

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 5 月 11 日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/048942 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, C08G 75/00, 65/40, 61/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016501

(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 1 日 (01.11.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山二丁目 1 番 1 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): 金岡 長之 (KANAOKA, Nagayuki) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 井口 勝 (IGUCHI, Masaru) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 相馬 浩 (SOHMA,

Hiroshi) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 佐藤 辰彦, 外 (SATO, Tatsuhiko et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2-1-1 新宿メインズタワー 16 階 Tokyo (JP).

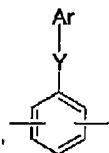
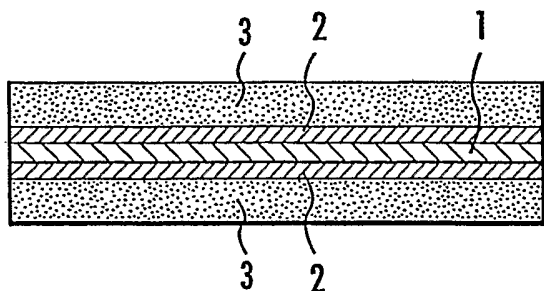
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

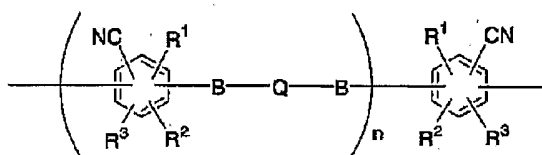
/ 続葉有 /

(54) Title: SULFONATED POLYMER COMPRISING NITRILE-TYPE HYDROPHOBIC BLOCK AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: ニトリル型疎水性ブロックを有するスルホン化ポリマーおよび固体高分子電解質



(1)



(2)

(57) Abstract: A membrane-electrode structure for a solid polymer fuel cell which is excellent in hot water resistance, oxidation resistance and dimensional stability at low temperatures and can provide excellent power generation performance even under low-temperature environment. The membrane-electrode structure comprises a polymer electrolyte membrane comprising a sulfonation product of a polyarylene polymer comprising repeating units represented by general formula (1) and repeating units represented by general formula (1) wherein Y represents a divalent atom or organic group or a direct bond; and Ar represents an aromatic group, provided that the aromatic group includes its derivative.

/ 続葉有 /



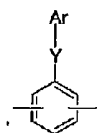
IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

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。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

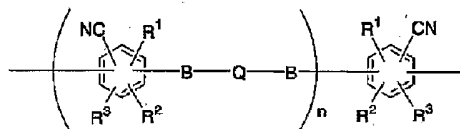
耐熱水性、耐酸化性、低温時の寸法安定性に優れ、低温環境下でも優れた発電性能が得られる固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体において、該膜－電極構造体は、一般式（１）の繰り返し単位と、一般式（２）の繰り返し単位とを含有するポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる高分子電解質膜を備える。



... (1)

（式中、Yは2価の原子もしくは有機基または直接結合であり、

Arは芳香族基を示し、芳香族基はその誘導体を含む。）



... (2)

明 細 書

ニトリル型疎水性ブロックを有するスルホン化ポリマーおよび固体高分子電解質

技術分野

- 5 本発明は、ニトリル基を有する化合物、該化合物から導かれる繰返し単位を含むスルホン化ポリマーおよび該スルホン化ポリマーからなる固体高分子電解質に関する。

背景技術

- 10 石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固
- 15 体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

- 前記固体高分子型燃料電池に用いる膜－電極構造体として、カーボンブラック等の触媒担体に担持された白金等の触媒がイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一対の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン伝導可能な高分子電解質膜を挟
- 20 持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている（例えば日本国特許公開公報 2 0 0 0－2 2 3 1 3 6 号参照）。前記膜－電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層を燃料極として前

記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロ

5 トンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

- 10 従来、前記膜－電極構造体では、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（登録商標））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されていることにより優れたプロトン伝導性を備え、しかもフッ素樹脂としての耐薬品性を併せ備
- 15 えているが、非常に高価である。

- そこで、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に代わる廉価なイオン導伝性材料を用いて、前記膜－電極構造体を構成することが検討されている。前記廉価なイオン導伝性材料として、例えば炭化水素系ポリマーのスルホン化物を挙げることができる。前記炭化水素系
- 20 ポリマーのスルホン化物は、ガスバリア性が高いためクロスリークが起きにくく、耐クリープ性が高いため形状安定性に優れているという利点がある。

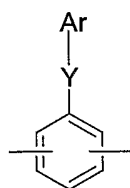
- しかしながら、前記炭化水素系ポリマーからなる高分子電解質膜は、熱水中で、あるいは酸により劣化しやすく、耐熱水性、耐酸化性が低い
- 25 との不都合がある。また、前記炭化水素系ポリマーからなる高分子電解質膜は低温時の収縮が大であるため、膜－電極構造体を形成したときに

低温環境下で電極が剥離しやすく、固体高分子型燃料電池を形成したときには低温環境下での発電性能が十分ではなく、さらに発電性能が低下しやすいとの不都合がある。

5 発明の開示

本発明は、かかる不都合を解消して、耐熱水性、耐酸化性、低温時の寸法安定性に優れ、低温環境下でも優れた発電性能を得ることができる膜－電極構造体と、該膜－電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池とを提供することを目的とする。

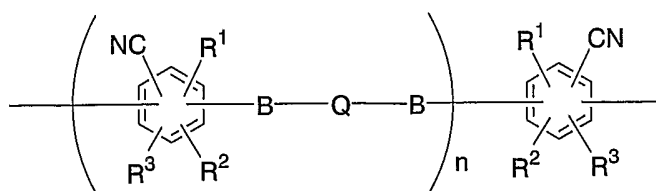
- 10 かかる目的を達成するために、本発明は、触媒を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体において、前記高分子電解質膜は、一般式（１）で表される第１の繰り返し単位と、一般式（２）で表される第２の繰り返し単位とを含有するポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなることを特徴とする。
- 15



... (1)

（式中、Y は２ 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、Ar は芳香族基を示し、芳香族基はその誘導体を含む。）

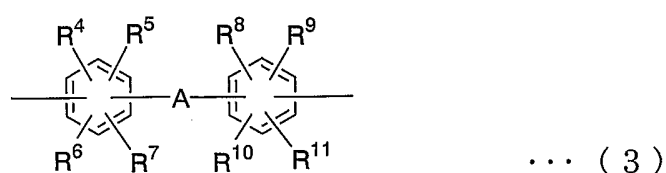
20



... (2)

(式中、B は独立に酸素原子または硫黄原子であり、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、フッ素原子、ニトリル基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよく、n は2 以上の整数であり、Q は下記一般式 (3) で表される構造を示す。)

5



(式中、A は独立に2 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。)

10

本発明の膜-電極構造体において、前記ポリアリーレン系重合体は、前記一般式 (1) で表される第1 の繰り返し単位と、一般式 (2) で表される第2 の繰り返し単位とを含有するブロックコポリマーである。前記ブロックコポリマーは、前記一般式 (1) においてA_rで表される芳香族基にスルホン酸基が導入されてスルホン化物を形成する。この結果、スルホン化された前記第1 の繰り返し単位は親水性部を形成し、スルホン化されない前記第2 の繰り返し単位は疎水部となるので、親水部と疎水部とを備えるブロックコポリマーを得ることができる。

15

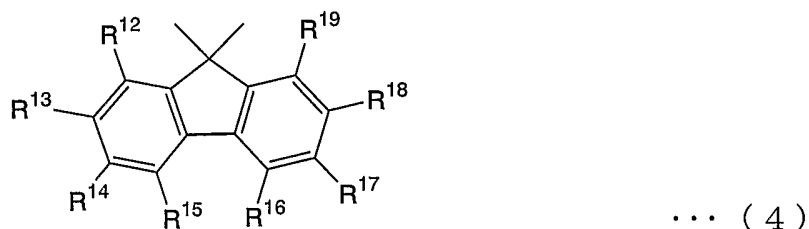
また、前記一般式 (2) で表される第2 の繰り返し単位は、構造中にニトリル基 (-CN) を含むので、前記ポリアリーレン系重合体の耐熱性、耐酸性を高くすることができると共に、第2 の繰り返し単位の疎水性をさらに高めることができ、親水部と疎水部との相分離を促進できるため、少量の水でも効率よくイオン伝導性を付与することができ、該ポ

20

リアリーレン系重合体の寸法変化率を低く抑えることができる。

従って、本発明の膜－電極構造体によれば、優れた耐熱性、耐酸性、イオン伝導性とを得ることができる。また、本発明の膜－電極構造体によれば、該ポリアリーレン系重合体のスルホン化物寸法変化率が低くなるので、該高分子電解質膜と電極触媒層との間で優れた接着性を得ることができる。

本発明において、前記一般式（３）で表される構造は、前記Ａが、－CONH－、－(CF₂)_p－（ここでpは１～１０の整数である）、－C(CF₃)₂－、－COO－、－SO－、－SO₂－、及び下記式（４）で表される有機基からなる群から選ばれる１種の有機基であることが好ましい。



（式中、R¹²～R¹⁹は、水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって、互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。）

また、前記一般式（３）で表される構造は、前記Ａが、－CONH－、－(CF₂)_p－（ここでpは１～１０の整数である）、－C(CF₃)₂－、－COO－、－SO－、及び－SO₂－からなる群から選ばれる１種の有機基である第１の構造と、直接結合または前記式（４）で表される有機基である第２の構造とを含むものであってもよい。

この場合、前記一般式（３）で表される構造は、前記第１の構造

～ 99 モル % と、前記第 2 の構造 1 ～ 30 モル % とからなる（ただし、該第 1 の構造と該第 2 の構造との合計を 100 モル % とする）ことにより、重合体とした際の寸法変化率をより低く抑えることができる。

さらに、本発明において、前記電極触媒層は、触媒を担持させた炭素
5 粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなるイオン伝導性バインダーとを備え、該触媒として $0.01 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ の白金を含むことが好ましい。前記電極触媒層のイオン伝導性バインダーであるパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、前記
10 第 2 の繰り返し単位が構造中にニトリル基（ $-\text{CN}$ ）を含む前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物との親和性に優れている。従って、本発明の膜－電極構造体では、前記電極触媒層の前記イオン伝導性バインダーがパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物であることにより、前記高分子電解質膜と電極触媒層との間でさらに優れた接着性を得ることができる。

15 また、前記電極触媒層は、前記触媒として前記範囲の白金を含むことにより、前記膜－電極構造体を固体高分子型燃料電池に用いたときに、該固体高分子型燃料電池に優れた発電性能を付与することができる。

また、本発明の固体高分子型燃料電池は、触媒を含む一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備え、該高分子電
20 解質膜は、一般式（1）で表される第 1 の繰り返し単位と、一般式（2）で表される第 2 の繰り返し単位とを含有するポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体を用いることにより、低温環境下でも優れた発電性能を得ることができると共に、長期間に亘って発電性能を維持することができる。

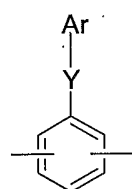
図 1 は、本発明の膜－電極構造体の構成を示す説明的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、図面を参照しながら本発明の実施の形態について詳しく説明する。図 1 は本実施形態の膜・電極構造体の構成を示す説明的断面図である。

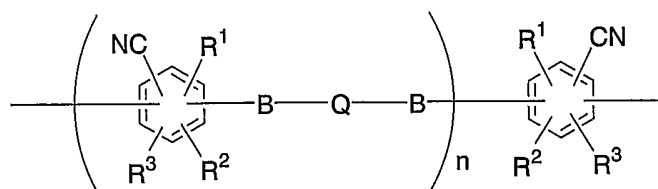
本実施形態の膜・電極構造体は、図 1 に示すように、固体高分子電解質膜 1 と、固体高分子電解質膜 1 を挟持する一対の電極触媒層 2，2 と、各電極触媒層 2，2 の上に積層されたガス拡散層 3，3 とからなる。

前記固体高分子電解質膜 1 は、次の一般式（1）で表される第 1 の繰り返し単位と、一般式（2）で表される第 2 の繰り返し単位とを含有するポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる。



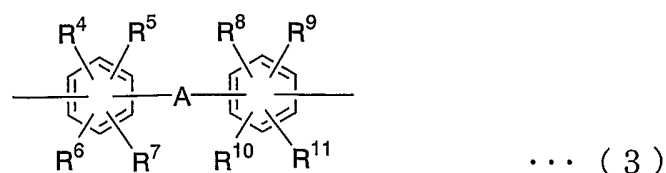
... (1)

（式中、Y は 2 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、Ar は芳香族基を示し、芳香族基はその誘導体を含む。）



