

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 3 日 (03.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/103161 A1

(51) 国際特許分類: **C08L 101/02**, C08J 5/22, C08L 27/12, 71/12, H01B 1/06, H01M 8/02, 8/10

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007633

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 21 日 (21.04.2005)

(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2004-128181 2004 年 4 月 23 日 (23.04.2004) JP
特願2004-238053 2004 年 8 月 18 日 (18.08.2004) JP
特願2004-259595 2004 年 9 月 7 日 (07.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村田 博 (MURATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2210811 神奈川県横浜市神奈川区斎藤分町 3 0 - 2 8 Kanagawa (JP). 久保 公弘 (KUBO, Kimihiro) [JP/JP]; 〒2330007 神奈川県横浜市港南区大久保 3 - 1 - 5 - 3 0 1 Kanagawa (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYELECTROLYTE COMPOSITION CONTAINING AROMATIC HYDROCARBON RESIN

(54) 発明の名称: 芳香族炭化水素系樹脂を含有する高分子電解質組成物

(57) Abstract: A polyelectrolyte composition having high durability even under high-temperature low-level-humidification conditions (e.g., operating temperature of 100°C and 50°C humidification (corresponding to a humidity of 12 RH)); and a proton-exchange membrane comprising this polyelectrolyte composition. The polyelectrolyte composition comprises a polymer (A) having an ion-exchange group, a polyphenylene sulfide resin (B), and a polyphenylene ether resin (C) and/or a polysulfone resin (D).

(57) 要約: 本発明の目的は、高温低加湿条件下 (例えば、運転温度 100°C で、50°C 加湿 (湿度 12 RH に相当)) でも高耐久性を有する高分子電解質組成物およびこの高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜を提供することである。本発明が提供する高分子電解質組成物およびプロトン交換膜は、イオン交換基を有する高分子化合物 (A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂 (B)、並びにポリフェニレンエーテル樹脂 (C) および/またはポリスルホン樹脂 (D) からなる高分子電解質組成物およびこの高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜である。

WO 2005/103161 A1

明 細 書

芳香族炭化水素系樹脂を含有する高分子電解質組成物

技術分野

[0001] 本発明は、高分子電解質組成物及びそれからなる固体高分子型燃料電池用のプロトン交換膜に関するものである。

背景技術

[0002] 燃料電池は、電池内で、水素、メタノール等を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを、直接、電気エネルギーに変換して取り出すものであり、クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。特に、固体高分子形燃料電池は、他と比較して低温で作動することから、自動車代替動力源、家庭用コジェネレーションシステム、携帯用発電機等として期待されている。

[0003] このような固体高分子形燃料電池は、電極触媒層とガス拡散層とが積層されたガス拡散電極がプロトン交換膜の両面に接合された膜電極接合体を少なくとも備えている。ここでいうプロトン交換膜は、高分子鎖中にスルホン酸基、カルボン酸基等の強酸性基を有し、プロトンを選択的に透過する性質を有する材料である。このようなプロトン交換膜としては、化学的安定性の高いナフィオン(登録商標、デュポン社製)に代表されるパーフルオロ系プロトン交換膜が好適に用いられる。

[0004] 燃料電池の運転時においては、アノード側のガス拡散電極に燃料(例えば、水素)、カソード側のガス拡散電極に酸化剤(例えば、酸素や空気)をそれぞれ供給し、両電極間を外部回路で接続することにより作動する。具体的には、水素を燃料とした場合、アノード触媒上で水素が酸化されてプロトンが生じ、このプロトンがアノード触媒層内のプロトン伝導性ポリマーを通った後、プロトン交換膜内を移動し、カソード触媒層内のプロトン伝導性ポリマーを通過してカソード触媒上に達する。一方、水素の酸化によりプロトンと同時に生じた電子は、外部回路を通過してカソード側ガス拡散電極に到達し、カソード触媒上にて上記プロトンと酸化剤中の酸素と反応して水が生成され、このとき電気エネルギーを取り出すことができる。

[0005] この際、プロトン交換膜は、ガスバリアとしての役割も果たす必要があり、プロトン交

換膜のガス透過率が高いと、アノード側水素のカソード側へのリークおよびカソード側酸素のアノード側へのリーク、すなわち、クロスリークが発生して、いわゆるケミカルショートの状態となって良好な電圧を取り出せなくなる。

[0006] このような固体高分子型燃料電池は、高出力特性を得るために80℃近辺で運転するのが通常である。しかしながら、自動車用途として用いる場合には、夏場の自動車走行を想定して、高温低加湿条件下(運転温度100℃付近で、50℃加湿(湿度12RH%に相当))でも燃料電池を運転できることが望まれている。ところが、従来のパーフルオロ系プロトン交換膜を用いて高温低加湿条件下で燃料電池を長時間運転すると、プロトン交換膜にピンホールが生じ、クロスリークが発生するという問題があり、十分な耐久性が得られていない。

[0007] パーフルオロ系プロトン交換膜の耐久性を向上させる方法として、フィブリル状のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いた補強(特開昭53-149881号公報および特公昭63-61337号公報)、延伸処理したPTFE多孔膜を用いた補強(特開平8-162132号公報)、無機粒子を添加した補強(特開平6-111827号公報、特開平9-219206号公報および米国特許第5523181号明細書)、および芳香族環含有樹脂からなる多孔質体を用いた補強(特開2001-514431号公報および特開2003-297393号公報)による検討が報告されている。しかしながら、これらの方法では、上記問題を解決するに十分な耐久性を得ることは達成されていない。

発明の開示

[0008] 本発明の目的は、高温低加湿条件下(例えば、運転温度100℃で、50℃加湿(湿度12RH%に相当))でも高耐久性を有する高分子電解質組成物およびこの高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜を提供することである。

[0009] 本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、並びにポリフェニレンエーテル樹脂(C)および／またはポリスルホン樹脂(D)からなる高分子電解質組成物が、高い酸化安定性を示し、さらにその高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜が高温低加湿下でも非常に良好な高耐久性を有することを見出した。

[0010] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、並びにポリフェニレンエーテル樹脂(C)および／またはポリスルホン樹脂(D)からなる高分子電解質組成物。

[2]ポリフェニレンエーテル樹脂(C)がエポキシ変性ポリフェニレンエーテル(E)である上記[1]に記載の高分子電解質組成物。

[3]イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)からなる上記[1]または[2]に記載の高分子電解質組成物。

[4]エポキシ基含有化合物(F)がエポキシ基を有する不飽和モノマーの単独重合体または共重合体(G)である上記[3]に記載の高分子電解質組成物。

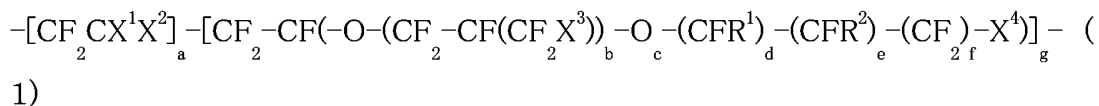
[5]エポキシ基含有化合物(F)がエポキシ基を有する不飽和モノマーとスチレンモノマーとを含む共重合体(G)である上記[4]に記載の高分子電解組成物。

[6]エポキシ基含有化合物(F)がエポキシ樹脂(H)である上記[3]に記載の高分子電解組成物。

[7]上記[6]に記載の高分子電解質組成物であって、該高分子電解質組成物中のポリフェニレンエーテル樹脂(C)とエポキシ樹脂(H)との少なくとも一部が反応してなるエポキシ変性ポリフェニレンエーテル(E)を含有している高分子電解質組成物。

[8]イオン交換基を有する高分子化合物(A)が、イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物である上記[1]～[7]のいずれか一項に記載の高分子電解質組成物。

[9]イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物が下記一般式(1)で表される構造単位を有する上記[8]に記載の高分子電解質組成物。



式中、 X^1 、 X^2 および X^3 はそれぞれ独立にハロゲン元素または炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキル基であり、 a および g は $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a + g = 1$ であり、 b は0以上8以下の整数であり、 c は0または1であり、 d 、 e および f はそれぞれ独立に0以上6以下の整数(ただし、 $d + e + f$ は0に等しくない)であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ

独立にハロゲン元素、炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基またはフルオロクロロアルキル基であり、 X^4 は COOZ 、 SO_3Z 、 PO_3Z または PO_3HZ である。ここでZは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアミン類(NH_4 、 NH_3 、 R_1 、 NH_2 、 R_1R_2 、 NHR_1R_2 、 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 、 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$)であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はアルキル基またはアレーン基である。

[10]イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物(A)中に、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびポリスルホン樹脂(D)から選ばれる1種以上の樹脂を含有する粒子が分散しており、該粒子の円換算平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下である上記[1]～[9]のいずれか一項に記載の高分子電解質組成物。

[11]イオン交換基を有する高分子化合物(A)中に、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)から選ばれる1種以上の樹脂を含有する粒子が分散しており、該粒子の円換算平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下である上記[3]～[9]のいずれか一項に記載の高分子電解質組成物。

[12]粒子が分散している領域が、高分子電解質組成物の全体領域に対し、50～100%である上記[10]または[11]に記載の高分子電解質組成物。

[13]上記[1]～[12]のいずれか一項に記載の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜。

[14]イオン交換基を有する高分子化合物(A)がイオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物であり、該イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物の前駆体にポリフェニレンスルフィド樹脂(B)並びにポリフェニレンエーテル樹脂(C)および／またはポリスルホン樹脂(D)を加熱溶融混合した後押出成形して得られた膜を、アルカリで鹼化した後、酸処理することにより製造された、膜厚が $5\sim 200\mu\text{m}$ の上記[13]に記載のプロトン交換膜。

[15]イオン交換基を有する高分子化合物(A)がイオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物であり、該イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物の前駆体にポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)を加熱溶融混合した後押出成形して得られ

た膜を、アルカリで鹼化した後、酸処理することにより製造された、膜厚が5～200 μ mの上記[13]に記載のプロトン交換膜。

[16]押出成形が、インフレーション成形である上記[14]または[15]に記載のプロトン交換膜。

[17]横(TD)方向に1.1～6.0倍、縦(MD)方向に1.0～6.0倍および面積延伸倍率で1.1～36倍に延伸処理された上記[13]～[16]のいずれか一項に記載のプロトン交換膜。

[18]組成比が異なる高分子電解質組成物からなる少なくとも2種類のプロトン交換膜が積層されてなる上記[13]～[17]のいずれか一項に記載のプロトン交換膜。

[19]高分子電解質組成物がイオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)からなる上記[18]に記載のプロトン交換膜。

[20]イオン交換基を有する高分子化合物(A)の含有率が異なる少なくとも2種類の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜が少なくとも3層積層されており、少なくともいずれか一方の表面層よりも該Aの含有率の少ない内部層を全体層厚みの5～90%比で有する上記[18]または[19]に記載のプロトン交換膜。

[21]イオン交換基を有する高分子化合物(A)の含有率が異なる少なくとも2種類の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜が少なくとも3層積層されており、表面層の該Aの含有率は内部層よりも少なく、該表面層の厚みは全体層厚みの5～50%比である上記[18]または[19]に記載のプロトン交換膜。

