(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7183618号
(P7183618)

(45)発行日　令和4年12月6日(2022.12.6)

(24)登録日　令和4年11月28日(2022.11.28)

(51)国際特許分類		FI		
C08J 3/12 (2006.01)		C08J	3/12	Z
C08G 65/46 (2006.01)		C08G	65/46	
C08G 65/40 (2006.01)		C08G	65/40	

請求項の数　9　（全18頁）

(21)出願番号　特願2018-146487(P2018-146487)
(22)出願日　平成30年8月3日(2018.8.3)
(65)公開番号　特開2020-19913(P2020-19913A)
(43)公開日　令和2年2月6日(2020.2.6)
審査請求日　令和3年5月27日(2021.5.27)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　山口 純平
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
(72)発明者　岡本 由明子
滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内
審査官　千葉 直紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　精製電解質ポリマーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電解質ポリマーの重合溶液を、前記重合溶液の溶媒よりも前記電解質ポリマーの溶解性が低く、かつ前記重合溶液の溶媒と混和可能な貧溶媒中にストランド状に押し出す押出工程と、押し出されたストランド状電解質ポリマーを機械的に切断してチョップドストランド状電解質ポリマーとする切断工程を、インラインで連続的に実施することを含み、前記貧溶媒に、前記電解質ポリマーの重合溶液に含まれる不純物を溶解可能な精製助剤が含まれる、精製電解質ポリマーの製造方法。

【請求項２】

前記切断工程の後に、前記チョップドストランド状電解質ポリマーを前記貧溶媒中で保持したまま、前記チョップドストランド状電解質ポリマーに含まれる前記重合溶液の溶媒と前記貧溶媒との溶媒交換を促進する溶媒交換工程を有する、請求項１に記載の精製電解質ポリマーの製造方法。

【請求項３】

さらに、前記チョップドストランド状電解質ポリマーと前記貧溶媒とを固液分離する固液分離工程を有する、請求項１または２に記載の精製電解質ポリマーの製造方法。

【請求項４】

前記押出工程の開始から前記切断工程における切断までの時間が２秒以上である、請求項１～３のいずれかに記載の精製電解質ポリマーの製造方法。

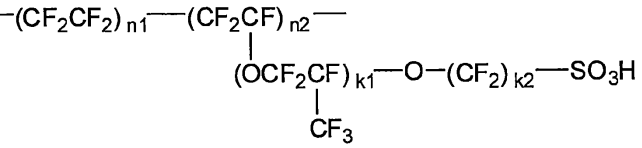
【請求項５】

前記断工程後のチョップドストランド状電解質のアスペクト比が５以上６０以下である、請求項１～４のいずれかに記載の精製電解質ポリマーの製造方法。
【請求項６】
前記切断工程における切断時のストランド状電解質ポリマーの破断応力が８０００Ｎ／ｍ^{2}以上、６００００Ｎ／ｍ^{2}以下である、請求項１～５のいずれかに記載の精製電解質ポリマーの製造方法。
【請求項７】
前記電解質ポリマーが炭化水素系電解質ポリマーである、請求項１～６のいずれかに記載の精製電解質ポリマーの製造方法。
【請求項８】
前記電解質ポリマーの分子量が５万以上である、請求項１～７のいずれかに記載の精製電解質ポリマーの製造方法。
【請求項９】
請求項１～８のいずれかに記載の精製電解質ポリマーの製造方法により得られた精製電解質ポリマーを該電解質ポリマーの良溶媒に溶解した高分子電解質組成物を製膜する、高分子電解質膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は精製された電解質ポリマーの製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
高分子電解質膜をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解装置、電気化学式水素圧縮装置や固体高分子形燃料電池を挙げることができる。なかでも固体高分子形燃料電池は、比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置、小型移動機器、携帯機器の電源として幅広い応用が期待されている。
【０００３】
これらに用いられる高分子電解質膜は、電解質ポリマーを製膜して得られる膜であり、カチオン交換膜として高いプロトン伝導率を有すると共に化学的、熱的、電気化学的及び力学的に十分安定なものでなくてはならない。これまで電解質ポリマーとしては、パーフルオロスルホン酸系ポリマーであるナフィオン（登録商標）（デュポン社製）が広く用いられてきた。一方、高価なナフィオンに代替し得る電解質ポリマーとして、炭化水素系電解質ポリマーの開発も近年活発化してきている。
【０００４】
パーフルオロ系電解質ポリマーを合成する過程においては、未反応モノマーや低分子量オリゴマー、過剰の重合開始剤や乳化剤等、加水分解処理で使用されたアルカリ金属などが不純物として生成する。また、炭化水素系電解質ポリマーを合成する過程においても、塩化ナトリウムや塩化カリウムといった水溶性無機塩や未反応モノマー、低分子量オリゴマーが不純物として生成する。これらの電解質ポリマー中の不純物は、電解質ポリマーを電解質膜等に加工する場合の成形性に悪影響を及ぼしたり、さらには電解質膜を燃料電池に使用した際に、発電中に膜内部に空孔が発生する要因となったりするため、極力排除する必要がある。そのため、限外濾過や、イオン交換樹脂による精製、再沈殿など、様々な方法を用いて電解質ポリマーからイオン性、非イオン性の不純物を除去する方法が提案されてきた。例えば、特許文献１にはパーフルオロ系電解質ポリマーを、限外濾過やイオン交換樹脂によって精製する方法が記載されている。また、特許文献２には、炭化水素系電解質ポリマーを水中にストランド状に押し出して精製する方法が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開２０１３－２４５２３７号公報