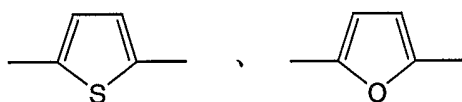
... (2)

（式中、B は独立に酸素原子または硫黄原子であり、R¹～R³ は水素原子、フッ素原子、ニトリル基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよく、n は 2 以上の整数であり、Q は下記一般式（3）で表される構造を示す。）



(式中、A は独立に2 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。)

一般式 (1) において、Y で示される2 価の有機基としては、例えば、
 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は1 ~ 10 の整数)、
 $10 \quad \text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の電子吸引性基、
 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 及び次式で表される基等の電子供与性基等を挙げることができる。



15

尚、前記電子吸引性基とは、ハメット (Hammett) 置換基定数がフェニル基の m 位の場合、0.06 以上、 p 位の場合、0.01 以上の値となる基をいう。

一般式 (1) において、Y としては、ポリアリーレン系重合体のスルホン化物としたときに、酸強度を上げることができること、スルホン酸の脱離温度を上げることができることから電子吸引性基が好ましく、特に $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ が好ましい。

一般式 (1) において、 Ar で示される芳香族基としては、例えば、

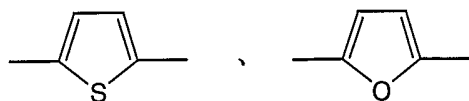
フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フェノキシフェニル基、フェニルフェニル基、ナフトキシフェニル基等を挙げることができる。前記芳香族基は置換基を有していてもよい。

- 一般式（２）において、 $R^1 \sim R^3$ で示されるアルキル基としては、
- 5 メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基等を挙げることができるが、メチル基、エチル基等が好ましい。また、一般式（２）において、 n は２以上の整数であり、上限は通常１００、好ましくは８０である。

- 一般式（３）において、 $R^4 \sim R^{11}$ で示されるアルキル基としては、
- 10 メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基等を挙げることができるが、メチル基、エチル基等が好ましい。また、一般式（３）において、 $R^4 \sim R^{11}$ で示される芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フェノキシジフェニル基、フェニルフェニル基、ナフトキシフェニル等を挙げることができる。

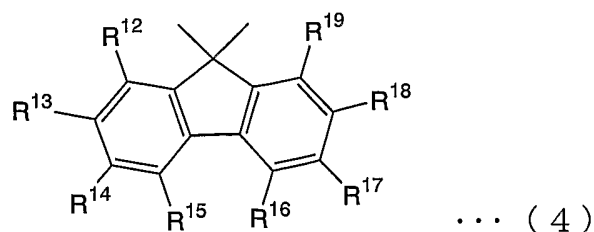
- 15 一般式（３）において、 A で示される２価の有機基としては、例えば、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ （ここで、 p は１～１０の整数である）、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の電子吸引性基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 及び次式で表される基等の電子供与性基等を挙げることができる。

20



また、一般式（３）において、前記電子供与性基は次式（４）で示される基であってもよい。

25



(式中、 $R^{12} \sim R^{19}$ は、水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって、互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。)

5

一般式(4)において、 $R^{12} \sim R^{19}$ で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基等を挙げることができるが、メチル基、エチル基等が好ましい。また、一般式(4)において、 $R^{12} \sim R^{19}$ で示される芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フェノキシジフェニル基、フェニルフェニル基、ナフトキシフェニル等を挙げることができる。

前記一般式(3)で表される構造は、前記Aが、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (ここで、 p は1～10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及び前記式(4)で表される基からなる群から選ばれる1種の有機基であることが好ましい。

また、前記一般式(3)で表される構造は、前記Aが、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は1～10の整数)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 及び $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれる1種の有機基である第1の構造と、直接結合または前記式(4)で表される有機基である第2の構造とを両方とも含むものであってもよい。

前記一般式(3)で表される構造は、特に、前記第1の構造の含有量が20～99モル%、好ましくは30～95モル%、さらに好ましくは35～90モル%であり、前記第2の構造の含有量が1～80モル%、

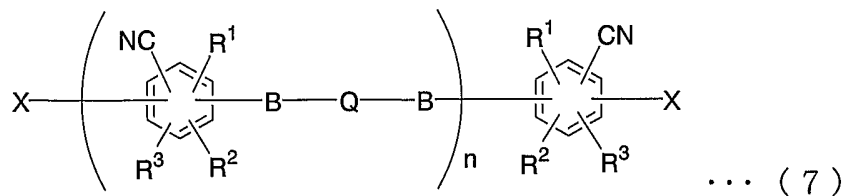
好ましくは5～70モル%、さらに好ましくは10～65モル%である
 (ただし、第1の構造と第2の構造との合計を100モル%とする)こ
 とが好ましい。前記第1の構造の含有量と前記第2の構造の含有量とが
 前記範囲にあることにより、一般式(1)で表される第1の繰り返し単
 5 位と、一般式(2)で表される第2の繰り返し単位とを含有するポリア
 リーレン系重合体の寸法変化率をより低く抑えることが可能となる。

前記ポリアリーレン系重合体は、一般式(6)で表される化合物と、
 一般式(7)で表される化合物とを、遷移金属化合物を含む触媒の存在
 下で共重合反応させることにより合成することができる。

10



一般式(6)において、Y、Arは一般式(1)と同義であり、X'
 はフッ素を除くハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素)、 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ 、
 15 $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ からなる群から選ばれる原子または基を示す。



一般式(7)において、B、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、n、Qは、一般式(2)と
 20 同義であり、Xは、フッ素を除くハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素)、
 $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ からなる群から選ばれる原子または基
 を示す。

一般式（7）で表される化合物は、例えば、次のような反応により合成することができる。

まず、2価の原子もしくは有機基または直接結合で連結されたビスフェノールを、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキサイド等の誘電率の高い極性溶媒に溶解し、対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、該極性溶媒中で、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩等を加える。アルカリ金属はフェノールの水酸基に対し、過剰気味で反応させ、通常、1.1～2倍当量、好ましくは1.2～1.5倍当量で使用する。このとき、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、アニソール等の水と共沸する溶媒を共存させて、反応の進行を促進させることが好ましい。

次いで、前記ビスフェノールのアルカリ金属塩と、塩素等のハロゲン原子及びニトリル基で置換されたベンゾニトリル系化合物とを反応させる。前記ベンゾニトリル系化合物としては、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、2,5-ジクロロベンゾニトリル、2,5-ジフルオロベンゾニトリル、2,4-ジクロロベンゾニトリル、2,4-ジフルオロベンゾニトリル、2,6-ジニトロベンゾニトリル、2,5-ジニトロベンゾニトリル、2,4-ジニトロベンゾニトリル等を挙げることができる。前記化合物の中では、ジクロロベンゾニトリル系化合物が好ましく、2,6-ジクロロベンゾニトリルがさらに好ましい。

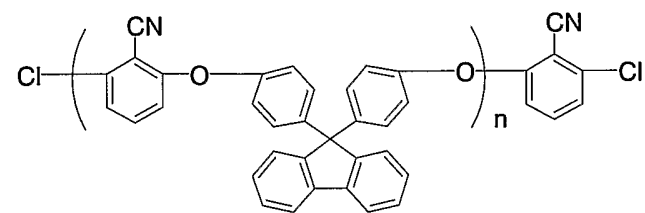
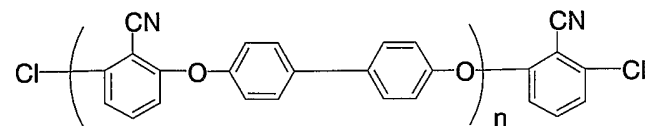
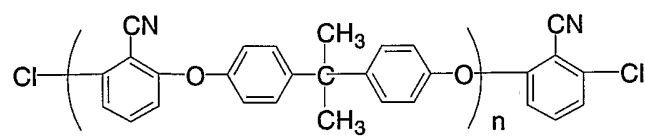
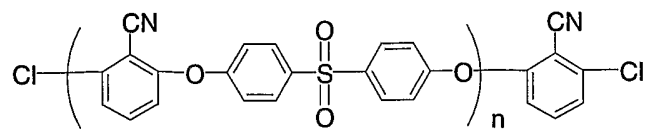
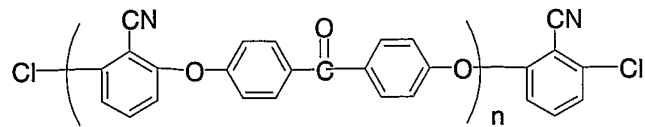
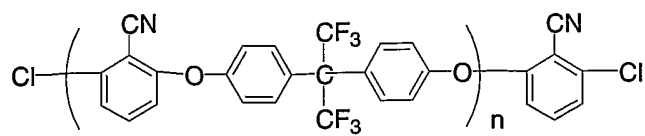
前記ベンゾニトリル系化合物は、ビスフェノールに対し1.0001～3倍モル、好ましくは1.001～2倍モルの量で用いられる。また両末端が塩素原子となるように、反応終了後に、例えば、2,6-ジク

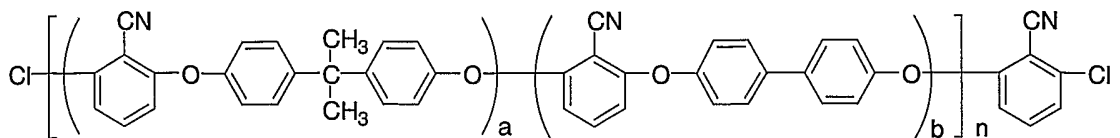
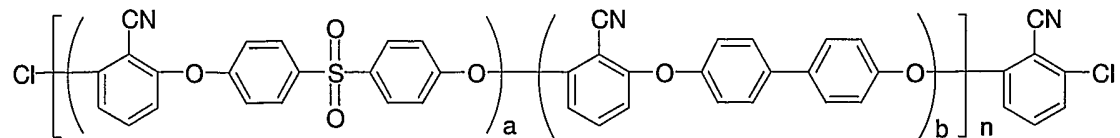
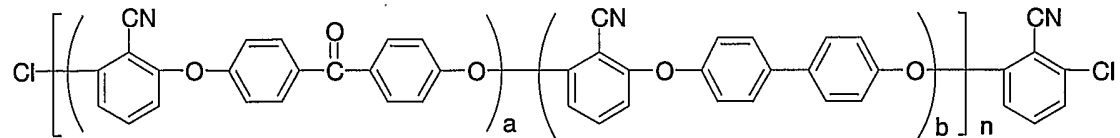
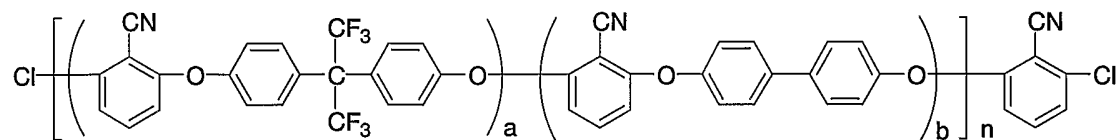
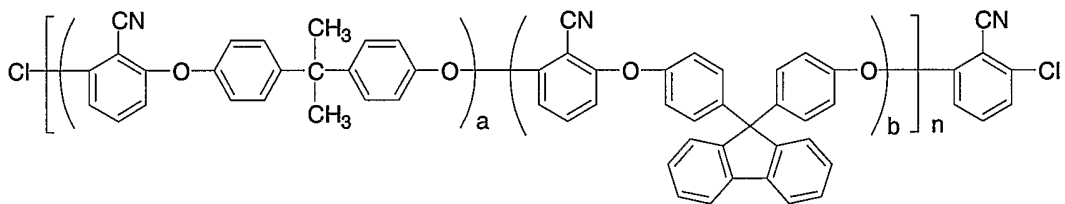
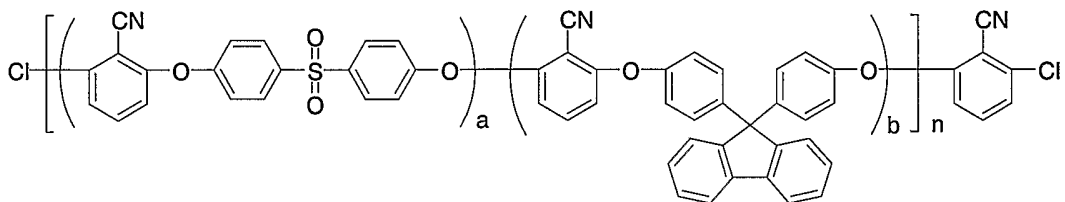
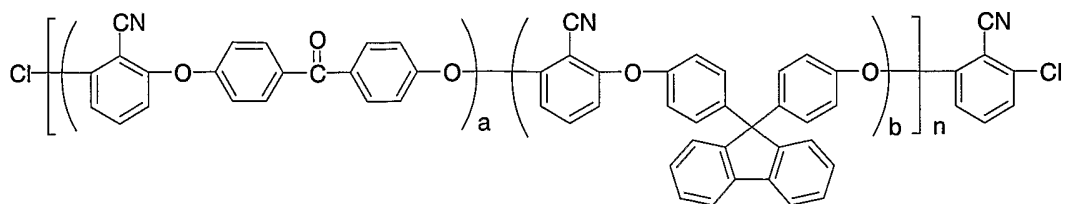
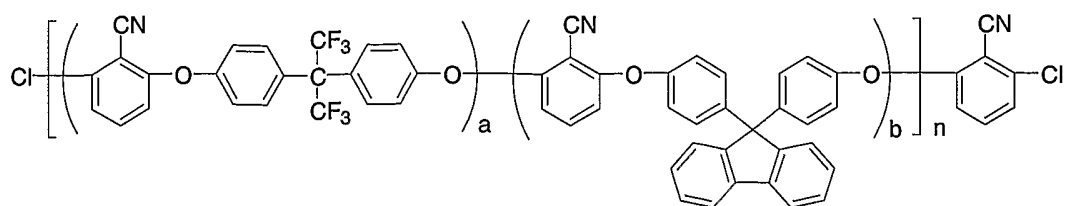
クロロベンゾニトリルを過剰に加えてさらに反応させてもよい。ジフルオロベンゾニトリル系化合物やジニトロベンゾニトリル系化合物を用いた場合には、反応後半でジクロロベンゾニトリル系化合物を添加する等の方法で、両末端が塩素原子となるよう反応を工夫することが必要である。