[22]無機材または有機材からなる補強材料を含有する上記[13]～[21]のいずれか一項に記載のプロトン交換膜。

[23]補強材料が短繊維物質である上記[22]に記載のプロトン交換膜。

[24]補強材料が連続した支持体である上記[22]に記載のプロトン交換膜。

[25]上記[13]～[24]に記載のプロトン交換膜からなる膜電極接合体。

[26]上記[25]に記載の膜電極接合体からなる固体高分子型燃料電池。

[0011] 本発明の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜は、運転温度100℃で、50℃加湿(湿度12RH%に相当)において、燃料電池運転を長期間行ってもクロスリー

クが発生せず、優れた耐久性を示すことから、高温低加湿条件下(例えば、運転温度100℃で、50℃加湿(湿度12RH%に相当))でも高耐久性を有するプロトン交換膜を得ることが可能となった。

- [0012] 本発明により得られるプロトン交換膜は、ダイレクトメタノール型燃料電池を含めた各種燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサー、ガスセンサー等に用いることも可能である。

発明を実施するための最良の形態

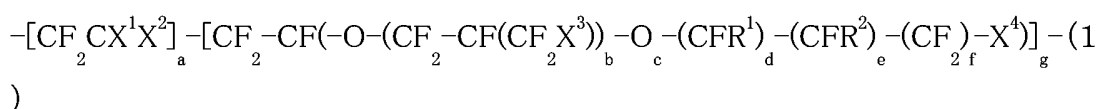
- [0013] 以下に、本発明について詳細に説明する。

- [0014] 本発明で用いられるイオン交換基を有する高分子化合物(A)としては、例えば、イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物や、分子内に芳香環を有する炭化水素系高分子化合物にイオン交換基を導入したものなどが好ましい。分子内に芳香環を有する炭化水素系高分子化合物としては、具体的には、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリチオエーテルエーテルスルホン、ポリチオエーテルケトン、ポリチオエーテルエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサジノン、ポリキシリレン、ポリフェニレン、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセン、ポリシアノゲン、ポリナフチリジン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、芳香族ポリアミド、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。耐熱性や耐酸化性、耐加水分解性の観点からポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリチオエーテルエーテルスルホン、ポリチオエーテルケトン、ポリチオエーテルエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサジノン、ポリキシリレン、ポリフェニレン、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセン、ポリシアノゲン、ポリナフチリジン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミドが好ましい。これらに導入するイオ

ン交換基は、例えば、スルホン酸基、スルホンイミド基、スルホンアミド基、カルボン酸基、リン酸基などが好ましく、特にスルホン酸基が好ましい。

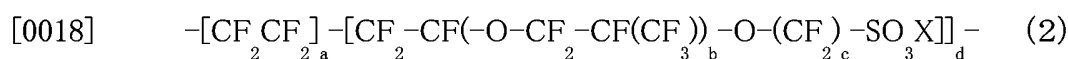
[0015] 本発明で用いられるイオン交換基を有する高分子化合物(A)としては、イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物が特に好適である。

[0016] イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物としては、パーフルオロカーボンのスルホン酸ポリマーをはじめカルボン酸ポリマー、スルホンイミドポリマー、スルホンアミドポリマー、リン酸ポリマー、もしくはこれらのアミン塩、金属塩等が好適に用いられ、具体例としては下記一般式(1)で表される重合体が挙げられる。

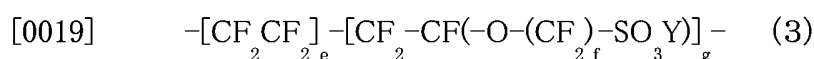


式中、 X^1 、 X^2 および X^3 はそれぞれ独立にハロゲン元素または炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキル基であり、 a および g は $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a + g = 1$ であり、 b は0以上8以下の整数であり、 c は0または1であり、 d 、 e および f はそれぞれ独立に0以上6以下の整数(ただし、 $d + e + f$ は0に等しくない)であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立にハロゲン元素、炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基またはフルオロクロロアルキル基であり、 X^4 は COOZ 、 SO_3Z 、 PO_3Z または PO_3HZ である。ここで Z は水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアミン類(NH_4 、 NH_3R_1 、 $\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_2$ 、 $\text{NHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 、 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$)であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はアルキル基またはアレーン基である。

[0017] 中でも、下記一般式(2)または(3)で表されるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーもしくはその金属塩が特に好ましい。



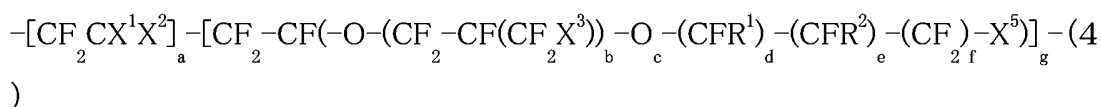
式中、 a および d は $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $a + d = 1$ であり、 b は1以上8以下の整数であり、 c は0以上10以下の整数であり、 X は水素原子またはアルカリ金属原子である。



式中、 e および g は $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq g < 1$ 、 $e + g = 1$ であり、 f は0以上10以下の整数であり、 Y は水素原子またはアルカリ金属原子である。

[0020] 本発明に用いるイオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物は、例

えば、下記一般式(4)に示される前駆体ポリマーを重合した後、アルカリ加水分解、酸処理等を行って製造することができる。



式中、 X^1 、 X^2 および X^3 はそれぞれ独立にハロゲン元素または炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキル基であり、 a および g は $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a + g = 1$ であり、 b は0以上8以下の整数であり、 c は0または1であり、 d 、 e および f はそれぞれ独立に0以上6以下の整数(ただし、 $d + e + f$ は0に等しくない)であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立にハロゲン元素、炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基またはフルオロクロロアルキル基であり、 X^5 は COOR^3 、 COR^4 または SO_2R^4 である。ここで、 R^3 は炭素数1～3の炭化水素系アルキル基であり、 R^4 はハロゲン元素である。

[0021] 本発明に用いることが可能な前駆体ポリマーは、フッ化オレフィン化合物とフッ化ビニル化合物とを共重合させることにより製造される。

[0022] 具体的なフッ化オレフィン化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ 等が挙げられる。

[0023] また、具体的なフッ化ビニル化合物としては、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_z-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_z-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_z-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_z-(\text{CF}_2)_{z-1}-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_z-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_z-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_z-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_z-(\text{CF}_2)_2-\text{CO}_2\text{R}$ (z は1～8の整数を、 R は炭素数1～3の炭化水素系アルキル基を表す)等が挙げられる。

[0024] 前駆体ポリマーの重合方法としては、フッ化ビニル化合物をフロン等の溶媒に溶解した後、フッ化オレフィン化合物のガスと反応させ重合する溶液重合法、フロン等の溶媒を使用せずに重合する塊状重合法、フッ化ビニル化合物を界面活性剤とともに水中に仕込んで乳化させた後、フッ化オレフィン化合物のガスと反応させ重合する乳化重合法等の一般的な重合方法が挙げられる。

[0025] なお、本発明では、フッ化ビニル化合物、フッ化オレフィン化合物に加え、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等のパーフルオロオレフィンおよびパー

フルオロアルキルビニルエーテル等の第3成分を含む共重合体であってもよい。

[0026] 本発明に用いることが可能な前駆体ポリマーの、JIS K-7210に基づいた270℃、荷重21.2N、オリフィス内径2.09mmで測定されるメルトインデックスMI(g/10分)は、0.001以上1000以下が好ましく、より好ましくは0.01以上100以下、最も好ましくは0.1以上10以下である。

[0027] 本発明に用いることが可能な前駆体ポリマーは、次に、塩基性反応液体に浸漬させてアルカリ加水分解処理を行う。反応液体は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液が好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の含有率は、10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。上記反応液体は、ジメチルスルホキシド、メタノール等の膨潤性有機化合物を含有するのが好ましい。膨潤性有機化合物の含有率としては、1質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

[0028] 前駆体ポリマーをアルカリ加水分解処理した後、さらに必要に応じて塩酸等で酸処理を行うことにより、イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物が製造される。

[0029] 本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂(B)(以下PPSと略記することもある)は、所謂ポリフェニレンスルフィド樹脂であれば特に限定されないが、好ましくはパラフェニレンスルフィド骨格が70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上からなるポリフェニレンスルフィド樹脂である。

[0030] PPSの製造方法は、特に限定するものではなく、通常、ハロゲン置換芳香族化合物、例えばp-ジクロルベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、極性溶媒中でp-ジクロルベンゼンを硫化ナトリウムあるいは硫化水素ナトリウムと水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方法、または極性溶媒中でp-ジクロルベンゼンを硫化水素と水酸化ナトリウムまたはナトリウムアミノアルカノエートの存在下で重合させる方法、p-クロルチオフェノールの自己縮合等が挙げられる。これらの中でもN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロルベンゼンを反応させる方法が適当である。具体的には、米国特許第2513188号明細書、特公昭44-27671号公報、特公昭45-3368号公

報、特公昭52-12240号公報、特開昭61-225217号公報、米国特許第3274165号明細書、英国特許第1160660号明細書、特公昭46-27255号公報、ベルギー特許第29437号明細書および特開平5-222196号公報等に記載された方法やこれら特許等に例示された先行技術の方法で得ることが出来る。

- [0031] 本発明に用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂(B)は、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.001重量%以上0.9重量%以下であり、かつ-SX基(Sはイオウ原子であり、Xはアルカリ金属または水素原子である)が $10\mu\text{mol/g}$ 以上 $10,000\mu\text{mol/g}$ 以下であるポリフェニレンスルフィド樹脂が好ましい。
- [0032] 塩化メチレンによるオリゴマー抽出量に関しては、0.001重量%以上0.8重量%以下がさらに好ましく、0.001重量%以上0.7重量%以下が特に好ましい。塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が上記範囲にあるということは、PPS中におけるオリゴマー(約10~30量体)の量が少ないことを意味する。オリゴマー抽出量が上記範囲を超えると製膜時にブリードアウトが発生しやすくなるので好ましくない。
- [0033] ここで、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量の測定は以下の方法により行うことができる。すなわち、PPS粉末5gを塩化メチレン80mlに加え、4時間ソクスレー抽出を実施した後、室温まで冷却し、抽出後の塩化メチレン溶液を秤量瓶に移す。更に、上記の抽出に使用した容器を塩化メチレン合計60mlを用いて、3回に分けて洗浄し、該洗浄液を上記秤量瓶中に回収する。次に、約80℃に加熱して、該秤量瓶中の塩化メチレンを蒸発させて除去し、残渣を秤量し、この残渣量よりPPS中に存在するオリゴマー量の割合を求めることができる。
- [0034] また、-SX基の含有量に関しては、 $15\mu\text{mol/g}$ 以上 $10,000\mu\text{mol/g}$ 以下がさらに好ましく、 $20\mu\text{mol/g}$ 以上 $10,000\mu\text{mol/g}$ 以下が特に好ましい。-SX基濃度が上記範囲にあるということは、ポリフェニレンスルフィド樹脂の反応活性点が多いことを意味する。-SX基濃度が上記範囲を満たすポリフェニレンスルフィド樹脂を用いることで、本発明の高分子電解質組成物においてイオン交換基を有する高分子化合物(A)とポリフェニレンスルフィド樹脂(B)との混和性が向上し、イオン交換基を有する高分子化合物(A)中へのポリフェニレンスルフィド樹脂(B)の分散性が向上すると考えられる。

