

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 8 月 27 日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/125697 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053909
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 13 日(13.02.2015)
- (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 2014-031018 2014 年 2 月 20 日(20.02.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1
Okayama (JP).
- (72) 発明者: 俊成 謙太(TOSHINARI, Kenta); 〒
3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株
式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 小野 友裕(ONO, To-
mohiro); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘 4 1
番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 須郷 望
(SUGOH, Nozomu); 〒3050841 茨城県つくば市御幸
が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号

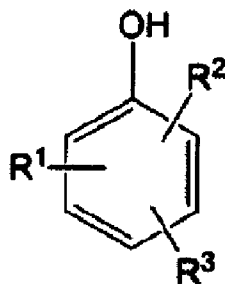
虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事
務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYELECTROLYTE FILM

(54) 発明の名称: 高分子電解質膜



(1)

(57) Abstract: Provided is a polyelectrolyte film that is obtained by performing a crosslinking treatment after forming a composition that contains: a block copolymer (Z) comprising a polymer block (A) that has an ion-conducting group and that comprises a structural unit that is derived from an aromatic vinyl compound and an amorphous polymer block (B) that does not have an ion-conducting group and that comprises a structural unit that is derived from an unsaturated aliphatic hydrocarbon; and a compound (X) that is represented by formula (1) (in the formula, R¹ represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, or an alkyl group that has 1-4 carbon atoms, R² represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group that has 1-4 carbon atoms, or an alkoxy group that has 1-4 carbon atoms, and R³ represents a hydroxyalkyl group that has 1-4 carbon atoms).

(57) 要約: 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有する重合体ブロック (A) と、不飽和脂肪族炭化水素に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有さない非晶性の重合体ブロック (B) とを含むブロック共重合体 (Z) および一般式 (1) で示される化合物 (X) を含有する組成物を、成形後に架橋処理してなる高分子電解質膜。(式中、R¹は水素原子、水酸基または炭素数 1~4 のアルキル基を表し、R²は水素原子、水酸基、炭素数 1~4 のアルキル基または炭素数 1~4 のアルコキシ基を表し、R³は炭素数 1~4 のヒドロキシアルキル基を表す。)



WO 2015/125697 A1

明 細 書

発明の名称： 高分子電解質膜

技術分野

[0001] 本発明は、固体高分子型燃料電池に有用な高分子電解質膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、効率の高い発電システムとして燃料電池が注目されている。燃料電池は、電解質の種類によって、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、リン酸型、固体高分子型等に分類される。これらのうち、高分子電解質膜を電極（アノードおよびカソード）で挟んだ構造からなり、アノードに還元剤からなる燃料（通常は水素またはメタノール）を、カソードに酸化剤（通常は空気）を、それぞれ供給して発電する固体高分子型燃料電池は、低温作動性、小型軽量化等の観点から、自動車用電源、ポータブル機器電源、家庭用コージェネレーションシステム等への適用が検討されている。

[0003] 固体高分子型燃料電池に用いる高分子電解質膜の材料としては、化学的な安定性からパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子がしばしば用いられているが、フッ素を含有するため、生産時および廃棄時の環境負荷が課題となる。

[0004] このような事情から近年、フッ素を含有しない材料（非フッ素系材料）からなる高分子電解質膜が求められている。例えば、スルホン酸基を導入したポリエーテルエーテルケトン（PEEK）からなる高分子電解質膜が知られている（特許文献1参照）。かかる高分子電解質膜は耐熱性に優れるものの、硬質で脆いことから、割れやすく実用性に乏しい。

[0005] 一方、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有する重合体ブロックおよびフレキシブルな重合体ブロックを含むブロック共重合体からなる高分子電解質膜が知られている（特許文献2参照）。かかる高分子電解質膜は柔軟で割れにくく、上記イオン伝導性基を有する重合体ブロックがフレキシブルな重合体ブロックとミクロ相分離してイオン伝導

性チャンネルを形成するため、イオン伝導性に優れる。

[0006] 一方、水素を燃料とする固体高分子型燃料電池において、高出力化のために使用温度を上げることが要求されており、かかる要求に応えるため高分子電解質膜の熱水（たとえば90℃以上）に対する耐久性（耐熱水性）の向上、具体的には熱水による高分子電解質膜の溶出の抑制や、これに伴う高温下での長時間の運転における電圧低下を抑制する方策が検討されている。

[0007] 例えば、上記フレキシブルな重合体ブロックをビニル系化合物に由来する構造単位として、該フレキシブルな重合体ブロックを1, 2-ポリブタジエンなどで架橋したブロック共重合体を主成分とすることで高分子電解質膜の耐熱水性が高まることが知られている（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平6-93114号公報

特許文献2：国際公開第2006/070929号

特許文献3：国際公開第2012/043400号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、固体高分子型燃料電池のさらなる高出力化に向けて、なお耐熱水性を改善する余地がある。

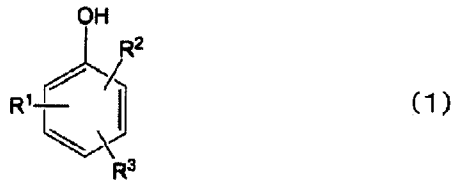
[0010] したがって、本発明の目的は、非フッ素系材料からなり、柔軟で割れにくく、耐熱水性に優れる高分子電解質膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明によれば上記の目的は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有する重合体ブロック（A）（以下、単に「重合体ブロック（A）」と称する）と、不飽和脂肪族炭化水素に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有さない非晶性の重合体ブロック（B）（以下、単に「重合体ブロック（B）」と称する）とを含むブロック共重合体（

Z) および下記一般式 (1) で示される化合物 (X) (以下、単に「化合物 (X)」と称する) を含有する組成物を、成形後に架橋処理してなる高分子電解質膜を提供することで達成される。

[0012] [化1]



[0013] (式中、 R^1 は水素原子、水酸基または炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 R^3 は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表す。)

発明の効果

[0014] 本発明によれば、非フッ素系材料からなり、柔軟で割れにくく耐熱水性に優れる高分子電解質膜を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の固体高分子型燃料電池の、運転時間と電圧との関係を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] [高分子電解質膜]

本発明の高分子電解質膜は、重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) とを含むブロック共重合体 (Z) および化合物 (X) を含有する組成物を、成形後に架橋処理してなる。

[0017] 本発明の高分子電解質膜において、重合体ブロック (A) および重合体ブロック (B) は、ミクロ相分離構造を形成している。この結果、重合体ブロック (A) を含む相がイオン伝導性チャンネルを形成するので、良好なイオン伝導性を示す。

なおここで、「ミクロ相分離」とは微視的な意味での相分離を意味し、より詳しくは、形成されるドメインサイズが可視光の波長 (3800～780

0 Å) 以下である相分離を意味するものとする。

[0018] 本発明の高分子電解質膜の膜厚は、機械的強度、ハンドリング性等の観点から、4～170 μmの範囲が好ましく、8～115 μmの範囲がより好ましく、10～70 μmの範囲がさらに好ましく、12～50 μmの範囲が特に好ましい。膜厚が4 μm以上であれば、高分子電解質膜の機械的強度、燃料の遮断性およびハンドリング性が良好であり、膜厚が170 μm以下であれば、高分子電解質膜のイオン伝導性が良好である。

[0019] 本発明の高分子電解質膜は、重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)とを含むブロック共重合体(Z)および化合物(X)を含有する組成物を、成形後に架橋処理してなる少なくとも1層の高分子電解質層を含む複層膜であってもよい。

[0020] (ブロック共重合体(Z))

ブロック共重合体(Z)は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有さない重合体ブロック(A₀) (以下、単に「重合体ブロック(A₀)」と称する)と重合体ブロック(B)とを含むブロック共重合体(Z₀)の、重合体ブロック(A₀)にイオン伝導性基を導入することで得られる。

[0021] ブロック共重合体(Z₀)の数平均分子量(M_n)は特に制限されないが、通常10,000～300,000の範囲が好ましく、15,000～250,000の範囲がより好ましく、40,000～200,000の範囲がさらに好ましく、70,000～180,000の範囲が特に好ましい。ブロック共重合体(Z₀)のM_nが10,000以上、特に70,000以上であると、得られる高分子電解質膜の引張破断伸び性能が高く、300,000以下、特に180,000以下であるとブロック共重合体(Z)および化合物(X)を含有する組成物は成形性に優れ、製造上も有利になる。なお、本明細書中においてM_nは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定された標準ポリスチレン換算値を意味する。

[0022] ブロック共重合体(Z)のイオン交換容量は0.4～4.5 meq/gの

範囲が好ましく、 $0.8 \sim 3.2 \text{ meq/g}$ の範囲がより好ましく、 $1.3 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲がさらに好ましく、 $1.8 \sim 2.8 \text{ meq/g}$ の範囲が特に好ましい。本発明で得られる高分子電解質膜は、かかるイオン交換容量が 0.4 meq/g 以上であることでイオン伝導性が良好であり、 4.5 meq/g 以下であることで膨潤しにくい。ブロック共重合体（Z）のイオン交換容量は、酸価滴定法を用いて算出できる。