特開２００７－３９５２５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、従来の方法は、大量の電解質ポリマーをインラインで精製する際には、工程通過性に問題があった。例えば、特許文献１に記載の方法は、精製に長時間を要するものであった。また、特許文献２に記載の方法は、高弾性の電解質ポリマーが水中の撹拌翼に巻きつくなどして、工程が中断する可能性が高いものであった。
【０００７】
本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、電解質ポリマーの精製工程を含む、工程通過性に優れた電解質ポリマーの製造方法を提供せんとするものである。（なお、本明細書においては、重合時に生じた不純物が一定程度除去されて精製された電解質ポリマーを特に「精製電解質ポリマー」と表記する。）
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明は、電解質ポリマーの重合溶液を、重合溶液の溶媒よりも電解質ポリマーの溶解性が低く、かつ重合溶液の溶媒と混和可能な貧溶媒中にストランド状に押し出す押出工程と、押し出されたストランド状電解質ポリマーを機械的に切断してチョップドストランド状電解質ポリマーとする切断工程を、インラインで連続的に実施することを含む、精製電解質ポリマーの製造方法である。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、工程通過性に優れた精製電解質ポリマーの製造方法を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
［押出工程］
押出工程は、電解質ポリマーの重合溶液を、重合溶液の溶媒よりも当該電解質ポリマーの溶解性が低く、かつ重合溶液の溶媒と混和可能な貧溶媒中にストランド状に押し出す工程である。
【００１１】
ここで、電解質ポリマーとはイオン性基を含有するポリマーを指し、電解質ポリマー溶液とは、電解質ポリマーを溶媒に溶解もしくは分散させた溶液を指す。代表的な電解質ポリマーとしては、イオン性基含有パーフルオロ系ポリマー（以下、「パーフルオロ系ポリマー」と称すことがある）とイオン性基含有炭化水素系ポリマー（以下、「炭化水素系ポリマー」と称すことがある）が挙げられ、本発明はこれらのいずれにも適用することができる。
【００１２】
パーフルオロ系ポリマーとは、ポリマー中のアルキル基および／またはアルキレン基の水素原子の大部分または全部がフッ素原子に置換されたポリマーを意味し、典型的にはポリマー中のアルキル基および／またはアルキレン基の水素原子の８５％以上がフッ素原子で置換されたポリマーである。パーフルオロ系ポリマーの代表例としては、ナフィオン（登録商標）（デュポン社製）、フレミオン（登録商標）（旭硝子社製）およびアシプレックス（登録商標）（旭化成社製）などの市販品を挙げることができる。これらのパーフルオロ系ポリマーの構造は下記一般式（Ｎ１）で表すことができる。ただし、本発明で使用するパーフルオロ系ポリマーはこれらに限定されるものではない。
【００１３】

【化１】

【化１】



(N1)

【００１４】

（一般式（Ｎ１）中、ｎ１、ｎ２はそれぞれ独立に自然数を表す。ｋ１およびｋ２はそれぞれ独立に０～５の整数を表す。）

また、炭化水素系ポリマーとは、ポリマー中のアルキル基および／またはアルキレン基の水素原子の大部分または全部が、ハロゲン基および／またはハロゲン化アルキル基に置換されずに残存するものを意味し、典型的にはポリマー中のアルキル基および／またはアルキレン基のハロゲン基および／またはハロゲン化アルキル基数に対する水素原子数の比が５以上であるポリマーである。

【００１５】

パーフルオロ系ポリマーは、非常に高価であり、またガスクロスオーバーが大きいという課題があるため、電解質ポリマーとしては、機械強度、物理的耐久性、化学的安定性などの点から、炭化水素系電解質ポリマーが好ましく、特に主鎖に芳香環を有する芳香族炭化水素系電解質ポリマーがより好ましい。この場合、芳香環は炭化水素系芳香環だけでなく、ヘテロ環を含んでいても良い。また、芳香環ユニットと共に一部脂肪族系ユニットがポリマーを構成していてもかまわない。芳香族ユニットは、アルキル基、アルコキシ基、芳香族基等の炭化水素系基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシル基、ホスホン酸基、水酸基等、任意の置換基を有していても良い。

【００１６】

芳香族炭化水素系ポリマーの具体例としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリアリーレン系ポリマー、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾール、ポリベンズイミダゾール、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミドスルホン等のポリマーが挙げられる。なお、ここでいうポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等は、その分子鎖にスルホン結合、エーテル結合、ケトン結合を有しているポリマーの総称であり、特定のポリマー構造を限定するものではない。

【００１７】

これらの芳香族炭化水素系ポリマーのなかでも、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアリーレンエーテル系ポリマー、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリアリーレンケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンホスフィンホキシド、ポリエーテルホスフィンホキシド等のポリマーは、剛直なポリマー構造のため、機械強度、物理的耐久性、加工性および耐加水分解性の面から好ましい一方、精製時に糸引き等が起こることにより、精製が困難となる。本発明の方法を適用することで、剛直なポリマー構造であっても、精製がし易くなるため好ましい。

【００１８】

電解質ポリマーのイオン性基は、負電荷を有する原子団が好ましく、プロトン交換能を有するものが好ましい。このような官能基としては、スルホン酸基、スルホンイミド基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基が好ましく用いられる。中でも、高プロトン伝導度の点から少なくともスルホン酸基、スルホンイミド基または硫酸基を有することがより好ましく、原料コストの点から少なくともスルホン酸基を有することが最も好ま

しい。

【００１９】

ここで、本明細書においては、「イオン性基」は、塩を形成している場合を含むものとする。このような塩を形成するカチオンとしては、任意の金属カチオン、NR_4^+（Ｒは任意の有機基）等を例として挙げることができる。好ましい金属カチオンの具体例としては、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｐｔ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｉｒ、Ｐｄ等のカチオンが挙げられる。

【００２０】

電解質ポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、５万以上であることが好ましく、１０万以上であることがより好ましい。平均分子量が５万以上であると、粘性が高くなり、精製時に糸引き等が起こりやすくなるため、本発明の製造方法を採用するメリットが大きくなる。

【００２１】

押出工程に供する重合溶液中の電解質ポリマーの溶媒は、電解質ポリマーを溶解もしくは分散可能なものである限り特に限定されない。パーフルオロ系ポリマーの場合、水、１－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール等の低級アルコール、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール等の低級フルオロアルコールの中から少なくとも一種選ばれる溶媒が挙げられる。炭化水素系ポリマーの場合、クロロホルム等のアルキルハロゲン化物、ｏ－ジクロロベンゼンや１－クロロナフタレン等の芳香族ハロゲン化物、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のＮ－アルキルピロリドン類、Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム等のＮ－アルキルカプロラクタム類、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ、Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等の極性溶媒の中から少なくとも一種選ばれる溶媒が挙げられる。この中でも、溶解性や取扱い性、コストの面などから特にＮ－メチル－２－ピロリドンが好ましい。

【００２２】

押出工程に供する重合溶液中の電解質ポリマーの濃度は、５重量％以上３０重量％以下であることが好ましい。電解質ポリマーの濃度が５重量％より低いと、精製のための溶媒が大量に必要となり、プロセスコストが高価になる場合がある。３０重量％を超えると、溶媒交換が円滑に行われなくなり、精製効率が悪化する場合がある。従って、重合反応の終了後、必要に応じて重合溶液中の電解質ポリマー濃度を調整することができる。

【００２３】

なお、「重合溶液」は電解質ポリマーの重合反応終了直後の溶液を主として意図した用語であるが、本明細書においては、重合反応後に濃度調整等を行うことによって溶液組成が変動した電解質ポリマー溶液であっても、実質的に未精製の溶液であれば「重合溶液」に含まれるものとする。