- [0035] ここで、-SX基の定量は以下の方法により行うことができる。すなわち、PPS粉末を予め120℃で4時間乾燥した後、この乾燥PPS粉末20gをN-メチル-2-ピロリドン150gに加えて粉末凝集塊がなくなるように室温で30分間激しく攪拌混合しスラリー状態にする。得られたスラリーを濾過した後、毎回約80℃の温水1リットルを用いて7回洗浄を繰り返す。得た濾過ケーキを純水200g中に再度スラリー化した後、1Nの塩酸を加えて該スラリーのPHを4.5に調整する。次に、25℃で30分間攪拌して、濾過した後、約80℃の温水1リットルを用いて6回洗浄を繰り返す。得られた濾過ケーキを純水200g中に再度スラリー化し、次いで、1Nの水酸化ナトリウムにより滴定し、消費した水酸化ナトリウム量よりPPS中に存在する-SX基の量を求める。
- [0036] なお、塩化メチレンによるオリゴマー抽出量が0.001重量%以上0.9重量%以下であり、かつ-SX基が $10\mu\text{mol/g}$ 以上 $10,000\mu\text{mol/g}$ 以下であるPPSの具体的な製造方法としては、特開平8-253587号公報の実施例1および2に記載された製造方法(段落番号0041～0044)や特開平11-106656号公報の合成例1および2に記載された製造方法(段落番号0046～0048)等が挙げられる。
- [0037] さらに、本発明で用いるPPSは、320℃における溶融粘度(フローテスターを用いて、300℃、荷重196N、 L/D (L :オリフィス長、 D :オリフィス内径) $=10/1$ で6分間保持した値)が $1\sim 10,000$ ポイズであることが好ましく、 $100\sim 10,000$ ポイズであることがさらに好ましい。
- [0038] また、本発明では、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)として、ポリフェニレンスルフィド樹脂に酸性官能基や反応性官能基を導入したものも好適に用いることが出来る。このような官能基を導入することで、本発明の高分子電解質組成物においてイオン交換基を有する高分子化合物(A)とポリフェニレンスルフィド樹脂(B)との混和性が向上し、イオン交換基を有する高分子化合物(A)中へのポリフェニレンスルフィド樹脂(B)の分散性が向上すると考えられる。また、特に酸性官能基を導入した場合、本発明の高分子電解質からなるプロトン交換膜においてプロトン伝導度に関与する官能基が増加することを意味し、高いプロトン伝導度が発現できるので好ましい。導入する酸性官能基としては、例えば、スルホン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、カルボン酸基、マレイン酸基、無水マレイン酸基、フマル酸基、イタコン酸基、アクリル酸基

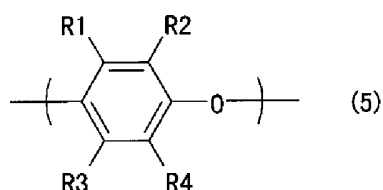
およびメタクリル酸基が好ましく、強酸基であるスルホン酸基およびリン酸基がさらに好ましく、スルホン酸基が最も好ましい。導入する反応性官能基としては、エポキシ基、オキサゾニル基、アミノ基、イソシアネート基およびカルボジイミド基などが好ましく、エポキシ基が特に好ましい。さらに、上記各種官能基を2種以上導入してもよい。

[0039] 酸性官能基や反応性官能基の導入方法は特に限定されず、一般的な方法を用いて導入できる。例えばスルホン酸基の導入については、無水硫酸、発煙硫酸などのスルホン化剤を用いて公知の条件で実施することが出来る。例えば、K. Hu, T. Xu, W. Yang, Y. Fu, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91およびE. Montoneri, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 27, 3043-3051(1989)に記載の条件で実施できる。

[0040] また、導入した酸性官能基を金属塩またはアミン塩に置換したのもも好適に用いられる。金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩が好ましい。

[0041] 本発明で用いられるポリフェニレンエーテル樹脂(以下、単にPPEと略記することもある。)(C)は、所謂ポリフェニレンエーテル樹脂であれば特に限定されないが、下記一般式(5)であらわされる構造単位を70モル%以上、好ましくは90モル%以上含有するフェノール単独重合体または共重合体が好ましい。

[0042] [化1]



[0043] ここで、R1、R2、R3およびR4はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭素数が1～7の直鎖または分岐鎖状低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、互いに同一で

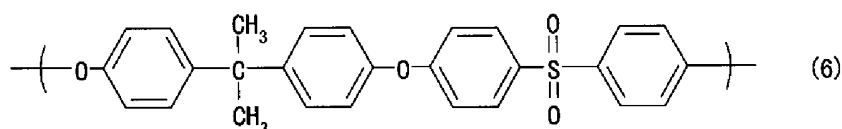
も異なってもよい。

- [0044] このPPEの具体的な例としては、例えばポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等が挙げられ、さらに2, 6-ジメチルフェノールと他の1価フェノール類(例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)、2, 6-ジメチルフェノールと2価のフェノール類(例えば、3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェノールA)との共重合体等が挙げられる。これらの中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと3, 3', 5, 5'-テトラメチルビスフェノールAとの共重合体が好ましい。
- [0045] 本発明で用いられるポリフェニレンエーテル樹脂(C)は分子鎖末端にフェノール性水酸基を有していることが好ましく、その位置は片末端であっても両末端であってもよい。
- [0046] 本発明で用いられるポリフェニレンエーテル樹脂(C)の還元粘度(0.5g/dl, クロロホルム溶液, 30℃測定)は0.05~2.0dl/gの範囲であることが好ましく、0.10~0.8dl/gの範囲であることがさらに好ましい。
- [0047] 本発明で用いられるポリフェニレンエーテル樹脂(C)は、その製造方法については特に限定されず、例えば、米国特許第3306874号明細書に記載されているような、第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造できる。そのほかにも米国特許第3306875号明細書、同第3257357号明細書、同第3257358号明細書、特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報および特開昭63-152628号公報等に記載された方法で容易に製造できる。
- [0048] また、本発明では、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)として、ポリフェニレンエーテル樹脂に酸性官能基や反応性官能基を導入したものも好適に用いることが出来る。このような官能基を導入することで、本発明の高分子電解質組成物においてイオン交換基を有する高分子化合物(A)とポリフェニレンエーテル樹脂(C)との混和性が向

上し、イオン交換基を有する高分子化合物(A)中へのポリフェニレンエーテル樹脂(C)の分散性が向上すると考えられる。また、特に酸性官能基を導入した場合、本発明の高分子電解質からなるプロトン交換膜においてプロトン伝導度に関与する官能基が増加することを意味し、高いプロトン伝導度が発現できるので好ましい。導入する酸性官能基としては、例えば、スルホン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、カルボン酸基、マレイン酸基、無水マレイン酸基、フマル酸基、イタコン酸基、アクリル酸基およびメタクリル酸基が好ましく、強酸基であるスルホン酸基およびリン酸基がさらに好ましく、スルホン酸基が最も好ましい。導入する反応性官能基としては、エポキシ基、オキサゾニル基、アミノ基、イソシアネート基およびカルボジイミド基などが好ましく、エポキシ基が特に好ましい。さらに、上記各種官能基を2種以上導入してもよい。

- [0049] 酸性官能基や反応性官能基の導入方法は特に限定されず、一般的な方法を用いて導入できる。例えばスルホン酸基の導入については、無水硫酸、発煙硫酸などのスルホン化剤を用いて公知の条件で実施することが出来る。例えば、C. Wang, Y. Huang, G. Cong, Polymer Journal, Vol. 27, No. 2, 173-178(1995)およびJ. Schauer, W. Albrecht, T. Weigel, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 73, 161-167(1999)に記載の条件で実施できる。
- [0050] また、導入した酸性官能基を金属塩またはアミン塩に置換したものも好適に用いられる。金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩が好ましい。
- [0051] 本発明で用いられるポリスルホン樹脂(D)は、所謂ポリスルホン樹脂であれば特に限定されないが、下記一般式(6)であらわされる構造が80モル%以上、好ましくは90モル%以上からなるポリスルホン樹脂が好ましい。

[0052] [化2]



[0053] 本発明で用いられるポリスルホン樹脂(D)は、その製造方法については特に限定されず、例えば、ビスフェノールAのナトリウム塩と4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとを反応させることにより容易に製造できる。

[0054] また、本発明では、ポリスルホン樹脂(D)として、ポリスルホン樹脂に酸性官能基や反応性官能基を導入したものも好適に用いることが出来る。このような官能基を導入することで、本発明の高分子電解質組成物においてイオン交換基を有する高分子化合物(A)とポリスルホン樹脂(D)との混和性が向上し、イオン交換基を有する高分子化合物(A)中へのポリスルホン樹脂(D)の分散性が向上すると考えられる。また、特に酸性官能基を導入した場合、本発明の高分子電解質からなるプロトン交換膜においてプロトン伝導度に関与する官能基が増加することを意味し、高いプロトン伝導度が発現できるので好ましい。導入する酸性官能基としては、例えば、スルホン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、カルボン酸基、マレイン酸基、無水マレイン酸基、フマル酸基、イタコン酸基、アクリル酸基およびメタクリル酸基が好ましく、強酸基であるスルホン酸基およびリン酸基がさらに好ましく、スルホン酸基が最も好ましい。導入する反応性官能基としては、エポキシ基、オキサゾニル基、アミノ基、イソシアネート基およびカルボジイミド基などが好ましく、エポキシ基が特に好ましい。さらに、上記各種官能基を2種以上導入してもよい。

[0055] 酸性官能基や反応性官能基の導入方法は特に限定されず、一般的な方法を用いて導入できる。例えばスルホン酸基の導入については、無水硫酸、発煙硫酸などのスルホン化剤を用いて公知の条件で実施することが出来る。

[0056] また、導入した酸性官能基を金属塩またはアミン塩に置換したものも好適に用いられる。金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩等の

アルカリ土類金属塩が好ましい。

[0057] 本発明の高分子電解質組成物は、上述した、イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、並びにポリフェニレンエーテル樹脂(C)および／またはポリスルホン樹脂(D)からなる組成物である。このような本発明の高分子電解質組成物およびこの組成物からなるプロトン交換膜は、イオン交換基を有する高分子化合物(A)単独の場合と比べても、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびポリスルホン樹脂(D)をそれぞれ単独にイオン交換基を有する高分子化合物(A)に含有させた場合に比べても、その耐久性が著しく向上する。さらに驚くべきことに、本発明の高分子電解質組成物は、イオン交換基を有する高分子化合物(A)に本発明で用いた樹脂を含めた多くの樹脂を本発明以外の様々な組み合わせで含有させた場合と比べても、その耐久性が著しく向上する。

[0058] 次に、本発明の高分子電解質組成物中のイオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびポリスルホン樹脂(D)の組成比について説明する。

[0059] 本発明の高分子電解質組成物は、上記した、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)とポリフェニレンエーテル樹脂(C)および／またはポリスルホン樹脂(D)との質量比が $B/(C+D) = 1/99 \sim 99/1$ であることが好ましい。さらに好ましくは、 $B/(C+D) = 20/80 \sim 95/5$ 、最も好ましくは $B/(C+D) = 30/70 \sim 90/10$ の質量比である。