[0023] また、ブロック共重合体（Z）は、重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）を、それぞれ1つ有していてもよいし、複数有していてもよい。重合体ブロック（A）を複数有する場合、それらの構造（構造単位の種類、重合度、イオン伝導性基の種類や導入割合等）は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。また、重合体ブロック（B）を複数有する場合、それらの構造（構造単位の種類、重合度等）は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。

[0024] ブロック共重合体（Z）における重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）の結合配列に特に制限はない。なお、重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）は側鎖であってもよく、すなわちブロック共重合体（Z）はグラフト共重合体を包含する。

当該ブロック共重合体（Z）における、重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）の結合配列の例として、A-B型ジブロック共重合体（A、Bはそれぞれ、重合体ブロック（A）、重合体ブロック（B）を表す。以下同様）、A-B-A型トリブロック共重合体、B-A-B型トリブロック共重合体、A-B-A-B型テトラブロック共重合体、A-B-A-B-A型ペンタブロック共重合体、B-A-B-A-B型ペンタブロック共重合体、 $(A-B)_n D$ 型星形共重合体（Dはカップリング剤残基、 n は2以上の整数を表す。以下、同様）、 $(B-A)_n D$ 型星形共重合体等が挙げられ、本発明で得られる高分子電解質膜の機械的強度、イオン伝導性の観点から、A-B-A型トリブロック共重合体、A-B-A-B-A型ペンタブロック共重合体、 $(A-B)_n D$ 型星形共重合体が好ましく、A-B-A型トリブロック

共重合体がより好ましい。本発明の高分子電解質膜においては、これらのブロック共重合体は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0025] ブロック共重合体 (Z_0) における (重合体ブロック (A_0) の合計量) : (重合体ブロック (B) の合計量) は質量比で 95 : 5 ~ 5 : 95 の範囲であるのが好ましく、75 : 25 ~ 15 : 85 の範囲であるのがより好ましく、65 : 35 ~ 20 : 80 の範囲であるのがさらに好ましく、50 : 50 ~ 25 : 75 の範囲であるのが特に好ましい。質量比が前記範囲であれば、得られる高分子電解質膜はイオン伝導性、機械的強度および固体高分子型燃料電池の起動と停止に伴って湿潤と乾燥を繰り返した場合の耐久性 (起動停止耐久性) に優れる傾向となる。

[0026] <重合体ブロック (A) >

重合体ブロック (A) は、重合体ブロック (A_0) にイオン伝導性基を導入することで形成できる。イオン伝導性基は通常、重合体ブロック (A_0) の芳香環に導入する。

[0027] 重合体ブロック (A_0) は芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、かかる芳香族ビニル化合物が有する芳香環は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等の炭素環式芳香環であるのが好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

[0028] 前記重合体ブロック (A_0) を形成できる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルビフェニル、ビニルターフェニル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、4-フェノキシスチレン等が挙げられる。

[0029] また、上記の芳香族ビニル化合物のビニル基上の水素原子のうち、芳香環の α -位の炭素 (α -炭素) に結合した水素原子が他の置換基で置換されていてもよい。かかる置換基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基；クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロエチル基等の炭素数1～4のハロゲン化アルキル基；またはフェニル基等が挙げられる。 α -炭素に結合した水素原子がこれらの置換基で置換された芳香族ビニル化合物としては、 α -メチルスチレン、 α -メチル-4-メチルスチレン、 α -メチル-2-メチルスチレン、 α -メチル-4-エチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン等が挙げられる。

- [0030] 上記した重合体ブロック (A_0) を形成できる芳香族ビニル化合物のうち、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、 α -メチル-4-メチルスチレン、 α -メチル-2-メチルスチレン、ビニルビフェニルおよび1, 1-ジフェニルエチレンが好ましく、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンおよび1, 1-ジフェニルエチレンがより好ましく、スチレンおよび α -メチルスチレンがさらに好ましい。
- [0031] これら芳香族ビニル化合物を単量体として、1種を単独で、または2種以上を併用して重合することで重合体ブロック (A_0) を形成できる。2種以上の芳香族ビニル化合物を併用する場合の共重合形態はランダム共重合が好ましい。
- [0032] 本発明において重合体ブロック (A_0) は、本発明の効果を損なわない範囲内で1種または2種以上の芳香族ビニル化合物に由来しない他の構造単位を含んでいてもよい。かかる他の構造単位を形成できる単量体としては、例えばブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソプレン、1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘプタジエン等の炭素数4～8の共役ジエン；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の炭素数2～8のアルケン；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリ

ン酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；が挙げられる。この場合、これら他の単量体と、前述した芳香族ビニル化合物とを混合した後、重合に供するのが好ましい。これら他の構造単位は、重合体ブロック（A₀）を形成している構造単位の5モル%以下であることが好ましい。すなわち、重合体ブロック（A₀）を形成している構造単位のうち、95モル%以上が芳香族ビニル化合物に由来する構造単位であることが好ましい。

[0033] 重合体ブロック（A₀）1つあたりのM_nは通常1,000～100,000の範囲が好ましく、2,000～70,000の範囲がより好ましく、4,000～50,000の範囲がさらに好ましく、6,000～30,000の範囲が特に好ましい。M_nが1,000以上、特に6,000以上であればイオン伝導性が良好となる。M_nが100,000以下、特に30,000以下であれば耐熱水性が良好となり、且つブロック共重合体（Z）および化合物（X）を含有する上記組成物は成形性に優れ、製造上も有利となる。

[0034] 重合体ブロック（A₀）の有するイオン伝導性基としては、プロトン伝導性基が好ましく、 $-SO_3M$ または PO_3HM （式中、Mは水素原子、アンモニウムイオンまたはアルカリ金属イオンを表す）で表されるスルホン酸基、ホスホン酸基およびそれらの塩から選ばれる1種以上がより好ましく、スルホン酸基がさらに好ましい。

[0035] <重合体ブロック（B）>

重合体ブロック（B）は、不飽和脂肪族炭化水素に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有さない非晶性の重合体ブロックである。なお、重合体ブロック（B）の非晶性は、ブロック共重合体（Z）の動的粘弾性を測定して、結晶性オレフィン重合体由来の貯蔵弾性率の変化がないことで確認できる。

[0036] 上記重合体ブロック（B）を形成できる不飽和脂肪族炭化水素としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキ

セン、1-ヘプテン、1-オクテン等の炭素数2～8のアルケン；ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン等の炭素数7～10のビニルシクロアルカン；ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプテン、ビニルシクロオクテン等の炭素数7～10のビニルシクロアルケン；ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン等の炭素数4～8の共役ジエン；シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン等の炭素数5～8の共役シクロアルカジエン；等が挙げられ、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の炭素数2～8のアルケン；ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン等の炭素数4～8の共役ジエン；が好ましく、炭素数4～8のアルケンおよび炭素数4～8の共役ジエンがより好ましく、イソブテン、ブタジエンおよびイソプレンがさらに好ましく、ブタジエンおよびイソプレンが特に好ましい。これら不飽和脂肪族炭化水素を単量体として、1種を単独で、または2種以上を併用して重合して重合体ブロック（B）を形成する。2種以上の不飽和脂肪族炭化水素を併用する場合の共重合形態はランダム共重合が好ましい。

[0037] また、重合体ブロック（B）は、使用温度領域においてブロック共重合体（Z）に柔軟性を与えるという重合体ブロック（B）の効果を損なわない範囲で、不飽和脂肪族炭化水素に由来しない他の構造単位を含んでいてもよい。かかる他の構造単位を形成できる単量体としては、例えばスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；塩化ビニル等のハロゲン含有ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；等が挙げられる。この場合、これら他の単量体と、前述

した不飽和脂肪族炭化水素とを混合した後、重合に供するのが好ましい。これら他の構造単位は、重合体ブロック（B）を形成している構造単位の5モル％以下であることが好ましい。すなわち、重合体ブロック（B）を形成している構造単位のうち、95モル％以上が不飽和脂肪族炭化水素に由来する構造単位であることが好ましい。

[0038] 上記不飽和脂肪族炭化水素が炭素－炭素二重結合を複数有する場合、そのいずれが重合に用いられてもよく、例えば共役ジエンの場合には1, 2－結合または1, 4－結合のいずれであってもよい。共役ジエンを重合して形成した重合体ブロック（B）には通常、炭素－炭素二重結合が残存しているが、得られる高分子電解質膜の耐熱劣化性の向上等の観点から、ブロック共重合体（Z₀）を重合した後に水素添加反応（以下、「水添反応」と称する）を行い、かかる炭素－炭素二重結合を水素添加（以下、「水添」と称する）することが好ましい。かかる炭素－炭素二重結合の水素添加率（以下、「水添率」と称する）は30モル％以上が好ましく、50モル％以上がより好ましく、95モル％以上がさらに好ましい。