【００２４】

本発明においては、電解質ポリマーの重合溶液を、前記重合溶液の溶媒よりも前記電解質ポリマーの溶解性が低く、かつ前記重合溶液の溶媒と混和可能な貧溶媒中にストランド状（連続した棒状）に押し出す押出工程に供する。ストランド状に押し出すことで貧溶媒と電解質ポリマーとの接触面積が大きくなり、不純物の精製効率が向上する。

【００２５】

貧溶媒は、重合溶液の溶媒よりも電解質ポリマーの溶解性が低く、かつ前記重合溶液の溶媒と混和可能な液体である限り特に限定されないが、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、ｔ－ブタノール、１－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール、エチレングリコール、２－メトキシエタノール、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、トルエン、ジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の中から少なくとも一種選ばれる溶媒を主成分とするものであることが好ましい。特に、電解質ポリマーがパーフルオロ系ポリ

マーの場合にはジエチレングリコールジメチルエーテル、炭化水素系ポリマーの場合にはアセトンまたはイソプロピルアルコールを主成分とする溶媒が好ましい。なお、「主成分とする」とは、貧溶媒のうちもっとも重量割合が多いことであり、貧溶媒はこれらの液体を５０ｗｔ％以上含むことがより好ましい。

【００２６】

貧溶媒としては、精製効率の向上を目的に、重合反応等によって生じた不純物が溶解する液体を用いてもよいが、精製効率をさらに向上させる目的で、電解質ポリマーの重合溶液に含まれる不純物を溶解可能な液体（以下、「精製助剤」という）が含まれるものを用いることが好ましい。このような精製助剤としては、貧溶媒の主成分である溶媒および重合溶液の溶媒と混和可能なものが好ましく、具体的には、水溶性無機塩の除去を目的とする水、未反応モノマーや低分子量オリゴマーの除去を目的とする電解質ポリマーの良溶媒、金属不純物の除去を目的とする硫酸、塩酸、酢酸、フルオロ硫酸、アミノ酸、クエン酸等の酸溶液を挙げることができる。さらに、貧溶媒が、水、電解質ポリマーの良溶媒、酸溶液のうち２種類以上を含むと、複数種の不純物を同時に除去できるため、より好ましい。

【００２７】

貧溶媒中における精製助剤の割合は、重合溶液に含まれる電解質ポリマーの種類や濃度、重合溶液中の不純物量、主成分の溶媒等によって調整すべきであるが、一般に、パーフルオロ系ポリマーの場合、貧溶媒の１重量％以上２０重量％以下が好ましく、炭化水素系ポリマーの場合、貧溶媒の５重量％以上５０重量％以下が好ましい。精製助剤が少なすぎると、電解質ポリマー内の不純物が貧溶媒に十分溶解しなくなり、精製効率が悪化する場合がある。精製助剤が多すぎると、精製助剤によって電解質ポリマーが酷く膨潤し、固液分離工程などの工程通過性が悪化する場合がある。

【００２８】

使用する貧溶媒の総量は、精製する電解質ポリマー溶液の総量に対し、３倍以上、３０倍以下が好ましい。貧溶媒の総量が３倍より少ないと、精製効率が悪化することがあり、３０倍より大きいと、プロセスコストが高くなる懸念がある。

【００２９】

貧溶媒の温度は、特に限定されるものではないが、精製効率、貧溶媒組成の安定性、固液分離工程などの工程通過性等の観点から、１０℃以上５０℃以下が好ましく、２０℃以上３０℃以下がより好ましい。

【００３０】

［切断工程］

次に、押出工程によって貧溶媒中に押し出されたストランド状の電解質ポリマーを、チョップドストランド状（非連続の棒状）に機械的に切断する切断工程に供する。押出工程後の電解質ポリマーは、貧溶媒に接触して膨潤しているため、切断工程を経ることにより後述する分離工程の工程通過性が向上する。

【００３１】

機械的方法に切断する方法については、インラインで切断可能であれば特に限定されないが、インラインハイシアミキサー、破砕ポンプ等が好ましく用いられる。また、スタティックミキサー、インラインホモミクサー、ホモミックラインフロー等のインラインミキサーを用いてせん断を加えることもできる。また、ギヤポンプ、ベーンポンプ等の回転ポンプを用い、貧溶媒とストランド状の電解質ポリマーが回転歯とケーシングの間隙を通過する際に、電解質ポリマーを切断する方法を採用することもできる。

【００３２】

切断時のストランド状電解質ポリマーの破断応力は、８０００Ｎ／ｍ^{2}以上とすることが好ましく、１００００Ｎ／ｍ^{2}以上とすることがより好ましい。破断応力が８０００Ｎ／ｍ^{2}より小さいと、電解質ポリマーが極度に柔らかい状態となるため、後述する固液分離工程の工程通過性が悪化することがある。また、切断時のストランド状電解質ポリマーの破断応力は、６００００Ｎ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、４００００Ｎ／ｍ^{2}以下であることがより好ましい。破断応力が６００００Ｎ／ｍ^{2}より大きいということはすな

わち、電解質ポリマーが貧溶媒により膨潤していないことであり、この場合、精製効率が悪化する場合がある。

【００３３】

押出工程で貧溶媒と接触した電解質ポリマーは、溶媒交換に時間を要するため、押出工程直後は極めて柔らかい場合がある。そのため、押出工程の開始、すなわち押し出された電解質ポリマーが貧溶媒と接触した瞬間から、切断工程においてチョップドストランド状に切断されるまでを２秒以上とすることにより、溶媒交換が進み、電解質ポリマーが適度に硬くなって切断し易くなる場合がある。この観点から、押出工程の開始から切断までの時間は５秒以上とすることがより好ましい。

【００３４】

上記の切断工程によって切断されたチョップドストランド状電解質ポリマーは、長さ５ｍｍ以上１００ｍｍ以下であることが好ましい。チョップドストランド状電解質ポリマーの長さが１００ｍｍより大きいと、後述する溶媒交換工程において、撹拌翼にからまったり、反応釜から抜き出す際に詰まったりして、工程通過性が悪化することがある。また、チョップドストランド状電解質ポリマーの長さが５ｍｍより小さいと、電解質ポリマーが粥状となり、後述する固液分離工程の工程通過性が悪化することがある。

【００３５】

また、電解質ポリマー吐出口の孔径により、チョップドストランド状電解質ポリマーのストランド径を決めることができる。ストランド径が大きくなりすぎると、内部まで十分に貧溶媒および精製助剤が浸透せず不純物が十分に抽出できなくなるので、ストランド径は好ましくは１０ｍｍ以下、さらに好ましくは５ｍｍ以下である。