- 5 前記反応は、反応温度が60℃～300℃、好ましくは80℃～250℃の範囲で、反応時間が15分～100時間、好ましくは1時間～24時間の範囲で行われる。

- 前記反応により得られたオリゴマー乃至ポリマーは、ポリマーの一般的な精製方法、例えば、溶解－沈殿の操作によって精製することができる。
- 10 る。分子量は、過剰の芳香族ジクロライドとビスフェノールとの反応モル比によって調整することができる。前記反応系では、ニトリル基で置換された芳香族ジクロライドが過剰に存在しているため、得られるオリゴマー乃至ポリマーの分子末端は、ニトリル基で置換された芳香族クロライドになっている。

- 15 ニトリル基で置換された芳香族クロライドを分子末端に有するオリゴマーまたはポリマーの具体的な化合物として、例えば、次の化合物を挙げるができる。





一般式（６）で表される化合物と、一般式（７）で表される化合物との共重合反応において、一般式（６）で表される化合物の使用量は、全量に対して 0.001～90モル％、好ましくは 0.1～80モル％の範囲であり、一般式（７）で表される化合物の使用量は、全量に対して
5 99.999～10モル％、好ましくは 99.9～20モル％の範囲である。

前記共重合反応に使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系は、遷移金属塩及び配位子となる化合物（以下、配位子成分という）、または配位子が配位された遷移金属錯体（銅塩を含む
10 ）と、還元剤とを必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、塩を添加してもよい。

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート等のニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム等のパラジウム化合物、
15 塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄等の鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト等のコバルト化合物等を挙げることができる。前記遷移金属塩のうち、特に、塩化ニッケル、臭化ニッケル等が好ましい。

また、前記配位子成分としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン等を挙げることができる。これらのうち、トリフェ
20 ニルホスフィン、2,2'-ビピリジンが好ましい。前記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

さらに、前記配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、臭化ニッケルビス（トリ
25 フェニルホスフィン）、ヨウ化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、硝酸ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、塩化ニッケル（2,2'

ービピリジン)、臭化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2,2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2,2'-ビピリジン)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等を挙げることができる。前記配位子が配位された遷移金属錯体のうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)が好ましい。

前記触媒系に使用することができる還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウム等を挙げることができる。前記還元剤のうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。前記還元剤は、有機酸等の酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

また、前記触媒系において使用することのできる前記塩としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウム等のナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウム等のカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウム等のアンモニウム化合物等を挙げることができる。前記塩のうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

前記触媒系において、遷移金属塩または遷移金属錯体の使用割合は、一般式(6)で表される化合物と、一般式(7)で表される化合物との合計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.0

1 ~ 0.5 モルである。0.0001 モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがあり、一方、10 モルを超えると、分子量が低下することがある。

前記触媒系において、遷移金属塩及び配位子成分を用いる場合、この
5 配位子成分の使用割合は、前記遷移金属塩 1 モルに対し、通常、0.1 ~ 100 モル、好ましくは 1 ~ 10 モルである。0.1 モル未満では、触媒活性が不十分となることがあり、一方、100 モルを超えると、分子量が低下することがある。

また、前記触媒系において、還元剤の使用割合は、一般式 (6) で表
10 される化合物と、一般式 (7) で表される化合物との合計 1 モルに対し、通常、0.1 ~ 100 モル、好ましくは 1 ~ 10 モルである。0.1 モル未満では、重合が十分進行しないことがあり、100 モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

さらに、前記触媒系において、前記塩を使用する場合、その使用割合
15 は、一般式 (6) で表される化合物と、一般式 (7) で表される化合物との合計 1 モルに対し、通常、0.001 ~ 100 モル、好ましくは 0.01 ~ 1 モルである。0.001 モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100 モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

20 前記共重合反応に使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、 γ -ブチロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等を挙げること
25 ができる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリド

ンが好ましい。前記重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

重合溶媒中における前記一般式（６）で表される化合物と、一般式（７）で表される化合物との合計の濃度は、通常、１～９０重量％、好ましくは５～４０重量％である。また、重合温度は、通常、０～２００℃、好ましくは５０～１２０℃であり、重合時間は、通常、０．５～１００時間、好ましくは１～４０時間である。

前記のようにして得られるポリアリーレン系重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、GPCと略記する）によるポリスチレン換算重量平均分子量で、１万～１００万、好ましくは２万～８０万である。ポリスチレン換算重量平均分子量が１万未満では、成形フィルムにクラックが発生する等、塗膜性が不十分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、ポリスチレン換算重量平均分子量１００万を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になる等の問題がある。

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、該ポリアリーレン系重合体自体をスルホン化してもよく、一般式（６）においてスルホン酸エステル基で置換されているArを備える化合物を用いてポリアリーレン系重合体のスルホン酸エステル化物を合成した後、該スルホン酸エステル化物を加水分解して、対応するポリアリーレン系重合体のスルホン化物としてもよい。

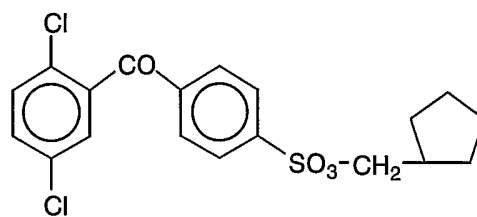
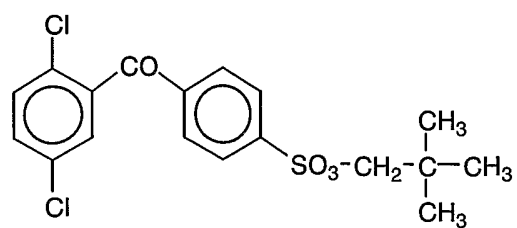
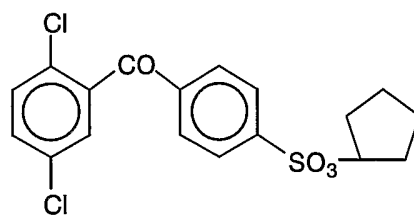
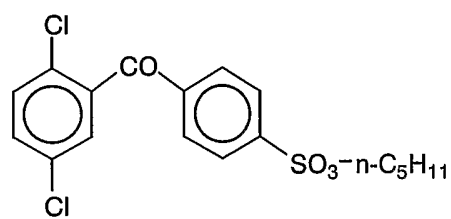
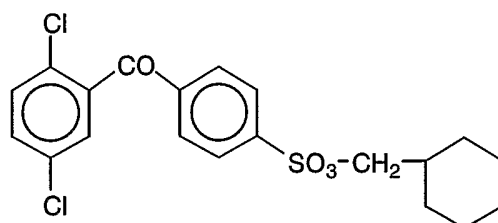
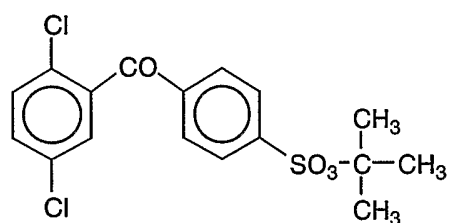
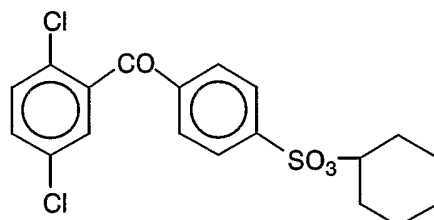
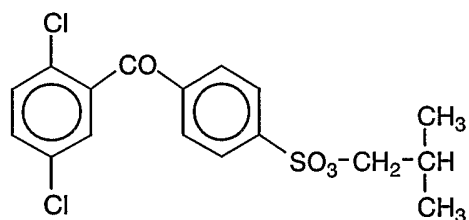
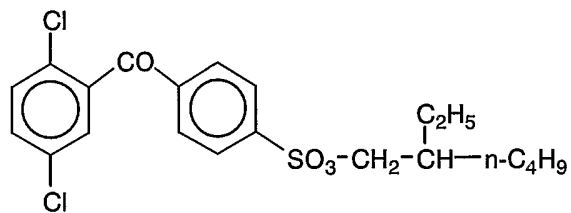
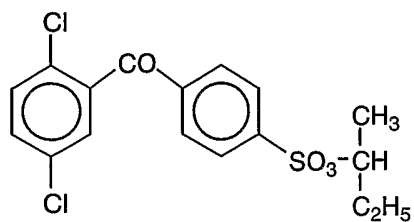
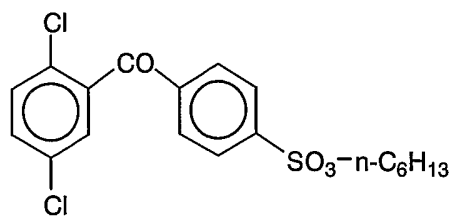
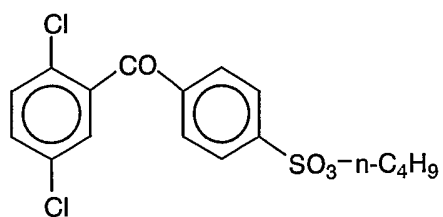
スルホン酸基を有しない前記ポリアリーレン系重合体をスルホン化するには、スルホン化剤を用いて該ポリアリーレン系重合体にスルホン酸基を導入する。前記スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、前記スルホン酸基を有しないポリアリーレン系重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウム等の公知のスル