[0039] また、ブロック共重合体（Z₀）を重合した後にイオン伝導性基を導入してブロック共重合体（Z）とする場合に、重合体ブロック（B）が飽和炭化水素構造であれば、重合体ブロック（B）へのイオン伝導性基の導入が起こりにくいため好ましい。したがって、ブロック共重合体（Z₀）を重合した後に重合体ブロック（B）に残存する炭素－炭素二重結合の水添反応を行う場合は、イオン伝導性基を導入する前に行うことが望ましい。

なお、炭素－炭素二重結合の水添率は、¹H－NMR測定によって算出できる。

[0040] 重合体ブロック（B）1つあたりのM_nは通常5,000～250,000の範囲であるのが好ましく、7,000～200,000の範囲であるのがより好ましく、15,000～150,000の範囲であるのがさらに好ましく、30,000～100,000の範囲であるのが特に好ましい。M_nが5,000以上、特に30,000以上であれば機械的強度が特に良好

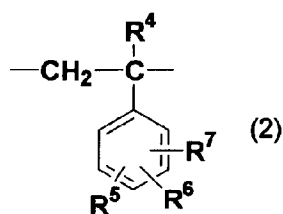
となり、燃料電池内で湿潤（起動）と乾燥（停止）を繰り返す起動停止耐久性に優れる。Mnが250,000以下、特に100,000以下であればブロック共重合体（Z）は成形性に優れ、製造上も有利となる。

[0041] <他の重合体ブロック（C）>

ブロック共重合体（Z）は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有さない重合体ブロック（C）をさらに含んでもよい。本発明の高分子電解質膜において、重合体ブロック（C）は、重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）とミクロ相分離構造を形成する。

[0042] 重合体ブロック（C）は、製造上の優位性から、下記の一般式（2）で示される芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなることが好ましい。

[0043] [化2]



[0044] （式中、R⁴は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁵は炭素数3～8のアルキル基を表し、R⁶およびR⁷はそれぞれ独立して水素原子または炭素数3～8のアルキル基を表す。）

[0045] 重合体ブロック（C）が、芳香環上に少なくとも1つの炭素数3～8のアルキル基を有する芳香族ビニル化合物に由来する構造単位であると、ブロック共重合体（Z₀）にイオン伝導性基を導入してブロック共重合体（Z）を製造する際に、重合体ブロック（A₀）に選択的にイオン伝導性基を導入することができる。

[0046] 上記一般式（2）で示される構造単位を形成するための芳香族ビニル化合物としては、4-プロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-ブチルスチレン、4-イソブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-オクチルスチレン、α-メチル-4-tert-ブチルスチレン、α-メ

チルー4-イソプロピルスチレン等が挙げられ、4-tert-ブチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、 α -メチルー4-tert-ブチルスチレン、 α -メチルーイソプロピルスチレンがより好ましく、4-tert-ブチルスチレンがさらに好ましい。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の芳香族ビニル化合物を併用する場合の共重合形態はランダム共重合が好ましい。

[0047] 重合体ブロック(C)は、本発明の効果を損なわない範囲内で、1種または2種以上の芳香族ビニル化合物に由来しない他の構造単位を含んでいてもよい。かかる他の構造単位を形成できる単量体としては、例えばブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、2-エチルー1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン等の炭素数4~8の共役ジエン；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の炭素数2~8のアルケン；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；が挙げられる。この場合、これら他の単量体と、前述した芳香族ビニル化合物との共重合形態はランダム共重合が好ましい。これら他の構造単位は、重合体ブロック(C)を形成している構造単位の5モル%以下であることが好ましい。すなわち、重合体ブロック(C)を形成している構造単位のうち、95モル%以上が芳香族ビニル化合物に由来する構造単位であることが好ましい。

[0048] 重合体ブロック(C)1つあたりのM_nは通常1,000~50,000の範囲であるのが好ましく、1,500~30,000の範囲であるのがより好ましく、2,000~20,000の範囲であるのがさらに好ましい。かかるM_nが1,000以上であれば、本発明で得られる高分子電解質膜の機械的強度が優れる傾向となり、50,000以下であれば、ブロック共重

合体（Z）および化合物（X）を含有する上記組成物は成形性に優れ、製造上も有利になる。

[0049] 本発明で用いるブロック共重合体（Z）が重合体ブロック（C）を含む場合の配列の例として、A-B-C型トリブロック共重合体（A、B、Cはそれぞれ、重合体ブロック（A）、重合体ブロック（B）、重合体ブロック（C）を表す。以下同様）、A-B-C-A型テトラブロック共重合体、A-B-A-C型テトラブロック共重合体、B-A-B-C型テトラブロック共重合体、A-B-C-B型テトラブロック共重合体、A-C-B-C型テトラブロック共重合体、C-A-B-A-C型ペンタブロック共重合体、C-B-A-B-C型ペンタブロック共重合体、A-C-B-C-A型ペンタブロック共重合体、A-C-B-A-C型ペンタブロック共重合体、A-C-B-C-A-C型ヘキサブロック共重合体、C-A-B-C-A-C型ヘキサブロック共重合体、A-C-A-C-B-C型ヘキサブロック共重合体、A-C-A-C-B-C-A型ヘプタブロック共重合体、A-C-B-C-B-C-A型ヘプタブロック共重合体、C-A-C-B-C-A-C型ヘプタブロック共重合体、A-C-A-C-B-C-A-C型オクタブロック共重合体、A-C-B-C-B-C-A-C型オクタブロック共重合体、A-C-B-C-A-C-B-C型オクタブロック共重合体等が挙げられる。中でも、機械的強度、イオン伝導性の観点から、A-B-C型トリブロック共重合体、A-B-C-A型テトラブロック共重合体、A-B-A-C型テトラブロック共重合体、A-C-B-C型テトラブロック共重合体、C-A-B-A-C型ペンタブロック共重合体、C-B-A-B-C型ペンタブロック共重合体、A-C-B-C-A型ペンタブロック共重合体、A-C-B-A-C型ペンタブロック共重合体、A-C-B-C-A-C型ヘキサブロック共重合体、C-A-B-C-A-C型ヘキサブロック共重合体、A-C-A-C-B-C型ヘキサブロック共重合体、A-C-A-C-B-C-A型ヘプタブロック共重合体、A-C-B-C-B-C-A型ヘプタブロック共重合体、C-A-C-B-C-A-C型ヘプタブロック共重合体、A-C-

A-C-B-C-A-C型オクタブロック共重合体、A-C-B-C-B-C-A-C型オクタブロック共重合体、A-C-B-C-A-C-B-C型オクタブロック共重合体が好ましく、A-C-B-C型テトラブロック共重合体、A-C-B-C-A型ペンタブロック共重合体、A-C-B-C-A-C型ヘキサブロック共重合体、A-C-A-C-B-C-A-C型オクタブロック共重合体がより好ましく、A-C-B-C-A型ペンタブロック共重合体、A-C-A-C-B-C-A-C型オクタブロック共重合体がさらに好ましい。本発明の高分子電解質膜においては、これらのブロック共重合体は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0050] 本発明の高分子電解質膜を構成するブロック共重合体（Z）が重合体ブロック（C）を含む場合、ブロック共重合体（Z₀）に占める重合体ブロック（C）の含有量は5～50質量%の範囲であるのが好ましく、7～40質量%の範囲であるのがより好ましく、10～30質量%の範囲であるのがさらに好ましい。かかる含有量が5質量%以上であると、得られる高分子電解質膜は耐熱水性に優れる傾向となり、50質量%以下であると、得られる高分子電解質膜は起動停止耐久性に優れる傾向となる。

[0051] <ブロック共重合体（Z₀）の製造>

本発明の高分子電解質膜を構成するブロック共重合体（Z）は、前述した各単量体を重合して、重合体ブロック（A₀）と重合体ブロック（B）とを含むブロック共重合体（Z₀）を製造した後、重合体ブロック（A₀）にイオン伝導性基を導入する方法によって製造できる。

[0052] ブロック共重合体（Z₀）の製造方法は適宜選択できるが、リビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法およびリビングカチオン重合法から選ばれる重合法によって、前述した各単量体を重合する方法が好ましい。

[0053] ブロック共重合体（Z₀）の製造方法の具体例として、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロック（A₀）と、共役ジエンに由来する構造単位からなる重合体ブロック（B）を成分とするブロック共重合体（Z₀）を製造する方法としては、

(1) シクロヘキサン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、20～100℃の温度条件下で、芳香族ビニル化合物、共役ジエン、芳香族ビニル化合物を逐次アニオン重合させA-B-A型ブロック共重合体を得る方法；

(2) シクロヘキサン溶媒中でアニオン重合開始剤を用いて、20～100℃の温度条件下で芳香族ビニル化合物、共役ジエンを逐次アニオン重合させた後、安息香酸フェニル等のカップリング剤を添加してA-B-A型ブロック共重合体を得る方法；