【００３６】

電解質ポリマーの精製効率と、後段の工程通過性を総合的に考慮すると、チョップドストランド状電解質ポリマーのアスペクト比は５以上６０以下であることが好ましい。

【００３７】

［溶媒交換工程］

切断工程の後に、チョップドストランド状電解質ポリマーを貧溶媒中で保持したまま、チョップドストランド状電解質ポリマーに含まれる重合溶液の溶媒と貧溶媒との溶媒交換を促進するための溶媒交換工程を設けることが好ましい。溶媒交換工程は、貧溶媒とチョップドストランド状電解質ポリマーを撹拌等により混合する工程とすることができる。あるいは、長大な配管内をチョップドストランド状電解質ポリマーと貧溶媒の混合物を循環送液する工程としてもよい。溶媒交換工程の時間はチョップドストランド状電解質ポリマーのサイズ等により適宜選択可能だが、２０分以上２００分以下であることが好ましい。

【００３８】

［固液分離工程］

切断工程後、任意に溶媒交換工程を経た後に、チョップドストランド状電解質ポリマーと貧溶媒とを固液分離するための固液分離工程を設けることが好ましい。チョップドストランド状電解質ポリマーの分離方法としては、公知の固液分離法、例えば、チョップドストランド状電解質ポリマーを自然沈降させた後、上澄みとなった貧溶媒を抜き出すデカンテーション法、円筒型やデカンター型等の遠心分離機を用いた遠心分離法、ヌッチェ等を使用する減圧ろ過、フィルタープレスを使用する加圧ろ過等を使用することができる。本発明においては、生産性と固液分離効率の観点から、遠心分離法を使用することが好ましい。

【００３９】

［洗浄工程〕

固液分離工程で分離したチョップドストランド状電解質ポリマーに貧溶媒を再度加えることによってチョップドストランド状電解質ポリマー中の不純物をさらに除去する洗浄工程を実施しても良い。洗浄工程で加える貧溶媒としては、上述の押出工程において記載した貧溶媒と同様の溶媒を用いることができる。

【００４０】

なお、前述の固液分離工程と洗浄工程は繰り返して複数回行ってもよい。

【００４１】

［乾燥工程］

固液分離工程の後、チョップドストランド状電解質ポリマーに含まれる貧溶媒を除去するための乾燥工程を実施しても良い。乾燥方法としては、公知の乾燥法を用いることができる。具体的には、熱風乾燥、真空乾燥、赤外線乾燥、過熱水蒸気乾燥、マイクロ波乾燥等を挙げることができる。

【００４２】

本発明の製造方法によって得られた精製電解質ポリマー中の不純物の量は、精製が完了した電解質ポリマーを熱水中で静置後、上澄み液の導電率を測定することで見積もることができる。上澄み液の導電率が５０μＳ／ｃｍ$^{-1}$以下であることが好ましく、３０μＳ／ｃｍ$^{-1}$以下であることがより好ましい。上澄み液の導電率が５０μＳ／ｃｍ$^{-1}$以下の場合、電解質ポリマー中の水溶性無機塩や、イオン性の残存モノマー、低分子量成分などの不純物が低減され、当該不純物により、電解質ポリマーを膜に加工する場合の成形性が悪くなることが少なくなる。また、例えば燃料電池とした際、不純物が発電時の生成水により抽出、除去され、膜内部に空孔を生成する要因となることが少なくなる。なお、本明細書において、上澄み液の伝導度測定は、実施例に記載の方法で行うものとする。

【００４３】

［高分子電解質膜］

このように製造したチョップドストランド状の精製電解質ポリマーを、当該精製電解質ポリマーが溶解可能である有機溶媒に再度溶解することで高分子電解質組成物、すなわち製膜用の精製電解質ポリマー溶液とすることができる。

【００４４】

また、当該高分子電解質組成物を膜状に成形することで、高分子電解質膜を得ることができる。膜状に成形する方法としては、特に限定されるものではないが、好適には高分子電解質組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ガラス基板等の支持体上に流延塗布した後、加熱等の方法により有機溶媒を除去する方法が例示される。

【００４５】

高分子電解質組成物を支持体上に流延する方法としては、公知の方法を用いることができるが、一定の濃度の溶液を一定の厚みになるように流延することが好ましい。例えば、ドクターブレード、アプリケーター、バーコーターなど、一定のギャップの空隙に溶液を押しこんで流延厚みを一定にする方法や、スリットダイなどを用いて、高分子電解質組成物を一定速度で供給して流延する方法、グラビアロールを用いて一定量の高分子電解質組成物を支持体上に転写する方法が挙げられる。

【００４６】

また、膜状に成形する際には、機械的強度、熱安定性、加工性などの向上を目的に、高分子電解質組成物を、微多孔膜、織布、不織布、メッシュ等と複合化することも可能である。

【実施例】

【００４７】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各物性の測定条件は次の通りである。

【００４８】

（１）数平均分子量、重量平均分子量

高分子電解質（Ａ）の数平均分子量、重量平均分子量はＧＰＣ法により測定した。紫外検出器と示差屈折計の一体型装置として東ソー製ＨＬＣ－８０２２ＧＰＣを、またＧＰＣカラムとして東ソー製ＴＳＫ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｈ（内径６．０ｍｍ、長さ１５ｃｍ）２本を用い、Ｎ－メチル－２－ピロリドン溶媒（臭化リチウムを１０ｍｍｏｌ／Ｌ含有するＮ－メチル－２－ピロリドン溶媒）にて、サンプル濃度０．１ｗｔ％、流量０．２

ｍＬ／ｍｉｎ、温度４０℃で測定し、標準ポリスチレン換算により数平均分子量、重量平均分子量を求めた。

【００４９】

（２）収率

精製前の電解質ポリマー溶液（重合溶液）約２ｇを分取し、重量をＷ１とした。分取した電解質ポリマー溶液を２５０℃で１時間減圧乾燥し、乾燥後の重量をＷ２とした。実際に精製に供した電解質ポリマー溶液（重合溶液）の重量をＷ３、精製によって得られた精製電解質ポリマーの重量をＷ４として、下記の式により収率を求めた。

【００５０】

収率（％）＝Ｗ１／Ｗ２／Ｗ３×Ｗ４×１００

（３）上澄み液の導電率測定

検体となる電解質ポリマー１ｇ、導電率０．１μＳ／ｃｍ$^{-1}$以下の純水１００ｇをポリプロピレン製容器に入れ、温度９０℃±５℃の恒温槽内で８時間静置した。上澄み液を分取し、導電率計（Ｅｕｔｅｃｈ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製ＣｙｂｅｒＳｃａｎ　ＣＯＮ４００）を用いて上澄み液の導電率を測定した。