[0060] また、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびポリスルホン樹脂(D)とイオン交換基を有する高分子化合物(A)との質量比 $((B+C+D)/A)$ は $99/1 \sim 0.01/99.99$ であることが好ましい。プロトン導電性と耐久性のバランスから、 $(B+C+D)/A$ は $90/10 \sim 0.05/99.95$ がより好ましく、 $70/30 \sim 0.1/99.9$ がさらに好ましく、 $50/50 \sim 1/99$ が特に好ましく、 $30/70 \sim 5/95$ が最も好ましい。

[0061] 本発明の高分子電解質組成物がポリフェニレンエーテル樹脂(C)を含有する場合、エポキシ基含有化合物(F)を含有することが好ましい。イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)およびポリフェニレンエーテル樹脂(C)

C)を少なくとも含有する高分子電解質組成物がエポキシ基含有化合物(F)を含有することで、高分子電解質組成物中の粒子分散性が向上し、その結果、高分子電解質組成物およびこの組成物からなるプロトン交換膜のさらなる耐久性向上が実現される。

[0062] 本発明で用いられるエポキシ基含有化合物(F)は、エポキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、エポキシ基を含有する低分子化合物、エポキシ基を有する不飽和モノマーの単独重合体または共重合体(G)、およびエポキシ樹脂(H)などが挙げられる。高分子化合物の方が高温での取り扱いが容易なことから、エポキシ基を有する不飽和モノマーの単独重合体または共重合体(G)およびエポキシ樹脂(H)が好ましい。

[0063] 上記のエポキシ基を含有する低分子化合物としては、200℃で固体か液体であるものが好ましく、具体的には、1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、N-(2, 3-エポキシプロピル)フタルイミド、3, 4-エポキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキサイド、グリシジル4-ノニルフェニルエーテル、グリシジルトシレート、グリシジルトリチルエーテルなどが挙げられる。

[0064] エポキシ基含有化合物(F)の含有量は、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)とポリフェニレンエーテル樹脂(C)の合計質量に対して、 $F/(B+C) = 1/100 \sim 200/100$ が好ましく、 $F/(B+C) = 2/100 \sim 100/100$ がさらに好ましく、 $F/(B+C) = 3/100 \sim 50/100$ が特に好ましい。

[0065] 本発明で用いられるエポキシ基を有する不飽和モノマーの単独重合体または共重合体(G)を構成するエポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、エポキシ基を有する不飽和モノマーであれば別に制限されず、例えば、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネート等が挙げられる。これらの中でもグリシジルメタアクリレートが好ましい。

[0066] エポキシ基を有する不飽和モノマーの共重合体の場合、上記エポキシ基を有する不飽和モノマーと共重合する他の不飽和モノマーとしては、スチレン等のビニル芳香

族化合物、アクリロニトリル等のシアン化ビニルモノマー、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等が好ましい。これら共重合可能な不飽和モノマーを共重合して得られる共重合体の例として、例えば、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-グリシジルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-グリシジルメタクリレート-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。

[0067] これらの共重合体の中でも、エポキシ基を有する不飽和モノマーとスチレンモノマーとを含む共重合体は、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)との親和性に特に優れ、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)の分散性を特に向上させるので好ましい。分散性向上の観点から、スチレンモノマーを少なくとも65質量%以上含むことが好ましい。また、エポキシ基を有する不飽和モノマーを0.3~20質量%含むことが好ましく、1~15質量%含むことがさらに好ましくは、3~10質量%含むことが特に好ましい。

[0068] 本発明で用いられるエポキシ樹脂(H)は、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ヒンダトイン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。これらから選ばれる1種または2種以上を混合して用いることもできる。その中でもクレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0069] 本発明では、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)とエポキシ樹脂(H)をあらかじめ混合、反応させて添加することができる。即ち、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)として、ポリフェニレンエーテル樹脂とエポキシ樹脂とが反応して得られたエポキシ変性ポリフェニレンエーテル樹脂(E)を用いることができる。勿論、(A)成分および(B)成分と共にポリフェニレンエーテル樹脂(C)とエポキシ樹脂(H)を混合して本発明の組成物とした後に、後述するような条件下でポリフェニレンエーテル樹脂(C)とエポキシ樹脂(H)とを反応させてもよい。

[0070] ポリフェニレンエーテル樹脂(C)としてエポキシ変性ポリフェニレンエーテル樹脂(E)を用いることにより、得られた高分子電解質組成物の分散性が向上し、その結果、高分子電解質組成物およびこの組成物からなるプロトン交換膜の耐久性はさらに向

上する。

[0071] エポキシ変性ポリフェニレンエーテル樹脂(E)の製造方法は、反応温度が100～250℃であることが好ましい。より好ましくは120～195℃、さらに好ましくは140～190℃の範囲である。また反応時間は3時間未満が好ましく、より好ましくは2時間以内、特に好ましくは40分以内である。

[0072] エポキシ変性ポリフェニレンエーテル樹脂(E)の製造に用いる反応器は、ポリフェニレンエーテル樹脂とエポキシ樹脂を均一に混合、攪拌または混練できるものが好ましく、粘度が高い場合は二軸押出機、ニーダー等の混練機を用いることができる。その製造方法は連続反応プロセス、バッチ反応プロセス、セミバッチ反応プロセスのいずれのプロセス形態を用いることができる。

[0073] エポキシ変性ポリフェニレンエーテル樹脂(E)の製造方法では、反応速度の向上や副反応抑制、反応組成物Eの構造制御の観点から、反応系に塩基性化合物を添加することができる。塩基性化合物の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、トリエチルアミンやトリブチルアミン等の3級アミン、イミダゾール、ナトリウムフェノキシド、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でもナトリウムメチラート、トリエチルアミン、トリブチルアミン、水酸化ナトリウム等が好ましい。上記塩基性化合物の他にも4級アンモニウム塩も触媒として用いることができる。

なお、本発明では(A)～(H)の各成分は、いずれも2種類以上の化合物で構成されていてもよい。例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)として、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)とポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)との混合物を用いる例や、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)とスルホン酸基を導入したポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)の混合物を用いる例などが挙げられる。また、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)として、ポリフェニレンスルフィドとスルホン化したポリフェニレンスルフィドの混合物を用いる例などが挙げられる。

[0074] 本発明の高分子電解質組成物については、必要に応じて酸化防止剤や老化防止剤、重金属不活性化剤、難燃剤等の各種添加剤を添加することが出来る。本発明の高分子電解質組成物と添加剤との重量比(電解質組成物/添加剤)は80/20～9

9.999/0.001であることが好ましく、より好ましくは90/10～99.99/0.01、さらに好ましくは95/5～99.9/0.1である。

[0075] 次に、本発明の高分子電解質組成物の作製方法について説明する。前述の成分(A)～(H)の中から選ばれた成分を混合して本発明の高分子電解質組成物を得るわけであるが、その方法は特に限定されず、一般的な高分子組成物の混合方法が好適に適用できる。

[0076] 例えば、イオン交換基を有する高分子化合物(A)またはその前駆体ポリマーと、(B)～(H)成分から選ばれた成分を熱溶融して、混練押出機、ラボプラストミル、混練ロール、バンバリーミキサー等で混練する方法が挙げられる。また、あらかじめ(B)～(H)成分から選ばれた成分を熱溶融して、混練押出機、ラボプラストミル、混練ロール、バンバリーミキサー等で混練して混合物を得てから、この混合物とイオン交換基を有する高分子化合物(A)またはその前駆体ポリマーとを同様に混練して最終的な高分子電解質組成物を得ることも出来る。混練の組み合わせや順番は任意に行なうことが出来る。なお、イオン交換基を有する高分子化合物(A)の代わりにその前駆体ポリマーを用いた場合は、混練後にアルカリ加水分解処理および酸処理を行ってイオン交換基を有する形態に変換することで本発明の高分子電解質組成物を得ることができる。

[0077] この時の混練の方法は、ブラベンダー、ニーダー、バンバリーミキサーおよび押出機などの従来公知の技術によって達成される。特に押出機を用いると、得られた高分子電解質組成物において、イオン交換基を有する高分子化合物(A)中に他の成分を微分散させることが容易にできるので好ましい。

[0078] 本発明で用いられる高分子電解質組成物を工業的に容易に得る方法として最も好ましい実施態様としては、上記した各成分を溶融混練するための押出機が、ニーディングブロックをスクリューの任意の位置に組み込むことが可能な二軸以上の多軸押出機であり、用いるスクリューの全ニーディングブロック部分を実質的に $(L/D) \geq 1.5$ 、さらに好ましくは $(L/D) \geq 5$ (ここで、Lはニーディングブロックの合計長さ、Dはニーディングブロックの最大外径を表す)に組み込み、かつ、 $(\pi \cdot D \cdot N/h) \geq 50$ (ここで、 $\pi = 3.14$ 、D=メタリングゾーンに相当するスクリュー外径、N=スクリュー回転

数(回転/秒)、 h =メタリングゾーンの溝深さ]を満たす。これらの押出機は、原料の流れ方向に対し上流側に第一原料供給口、これより下流に第二原料供給口を有し、必要に応じて、第二原料供給口より下流にさらに1つ以上の原料供給口を設けてもよく、さらに必要に応じて、これら原料供給口の間に真空ベント口を設けてもよい。

[0079] また、イオン交換基を有する高分子化合物(A)またはその前駆体ポリマーの溶液と、(B)～(H)成分の各溶液を混合して溶液を作成した後に、溶媒を除去する方法も挙げられる。この場合も、イオン交換基を有する高分子化合物(A)の溶液の代わりにその前駆体ポリマーの溶液を用いた場合は、溶媒を除去した後、アルカリ加水分解処理および酸処理を行ってイオン交換基を有する形態に変換することで本発明の高分子電解質組成物を得ることが出来る。

[0080] 上記のような方法で本発明の高分子電解質組成物を得ることが出来るが、本発明ではイオン交換基を有する高分子化合物(A)中に、他の成分が微分散している構造を少なくとも有することにより、高寿命化等の本発明の効果が得られる。つまり、イオン交換基を有する高分子化合物(A)中に、他の成分からなる粒子が円換算平均粒子径で $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下で分散している構造を有することが好適である。組成物の全ての領域で上記範囲を満たすことは必ずしも必要ではなく、組成物全領域の50～100%が上記範囲を満たしていればよい。

[0081] また、(A)成分が他の成分からなる分散粒子の内部に入り込んでいる構造を有してもかまわない。ただし、このときも分散粒子の粒子径は円換算平均粒子径で $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.0001\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが高寿命化の観点から好適である。

[0082] そして、後述するプロトン交換膜中でも上記のような微分散構造を少なくとも有することが好適である。

[0083] このような微分散構造は、材料の組成、加工時の各種条件等によりコントロールすることができる。より具体的には、材料の組成では各成分の組み合わせと量比、相溶

化剤の使用、溶媒使用時には溶媒の種類等が挙げられる。また、加工時の各種条件としては温度条件、攪拌・混練条件が挙げられ、特に押出加工時にはスクリーデザイン、スクリー回転数の影響が大きい。