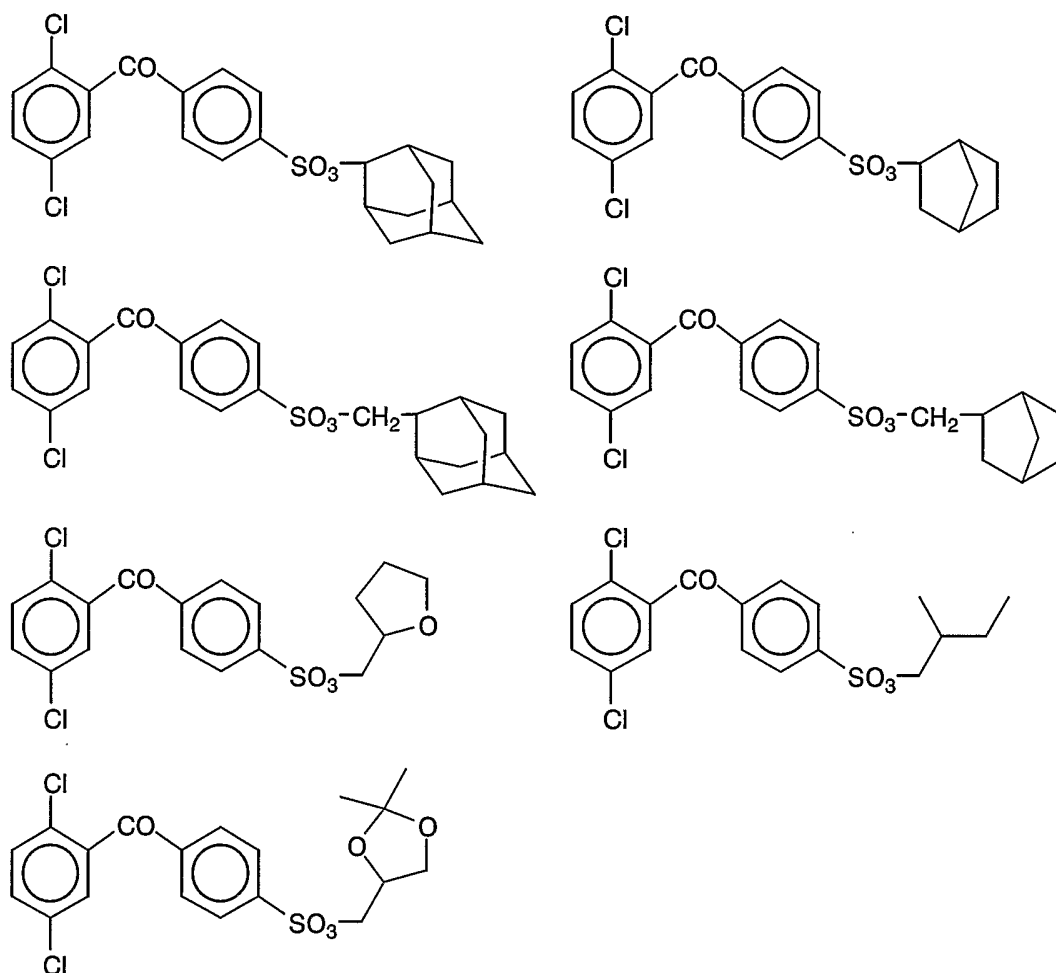
ホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化する方法により行うことができる（例えば、Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.3, p.730 (1993)、Polymer Preprints, Japan, Vol.43, No.3, p.736 (1994)、Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.7, p.2490～2492 (1993) 参照）。

- 5 すなわち、このスルホン化の反応条件としては、前記スルホン酸基を有しないポリアリーレン系重合体を、無溶剤下または溶剤存在下で、前記スルホン化剤と反応させる。前記溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン等の炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。反応温度は特に制限はないが、通常、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。また、反応時間は、通常、 $0.5 \sim 1,000$ 時間、好ましくは $1 \sim 200$ 時間である。
- 10 一方、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン酸エステル化物を加水分解して、対応するポリアリーレン系重合体のスルホン化物とする場合には、まず、一般式（6）においてスルホン酸エステル基で置換されている A_r を備える化合物を、前記共重合反応と同様にして、一般式（7）で表される化合物と反応させることにより、ポリアリーレン系重合体のスルホン酸エステル化物を合成する。
- 15 20

一般式（6）においてスルホン酸エステル基で置換されている A_r を備える化合物としては、次のような芳香族スルホン酸エステル誘導体を挙げることができる。

2 1

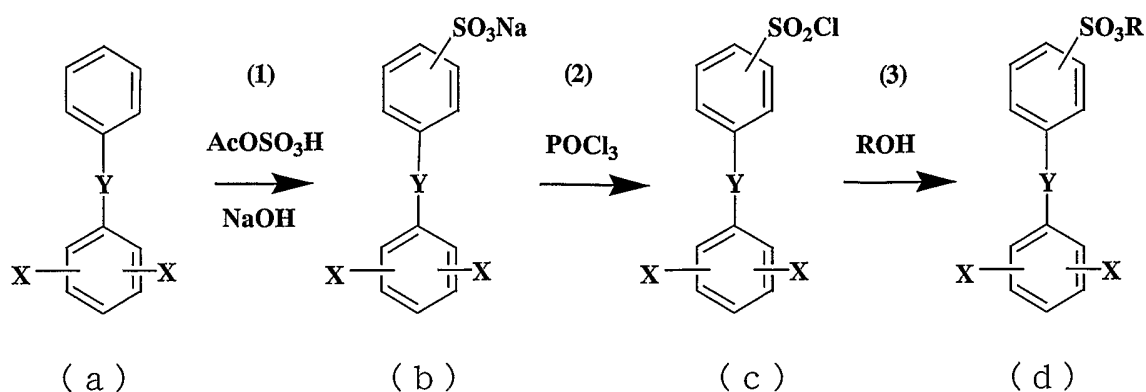




また、前記芳香族スルホン酸エステル誘導体として、前記各化合物に
 5 おいて塩素原子が臭素原子で置換された化合物、前記各化合物において
 $-CO-$ が $-SO_2-$ で置換された化合物、前記各化合物において塩素
 原子が臭素原子で置換され、かつ $-CO-$ が $-SO_2-$ で置換された化
 合物等も挙げることができる。

前記エステル基は、重合工程中の安定性に優れ、脱エステル化による
 10 スルホン酸の生成に起因する重合阻害や架橋を引き起こさない点で、1
 級アルコール由来で β 位が3級炭素または4級炭素であることが好まし
 く、さらには、1級アルコール由来で β 位が4級炭素であることが好ま
 しい。

前記芳香族スルホン酸エステル誘導体は、例えば、次のような方法で合成することができる。



5

前記芳香族スルホン酸エステル誘導体を合成する際には、まず、前記一般式 (6) に従う芳香族誘導体 (a) のスルホン化 (スルホン酸ナトリウム塩化) を行う。前記スルホン化は、例えば、2,5-ジクロロベンゾフェノンの1,2-ジクロロメタン溶液と、5倍モルのアセチル硫酸の1,2-ジクロロメタン溶液とを60℃で3～5時間反応させることにより行う。反応後、1-プロパノールで反応を終結させ、3倍モルのNaOH水溶液に注ぐ。得られた溶液を濃縮していくと微粉のスルホン酸ナトリウム塩 (b) が得られる。

10

次に、スルホン酸ナトリウム塩 (b) のスルホン酸クロライド化を行う。前記スルホン酸クロライド化は、例えば、スルホン酸ナトリウム塩 (b) としての2,5-ジクロロベンゾフェノン-3'-スルホン酸ナトリウムに対し、約3～4倍量 (重量/容積) の溶媒 (スルホラン/アセトニトリル=4/6 (容積比) の混合溶媒) を用い、該溶媒に2,5-ジクロロベンゾフェノン-3'-スルホン酸ナトリウムを溶解させ、70℃に加温し、塩化ホスホリルを10℃付近で5時間程度反応させる。反応後、大過剰の冷水で希釈して生成物を沈殿させる。濾過後、トルエ

20

ンで再結晶し、スルホン酸クロリド（c）の精製結晶を得る。

尚、前記アセチル硫酸の代わりに5～10倍モル量のクロロスルホン酸を用いれば、化合物（a）を一挙にスルホン酸クロリド（c）に転換できる。

- 5 次に、スルホン酸クロリド（c）のスルホン酸エステル化を行う。前記スルホン酸エステル化は、例えば、スルホン酸クロリド（c）としての2,5-ジクロロベンゾフェノン-3'-スルホン酸クロライドに対し、等量以上（通常1～3倍モル）のi-ブチルアルコールとピリジンとを冷却した混合溶液を用い、該混合溶液に、2,5-ジクロロベンゾフェ
10 ノン-3'-スルホン酸クロライドを滴下して反応させる。反応は20℃以下に抑える。反応時間は反応スケールにもよるが10分～5時間程度である。反応混合液を希塩酸処理、水洗した後、酢酸エチルで目的物を抽出する。抽出液を濃縮して目的物を分離後、メタノールで再結晶することにより、芳香族スルホン酸エステル誘導体（d）を得ることが
15 できる。

- 前記ポリアリーレン系重合体のスルホン酸エステル化物の加水分解の方法としては、少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン酸エステル化物を投入し、5分以上攪拌する方法、トリフルオロ酢酸中で、前記ポリアリーレン系重合体
20 のスルホン酸エステル化物を80～120℃程度の温度で5～10時間程度反応させる方法、ポリアリーレン系重合体中のスルホン酸エステル基（-SO₃R）1モルに対して、1～3倍モルのリチウムブロマイドを含む溶液、例えばN-メチルピロリドン等の溶液中で、該重合体を80～150℃程度の温度で3～10時間程度反応させた後、塩酸を添加
25 する方法等を挙げることができる。

前記加水分解によれば、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン酸エ

ステル化物のスルホン酸エステル基 ($-\text{SO}_3\text{R}$) をスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) に転換することにより、対応するポリアリーレン系重合体のスルホン化物を得ることができる。前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物においては、ポリアリーレン系重合体のスルホン酸エステル化物中のスルホン酸エステル基 ($-\text{SO}_3\text{R}$) の90%以上が、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) に転換していることが好ましい。

このようにして得られるポリアリーレン系重合体のスルホン化物中の、スルホン酸基量は、 $0.5 \sim 3 \text{ meq/g}$ 、好ましくは $0.8 \sim 2.8 \text{ meq/g}$ である。 0.5 meq/g 未満では、十分なプロトン伝導性が得られないことがあり、一方、 3 meq/g を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、水溶性でなくとも熱水に可溶となってしまうか、または水溶性に至らずとも耐久性が低下することがある。

前記のスルホン酸基量は、前記一般式(6)で表される化合物と、一般式(7)で表される化合物との使用割合、さらに前記一般式(6)で表される化合物と、一般式(7)で表される化合物との種類、組合せを変えることにより、容易に調整することができる。

尚、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、 $1,030 \sim 1,045 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,160 \sim 1,190 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{S}=\text{O}$ 吸収、 $1,130 \sim 1,250 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸収、 $1,640 \sim 1,660 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{C}=\text{O}$ 吸収等により確認することができ、これらの組成比は、スルホン酸の中和滴定や、元素分析により知ることができる。また、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物の構造は、核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H}-\text{NMR}$)により、 $6.8 \sim 8.0 \text{ ppm}$ の芳香族プロトンのピークから確認することができる。

固体高分子電解質膜 1 は、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物を溶剤に溶解して溶液とした後、基体上に流延してフィルム状に成形するキャストリング法等により、フィルム状に成形することにより製造することができる。固体高分子電解質膜 1 は、プロトン伝導性を損なわない範囲で、フェノール性水酸基含有化合物、アミン系化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物等の酸化防止剤等を含んでもよい。また、固体高分子電解質膜 1 は、前記フィルム状に成形する際に、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物以外に、硫酸、リン酸等の無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水等を併用してもよい。

- 10 前記基体としては、通常の溶液キャストリング法に用いられる基体であれば特に限定されず、例えばプラスチック製、金属製等の基体またはガラス板等を用いることができる。前記基体は、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の熱可塑性樹脂からなることが好ましい。

- 前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物を溶解する溶媒としては、
15 例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素、ジメチルイミダゾリジノン等の非プロトン系極性溶剤が挙げられ、特に溶解性、溶液粘度の面から、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略記する）が好ましい。前記非プロトン系
20 極性溶剤は、1種単独で用いることもでき、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

- また、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物を溶解させる溶媒として、前記非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物も用いることができる。前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、
25 プロピルアルコール、i s o-プロピルアルコール、s e c-ブチルアルコール、t e r t-ブチルアルコール等を挙げることができ、特

にメタノールが幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があり好ましい。アルコールは、1種単独で用いることもでき、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

前記溶媒として、非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物を用
5 いる場合には、非プロトン系極性溶剤が95～25重量%、好ましくは
90～25重量%、アルコールが5～75重量%、好ましくは10～7
5重量%（但し、合計100重量%）からなる。アルコールの量が前記
範囲内にあると、溶液粘度を下げる点で優れた効果を得ることができる。

ポリアリレーン系重合体のスルホン化物を溶解させた溶液のポリマー
10 濃度は、ポリアリレーン系重合体のスルホン化物の分子量にもよるが、
通常、5～40重量%、好ましくは7～25重量%である。前記溶液の
ポリマー濃度が5重量%未満では、厚膜化し難く、また、ピンホールが
生成しやすい。一方、前記溶液のポリマー濃度が40重量%を超えると、
溶液の粘度が高すぎてフィルム化し難く、また、得られたフィルムが表
15 面平滑性に欠けることがある。

尚、前記溶液の粘度は、前記ポリアリレーン系重合体のスルホン化物
の分子量や、ポリマー濃度にもよるが、通常、2,000～100,00
0 mPa・s、好ましくは3,000～50,000 mPa・sである。
2,000 mPa・s 未満では、成膜中の溶液の滞留性が悪く、基体か
20 ら流れてしまうことがある。一方、100,000 mPa・s を超える
と、粘度が高過ぎて、ダイからの押し出しができず、流延法によるフ
ィルム化が困難となることがある。

