(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
2012 年 2 月 9 日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/017960 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/00 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067512

(22) 国際出願日: 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011)

(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 2010-174897 2010 年 8 月 3 日(03.08.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＪＳＲ株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山川 芳孝 (YAMAKAWA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 樋上 誠 (HIGAMI, Makoto) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 高杉 晋吾 (TAKASUGI, Shingo) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６階 Tokyo (JP).

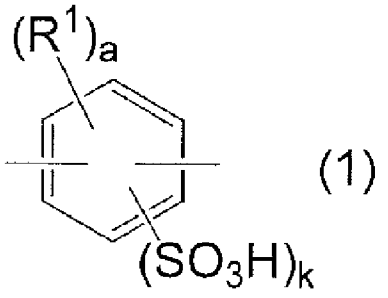
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: AROMATIC COPOLYMER HAVING SULFONATE GROUP, AND APPLICATION THEREOF

(54) 発明の名称 : スルホン酸基を有する芳香族系共重合体、ならびにその用途



(1)



(2)

(57) **Abstract**: Provided is an aromatic copolymer that has a sulfonate group and that has superior chemical stability before and after electricity generation. The aromatic copolymer contains a structural unit represented by formula (1) and a structural unit represented by formula (2). (In formula (1): R^1 each independently represents a halogen atom, a monovalent hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms, or a monovalent halogenated hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms; a represents an integer from 0 to 3; and k represents an integer from 1 to 4. However, a and k are integers such that $a + k \leq 4$. Additionally, the plurality of R^1 may be the same or different. In formula (2), Ar^1 is an organic group having 3-30 carbon atoms and having a heterocyclic structure containing nitrogen.)

(57) 要約: 発電前後における化学的安定性に優れたスルホン酸基を有する芳香族系共重合体を提供する。下記式（１）で表される構造単位と、下記式（２）で表わされる構造単位を含む芳香族系共重合体。（上記式（１）中、Ｒ[1]は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、または炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基であり、ａは０～３の整数、ｋは１～４の整数を表わす。ただし、ａ＋ｋ≦４の整数である。なお、複数のＲ[1]は、同一であっても異なっていてもよい。上記式（２）中、Ａｒ[1]は、窒素を含む複素環構造を有する炭素数３～３０の有機基である。）

WO 2012/017960 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

スルホン酸基を有する芳香族系共重合体、ならびにその用途

技術分野

[0001] 本発明は、新規なスルホン酸基を有する芳香族系共重合体、ならびに該スルホン酸基を有する芳香族系共重合体からなる固体高分子電解質およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 電解質は、通常、水溶液などで用いられることが多い。しかし、近年、この電解質を固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第１の理由として、例えば、電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さが挙げられ、第２の理由として、軽薄短小・省電力化への移行が挙げられる。

[0003] 従来より、プロトン伝導性材料として、無機化合物、有機化合物の双方が知られている。無機化合物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これらの無機化合物は基板または電極との界面での接触が十分でないため、伝導層を基板または電極上に形成する際に多くの問題が生じる。

[0004] 一方、有機化合物の例としては、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン（商品名、デュポン社製）を代表とするパーフルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーフルオロアルキルカルボン酸ポリマーなどのいわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、あるいはポリベンズイミダゾールまたはポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基またはリン酸基を導入したポリマーなどの有機系ポリマーなどが挙げられる。

[0005] 燃料電池を作製する際、通常、両電極間に前記パーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマーからなる電解質膜を挟み、ホットプレス等の熱処理加工に

より、電極一膜接合体を得ている。このパーフルオロアルキルスルホン系酸ポリマーのようなフッ素系膜は、熱変形温度が８０℃程度と比較的低く、容易に接合加工が可能である。しかし、燃料電池発電時には、その反応熱により８０℃以上の温度となる場合があるため、電解質膜が軟化してクリープ現象が生じることにより、両極が短絡して発電不能となる問題が起こる。

[0006] このような問題を回避するために、現状では、電解質膜の膜厚をある程度厚くしたり、発電時の温度が８０℃以下になるように燃料電池を設計しているが、発電の最高出力が低下してしまう。

[0007] ところで、パーフルオロアルキルスルホン酸系ポリマーの熱変形温度が低いことによって、該ポリマーからなる電解質の高温での機械特性が乏しくなることを解決するために、近年エンジニアプラスチック等に用いられる芳香族系ポリマーを用いた固体高分子電解質膜が開発されている。

[0008] 例えば、米国特許第５，４０３，６７５号公報（特許文献１）には、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる固体高分子電解質が開示されている。このポリマーは、フェニレン連鎖からなる芳香族化合物を重合して得られるポリマーを主成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。このポリマーからなる電解質膜は、熱変形温度が１８０℃以上であり、高温でのクリープ耐性に優れる。

[0009] しかし、これらの電解質膜は、発電前後における化学的安定性という点で、固体高分子型燃料電池に利用する電解質膜としては、まだ不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許第５，４０３，６７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] このような情況のもと、プロトン伝導度が高く、発電前後における化学的

安定性に優れた、ルホン酸基を有する芳香族系共重合体、ならびに該共重合体から作製されるプロトン伝導性の高い、固体高分子電解質を提供することが望まれている。

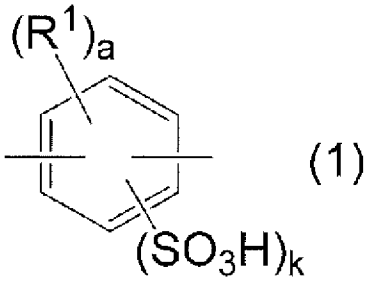
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の問題点を解決すべく、鋭意研究した。その結果、特定の構造単位を有する芳香族系共重合体によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 本発明の態様は、以下［１］～［７］に示される。

[1]下記式（１）で表される構造単位と、下記式（２）で表わされる構造単位を含む芳香族系共重合体。

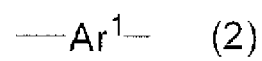
[0014] [化1]



(1)

（上記式（１）中、R^1は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、または炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基であり、ａは０～３の整数、ｋは１～４の整数を表わす。ただし、ａ＋ｋ≦４の整数である。なお、複数のR^1は、同一であっても異なっていてもよい。）

[0015] [化2]

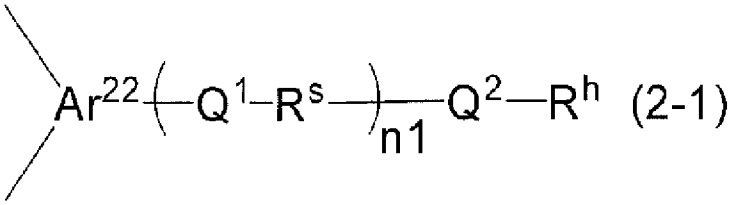


(2)

（上記式（２）中、Ａｒ^{1}は、窒素を含む複素環構造を有する炭素数３～３０の有機基である。）

[2]前記式（２）で表わされる構造単位が、窒素を含む２価の複素環基および下記式（２－１）で表わされる基から選ばれる少なくとも一つの基である、[1]の芳香族系共重合体。

[0016] [化3]



（上記式（2-1）中、R^hは、窒素を含む１価の複素環基を示し、Ar^{22}は３価の芳香族基を示し、R^sは炭素数１～２０の２価の脂肪族炭化水素基、炭素数１～２０の２価の脂環式炭化水素基、または２価の芳香族基を示し、Q^1、Q^2は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－SO_2－又は－またはＳＯ－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示し、ｎは０～２の整数を示す。）

[0017] [3]上記式（１）で表される構造単位が少なくとも２個連続している、[1]または[2]の芳香族系共重合体。

[4][1]～[3]の芳香族系共重合体からなる高分子電解質。

[5][1]～[3]の芳香族系共重合体からなる固体高分子電解質膜。

[6][5]の固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両側に接して、触媒層とガス拡散層とを有することを特徴とする膜－電極接合体。

[7][6]の膜－電極接合体を有する固体高分子型燃料電池。

発明の効果

[0018] 本発明に係るスルホン酸基を有する芳香族系共重合体は、特定の構造単位を有しているので、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が小さい。したがって、スルホン酸基を高い濃度で導入することが可能となり、プロトン伝導度が高く、しかも寸法安定性が高く、機械的強度も高い固体高分子電解質およびプロトン伝導膜を得ることができる。

[0019] また、発電前後における化学的安定性に優れており、発電後の膜の分子量の変化も低く、スルホン酸保持率も高い。このため、本発明に係るスルホン酸基を有する芳香族系ブロック共重合体は燃料電池用のプロトン伝導膜に好適に使用できる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明に係る芳香族系ブロック共重合体、固体高分子電解質、およびプロトン伝導膜について詳細に説明する。

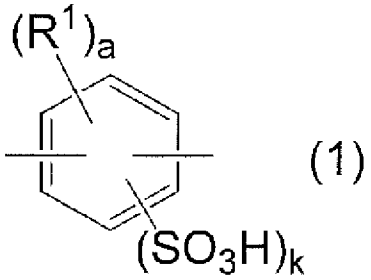
[0021] ［芳香族系共重合体］

本発明の芳香族系共重合体は、スルホン酸基を有する構造単位と、窒素を含む２価の複素環基を有する構造単位とを有する。共重合体としては、これらのセグメントを有するかぎり、その構造は特に制限なく、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよく、またこれらの混合物であってもよい。とくに本発明では、ブロック共重合体が好ましい。

[0022] （スルホン酸基を有する構造単位）

本発明のスルホン酸基を有する構造単位は、下記式（１）で表される。

[0023] [化4]



(1)

上記式（１）中、R^1は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、または炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基であり、ａは０～３の整数、ｋは１～４の整数を表わし、ａ＋ｋ≦４の整数である。