[0084] なお、本発明における円換算平均粒子径は以下のように定義する。本発明の高分子電解質組成物またはプロトン交換膜から薄切片を作製し、常法により四酸化ルテニウム等の染色剤で染色し、透過型電子顕微鏡で観察し、染色されている相の平均粒子径をとり、この値をもって粒子径とする。このときの平均粒子径は、薄切片の任意の $20 \times 20 \mu\text{m}$ の視野を直接、あるいはネガより写真に焼き付けた後、画像解析装置に読み込み、これから計算される各粒子の円換算径(面積を同じくする円の直径)の数平均値とする。ただし、写真から画像解析装置に入力する際に染色境界が不明瞭な場合には写真のトレースを行い、この図を用いて画像解析装置に入力を行う。

[0085] 次に、本発明の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜の作製方法について説明する。本発明の高分子電解質組成物は、製膜してプロトン交換膜として用いることが出来る。製膜手段は特に限定されず、一般的な高分子組成物の製膜方法が好適に適用できる。例えば、カレンダー成形、プレス成形、Tダイ成形およびインフレーション成形などの公知の製膜方法が挙げられる。これらの中でも、Tダイ成形およびインフレーション成形は本発明の高分子電解質組成物からプロトン交換膜を工業的に容易に得る方法として好ましい。特にインフレーション成形は、異方性の小さい膜を得るという観点からも好ましい。

[0086] また、本発明の高分子電解質組成物の前駆体、例えばイオン交換基を有する高分子化合物(A)の前駆体ポリマーと(B)～(H)成分から選ばれた成分とからなる高分子組成物を、前述の製膜方法を用いて製膜した後に、適当な後処理、例えばアルカリ加水分解処理や酸処理を行ってイオン交換基を有する形態に変換することで、本発明の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜を得ることも出来る。

[0087] また、(A)～(H)成分の各溶液を混合して溶液を作成し、その溶液をキャストした後、溶媒を除去することによってもプロトン交換膜を得ることができる。キャスト方法としては、シャーレに流し込み製造する方法をはじめ、グラビアロールコーター、ナチュラルロールコーター、リバースロールコーター、ナイフコーターおよびディップコーター等

の公知の塗工方法を用いることができる。キャスト法に用いる基材は、一般的なポリマーフィルム、金属箔、アルミナ、ケイ素等の基板、特開平8-162132号公報に記載のPTFE膜を延伸処理した多孔質膜、および特開昭53-149881号公報ならびに特公昭63-61337号公報に示されるフィブリル化繊維等を用いることができる。溶媒の除去の方法として、室温～200℃での熱処理および減圧処理等の方法を用いることができる。また熱処理をする場合、段階的に昇温させ溶媒を除去することも可能である。

[0088] また、例えばイオン交換基を有する高分子化合物(A)の溶液の代わりにその前駆体ポリマーの溶液を用いて、(B)～(H)成分の各溶液を混合して溶液を作成し、その溶液をキャストした後、溶媒を除去してから、適当な後処理、例えばアルカリ加水分解処理や酸処理を行ってイオン交換基を有する形態に変換することで、本発明の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜を得ることも出来る。

[0089] 本発明のプロトン交換膜の製造において、上記記載の製法と併せて、横1軸延伸、同時2軸延伸または逐次2軸延伸を実施することによって延伸配向を付与することができる。このような延伸処理により、本発明のプロトン交換膜の力学物性を向上させることができるので好ましい。この延伸処理は、プロトン交換膜の状態で行うことができるし、あるいはプロトン交換基をナトリウム塩、カリウム塩およびカルシウム塩などの金属塩やアンモニウム塩等に置換した状態でも実施することができる。また、イオン交換基を有する高分子化合物(A)の前駆体ポリマーと(B)～(H)成分から選ばれた成分とからなる高分子組成物を製膜した場合は、製膜直後の状態でも実施することができるし、当該膜を適当な後処理、例えばアルカリ加水分解処理や酸処理を行ってイオン交換基を有する形態に変換してから実施することもできる。

[0090] 上記の延伸処理は、横(TD)方向に1.1～6.0倍、縦(MD)方向に1.0～6.0倍で実施することが好ましく、より好ましくは横方向に1.1～3.0倍、縦方向に1.0～3.0倍、さらに好ましくは横方向に1.1～2.0倍、縦方向に1.0～2.0倍である。面積延伸倍率としては1.1～36倍が好ましい。

[0091] 本発明のプロトン交換膜は、組成比が異なる少なくとも2種類以上のプロトン交換膜を積層した構造にすることができる。本発明の高分子電解質組成物からなるプロトン

交換膜では、イオン交換基を有する高分子化合物(A)以外の樹脂の含有率が高いほど力学強度および乾湿寸法変化に優れ、イオン交換基を有する高分子化合物(A)含有率が高いほどプロトン伝導度などの電気特性が優れる。この特性を利用して、組成比が異なる2種類以上のプロトン交換膜を設計し、それらを組み合わせて積層することで、力学強度、乾湿寸法変化および電気特性の全てに優れたプロトン交換膜を単層膜の場合よりも容易に実現することができる。

[0092] 積層させる層数に制限はないが、層数が多くなると製造コストも増大するので2～10層程度が好ましい。さらに好ましくは2～7層であり、3～5層が特に好ましい。各層の、イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)、ポリスルホン樹脂(D)およびエポキシ基含有化合物(F)の組成比は前述の範囲内で任意に変化させることができる。また各層の厚さも特性を考慮して任意に変化させることができる。

[0093] 例えば3層以上の多層構造のケースにおいて、内部層のイオン交換基を有する高分子化合物(A)の含有率を少なくともいずれか一方の表面層のそれよりも少なくして、内部層で乾湿寸法変化を抑えた場合、内部層の厚さは、全体厚みの5～90%比が好ましく、さらに好ましくは7～80%比、特に好ましくは10～50%比である。また、表面層のイオン交換基を有する高分子化合物(A)の含有率を内部層のそれよりも少なくして、表面層で乾湿寸法変化を抑えた場合、表面層の総厚さは、全体厚みの5～50%比が好ましく、さらに好ましくは7～45%比、特に好ましくは10～40%比である。

[0094] 本発明のプロトン交換膜の製造において、上記記載の製法と併せて、無機材ないし有機材または有機無機ハイブリッド材からなる補強材料を添加することによる補強や、架橋による補強等を施すこともできる。補強材料は短繊維物質でもよいし、粒子状物質でもよいし、薄片状物質でもよい。また、多孔膜、メッシュおよび不織布などの連続した支持体でもよい。本発明のプロトン交換膜に補強材料の添加による補強を実施することで、力学強度および乾湿寸法変化を容易に向上させることができる。特に短繊維物質または上述の連続した支持体を補強材料に用いると補強効果が高い。

[0095] 補強材料は、熔融混練時に同時に添加、混合してもよいし、製膜後の膜と積層してもよい。

[0096] 補強材料として用いる無機材は補強効果のあるものであれば特に限定されず、例えばガラス繊維、炭素繊維、セルロース繊維、カオリンクレイ、カオリナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、タルク、モンモリロナイト、セリサイト、マイカ、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ藻土、ケイ砂、鉄フェライト、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、およびカーボンナノホーン等が挙げられる。補強材として用いる有機材もまた補強効果のあるものであれば特に限定されず、例えばポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリチオエーテルスルホン、ポリチオエーテルエーテルスルホン、ポリチオエーテルケトン、ポリチオエーテルエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾオキサジノン、ポリキシリレン、ポリフェニレン、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセン、ポリシアノゲン、ポリナフチリジン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン樹脂、ポリスチレンー水素添加されたポリブタジエーンポリスチレンブロック共重合体、アクリロニトリルーブタジエーンスチレン樹脂、ポリエステル、ポリアリレート、液晶ポリエステル、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、セルロース、ポリケトン、ポリアセタール、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどが挙げられる。有機無機ハイブリッド材もまた補強材として用いることができ、例えば、POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) やシリコーンゴム等のシルセスキオキサン構造やシロキサン構造を有した有機ケイ素高分子化合物などが挙げられる。

[0097] また、本発明の高分子電解質組成物については、空気中あるいは酸素雰囲気下

にて例えば160℃以上で加熱処理することによって力学物性を向上させることもできる。

[0098] 本発明により製造されるプロトン交換膜の当量質量EW(プロトン交換基1当量あたりのプロトン交換膜の乾燥質量グラム数)には、250以上2000以下が好ましく、より好ましくは400以上1500以下、最も好ましくは500以上1200以下である。より低いEW、つまりプロトン交換容量の大きいプロトン伝導性ポリマーを用いることにより、高温低加湿条件下においても優れたプロトン伝導性を示し、燃料電池に用いた場合、運転時に高い出力を得ることができる。

[0099] 本発明により製造されるプロトン交換膜の厚みは、1 μ m以上500 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは2 μ m以上100 μ m以下、最も好ましくは5 μ m以上50 μ m以下である。

[0100] 本発明により製造されるプロトン交換膜の乾湿寸法変化は、好ましくは0%以上100%以下、より好ましくは0%以上50%以下、最も好ましくは0%以上10%以下である。ここでいう乾湿寸法変化とは、25℃20RH%で1時間放置した時の寸法に対する80℃水中で1時間放置した時の寸法の変化の割合のことをいう。寸法とは、プロトン交換膜の縦方向または横方向の長さのことであり、共に上記範囲を満たすことが好ましい。

[0101] 本発明のプロトン交換膜を用いて以下の如く燃料電池を組み立て、耐久性の評価を行なった。

[0102] (膜電極接合体)

本発明により得られるプロトン交換膜を固体高分子型燃料電池に用いる場合、膜の両面にアノードとカソード2種類の電極触媒層が接合した膜電極接合体(以下「MEA」と略称する)として使用される。電極触媒層のさらに外側に一對のガス拡散層を対向するように接合したのもMEAと呼ぶ場合がある。

[0103] 電極触媒層は、触媒金属の微粒子とこれを担持した導電剤とから構成され、必要に応じて撥水剤が含まれる。電極に使用される触媒としては、水素の酸化反応および酸素による還元反応を促進する金属であれば良く、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

、バナジウム、およびこれらの合金等が挙げられ、その中では、主として白金が用いられる。

[0104] MEAの製造方法としては、例えば、次のような方法が行われる。まず、イオン交換樹脂をアルコールと水の混合溶液に溶解したものに、電極物質となる白金担持カーボンを分散させてペースト状にする。これをPTFEシートに一定量塗布して乾燥させる。次に、PTFEシートの塗布面を向かい合わせにして、その間に本発明のプロトン交換膜を挟み込み、100℃～200℃で熱プレスにより転写接合してMEAを得ることができる。

[0105] (燃料電池)

上記で得られたMEA、場合によってはMEAを介して一対のガス拡散電極が対向した構造のものは、さらにバイポーラプレートおよびバックングプレート等の一般的な固体高分子型燃料電池に用いる構成成分と組み合わせて固体高分子型燃料電池を構成する。

[0106] バイポーラプレートは、その表面に燃料や酸化剤等のガスを流すための溝を形成させたグラファイトと樹脂との複合材料または金属製のプレート等のことであり、電子を外部負荷回路へ伝達する他に、燃料や酸化剤を電極触媒近傍に供給する流路としての機能を持っている。こうしたバイポーラプレートの間にMEAを挿入して複数積み重ねることにより、燃料電池が製造される。

実施例

[0107] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0108] 尚、本発明に用いられる評価法および測定法は以下のとおりである。

[0109] (プロトン伝導度測定)

