

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-510537
(P2025-510537A)

(43)公表日 令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 G	65/40 (2006.01)	C 0 8 G	65/40	4 J 0 0 5	
H 0 1 M	8/1032(2016.01)	H 0 1 M	8/1032	5 H 0 1 8	
H 0 1 M	8/103(2016.01)	H 0 1 M	8/103	5 H 1 2 6	
H 0 1 M	8/1025(2016.01)	H 0 1 M	8/1025		
H 0 1 M	4/86 (2006.01)	H 0 1 M	4/86	H	
		審査請求	未請求	予備審査請求	有 (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2024-551992(P2024-551992)	(71)出願人	508020155
(86)(22)出願日	令和5年2月23日(2023.2.23)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
(85)翻訳文提出日	令和6年8月30日(2024.8.30)		ピア
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/054579		B A S F S E
(87)国際公開番号	WO2023/161356		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(87)国際公開日	令和5年8月31日(2023.8.31)		ィヒスハーフェン・アム・ライン カ
(31)優先権主張番号	22159246.2		ールーボッシュェストラッセ 3 8
(32)優先日	令和4年2月28日(2022.2.28)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ	(74)代理人	100114890
	,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ
	EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(		インハルト
	AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,	(74)代理人	100098501
FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）を含有するメンブレン（M）の製造方法

(57)【要約】
本発明は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）を含有するメンブレン（M）の製造方法、本発明の方法によって得られるメンブレン（M）、前記メンブレンを含む燃料電池、電気透析セルおよび電解セル、前記メンブレン（M）の、電解セル、電気透析セルまたは燃料電池における使用、および電気エネルギーおよび／または水素の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）を含有するメンブレン（M）の製造方法であって、

i) 少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン（成分（A 1））と、少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン（成分（A 2））とを含む、芳香族ジハロゲンスルホン成分（成分（A））、

少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物（成分（B））、

少なくとも1つの炭酸塩化合物（成分（C））、および

少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒（成分（D））

を含む、反応混合物（R_G）を変換して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒と、少なくとも1つの無機ハロゲン化合物化合物とを含む生成混合物（P_G）を得る段階、

i i) 前記少なくとも1つの無機ハロゲン化合物を前記生成混合物（P_G）から分離して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒とを含む溶液（S）を得る段階、

i i i) 前記少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を前記溶液（S）から分離して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）を含有するメンブレン（M）を得る段階

を含む、前記方法。

【請求項 2】

成分（A 1）が、4，4'-ジクロロジフェニルスルホン-3，3'-ジスルホン酸、4，4'-ジクロロジフェニルスルホン-3，3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4，4'-ジクロロジフェニルスルホン-3，3'-ジスルホン酸二カリウム塩、4，4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3，3'-ジスルホン酸、4，4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3，3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4，4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3，3'-ジスルホン酸二カリウム塩からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

成分（A 2）が、反応混合物（R_G）中の成分（A 2）の全体の質量に対して80質量%以上の、4，4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4，4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

成分（B）が、反応混合物（R_G）中の成分（B）の全体の質量に対して80質量%以上の4，4'-ジヒドロキシビフェニルを含む、請求項 1 から 3 までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

成分（C）が、反応混合物（R_G）中の成分（C）の総質量に対して50質量%以上の炭酸カリウムを含む、請求項 1 から 4 までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

成分（D）が、反応混合物（R_G）中の成分（D）の総質量に対して、50質量%以上の、N-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される少なくとも1つの溶媒を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

成分（A）が、反応混合物（R_G）中の成分（A）の総モル量に対して、20～70モル%の成分（A 1）および30～80モル%の成分（A 2）を含む、請求項 1 から 6 までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

段階 $i i i$) が以下の段階

$i i i - 1$) 段階 $i i$) において準備された溶液 (S) を流延して溶液 (S) のフィルムを得る段階、

$i i i - 2$) 段階 $i i i - 1$) において得られる溶液 (S) のフィルムから、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を蒸発させて、フィルムの形態でのメンブレン (M) を得る段階

を含む、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

段階 $i i i$) における少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒の溶液 (S) からの分離が、転相法によって実施される、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得られるメンブレン (M)。

【請求項 11】

少なくとも1つの触媒被覆を含む、請求項 10 に記載のメンブレン (M)。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に記載のメンブレンを含む触媒被覆メンブレンであって、アノードおよびカソード用の触媒層が、結合剤を含む触媒分散液を用いてメンブレン (M) の両側上に被覆され、前記結合剤は N a f i o n および N a f i o n 型ポリマー (P F S A)、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P)、およびスルホン化スチレンコポリマーからなる群から選択される、前記触媒被覆メンブレン。

20

【請求項 13】

前記触媒分散液中の結合剤とメンブレン (M) とが、同じスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) を含む、請求項 12 に記載の触媒被覆メンブレン。

【請求項 14】

請求項 10 または 11 に記載のメンブレン (M) を含む燃料電池。

【請求項 15】

請求項 10 または 11 に記載のメンブレン (M) を含む電解セルまたは電気透析セル。

【請求項 16】

電解セル、電気透析セルおよび燃料電池における、請求項 10 または 11 に記載のメンブレン (M) の使用。

30

【請求項 17】

請求項 10 または 11 に記載のメンブレン (M) を使用する、電気エネルギーおよび／または水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) を含有するメンブレン (M) の製造方法、本発明の方法によって得られるメンブレン (M)、前記メンブレンを含む燃料電池、電気透析セルおよび電解セル、前記メンブレン (M) の、電解セル、電気透析セルまたは燃料電池における使用、および電気エネルギーおよび／または水素の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

政治、社会および産業は、産業およびモビリティを脱炭素化することによって $C O_2$ の排出を削減することを目指している。これに関し、グリーン水素は戦略的な役割を果たし、なぜなら、それは化学および産業プロセス、エネルギー変換、およびモビリティ用途における燃料電池の推進のための炭化水素を置き換えることができるからである。再生可能な電力を使用して電解セルを稼働させ、グリーンで持続可能な水素を生成することができる。

【0003】

50

電解セル、電気透析セルおよび燃料電池における肝要な構成要素は、いわゆるポリマー電解質メンブレン（PEM）であり、それはいくつかの要件を満たさなければならない。それらはイオン伝導性である必要があるのと同時に、それらはガスの水素と酸素とを分離しなければならない。さらに、メンブレンは、一定の性能での長期の稼働および寿命のために、丈夫且つ安定でなければならない。

【0004】

従来技術のメンブレンは主に、スルホン酸側鎖を有するフッ素化ポリマーに基づき（PFSA）、それは例えば商品名Nafion（登録商標）として知られている。PFSAの製造の複雑さゆえに、それらのポリマーは依然として非常に高価である。さらに、フッ素化された化学物質の毒性および残留性は、それらの材料の製造、使用およびリサイクル

10

【0005】

それらの用途のための1つの有望な材料の類はポリアリーレンスルホンポリマーである。それらは、高い耐熱性、耐化学薬品性、優れた機械的特性、および耐久性を有する高性能ポリマーの群に属する（E. M. Koch, H. -M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146、E. Doering, Kunststoffe 80, (1990) 1149、N. Inchaurredo-Nehm, Kunststoffe 98, (2008) 190）。

【0006】

エンジニアリングプラスチックとしての使用の他に、ポリアリーレンスルホンポリマーは水処理のためのメンブレンの材料としても使用される。

20

【0007】

ポリアリーレンスルホンポリマーはとりわけ、ジヒドロキシ成分および水酸化物から塩を最初に形成する水酸化物法を介して、または炭酸塩法を介して形成され得る。

【0008】

水酸化物法によるポリアリーレンスルホンポリマーの形成に関する一般的な情報はとりわけ、R. N. Johnson et. al., J. Polym. Sci. A-15 (1967) 2375内で見出される一方で、炭酸塩法はJ. E. McGrath et. al., Polymer 25 (1984) 1827内に記載されている。

30

【0009】

芳香族ビスハロゲン化合物および芳香族ビスフェノールまたはそれらの塩から、非プロトン性溶媒中で、1つ以上のアルカリ金属またはアンモニウム炭酸塩または重炭酸塩の存在下でポリアリーレンスルホンポリマーを形成する方法は当業者に公知であり、且つ例えば欧州特許出願公開第297363号明細書（EP-A 297363）および欧州特許出願公開第135130号明細書（EP-A 135130）に記載されている。

【0010】

高性能熱可塑性樹脂、例えばポリアリーレンスルホンポリマーは、典型的には高い反応温度で、極性の非プロトン性溶媒、例えばDMF（ジメチルホルムアミド）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、スルホラン、DMSO（ジメチルスルホキシド）およびNMP（N-メチルピロリドン）中で行われる重縮合反応によって形成される。