なお、複数のR^1は、同一であっても異なっていてもよい。

[0024] 上記R^1における炭素数１～２０の１価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、テトラメチルブチル基、アミル基、ペンチル基およびヘキシル基などの炭素数１～２０のアルキル基；シクロペンチル基およびシクロヘキシル基などの炭素数３～２０のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基およびビフェニル基などの炭素数６～２０の芳香族炭化水素基；ビニル基および

アリル基などの炭素数２～２０のアルケニル基などが挙げられる。

[0025] 上記R^1における炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数１～２０のハロゲン化アルキル基、炭素数３～２０のハロゲン化シクロアルキル基および炭素数６～２０のハロゲン化芳香族炭化水素基などが挙げられる。前記ハロゲン化アルキル基としては、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、ペンタクロロエチル基、ペンタフルオロエチル基およびペンタブロモエチル基などが挙げられ；前記ハロゲン化芳香族炭化水素基としては、クロロフェニル基およびクロロナフチル基などが挙げられる。

[0026] ａとしては、構造単位重量当りのスルホン酸基の密度を高める観点から、０または１であることが好ましく、０であることがより好ましい。

ｋとしては、複数のスルホン酸基が存在することによる立体障害により主鎖フェニレン部の重合反応性が低下する観点から１であることが好ましい。

また、本発明の芳香族系共重合体は、得られる電解質膜の機械的強度や熱水耐性の観点から上記式（１）で表される構造単位が少なくとも２個連続していることが好ましく、少なくとも５個連続していることがより好ましく、少なくとも１０個連続していることがさらに好ましい。

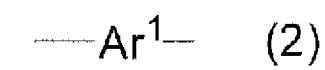
通常、組成比から計算すると、構造単位（１）は、2個以上連続している。

なお、かかる（１）で表される構造単位の連続は、NMR等での証明することも可能である。

[0027] （窒素を含む２価の複素環基を有する構造単位）

本発明の窒素を含む２価の複素環基を有する構造単位は下記式（２）で表わされる。

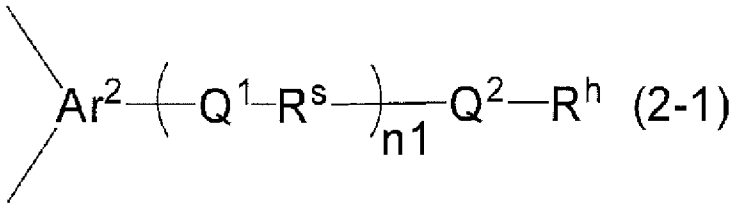
[0028] [化5]



上記式（２）中、Ａｒ^{1}は、窒素を含む複素環構造を有する２価の有機基を示し、好ましくは、窒素を含む複素環構造を有する炭素数３～３０の有機基であり、例えば、窒素を含む２価の複素環基および下記式（２－１）で表わ

される基を挙げることができる。

[0029] [化6]



上記式（２－１）中、R^hは、窒素を含む１価の複素環基を示し、Ar^2は３価の芳香族基を示し、R^sは炭素数１～２０の２価の脂肪族炭化水素基、炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基、または２価の芳香族基を示し、Q^1、Q^2は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－SO_2－又は－ＳＯ－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示し、ｎ1は０～２の整数を示す。

[0030] R^hで示される窒素を含む１価の複素環基としては、窒素を含む５員環、６員環構造が挙げられる。また、複素環内の窒素原子の数は、１個以上あれば特に制限されない、また複素環内には、窒素以外に、酸素や硫黄を含んでいても良い。R^hを構成する窒素を含む１価の複素環基として、具体的には、ピロール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジン、イミダゾール、イミダゾリン、ピラゾール、１，３，５－トリアジン、ピリミジン、ピリタジン、ピラジン、インドール、キノリン、イソキノリン、プリン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラゾール、テトラジン、トリアゾール、カルバゾール、アクリジン、キノキサリン、キナゾリンからなる含窒素複素環化合物およびこれらの誘導体の炭素または窒素に結合する水素原子が引き抜かれてなる構造の基である。これらの含窒素複素環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等のアリール基、シアノ基、フッ素原子などがあげられる。

[0031] Ar^2で示される３価の芳香族基としては、フェニル基に由来する３価の単

環性芳香族基、ナフチル基に由来する３価の縮環系芳香族基、ピリジン、キノキサリン、チオフェン等に由来する３価の芳香族複素環基等が挙げられる。このうち好ましくは単環性芳香族基である。

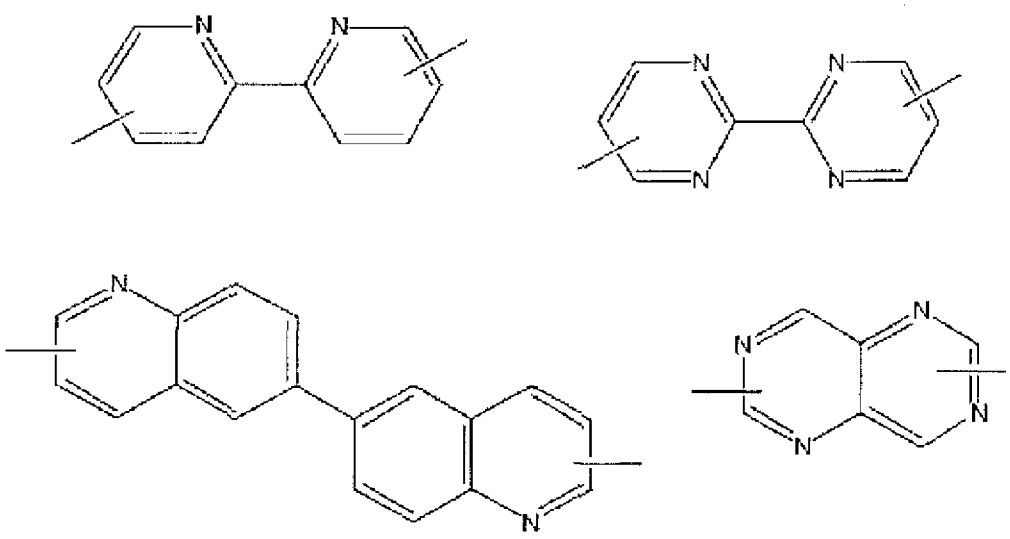
Ｒ^{s}で示される２価の芳香族基としては、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基等の２価の単環性芳香族基、１，３－ナフタレンジイル基、１，４－ナフタレンジイル基、１，５－ナフタレンジイル基、１，６－ナフタレンジイル基、１，７－ナフタレンジイル基、２，６－ナフタレンジイル基、２，７－ナフタレンジイル基等の２価の縮環系芳香族基、ピリジンジイル基、キノキサリンジイル基、チオフェンジイル基等の２価の芳香族複素環基等が挙げられる。また、Ｒ^{s}で示される炭素数１～２０の２価の脂肪族炭化水素基、炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。本発明ではＲ^{s}としては、２価の単環性芳香族基が好ましい。

2価ないし3価の結合部位は特に制限されない。

[0032] Ａｒ^{1}で示される窒素を含む２価の複素環基としては、具体的には、ピロールジイル基、２Ｈ－ピロールジイル基、イミダゾールジイル基、ピラゾールジイル基、イソチアゾールジイル基、イソオキサゾールジイル基、ピリジンジイル基、ピラジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピリダジンジイル基、インドリジンジイル基、イソインドールジイル基、３Ｈ－インドールジイル基、インドールジイル基、１Ｈ－インダゾールジイル基、プリンジイル基、４Ｈ－キノリジンジイル基、キノリンジイル基、イソキノリンジイル基、フタラジンジイル基、ナフチリジンジイル基、キノキサリンジイル基、キナゾリンジイル基、シンノリンジイル基、プテリジンジイル基、カルバゾールジイル基、カルボリンジイル基、フェナントリジンジイル基、アクリジンジイル基、ペリミジンジイル基、フェナントロリンジイル基、フェナジンジイル基、フェノチアジンジイル基、フラザンジイル基、フェノキサジンジイル基、ピロリジンジイル基、ピロリンジイル基、イミダゾリンジイル基、イミダゾリジンジイル基、ピラゾリジンジイル基、ピラゾリンジイル基、ピペリジ

ンジイル基、ピペラジンジイル基、インドリンジイル基、イソインドリンジイル基、キヌクリジンジイル基、オキサゾールジイル基、ベンゾオキサゾールジイル基、１，３，５－トリアジンジイル基、ブリンジイル基、テトラゾールジイル基、テトラジンジイル基、トリアゾールジイル基、フェナルサジンジイル基、ベンゾイミダゾールジイル基、ベンゾトリアゾールジイル基、チアゾールジイル基、ベンゾチアゾールジイル基、ベンゾチアジアゾールジイル基からなる群より選ばれる少なくとも１種に由来する構造か、下記式で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造を挙げることができる。

[0033] [化7]



［上記式において、構造単位の端部における単線のうち、一方に置換基が表示されていないものは隣り合う構造単位との接続を意味する。］

R^sで示される炭素数１～２０の２価の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、プロピレン基、ブチレン基などを挙げることができる。

[0034] また、R^sで示される炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基などを挙げることができる。本発明では、R^sとしては、2価の単環性芳香族基が好ましい。

また、本発明の芳香族系共重合体は、スルホン酸の安定性の観点、得られ

た膜の機械的強度や熱水耐性の観点から上記式（１）で表わされる構造単位と上記式（２）で表わされる構造単位が直接結合していることが好ましい。

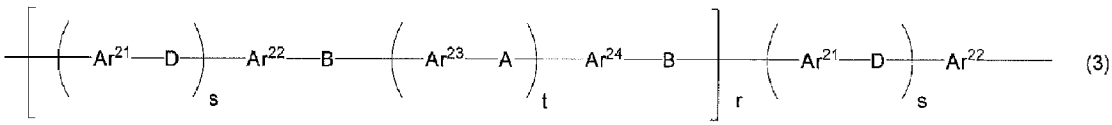
以上のような、含窒素複素環基を有する構造単位を含むことにより、塩基性が付与され、プロトン伝導性を損なうことなく、高温下で高いスルホン酸の安定性を有する固体高分子電解質膜を得ることができる。また、特に式（１）で表わされる構造単位と組み合わせて用いることで膜中の熱水への溶出を抑制し、熱水耐性に優れた膜を得ることができる。さらに、含窒素複素環基を含んでいることにより、膜の化学的な劣化が抑制されるため、より耐久性の優れた膜を得ることができる。