膜サンプルを湿潤状態にて切り出し、厚みTを測定する。これを、幅1cm、長さ5cmの膜長さ方向の伝導度を測定する2端子式の伝導度測定セルに装着する。このセルを80℃のイオン交換水中に入れ、交流インピーダンス法により、周波数10kHzにおける実数成分の抵抗値Rを測定し、以下の式からプロトン伝導度 σ を導出する。

[0110]
$$\sigma = L / (R \times T \times W)$$

σ : プロトン伝導度 (S/cm)

T : 厚み (cm)

R : 抵抗値 (Ω)

L (=5) : 膜長 (cm)

W (=1) : 膜幅 (cm)

[0111] (燃料電池評価)

(1) 燃料電池の製造

まず、台紙上に塗布したガス拡散電極2枚の間にプロトン交換膜を挟み込み、180℃、圧力10MPaでホットプレスすることにより、プロトン交換膜にガス拡散電極を転写接合させてMEAを製造する。

[0112] ガス拡散電極としては、田中貴金属工業(株)製白金担持触媒TEC10E40E(白金担持率40wt%)に、パーフルオロスルホン酸ポリマー溶液SS-700x/05(旭化成(株)製、EW:720、溶媒組成(質量比):エタノール/水=50/50)を12wt%に濃縮した溶液とエタノールを添加し、混合、攪拌してインク状にしたものをPTFEシート上に塗布した後、大気雰囲気中、150℃で乾燥・固定化したものを使用する。このガス拡散電極の白金担持量は0.4 mg/cm²、ポリマー担持量は0.5mg/cm²である。

[0113] このMEAの両側に撥水处理したカーボンペーパーまたはカーボンクロスを配置し、評価セルに組み込んで評価装置にセットする。燃料として水素ガス、酸化剤として空気ガスを用い、セル温度100℃、0.1MPaにて単セル特性試験を行う。ガス加湿には水バブリング方式を用い、水素ガス、空気ガスともに50℃で加湿してセルへ供給する。

[0114] (2) フッ素溶出速度の測定

単セル特性試験中のアノード排ガスおよびカソード排ガスと共に排出される排水を、それぞれ所定時間捕捉回収した後、秤量する。メディトリアル(株)製ベンチトップ型pHイオンメーター920Aplusに同フッ素複合電極9609BNionplusを取り付け、アノード排水中およびカソード排水中のフッ素イオン濃度を測定し、以下の式からフッ素溶出速度Gを導出する。

[0115] $G = (W_a \times F_a + W_c \times F_c) / (T \times A)$

G: フッ素溶出速度 ($\mu\text{g}/\text{Hr}/\text{cm}^2$)

W_a: 捕捉回収したアノード排水の重量 (g)

F_a: アノード排水中のフッ素イオン濃度 (ppm)

W_c: 捕捉回収したカソード排水の重量 (g)

F_c: カソード排水中のフッ素イオン濃度 (ppm)

T: 排水を捕捉回収した時間 (Hr)

A: MEAの電極面積 (cm^2)

[0116] (3) クロスリーク量の測定

単セル特性試験中のカソード排ガスの一部を、ジーエルサイエンス製マイクロガスクロマトグラフ Micro GC CP-4900 に導入し、カソード排ガス中の水素ガス濃度を測定し、以下の式から水素ガス透過率を導出する。

[0117] $L = (X \times V \times T) \times (5 - U / 100) / (3 \times A \times P) \times 10^{-8}$

L: 水素ガス透過率 ($\text{ml} \times \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{Pa}$)

X: カソード排ガス中の水素ガス濃度 (ppm)

V: カソードガス流量 (ml / min)

T: プロトン交換膜の膜厚 (cm)

U: カソードガス利用率 (%)

A: プロトン交換膜の水素透過面積 (cm^2)

P: カソードーアノード間の水素分圧差 (Pa)

[0118] 短セル特性試験中の水素ガス透過率が 1.1×10^{-11} ($\text{ml} \times \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{Pa}$) 以上になった時点をセル寿命とし、そこで試験を終了した。

[0119] [実施例1]

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー (MI: 3.0、アルカリ加水分解・酸処理後の Ew: 730) 99 重量部と、ポリフェニレンスルフィド (シグマアルドリッチジャパン (株) 製、310°C での熔融粘度 275 ポイズ) 0.5 重量部と、ポリフェニレンエーテル (2,6-キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度 0.51、ガラス転移温度 (T_g) が 209°C) 0.5 重量部とを、温度 280~310°C、スク

リユー回転数200rpmに設定した二軸押出機(ZSK-40; WERNER & PFLEIDERER社製、ドイツ国)を用い、押出機の第一原料供給口より供給して熔融混練した後、Tダイ押出機を用いて熔融押出して50 μ m厚のフィルムに成形した。このフィルムを、水酸化カリウム(15質量%)とジメチルスルホキシド(30質量%)を溶解した水溶液中に、60°Cで4時間接触させて、アルカリ加水分解処理を行った。その後、60°C水中に4時間浸漬した。次に60°Cの2N塩酸水溶液に3時間浸漬した後、イオン交換水で水洗、乾燥してプロトン交換膜(Ew:736)を得た。

[0120] このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.23(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値は0.038(μ g/Hr/cm²)と非常に低い値を示した。セル寿命は750時間に達し、優れた耐久性を示すことが判明した。

[0121] [実施例2]

ポリフェニレンエーテルの代わりにポリスルホン(シグマアルドリッチジャパン(株)製、数平均分子量26,000)を用いた以外は実施例1と同様にして、プロトン交換膜(Ew:737)を得た。

[0122] このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.23(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値は0.049(μ g/Hr/cm²)と非常に低い値を示した。セル寿命は660時間に達し、優れた耐久性を示すことが判明した。

[0123] [比較例1]

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー(MI:3.0、アルカリ加水分解・酸処理後のEw:730)を単独で用いた以外は実施例1と同様にして、プロトン交換膜(EW:730, MI:3.0)を得た。

[0124] このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.23(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時からセル寿命までの排水中のフッ素溶出速度の平均値が0.506(μ g/Hr/cm²)と非常に高く、しかもセル寿命は200時間未満で、十分な耐久性が得られなかった。

[0125] [比較例2～35]

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー (MI:3.0、アルカリ加水分解・酸処理後のEw:730)99重量部と、樹脂X0.5重量部と、樹脂Y0.5重量部とを、温度280~310℃、スクリー回転数200rpmに設定した二軸押出機(ZSK-40;WERNER&PFLEIDERER社製、ドイツ国)を用い、押出機の第一原料供給口より供給して熔融混練した後、Tダイ押出機を用いて熔融押出して50 μm 厚のフィルムに成形した。ここで、樹脂Xおよび樹脂Yとして、次に挙げる樹脂を使用し、各種組み合わせにて実施した。各種組み合わせと実施例番号、比較例番号との対応を表1に示す。

・ポリフェニレンスルフィド(表中、PPSと表記):シグマアルドリッチジャパン(株)製、3
10℃での溶融粘度275ポイズ

・ポリフェニレンエーテル(同PPE):2,6-キシレノールを酸化重合して得た、還元粘度0.51、ガラス転移温度(Tg)が209℃

・ポリスルホン(同PSF):シグマアルドリッチジャパン(株)製、数平均分子量26,000

・ポリスチレン(同PS):シグマアルドリッチジャパン(株)製、重量平均分子量230, 000

・エポキシ樹脂(同Epoxy):大日本インキ化学工業(株)製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-660

・ポリエーテルスルホン(同PES):アクロス社製

・ポリエーテルエーテルスルホン(同PEES):シグマアルドリッチジャパン(株)製

・ポリテトラフルオロエチレン(同PTFE):ダイキン工業(株)製FA-500

[0126] [表1]

表 1

X\Y	PPS	PPE	PSF	PS	Epoxy	PES	PEES	PTFE
PPS	比較例2	実施例1	実施例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
PPE	—	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
PSF	—	—	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
PS	—	—	—	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
Epoxy	—	—	—	—	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29
PES	—	—	—	—	—	比較例30	比較例31	比較例32
PEES	—	—	—	—	—	—	比較例33	比較例34
PTFE	—	—	—	—	—	—	—	比較例35

[0127] これらのフィルムを、水酸化カリウム(15質量%)とジメチルスルホキシド(30質量%)を溶解した水溶液中に、60℃で4時間接触させて、アルカリ加水分解処理を行った。その後、60℃水中に4時間浸漬した。次に60℃の2N塩酸水溶液に3時間浸漬した後、イオン交換水で水洗、乾燥してプロトン交換膜を得た。

[0128] 表1に記した樹脂組み合わせの各種プロトン交換膜の燃料電池評価を行い、開始時から200時間(ただし、セル寿命が200時間未満の場合はセル寿命)までの排水中のフッ素溶出速度の平均値を求めた。結果を表2に示す。実施例1および実施例2と比較すると、いずれもフッ素溶出速度の平均値が少なくとも2倍以上大きく、良好な耐久性が得られないことが判明した。

[0129] [表2]

表 2

X\Y	PPS	PPE	PSF	PS	Epoxy	PES	PEES	PTFE
PPS	0.100	0.038	0.049	0.213	0.222	0.189	0.155	0.172
PPE	—	0.784	0.362	0.953	0.845	0.665	0.536	0.683
PSF	—	—	0.152	0.736	0.557	0.273	0.202	0.279
PS	—	—	—	1.061	1.022	0.802	0.654	0.897
Epoxy	—	—	—	—	0.973	0.679	0.514	0.748
PES	—	—	—	—	—	0.450	0.428	0.430
PEES	—	—	—	—	—	—	0.382	0.401
PTFE	—	—	—	—	—	—	—	0.425

単位 $\mu\text{g}/\text{Hr}/\text{cm}^2$

[0130] [実施例3～12]

実施例1および2の組成比等を変更した以外は、実施例1および2と同様にしてプロトン交換膜を得て、その燃料電池評価を行った。結果を表3に示すが、いずれも、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値だけでなく、約500時間でのフッ素溶出速度も非常に低い値を示した上に、セル寿命はいずれも1000時間を超え、非常に優れた耐久性を示すことが判明した。

[0131] 各実施例の実施例1および2との変更点を以下に記載する。

[0132] [実施例3]

実施例1の組成比を、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー95重量部と、ポリフェニルスルフィド3重量部と、ポリフェニレ

ンエーテル2重量部とに変更した。

[0133] [実施例4]

実施例1の組成比を、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー95重量部と、ポリフェニレンスルフィド1重量部と、ポリフェニレンエーテル3重量部とに変更した。

[0134] [実施例5]

ポリフェニレンスルフィド(溶融粘度(フローテスターを用いて、300℃、荷重20Kgf/cm²、L/D(L:オリフィス長、D:オリフィス内径)=10/1で6分間保持した後測定した値。)が50Pa・s、塩化メチレンによる抽出量が0.7重量%、-SX基量が25 μmol/g)を用い、かつ実施例1の組成比を、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー90重量部と、ポリフェニレンスルフィド6重量部と、ポリフェニレンエーテル2.5重量部とに変更した。

[0135] [実施例6]