40

【0011】

水の電気分解セル、電気透析セルまたは燃料電池におけるメンブレン材料として使用するために、ポリマーはイオン伝導性を示さなければならない、それはポリアリーレンスルホンポリマーをスルホン酸基で官能化することによって達成され得る。

【0012】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーは長年知られている。ポリアリーレンスルホンポリマーの直接的なスルホン化は副反応をみちびき、且つスルホン化度の限定的な制御のみを可能にする一方で、ジスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン、例えばスルホン化ジクロロジフェニルスルホン（sDCDPS）のコモノマーとしての使用は、良好に定義

50

されたスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーの合成を可能にする。

【0013】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーは、燃料電池における、または電解セルのための、イオン伝導性メンブレンとして使用するためのいくつかの興味深い特性を示すのだが、依然として、プロトン伝導性、膨潤および機械的安定性の観点で、従来技術に記載されるスルホン化ポリアリーレンスルホンメンブレンを改善する余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】欧州特許出願公開第297363号明細書

10

【特許文献2】欧州特許出願公開第135130号明細書

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】E. M. Koch, H. -M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146

【非特許文献2】E. Doering, Kunststoffe 80, (1990) 1149

【非特許文献3】N. Inchaurredo-Nehm, Kunststoffe 98, (2008) 190

【非特許文献4】R. N. Johnson et. al., J. Polym. Sci. A-15 (1967) 2375

20

【非特許文献5】J. E. McGrath et. al., Polymer 25 (1984) 1827

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、本発明の課題は、従来技術の欠点を有さないか、または低減された形でのみ有する、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を含有するメンブレン (M) の製造方法を提供することである。前記方法は容易に行うことができるべきである。スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を含有するメンブレン (M) は、電解セルおよび燃料電池において使用するために適しているべきである。さらには、メンブレン (M) は水素含有ガス混合物から水素を分離するために適しているべきである。

30

【課題を解決するための手段】

【0017】

この課題は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を含有するメンブレン (M) の製造方法であって、

i) 少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン (成分 (A1)) と、少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン (成分 (A2)) とを含む芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A))、

40

少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物 (成分 (B))、

少なくとも1つの炭酸塩化合物 (成分 (C))、および

少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒 (成分 (D))

を含む、反応混合物 (R_G) を変換して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒と、少なくとも1つの無機ハロゲン化合物化合物とを含む生成混合物 (P_G) を得る段階、

ii) 前記少なくとも1つの無機ハロゲン化合物を前記生成混合物 (P_G) から分離して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒とを含む溶液 (S) を得る段階、

iii) 前記少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を前記溶液 (S) から分離して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を含有するメンブレン (M) を得

50

る段階

を含む、前記方法によって解決される。

【0018】

意外なことに、本発明の方法によって、良好なプロトン伝導性、低い膨潤および高い引張伸びを示すメンブレン（M）が得られることが判明した。本発明の方法によって、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含有するメンブレン（M）の製造時間を著しく短縮することができる。段階 i）による縮合は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）と無機ハロゲン化物塩とを含有するポリマー懸濁液をみちびく。塩を分離した後、従来技術においては通常、イソプロパノール中での沈殿を行って、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を単離し、そのことは再処理または廃棄されなければならない膨大な溶媒混合物をもたらす。

10

【0019】

さらに、生成物の一部は完全に沈殿せず、引き続く分離の間にフィルタの目詰りをみちびきかねない。さらに、メンブレン（M）を製造するために、スルホン化コポリマーを再度溶解しなければならない。本発明の方法は、膨大な溶媒混合物の生成を防ぎ、メンブレンの製造前の分離を回避する。

【0020】

本発明を以下でより詳細に説明する。

【0021】

方法

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含有するメンブレン（M）を製造するための本発明の方法は、段階 i）、ii）および iii）を含む。

20

【0022】

段階 i）

本発明による段階 i）においては、芳香族ジハロゲンスルホン成分と、少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物と、少なくとも1つの炭酸塩化合物と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒とを含む、反応混合物（R_G）を変換して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒と、少なくとも1つの無機ハロゲン化物化合物とを含む生成混合物（P_G）が得られる。

30

【0023】

芳香族ジハロゲンスルホン成分は成分（A）とも称される。本発明における芳香族ジハロゲンスルホン成分と成分（A）との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0024】

少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物は成分（B）とも称される。本発明における少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物と成分（B）との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0025】

少なくとも1つの炭酸塩化合物は成分（C）とも称される。本発明における少なくとも1つの炭酸塩化合物と成分（C）との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

40

【0026】

少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒は成分（D）とも称される。本発明における少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒と成分（D）との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0027】

反応混合物（R_G）は、段階 i）において、生成混合物（P_G）中に含まれるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を形成するために提供される混合物である。従って、ここで反応混合物（R_G）に関する全ての成分は、段階 i）による変換、つまり重縮合前に存在する混合物に関する。

50

【0028】

重縮合は、反応混合物 (R_G) を、成分 (A) と (B) との重縮合によって、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を含む生成混合物 (P_G) へと変換するために行われる。

【0029】

段階 i) において、成分 (A) および (B) が重縮合反応に入る。成分 (C) は、成分 (B) のヒドロキシル基を脱プロトン化するための塩基として作用する。成分 (D) は溶媒として作用する。

【0030】

段階 i) による重縮合後に得られる生成混合物 (P_G) は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を含む。生成混合物 (P_G) はさらに、少なくとも1つの無機ハロゲン化物化合物、および少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒 (成分 (D)) を含む。少なくとも1つの無機ハロゲン化物化合物は、反応混合物 (R_G) の変換の間に形成される。変換の間、成分 (C) が成分 (B) と反応して成分 (B) を脱プロトン化する。脱プロトン化された成分 (B) が次に成分 (A) と反応して、少なくとも1つの無機ハロゲン化物化合物が形成される。このプロセスは当業者に公知である。

【0031】

反応混合物 (R_G) の成分は好ましくは同時に反応する。個々の成分を上流の段階で混合し、引き続き反応させることができる。個々の成分を反応器に供給して、そこで混合し、次いで反応させることも可能である。

【0032】

本発明の方法の段階 i) において、反応混合物 (R_G) の個々の成分は好ましくは同時に反応する。この反応は好ましくは一段階で実施される。これは、好ましくは、成分 (B) の脱プロトン化、および成分 (A) と (B) との間の縮合反応も、中間生成物、例えば成分 (B) の脱プロトン化種の単離をすることなく、単独の反応段階で行われることを意味する。

【0033】

段階 i) において提供される反応混合物 (R_G) がトルエンまたはモノクロロベンゼンを含まないことがさらに好ましい。反応混合物 (R_G) が水との共沸混合物を形成する物質を含まないことが特に好ましい。同じことが好ましくは生成混合物 (P_G) に当てはまる。

【0034】

段階 i) における成分 (A) と成分 (B) との比は原則的に、ハロゲン化水素、好ましくは塩化水素の理論的な除去と共に進行する重縮合反応の化学量論比から導出され、当業者によって公知の方式で確立される。

【0035】

好ましくは、段階 i) において、成分 (A) から誘導されるハロゲン末端基の、成分 (B) から誘導されるフェノール末端基に対する比は、出発化合物としての成分 (B) に対して過剰な成分 (A) を制御して確立することによって調整される。

【0036】

より好ましくは、段階 i) において、成分 (A) の成分 (B) に対するモル比は 0.95 ~ 1.08、特に 0.98 ~ 1.06、最も好ましくは 0.985 ~ 1.05 である。

【0037】

好ましくは、段階 i) における重縮合反応における変換率は少なくとも 0.9 である。

【0038】

段階 i) における重縮合反応は一般に、80 ~ 250 °C の範囲、好ましくは 100 ~ 220 °C の範囲の温度で実施される。温度の上限は、好ましくは、標準圧力 (1013.25 mbar) での少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒 (成分 (D)) の沸点によって特定される。反応は一般に、標準圧力で行われる。反応は好ましくは 0.5 ~ 14 時間の時間間隔、特に 1 ~ 12 時間の範囲にわたって行われる。

【0039】

段階 i) における好ましい実施態様において、
反応混合物 (R_G) 中での芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A)) の総モル量に
対して、

X¹モル%の少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン (成分 (A₁))
、および

X²モル%の少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン (成分 (A₂))
)

を含み、ここで

X¹は20～70の範囲であり、且つ

X²は30～80の範囲である、

Xモルの芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A))、

Yモルの少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物 (成分 (B))、

Zモルの少なくとも1つの炭酸塩化合物 (成分 (C))

を含み、

XのYに対する比は0.95～1.08の範囲であり、且つ

ZはP～Qの範囲であり、

Pは以下の式：

$$P = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.05)$$

によって計算され、且つQは以下の式：

$$Q = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.4)$$

によって計算される、

反応混合物 (R_G) が変換される。

【0040】

好ましい実施態様において、段階 i) において得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) は、生成混合物 (P_G) から分離されない。