[0035] ［芳香族構造を有する構造単位］

本発明の芳香族系共重合体は、上記式（１）で表わされる構造単位および上記式（２）で表わされる構造単位以外に、芳香族構造を有する構造単位として下記式（３）で表される構造単位を含むことができる。

芳香族構造を有する構造単位は、下記式（３）で表される。

[0036] [化8]



上記式（３）中、Ａｒ^{21}、Ａｒ^{22}、Ａｒ^{23}、Ａｒ^{24}は、それぞれ独立に、ベンゼン環、縮合芳香環（ナフタレン環など）または含窒素複素環の構造を有する２価の基を示す。

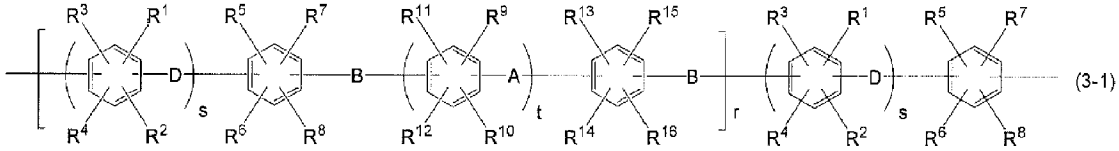
[0037] ただし、Ａｒ^{21}、Ａｒ^{22}、Ａｒ^{23}、Ａｒ^{24}は、その水素原子の一部またはすべてが、フッ素原子、ニトロ基、ニトリル基、または水素原子の一部またはすべてがハロゲン置換されていてもよいアルキル基、アリル基若しくはアリール基からなる群より選ばれた少なくとも１種の原子または基で置換されていてもよい。

[0038] Ａ、Ｄは、それぞれ独立に、直接結合または、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、－SO_2－、－ＳＯ－、－（CF_2）$_l$－（ｌは１～１０の整数であ

る）、－（ＣＨ$_2$）$_l$－（ｌは１～１０の整数である）、－ＣＲ’$_2$－（Ｒ’は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す）、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、－Ｏ－またはＳ－を示し、Ｂは酸素原子または硫黄原子であり、ｓ、ｔは、それぞれ独立に、０～４の整数を示し、ｒは、０または１以上の整数を示す。

[0039] 前記芳香族構造を有する構造単位は、さらに、下記式（３－１）で表されるものが好ましい。

[0040] [化9]

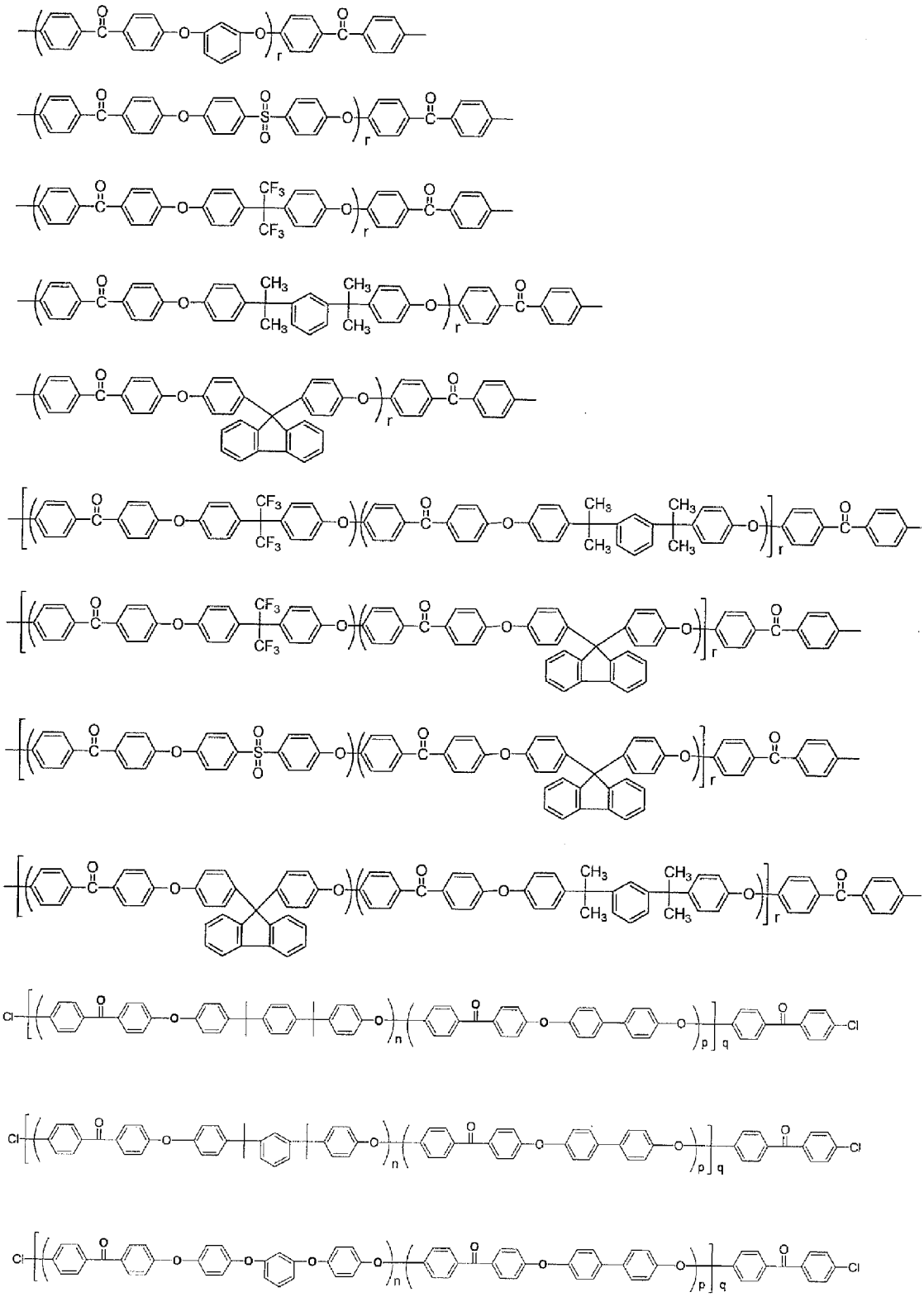


［式（３－１）中、Ａ、Ｄは独立に直接結合または、－ＣＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、－（ＣＦ$_2$）$_l$－（ｌは１～１０の整数である）、－（ＣＨ$_2$）$_l$－（ｌは１～１０の整数である）、－ＣＲ’$_2$－（Ｒ’は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す）、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、－Ｏ－、－Ｓ－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示し、Ｂは独立に酸素原子または硫黄原子であり、Ｒ^1～Ｒ^{16}は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、ニトロ基、ニトリル基、又は水素原子の一部またはすべてがフッ素置換されていてもよいアルキル基、アリル基若しくはアリール基からなる群より選ばれた少なくとも１種の原子または基を示す。ｓ、ｔは０～４の整数（０，１，２）を示し、ｒは、０または１以上の整数を示す。］

このような構成単位として具体的には、以下のものが例示される。

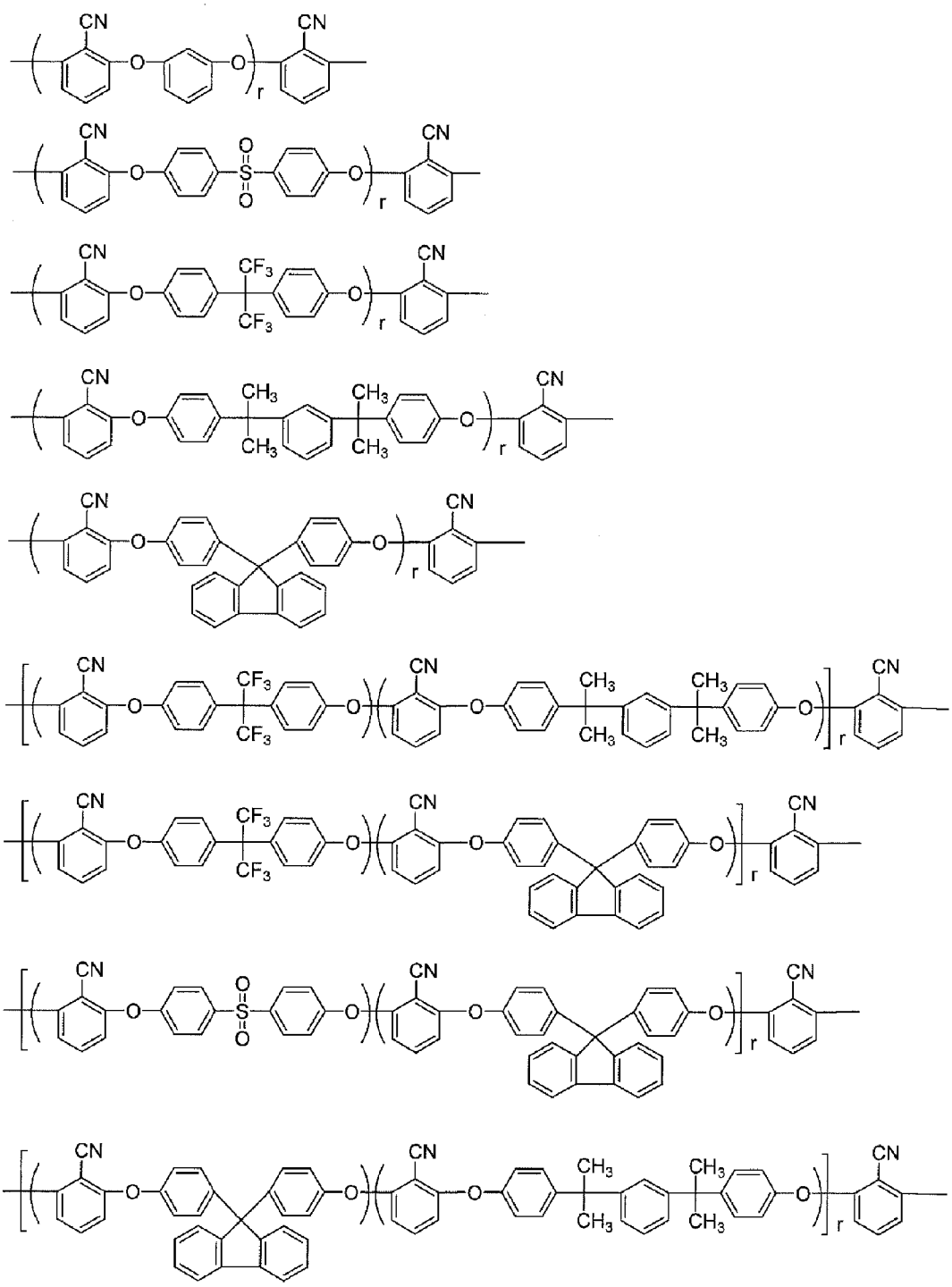
[0041]