ポリフェニレンスルフィド(溶融粘度(フローテスターを用いて、300℃、荷重20Kgf/cm²、L/D(L:オリフィス長、D:オリフィス内径)=10/1で6分間保持した後測定した値。)が50Pa・s、塩化メチレンによる抽出量が0.7重量%、-SX基量が25 μmol/g)を用い、かつ実施例2の組成比を、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー80重量部と、ポリフェニレンスルフィド15重量部と、ポリスルホン5重量部とに変更した。

[0136] [実施例7]

ポリフェニレンエーテル(2,6-キシレノールと3,3',5,5'-テトラメチルビスフェノールAを酸化重合して得た、還元粘度が0.105、ガラス転移温度が165℃)を用い、かつ実施例5の組成比を、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー70重量部と、ポリフェニレンスルフィド25重量部と、ポリフェニレンエーテル5重量部とに変更した。

[0137] [実施例8]

実施例5の成分に、グリシジルメタクリレート(重量平均分子量110,000)0.3重量部をさらに追加した。

[0138] [実施例9]

実施例8の成分に、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造であり、結合スチレン量が35重量%、数平均分子量が178,000、水素添加する前のポリブタジエン部の1,2-ビニル結合量が48%である水添ブロック共重合体1.5重量部をさらに追加した。

[0139] [実施例10]

実施例5の成分に、エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-660)をさらに追加し、かつ組成比を、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー90重量部と、ポリフェニレンスルフィド7重量部と、ポリフェニレンエーテル1重量部と、エポキシ樹脂2重量部とに変更した。

[0140] [実施例11]

実施例5で、ポリフェニレンエーテルの代わりにエポキシ変性ポリフェニレンエーテル(ポリフェニレンエーテル(2,6-キシレノールと3,3',5,5'-テトラメチルビスフェノールAを酸化重合して得た、還元粘度が0.105、ガラス転移温度が165℃)とエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂N-660)とをあらかじめ混合して反応させたもの)を用い、かつ組成比をテトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー90重量部と、ポリフェニレンスルフィド7重量部と、エポキシ変性ポリフェニレンエーテル3重量部とに変更した。

[0141] [実施例12]

実施例4で、二軸押出機のスクリー回転数を500rpmに変更した以外は実施例4と同様にして、プロトン交換膜を得た。

[0142] このプロトン交換膜中の分散粒子の円換算平均粒子径は $0.9\mu\text{m}$ で、同一組成である実施例4のプロトン交換膜中の分散粒子の円換算平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ と比べると小さかった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、フッ素溶出速度はいずれも実施例4のプロトン交換膜よりも小さく、さらに優れた耐久性を示すことが判明した。

[0143] [表3]

表 3

	当量質量 E _w	プロトン 伝導度 (S/cm)	運転前 クロスリーク量 (ml・cm /cm ² /sec/Pa)	セル寿命 (Hr)	F-溶出速度 (μg/Hr/cm ²)	
					200Hr	500Hr
実施例1	736	0.23	5.6×10^{-13}	750	0.038	0.083
実施例2	737	0.23	5.9×10^{-13}	660	0.049	0.115
実施例3	767	0.24	5.9×10^{-13}	>1000	0.016	0.025
実施例4	768	0.24	6.3×10^{-13}	>1000	0.034	0.056
実施例5	795	0.23	5.8×10^{-13}	>1000	0.017	0.020
実施例6	903	0.21	5.4×10^{-13}	>1000	0.021	0.022
実施例7	1032	0.18	5.1×10^{-13}	>1000	0.016	0.017
実施例8	796	0.23	6.0×10^{-13}	>1000	0.012	0.014
実施例9	799	0.24	5.8×10^{-13}	>1000	0.009	0.013
実施例10	802	0.24	5.7×10^{-13}	>1000	0.010	0.011
実施例11	798	0.23	5.5×10^{-13}	>1000	0.009	0.010
実施例12	768	0.24	5.8×10^{-13}	>1000	0.020	0.032
比較例1	730	0.23	6.0×10^{-13}	<200	0.506	—
比較例2	739	0.23	6.5×10^{-13}	200	0.100	—
比較例36	1153	0.18	3.3×10^{-13}	360	0.035	—
比較例37	1225	0.17	2.5×10^{-14}	410	0.029	—
比較例38	1010	0.18	1.1×10^{-13}	370	0.043	—
比較例39	1189	0.15	4.0×10^{-13}	340	0.033	—
比較例40	1110	0.20	7.2×10^{-13}	300	0.632	—

[0144] [実施例13]

実施例11で、Tダイ押出機を用いる代わりに、環状ダイを用いて溶融押出した後にインフレーション成形を実施し、50 μm厚のフィルムに成形した。この時、環状ダイの直径は50mm、スリット開度は500 μm、樹脂温度は250℃、縦ブロー比は3.3倍、横ブローアップ比は3.0倍であった。このフィルムを7cm角に切り取り、230℃で10分間、平面方向に自由に収縮させると、縦方向、横方向ともほぼ同程度の収縮が見られた。Tダイ押出機を用いて得られた実施例11のフィルムは縦方向にのみ大きな収縮が見られ、横方向はむしろ膨潤するという挙動を示したが、この挙動とは大きく

異なる高温寸法変化挙動を示すことが確認された。また、このフィルムは、配向バランスも良く、縦横の異方性が少なく、強度および補強効果もより良い方向であった。

[0145] このフィルムを、実施例11と同様にアルカリ加水分解処理、酸処理、水洗、乾燥して50 μ m厚のプロトン交換膜(Ew:798)を得た。

[0146] このプロトン交換膜の縦方向と横方向との乾湿寸法変化の差は2%未満で、実施例11のプロトン交換膜の縦方向と横方向との乾湿寸法変化の差が約20%あるのに比べると、膜の異方性が著しく小さくなっていることが確認された。このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.25(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までのフッ素溶出速度の平均値は0.010(μ g/Hr/cm²)と実施例11のプロトン交換膜に非常に低い値を示し、優れた耐久性を示すことが判明した。

[0147] [実施例14]

実施例11で、Tダイ押出機を用いて熔融押出して200 μ m厚のフィルムに成形し、このフィルムを2軸同時延伸装置((株)東洋精機製作所製)を用いて120℃にてMD方向に2.0倍、TD方向に2.0倍、面積延伸倍率で4倍延伸を行ってから、実施例11と同様にアルカリ加水分解処理、酸処理、水洗、乾燥して50 μ m厚のプロトン交換膜(Ew:798)を得た。

[0148] このプロトン交換膜の突刺強度をハンディ圧縮試験機(カトーテック(株)製)を用いて測定(プローブ半径0.5mm、突刺速度2mm/s、25℃空气中で実施)したところ、実施例11のプロトン交換膜の約2倍に増加しており、膜強度の向上が確認された。このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.26(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値は0.009(μ g/Hr/cm²)と実施例11のプロトン交換膜と同様に非常に低い値を示し、優れた耐久性を示すことが判明した。

[0149] [実施例15]

実施例5で、Tダイ押出機を用いて熔融押出して40 μ m厚のフィルムに成形したものをフィルムAとした。また、実施例5の組成比を、テトラフルオロエチレンとCF₂=CF₂O(CF₂)₂—SO₂Fとから得られた前駆体ポリマー60重量部と、ポリフェニレンスルフィ

ド30重量部と、ポリフェニレンエーテル10重量部とに変更し、Tダイ押出機を用いて溶融押出して5 μ m厚のフィルムに成形したものをフィルムBとした。

[0150] フィルムB2枚の間にフィルムAを挟み込んだものを290℃、10MPaにて熱圧着して約50 μ m厚のフィルムに成形してから、実施例5と同様にアルカリ加水分解処理、酸処理、水洗、乾燥してプロトン交換膜(Ew:861)を得た。

[0151] このプロトン交換膜の乾湿寸法変化は、実施例5のプロトン交換膜の約50%に減少しており、乾湿寸法安定性の向上が確認された。このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.15(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値は0.009(μ g/Hr/cm²)と実施例5のプロトン交換膜と同様に、非常に低い値を示し、優れた耐久性を示すことが判明した。

[0152] [実施例16]

実施例11で、Tダイ押出機を用いて溶融押出して25 μ m厚のフィルムに成形したものをフィルムAとした。また、実施例5の組成比を、テトラフルオロエチレンとCF₂=CFO(CF₂)₂-SO₂Fとから得られた前駆体ポリマー50重量部と、ポリフェニレンスルフィド35重量部と、ポリフェニレンエーテル15重量部とに変更し、Tダイ押出機を用いて溶融押出して5 μ m厚のフィルムに成形したものをフィルムBとした。

[0153] フィルムA2枚の間にフィルムBを挟み込んだものを290℃、10MPaにて熱圧着して約55 μ m厚のフィルムに成形してから、実施例11と同様にアルカリ加水分解処理、酸処理、水洗、乾燥してプロトン交換膜(Ew:847)を得た。

[0154] このプロトン交換膜の25℃水中での長さ方向膨潤率は、実施例11のプロトン交換膜の約45%に減少しており、乾湿条件での寸法安定性向上が確認された。このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.20(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値は0.009(μ g/Hr/cm²)と実施例11のプロトン交換膜と同様に、非常に低い値を示し、優れた耐久性を示すことが判明した。

[0155] [実施例17]

実施例5で、Tダイ押出機を用いて溶融押出して25 μ m厚のフィルムに成形したも

のをフィルムAとした。

[0156] 10 μ m厚のポリフェニレンスルフィドフィルム(東レ(株)製)を多孔化処理して開孔率70%にしたものを、フィルムA2枚の間に挟み込み、290°C、10MPaにて熱圧着して約50 μ m厚のフィルムに成形してから、実施例5と同様にアルカリ加水分解処理、酸処理、水洗、乾燥してプロトン交換膜(Ew:853)を得た。

[0157] このプロトン交換膜の乾湿寸法変化は、実施例5のプロトン交換膜の約30%に減少しており、乾湿寸法安定性の向上が確認された。このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.17(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値は0.009(μ g/Hr/cm²)と実施例5のプロトン交換膜と同様に、非常に低い値を示し、優れた耐久性を示すことが判明した。

[0158] [実施例18]

実施例5で、Tダイ押出機を用いて熔融押出して20 μ m厚のフィルムに成形したものをフィルムAとした。

[0159] また、実施例5にてポリフェニレンスルフィドの代わりにガラス繊維30%入ポリフェニレンスルフィド(大日本インキ化学工業(株)製)を用いて、その組成比を、テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー50重量部と、ポリフェニレンスルフィド45重量部と、ポリフェニレンエーテル5重量部とに変更し、Tダイ押出機を用いて熔融押出して10 μ m厚のフィルムに成形したものをフィルムBとした。

[0160] フィルムA2枚の間にフィルムBを挟み込んだものを290°C、10MPaにて熱圧着して約50 μ m厚のフィルムに成形してから、実施例5と同様にアルカリ加水分解処理、酸処理、水洗、乾燥してプロトン交換膜(Ew:921)を得た。

[0161] このプロトン交換膜の乾湿寸法変化は、実施例5のプロトン交換膜の約30%に減少しており、乾湿寸法安定性の向上が確認された。このプロトン交換膜のプロトン伝導度は0.17(S/cm)と高かった。このプロトン交換膜の燃料電池評価を行ったところ、開始時から200時間までの排水中のフッ素溶出速度の平均値は0.009(μ g/Hr/cm²)と実施例5のプロトン交換膜と同様に非常に低い値を示し、優れた耐久性