【００５１】

（４）イオン交換容量

高分子電解質膜のイオン交換容量は、中和滴定法により下記のように測定した。測定は３回行って、その平均値を取った。

（ｉ）プロトン置換し、純水で十分に洗浄した膜状試料の表面の水分を拭き取った後、１００℃にて１２時間以上真空乾燥し、乾燥重量を求めた。

（ｉｉ）膜状試料に５ｗｔ％硫酸ナトリウム水溶液を５０ｍＬ加え、１２時間静置してイオン交換した。

（ｉｉｉ）０．０１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液を用いて、生じた硫酸を滴定した。指示薬として市販の滴定用フェノールフタレイン溶液０．１ｗ／ｖ％を加え、薄い赤紫色になった点を終点とした。

（ｉｖ）イオン交換容量は下記の式により求めた。

【００５２】

イオン交換容量（ｍｅｑ／ｇ）＝〔水酸化ナトリウム水溶液の濃度（ｍｍｏｌ／ｍｌ）×滴下量（ｍｌ）〕／膜状試料の乾燥重量（ｇ）

（５）膜厚

高分子電解質膜の膜厚は、ミツトヨ製グラナイトコンパレータスタンドＢＳＧ－２０にセットしたミツトヨ製ＩＤ－Ｃ１１２型を用いて測定した。

【００５３】

（６）水素透過度測定

検体となる高分子電解質膜を境にして、片方には、水素ガスを供給し、もう片方を真空排気することで、圧力差を与え、水素ガスを透過させた。水素ガスが定常状態になった後に真空排気を止め、そのときより時間ｔの間に電解質膜を透過した水素ガスを計量管に貯えた。貯えたガスを熱伝導型検出器により定量し、水素ガスに関する透過度Ｐを下式より求めた。

【００５４】

$Q = P \times (p_h - p_l) / A \times t$

ここで、Ｑは水素ガス透過量（ｃｍ^3）、Ｐは水素ガス透過度、p_hは水素ガスの高圧側圧力、p_lは水素ガスの低圧側圧力＝０、Ａは電解質膜における水素ガスの透過面積（ｃｍ^2）、ｔは透過ガスを貯蔵する時間（透過時間）（ｓ）を表す。

【００５５】

測定条件は以下のとおり。

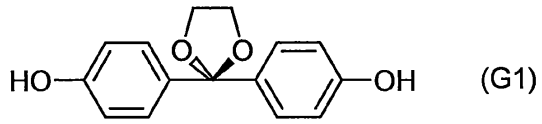
【００５６】

装置：ＧＴＲテック（株）製差圧式ガス透過率測定システム

測定温度：８０℃

湿度：９０％
試験ガス：乾燥水素と水蒸気の混合ガス
水素ガス分圧：４４ｃｍＨｇ
ガス透過面積：１５．２ｃｍ^2
測定ｎ数：２
［合成例１］　ブロックコポリマーｂ１の合成
（下記一般式（Ｇ１）で表される２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン（Ｋ－ＤＨＢＰ）の合成）
【００５７】
【化２】

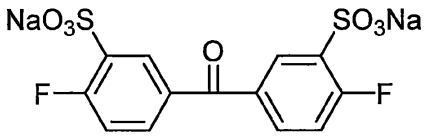
【化２】



(G1)

【００５８】
撹拌器、温度計及び留出管を備えた５０００ｍＬフラスコに、４，４′－ジヒドロキシベンゾフェノン４９５ｇ、エチレングリコール１３４０ｇ、オルトギ酸トリメチル９６９ｇ及びｐ－トルエンスルホン酸１水和物５ｇを仕込み溶解した。その後７８～８２℃で２時間保温撹拌した。更に、内温を１２０℃まで徐々に昇温、ギ酸メチル、メタノール、オルトギ酸トリメチルの留出が完全に止まるまで加熱した。この反応液を室温まで冷却後、反応液を酢酸エチルで希釈し、有機層を５％炭酸カリウム水溶液１０００ｍＬで洗浄し分液後、溶媒を留去した。残留物にジクロロメタン８００ｍＬを加え結晶を析出させ、濾過し、乾燥して２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，３－ジオキソラン５２０ｇを得た。
【００５９】
（下記一般式（Ｇ２）で表されるジソジウム　３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノンの合成）
【００６０】
【化３】

【化３】



(G2)

【００６１】
４，４’－ジフルオロベンゾフェノン１０９１ｇ（アルドリッチ試薬）を発煙硫酸（５０％ＳＯ３）１５００ｍＬ（和光純薬試薬）中、１００℃で１０ｈ反応させた。その後、多量の水中に少しずつ投入し、ＮａＯＨで中和した後、食塩２０００ｇを加え合成物を沈殿させた。得られた沈殿を濾別し、イソプロピルアルコール水溶液で再結晶し、上記一般式（Ｇ２）で示されるジソジウム　３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノンを得た。
【００６２】
（下記一般式（Ｇ３）で表されるイオン性基を含有しないオリゴマーａ１’の合成）
かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた１００００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム１６５．９ｇ（アルドリッチ試薬）、Ｋ－ＤＨＢＰ２５８．０

ｇおよび４，４’－ジフルオロベンゾフェノン２０３．０ｇ（アルドリッチ試薬）を入れ、窒素置換後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）３０００ｍＬ、トルエン１０００ｍＬ中にて１６０℃で脱水後、昇温してトルエン除去、１８０℃で１時間重合を行った。多量のメタノールで再沈殿することで精製を行い、イオン性基を含有しないオリゴマーａ１（末端ヒドロキシル基）を得た。数平均分子量は１００００であった。

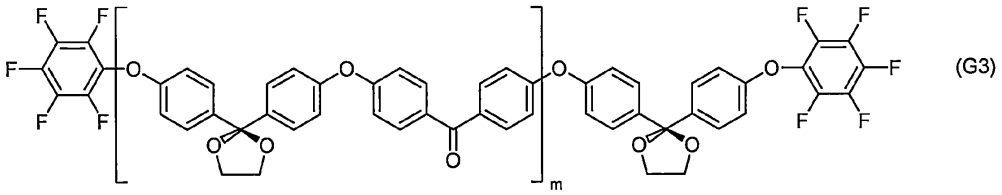
【００６３】

かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた５０００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム１１．０ｇ（アルドリッチ試薬）、イオン性基を含有しない前記オリゴマーａ１（末端ヒドロキシル基）を２００．０ｇ入れ、窒素置換後、ＮＭＰ１０００ｍＬ、シクロヘキサン３００ｍＬ中にて１００℃で脱水後、昇温してシクロヘキサン除去し、ヘキサフルオロベンゼン２２．０ｇ（和光純薬試薬）を入れ、１０５℃で１時間反応を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿することで精製を行い、下記式（Ｇ３）で示されるイオン性基を含有しないオリゴマーａ１’（末端フルオロ基）を得た。数平均分子量は１１０００であり、イオン性基を含有しないオリゴマーａ１’の数平均分子量は、リンカー部位（分子量６３０）を差し引いた値１０４００と求められた。