[化10]



[0042]

[化11]



以上のような芳香族環構造単位を含有していると、共重合体の疎水性が著しく向上する。このため、従来と同様のプロトン伝導性を具備しながら、優れた熱水耐性を付与することができる。

[0043] 本発明にかかる芳香族系共重合体は、上記構成単位にニトリル基を含むも

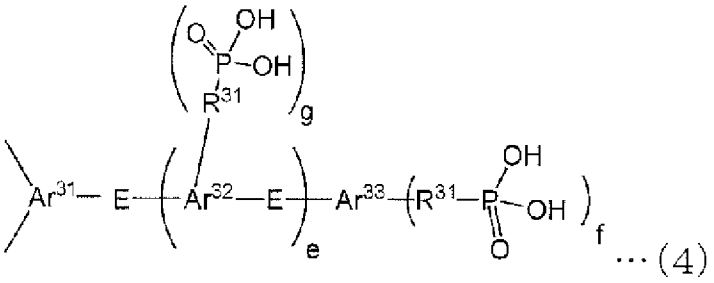
のは、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が小さい共重合体を製造できる。

また、通常、前記した式（１）で表される構造単位は、熱水への耐性が低く、セル電圧の保持率が低くなってしまうこともあったが、上記した式（３）で表される構造単位と組合わせることで、スルホン酸基を多く導入でき、高いセル電圧の保持率が達成される。

[0044] （ホスホン酸基を有する構造単位）

本発明の芳香族系共重合体は、上記式（１）で表わされる構造単位および上記式（２）で表わされる構造単位以外に、ホスホン酸基を有する構造単位を含むことができる。ホスホン酸基を有する構造単位としては、例えば、下記式（４）で表される構造単位を挙げることができる。

[0045] [化12]



上記式（４）中、Ｅは、それぞれ個別に、－ＣＯ－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、－ＣＯＮＨ－、-NHCO-、－ＣＯＯ－基からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示す。このうち、－ＣＯ－、－ＳＯ$_2$－が好ましい。

[0046] Ａｒ^{31}、Ａｒ^{32}、Ａｒ^{33}は同一でも、異なっていてもよく、フッ素原子で置換されていてもよい、ベンゼン環、ナフタレン環、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示す。なお、含窒素複素環としては、ピロール、２Ｈ－ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドール、３Ｈ－インドール、インドール、１Ｈ－インダゾール、プリン、４Ｈ－キノリジン、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバ

ゾール、カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フラザン、フェノキサジン、ピロリジン、ピロリン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピラゾリン、ピペリジン、ピペラジン、インドリン、イソインドリン、キヌクリジン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、１，３，５－トリアジン、プリン、テトラゾール、テトラジン、トリアゾール、フェナルサジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾールが挙げられ、この内、イミダゾール、ピリジン、１，３，５－トリアジン、トリアゾールが好ましい。

[0047] R^{31}は、直接結合、－Ｏ（CH_2）$_p$－、－Ｏ（CF_2）$_p$－、－（CH_2）$_p$－、－（CF_2）$_p$－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示す（ｐは、１～１２の整数を示す）。

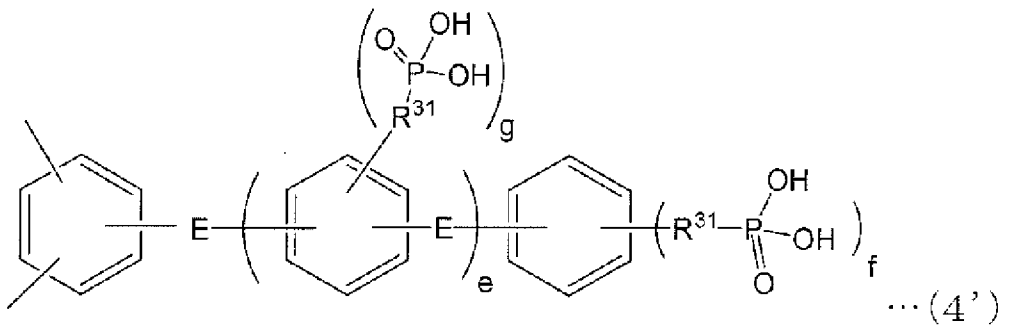
[0048] ｅは０～１０の整数を示し、好ましくは０～５、より好ましくは０～２を示す。

ｆは１～５の整数を示し、好ましくは１～４、より好ましくは１～３を示す。

ｇは０～４の整数を示し、好ましくは０～３、より好ましくは０～２を示す。

また、ホスホン酸基を有する構造単位は、好ましくは下記式（４’）で表される。

[0049] [化13]

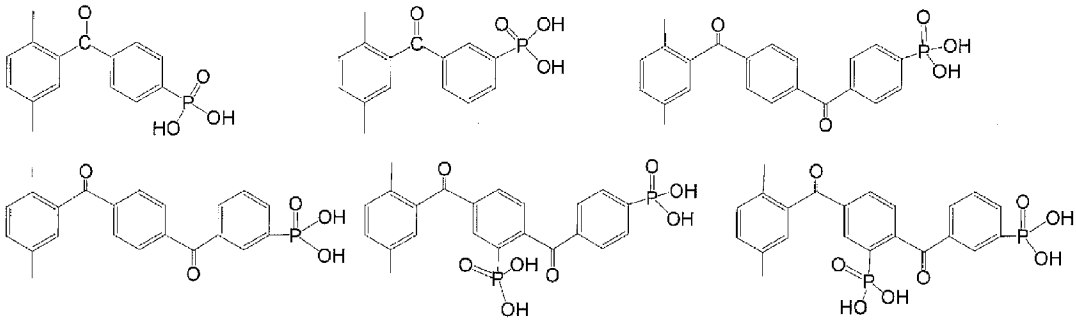


…(4’)

（式（４’）中、Ｅ、R^{31}、ｅ、ｆ、ｇは前記式（４）と同様である。）

ホスホン酸基を有する構造単位の具体的構造としては、下記を挙げることができる。

[0050] [化14]



固体高分子型燃料電池においては、発電時の副反応により、過酸化水素が生成、分解して、ヒドロキシラジカルが生じる。この過酸化物ラジカルが、膜中の電解質ポリマーを酸化劣化させ、膜の破断等を生じさせると考えられている。

この劣化反応を抑制するには、過酸化水素等に対する酸化防止能を付与すればよく、このために、電解質中にホスホン酸基を導入することが好ましい。

具体的なメカニズムは明らかになっていないが、ホスホン酸基のようなリン酸化合物は、酸化防止能を有し、燃料電池中の電解質膜の劣化防止に効果的である。

ホスホン酸基は、過酸化水素のヒドロキシラジカルへの分解を促進するＦｅ$^{2+}$イオンやＣｕ$^{2+}$イオンをトラップ、不活性化する働きがある。

なお、リン酸化合物は、連鎖開始阻害機能、連鎖禁止機能や過酸化物分解機能を有しており、酸化防止剤として用いられている。

＊参考文献　特開２００４－１３４２９４号公報

このようなホスホン酸基を有する構造単位を含むことで、電子密度の低い芳香族環にホスホン酸基が導入される。

このため、本発明の芳香族系共重合体は、過酸化物に対するラジカル耐性を向上でき、かつ、高いプロトン伝導度を保持できる。

上記構造単位では、電子密度の低い芳香族環にホスホン酸基が導入されている。芳香族系の主鎖にホスホン酸基を導入したり、また電子密度が高い芳香族環（たとえば－Ｏ－、－Ｓ－に結合した芳香族環）に導入されたホスホン酸基では、プロトン伝導度が低下するため十分なラジカル耐性を得ようとし導入量を増やすと著しい伝導度の低下を示すことがある。さらにまた、本発明では、ホスホン酸エステル基では無く、脱保護されたホスホン酸基の状態で導入されているため、伝導性の無いホスホン酸エステル基のように導入によってプロトン伝導性が大幅に低下することなく、伝導性を保持できる。

[0051] 本発明にかかる共重合体は、イオン交換容量、分子量などの所望の性状に応じて、各構成単位の量が決定される。

本発明の芳香族系共重合体の分子量は、ゲルパーミエションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）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、さらに好ましくは５万～３０万である。

[0052] 本発明に係る芳香族系共重合体のイオン交換容量は通常０．３～６ｍｅｑ／ｇ、好ましくは０．５～４ｍｅｑ／ｇ、さらに好ましくは０．８～３．５ｍｅｑ／ｇである。イオン交換容量がこの範囲にあれば、プロトン伝導度が高く、かつ発電性能を高くすることができるとともに、充分に高い耐水性を具備できる。