(3) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1～10質量%濃度の極性化合物の存在下、-30～30℃の温度にて、5～50質量%濃度の芳香族ビニル化合物をアニオン重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンをアニオン重合させた後、安息香酸フェニル等のカップリング剤を添加して、A-B-A型ブロック共重合体を得る方法；
等が挙げられる。

また、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロック(A₀)と、イソブテンに由来する構造単位からなる重合体ブロック(B)を成分とするブロック共重合体(Z₀)を製造する方法としては、

(4) ハロゲン系／炭化水素系混合溶媒中、-78℃で、2官能性ハロゲン化開始剤を用いて、ルイス酸存在下でイソブテンをカチオン重合させた後、芳香族ビニル化合物をカチオン重合させて、A-B-A型ブロック共重合体を得る方法；
等が挙げられる。

なお、必要に応じて、上記アニオン重合やカチオン重合において反応させる成分を変えたり、追加したりすることによって、ブロック共重合体の成分として、重合体ブロック(C)を加えることができる。

[0054] <ブロック共重合体(Z)の製造>

ブロック共重合体(Z₀)にイオン伝導性基を導入して、ブロック共重合体(Z)を製造する方法について以下に述べる。

[0055] まず、該ブロック共重合体(Z₀)にスルホン酸基を導入する方法について

述べる。スルホン酸基の導入（スルホン化）は、公知の方法で行える。例えば、ブロック共重合体（Z₀）の有機溶媒溶液や懸濁液を調製し、かかる溶液や懸濁液に後述するスルホン化剤を添加し混合する方法や、ブロック共重合体（Z₀）に直接ガス状のスルホン化剤を添加する方法が挙げられる。

[0056] スルホン化剤としては、硫酸；硫酸と酸無水物との混合物系；クロロスルホン酸；クロロスルホン酸と塩化トリメチルシリルとの混合物系；三酸化硫黄；三酸化硫黄とトリエチルホスフェートとの混合物系；2，4，6-トリメチルベンゼンスルホン酸に代表される芳香族有機スルホン酸等が例示される。これらのうち、硫酸と酸無水物との混合物系が好ましい。また、使用する有機溶媒としては、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、ヘキサン等の直鎖脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素、ニトロベンゼン等の電子求引基を有する芳香族化合物等が例示できる。

[0057] 次に、ブロック共重合体（Z₀）にホスホン酸基を導入する方法について述べる。ホスホン酸基の導入（ホスホン化）は、公知の方法で行える。例えば、重合体ブロック（A₀）の芳香環に塩化アルミニウム存在下でハロメチルエーテルを反応させてハロメチル基を導入し、次いで三塩化リンおよび塩化アルミニウムと反応させてリン誘導体に置換したのち、加水分解によってホスホン酸基に変換する方法；および前記芳香族ビニル化合物の芳香環に三塩化リンと無水塩化アルミニウムを反応させて導入したホスフィン酸基を硝酸により酸化してホスホン酸基に変換する方法が挙げられる。

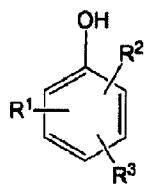
[0058] ブロック共重合体（Z）における、重合体ブロック（A）が有する芳香族ビニル化合物に由来する構造単位に対するイオン伝導性基の導入率（スルホン化率、ホスホン化率等）は、¹H-NMRを用いて算出することができる。

[0059] <化合物（X）>

化合物（X）は、下記一般式（1）で示される化合物である。

[0060]

[化3]



(1)

[0061] (式中、 R^1 は水素原子、水酸基または炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 R^3 は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表す。)

[0062] 炭素数1～4のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロシプロピル基、2-ヒドロシプロピル基、3-ヒドロシプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロシブチル基、2-ヒドロシブチル基、3-ヒドロシブチル基、4-ヒドロシブチル基等が挙げられ、炭素数1または2のヒドロキシアルキル基が好ましく、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基および2-ヒドロキシエチル基が好ましい。

[0063] 化合物(X)はヒドロキシフェニル基と炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、好ましくは炭素数1または2のヒドロキシアルキル基を有するので、親水性の重合体ブロック(A)を含む相に選択的に存在すると推定され、このため、親水性の重合体ブロック(A)が選択的に架橋することで高分子電解質膜の柔軟性を損なうことなく、耐熱水性が向上すると考えられる。

[0064] 化合物(X)の具体例としては、4-ヒドロキシベンジルアルコール、バニリルアルコール、3,4-ジヒドロキシベンジルアルコール、2,6-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)エタノール、2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)エチルアルコール、4-ヒドロキシ-3-メトキシ- α -メチルベンジルアルコール、3-(4-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロパノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-1

ープロパノール、2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-プロパノール、4-（4-ヒドロキシフェニル）-1-ブタノール、4-（4-ヒドロキシフェニル）-2-ブタノール、3-（4-ヒドロキシフェニル）-2-メチルプロパノール、3-（4-ヒドロキシフェニル）-1-ブタノール、1-（4-ヒドロキシフェニル）-2-メチル-2-プロパノール、3-（4-ヒドロキシフェニル）-2-ブタノール、2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-メチル-1-プロパノールなどが挙げられる。

中でも、高分子電解質膜の耐熱水性の観点から、4-ヒドロキシベンジルアルコール、バニリルアルコール、3, 4-ジヒドロキシベンジルアルコール、2, 6-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2-（3, 4-ジヒドロキシフェニル）エチルアルコール、2-（4-ヒドロキシフェニル）エタノール、4-ヒドロキシ-3-メトキシ- α -メチルベンジルアルコールが好ましく、バニリルアルコールまたは2-（4-ヒドロキシフェニル）エタノールがより好ましい。

[0065] 化合物（X）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

組成物中の化合物（X）の含有量は、高分子電解質膜の耐熱水性の観点から、ブロック共重合体（Z）100質量部に対して0.01～25質量部の範囲が好ましく、0.1～20質量部の範囲がより好ましく、1～10質量部の範囲がさらに好ましく、4～6質量部の範囲が特に好ましい。

[0066] <高分子電解質膜の製造方法>

次に、本発明の高分子電解質膜の製造方法について説明する。通常、高分子電解質膜は高分子電解質であるブロック共重合体（Z）、化合物（X）および溶媒を含有する流動性組成物を調製し、該流動性組成物を基板上に塗工した後、溶媒を除去することで、ブロック共重合体（Z）および化合物（X）を含有する組成物よりなる成形体を得、該成形体を架橋処理することで得られる。

[0067] 上記流動性組成物に用いることができる溶媒としては、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；

ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の直鎖脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素；テトラヒドロフラン等のエーテル、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール；が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよいが、各ブロック共重合体（Z）が含む重合体ブロックの溶解性または分散性の観点から、混合溶媒を用いることが好ましい。好ましい組み合わせの混合溶媒としては、トルエンとイソブタノールの混合溶媒、キシレンとイソブタノールの混合溶媒、トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、シクロヘキサンとイソプロパノールの混合溶媒、シクロヘキサンとイソブタノールの混合溶媒、テトラヒドロフラン溶媒、テトラヒドロフランとメタノールの混合溶媒、トルエンとイソブタノールとオクタンの混合溶媒、トルエンとイソプロパノールとオクタンの混合溶媒が挙げられ、トルエンとイソブタノールの混合溶媒、キシレンとイソブタノールの混合溶媒、トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、トルエンとイソブタノールとオクタンの混合溶媒、トルエンとイソプロパノールとオクタンの混合溶媒がより好ましい。

[0068] 上記流動性組成物は、溶媒中に、ブロック共重合体（Z）および化合物（X）を溶解または分散させて調製する。必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、架橋剤、軟化剤、フェノール系安定剤、イオウ系安定剤、リン系安定剤等の各種安定剤、無機充填剤、光安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、発泡剤、顔料、染料、漂白剤、カーボン繊維等の各種添加剤を併せて溶解または分散させてもよい。流動性組成物中の溶媒以外の成分（固形分）中のブロック共重合体（Z）の含有量は、得られる高分子電解質膜のイオン伝導性観点から、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることがさらに好ましい。

[0069] 上記流動性組成物に用いることができる軟化剤としては、パラフィン系、ナフテン系、アロマ系のプロセスオイル等の石油系軟化剤；流動パラフィン、植物油系軟化剤、可塑剤等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても

、2種以上を併用してもよい。

[0070] 上記流動性組成物に用いることができる安定剤としては、2, 6-ジtert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、オクタデシル-3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス-(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等のフェノール系安定剤；ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート等のイオウ系安定剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等のリン系安定剤が挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0071] 上記流動性組成物に用いることができる無機充填剤としては、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、ガラス繊維、マイカ、カオリン、酸化チタン、モンモリロナイト、アルミナが挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