【００６４】

【化４】

【化４】



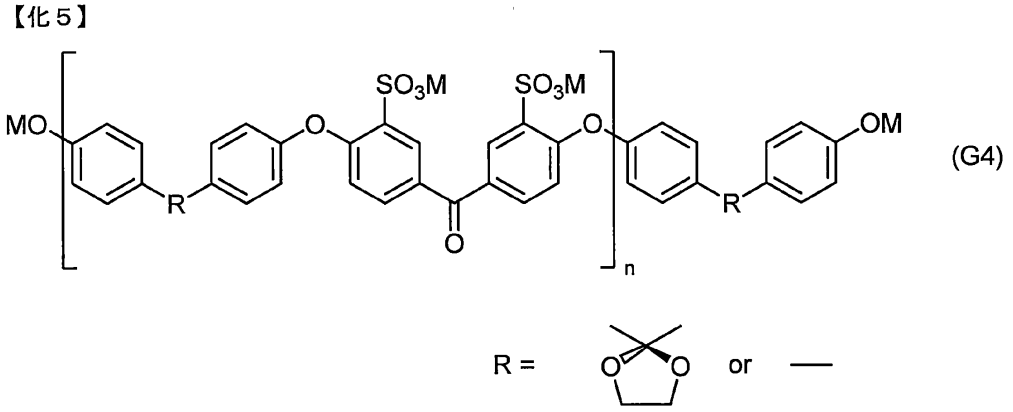
【００６５】

（下記一般式（Ｇ４）で表されるイオン性基を含有するオリゴマーａ２の合成）

かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた１００００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム２７６．０ｇ（アルドリッチ試薬）、Ｋ－ＤＨＢＰ１２９．０ｇおよび４，４’－ビフェノール９３．０ｇ（ＢＰ、アルドリッチ試薬）、ジソジウム　３，３’－ジスルホネート－４，４’－ジフルオロベンゾフェノン３９３．０ｇ、および１８－クラウン－６、１７９．０ｇ（和光純薬試薬）を入れ、窒素置換後、ＮＭＰ３０００ｍＬ、トルエン１０００ｍＬ中にて１７０℃で脱水後、昇温してトルエン除去、１８０℃で１時間重合を行った。多量のイソプロピルアルコールで再沈殿することで精製を行い、下記式（Ｇ４）で示されるイオン性基を含有するオリゴマーａ２（末端ヒドロキシル基）を得た。数平均分子量は１６０００であった。

【００６６】

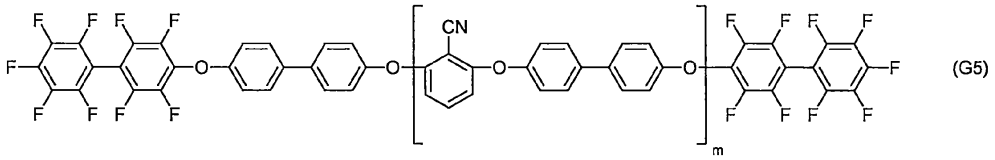
【化５】



【００６７】
（式（Ｇ４）において、Ｍは、ＮａまたはＫを表す。）
（イオン性基を含有するセグメント（Ａ１）としてオリゴマーａ２、イオン性基を含有しないセグメント（Ａ２）としてオリゴマーａ１、リンカー部位としてヘキサフルオロベンゼンを含有するブロックポリマーｂ１の合成）
かき混ぜ機、窒素導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを備えた５０００ｍＬ三口フラスコに、炭酸カリウム１６．８ｇ（アルドリッチ試薬）、イオン性基を含有するオリゴマーａ２（末端ヒドロキシル基）４８０ｇを入れ、窒素置換後、ＮＭＰ３０００ｍＬ、シクロヘキサン９００ｍＬ中にて１００℃で脱水後、昇温してシクロヘキサンを除去した。イオン性基を含有しないオリゴマーａ１’（末端フルオロ基）３３０ｇを入れ、１０５℃で２４時間反応を行ったのち、ＮＭＰ１４７０ｍＬで希釈することで、ブロックポリマーｂ１溶液を得た。ブロックポリマーｂ１の重量平均分子量は３６万であった。
【００６８】
［合成例２］ブロックコポリマーｂ２の合成
（下記式（Ｇ５）で表されるイオン性基を含有しないオリゴマーａ３の合成）
２，６－ジクロロベンゾニトリル４９．９７ｇ（ＤＣＢＮ、アルドリッチ試薬）、４，４’－ビフェノール５４．９９ｇ（アルドリッチ試薬）、炭酸カリウム４６．９４ｇ（アルドリッチ試薬）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン７５０ｍＬ、トルエン１５０ｍＬを、窒素導入管、撹拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた１０００ｍＬ枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で撹拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を１４０℃で行った後、トルエンをすべて留去した。その後、２００℃に昇温し、１５時間加熱した。窒素導入管、撹拌翼、冷却還流管、温度計を取り付けた別の１０００ｍＬ枝付きフラスコに、ＮＭＰ２００ｍＬとデカフルオロビフェニル４．８５ｇ（和光純薬試薬）を入れ、窒素気流下、攪拌しながら、オイルバス中で１１０℃に加熱した。そこに、ＤＣＢＮとＢＰの反応溶液を、滴下漏斗を用いて２時間かけて撹拌しながら投入し、投入完了後、さらに２時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後、３０００ｍＬの純水に注ぎオリゴマーを固化させた。水洗したオリゴマーを濾別して減圧乾燥させた後、３０００ｍＬのアセトンで２回洗浄し、過剰のデカフルオロビフェニルを除去した。再びオリゴマーを濾別して減圧乾燥することで、イオン性基を含有しないオリゴマーａ３を得た。数平均分子量は１３８８０であった。
【００６９】