[0053] 上記のイオン交換容量は、各構造単位の種類、使用割合、組み合わせを変えることにより、調整することができる。したがって重合時に構成単位を誘導する前駆体（モノマー・オリゴマー）の仕込み量比、種類を変えれば調整することができる。

[0054] 本発明の重合体は、式（１）で表される構造単位を０．５～９９．９モル％、好ましくは１０～９９．５モル％の割合で含むことが望ましい。また、式（２）で表される構造単位は、全構造単位の０．０１モル％より多く、好ましくは２０モル％以下の割合で含まれていることが望ましい。さらに、式（３）（芳香環構造）で表される構造単位は０．１～９９．５モル％、好ましくは０．５～８９．５モル％を含有していることが望ましい。

また、得られる膜の熱水耐性、プロトン伝導性およびスルホン酸基の安定性の観点から、上記式（１）で表わされる構造単位１ｍｏｌに対する上記式（２）で表わされる構造単位の量は、０．００１～０．５ｍｏｌであることが好ましく、０．００５～０．２ｍｏｌであることがより好ましく、０．０１～０．１ｍｏｌであることがさらに好ましい。

[0055] 概してスルホン酸基（必要に応じてホスホン酸基）を含む構造単位が多くなるとイオン交換容量が増え、プロトン伝導性が高くなるが、耐水性が低下する傾向にあり、一方、これらの構造単位が少なくなると、イオン交換容量が小さくなり、耐水性が高まるが、プロトン伝導性が低下する傾向にある。この場合、特に、ニトリル基を有する芳香族構造を有する構造単位を含有させることによって、熱水中での膨潤および乾燥時の収縮が小さい共重合体を製造できる。

またこのような構造単位からなる共重合体は、機械的強度にも優れている。本発明の共重合体は、膨潤率２０％以下、さらに１５％以下が好ましい。また、共重合体の収縮率が６％以下、さらに５％以下が好ましい。さらに、このような共重合体の膨潤収縮率が２５％以下、２０％以下が好ましい。

このような膨潤率、収縮率、膨潤収縮率は、実施例に示される熱水試験によって評価される。

[0056] ［芳香族系共重合体の製造方法］

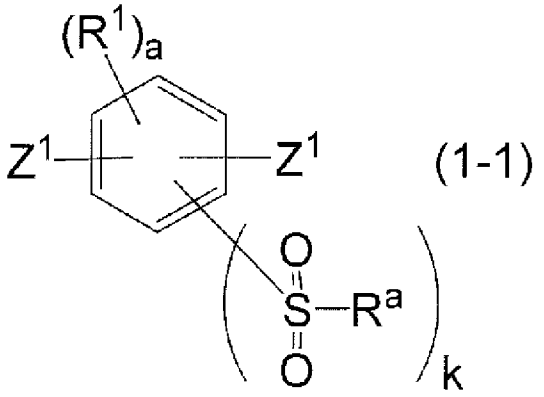
本発明の芳香族系共重合体は、例えば、特開２００４－１３７４４４号公報に記載の方法で、上記式（１）で表わされる構造単位の由来となる化合物（Ａ）、上記式（２）で表わされる構造単位の由来となる化合物（Ｂ）、および必要に応じて、その他の構造単位の由来となる化合物を共重合させ、スルホン酸エステル基をスルホン酸基に変換することにより合成することができる。

[0057] 上記式（１）で表わされる構造単位の由来となる化合物（Ａ）（以下、「化合物Ａ」ともいう。）

上記式（１）で表わされる構造単位は、芳香族系共重合体の重合原料とし

て、例えば、下記式（１－１）で示される化合物を使用することにより導入することができる。

[0058] [化15]



上記式（１－１）中、Z^1はハロゲン原子、ニトロ基、－SO_2CH_3および－SO_2CF_3から選ばれる原子または基、R^aは、－OR^bで表わされる基（R^bは、炭素数１～２０の１価の炭化水素基または炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基を示す。）、炭素数１～２０の炭化水素基および炭素数１～２０の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基で置換されたアミノ基を示し、R^1、ａ、ｋは、上記式（１）中のR^1、ａ、ｋと同義である。

[0059] R^aは同一でも異なっていてもよく、炭素数１～２０の炭化水素基を示し、好ましくは炭素数４～２０の炭化水素基である。具体的にはｔｅｒｔ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、２－エチルヘキシル基、ビシクロ［２．２．１］ヘプチル基、ビシクロ［２．２．１］ヘプチルメチル基、テトラヒドロフルフリル基、２－メチルブチル基、３，３－ジメチル－２，４－ジオキソランメチル基などの直鎖状炭化水素基、分岐状炭化水素基、脂環式炭化水素基、５員複素環を有する炭化水素基などが挙げられる。これらのうち、入手容易性、他の化合物の溶解性と重合反応性の観点から、ｎ－ブチル基、ネオペンチル基、テトラヒドロフルフリル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル

基、シクロヘキシルメチル基、アダマンチルメチル基およびビシクロ［２、２、１］ヘプチルメチル基が好ましく、ネオペンチル基が最も好ましい。

[0060] 含窒素複素環基を有する構造単位の由来となる化合物（Ｂ）（以下、「化合物Ｂ」ともいう。）

上記式（２）で表わされる含窒素複素環基を有する構造単位は、芳香族系共重合体の原料として、例えば、下記式（２－２）で示される化合物を使用することにより芳香族系重合体に導入することができる。

[0061] [化16]

$$Z^3—Ar^1—Z^3 \quad (2\text{-}2)$$

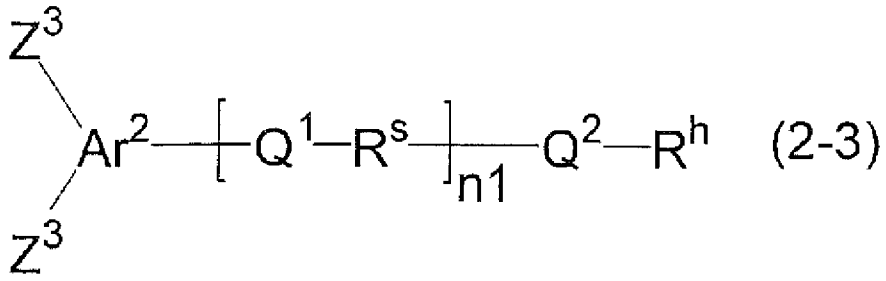
上記式（２－２）中、Ａｒ^{1}は上記式（２）中のＡｒ^{1}と同義であり、Ｚ^{3}はハロゲン原子、ニトロ基、－ＳＯ$_3$ＣＨ$_3$基およびＳＯ$_3$ＣＦ$_3$から選ばれる原子または基を示す。

[0062] Ａｒ^{1}が窒素を含む２価の複素環基である場合には、上記式（２－２）で示される化合物としては、具体的には、１－メチル－２，５－ジクロロピロール、１－ヘキシル－２，５－ジブロモピロール、１－オクチル－２，５－ジクロロピロール、２，５－ジクロロピリジン、３，５－ジクロロピリジン、２，５－ジブロモピリジン、３－メチル－２，５－ジクロロピリジン、３－ヘキシル－２，５－ジクロロピリジン、５，５’－ジクロロ－２，２’－ビピリジン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジクロロ－２，２’－ビピリジン、３，３’－ジオクチル－５，５’－ジブロモ－２，２’－ビピリジン、２，５－ジクロロピリミジン、２，５－ジブロモピリミジン、５，８－ジクロロキノリン、５，８－ジブロモキノリン、２，６－ジクロロキノリン、１，４－ジクロロイソキノリン、５，８－ジブロモイソキノリン、４，７－ジブロモ－２，１，３－ベンゾチアジアゾール、４，７－ジクロロベンゾイミダゾール、５，８－ジクロロキノキサリン、５，８－ジクロロ－２，３－ジフェニルキノキサリン、２，６－ジブロモキノキサリンなどを挙げることができる。

[0063] Ａｒ^{2}が上記式（２－１）で表わされる基である場合には、上記式（２－２

）で示される化合物としては、具体的には、下記式（２－３）で示される化合物を挙げることができる。

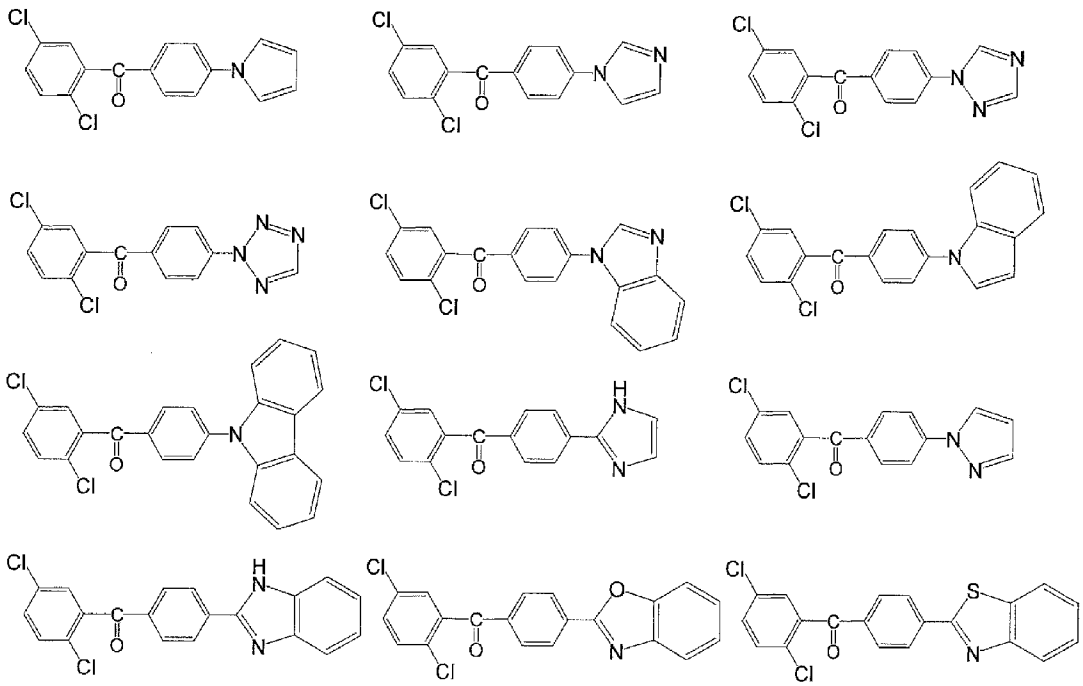
[0064] [化17]