【0041】

1つの実施態様において、段階 i) と段階 ii) との間にさらなる方法段階は実施されない。他の実施態様において、段階 ii) の前またはその間に、少なくとも1つのさらなる成分 (FC) が生成混合物 (P_G) に添加され得る。さらに好ましい実施態様において、段階 i) において得られる生成混合物 (P_G) 中のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) は、段階 ii) が実施される前は溶解された形態のままである。

【0042】

段階 ii)

段階 ii) において、重縮合反応の間に段階 i) において形成された無機ハロゲン化合物を生成混合物 (P_G) から除去して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) と成分 (D) とを含む溶液 (S) が得られる。

【0043】

無機ハロゲン化合物化合物は、当該技術分野において慣例的に知られている手段、例えばろ過、遠心分離、傾瀉等によって除去され得る。

【0044】

従って、本発明は、前記方法が、

ii) 段階 i) において得られる生成混合物 (P_G) をろ過、遠心分離および／または傾瀉して、溶液 (S) を得る段階
を含む方法も提供する。

【0045】

好ましい実施態様において、段階 ii) において得られる溶液 (S) は、固体の無機ハロゲン化合物化合物を含まない。さらに好ましい実施態様において、段階 ii) において得られる溶液 (S) は、段階 ii) において得られる溶液 (S) の総質量に対して3質量%未満、より好ましくは1.5質量%未満、および特に好ましくは0.5質量%未満の無機

10

20

30

40

50

ハロゲン化物成分を含む。

【0046】

より好ましい実施態様において、段階*ii*)において得られる溶液(S)は、固体の無機化合物を含まない。

【0047】

さらに好ましい実施態様において、段階*ii*)において得られる溶液(S)は、段階*i*)において得られる溶液(S)の総質量に対して0.4質量%未満、より好ましくは0.3質量%未満、および特に好ましくは0.2質量%未満の無機成分を含む。

【0048】

好ましい実施態様において、段階*ii*)におけるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)は、溶液(S)から分離されない。

10

【0049】

1つの実施態様において、段階*ii*)と段階*iii*)との間にさらなる方法段階は実施されない。好ましい実施態様において、段階*ii*)の前に、少なくとも1つのさらなる成分(FC)が溶液(S)に添加される。

【0050】

さらに好ましい実施態様において、段階*ii*)における溶液(S)中のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)は、段階*iii*)が実施される前は溶解された形態のままである。

【0051】

特に好ましい実施態様において、本発明の方法におけるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)は、段階*iii*)が行われるまでは溶解されたままである。

20

【0052】

さらに特に好ましい実施態様において、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)は、段階*iii*)が行われる前に分離されない。換言すれば、本発明の方法は、好ましくはスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)の1回のみの分離段階(段階*iii*)を含み、そこでメンブレン(M)が形成される。

【0053】

段階*iii*)

段階*iii*)において、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を溶液(S)から分離してメンブレン(M)が得られる。好ましい実施態様において、溶液(S)は段階*iii*)が行われる前に脱気される。

30

【0054】

段階*iii*)における少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒の溶液(S)からの分離を、溶媒をポリマーから分離するために適した当業者に公知の任意の方法によって実施できる。

【0055】

好ましくは、段階*iii*)における少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒の溶液(S)からの分離は、転相法を介して行われる。

【0056】

本発明に関する転相法は、溶解されたスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)が固相に転移される方法を意味する。従って、転相法は沈殿法としても示され得る。段階*iii*)によれば、転移は、好ましくは少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒をスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)から分離することによって実施される。適した転相法は当業者に公知である。

40

【0057】

転相法は例えば、溶液(S)を冷却することによって実施され得る。この冷却の間、この溶液(S)中に含まれるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)が沈殿する。転相法を実施するための他の可能性は、溶液(S)を、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)にとって非溶媒であるプロトン性極性液体と接触させることであ

50

る。その場合もスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）が沈殿する。スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）にとって非溶媒である適したプロトン性極性溶媒は、例えば以下に記載される液体状態のプロトン性極性溶媒である。本発明に関して好ましい他の転相法は、溶液（S）を少なくとも1つのプロトン性極性溶媒中に浸漬することによる転相である。

【0058】

従って、1つの実施態様において、段階iii）において、溶液（S）を少なくとも1つのプロトン性極性溶媒中に浸漬することによって、溶液（S）中に含まれる少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を、溶液（S）中に含まれるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）から分離する。

10

【0059】

これは、段階iii）において、溶液（S）を少なくとも1つのプロトン性極性溶媒中に浸漬することによって、メンブレン（M）が形成されることを意味する。

【0060】

適した少なくとも1つのプロトン性極性溶媒は当業者に公知である。好ましい少なくとも1つのプロトン性極性溶媒は、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、グリセロール、エチレングリコールおよびそれらの混合物である。

【0061】

従って、1つの好ましい実施態様において、段階iii）は以下の段階：

iii-1） 段階ii）において準備された溶液（S）を流延して溶液（S）のフィルムを得る段階、

20

iii-2） 段階iii-1）において得られる溶液（S）のフィルムから、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を分離して、フィルムの形態でのメンブレン（M）を得る段階

を含む。

【0062】

段階iii-2）における分離を、上述のとおりに行うことができる。好ましくは、段階iii-2）における分離は、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を溶液（S）のフィルムから蒸発させることによって行われる。

【0063】

従って、特に好ましい実施態様において、段階iii）は以下の段階：

iii-1） 段階ii）において準備された溶液（S）を流延して溶液（S）のフィルムを得る段階、

iii-2） 段階iii-1）において得られる溶液（S）のフィルムから、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を蒸発させて、フィルムの形態でのメンブレン（M）を得る段階

を含む。

【0064】

これは、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を溶液（S）のフィルムから蒸発させることによって、メンブレン（M）が形成されることを意味する。

40

【0065】

段階iii-1）において、溶液（S）は当業者に公知の任意の方法によって流延され得る。通常、溶液（S）は、キャストイングナイフ、コマー、マイヤーバー、スロットダイまたはリバースロールであって、好ましくは20～150℃の範囲、好ましくは40～100℃の範囲、より好ましくは60～85℃の範囲の温度に加熱されているものを用いて流延される。

【0066】

段階iii-1）において、溶液（S）は通常、溶液（S）に含まれるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）および／または少なくとも1つの溶媒と反応しない基材（支持材料）上に流延される。

50

【0067】

適した基材（支持材料）は例えば、鋼ベルト、乾燥シリンダまたはポリマーフィルムである。基材（支持材料）は一般に、仕上げられたメンブレン（M）の一部ではなく、加工のために使用されるに過ぎない。

【0068】

メンブレン（M）の一部になる多孔質の支持層上に溶液（S）を流延することも可能である。

【0069】

段階 i i i）の後に、メンブレンはさらに加工され得る。メンブレンは例えば、安定剤または触媒で被覆され得る。

【0070】

適した安定剤は、例えば二酸化セリウム、セリウム含有錯体、または二酸化チタンである。

【0071】

適した触媒は例えば、粉末として、または触媒担体、例えば SnO_2 、炭素または TiO_2 上に堆積された、元素形態、またはそれらの酸化物、混合物または合金の形態での白金、イリジウム、ルテニウムまたはパラジウムからなる群から選択される。

【0072】

触媒被覆メンブレン（CCM）を製造するために、触媒を結合剤と共に、水、アルコールおよび他の溶剤を含む媒体中に分散させることができる。結合剤は、プロトン伝導性ポリマー、例えば *Nafion*、スルホン化ポリアリールエーテル、スルホン化ポリスチレンコポリマーであることができる。この分散液を次に、一般的なコーティング技術（スロットダイコーティング、ドクターブレードコーティング、噴霧コーティング）によってメンブレン上に被覆する。

【0073】

成分（A）

成分（A）は芳香族ジハロゲンスルホン成分とも称され、少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンと少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンを含む。

【0074】

少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンは成分（A1）とも称される。本発明における少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンと成分（A1）との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0075】

少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンは成分（A2）とも称される。本発明における少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンと成分（A2）との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0076】

ここで、「少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン」とは、正確に1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン、および2つ以上のスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンの混合物も意味する。好ましくは正確に1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンが使用される。

【0077】

ここで、「少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン」とは、正確に1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン、および2つ以上の非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンの混合物も意味する。好ましくは正確に1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンが使用される。

【0078】

上述の好ましい実施態様において、「X」は好ましくは段階 i）における反応混合物（ R_G ）中の成分（A）のモル量を意味する。ここで「X」は好ましくは段階 i）における

10

20

30

40

50

反応混合物 (R_G) 中の芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A)) の総モル量を意味する。換言すれば、「X」は好ましくは成分 (A) 中に含有される、好ましくは反応混合物 (R_G) 中に含有される、成分 (A1) と成分 (A2) との合計のモル量を意味する。反応混合物 (R_G) 中の成分 (A) の総モル量に対して、ここで「 X^1 」は成分 (A1) のモル%でのモル量を意味し、且つここで「 X^2 」は成分 (A2) のモル%でのモル量を意味する。