前記のようにして成膜した後、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬す
ると、未乾燥フィルム中の有機溶剤を水と置換することができ、得られ
25 る固体高分子電解質膜1の残留溶媒量を低減することができる。

尚、成膜後、未乾燥フィルムを水に浸漬する前に、未乾燥フィルムを

予備乾燥してもよい。前記予備乾燥は、未乾燥フィルムを通常50～150℃の温度で、0.1～10時間保持することにより行うことができる。

未乾燥フィルムを水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式
5 であってもよく、通常得られる基板フィルム（例えば、PET）上に成膜された状態の積層フィルムのまま、または基板から分離した膜を水に浸漬させて、巻き取っていく連続方法でもよい。バッチ方式の場合は、処理フィルムを枠にはめる等の方式を用いることにより、処理されたフィルムの表面の皺形成が抑制されるので好都合である。

10 未乾燥フィルムを水に浸漬する際には、未乾燥フィルム1重量部に対し、水が10重量部以上、好ましくは30重量部以上の接触比となるようにすることが好ましい。得られる固体高分子電解質膜1の残存溶媒量をできるだけ少なくするためには、できるだけ大きな接触比を維持することが好ましい。また、浸漬に使用する水を交換したり、オーバーフロー
15 させたりして、常に水中の有機溶媒濃度を一定濃度以下に維持しておくことも、得られる固体高分子電解質膜1の残存溶媒量の低減に有効である。固体高分子電解質膜1中に残存する有機溶媒量の面内分布を小さく抑えるためには、水中の有機溶媒濃度を攪拌等によって均質化させることは効果がある。

20 未乾燥フィルムを水に浸漬する際の水の温度は、好ましくは5～80℃の範囲である。高温ほど、有機溶媒と水との置換速度は速くなるが、フィルムの吸水量も大きくなるので、乾燥後に得られる固体高分子電解質膜1の表面状態が荒れる懸念がある。通常、置換速度と取り扱いやすさから10～60℃の温度範囲が好都合である。浸漬時間は、初期の残
25 存溶媒量や接触比、処理温度にもよるが、通常10分～240時間の範囲であり、30分～100時間の範囲であることが好ましい。

前記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後乾燥すると、残存溶媒量が低減された固体高分子電解質膜1が得られるが、このようにして得られる固体高分子電解質膜1の残存溶媒量は、通常5重量%以下である。

また、浸漬条件によっては、得られる固体高分子電解質膜1の残存溶媒量を1重量%以下とすることができる。このような条件としては、例えば、未乾燥フィルムと水との接触比を、未乾燥フィルム1重量部に対し、水が50重量部以上、浸漬する際の水の温度を10～60℃、浸漬時間を10分～10時間とする方法がある。

前記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後、フィルムを30～100℃、好ましくは50～80℃で、10～180分、好ましくは15～60分乾燥し、次いで、50～150℃で、好ましくは500mmHg～0.1mmHgの減圧下、0.5～24時間、真空乾燥することにより、固体高分子電解質膜1を得ることができる。

本発明の方法により得られる固体高分子電解質膜1は、その乾燥膜厚が、通常10～100μm、好ましくは20～80μmである。

また、固体高分子電解質膜1は、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン酸エステル化物を加水分解することなく、上述したような方法でフィルム状に成形した後、前記と同様の方法で加水分解することにより製造することもできる。

固体高分子電解質膜1は、老化防止剤、好ましくは分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物を含有してもよい。固体高分子電解質膜1は、前記老化防止剤を含有することで耐久性をより向上させることができる。

前記分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物としては、トリエチレングリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](商品名: IRGANOX 245)、

- 1,6-ヘキサンジオールービス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名: IRGANOX 259)、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-3,5-トリアジン(商品名: IRGANOX 565)、
- 5 ペンタエリスリチルーテトラキス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名: IRGANOX 1010)、2,2-チオージエチレンビス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (商品名: IRGANOX 1035)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(商品名: IRGANOX 1076)、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド) (商品名: IRGAONOX 1098)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ
- 10 ス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン (商品名: IRGANOX 1330)、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート(商品名: IRGANOX 3114)、3,9-ビス[2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン (商品名: Sumilizer GA-80) 等を挙げることができる。

- 20 前記分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物は、ポリアリーレン系重合体のスルホン化物100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で使用することが好ましい。

前記電極触媒層2は、触媒とイオン伝導性高分子電解質とからなる。

- 前記触媒としては細孔の発達したカーボン材料に白金または白金合金
- 25 を担持させた担持触媒が好ましい。細孔の発達したカーボン材料としては、カーボンプラックや活性炭等を好ましく使用することができる。前

記カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等を挙げることができ、また前記活性炭としては、種々の炭素原子を含む材料を炭化、賦活処理して得られたもの等を挙げることができる。また、これらのカーボン材料
5 に黒鉛化処理を施したものをを用いてもよい。

前記触媒は、カーボン担体に白金を担持させたものであってもよいが、白金合金を使用することにより、さらに電極触媒としての安定性や活性を付与することもできる。前記白金合金としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の白金以外の白金族金属、
10 コバルト、鉄、チタン、金、銀、クロム、マンガン、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、レニウム、亜鉛、スズからなる群から選ばれる1種以上の金属と白金との合金が好ましい。前記白金合金には、白金と合金化される金属との金属間化合物が含有されていてよい。

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

20 また、白金または白金合金の一次粒子径は、高活性なガス拡散電極を得るためには1～20nmであることが好ましく、特に反応活性の点で白金または白金合金の表面積を大きく確保できる2～5nmであることが好ましい。また、白金または白金合金は触媒粒子中に0.01～1.0mg/cm²の範囲で含まれていることが好ましい。

25 電極触媒層2は、前記担持触媒に加え、スルホン酸基を有するイオン伝導性高分子電解質を含む。通常、担持触媒は前記高分子電解質により

被覆されており、該高分子電解質の繋がっている経路を通してプロトン (H^+) が移動する。

スルホン酸基を有するイオン伝導性高分子電解質としては、固体高分子電解質膜 1 との間で優れた接着性を得ることができることから、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物が好適に用いられる。前記

5 パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物としては、例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名）、旭硝子株式会社製フレミオン（商品名）、旭化成株式会社製アシプレックス（商品名）等を挙げることができる。尚、前記イオン伝導性高分子電解質として、前記パーフルオロアル

10 ルキレンスルホン酸高分子化合物に代えて、本明細書に記載のポリアリーレン系重合体のスルホン化物等の芳香族系炭化水素化合物を主とするイオン伝導性高分子電解質を用いてもよい。

〔実施例 1〕

攪拌機、温度計、Dean-stark 管、窒素導入管、冷却管を取り付けた

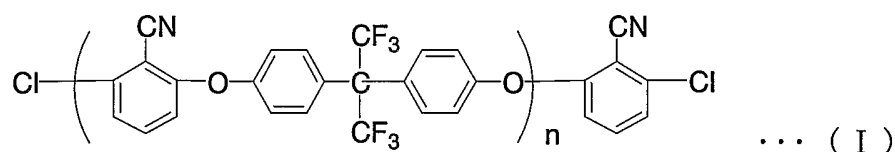
15 1 リットルの三口フラスコに、2, 6-ジクロロベンゾニトリル 48.8 g (284 ミリモル)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 89.5 g (266 ミリモル)、炭酸カリウム 47.8 g (346 ミリモル) を秤り取った。窒素置換後、スルホラン 346 ミリリットル、トルエン 173 ミリリッ

20 トルを加えて攪拌した。その後、オイルバスで反応液を 150℃ で加熱還流させた。反応によって生成する水は Dean-stark 管で系外に除去した。前記加熱還流を 3 時間続けた後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンを Dean-stark 管で系外に除去した。その後、反応温度を徐々に上げて 200℃ とし、3 時間攪拌を続けた後、2, 6

25 -ジクロロベンゾニトリル 9.2 g (53 ミリモル) を加え、さらに 5 時間反応させた。

反応液を放冷後、トルエン100ミリリットルを加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール2リットルに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、テトラヒドロフラン（THF）250ミリリットルに溶解し、これをメタノール2リットルに注いで再沈殿させた。沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、目的の化合物109gを得た。

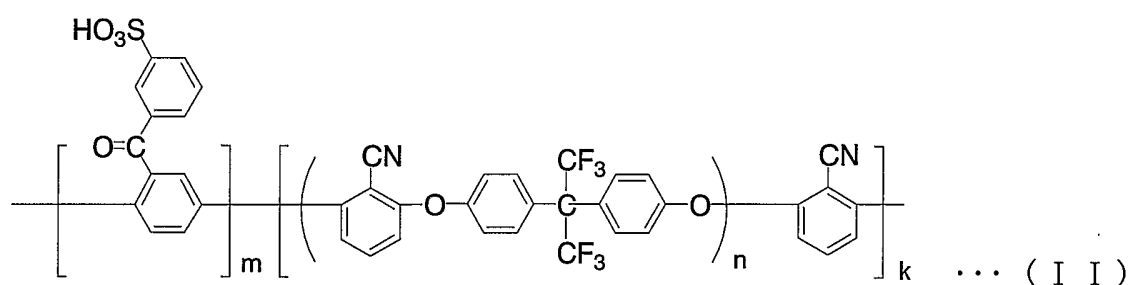
次に、得られた化合物について、溶剤としてTHFを用い、GPCにより、ポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）を求めた。得られた化合物の M_n は9,500であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、得られた化合物は次式（I）で表されるオリゴマーであることを確認した。



次に、攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた1リットルの三口フラスコに、3-（2,5-ジクロロベンゾイル）ベンゼンスルホン酸ネオペンチル135.2g（337ミリモル）、前記式（I）で表される M_n 9,500のオリゴマー48.7g（5.1ミリモル）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジクロリド6.71g（10.3ミリモル）、ヨウ化ナトリウム1.54g（10.3ミリモル）、トリフェニルホスフィン35.9g（137ミリモル）、亜鉛53.7g（821ミリモル）を秤り取り、乾燥窒素置換した。これに、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）430ミリリットルを加え、反応温度を80℃に保持しながら3時間攪拌を続けた後、DMAc730ミリリットルを加えて希釈し、不溶物を濾過した。

得られた溶液を攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた 2 リットルの三口フラスコに入れた。これを 115℃ に加熱して攪拌し、臭化リチウム 4.4 g (50.6 ミリモル) を加えた。7 時間攪拌後、反応液をアセトン 5 リットルに注いで生成物を沈殿させた。次いで、1 M 塩酸、純水の順で洗浄後、乾燥して、目的の重合体 1.22 g を得た。

得られた重合体について、溶剤として臭化リチウムとリン酸とを添加した N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を用い、GPC によって、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) を求めた。得られた重合体の Mw は 135,000 であった。¹H-NMR スペクトルから、得られた重合体は次式 (I I) で表されるスルホン化ポリマーであると推定された。



本実施例で得られたスルホン化ポリマーの 8 重量% NMP 溶液をガラス板上にキャストして、製膜した。風乾後、さらに真空乾燥し、乾燥膜厚 40 μm のフィルムを得た。

次に、前記フィルムを用いて、次の手順で膜-電極構造体を作成した。

まず、平均径 50 nm のカーボンブラック (ファーネスブラック) に白金粒子を、カーボンブラック : 白金 = 1 : 1 の重量比で担持させ、触媒粒子を作成した。次に、イオン伝導性バインダーとしてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物 (デュポン社製ナフィオン (登録商標)) 溶液に、前記触媒粒子を、イオン伝導性バインダー : 触媒粒子

＝8：5の重量比で均一に分散させ、触媒ペーストを調製した。

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

次に、前記フィルムを高分子電解質膜として、該高分子電解質膜の両面に、前記触媒ペーストを、白金含量が 0.5 mg/cm^2 となるようにバーコーター塗布し、乾燥させることにより電極触媒層を形成し、電極塗布膜（C C M）を得た。前記乾燥は、 100°C で15分間の乾燥を行った後、 140°C で10分間の二次乾燥を行った。

次に、前記C C Mを、前記ガス拡散層の下地層側で挟持し、ホットプレスを行って膜－電極構造体を得た。前記ホットプレスは、 80°C 、 5 MPa で2分間の一次ホットプレスの後、 160°C 、 4 MPa で1分間の二次ホットプレスを行った。

本実施例で得られた膜－電極構造体は、前記ガス拡散層上に、さらにガス通路を兼ねるセパレーターを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成することができる。

次に、本実施例で得られた前記スルホン化ポリマー、高分子電解質膜、膜－電極構造体の物性と、該膜－電極構造体の発電特性とを、次のようにして評価した。結果を表1に示す。