上記式（２－３）中、R^h、R^s、Ar^2、Q^1、Q^2、ｎ1は、式（２－１）中のR^h、R^s、Ar^2、Q^1、Q^2、ｎ１と同義であり、Z^3はハロゲン原子、ニトロ基、－SO_3CH_3基およびSO_3CF_3から選ばれる原子または基を示す。

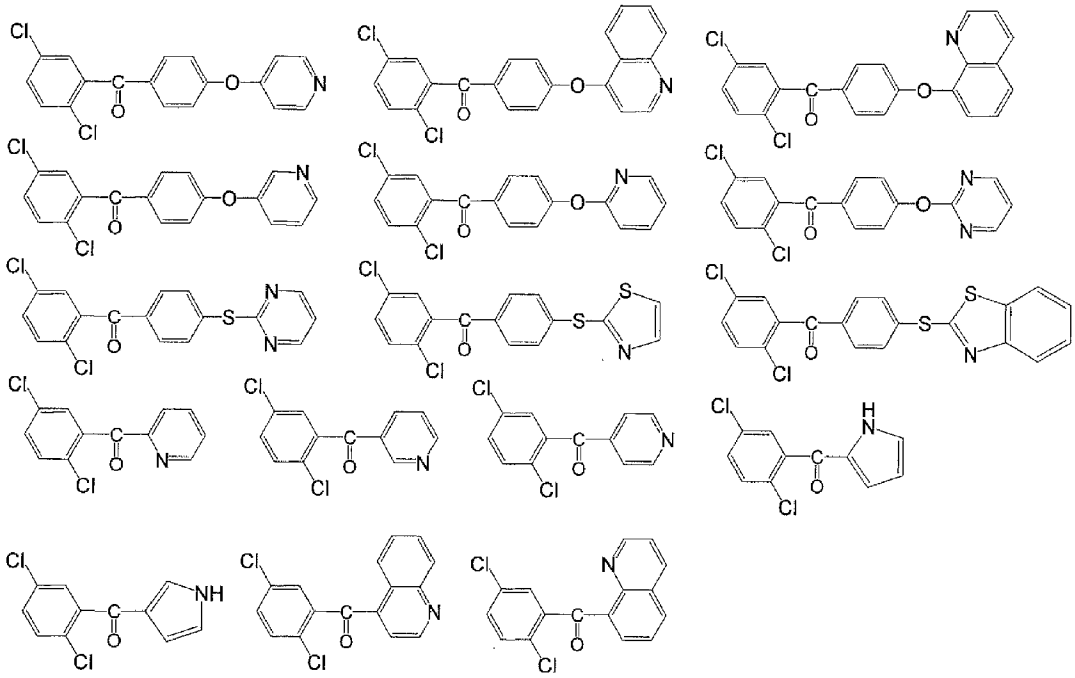
[0065] 上記式（２－３）で示される化合物の具体例として、下記の化合物を挙げることができる。

[0066] [化18]



[0067]

[化19]

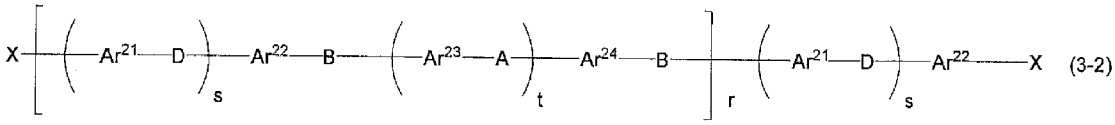


さらに、塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、塩素原子や臭素原子の結合位置の異なる異性体を挙げることができる。また－ＣＯ－結合が、－SO_2－結合に置き換わった化合物を挙げることができる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0068] 上記式（３）で表わされる構造単位の由来となる化合物（Ｃ）（以下、「化合物Ｃ」ともいう。）

芳香族構造を有する構造単位、下記式（３－２）からなるモノマーから誘導される。

[0069] [化20]



(3-2)

（式（３－２）中、Ａｒ^{21}、Ａｒ^{22}、Ａｒ^{23}、Ａｒ^{24}は、ベンゼン環、縮合芳香環（ナフタレン環など）、含窒素複素環からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示す。ただし、Ａｒ^{21}、Ａｒ^{22}、Ａｒ^{23}、Ａｒ^{24}は、それぞれの水素原子が、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがフッ素置換された

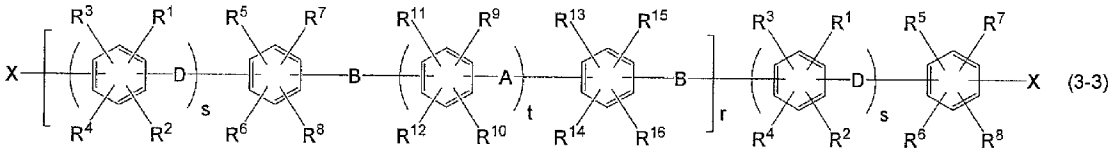
ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基、ニトリル基で置換されていてもよい。

[0070] Xは、塩素、臭素、ヨウ素、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示す。

[0071] A、Dは独立に直接結合または、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－、－SO_2－、－ＳＯ－、－$(CF_2)_l$－（ｌは１～１０の整数である）、－$(CH_2)_l$－（ｌは１～１０の整数である）、－CR'_2－（R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す）、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、－Ｏ－、－Ｓ－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示し、Ｂは独立に酸素原子または硫黄原子であり、ｓ、ｔは、０～４の整数を示し、ｒは、０または１以上の整数を示す。）

芳香族構造を有する構造単位は、ポリアリーレン系共重合体の重合原料として、例えば、下記一般式（３－３）で表されるオリゴマーを使用することにより得られる。

[0072] [化21]



(3-3)

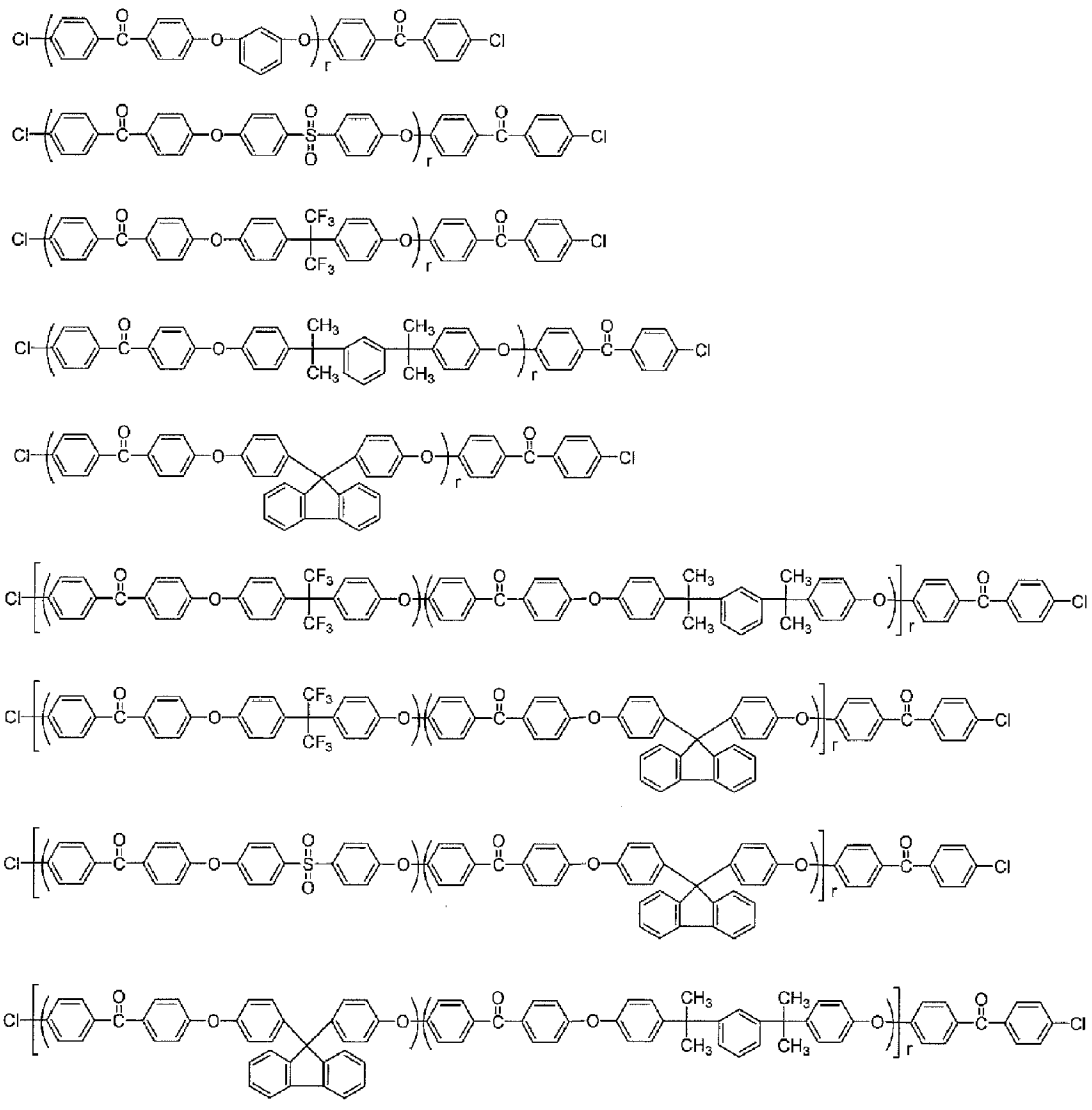
上記式（３－３）中、Ｘは、塩素、臭素、ヨウ素、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示す。Ａ、Ｄは独立に直接結合または、－ＣＯ－、－SO_2－、－ＳＯ－、－$(CF_2)_l$－（ｌは１～１０の整数である）、－$(CH_2)_l$－（ｌは１～１０の整数である）、－CR'_2－（R'は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基およびハロゲン化炭化水素基を示す）、シクロヘキシリデン基、フルオレニリデン基、－Ｏ－、－Ｓ－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示し、