を示すことが判明した。

[0162] [比較例36～40]

パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを各種多孔質体に含浸して得られたプロトン交換膜について燃料電池評価を行った。結果を表3に併せて示す。パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの含有比率が減少したためにフッ素溶出速度の低下が見られるものもあるが、セル寿命がせいぜい400時間程度で、いずれも良好な耐久性が得られないことが判明した。

[0163] 各比較例のプロトン交換膜の作成法を以下、簡単に記載する。

[0164] [比較例36]

テトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ とから得られた前駆体ポリマー(MI:3.0、アルカリ加水分解・酸処理後のEw:730)を、水酸化カリウム(15質量%)とジメチルスルホキシド(30質量%)を溶解した水溶液中に、60℃で4時間接触させて、アルカリ加水分解処理を行った。その後、60℃水中に4時間浸漬した。次に60℃の2N塩酸水溶液に3時間浸漬した後、イオン交換水で水洗、乾燥してパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー(Ew:730)を得た。得られたパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーをエタノール水溶液(水:エタノール=50.0:50.0(重量比))と共にオートクレーブに入れて密閉し、180℃まで昇温して5時間保持した。その後オートクレーブを自然冷却して、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー:水:エタノール=5.0:47.5:47.5(重量比)の組成のポリマー溶液Cを得た。

[0165] 多孔化ポリフェニレンスルフィドフィルム(50 μm 厚のポリフェニレンスルフィドフィルム(東レ(株)製)を多孔化処理して開孔率60%にしたもの)にポリマー溶液Cを十分含浸させた後、オーブンに入れて80℃で1時間乾燥させ、その後160℃に昇温してからさらに1時間熱処理を実施してプロトン交換膜(Ew:1153)を得た。

[0166] [比較例37]

多孔化ポリフェニレンスルフィドフィルムの代わりに、ポリイミド多孔体(宇部興産(株)製)を用いた以外は、比較例36と同様に実施してプロトン交換膜(Ew:1225)を得た。

[0167] [比較例38]

ポリスルホン(シグマアルドリッチジャパン(株)製、数平均分子量26,000)をジメチルホルムアミド中に加え、80℃で24時間攪拌してポリスルホン溶液を得た。この溶液をガラス板上にバーコーターを用いて約50 μ m厚になるようにキャストし、その後直ちに貧溶媒である水に30分間浸漬してポリスルホンを析出させることにより多孔化した。得られた多孔質体の四辺を固定して、オーブンに入れて120℃で24時間乾燥させることにより、多孔化ポリスルホンフィルムを得た。

[0168] この多孔化ポリスルホンフィルムを、多孔化ポリフェニレンスルフィドフィルムの代わりに用いた以外は、比較例36と同様に実施してプロトン交換膜(Ew:1010)を得た。

[0169] [比較例39]

ポリスルホンの代わりに、ポリエーテルスルホン(アクロス社製)を用いた以外は比較例38と同様に実施して多孔化ポリエーテルスルホンフィルムを得た。このフィルムを、多孔化ポリフェニレンスルフィドフィルムの代わりに用いた以外は、比較例36と同様に実施してプロトン交換膜(Ew:1189)を得た。

[0170] [比較例40]

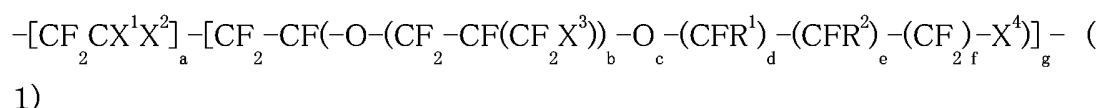
多孔化ポリフェニレンスルフィドフィルムの代わりに、ポリテトラエチレン多孔質体(住友電工(株)製WP500-100)を用いた以外は、比較例36と同様に実施してプロトン交換膜(Ew:1110)を得た。

産業上の利用可能性

[0171] 本発明の高分子電解質組成物から得られるプロトン交換膜は、高温下でも高耐久性を有するプロトン交換膜であり、イオン交換膜および燃料電池の分野で好適に用いられる。本発明により得られるプロトン交換膜は、ダイレクトメタノール型燃料電池を含めた各種燃料電池、水電解、ハロゲン化水素酸電解、食塩電解、酸素濃縮器、湿度センサー、ガスセンサー等に用いることが可能である。

請求の範囲

- [1] イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、並びにポリフェニレンエーテル樹脂(C)および／またはポリスルホン樹脂(D)からなる高分子電解質組成物。
- [2] ポリフェニレンエーテル樹脂(C)がエポキシ変性ポリフェニレンエーテル(E)である請求項1に記載の高分子電解質組成物。
- [3] イオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)からなる請求項1または2に記載の高分子電解質組成物。
- [4] エポキシ基含有化合物(F)がエポキシ基を有する不飽和モノマーの単独重合体または共重合体(G)である請求項3に記載の高分子電解質組成物。
- [5] エポキシ基含有化合物(F)がエポキシ基を有する不飽和モノマーとスチレンモノマーを含む共重合体(G)である請求項4に記載の高分子電解組成物。
- [6] エポキシ基含有化合物(F)がエポキシ樹脂(H)である請求項3に記載の高分子電解組成物。
- [7] 請求項6に記載の高分子電解質組成物であって、該高分子電解質組成物中でポリフェニレンエーテル樹脂(C)とエポキシ樹脂(H)との少なくとも一部が反応してなるエポキシ変性ポリフェニレンエーテル(E)を含有している高分子電解質組成物。
- [8] イオン交換基を有する高分子化合物(A)がイオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物である請求項1～7のいずれか一項に記載の高分子電解質組成物。
- [9] イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物が下記一般式(1)で表される構造単位を有する請求項8に記載の高分子電解質組成物。



式中、 X^1 、 X^2 および X^3 はそれぞれ独立にハロゲン元素または炭素数1以上3以下のパーフルオロアルキル基であり、 a および g は $0 \leq a < 1$ 、 $0 < g \leq 1$ 、 $a + g = 1$ であり、 b は0以上8以下の整数であり、 c は0または1であり、 d 、 e および f はそれぞれ独立に0

以上6以下の整数(ただし、 $d+e+f$ は0に等しくない)であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立にハロゲン元素、炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基またはフルオロクロアルキル基であり、 X^4 は COOZ 、 SO_3Z 、 PO_3Z または PO_3HZ である。ここでZは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはアミン類(NH 、 NH_3 、 R_1 、 NH_2 、 R_1R_2 、 NHR_1R_2 、 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$)であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はアルキル基またはアレーン基である。

- [10] イオン交換基を有する高分子化合物(A)中に、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびポリスルホン樹脂(D)から選ばれる1種以上の樹脂を含有する粒子が分散しており、該粒子の円換算平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下である請求項1～9いずれか一項に記載の高分子電解質組成物。
- [11] イオン交換基を有する高分子化合物(A)中に、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)から選ばれる1種以上の樹脂を含有する粒子が分散しており、該粒子の円換算平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下である請求項3～9いずれか一項に記載の高分子電解質組成物。
- [12] 粒子が分散している領域が、高分子電解質組成物の全体領域に対し、50～100%である請求項10または11に記載の高分子電解質組成物。
- [13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜。
- [14] イオン交換基を有する高分子化合物(A)がイオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物であり、該イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物の前駆体にポリフェニレンスルフィド樹脂(B)並びにポリフェニレンエーテル樹脂(C)および／またはポリスルホン樹脂(D)を加熱溶融混合した後押出成形して得られた膜を、アルカリで鹼化した後、酸処理することにより製造された、膜厚が5～200 μm の請求項13に記載のプロトン交換膜。
- [15] イオン交換基を有する高分子化合物(A)がイオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物であり、該イオン交換基を有するパーフルオロカーボン高分子化合物の前駆体にポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)を加熱溶融混合した後、押出成形して得られた

- 膜を、アルカリで鹼化した後、酸処理することにより製造された、膜厚が5～200 μ mの請求項13に記載のプロトン交換膜。
- [16] 押出成形がインフレーション成形である請求項14または15に記載のプロトン交換膜。
- [17] 横(TD)方向に1.1～6.0倍、縦(MD)方向に1.0～6.0倍および面積延伸倍率で1.1～36倍に延伸処理された請求項13～16のいずれか一項に記載のプロトン交換膜。
- [18] 組成比が異なる高分子電解質組成物からなる少なくとも2種類のプロトン交換膜が積層されてなる請求項13～17のいずれか一項に記載のプロトン交換膜。
- [19] 高分子電解質組成物がイオン交換基を有する高分子化合物(A)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(B)、ポリフェニレンエーテル樹脂(C)およびエポキシ基含有化合物(F)からなる請求項18に記載のプロトン交換膜。
- [20] イオン交換基を有する高分子化合物(A)の含有率が異なる少なくとも2種類の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜が少なくとも3層積層されており、少なくともいずれか一方の表面層よりも該Aの含有率の少ない内部層を全体層厚みの5～90%比で有する請求項18または19に記載のプロトン交換膜。
- [21] イオン交換基を有する高分子化合物(A)の含有率が異なる少なくとも2種類の高分子電解質組成物からなるプロトン交換膜が少なくとも3層積層されており、表面層の該Aの含有率は内部層よりも少なく、該表面層の厚みは全体層厚みの5～50%比である請求項18または19に記載のプロトン交換膜。
- [22] 無機材または有機材からなる補強材料を含有する請求項13～21のいずれか一項に記載のプロトン交換膜。
- [23] 補強材料が短繊維物質である請求項22に記載のプロトン交換膜。
- [24] 補強材料が連続した支持体である請求項22に記載のプロトン交換膜。
- [25] 請求項13～24に記載のプロトン交換膜からなる膜電極接合体。
- [26] 請求項25に記載の膜電極接合体からなる固体高分子型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L101/02, C08J5/22, C08L27/12, 71/12, H01B1/06, H01M8/02, 8/10

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)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02, 8/10

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
X	JP 2000-80166 A (Toray Industries, Inc.), 21 March, 2000 (21.03.00), Claims; Par. Nos. [0072], [0098] (Family: none)	1, 8, 9, 13, 22-26
A	JP 2003-197393 A (Asahi Kasei Corp.), 17 October, 2003 (17.10.03), Claims (Family: none)	1-26
P, A	JP 2005-44611 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 February, 2005 (17.02.05), Claims; Par. No. [0082] (Family: none)	18-21

☒ 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
29 June, 2005 (29.06.05)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007633

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-355959 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	10-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L101/02, C08J5/22, C08L27/12, 71/12, H01B1/06, H01M8/02, 8/10		
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. ⁷ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02, 8/10		
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 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2000-80166 A (東レ株式会社) 2000.03.21, 【特許請求の範囲】 【0072】【0098】 (ファミリーなし)	1, 8, 9, 13, 22-26
A	JP 2003-197393 A (旭硝子株式会社) 2003.10.17, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-26
P, A	JP 2005-44611 A (東洋紡績株式会社) 2005.02.17, 【特許請求の範囲】【0082】 (ファミリーなし)	18-21
P, A	JP 2004-355959 A (東洋紡績株式会社) 2004.12.16, 【特許請求の範囲】【0023】 (ファミリーなし)	10-12
☐ 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 29.06.2005	国際調査報告の発送日 19.7.2005	
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) 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3555