- [0072] 流動性組成物中のブロック共重合体（Z）の濃度は、分子量、組成、イオン交換基容量によって適宜選択することができるが、生産性の観点から、5～20質量%であることが好ましい。
- [0073] 上記流動性組成物は、通常、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ガラス等からなる平滑な基板上に塗工する。塗工方法としては、コーターやアプリケーション等を用いて塗工する方法が挙げられる。
- [0074] また流動性組成物を多孔質の基板（多孔質基板）上に例えばディップニップ法、コーターやアプリケーション等を用いる方法等で塗工してもよい。この場合、通常、多孔質基板に流動性組成物の少なくとも一部が含浸する。流動性組成物の少なくとも一部が含浸した多孔質基板は、架橋後に、高分子電解質膜の一部を構成することで補強材として機能する。多孔質基板としては、織布、不織布等の繊維状基材や、微細な貫通孔を有するフィルム状基材等を用いることができる。フィルム状基材としては燃料電池用細孔フィリング用膜等が挙げられる。強度の観点から多孔質基板は繊維状基材が好ましく、不織布がより好ましい。該繊維状基材を構成する繊維としては、アラミド繊維、ガラス繊維、セルロース繊維、ナイロン繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維が挙げられ、強度上の観点から全芳香族系のポリエステル繊維やアラミド繊維がより好ましく、全芳香族系の液晶ポリエステル繊維がさらに好ましい。
- [0075] 上記流動性組成物を上記のようにして基板上に塗工した後、溶媒を除去することで膜状に成形できる。溶媒を除去する温度は、ブロック共重合体（Z）が分解しない範囲で任意に選択でき、複数の温度を任意に組み合わせてもよい。溶媒の除去は、通風条件下または真空条件下等で行うことができ、これらを任意に組み合わせてもよい。具体的には、熱風乾燥機中にて60～120℃で4分間以上乾燥させて溶媒を除去する方法；熱風乾燥機中にて120～140℃で2～4分間乾燥させて溶媒を除去する方法；25℃で1～3時間、予備乾燥させた後、熱風乾燥機中にて80～120℃で5～10分間かけて乾燥する方法；25℃で1～3時間、予備乾燥させた後、25～40

℃の雰囲気下、減圧条件下で1～12時間乾燥させる方法等が挙げられる。

良好な強靱性を有する高分子電解質膜を調製しやすい観点から、溶媒の除去は、熱風乾燥機中にて60～120℃で4分間以上かけて乾燥させる方法；25℃で1～3時間、予備乾燥させた後、熱風乾燥機中にて80～120℃程度で5～10分間かけて乾燥させる方法；25℃で1～3時間、予備乾燥させた後、25～40℃の雰囲気下、1.3kPa以下の減圧条件下で1～12時間乾燥させる方法等が好適に用いられる。

[0076] 高分子電解質膜を複層膜とする場合、例えば流動性組成物を基板に塗工した後、溶媒を除去して1層目を形成したのち、さらに該1層目上に別の高分子電解質を含む流動性組成物を塗工し、溶媒を除去することで2層目を形成する。同様に3層目以降を形成してもよい。また、それぞれ作製した高分子電解質膜を貼りあわせて複層膜としてもよい。

[0077] 上記流動性組成物を基板上に塗工し、溶媒を除去して得られる膜状の成形体を架橋処理することで、本発明の高分子電解質膜を形成できる。架橋処理方法としては、加熱、電子線などの活性エネルギー線照射などを好適に採用できる。また、上記加熱または活性エネルギー線照射による架橋処理は、溶媒の除去と同時に進めても、溶媒の除去後に進めてもよい。また、加熱または活性エネルギー線照射により架橋処理しながら溶媒除去を行った後に、さらに加熱または活性エネルギー線照射を行ってもよい。

加熱により架橋を行う場合、加熱温度としては50～250℃が好ましく、60～200℃がより好ましく、70～180℃がさらに好ましく、100～150℃が特に好ましい。また加熱時間としては0.1～400時間が好ましく、0.2～200時間がより好ましく、0.4～100時間がさらに好ましく、0.5～30時間が特に好ましい。加熱は大気下、窒素雰囲気下等で行うことができ、窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

活性エネルギー照射として、例えば電子線で架橋を行う場合、加速電圧は50～250kVの範囲、線量は100～800kGyの範囲とすることが好ましい。

なお、得られた高分子電解質膜が架橋されていることは、後述の耐熱水性の向上、ゲル分率の上昇、架橋密度の上昇等により確認することができる。

[0078] 高分子電解質膜のゲル分率は後述の実施例に記載の方法で測定でき、1%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、50%以上がさらに好ましく、80%以上が特に好ましい。ゲル分率が80%以上であれば、耐熱水性が特に良好となる傾向にある。

[0079] 高分子電解質膜の架橋密度は後述の実施例に記載の方法で算出でき、 $0.1 \times 10^{-5} \sim 100 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ の範囲が好ましく、 $0.5 \times 10^{-5} \sim 50 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ の範囲がより好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 40 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ の範囲がさらに好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 30 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ の範囲が特に好ましく、 $3 \times 10^{-5} \sim 15 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ の範囲が最も好ましい。架橋密度が $3 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ 以上であれば、耐熱水性が良好となる傾向にあり、 $15 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ 以下であれば、架橋後の引張破断伸び性能が向上する傾向となり、起動停止耐久性も良好となる傾向にある。

[0080] ポリエチレンテレフタレート（PET）、ガラス等からなる平滑な基板上に高分子電解質膜を形成した場合は、通常高分子電解質膜を基板から剥離する。なお、多孔質基板上に高分子電解質膜を形成し、該多孔質基板を高分子電解質膜の一部とする場合は剥離は不要である。

実施例

[0081] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されない。

[0082] （ブロック共重合体（Z）のイオン交換容量の測定）

ガラス容器中にブロック共重合体（Z）を秤量（秤量値 a （g））し、過剰量の塩化ナトリウム飽和水溶液（ $(300 \sim 500) \times a$ （ml））を添加して12時間攪拌した。フェノールフタレインを指示薬として、水中に発生した塩化水素を0.01規定のNaOH標準水溶液（力価 f ）にて滴定（滴定量 b （ml））した。

イオン交換容量は次式により求めた。

$$\text{イオン交換容量 (meq/g)} = (0.01 \times b \times f) / a$$

[0083] (ブロック共重合体 (Z₀) のM_nの測定)

M_nはGPC法により下記の条件で測定し、標準ポリスチレン換算で算出した。

装置：東ソー（株）製、商品名：HLC-8220GPC

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム：東ソー（株）製、商品名：TSK-GEL (TSKgel G3000HxL (76mm I.D. × 30cm) を1本、TSKgel Super Multipore HZ-M (46mm I.D. × 15cm) を2本の計3本を直列で接続)

カラム温度：40℃

検出器：RI

送液量：0.35ml/分

[0084] (¹H-NMRの測定条件)

後述する製造例1～3で得られたブロック共重合体 (Z₀) における各構造単位の含有率、並びに重合体ブロック (B) における1, 4-結合率及び水添率は下記の条件で¹H-NMRを測定した結果から算出した。

溶媒：重クロロホルム

測定温度：室温

積算回数：32回

また、上記製造例1～3で得られたブロック共重合体 (Z) のスルホン化率は下記の条件で¹H-NMRを測定した結果から算出した。

溶媒：重テトラヒドロフラン/重メタノール（質量比80/20）混合溶媒

測定温度：50℃

積算回数：32回

また、製造例4で得られたスルホン化ポリエーテルエーテルケトンのスル

ホン化率は下記の条件で $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果から算出した。

溶媒：重ジメチルスルホキシド

測定温度：30℃

積算回数：32回

[0085] (貯蔵弾性率の測定)

製造例1および2で得られたブロック共重合体(Z-1)およびブロック共重合体(Z-2)の11.5質量%のトルエン/イソブタノール(質量比65/35)溶液をそれぞれ調製し、離型処理済みPETフィルム(東洋紡績(株)製、商品名：K1504)上に約300 μm の厚さで塗工し、熱風乾燥機にて100℃で4分間乾燥させることで、厚さ20 μm の成形体を得た。

得られた成形体を、広域動的粘弾性測定装置(レオロジ社製「DVE-V4FTレオスペクトラー」)を使用して、引張りモード(周波数：11Hz)で、昇温速度を3℃/分、-80℃から250℃まで昇温して、貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')及び損失正接($\tan\delta$)を測定した。結晶化オレフィン重合体に由来する、80~100℃における貯蔵弾性率の変化がないことに基づき、重合体ブロック(B)の非晶性を判断した。この結果、ブロック共重合体(Z-1)およびブロック共重合体(Z-2)について、重合体ブロック(B)は非晶性であった。

[0086] [製造例1]

(ブロック共重合体(Z₀-1)の製造)

乾燥後、窒素置換した内容積1.4Lのオートクレーブに、脱水したシクロヘキサン461ml、sec-ブチルリチウム(1.0mol/Lシクロヘキサン溶液)2.60mlを添加した後、60℃にて攪拌しつつ、スチレン19.8ml、ブタジエン135mlおよびスチレン19.8mlを順次添加して重合し、ポリスチレン-b-ポリブタジエン-b-ポリスチレンを合成した。得られたブロック共重合体のM_nは76,000、ポリブタジエンブロックの1,4-結合量は59.9%、スチレンに由来する構造単位の