【0079】

X^1 は、各々反応混合物 (R_G) 中での芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A)) の総モル量に対して、20～70モル%の範囲、好ましくは27.5～65モル%の範囲、より好ましくは30～60モル%の範囲、および最も好ましくは32.5～57.5モル%の範囲であってよい。

10

【0080】

X^2 は、各々反応混合物 (R_G) 中での芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A)) の総モル量に対して、30～80モル%の範囲、好ましくは35～72.5モル%の範囲、より好ましくは40～70モル%の範囲、および最も好ましくは42.5～67.5モル%の範囲であってよい。

【0081】

X^1 および X^2 の量は一般に、合計で100モル%になる。

【0082】

成分 (A1)

20

成分 (A1) はスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンとも称され、好ましくは少なくとも1つの $-SO_3X^3$ 基を含む。

【0083】

成分 (A1) は好ましくは少なくとも1つの $-SO_3X^3$ 基を含む。ここで、「少なくとも1つの $-SO_3X^3$ 基」は、成分 (A1) が正確に1つの $-SO_3X^3$ 基、および2つ以上の $-SO_3X^3$ 基も含み得ることを意味する。成分 (A1) はより好ましくは2つの $-SO_3X^3$ 基を含む。

【0084】

一般式 $-SO_3X^3$ は、スルホン酸官能基、およびスルホン酸官能基の誘導体、例えばスルホネートも含む。(単数または複数の) $-SO_3X^3$ 基において、 X^3 は水素および／または1カチオン等価体であってよい。

30

【0085】

本発明に関して、「1カチオン等価体」は、単一の正電荷の1つのカチオン、または2つ以上の正電荷を有するカチオンの1電荷等価体、例えばLi、Na、K、Mg、Ca、 NH_4 、好ましくはNa、Kを意味する。NaまたはKが特に好ましい。

【0086】

成分 (A1) は好ましくは4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、および4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、およびそれらの誘導体からなる群から選択される。

【0087】

40

本発明に関する「スルホン酸」および「 $-SO_3X^3$ 基」との用語は同義的に使用され且つ同じ意味を有する。従って、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸および4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸における「スルホン酸」との用語は、「 $-SO_3X^3$ 基」を意味し、ここで X^3 は水素またはカチオン等価体である。

【0088】

1つの実施態様において、成分 (A1) は好ましくはカチオン等価体を有する $-SO_3X^3$ 基を含む。特に好ましくは、成分 (A1) は4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カ

50

リウム塩、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩からなる群から選択される。

【0089】

従って、本発明の他の対象は、成分(A1)が4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む方法である。

【0090】

1つの実施態様において、成分(A1)は、反応混合物(R_G)中の成分(A1)の全体の質量に対して、70質量%以上、好ましくは90質量%以上、およびより好ましくは98質量%以上の、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩からなる群から選択される、少なくとも1つの-SO₃X³基を含む少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホン成分を含む。

【0091】

さらに特に好ましい実施態様において、成分(A1)は、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩からなる群から選択される、少なくとも1つの-SO₃X³基を含む少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンからなる。

【0092】

それらの実施態様において、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩および4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩が成分(A1)として使用するために特に好ましい。

【0093】

さらに特に好ましい実施態様において、成分(A1)は、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二カリウム塩または4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩からなる。

【0094】

成分(A2)

成分(A2)は非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン成分とも称され、好ましくは-SO₃X³基を含まない。

【0095】

好ましくは、成分(A2)は、反応混合物(R_G)中の成分(A2)の全体の質量に対して、80質量%以上、好ましくは90質量%以上、およびより好ましくは98質量%以上の、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含む。ここで、成分(A2)に関する質量パーセンテージはさらに、使用される4,4'-ジクロロジフェニルスルホンと、使用される4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンとの総合計

に関する。

【0096】

従って、本発明の他の対象は、成分（A2）が、反応混合物（R_G）中の成分（A2）の全体の質量に対して、80質量%以上の、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含む方法である。

【0097】

さらに特に好ましい実施態様において、成分（A2）は、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンからなる。

10

【0098】

それらの実施態様において、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンが成分（A2）として使用するために特に好ましい。

【0099】

さらに特に好ましい実施態様において、成分（A2）は4,4'-ジクロロジフェニルスルホンからなる。

【0100】

好ましくは、成分（A2）は、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される。

【0101】

20

成分（B）

成分（B）は芳香族ジヒドロキシ化合物とも称され、一般に2つのヒドロキシ基を含む。

【0102】

ここで、「少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物」とは、正確に1つの芳香族ジヒドロキシ化合物、および2つ以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の混合物も意味する。好ましくは正確に1つの芳香族ジヒドロキシ化合物が使用される。

【0103】

上述の好ましい実施態様において、「Y」は好ましくは段階i)における反応混合物（R_G）中の成分（B）のモル量を意味する。ここで「Y」は好ましくは段階i)における反応混合物（R_G）中の芳香族ジヒドロキシ化合物（成分（B））の総モル量を意味する。

30

【0104】

好ましくは、成分（B）は、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールA（2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、およびヒドロキノンからなる群から選択される。上述の芳香族ジヒドロキシ成分の中で、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、およびビスフェノールAが好ましい一方で、4,4'-ジヒドロキシビフェニルが特に好ましい。

【0105】

40

従って、本発明は、成分（B）が4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、およびヒドロキノンからなる群から選択される方法も提供する。

【0106】

好ましくは、成分（B）は、反応混合物（R_G）中の成分（B）の全体の質量に対して、80質量%以上、好ましくは90質量%以上、およびより好ましくは98質量%以上の4,4'-ジヒドロキシビフェニルを含む。

【0107】

従って、本発明のさらなる対象は、成分（B）が、反応混合物（R_G）中の成分（B）の全体の質量に対して、80質量%以上の4,4'-ジヒドロキシビフェニルを含む方法

50

である。

【0108】

ここで、成分（B）に関する質量パーセンテージはさらに、使用される4，4'-ジヒドロキシビフェニル、4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールA（2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）、4，4'-ジヒドロキシベンゾフェノンおよびヒドロキノンの総合計に関する。

【0109】

さらに特に好ましい実施態様において、成分（B）は、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールA（2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）、4，4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、およびヒドロキノンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ成分からなる。

10

【0110】

それらの実施態様において、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、および4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが成分（B）として使用するために特に好ましい一方で、4，4'-ジヒドロキシビフェニルが最も好ましい。

【0111】

成分（C）

反応混合物（R_G）は少なくとも1つの炭酸塩化合物を成分（C）として含む。この場合、「少なくとも1つの炭酸塩化合物」との用語は、正確に1つの炭酸塩化合物、および2つ以上の炭酸塩化合物の混合物も意味すると理解される。少なくとも1つの炭酸塩化合物は、好ましくは少なくとも1つの金属炭酸塩である。金属炭酸塩は好ましくは無水である。この場合、「少なくとも1つの炭酸塩化合物」および「成分（C）」との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

20

【0112】

アルカリ金属炭酸塩および／またはアルカリ土類金属炭酸塩が金属炭酸塩として好ましい。炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも1つの金属炭酸塩が、金属炭酸塩として特に好ましい。炭酸カリウムが最も好ましい。

【0113】

例えば、成分（C）は、反応混合物（R_G）中の少なくとも1つの炭酸塩成分の総質量に対して、50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、および最も好ましくは90質量%以上の炭酸カリウムを含む。

30

【0114】

従って、本発明の他の対象は、成分（C）が、反応混合物（R_G）中の成分（C）の総質量に対して、50質量%以上の炭酸カリウムを含む方法である。

【0115】

好ましい実施態様において、成分（C）は炭酸カリウムからなる。体積加重平均粒子サイズ200 μm未満、より好ましくは100 μm未満、さらにより好ましくは70 μm未満、および最も好ましくは50 μm未満を有する炭酸カリウムが、炭酸カリウムとして好ましい。炭酸カリウムの体積加重平均粒子サイズは、粒子サイズ分析装置を使用して、クロロベンゼン／スルホラン（質量比60／40）の混合物中の炭酸カリウムの懸濁液中で特定される。

40

【0116】

上述の好ましい実施態様において、「Z」は好ましくは段階i）における反応混合物（R_G）中の成分（C）のモル量を意味する。ここで「Z」は好ましくは反応混合物（R_G）中の少なくとも1つの炭酸塩成分（成分（C））の総モル量を意味する。