【化６】

【化6】



【００７０】

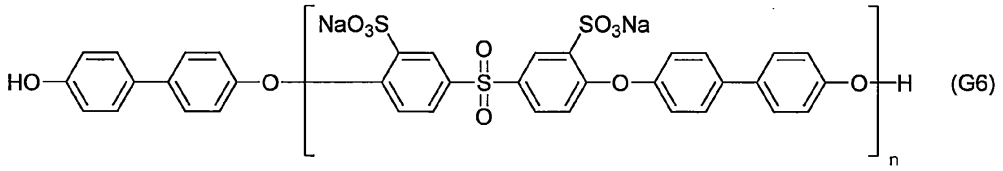
（下記式（Ｇ６）で表されるイオン性基を含有するオリゴマーａ４の合成）

４，４’－ジクロロジフェニルスルホン－３，３’－ジスルホン酸ナトリウム２５０．０ｇ（ＳＤＣＤＰＳ、アルドリッチ試薬）、ＢＰ９７．０４ｇ（アルドリッチ試薬）、炭酸ナトリウム６６．２３ｇ（アルドリッチ試薬）、ＮＭＰ６５０ｍＬ、トルエン１５０ｍＬを、窒素導入管、撹拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた２０００ｍＬ枝付きフラスコに入れ、オイルバス中で撹拌しつつ窒素気流下で加熱した。トルエンとの共沸による脱水を１４０℃で行った後、トルエンをすべて留去した。その後、２００℃に昇温し、１６時間加熱した。続いて、ＮＭＰ５００ｍＬを投入し、撹拌しながら室温まで冷却した。得られた溶液をガラスフィルターで吸引濾過し、黄色の透明な溶液を得た。得られた溶液を３Ｌのアセトンに滴下してオリゴマーを固化させた。オリゴマーはさらにアセトンで３回洗浄した後、濾別して減圧乾燥することで、イオン性基を含有するオリゴマーａ４を得た。数平均分子量は２５５６０であった。

【００７１】

【化７】

【化7】



【００７２】

（イオン性基を含有するセグメントとしてオリゴマーａ４、イオン性基を含有しないセグメントとしてオリゴマーａ３、リンカー部位としてデカフルオロビフェニルを含有するブロックポリマーｂ２の合成）

上記のイオン性基を含有するオリゴマーａ４を２２５．０ｇ、イオン性基を含有しないオリゴマーａ３を１２３．０ｇ、炭酸ナトリウム１．４ｇ（アルドリッチ試薬）、ＮＭＰ２０００ｍＬを、窒素導入管、撹拌翼、ディーンスタークトラップ、温度計を取り付けた５０００ｍＬ枝付きフラスコに入れ、窒素気流下５０℃のオイルバス中で撹拌し溶解させ、次いで１１０℃まで加熱し、１０時間反応を行い、ブロックコポリマーｂ２溶液を得た。ブロックポリマーｂ２の重量平均分子量は３３万であった。

【００７３】

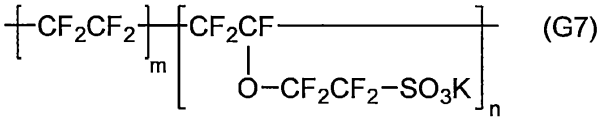
［合成例３］　イオン性基含有パーフルオロ系ポリマーｂ３の合成

（下記式（Ｇ７）で表されるイオン性基含有パーフルオロ系ポリマーｂ３の合成）

容積６０００ｍｌのステンレス製攪拌式オートクレーブに、ＣＦ３（ＣＦ２）６ＣＯ２ＮＨ４の２０質量％水溶液１５０ｇと純水２８５０ｇを仕込み、充分に真空、窒素置換を行った。オートクレーブを充分に真空にした後、テトラフルオロエチレン（以下ＴＦＥと略すこともある）ガスをゲージ圧力で０．２ＭＰａまで導入し、５０℃まで昇温した。その後、$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$を１８０ｇ注入し、ＴＦＥガスを導入してゲージ圧力で０．７ＭＰａまで昇圧した。引き続き５％過硫酸アンモニウム水溶液３０ｇを注入して重合を開始した。

【００７４】
重合により消費されたＴＦＥを補給するため、連続的にＴＦＥガスを供給してオートクレーブの圧力を０．７ＭＰａに保つようにした。さらに供給したＴＦＥに対して、質量比で０．６５倍に相当する量の$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$を連続的に供給して重合を継続した。
【００７５】
供給したＴＦＥが７８０ｇになった時点で、オートクレーブの圧力を開放し、重合を停止した。その後室温まで冷却し、SO_2Fを含むイオン性基含有パーフルオロ系ポリマーを約２８質量％含有する、やや白濁したイオン性基含有パーフルオロ系ポリマー水性分散体４４５０ｇを得た。
【００７６】
得られたイオン性基含有パーフルオロ系ポリマー水性分散体４２００ｇに対し、４８重量％ＫＯＨを７８０ｇと純水２８２０ｇを加え、８０℃で２０時間反応させることにより、イオン性基含有パーフルオロ系ポリマーｂ３の水性分散体９４８０ｇを得た。
【００７７】
【化８】

【化８】



(G7)

【００７８】
［実施例１］
イソプロピルアルコール６０００ｇ、ＮＭＰ２０００ｇ、水２０００ｇの混合溶媒を貧溶媒として用い、合成例１で得られたブロックポリマーｂ１溶液１０００ｇを精製した。
【００７９】
図２に示した押出部に貧溶媒を１０００ｇ／ｍｉｎの流量で流し、孔径３ｍｍの電解質ポリマー吐出口から、合成例１で得られたブロックポリマーｂ１溶液を１００ｇ／ｍｉｎの流量でストランド状に吐出した（押出工程）。吐出後５秒かけて貧溶媒が通過する長さの配管を設けたのち、切断部を設けた。切断部にはプライミクス社製ホモミックラインフローＬＦ－１００を用い、３０００ｒｐｍでストランド状電解質ポリマーを切断し、長さ２０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た（切断工程）。チョップドストランド状電解質ポリマーと貧溶媒を、５０Ｌの反応釜で１時間攪拌により混合したのち（溶媒交換工程）、反応釜から抜き出し、小型バスケット式遠心分離により固液分離した（固液分離工程）。その後、イソプロピルアルコール８０００ｇ、水２０００ｇの混合溶媒で洗浄した（洗浄工程）。当該固液分離工程と洗浄工程を３回繰り返して行った後、１００℃、1.0×10^{-3}ＭＰａにて４８時間真空乾燥することで（乾燥工程）、精製電解質ポリマーを得た。
【００８０】
工程通過性は良好で、収率は８５％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は$22\ \mu S/cm^{-1}$であった。
【００８１】
得られた精製電解質ポリマー２０ｇをＮ－メチル－１－ピロリドン８０ｇに溶解し、ガラス繊維フィルターを用いて加圧ろ過後、アプリケーターを用いてポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延塗布し、１５０℃にて１時間乾燥し、電解質膜を得た。５０℃で１０重量％硫酸水溶液に２４時間浸漬してプロトン置換した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、1.8×10^{-10}ｋｍｏｌ／ｓ／m^2／ｋＰａであった。