〔スルホン化ポリマーのイオン交換容量〕

得られたスルホン化ポリマーを、水洗水が $\text{pH } 4\sim 6$ になるまで洗浄して、残存している遊離の酸を除去し、十分に水洗して乾燥した後、所定量を秤量してT H Fと水との混合溶剤に溶解した。次に、フェノールフタレインを指示薬としてN a O Hの標準液にて手規定し、中和点から

前記スルホン化ポリマーのイオン交換容量を求めた。

〔高分子電解質膜のプロトン伝導率〕

前記高分子電解質膜を5 mm幅の短冊状としたものを試料として、8
5℃、相対湿度90%の恒温恒湿装置中に保持し、該試料の表面に白金
5線（直径0.5 mm）を等間隔で5本押し当て、線間距離を5～20 m
mに変化させて抵抗測定装置により交流抵抗を測定した。前記恒温恒湿
装置には、エスベック社製小型環境試験機SH-241（商品名）を用
い、前記抵抗測定装置には、Solartron 社製SI1260インピーダン
スアナライザ（商品名）を用いた。

- 10 線間距離と抵抗の勾配とから次式により前記高分子電解質膜の比抵抗
を算出し、比抵抗の逆数から交流インピーダンスを算出し、交流イン
ピーダンスから該高分子電解質膜のプロトン伝導率を算出した。

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

- 15 〔高分子電解質膜の耐熱水性〕

前記高分子電解質膜を2.0 cm $\times$ 3.0 cmにカットし、秤量して
試料とした。前記試料を、ポリカーボネート製の250ミリリットル瓶
に入れ、約100ミリリットルの蒸留水を加えて、プレッシャークッ
一試験機（HIRAYAMA MFSCORP社製PC242HS（商
20 品名））を用いて、120℃で24時間加熱して熱水処理した。

次に、前記試料を熱水中から取り出し、該試料の寸法を測定して、前
記熱水処理前の該試料の寸法に対する寸法変化率を求めた。また、前記
熱水処理後の前記試料を真空で5時間乾燥した後、秤量し、該熱水処理
前の該試料の重量に対する重量保持率を求め、前記高分子電解質膜の耐
25 熱水性の指標とした。

〔高分子電解質膜のフェントン試薬耐性〕

前記高分子電解質膜を3.0cm×4.0cmにカットしたものを秤量して試料とした。次に、3重量%の過酸化水素に、硫酸鉄・七水和物を鉄イオンの濃度が20ppmになるように混合して、フェントン試薬を調製した。250ミリリットルのポリエチレン製容器に200gのフェントン試薬を採取し、前記試料を投入した後、該容器を密栓し、45℃の恒温水槽に10時間浸漬させた。その後、前記試料を取り出し、イオン交換水にて洗浄し、25℃、相対湿度50%で12時間乾燥した後、秤量し、処理前の該試料の重量に対する重量保持率を求め、前記高分子電解質膜のフェントン試薬耐性の指標とした。

10 〔膜－電極構造体の接着性〕

前記高分子電解質膜の両面に前記触媒ペーストを塗布して電極層を形成した電極塗布膜（CCM）を、結露サイクル試験機（エスベック社製DCTH-200（商品名））に投入し、85℃、相対湿度95%の状態と、-20℃の状態とを所定時間ずつ繰り返す冷熱サイクル処理を200サイクル実施した。前記冷熱サイクル処理後のCCMを1.0cm×5.0cmの短冊状にカットし、アルミニウム板に両面粘着テープで固定したものを試料とした。次に、前記試料の露出している側の電極層の表面に粘着テープを剥離しないように貼り付け、豊光エンジニアリング社製SPG荷重測定機HPC-A50.500（商品名）を用いて、該粘着テープを該試料から離間する方向に50mm/分の速さで引っ張り、前記高分子電解質膜から前記電極層を剥離させる剥離試験を行った。前記剥離試験後、前記試料を画像処理して、前記電極層の残存面積を算出し、次式により電極接着率を求めて、膜－電極構造体の接着性の指標とした。前記画像処理は、セイコーエプソン社製スキャナGT-8200U（商品名）を用いて画像を取り込み、二値化することにより行った。

$$\text{電極接着率（\%）} = \text{電極層残存面積} / \text{全試料面積}$$

〔膜－電極構造体の発電特性〕

前記膜－電極構造体を用いて、セル温度 70℃で、燃料極側の相対湿度を 60%、酸素極側の相対湿度を 40%とした発電条件により、燃料極側には純水素を、酸素極側には空気を供給して発電を行ったときのセル電位を求め、該膜－電極構造体の発電性能の指標とした。

また、前記膜－電極構造体を用いて、セル温度 115℃で、燃料極側、酸素極側の相対湿度を共に 30%とした発電条件により、前記と同一にして発電を行い、電流密度 0.1 A/cm²としたときに、クロスリークに至るまでの時間を計測して、該膜－電極構造体の発電耐久性の指標とした。

さらに、前記膜－電極構造体を用いて、-30℃の条件下で起動を 10 回繰り返したときの 0.8 A/cm²でのセル電位の性能低下量を測定して該膜－電極構造体の低温耐久性の指標とした。前記低温耐久性は、前記セル電位の性能低下量が 20 mV 未満の場合を良とし、20 mV 以上の場合を不良とした。

〔実施例 2〕

反応の仕込量を、2, 6-ジクロロベンゾニトリル 49.4 g (287 ミリモル)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 88.4 g (263 ミリモル)、炭酸カリウム 47.3 g (342 ミリモル)とし、反応の後半での 2, 6-ジクロロベンゾニトリルの添加量を 2.3 g (72 ミリモル)とした以外は実施例 1 と同様にして、前記式 (I) で表される化合物 107 g を得た。本実施例で得られた式 (I) の化合物の GPC による数平均分子量 (M_n) は 7, 300 であった。

次に、3-(2, 5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 134.6 g (336 ミリモル)、前記式 (1) で表される M

n 7, 300 のオリゴマー 47.4 g (6.5 ミリモル)、ビス (トリ
フェニルホスフィン) ニッケルジクロリド 6.71 g (10.3 ミリモ
ル)、ヨウ化ナトリウム 1.54 g (10.3 ミリモル)、トリフェニル
ホスフィン 35.9 g (137 ミリモル)、亜鉛 53.7 g (821 ミ
5 リモル) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして前記式 (I I) で表さ
れるスルホン化ポリマー 129 g を得た。本実施例で得られた式 (I
I) のスルホン化ポリマーの GPC による重量平均分子量 (M_w) は 1
40,000 であった。

次に、本実施例で得られたスルホン化ポリマーを用いた以外は、実施
10 例 1 と同様にして膜-電極構造体を作成した。

次に、本実施例で得られた前記スルホン化ポリマー、高分子電解質膜、
膜-電極構造体の物性と、該膜-電極構造体の発電特性とを、実施例 1
と全く同一にして評価した。結果を表 1 に示す。

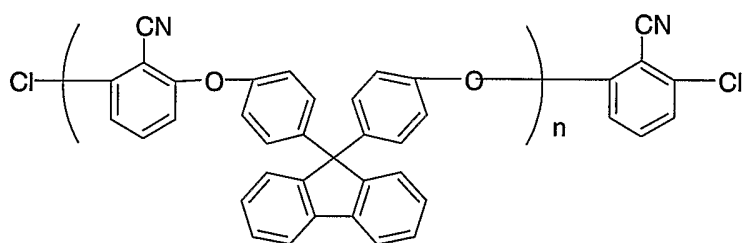
〔実施例 3〕

15 攪拌機、温度計、Dean-stark 管、窒素導入管、冷却管を取り付けた
1 リットルの三口フラスコに、2,6-ジクロロベンゾニトリル 44.
5 g (259 ミリモル)、9,9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -
フルオレン 102.0 g (291 ミリモル)、炭酸カリウム 52.3 g
(349 ミリモル) を秤り取った。窒素置換後、スルホラン 366 ミリ
20 リットル、トルエン 183 ミリリットルを加えて攪拌した。その後、オ
イルバスで反応液を 150℃ で加熱還流させた。反応によって生成する
水は Dean-stark 管で系外に除去した。前記加熱還流を 3 時間続けた後、
水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンを Dean-
stark 管で系外に除去した。その後、反応温度を徐々に上げて 200℃
25 とし、3 時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル 16.
7 g (97 ミリモル) を加え、さらに 5 時間反応させた。

反応液を放冷後、トルエン 100 ミリリットルを加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール 2 リットルに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、THF 250 ミリリットルに溶解し、これをメタノール 2 リットルに注いで再沈殿させた。

5 沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、目的の化合物 1189 g を得た。

得られた化合物の GPC による数平均分子量 (M_n) は 7,300 であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、得られた化合物は次式 (III) で表されるオリゴマーであることを確認した。



... (III)

10

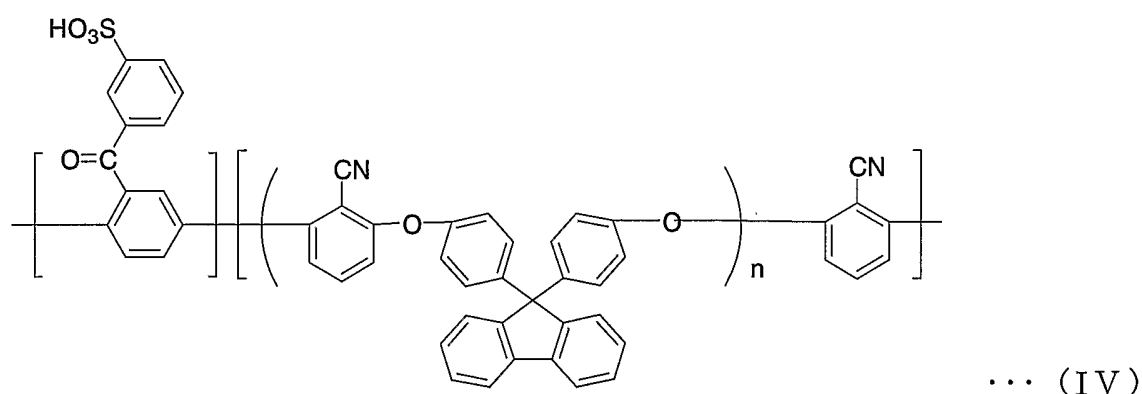
次に、攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた 1 リットルの三口フラスコに、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 207.5 g (517 ミリモル)、前記式 (III) で表される M_n 7,300 のオリゴマー 57.7 g (7.88 ミリモル)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 10.3 g (15.8 ミリモル)、ヨウ化ナトリウム 2.36 g (15.8 ミリモル)、トリフェニルホスフィン 55.1 g (210 ミリモル)、亜鉛 82.4 g (1260 ミリモル) を秤り取り、乾燥窒素置換した。これに、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 720 ミリリットルを加え、反応温度を 80 °C に保持しながら 3 時間攪拌を続けた後、DMAc 1360 ミリリットルを加えて希釈し、不溶物を濾過した。

20

得られた溶液を攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた 2 リットル

の三口フラスコに入れた。これを 115℃ に加熱して攪拌し、臭化リチウム 98.8 g (1140 ミリモル) を加えた。7 時間攪拌後、反応液をアセトン 5 リットルに注いで生成物を沈殿させた。次いで、1 M 塩酸、純水の順で洗浄後、乾燥して、目的の重合体 223 g を得た。

- 5 得られた重合体の GPC による重量平均分子量 (M_w) は、142,000 であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、得られた重合体は次式 (IV) で表されるスルホン化ポリマーであると推定された。



10

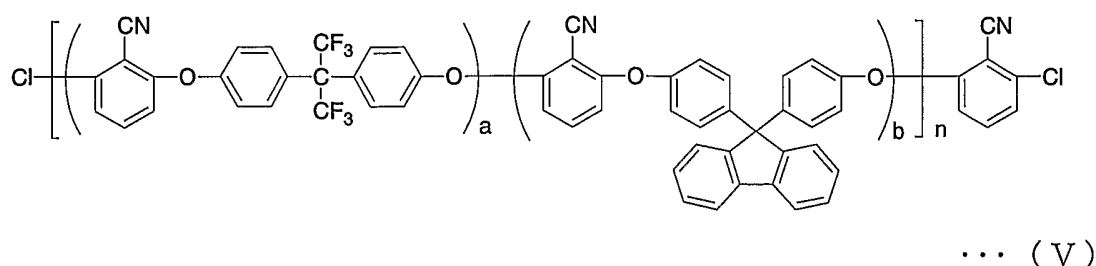
次に本実施例で得られたスルホン化ポリマーを用いた以外は、実施例 1 と同様にして膜-電極構造体を作成した。