【0117】

ZはP～Qの範囲である。

【0118】

50

「P」は以下の式：

$$P = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.05)$$

に従って計算される。

【0119】

「Q」は以下の式：

$$Q = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.4)$$

に従って計算される。

【0120】

この式において、Yは反応混合物（R_G）中の成分（B）のモル量の値であり、X¹も反応混合物（R_G）中の成分（A₁）のモル%の値である。

10

【0121】

成分（D）

反応混合物（R_G）は、好ましくは少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を成分（D）として含む。本発明によれば、「少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒」とは、正確に1つの非プロトン性極性溶媒、および2つ以上の非プロトン性極性溶媒の混合物も意味すると理解される。この場合、「少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒」および「成分（D）」との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0122】

適した非プロトン性極性溶媒は、例えばアニソール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、およびN-ジメチルアセトアミドからなる群から選択される。

20

【0123】

好ましくは、成分（D）はN-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される。N-メチルピロリドンが成分（D）として特に好ましい。

【0124】

成分（D）が、反応混合物（R_G）中の成分（D）の総質量に対して、50質量%以上、好ましくは70質量%以上、およびより好ましく90質量%以上の、N-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される少なくとも1つの溶媒を含むことが好ましい。N-メチルピロリドンが成分（D）として特に好ましい。

30

【0125】

従って、本発明の他の対象は、成分（D）が、反応混合物（R_G）中の成分（D）の総質量に対して、50質量%以上の、N-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される少なくとも1つの溶媒を含む方法である。

【0126】

好ましい実施態様において、成分（D）はN-メチルピロリドンからなる。N-メチルピロリドンはNMPまたはN-メチル-2-ピロリドンとも称される。

【0127】

さらなる成分（F_C）

メンブレン（M）は、好ましい実施態様において、少なくとも1つのさらなる成分を成分（F_C）として含む。本発明によれば、「少なくとも1つのさらなる成分」とは、正確に1つのさらなる成分、および2つ以上のさらなる成分の混合物も意味すると理解される。この場合、「少なくともさらなる成分」および「成分（C）」との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

40

【0128】

好ましい実施態様において、成分（F_C）は、本発明の方法において、段階iii)の前またはその間、好ましくは段階iii)が行われる前に添加される。他の好ましい実施態様において、成分（F_C）は、段階iii)が行われる前に、段階ii)において得ら

50

れる溶液（S）に添加される。

【0129】

成分（F C）は好ましくは、安定剤および親水性ポリマーの群から選択される少なくとも1つの成分である。

【0130】

成分（D）、少なくとも1つの非プロトン性有機溶媒中で可溶性である成分が、成分（F C）として好ましい。

【0131】

適した安定剤は例えば、熱安定剤、酸化防止安定剤、または有機ラジカル捕捉剤である。

10

【0132】

適した安定剤として、立体障害フェノール、ホスフィットまたはキノンが使用され得る。適したラジカル捕捉剤は例えば、（4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルペリジーン-1-イル）オキシル（TEMPO）である。

【0133】

適した添加剤についてのさらなる詳細は、P. G i j s m a n、H a n d b o o k o f E n v i r o n m e n t a l D e g r a d a t i o n o f m a t e r i a l s、第3版、W i l l i a m A n d r e w、2018内の「P o l y m e r S t a b i l i s a t i o n」において見つけることができる。

【0134】

適した親水性ポリマーは例えば、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドコポリマーである。

20

【0135】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含有するメンブレン（M）

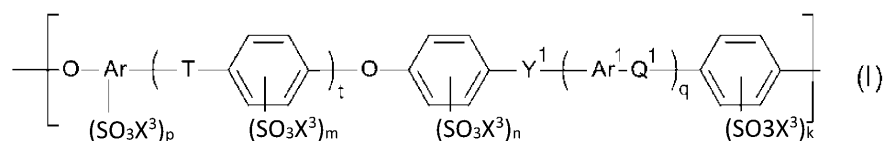
本発明の他の対象は、本発明の方法によって得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含むメンブレン（M）である。

【0136】

メンブレン（M）を製造するための本発明の方法の段階i）において得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、好ましくは、一般式I：

【化1】

30



の繰り返し単位を含み、前記式中、

tおよびqは、各々独立して0、1、2または3であり、

Q¹、TおよびY¹は、各々独立して化学結合であるか、または-O-、-S-、-SO₂-、-S(=O)-、-C(=O)-、-N=N-および-CR^aR^b-から選択され、R^aおよびR^bは、各々独立して水素原子、またはC₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシまたはC₆~C₁₈-アリール基であり、且つQ、TおよびYの少なくとも1つは-SO₂-であり、

40

ArおよびAr¹は、各々独立してC₆~C₁₈-アリールであり、前記C₆~C₁₈-アリールは非置換、またはC₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシ、C₆~C₁₈-アリール、ハロゲンおよび-SO₃Xから選択される少なくとも1つの置換基で置換されており、

p、m、nおよびkは、各々独立して0、1、2、3または4であり、ただしp、m、nおよびkの総合計は1以上であり、且つ

X³は水素または1カチオン等価体である。

【0137】

50

従って、本発明の他の対象は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）が上記で定義された一般式（I）の繰り返し単位を含む、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含むメンブレン（M）である。

【0138】

好ましい実施態様において、メンブレン（M）中に含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、メンブレン（M）中に含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の総モル量に対して、少なくとも80モル%の一般式（I）の繰り返し単位を含む。

【0139】

上述の前提条件で、 Q^1 、Tまたは Y^1 が化学結合である場合、これは左側の隣接基と右側の隣接基とが、化学結合によって互いに直接結合していることを意味する。

【0140】

R^a および R^b は各々独立して水素または $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルである。

【0141】

好ましい $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基は、直鎖および分枝の、1～12個の炭素原子の飽和アルキル基を含む。以下の部分が特に適している： $C_1 \sim C_6$ -アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、2-または3-メチルペンチル、または比較的長鎖の部分、例えば非分枝のヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ラウリル、およびそれらの分枝類似体。

【0142】

使用される $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ基中のアルキル部分は、1～12個の炭素原子の上記で定義されたアルキル基を含む。好ましく使用されるシクロアルキル部分は、特に $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキル部分、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピル、シクロブチルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、-プロピル、-ブチル、-ペンチル、-ヘキシル、-シクロヘキシルメチル、-ジメチル、-トリメチルを含む。

【0143】

Ar および Ar^1 は各々独立して $C_6 \sim C_{18}$ -アリーールである。下記の出発材料から出発して、 Ar は好ましくは、求電子性の攻撃を非常に受けやすい、電子を多く含む芳香族物質から誘導され、好ましくはスルホン化または非スルホン化ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、特に2,7-ジヒドロキシナフタレンからなる群から選択される。 Ar^1 は好ましくは非置換の C_6 または C_{12} -アリーレン基である。

【0144】

式（I）の好ましい実施態様における Ar および Ar^1 は、各々好ましくは独立して、スルホン化または非スルホン化1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、ナフチレン、特に2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび4,4'-ビスフェニレンから選択される。

【0145】

以下の構造単位（Ia）～（Io）：

10

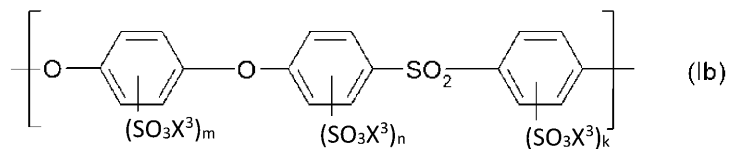
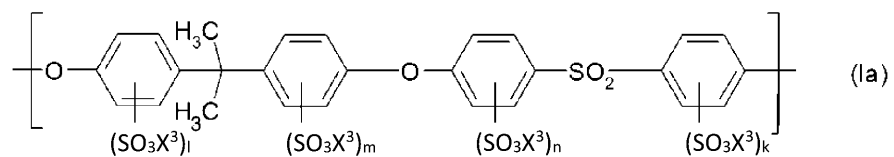
20

30

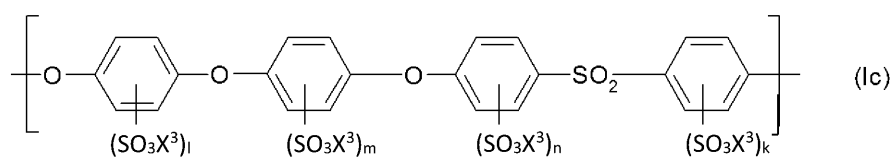
40

50

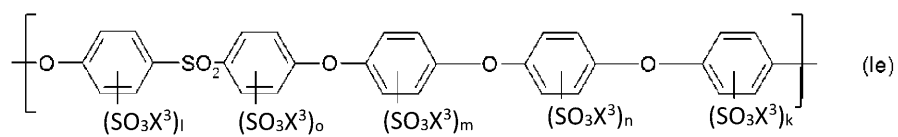
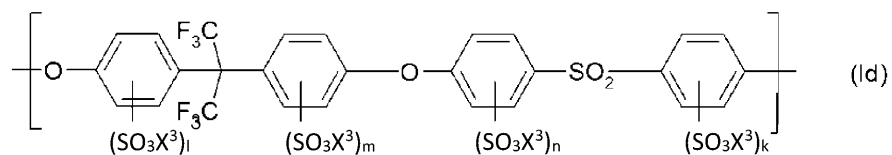
【化 2 - 1】



