブロック（Ｂ）と、イオン伝導性を有しない４つの重合体ブロック（Ｃ）を構成成分とする共重合体からなる高分子電解質であって、前記重合体ブロック（Ｂ）は前記重合体ブロック（Ｃ）よりも軟化温度が２０℃以上低く、前記重合体ブロック（Ａ）および前記重合体ブロック（Ｂ）の両端が前記重合体ブロック（Ｃ）と結合していることを特徴とする高分子電解質。

[請求項2] 前記重合体ブロック（Ａ）が、芳香族ビニル化合物単位の繰り返し単位から構成されることを特徴とする請求項１に記載の高分子電解質。

[請求項3] 前記重合体ブロック（Ｃ）が、下記の一般式（ａ）

[化1]



(a)

（式中、R^1は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、R^2～R^4はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数３～８のアルキル基を表すが、少なくとも１つは炭素数３～８のアルキル基を表す）で表される芳香族ビニル系化合物単位の繰り返し単位から構成されることを特徴とする請求項１または２に記載の高分子電解質。

[請求項4] 前記重合体ブロック（Ｂ）が、炭素数２～８のアルケン単位及び炭

素数４～８の共役ジエン単位から選ばれる少なくとも１種の繰り返し単位から構成されることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の高分子電解質。

[請求項5] 前記イオン伝導性基が－ＳＯ$_3$Ｍ又は－ＰＯ$_3$ＨＭ（式中、Ｍは水素原子、アンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンを表す）で表される基である請求項１～４のいずれか１項に記載の高分子電解質。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の高分子電解質からなる高分子電解質膜。

[請求項7] 請求項６に記載の高分子電解質膜を備える膜－電極接合体。

[請求項8] 請求項７に記載の膜－電極接合体を備える固体高分子型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/057461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/02(2006.01)i, *C08F8/04*(2006.01)i, *C08F8/36*(2006.01)i, *C08F297/00*(2006.01)i, *C08J5/18*(2006.01)i, *H01B1/06*(2006.01)i, *H01M8/10*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M8/02, C08F8/04, C08F8/36, C08F297/00, C08J5/18, H01B1/06, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2010/095562 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims 1, 2, 4; paragraph [0028] (Family: none)	1-8
A	JP 2007-258162 A (Kuraray Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims 1, 5; paragraphs [0013], [0042], [0118] (Family: none)	1-8
A	JP 2006-210326 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), paragraphs [0026], [0028], [0032] & EP 1840993 A1 paragraphs [0038], [0040], [0041], [0045]	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)	12 July, 2011 (12.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５７４６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/02(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C08F8/36(2006.01)i, C08F297/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M8/02, C08F8/04, C08F8/36, C08F297/00, C08J5/18, H01B1/06, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P,A	WO 2010/095562 A1（株式会社クラレ）2010.08.26, 請求項1，2，4，[0028]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2007-258162 A（株式会社クラレ）2007.10.04, 請求項1，5，[0013]，[0042]，[0118]（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2006-210326 A（株式会社クラレ）2006.08.10, [0026]，[0028]，[0032] & EP 1840993 A1，[0038]，[0040]，[0041]，[0045]	1-8

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２８．０６．２０１１	国際調査報告の発送日 １２．０７．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３４７ 守安　太郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７