- 次に、本実施例で得られた前記スルホン化ポリマー、高分子電解質膜、膜-電極構造体の物性と、該膜-電極構造体の発電特性とを、実施例 1
- 15 と全く同一にして評価した。結果を表 1 に示す。

[実施例 4]

- 攪拌機、温度計、Dean-stark 管、窒素導入管、冷却管を取り付けた 1 リットルの三口フラスコに、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 24.1 g (71.7 ミリモル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレン 10.1 g (28.7 ミリモル)、2, 6-ジクロロベンゾニ
- 20

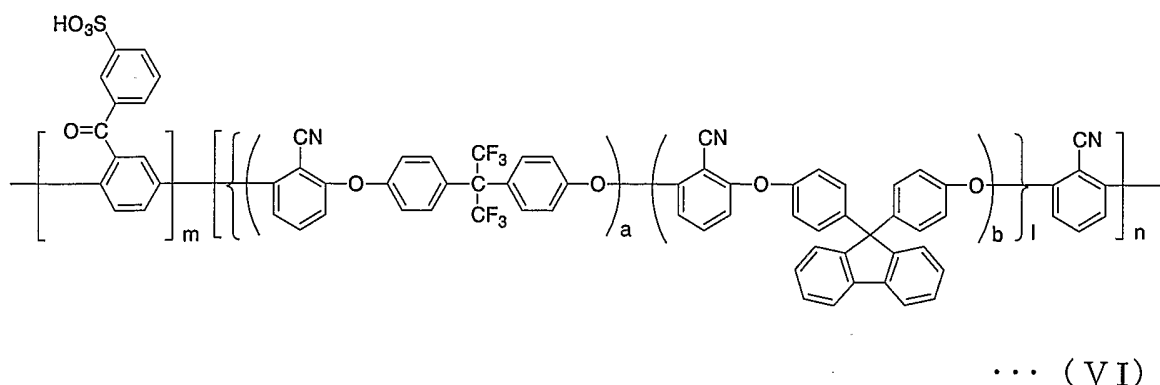
- トリル 19.7 g (115 ミリモル)、炭酸カリウム 18.0 g (130 ミリモル) を秤り取った。窒素置換後、スルホラン 135 ミリリットル、トルエン 67 ミリリットルを加えて攪拌した。その後、オイルバスで、反応液を 150℃ で加熱還流させた。反応によって生成する水は
- 5 Dean-stark 管で系外に除去した。前記加熱還流を 3 時間続けた後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンを Dean-stark 管で系外に除去した。その後、反応温度を徐々に上げて 200℃ とし、5 時間攪拌を続けた後、2,6-ジクロロベンゾニトリル 9.86 g (57.3 ミリモル) を加え、さらに 3 時間反応させた。
- 10 反応液を放冷後、トルエン 100 ミリリットルを加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール 2 リットルに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、THF 250 ミリリットルに溶解し、これをメタノール 2 リットルに注いで再沈殿させた。沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、目的の化合物 40.1 g を得た。
- 15 得られた化合物の GPC による数平均分子量 (Mn) は 7,400 であった。¹H-NMR スペクトルから、得られた化合物は次式 (V) で表されるオリゴマーであることを確認した。次式 (V) 中、繰り返し数 a と繰り返し数 b との比 (a : b) は 71 : 29 であった。尚、本明細書では、繰り返し数 a で表している構造単位を第 1 の構造、繰り返し数
- 20 b で表している構造単位を第 2 の構造という。



次に、攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた1リットルの三口フラスコに、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネオペンチル 119 g (296ミリモル)、前記式(V)で表される Mn 7,400 のオリゴマー 31.1 g (4.2ミリモル)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 5.89 g (9.0ミリモル)、ヨウ化ナトリウム 1.35 g (9.0ミリモル)、トリフェニルホスフィン 31.5 g (120ミリモル)、亜鉛 47.1 g (720ミリモル)を秤り取り、乾燥窒素置換した。これに、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 350ミリリットルを加え、反応温度を80℃に保持しながら3時間攪拌を続けた後、DMAc 700ミリリットルを加えて希釈し、不溶物を濾過した。

得られた溶液を攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた2リットルの三口フラスコに入れた。これを115℃に加熱して攪拌し、臭化リチウム 56.5 g (651ミリモル)を加えた。7時間攪拌後、反応液をアセトン5リットルに注いで生成物を沈殿させた。次いで、1M塩酸、純水の順で洗浄後、乾燥して、目的の重合体 102 g を得た。

得られた重合体のGPCによる重量平均分子量(Mw)は、160,000であった。¹H-NMRスペクトルから、得られた重合体は次式(VI)で表されるスルホン化ポリマーであると推定された。



次に本実施例で得られたスルホン化ポリマーを用いた以外は、実施例 1 と同様にして膜－電極構造体を作成した。

次に、本実施例で得られた前記スルホン化ポリマー、高分子電解質膜、膜－電極構造体の物性と、該膜－電極構造体の発電特性とを、実施例 1
5 と全く同一にして評価した。結果を表 1 に示す。

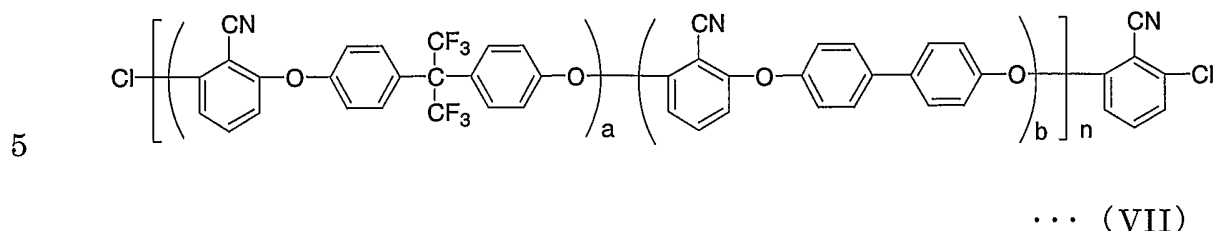
〔実施例 5〕

攪拌機、温度計、Dean-stark 管、窒素導入管、冷却管を取り付けた 1 リットルの三口フラスコに、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)－1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン 27. 8 g
10 (82. 9 ミリモル)、4, 4'-ビフェノール 3. 08 g (16. 5 ミリモル)、2, 6-ジクロロベンゾニトリル 19. 9 g (116 ミリモル)、炭酸カリウム 17. 8 g (129 ミリモル) を秤り取った。窒素置換後、スルホラン 130 ミリリットル、トルエン 63 ミリリットルを加えて攪拌した。その後、オイルバスで、反応液を 150℃で加熱還
15 流させた。反応によって生成する水は Dean-stark 管で系外に除去した。前記加熱還流を 3 時間続けた後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、トルエンを Dean-stark 管で系外に除去した。その後、反応温度を徐々に上げて 200℃とし、5 時間攪拌を続けた後、2, 6-ジクロロベンゾニトリル 11. 4 g (66. 2 ミリモル) を加え、さら
20 に 3 時間反応させた。

反応液を放冷後、トルエン 100 ミリリットルを加えて希釈した。反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール 2 リットルに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、THF 250 ミリリットルに溶解し、これをメタノール 2 リットルに注いで再沈殿させた。
25 沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、目的の化合物 39. 2 g を得た。

得られた化合物の GPC による数平均分子量 (M_n) は、6, 000

であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、得られた化合物は次式(VII)で表されるオリゴマーであることを確認した。次式(VII)中、繰返し数 a と繰返し数 b との比 ($a : b$) は 83 : 17 であった。

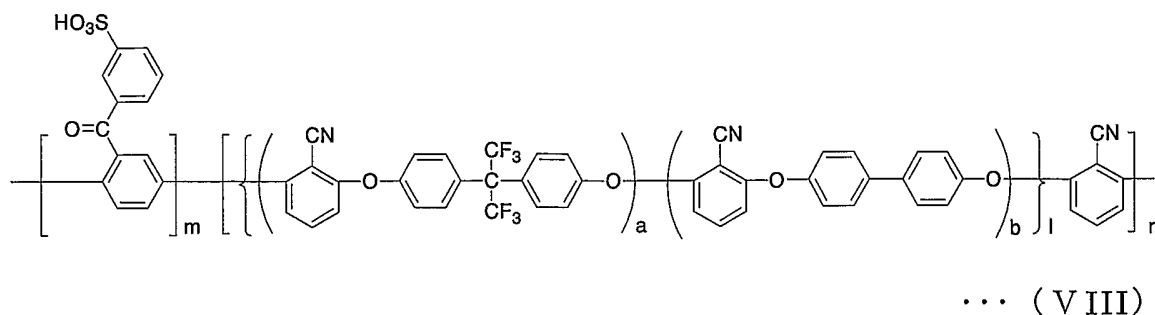


次に、攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた 1 リットルの三口フラスコに、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸ネ
 10 オペンチル 118 g (295 ミリモル)、前記式(VII)で表される
 $\text{Mn } 6,000$ のオリゴマー 31.5 g (5.3 ミリモル)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 5.89 g (9.0 ミリモル)、ヨウ化ナトリウム 1.35 g (9.0 ミリモル)、トリフェニルホ
 15 スフィン 31.5 g (120 ミリモル)、亜鉛 47.1 g (720 ミリモル)を秤り取り、乾燥窒素置換した。これに、N,N-ジメチルアセト
 アミド(DMAc) 350 ミリリットルを加え、反応温度を 80℃に
 保持しながら 3 時間攪拌を続けた後、DMAc 700 ミリリットルを加えて希釈し、不溶物を濾過した。

得られた溶液を攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた 2 リットル
 20 の三口フラスコに入れた。これを 115℃に加熱して攪拌し、臭化リチ
 ウム 56.3 g (64.8 ミリモル)を加えた。7 時間攪拌後、反応液
 をアセトン 5 リットルに注いで生成物を沈殿させた。次いで、1 M 塩酸、
 純水の順で洗浄後、乾燥して、目的の重合体 101 g を得た。

得られた重合体の GPC による重量平均分子量 (M_w) は、165,

000であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、得られた重合体は次式(VIII)で表されるスルホン化ポリマーであると推定された。



次に本実施例で得られたスルホン化ポリマーを用いた以外は、実施例1と同様にして膜-電極構造体を作成した。

次に、本実施例で得られた前記スルホン化ポリマー、高分子電解質膜、
10 膜-電極構造体の物性と、該膜-電極構造体の発電特性とを、実施例1と全く同一にして評価した。結果を表1に示す。

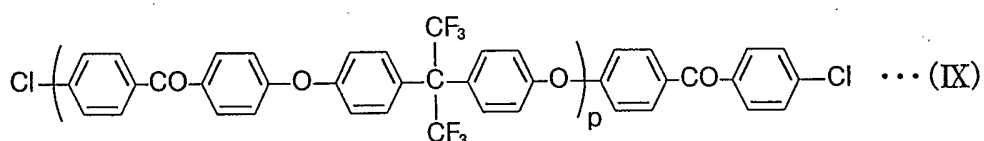
[比較例1]

攪拌機、温度計、Dean-stark 管、窒素導入管を取り付けた1リットルの三口フラスコに、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン67.3g(0.20モル)、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン60.3g(0.24モル)、炭酸カリウム71.9g(0.52モル)を秤り取った。窒素置換後、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)300ミリリットル、トルエン150ミリリットルを加えて攪拌した。その後、オイルバスで、
20 反応液を130℃で加熱還流させた。反応によって生成する水はトルエンと共沸させ、Dean-stark 管で系外に除去した。前記加熱還流を3時間続けた後、水の生成がほとんど認められなくなったところで、反応温度を130℃から徐々に150℃まで上げ、大部分のトルエンをDean-

stark 管で系外に除去した。その後、150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-ジクロロベンゾフェノン10.0g(0.040モル)を加え、さらに5時間反応させた。

反応液を放冷後、反応液に不溶の無機塩を濾過し、濾液をメタノール4リットルに注いで生成物を沈殿させた。沈殿した生成物を濾過、乾燥後、THF300ミリリットルに溶解し、これをメタノール4リットルに注いで再沈殿させ、目的の化合物95gを得た。