含有率は30.0質量%であった。

[0087] 上記ブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製して、窒素置換した耐圧容器に入れ、Ni/AI系のチーグラ系触媒を用いて、水素圧下0.5～1MPa、70℃で15時間水添反応を行い、ポリスチレン重合体ブロック（重合体ブロック（A₀））および水添ポリブタジエン重合体ブロック（重合体ブロック（B））からなるブロック共重合体（Z₀）〔ポリスチレンーbー水添ポリブタジエンーbーポリスチレン（以下「ブロック共重合体（Z₀ー1）」と称する）〕を得た。

得られたブロック共重合体（Z₀ー1）の水添ポリブタジエンブロックの水添率は99%以上であった。

[0088]（ブロック共重合体（Zー1）の製造）

塩化メチレン389ml中、0℃にて無水酢酸195mlと硫酸87.0mlとを混合し、スルホン化剤を調製した。一方、ブロック共重合体（Z₀ー1）100gを、攪拌機を備えた容量5Lのガラス製反応容器に入れ、系内を真空とし窒素導入する操作を3回繰り返した後、窒素を導入した状態で塩化メチレン1000mlを加え、常温にて4時間攪拌して溶解させた後、前記スルホン化剤610mlを5分間かけて滴下した。滴下終了後、常温にて48時間攪拌後、攪拌下で蒸留水720mlを滴下して、反応を停止するとともに固形分を凝固析出させた。

塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、濾過し、得られた固形分をビーカーに移し、蒸留水1Lを添加して攪拌下で洗浄を行った後、濾過により固形分を回収した。かかる洗浄および濾過を洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返した後、回収した固形分を1.3kPa、30℃にて24時間乾燥して、本発明の高分子電解質膜に用いるブロック共重合体（Z）を得た（以下「ブロック共重合体（Zー1）」と称する）。得られたブロック共重合体（Zー1）のスチレンに由来する構造単位に対するスルホン酸基の割合（スルホン化率）は100mol%、イオン交換容量は2.3meq/gであった。

[0089] [製造例2]

(ブロック共重合体 (Z_0-2) の製造)

乾燥後、窒素置換した内容積2Lのオートクレーブに、脱水したシクロヘキサン737mlおよびsec-ブチルリチウム (0.70mol/L シクロヘキサン溶液) 2.06mlを添加した後、 60°C にて攪拌しつつ、スチレン28.6ml、4-tert-ブチルスチレン14.4ml、スチレン28.6ml、4-tert-ブチルスチレン14.4ml、イソプレン114.9ml、4-tert-ブチルスチレン14.4ml、スチレン28.6mlおよび4-tert-ブチルスチレン14.4mlを順次添加して重合し、ポリスチレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン)-*b*-ポリスチレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン)-*b*-ポリイソプレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン)-*b*-ポリスチレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン)を得た。得られたブロック共重合体の M_n は130,000、ポリイソプレンブロックの1,4-結合量は93.7%、スチレンに由来する構造単位の含有率は35.6質量%、4-tert-ブチルスチレンに由来する構造単位の含有率は24.8質量%であった。

[0090] 上記ブロック共重合体のシクロヘキサン溶液を調製して、窒素置換した耐圧容器に入れ、Ni/AI系のチーグラ系触媒を用いて、水素圧下0.5~1MPa、 70°C で18時間水添反応を行い、ポリスチレン重合体ブロック(重合体ブロック(A_0))、水添ポリイソプレン重合体ブロック(重合体ブロック(B))およびポリ(4-tert-ブチルスチレン)重合体ブロック(重合体ブロック(C))からなるブロック共重合体(Z_0) [ポリスチレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン)-*b*-ポリスチレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン)-*b*-水添ポリイソプレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン)-*b*-ポリスチレン-*b*-ポリ(4-tert-ブチルスチレン) (以下「ブロック共重合体 (Z_0-2) 」と称する)]を得た。

得られたブロック共重合体（Z₀-2）の水添ポリイソプレンブロックの水添率は99%以上であった。

[0091] （ブロック共重合体（Z-2）の製造）

乾燥後、窒素置換した内容積1 Lの三口フラスコに、塩化メチレン270 mlおよび無水酢酸149 mlを添加し、0℃にて攪拌しつつ濃硫酸を67 ml滴下し、さらに0℃にて60分間攪拌してスルホン化剤を調製した。一方、72 gのブロック共重合体（Z₀-2）を、攪拌機を備えた容量5 Lのガラス製反応容器に入れ、系内を窒素置換した後、塩化メチレン1600 mlを加えて常温にて4時間攪拌して溶解させた。この溶液に、先に調製したスルホン化剤486 mlを、5分かけて滴下した。常温にて48時間攪拌後、蒸留水100 mlを加えて反応を停止し、攪拌しながらさらに蒸留水1000 mlを徐々に滴下して、固形分を析出させた。この混合液から塩化メチレンを常圧留去にて除去した後、濾過して、回収した固形分をビーカーに移し、蒸留水を1 L添加して、攪拌下で洗浄を行った後、濾過により固形分を再び回収した。この洗浄およびろ過を、洗浄水のpHに変化がなくなるまで繰り返し、得られた固形分を1.3 kPa、30℃にて24時間乾燥して、本発明の高分子電解質膜に用いるブロック共重合体（Z）を得た（以下「ブロック共重合体（Z-2）」と称する）。得られたブロック共重合体（Z-2）のスチレンに由来する構造単位に対するスルホン酸基の割合（スルホン化率）は100 mol%、イオン交換容量は2.6 meq/gであった。

[0092] [製造例3]

（スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの製造）

ポリエーテルエーテルケトン樹脂（VICTREX社製PEEK、450P）30 gを、攪拌機付きのガラス製反応容器にて窒素置換した後、濃硫酸550 gを加え、室温にて攪拌して溶解させた。室温にて110時間攪拌後、氷冷した水中に反応物を注ぎ、重合体を凝固析出させた。固形分をろ過し、得られた固形分をビーカーに移して蒸留水を2 L添加して、攪拌下で洗浄を行った後、ろ過回収を行った。この洗浄およびろ過の操作を洗浄水のpH

に変化がなくなるまで繰り返し、最後にろ集した重合体を真空乾燥してスルホン化ポリエーテルエーテルケトン（以下「SPEEK」と称する）を得た。得られたSPEEKの単量体単位でのスルホン化率は¹H-NMR分析から69%、該スルホン化ポリエーテルエーテルケトンのイオン交換容量は2.0 meq/gであった。

[0093] [実施例1]

（高分子電解質膜の作製）

製造例1で得られたブロック共重合体（Z-1）の11.7質量%のトルエン/イソブタノール（質量比65/35）溶液を調製した後、化合物（X）としてバニリルアルコール（東京化成工業（株）製）を、ブロック共重合体（Z-1）/バニリルアルコールの質量比が100/5になるように添加し、流動性組成物を調製した。次いで、該流動性組成物を離型処理済みPETフィルム（東洋紡績（株）製、商品名：K1504）上に約300μmの厚さで塗工し、熱風乾燥機にて100℃で4分間乾燥させることで、厚さ20μmの成形体を得た。得られた成形体を140℃の恒温槽で3時間加熱処理をすることで架橋し、本発明の高分子電解質膜を作製した。

[0094] [実施例2]

（高分子電解質膜の作製）

製造例2で得られたブロック共重合体（Z-2）の11.5質量%のトルエン/イソブタノール（質量比77/23）溶液を調製した後、バニリルアルコール（東京化成工業（株）製）を、ブロック共重合体（Z-2）/バニリルアルコールの質量比が100/5になるように添加し、流動性組成物を調製した。次いで、該流動性組成物を離型処理済みPETフィルム（三菱樹脂（株）製、商品名：MRV）上に約300μmの厚さで塗工し、熱風乾燥機にて100℃で4分間乾燥させることで、厚さ20μmの成形体を得た。得られた成形体を140℃の恒温槽で3時間加熱処理をすることで架橋し、本発明の高分子電解質膜を作製した。

[0095] [実施例3]

(高分子電解質膜の作製)

バニリルアルコールの代わりに、2-(4-ヒドロキシフェニル)エタノール(東京化成工業(株)製)を、ブロック共重合体(Z-2)/2-(4-ヒドロキシフェニル)エタノールの質量比が100/5になるように添加した以外は、実施例2と同様にして厚さ20 μ mの成形体を得た。得られた成形体を、140℃の恒温槽で1時間加熱処理をすることで架橋し、本発明の高分子電解質膜を作製した。

[0096] [実施例4]

(高分子電解質膜の作製)

製造例1で得られたブロック共重合体(Z-1)の11.7質量%のトルエン/イソブタノール(質量比65/35)溶液を調製した後、化合物(X)としてバニリルアルコール(東京化成工業(株)製)を、ブロック共重合体(Z-1)/バニリルアルコールの質量比が100/5になるように添加し、流動性組成物を調製した。