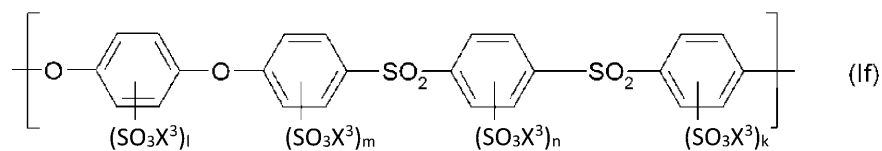
10



20



30

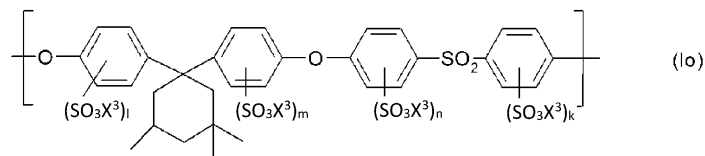
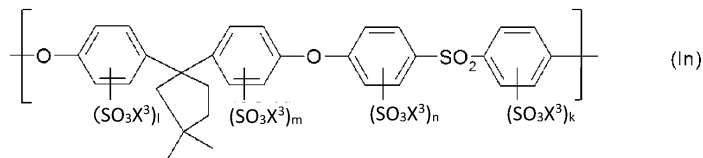
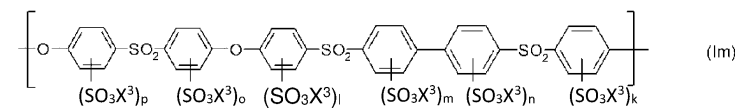
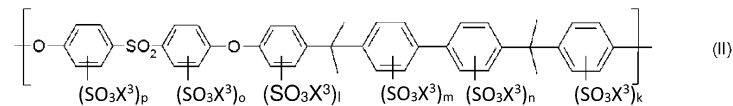
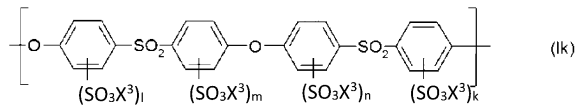
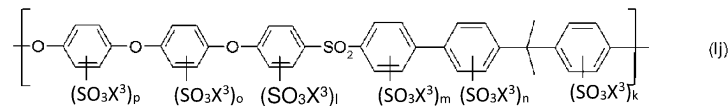
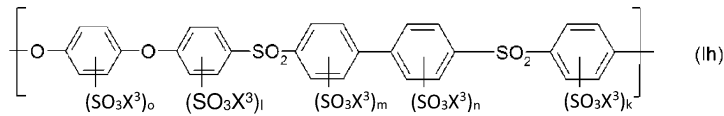
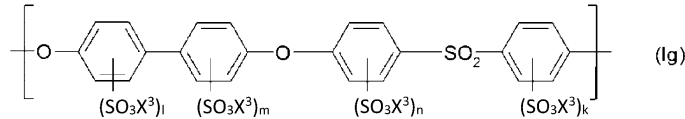


40

【 0 1 4 6】

50

【化 2 - 2】



の1つ以上を有するスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含有するメンブレン（M）が好ましく、前記式中、

l、k、m、n、o、pは各々独立して0、1、2、3または4であり、ただしl、k、m、n、oおよびpの総合計は ≥ 1 であり、且つ

X³は水素または1カチオン等価体である。

【0147】

本発明に関して、「1カチオン等価体」は、単一の正電荷の1つのカチオン、または2つ以上の正電荷を有するカチオンの1電荷等価体、例えばLi、Na、K、Mg、Ca、NH₄、好ましくはNa、Kを意味する。

【0148】

好ましいビルディングブロック（I a）～（I o）に加えて、1つ以上のスルホン化または非スルホン化1,4-ジヒドロキシフェニル単位がレゾルシノールまたはジヒドロキシナフタレンによって置き換えられている構造単位も好ましい。

【0149】

様々な構造単位の組み合わせ、またはスルホン化および非スルホン化構造単位で構成されるコポリマーも有用である。

【0150】

構造単位（I a）、（I b）、（I g）および（I k）またはそれらのコポリマーが、一般式（I）の繰り返し単位として特に好ましく使用される。

10

【0151】

1つの特に好ましい実施態様において、Arは1,4-フェニレンであり、tは1であり、Tは化学結合であり、Y¹は-SO₂-であり、qは0であり、pは0であり、mは0であり、nは1であり、且つkは1である。この挙げられた構造の繰り返し単位で構成されるスルホン化ポリフェニルスルホン（sPPSU）と表される。

【0152】

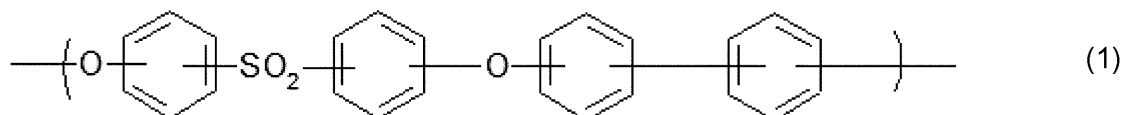
特に好ましい実施態様において、Arは1,4-フェニレンであり、tは0であり、Yは-SO₂-であり、qは0であり、nは0であり、且つkは0である。この挙げられた構造の繰り返し単位で構成されるポリアリーレンスルホン（sPEES）と表される。

20

【0153】

1つの有利な実施態様において、メンブレン（M）は、式（1）

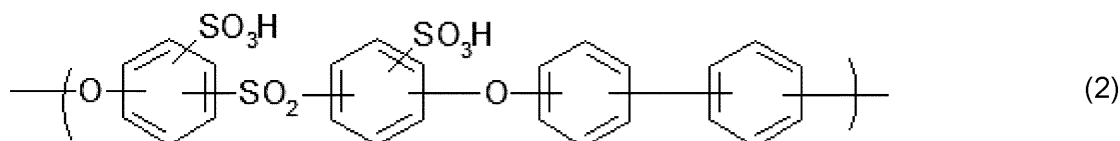
【化3】



の非スルホン化繰り返し単位、および式（2）

【化4】

30



のスルホン化繰り返し単位を含むスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含有する。

【0154】

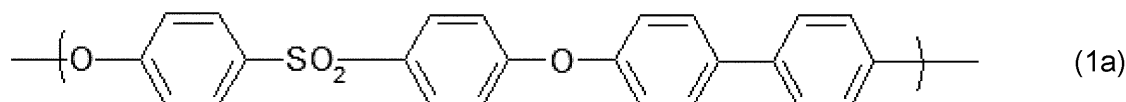
特に、メンブレン（M）に含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、式（1）の非スルホン化繰り返し単位および式（2）のスルホン化繰り返し単位のみからなる。

40

【0155】

非常に有利な実施態様において、メンブレンに含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、式（1a）

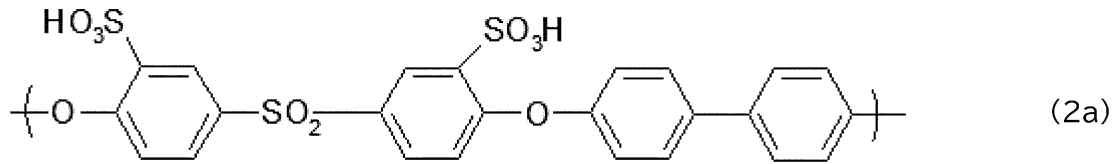
【化5】



50

の非スルホン化繰り返し単位、および式（２a）

【化６】



のスルホン化繰り返し単位を含む。

【０１５６】

特に、メンブレン（Ｍ）に含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（ｓＰ）は、式（１a）の非スルホン化繰り返し単位および式（２a）のスルホン化繰り返し単位のみからなる。

【０１５７】

本発明によるメンブレン（Ｍ）に含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（ｓＰ）は、好ましくは粘度数 $20 \text{ ml/g} \sim 250 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $50 \text{ ml/g} \sim 200 \text{ ml/g}$ を有する。この粘度数は、DIN EN ISO 1628-1 に準拠して、N-メチルピロリドン（NMP）の 1% 溶液中、25℃ で定量化される。測定は、より低いポリマー濃度、例えば 0.5% で行うこともできる。

【０１５８】

メンブレン（Ｍ）に含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（ｓＰ）の質量平均分子量（ M_w ）は一般に、 $10000 \sim 250000 \text{ g/mol}$ の範囲、好ましくは $15000 \sim 200000 \text{ g/mol}$ の範囲、およびより好ましくは $18000 \sim 150000 \text{ g/mol}$ の範囲である。質量平均分子量（ M_w ）はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を使用して測定される。測定において、ジメチルアセトアミド（DMAc）が溶媒として使用され、且つ狭い分布のポリメチルメタクリレートが標準として使用された。