Ｂは独立に酸素原子または硫黄原子であり、R^1～R^{16}は、互いに同一でも異

なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、一部またはすべてがハロゲン化されたハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ニトロ基、ニトリル基からなる群より選ばれた少なくとも１種の原子または基を示す。ｓ、ｔは０～４の整数を示し、ｒは０または１以上の整数を示す。

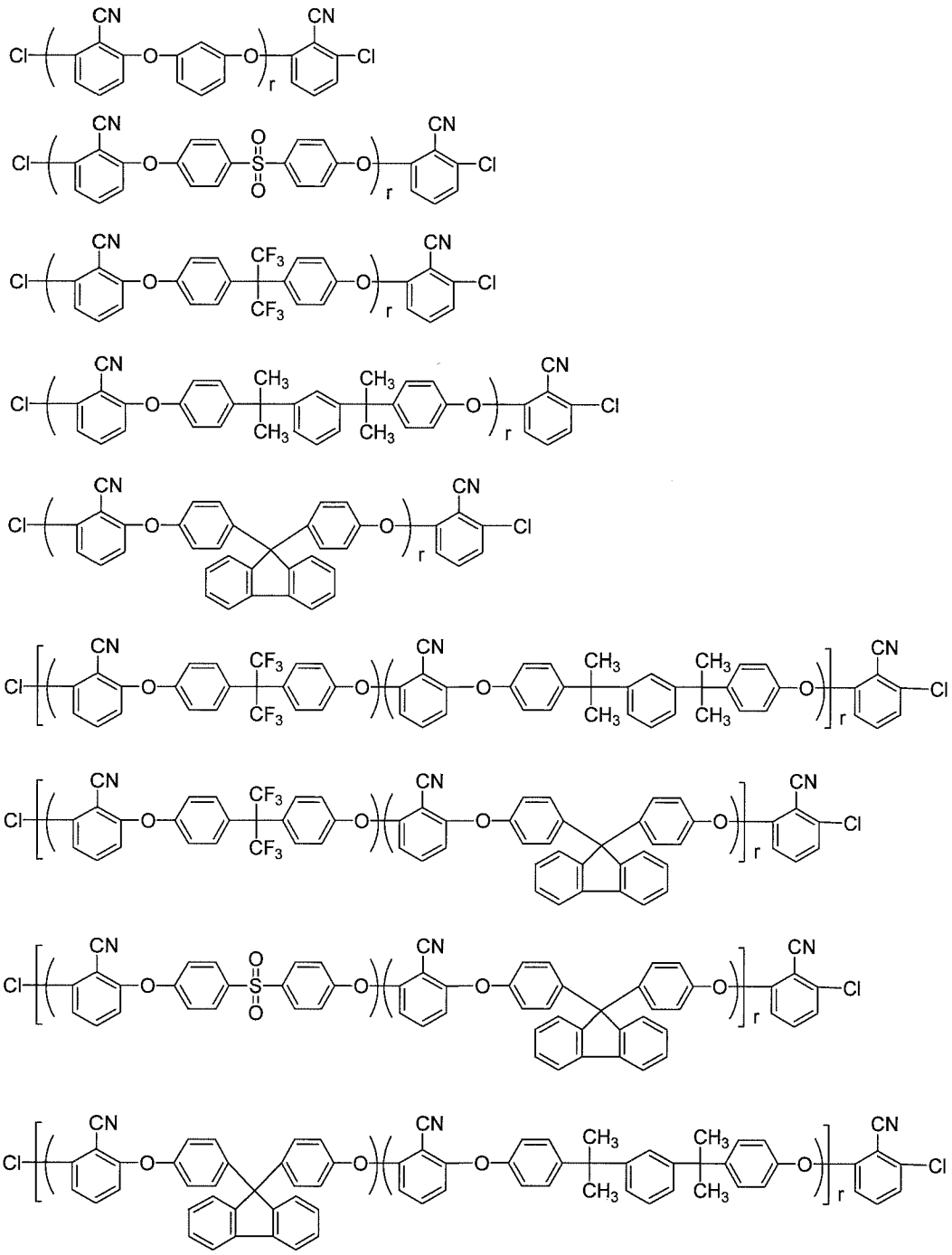
上記式（３－３）で表されるオリゴマーの具体的な例としては、下記が挙げられる。

[0073] [化22]



[0074]

[化23]



また、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物なども挙げられる。また、塩素原子や臭素原子の結合位置の異なる異性体も挙げることができる。

[0075] 上記式（３－２）および（３－３）で表されるオリゴマーは、例えば、以

下のモノマーを共重合することにより製造することができる。式（３－２）および（３－３）でｒ＝０の場合、例えば４，４’－ジクロロベンゾフェノン、４，４’－ジクロロベンズアニリド、２，２－ビス（４－クロロフェニル）ジフルオロメタン、２，２－ビス（４－クロロフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、４－クロロ安息香酸－４－クロロフェニルエステル、ビス（４－クロロフェニル）スルホキシド、ビス（４－クロロフェニル）スルホン、２，６－ジクロロベンゾニトリルが挙げられる。

[0076] これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物などが挙げられる。ｒ＝１の場合、例えば特開２００３－１１３１３６号公報に記載の化合物を挙げることができる。

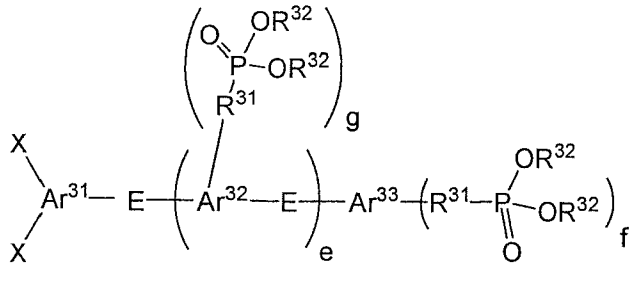
[0077] ｒ≧２の場合、例えば特開２００４－１３７４４４号公報、特開２００４－２４４５１７号公報、特願２００３－１４３９１４号（特開２００４－３４６１６４号公報）、特願２００３－３４８５２３号（特開２００５－１１２９８５号公報）、特願２００３－３４８５２４号、特願２００４－２１１７３９号（特開２００６－２８４１４号公報）、特願２００４－２１１７４０号（特開２００６－２８４１５号公報）に記載の化合物を挙げることができる。

[0078] ホスホン酸基を有する構造単位の由来となるホスホン酸化合物

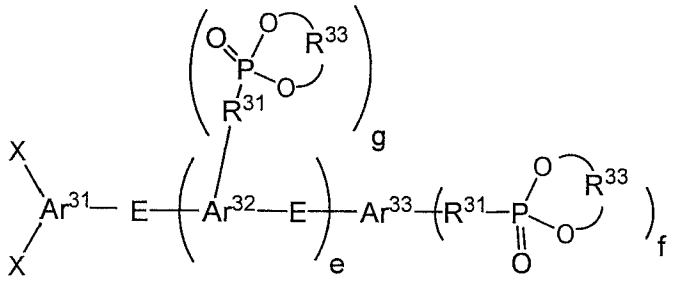
ホスホン酸基を有する構造単位は、芳香族系共重合体の重合原料として、例えば、下記一般式（４－１）あるいは（４－２）で表される芳香族化合物を使用することにより導入することができる。

[0079]

[化24]



…(4－1)



…(4－2)

式（４－１）、（４－２）中、Ｅ、Ａｒ[31]、Ａｒ[32]、Ａｒ[33]、ｅ、ｆ、ｇは前記式（４）と同様である。

[0080] Ｒ[31]は、直接結合、－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_p$－、－Ｏ（ＣＦ$_2$）$_p$－、－（ＣＨ$_2$）$_p$－、－（ＣＦ$_2$）$_p$－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示す（ｐは、１～１２の整数を示す）。

[0081] Ｒ[32]は、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基、金属イオン、オニウムイオン、水素を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。アリル基としては、プロペニル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。このうち、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基が好ましい。

[0082] 金属イオンとしては、アルカリ金属系のナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アルカリ土類金属系のマグネシウム、カルシウムなど