次いで、該流動性組成物を離型処理済みPETフィルム(東洋紡績(株)製、商品名:K1504)上に約150 μ mの厚さで塗工した後、不織布(クラレクラフレックス(株)製、ベクルス(登録商標)、平均繊維径7 μ m、坪量3g/cm²、空孔率76.2%、厚さ9 μ m)を上から皺が入らないように塗工面と平行に重ねて、不織布に該流動性組成物を含浸させた後、熱風乾燥機にて100℃で4分間乾燥させた。この上にさらに上記流動性組成物を約125 μ mの厚さで塗工し、熱風乾燥機にて100℃で4分間乾燥させることで、ブロック共重合体(Z-1)および化合物(X)を含有する組成物の成形体からなる高分子電解質と、不織布からなる厚さ20 μ mの接合体を得た。得られた接合体を140℃窒素気流下で3時間加熱処理して上記成形体を架橋し、本発明の高分子電解質膜を作製した。

[0097] [比較例1]

(高分子電解質膜の作製)

製造例1で得られたブロック共重合体(Z-1)の16質量%のトルエン

／イソブタノール（質量比 70／30）溶液を調製した後、架橋剤として 1, 2-ポリブタジエン（日本曹達（株）製、商品名：PB-1000； M_n 1, 000、重合度 19）の 40 質量％トルエン溶液を、ブロック共重合体（Z-1）／1, 2-ポリブタジエンの質量比が 100／5 になるように添加し、流動性組成物を調製した。次いで、該流動性組成物を離型処理済み PET フィルム（東洋紡績（株）製、商品名：K1504）上に約 350 μm の厚さで塗工し、熱風乾燥機にて、100℃で 4 分間乾燥させることで、厚さ 30 μm の成形体を得た。得られた成形体をエレクトロカーテン型電子線照射装置（岩崎電気（株）製、商品名：CB250／30／20mA）を用いて、加速電圧 150 kV、ビーム電流 8.6 mA、線量 300 kGy の電子線照射を施すことで架橋し、比較例 1 の高分子電解質膜を作製した。

[0098] [比較例 2]

（高分子電解質膜の作製）

バニリルアルコールの代わりに α , α' -ジヒドロキシー-1, 4-ジイソプロピルベンゼン（東京化成工業（株）製）を、ブロック共重合体（Z-2）／ α , α' -ジヒドロキシー-1, 4-ジイソプロピルベンゼンの質量比が 100／7 になるように添加した以外は実施例 2 と同様にして、厚さ 20 μm の成形体を得た。得られた成形体を 140℃の恒温槽で 5 時間加熱処理をすることで、比較例 2 の高分子電解質膜を作製した。

[0099] [比較例 3]

（高分子電解質膜の作製）

バニリルアルコールの代わりに 1, 3-ジフェノキシベンゼン（東京化成工業（株）製）を、ブロック共重合体（Z-2）／1, 3-ジフェノキシベンゼンの質量比が 100／9.3 になるように添加した以外は、実施例 2 と同様にして、厚さ 20 μm の成形体を得た。得られた成形体を 140℃の恒温槽で 1 時間加熱処理をすることで、比較例 3 の高分子電解質膜を作製した。

[0100] [比較例 4]

(高分子電解質膜の作製)

バニリルアルコールの代わりにジエチレングリコール（和光純薬工業（株）製）を、ブロック共重合体（Z-2）／ジエチレングリコールの質量比が100／4になるように添加した以外は実施例2と同様にして、厚さ20 μ mの成形体を得た。得られた成形体を140℃の恒温槽で1時間加熱処理をすることで、比較例4の高分子電解質膜を作製した。

[0101] [比較例5]

(高分子電解質膜の作製)

製造例3で得られたSPEEKの5.3質量%のジメチルスルホキシド溶液を調製した後、2-（4-ヒドロキシフェニル）エタノール（東京化成工業（株）製）を、SPEEK／2-（4-ヒドロキシフェニル）エタノールの質量比が100／7.2になるように添加し、流動性組成物を調製した。次いで、該流動性組成物166mgを、内寸8cm×8cmの正方形の底面を有する高さ3cmのポリテトラフルオロエチレン製容器内に注ぎ、室温で十分乾燥させた後、真空乾燥機で30℃、72時間乾燥させることで厚さ20 μ mの成形体を得た。得られた成形体を140℃の恒温槽で24時間加熱処理をすることで、比較例5の高分子電解質膜を作製した。

[0102] (高分子電解質膜の性能試験およびその結果)

下記の測定・評価方法によって高分子電解質膜の性能を評価した。結果を表1に示す。

[0103] (耐熱水性試験)

実施例1～4および比較例1～5で得られた高分子電解質膜から3cm×5cmの試験片を切り出し、1.3kPa、50℃にて12時間乾燥し、質量（質量 m_1 とする）を測定後、110mLのスクリー管に入れ、蒸留水を60mL添加した後、SUS製の金属容器内に収納して密封し、110℃の恒温槽内にて96時間静置した。次いで、スクリー管内の試験片の表面の状態を目視で確認した（目視試験）後、1.3kPa、50℃にて12時間乾燥し、質量（質量 m_2 とする）を測定した。

次式により不溶分残存率を求めた。

$$\text{不溶分残存率 (a) (\%)} = m_2 / m_1 \times 100$$

また、同じ高分子電解質膜から得た別の試験片を用いて同様の試験を実施し、不溶分残存率 (b) を求めた。

このようにして得られた不溶分残存率 (a) および不溶分残存率 (b) を算術平均して不溶分残存率とした。不溶分残存率が高いほど、耐熱水性に優れると判断した。

[0104] (架橋密度とゲル分率の測定)

実施例 1～4 および比較例 1～5 で得られた高分子電解質膜から 3 cm × 5 cm の試験片を切り出し、1.3 kPa、50℃にて12時間乾燥し、質量 (質量 m_3 とする) を測定した後、30 ml の溶媒に3時間浸漬させ、膜を取り出して溶媒を含んだ状態で膜の質量 (質量 m_4 とする) を測定した。その後、1.3 kPa、50℃にて12時間乾燥し、質量 (質量 m_5 とする) を測定した。

Flory Rehner の式より架橋密度 (ν) を算出した。

$$\nu = \{ \ln(1 - m_5 / m_4) + m_5 / m_4 + 0.4 \times (m_5 / m_4)^2 \} / [102 \times \{ (m_5 / m_4)^{1/3} - (m_5 / m_4) / 2 \}]$$

また、ゲル分率は下記式によって算出した。

$$\text{ゲル分率} = m_5 / m_3 \times 100 (\%)$$

なお上記溶媒としては、未架橋の高分子電解質膜が良好な溶解性を示す溶媒を選択する必要があることから、実施例 1～4 および比較例 1～4 については、トルエン/イソブタノール (質量比 70/30) 混合溶媒を、比較例 5 では、ジメチルスルホキシドを用いた。

[0105] (引張破断試験)

本発明の高分子電解質膜が柔軟で割れにくいことを確認する目的で、得られた高分子電解質膜の引張破断強度および引張破断伸度を、以下の方法で測定した。

高分子電解質膜から、ダンベル状の試験片を切り出し、25℃、相対湿度

40%の条件で調湿したのち、引張試験機（インストロンジャパン社製5566型）にセットし、25℃、相対湿度40%、引張速度500mm/分の条件において、引張破断強度および引張破断伸度を測定した。

[0106]（燃料電池の電圧低下速度）

得られた高分子電解質膜の燃料電池性能への影響を評価する目的として、該高分子電解質膜を組み込んだ評価用燃料電池にて、高温下での電圧低下速度を測定した。

まず、得られた高分子電解質膜を9cm×9cmに切り出し、内側を5cm×5cmに切り抜いた9cm×9cmのPETフィルムUTS-20BAF（日東電工（株）製（商品名））2枚で挟んだ。

次いで、内側を5.3cm×5.3cmに切り抜いた9cm×9cmの再剥離フィルムCT100（パナック（株）製（商品名））2枚で挟んだ後、5.3cm×5.3cmのPt触媒担持カーボンを含む触媒層付きPTFEシート（ジョンソンマッセイ社製）2枚で触媒層面と高分子電解質膜とが対向するように挟み、さらに9cm×9cmの再剥離フィルムCT100（パナック（株）製（商品名））で挟んだ。次いで、厚さ100μmのPTFEシート2枚で挟んだ後、2枚の鏡面板で挟み、ホットプレスにより加熱処理（150℃、40kg/cm²、10分）を行って、触媒層を高分子電解質膜に転写し、膜-電極接合体（MEA）を作製した。次いで、得られたMEAに、内側を5.3cm×5.3cmに切り抜いた9cm×9cmの厚さ200μmのガスケット2枚で挟んだ後、5.3cm×5.3cmのMPL付きGDL（JNT20-A1、佐藤ライト工業（株）製）2枚でMPL表面と触媒層面が対向するように挟んだ後、2枚のガス供給流路の役割を兼ねた導電性のセパレータで挟み、さらにその外側を2枚の締付板で挟み評価セルを作製した。