【００８２】
［実施例２］
電解質ポリマー吐出口径を１ｍｍとした以外は実施例１と同様にして、長さ２０ｍｍ、直径１ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は８０％となった。得られた電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は１８μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００８３】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．６×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００８４】
［実施例３］
電解質ポリマー吐出口径を１０ｍｍとした以外は実施例１と同様にして、長さ２０ｍｍ、直径１０ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は８６％となった。得られた電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は３６μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００８５】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．９×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００８６】
［実施例４］
切断部のプライミクス社製ホモミックラインフローの回転数を８０００ｒｐｍとした以外は実施例１と同様にして、長さ５ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。固液分離工程で濾布に詰まりが発生したため、収率は７２％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は１６μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００８７】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．６×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００８８】
［実施例５］
切断部にニクニ社製湿式破砕機サンカッタＣ１２５Ｈを用いた以外は実施例１と同様にして、長さ３０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は８６％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は２０μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００８９】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．７×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００９０】
［実施例６］
押出部と切断部の間に、３秒かけて貧溶媒が通過する長さの配管を設けた以外は実施例１と同様にして、長さ２０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は８４％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は２４μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００９１】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．８×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００９２】
［実施例７］
イソプロピルアルコール８０００ｇ、水２０００ｇの混合溶媒を貧溶媒として用いた以外は実施例１と同様にして、長さ２０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は８２％となった。得られた精製電解質ポリ

マーについて、上澄み液の導電率は４９μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００９３】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、２．１×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００９４】
［実施例８］
イソプロピルアルコール７０００ｇ、ＮＭＰ１０００ｇ、水２０００ｇの混合溶媒を貧溶媒として用い、合成例２で合成したブロックコポリマーｂ２を精製した以外は実施例１と同様にして、長さ２０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は８１％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は２９μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００９５】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、２．８×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００９６】
［実施例９］
切断部にニクニ社製湿式破砕機サンカッタＣ１２５Ｈを用いた以外は実施例８と同様にして、長さ３０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は８２％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は２７μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００９７】
実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、２．９×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【００９８】
［実施例１０］
ジエチレングリコールジメチルエーテル９５００ｇ、水５００ｇの混合溶媒を貧溶媒として用い、合成例３で合成したイオン性基含有パーフルオロ系ポリマーｂ３水系分散体１０００ｇを精製した以外は実施例１と同様にして、長さ２０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は７６％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は２４μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【００９９】
得られた精製電解質ポリマー２０ｇ、水４０ｇ、イソプロピルアルコール４０ｇをステンレス製攪拌式オートクレーブに仕込み、分散させた。ガラス繊維フィルターを用いて加圧ろ過後、アプリケーターを用いてガラス基板上に流延塗布し、１５０℃にて１時間乾燥し、電解質膜を得た。５０℃で１０重量％硫酸水溶液に２４時間浸漬してプロトン置換、脱保護反応した後に、大過剰量の純水に２４時間浸漬して充分洗浄し、膜厚１５μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．４×１０$^{-9}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【０１００】
［実施例１１］
切断部にニクニ社製湿式破砕機サンカッタＣ１２５Ｈを用いた以外は実施例１０と同様にして、長さ３０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。工程通過性は良好で、収率は７８％となった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は２５μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。
【０１０１】
実施例１０と同様に、膜状に加工し、膜厚１５μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．６×１０$^{-9}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋＰａであった。
【０１０２】
［実施例１２］
押出部と切断部の間に、０．５秒かけて貧溶媒が通過する長さの配管を設けた以外は実

施例１と同様にして、長さ２０ｍｍ、直径３ｍｍのチョップドストランド状電解質ポリマーを得た。ホモミックラインフローに詰まりが発生し、収率は５３％であった。得られた精製電解質ポリマーについて、上澄み液の導電率は２７μＳ／ｃｍ$^{-1}$であった。

【０１０３】

実施例１と同様に、膜状に加工し、膜厚１０μｍの高分子電解質膜を得た。得られた高分子電解質膜の水素透過度は、１．８×１０$^{-10}$ｋｍｏｌ／ｓ／ｍ^{2}／ｋであった。

【０１０４】

【表１】

【表1】

	電解質ポリマー	製造方法					評価結果		
		貧溶媒	吐出径	吐出から切断までの時間（秒）	チョップドストランド状電解質ポリマー		上澄み液の導電率（μS／cm^{-1}）	収率（%）	電解質膜
					長さ（mm）	径（mm）			水素透過度（kmol／s／m^{2}／kPa）
実施例1	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=3:1:1	3mmφ	5	20	3	22	85	1.8×10^{-10}
実施例2	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=3:1:1	1mmφ	5	20	1	18	80	1.6×10^{-10}
実施例3	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=3:1:1	10mmφ	5	20	10	36	86	1.9×10^{-10}
実施例4	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=3:1:1	3mmφ	5	5	3	16	72	1.6×10^{-10}
実施例5	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=3:1:1	3mmφ	5	30	3	20	86	1.7×10^{-10}
実施例6	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=3:1:1	3mmφ	3	20	3	24	84	1.8×10^{-10}
実施例7	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:水=4:1	3mmφ	5	20	3	42	86	2.1×10^{-10}
実施例8	b2	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=7:1:2	3mmφ	5	20	3	29	81	2.8×10^{-10}
実施例9	b2	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=7:1:2	3mmφ	5	30	3	27	82	2.9×10^{-10}
実施例10	b3	ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ:水=19:1	3mmφ	5	20	3	24	76	1.4×10^{-9}
実施例11	b3	ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙｼﾞﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ:水=19:1	3mmφ	5	30	3	25	78	1.6×10^{-9}
実施例12	b1	ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙｺｰﾙ:NMP:水=3:1:1	3mmφ	0.5	20	3	27	53	1.8×10^{-10}

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００７－０３９５２５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／１１８６４８（WO，Ａ１）
特開平０８－０７３６０４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２５６６４８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ３／００－３／２８；９９／００
Ｃ０８Ｊ５／００－５／０２；５／１２－５／２２，１０６
Ｂ２９Ｂ７／００－１１／１４；１３／００－１５／０６
Ｂ２９Ｃ３１／００－３１／１０；３７／００－３７／０４；７１／００－７１／０２
Ｂ２９Ｃ４８／００－４８／９６
Ｃ０８Ｇ６５／００－６７／０４