得られた化合物のGPCによる数平均分子量(Mn)は、11,200であった。得られた化合物は次式(IX)で表されるオリゴマーであった。



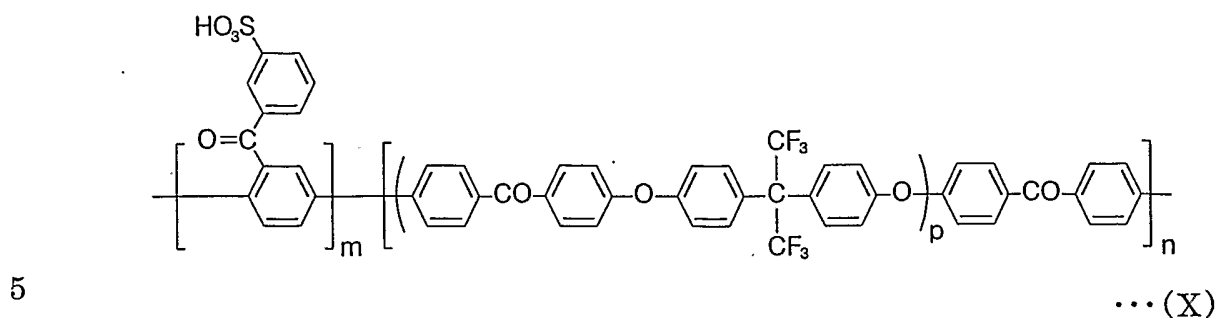
次に、攪拌機、温度計、窒素導入管を取り付けた1リットルの三口フラスコに、4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸ネオペンチル39.58g(98.64ミリモル)、前記式(IX)で表されるMn11,200のオリゴマー15.23g(1.36ミリモル)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.67g(2.55ミリモル)、ヨウ化ナトリウム0.45g(3.0ミリモル)、トリフェニルホスフィン10.49g(40ミリモル)、亜鉛15.69g(240ミリモル)を秤り取り、乾燥窒素置換した。これに、NMP390ミリリットルを加え、反応温度を75℃に保持しながら3時間攪拌を続けた。重合反応液に、THF250ミリリットルを加えて希釈し、30分攪拌した後、セライトを濾過助剤に用いて濾過し、濾液をメタノール1500ミリリットルに注いで凝固させ

た。凝固物を濾集し、風乾した後、THF 200ミリリットルとNMP
300ミリリットルとからなる混合溶媒に再溶解し、メタノール150
0ミリリットルに注いで凝固、析出させた。析出物を風乾した後、加熱
乾燥し、目的のネオペンチル基で保護されたスルホン酸誘導体を含む共
5 重合体47.0gを黄色繊維状結晶として得た。得られた共重合体のG
PCによる数平均分子量(Mn)は47,600、重量平均分子量(M
w)は159,000であった。

次に、得られた共重合体5.1gをNMP60ミリリットルに溶解し、
90℃に加温した。この溶液に、メタノール50ミリリットルと、濃塩
10 酸8ミリリットルとの混合物を一時に加えて懸濁状態とし、温和な還流
条件で10時間反応させた。次いで、蒸留装置を設置し、過剰のメタノ
ールを留去して、淡緑色の透明液体を得た。この溶液を、水とメタノー
ルとを重量比1:1で混合した大量の溶媒中に注いで、共重合体を凝固
させた後、洗浄水のpHが6以上となるまで、イオン交換水で共重合体
15 を洗浄した。前記共重合体は、IRスペクトルと、イオン交換容量の定
量分析から、スルホン酸ネオペンチル基が定量的にスルホン酸基($-SO_3H$)
に転換されていることが確認された。

得られた共重合体のGPCによる分子量は、Mnが53,200、M
wが185,000であった。また、得られた共重合体のスルホン酸当
20 量は1.9meq/gであった。

得られた共重合体は次式(X)で表されるスルホン化ポリマーであると推定された。



次に本比較例で得られたスルホン化ポリマーの10重量% NMP 溶液をガラス板上にキャストして製膜し、膜厚40 μm のフィルムを得た。

次に、本比較例で得られた前記フィルムを用いた以外は、実施例1と同様にして膜-電極構造体を作成した。

次に、本比較例で得られた前記スルホン化ポリマー、高分子電解質膜、膜-電極構造体の物性と、該膜-電極構造体の発電特性とを、実施例1と全く同一にして評価した。結果を表1に示す。

表 1

5

10

15

		実 施 例					比較例
		1	2	3	4	5	1
イオン交換容量 (meq/g)		2.4	2.5	2.5	2.6	2.6	1.9
組成比	第1の構造	100	100	—	71	83	—
	第2の構造	—	—	100	29	17	—
プロトン伝導率 (S/cm)		0.31	0.37	0.36	0.41	0.43	0.27
耐熱水性	重量保持率 (%)	100	100	100	100	100	90
	寸法変化率 (%)	120	122	127	120	124	130
フェントン試薬耐性 (%)		100	100	95	99	97	80
電極接着率 (%)		99	95	95	99	97	59
発電性能 (V)		0.653	0.650	0.658	0.661	0.659	0.643
発電耐久性 (時間)		530	495	380	420	398	260
低温耐久性		良	良	良	良	良	不良

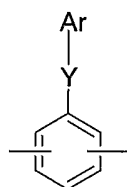
表 1 から、実施例 1～5 の膜－電極構造体に用いるポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、比較例 1 のポリアリーレン系重合体のスルホン化物に比較して、優れたイオン交換容量を備えていることが明らかである。

また、表 1 から、実施例 1～5 の膜－電極構造体は、比較例 1 の膜－電極構造体に比較して、優れたプロトン伝導率、耐熱水性、耐酸性、電極接着性、発電性能を備えており、低温環境下においても前記発電性能を長期に亘って維持できることが明らかである。

請 求 の 範 囲

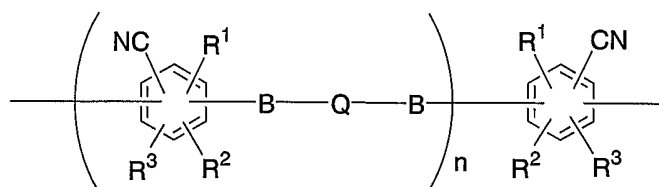
1. 触媒を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体において、

前記高分子電解質膜は、一般式（1）で表される第1の繰り返し単位
 5 と、一般式（2）で表される第2の繰り返し単位とを含有するポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜－電極構造体。



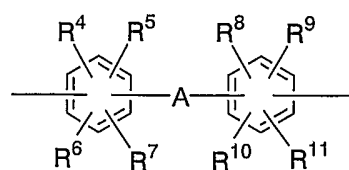
... (1)

10 (式中、Y は2 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、Ar は芳香族基を示し、芳香族基はその誘導体を含む。)



... (2)

15 (式中、B は独立に酸素原子または硫黄原子であり、R¹～R³ は水素原子、フッ素原子、ニトリル基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよく、n は2 以上の整数であり、Q は下記一般式（3）で表される構造を示す。)

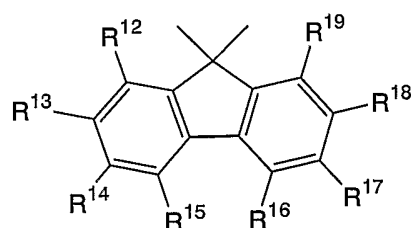


... (3)

(式中、A は独立に2 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。)

- 5 2. 前記一般式 (3) で表される構造は、前記 A が、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (ここで p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、及び下記式 (4) で表される有機基からなる群から選ばれる 1 種の有機基であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体。

10



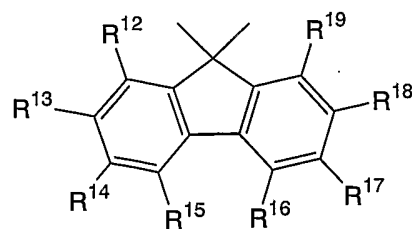
... (4)

(式中、 $R^{12} \sim R^{19}$ は、水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって、互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。)

15

3. 前記一般式 (3) で表される構造は、前記 A が、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (ここで p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、及び $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれる 1 種の有機基である第 1 の構造と、直接結合または下記式 (4) で表される有機基である第 2 の構造とを含むことを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体。
- 20

5 3



... (4)

(式中、 $R^{12} \sim R^{19}$ は、水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって、互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。)

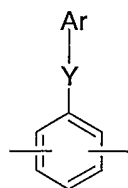
5

4. 前記一般式(3)で表される構造は、前記第1の構造70～99モル%と、前記第2の構造1～30モル%とからなる(ただし、該第1の構造と該第2の構造との合計を100モル%とする)ことを特徴とする請求項3記載の固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体。

10 5. 前記電極触媒層は、触媒を担持させた炭素粒子と、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなるイオン伝導性バインダーとを備え、該触媒として0.01～1.0 mg/cm²の白金を含むことを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体。

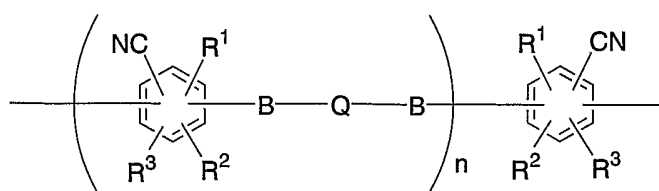
15 6. 触媒を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備え、該高分子電解質膜は、一般式(1)で表される第1の繰り返し単位と、一般式(2)で表される第2の繰り返し単位とを含有するポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる固体高分子型燃料電池用膜-電極構造体を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

20



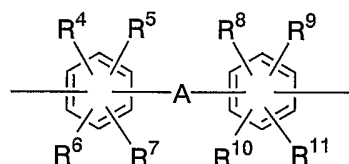
... (1)

(式中、Y は2 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、Ar は芳香族基を示し、芳香族基はその誘導体を含む。)



... (2)

(式中、B は独立に酸素原子または硫黄原子であり、R¹ ~ R³ は水素原子、フッ素原子、ニトリル基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよく、n は2 以上の整数であり、Q は下記一般式 (3) で表される構造を示す。)

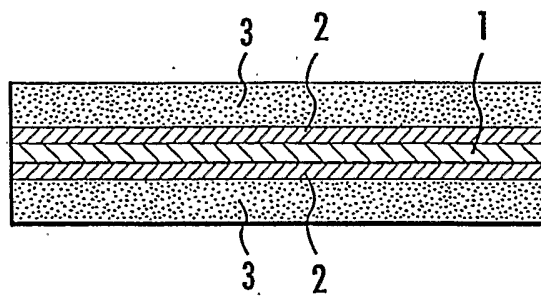


... (3)

(式中、A は独立に2 価の原子もしくは有機基または直接結合であり、R⁴ ~ R¹¹ は水素原子、フッ素原子、アルキル基または芳香族基であって互いに同一でも異なってもよく、芳香族基はその誘導体を含む。)

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, C08G75/00, C08G65/40, C08G61/12

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.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, C08J5/22, H01B1/06, C08G61/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

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

JICST FILE (JOIS), [NENRYO DENCHI? AND NITORIRU?] (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-149779 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2003-147075 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims (Family: none)	1-6
A	SUMNER, M.J. et al., Novel proton conducting sulfonated poly(arylene ether), copolymers containing aromatic nitriles., Journal of Membrane Science., Vol.239, Issue 2, 15 August, 2004 (15.08.04), pages 199 to 211, ISSN 0376-7388.	1-6



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

"I"

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

07 February, 2005 (07.02.05)

Date of mailing of the international search report

01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/091507 A1 (Ube Industries, Ltd.), 14 November, 2002 (14.11.02), Claims & JP 2003-31232 A & EP 1394879 A1	1-6
A	WO 03/046080 A1 (Ube Industries, Ltd.), 05 June, 2003 (05.06.03), Claims & JP 2004-31307 A	1-6
E, A	JP 2004-346164 A (JSR Corp.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; Par. No. [0046] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M8/02, C08G75/00, C08G65/40, C08G61/12

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 H01M8/02, H01M8/10,
C08J5/22, H01B1/06,
C08G61/12

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
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005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)

JICSTファイル (JOIS) [燃料電池? and ニトリル?]

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
A	JP 2004-149779 A (東洋紡績株式会社) 2004.05.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-147075 A (東洋紡績株式会社) 2003.05.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
07.02.2005国際調査報告の発送日
01.3.2005

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)
 守安 太郎

4X 9347

電話番号 03-3581-1101 内線 6721

C (続き) . 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
A	SUMNER, M.J. et al. Novel proton conducting sulfonated poly (arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles. Journal of Membrane Science. Volume 239, Issue 2, 15 August 2004, Pages 199-211, ISSN 0376-7388.	1-6
A	WO 02/091507 A1 (宇部興産株式会社) 2002. 11. 14, 請求の範囲 & JP 2003-31232 A & EP 1394879 A1	1-6
A	WO 03/046080 A1 (宇部興産株式会社) 2003. 06. 05, 請求の範囲 & JP 2004-31307 A	1-6
EA	JP 2004-346164 A (J S R株式会社) 2004. 12. 09, 特許請求の範囲, 段落0046 (ファミリーなし)	1-6