【０１５９】

好ましい実施態様において、本発明の方法によって得られるメンブレン（Ｍ）は、低い膨潤と高い伝導性との良好なバランスを有する。

【０１６０】

メンブレン（Ｍ）を含む装置

本発明の他の対象は、本発明の方法によって得られるメンブレン（Ｍ）を含む装置である。前記装置は好ましくは燃料電池または電解セルである。

【０１６１】

従って、本発明の他の対象は、本発明の方法によって得られるメンブレン（Ｍ）を含む燃料電池である。さらに、本発明の他の対象は、本発明の方法によって得られるメンブレン（Ｍ）を含む電解セルである。さらに、本発明の他の対象は、電解セルまたは燃料電池における、本発明の方法によって得られるメンブレン（Ｍ）の使用である。

【０１６２】

本発明の方法によって得られるメンブレン（Ｍ）を使用するために、好ましい実施態様において、メンブレン（Ｍ）は活性化される。活性化は、メンブレン（Ｍ）を酸水溶液、例えば無機酸水溶液と接触させることによって行われ得る。好ましくは、硫酸（ H_2SO_4 ）の水溶液が活性化のために使用される。酸水溶液の濃度は好ましくは $0.1 \sim 4.0 \text{ M}$ の範囲である。メンブレン（Ｍ）を酸水溶液、例えば硫酸水溶液と接触させた後、メンブレンを水、好ましくは脱イオン水と接触させることができる。活性化後、メンブレン（Ｍ）は典型的には H^+ 形態で得られる。

【０１６３】

換言すれば、活性化後に、メンブレン（Ｍ）に含有されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（ｓＰ）は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（ｓＰ）中に含有される $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基の総モル量に対して少なくとも 70 モル%、より好ましくは少な

10

20

30

40

50

くとも80モル%、および特に好ましくは少なくとも90モル%の $-SO_3H$ 基を含む。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】本発明の実施例と比較例を示す図である。

【実施例】

【0165】

本発明は以下の実施例によってさらに具体的に説明されるが、それに限定されるわけではない。

【0166】

使用される成分：

DCDPS 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン

sDCDPS 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩

BP 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル

K_2CO_3 炭酸カリウム、無水、平均粒子サイズ $32.6\mu m$

NMP N-メチルピロリドン、無水。

【0167】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) の粘度数VNは、DIN ISO 1628-1に準拠して0.5質量%のNMP溶液中で測定された。

【0168】

sDCDPSの組み込み割合（組み込み率）は、 ^1H-NMR によって $CDCl_3$ 中で特定された。さらに、ろ過後のポリマー溶液のポリマー含有率も ^1H-NMR によって $CDCl_3$ 中で定量化された。

【0169】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) の単離は、特段示されない限り、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) のNMP溶液をイソプロパノール中に室温で滴下することによって行われる。滴下高さは0.5mである。スループットは1時間あたり約2.5lである。得られるビーズを次いで $85^\circ C$ で20時間、水で抽出する（水のスループット $160l/時間$ ）。次いで、ビーズを、ガラス転移温度 T_g より低い温度で、残留湿分含有率1.0質量%未満まで乾燥させる。いくつかの場合において、ビーズを少なくとも1回、イソプロパノールで洗浄し、次いで T_g 未満の温度で好ましくは真空下で、残留イソプロパノール含有率1質量%未満に乾燥させる。いくつかの場合において、沈殿によって粉末が得られ、次いでその粉末をろ過して取り出し、イソプロパノールで少なくとも1回洗浄する。次いでその粉末を水またはイソプロパノールで抽出し、最後に生成物の T_g 未満の温度で好ましくは真空下で、残留湿分またはイソプロパノール含有率1質量%未満まで乾燥させる。

【0170】

生成混合物のろ過を、加熱された金属圧力フィルタにおいて、 $5\mu m$ の孔径を有するフィルタおよび3barの N_2 圧力を使用して行った。フィルタを $60^\circ C$ に加熱して、反応混合物の粘度を低下させた。

【0171】

沈殿後のポリマーの収率を重量測定により特定した。

【0172】

合成例1：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた4リットルのガラス反応器内で $288.599g$ (1.005モル) のDCDPS、 $257.906g$ (0.525モル) のsDCDPS、 $279.315g$ (1.50モル) のBP、および $308.209g$ (2.23モル) の、体積平均粒子サイズ $32.6\mu m$ を有する炭酸カリウムを、 $938ml$ のNMP中に窒素雰囲気下で懸濁させた。その混合物を1時間以内に $190^\circ C$ に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が $190^\circ C$ で保

10

20

30

40

50

持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMPの損失を補充した。

【0173】

9時間の反応時間後、1750mlのNMPを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した（1時間以内で）。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。次いで、得られたポリマー溶液を2等分した。1つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水（85℃）で20時間抽出した。次いで、ビーズを120℃で24時間、減圧（＜100mbar）下で乾燥させた。前記溶液の他の部分をメンブレンの製造のために使用した。この溶液のポリマー含有率は18.1質量%であった。

10

【0174】

合成例2：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた4リットルのガラス反応器内で267.059g（0.93モル）のDCDPS、294.750g（0.60モル）のsDCDPS、279.315g（1.50モル）のBP、および317.883g（2.30モル）の、体積平均粒子サイズ32.6μmを有する炭酸カリウムを、938mlのNMP中に窒素雰囲気下で懸濁させた。その混合物を1時間以内に190℃に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が190℃で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMPの損失を補充した。

20

【0175】

9時間の反応時間後、2312mlのNMPを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した（1時間以内で）。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。得られたポリマー溶液を等しい質量の部分に分けた。次いで、1つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水（85℃）で20時間抽出した。次いで、ビーズを120℃で24時間、減圧（＜100mbar）下で乾燥させた。前記溶液の他の部分をメンブレンの製造のために使用した。この溶液のポリマー含有率は18.1質量%であった。

【0176】

【表1】

30

表1:

例	1	2
縮合時間[時間]	9	9
V.N.[ml/g]	70.1	71.9
sDCDPS濃度 単位[モル%]	32.9	38.1
収率 [質量%]	88	81

40

【0177】

メンブレンを製造するために、例1および2からのNMP中で沈殿したスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の溶液を、17.5質量%のポリマー含有率を使用して製造した。例1および2において得られる、沈殿したスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）から作製された溶液は、以下で1Pおよび2Pと称される。

【0178】

例1および2において得られる、沈殿していない溶液をNMPで希釈して、ポリマー含有率17.5質量%にし、以下で1Sおよび2Sと称する。

【0179】

50

メンブレンの製造方法 1

溶液 1 P、2 P、1 S および 2 S からのメンブレンを、それらの溶液をドクターブレードで速度 5 mm/秒、温度 60 °C でガラスプレート上に流延することによって製造した。ガラスプレートを真空オープン内に移し、温度を徐々に 100 °C へと上昇させ、そこで 12 時間保持した。室温への冷却後、プレートを水浴に入れ、メンブレンをガラスプレートから剥離した。次いで、湿ったメンブレンを固定して、真空中で 12 時間、120 °C で乾燥させた。溶液 1 P から得られるメンブレンを以下で 1 P M 1 と称する。溶液 2 P から得られるメンブレンを以下で 2 P M 1 と称する。溶液 1 S から得られるメンブレンを以下で 1 S M 1 と称する。溶液 2 S から得られるメンブレンを以下で 2 S M 1 と称する。

【0180】

メンブレンの製造方法 2

溶液 1 P、2 P、1 S および 2 S からのメンブレンも製造され、ここで流延も以下の手順に従って行われた： 単層のフィルムを製造するために、自動フィルムアプリケータおよび万能アプリケータ（Zehntner 製）を使用した。塗布溶液 1 P、2 P、1 S および 2 S を PET 基材（Hostaphan（登録商標）、Mitsubishi Polyester Film）に塗布した。ドクターブレードのギャップ幅は、70 °C での乾燥後の層が厚さ 60 μm を有するように選択された。引き続き、フィルムを PET 支持体から剥離してさらに加工した。溶液 1 P から得られるメンブレンを以下で 1 P M 2 と称する。溶液 2 P から得られるメンブレンを以下で 2 P M 2 と称する。溶液 1 S から得られるメンブレンを以下で 1 S M 2 と称する。溶液 2 S から得られるメンブレンを以下で 2 S M 2 と称する。