作製した評価セルにガス供給用ホース、ドレンホース、ヒータ電源、熱電対、発電特性分析器（（株）エヌエフ回路設計ブロック製）に接続された負荷電流制御用端子と電圧検出用端子を接続して評価用燃料電池を組み立てた。

。

この評価用燃料電池の一方の電極（アノード）に261cc／分で水素を、他方の電極（カソード）に878cc／分で空気を供給し、下記の条件で運転した。運転時間と電圧の関係を図1に示す。

セル温度：80℃

相対湿度：80%

電流密度：1.0A／cm²

[0107] 運転中の上記評価用燃料電池に接続された電圧検出用端子により、50時間運転後の電圧値 V_1 （V）、84時間運転後の電圧値 V_2 （V）を測定し、電圧低下速度を次式より算出した。

電圧低下速度（mV／時間）＝ $\{ (V_1 - V_2) / (84 - 50) \} \times 10^3$

[0108]

[表1]

表1											
	ブロック共重合体(Z)	製造例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		種類	1	2	2	1	1	2	2	2	4
高分子電解質膜	イオン交換容量 (meq/g)		Z-1	Z-2	Z-2	Z-1	Z-1	Z-2	Z-2	Z-2	—
		2.3	2.6	2.6	2.6	2.3	2.3	2.6	2.6	2.6	—
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	SPEEK
	イオン交換容量 (meq/g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0
化合物(X)	種類*	X1	X1	X1	X2	X1	—	—	—	—	X2
	添加量(質量部)**	5	5	5	5	5	—	—	—	—	7.2
	種類	—	—	—	—	—	1,2-ポリブタジエン	α, α' -ジヒドロキシ-1,4-ジイソプロピルベンゼン	1,3-ジフェノキシベンゼン	ジエチレングリコール	—
多孔質基材	種類	—	—	—	—	不織布 (ベクルス)	—	—	—	—	—
	添加量(質量部)**	—	—	—	—	—	5	7	9.3	4	—
耐熱水性	不溶分残存率(%)	79	87	92	82	0	0	0	0	0	0
	目視試験	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	溶解したため試験不可	溶解したため試験不可	溶解したため試験不可	溶解したため試験不可	溶解したため試験不可	溶解したため試験不可
	ゲル分率(%)	97	>99	90	91	>99	>99	0	89	>99	0
	架橋密度 $\times 10^{-5}$ (mol/ml)	12.4	6.7	8.2	9.6	9.2	9.2	算出不能	5.3	9.0	算出不能
	引張破断伸び(%)	320	370	330	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず
機械的強度	引張破断強さ(MPa)	11	15	17	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず
	電圧低下速度 (mV/時間)	1.9	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず	評価せず
定電流耐久性											
評価結果											

*X1; パニルアルコール, X2; 2-(4-ヒドロキシフェニル)エタノール

**(ブロック共重合体(Z)100質量部に対する添加量)

[0109] 表1に示すとおり、本発明の高分子電解質膜は耐熱水性に優れる。

比較例 1 ～ 4 の高分子電解質膜は化合物（X）以外の化合物を含有する高分子電解質膜であるため、本発明の高分子電解質膜よりも耐熱水性に劣る。

比較例 5 の高分子電解質膜は、ブロック共重合体（Z）以外の高分子電解質を用いているため、架橋できないことがわかる。

実施例 1 より、本発明の高分子電解質膜は、燃料電池に組み込んで運転した場合に電圧の低下が少ないことがわかる。これは、本発明の高分子電解質膜の優れた耐熱水性に基づくものと推定できる。

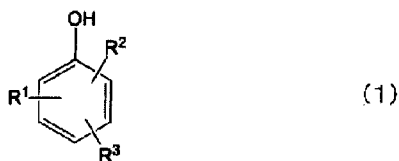
産業上の利用可能性

[0110] 本発明の高分子電解質膜は、非フッ素系材料からなり、生産時および廃棄時の環境負荷が少ない上、柔軟で割れにくく耐熱水性に優れるため、固体高分子型燃料電池用の高分子電解質膜として好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有する重合体ブロック（A）と、不飽和脂肪族炭化水素に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有さない非晶性の重合体ブロック（B）とを含むブロック共重合体（Z）および下記一般式（1）で示される化合物（X）を含有する組成物を、成形後に架橋処理してなる高分子電解質膜。

[化1]



（式中、 R^1 は水素原子、水酸基または炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、水酸基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 R^3 は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表す。）

[請求項2] 前記不飽和脂肪族炭化水素が炭素数4～8の共役ジエンである、請求項1に記載の高分子電解質膜。

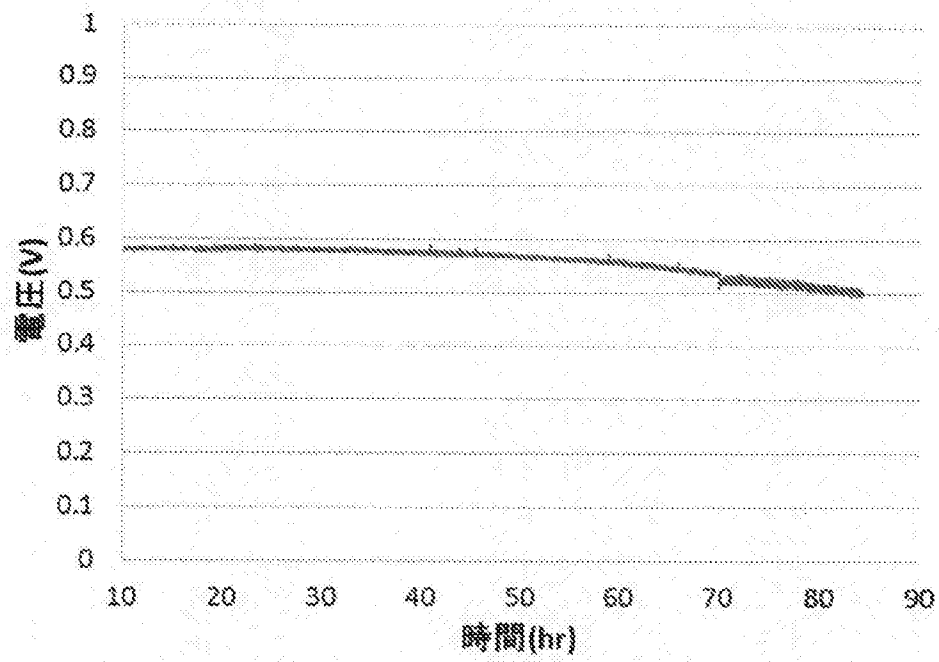
[請求項3] 前記イオン伝導性基が $-SO_3M$ または PO_3HM （式中、Mは水素原子、アンモニウムイオンまたはアルカリ金属イオンを表す）で表されるスルホン酸基、ホスホン酸基およびそれらの塩から選ばれる1種以上である、請求項1または2に記載の高分子電解質膜。

[請求項4] 前記一般式（1）における R^3 がヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基または2-ヒドロキシエチル基である、請求項1～3のいずれかに記載の高分子電解質膜。

[請求項5] 前記組成物中の化合物（X）の含有量が前記ブロック共重合体（Z）100質量部に対して0.01～25質量部である、請求項1～4のいずれかに記載の高分子電解質膜。

- [請求項6] 前記ブロック共重合体（Z）が、さらに、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなり、イオン伝導性基を有さない重合体ブロック（C）を含む、請求項1～5のいずれかに記載の高分子電解質膜。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, C08J3/24, H01B1/06, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/030573 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), claim 1; paragraphs [0054], [0055], [0124] to [0127], [0129] (Family: none)	1-7
A	JP 2013-206669 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claim 1; paragraphs [0058], [0059], [0077] to [0079], [0086] (Family: none)	1-7
A	JP 2001-210336 A (Kaneka Corp.), 03 August 2001 (03.08.2001), entire text (Family: none)	1-7

☒ 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
28 April 2015 (28.04.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053909

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-507653 A (Gas Technology Institute), 02 March 2006 (02.03.2006), claims 23 to 26; paragraph [0022] & US 2004/0038107 A1 claims 23 to 26; paragraphs [0038], [0039]	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02, C08J3/24, H01B1/06, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2014/030573 A1（株式会社クラレ） 2014. 02. 27, 請求項 1, [0054], [0055], [0124]～[0127], [0129] （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-206669 A（株式会社クラレ） 2013. 10. 07, 請求項 1, [0058], [0059], [0077]～[0079], [0086] （ファミリーなし）	1-7

☒ 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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 X

9 3 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 請求項の番号
A	JP 2001-210336 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001.08.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-507653 A (ガス、テクノロジー、インスティテュート) 2006.03.02, 請求項 23~26, [0022] & US 2004/0038107 A1, Claims 23 to 26, [0038], [0039]	1-7