【0181】

上述のように製造されたメンブレンを必要なサイズ（5 × 5 cm）に切断した。活性化のために、メンブレンを 0.5 M の H₂SO₄ 中に 80 °C で 2 時間浸漬した。引き続き、メンブレンを脱イオン水（MilliQ 18.2 MΩ）中に 80 °C でさらに 2 時間浸漬し、最後に新鮮なバッチの脱イオン水中で室温で保管した。メンブレンの x y 方向における膨潤を、活性化前後でのそれぞれの長さを測定することによって特定した。z 方向における膨潤を、マイクロメータを使用して活性化前後のメンブレンの厚さを測定することによって特定した。伝導率を特定するために、2 つの長方形の金電極（0.25 cm²）を備えた専用のテフロンセル中にメンブレンを挟んだ。4 つのネジのトルクを 4 Nm に調整することによって、一定の圧力を達成した。

【0182】

【表 2】

表2:

メンブレン	1PM1	2PM1	1SM1	2SM1	1SM2	2SM2
膨潤度 xy[%]	36	44	34	40	32	37
伝導率 [mS/cm]	10.3	12.7	12.5	15	13	15.4

【0183】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）溶液の直接的な使用から得られるメンブレンは、少ない膨潤と共に改善された伝導率を示す。

【0184】

触媒被覆メンブレン（CCM）の製造

触媒被覆メンブレン CCM を製造するために、（H⁺形態での）活性化されたメンブレン 1 S M 1 を室温で乾燥させ、2 枚の多孔質 PE シート（SP Bell-Art、Fritware 多孔質ポリエチレンシート、中程度の多孔性、0.125 インチ厚）の間に挟んで、巻き上がりを回避した。

【0185】

メンブレン1SM1の触媒被覆を、触媒インク（91.6質量%の H_2O 、3.4質量%のNafion、0.8質量%の触媒、4.2質量%の分散剤）を、60℃のホットプレート上に置かれたメンブレン1SM1の両側上に噴霧コーティングすることによって行った。両側を被覆した後（アノード側は 1 cm^2 あたり2mgのIrブラックで、カソード側は 1 cm^2 あたり1mgのPtブラックで）、触媒被覆メンブレン1SM1を、130℃でカレンダー処理した。次いで、最終的なCCM 1SM1をシングルセルPEM試験装置に組み立て、80℃で分極曲線に供した。

【0186】

活性化されたメンブレン1PM1を使用して他の触媒被覆メンブレンを製造し、ここで製造は上述のように行われた。

【0187】

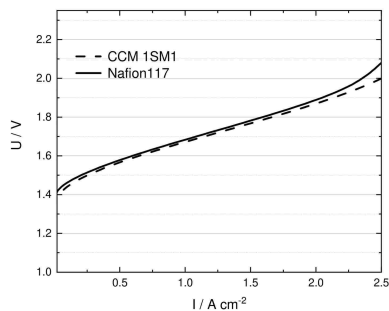
比較例として、同じ触媒量で被覆された従来技術のNafion117を測定した。

【0188】

CCM 1SM1では、Nafion117に匹敵する挙動が達成された（図1）一方で、CMC 1PM1は遙かに高い抵抗を示した。

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年2月28日(2024.2.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) を含有するメンブレン (M) の製造方法であって、 10

i) 少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン (成分 (A 1)) と、少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン (成分 (A 2)) とを含む、芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A))、

少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物 (成分 (B))、

少なくとも1つの炭酸塩化合物 (成分 (C))、および

少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒 (成分 (D))

を含む、反応混合物 (R_G) を変換して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒と、少なくとも1つの無機ハロゲン化合物化合物とを含む生成混合物 (P_G) を得る段階、 20

ii) 前記少なくとも1つの無機ハロゲン化合物を前記生成混合物 (P_G) から分離して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) と、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒とを含む溶液 (S) を得る段階、

iii) 前記少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を前記溶液 (S) から分離して、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) を含有するメンブレン (M) を得る段階

を含み、段階 ii) における溶液 (S) 中のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) は、段階 iii) が実施される前は溶解された形態のままである、前記方法。

【請求項2】

成分 (A 1) が、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二カリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二カリウム塩からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む、請求項1に記載の方法。 30

【請求項3】

成分 (A 2) が、反応混合物 (R_G) 中の成分 (A 2) の全体の質量に対して80質量%以上の、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含む、請求項1または2に記載の方法。 40

【請求項4】

成分 (B) が、反応混合物 (R_G) 中の成分 (B) の全体の質量に対して80質量%以上の4, 4'-ジヒドロキシビフェニルを含む、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

成分 (C) が、反応混合物 (R_G) 中の成分 (C) の総質量に対して50質量%以上の炭酸カリウムを含む、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

成分 (D) が、反応混合物 (R_G) 中の成分 (D) の総質量に対して、50質量%以上 50

の、N-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される少なくとも1つの溶媒を含む、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

成分(A)が、反応混合物(R_G)中の成分(A)の総モル量に対して、20～70モル%の成分(A1)および30～80モル%の成分(A2)を含む、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

段階iii)が以下の段階

iii-1) 段階ii)において準備された溶液(S)を流延して溶液(S)のフィルムを得る段階、 10

iii-2) 段階iii-1)において得られる溶液(S)のフィルムから、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を蒸発させて、フィルムの形態でのメンブレン(M)を得る段階

を含む、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

段階iii)における少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒の溶液(S)からの分離が、転相法によって実施される、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法によって得られるメンブレン(M)。 20

【請求項11】

少なくとも1つの触媒被覆を含む、請求項10に記載のメンブレン(M)。

【請求項12】

請求項10または11に記載のメンブレンを含む触媒被覆メンブレンであって、アノードおよびカソード用の触媒層が、結合剤を含む触媒分散液を用いてメンブレン(M)の両側上に被覆され、前記結合剤はNafionおよびNafion型ポリマー(PFSA)、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)、およびスルホン化スチレンコポリマーからなる群から選択される、前記触媒被覆メンブレン。

【請求項13】

前記触媒分散液中の結合剤とメンブレン(M)とが、同じスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)を含む、請求項12に記載の触媒被覆メンブレン。 30

【請求項14】

請求項10または11に記載のメンブレン(M)を含む燃料電池。

【請求項15】

請求項10または11に記載のメンブレン(M)を含む電解セルまたは電気透析セル。

【請求項16】

電解セル、電気透析セルおよび燃料電池における、請求項10または11に記載のメンブレン(M)の使用。

【請求項17】

請求項10または11に記載のメンブレン(M)を使用する、電気エネルギーおよび／または水素の製造方法。 40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/054579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J5/22 B01D53/22 B01D69/02 B01D71/68 B01D71/72 B01D71/82 ADD. 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) C08J B01D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/148850 A1 (BASF SE [DE]; NAT UNIV SINGAPORE [SG]) 8 September 2017 (2017-09-08)	1-10
A	claims 1, 2, 3 and p. 11, 1. 21-26 and p. 12, 1. 3 to p. 19, 1. 31 (see lists of components A1, A2, B, C, D and E) -----	11-17
X	WO 2019/016082 A1 (BASF SE [DE]) 24 January 2019 (2019-01-24)	1-10
A	claims 1-6, p. 6, 1. 29 to p. 16, 1. 7 and p. 16, 1. 11 onwards -----	11-17
A	US 2017/005353 A1 (KIM HYOUNG-JUHN [KR] ET AL) 5 January 2017 (2017-01-05) paragraphs [0005], [0006], [0011] - [0013], [0067], [0068] -----	1-17
☐ 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
12 May 2023		23/05/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schweissguth, Martin

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No PCT/EP2023/054579	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2017148850	A1	08-09-2017	NONE		

WO 2019016082	A1	24-01-2019	CN 110914336 A		24-03-2020
			EP 3655461 A1		27-05-2020
			JP 2020528095 A		17-09-2020
			KR 20200034760 A		31-03-2020
			US 2020157285 A1		21-05-2020
			WO 2019016082 A1		24-01-2019

US 2017005353	A1	05-01-2017	JP 6259494 B2		10-01-2018
			JP 2017017033 A		19-01-2017
			KR 20170004708 A		11-01-2017
			US 2017005353 A1		05-01-2017

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 8/10 (2016.01)

F I

H 0 1 M 8/10 1 0 1

テーマコード (参考)

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JP,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100210099

弁理士 遠藤 太介

(72)発明者 マーティン ヴェーバー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カールーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 ダニエル マルコ

ドイツ連邦共和国 ハノーファー ゼーリヒマンアレー 1

(72)発明者 ベンヤミン シュミットーハンスベアク

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カールーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 カーステン ヘンシェル

ドイツ連邦共和国 ハノーファー ゼーリヒマンアレー 1

(72)発明者 オリヴァー グローンヴァルト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カールーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 イェルク ベラック

ドイツ連邦共和国 ハノーファー ゼーリヒマンアレー 1

F ターム (参考) 4J005 AA24 BA00 BB02 BD06

5H018 AA06 AS02 AS03 BB06 BB08 BB12 DD08 EE03 EE05 EE12

EE19 HH05

5H126 AA05 BB06 GG18 HH03 HH04 HH10 JJ05