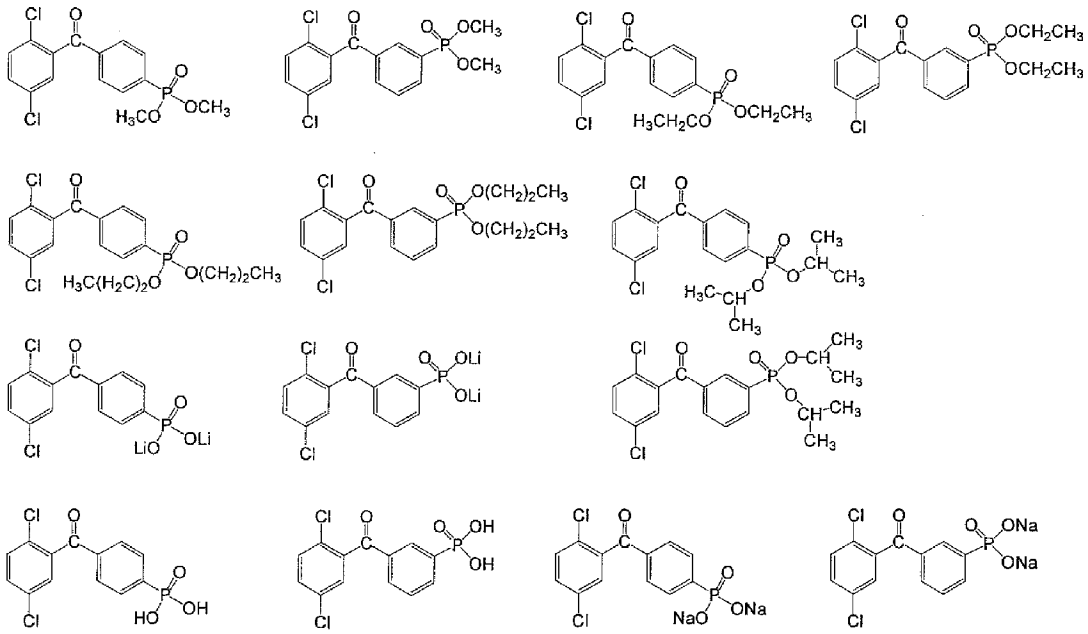
が挙げられる。このうちナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンが特に好ましい。

[0083] オニウムイオンとしては、アンモニウム、ホスホニウム、オキソニウム、スルホニウムなどが挙げられる。

Xはフッ素を除くハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素）、－OSO_2Rb（ここで、Rbはアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す）から選ばれる原子または基を示す。このうち、塩素、臭素が好ましい。

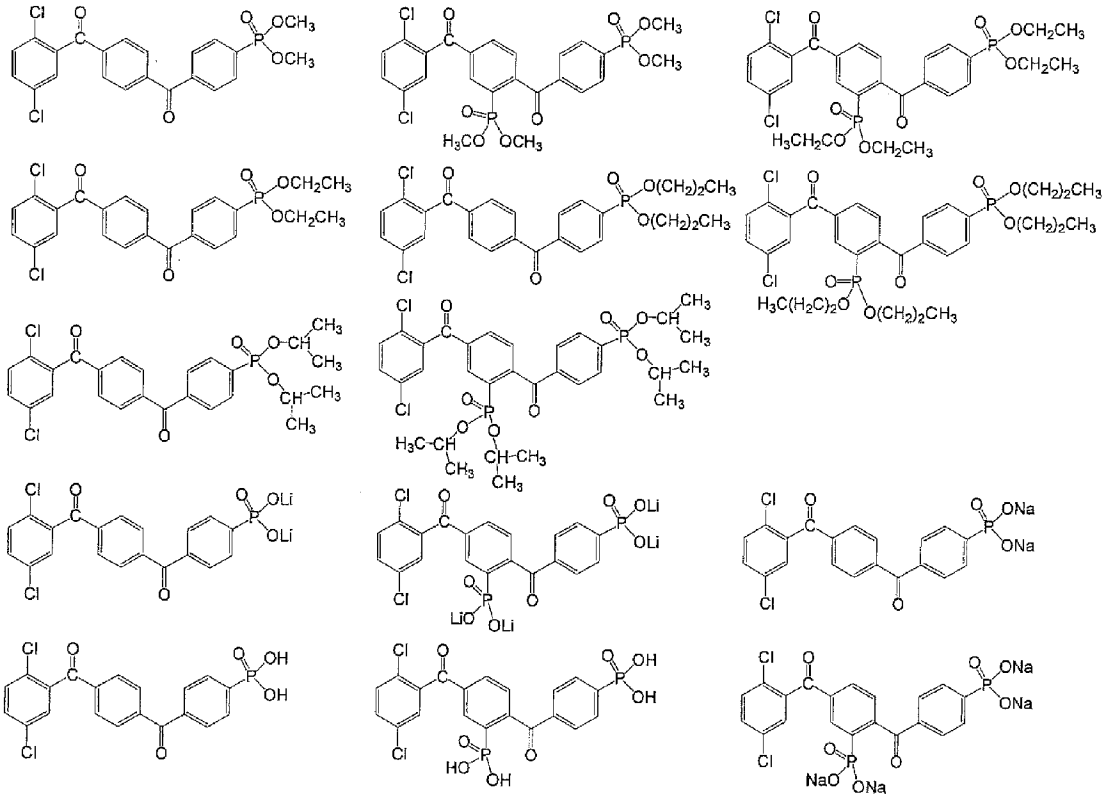
[0084] 式（４－１）で表される化合物としては、下記に示されるような構造が挙げられる。

[0085] [化25]



[0086]

[化26]



さらに、塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、塩素原子や臭素原子の結合位置の異なる異性体を挙げることができる。また－ＣＯ－結合が、－SO_2－結合、－ＳＯ－結合、－ＣＯＯ－結合、－ＯＣＯ－結合、－ＣＯＮＨ－結合、－ＮＨＣＯ－結合に置き換わった化合物を挙げることができる。ホスホン酸基の結合位置は、特に限定されるものではなく、ｏ位、ｍ位であってもｐ位であってもよい。

[0087] 式（４－２）における、R^{33}は、－（$CR^{34}R^{35}$）$_{h1}$－（$CR^{36}R^{37}$）$_{h2}$－（$CR^{38}R^{39}$）$_{h3}$－（$CR^{40}R^{41}$）$_{h4}$－で表される２価の基を示す。好ましくは、R^{33}は、分岐していてもよいアルキレン基である。

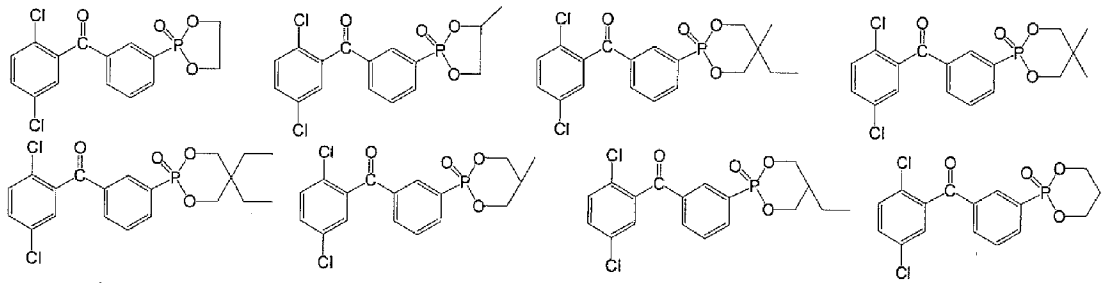
[0088] R^{34}～R^{41}は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリール基から選ばれる基を示す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチ

ル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。アリル基としては、プロペニル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。このうち、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基が好ましい。

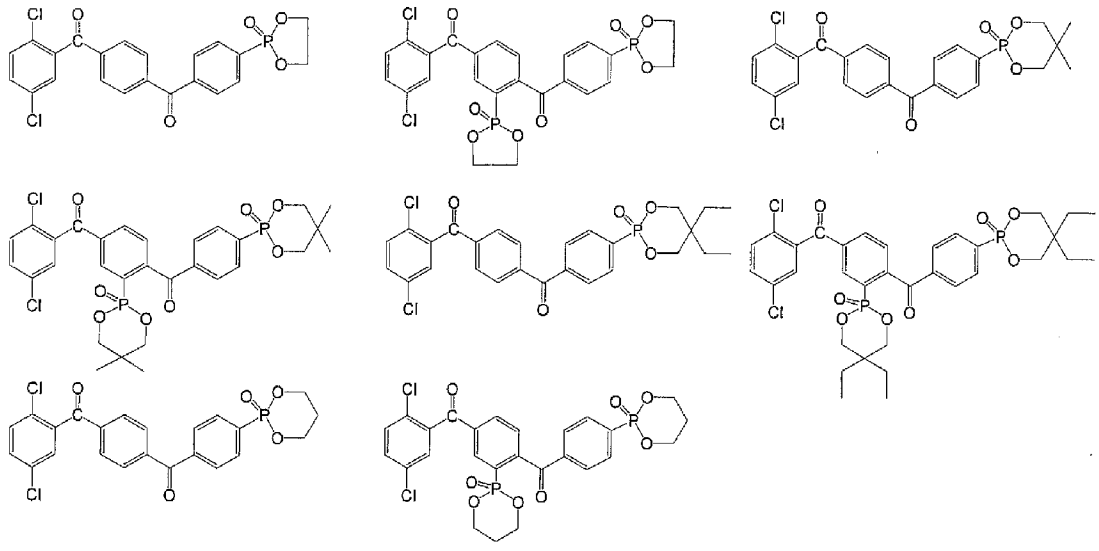
[0089] ｈ１、ｈ２、ｈ３、およびｈ４は互いに同一でも異なっていてもよく、０または１であり、ｈ１＋ｈ２＋ｈ３＋ｈ４は２以上である。

式（４－２）で表される構造の具体例としては、下記に示される構造が挙げられる。

[0090] [化27]



[0091] [化28]



さらに、塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、塩素原子や臭素原子の結合位置の異なる異性体を挙げることができる。

また－ＣＯ－結合が、－SO_2－結合、－ＳＯ－結合、－ＣＯＯ－結合、－

ＯＣＯ－結合、－ＣＯＮＨ－結合、－ＮＨＣＯ－結合に置き換わった化合物を挙げることができる。

ホスホン酸基の結合位置は、特に限定されるものではなく、ｏ位、ｍ位であってもｐ位であってもよい。

[0092] また、上記一般式（４－１）および（４－２）で表される化合物の誘導体として、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わった化合物、上記化合物においてＣＯがＳＯ$_2$に置き換わった化合物、上記化合物において塩素原子が臭素原子に置き換わり、かつＣＯがＳＯ$_2$に置き換わった化合物なども挙げられる。

[0093] 上記化合物は、ホスホン酸基が導入される置換部位に予め臭素原子を導入した前駆体と、ホスホン酸エステル、ホスホン酸塩、ホスホン酸と置換反応させることで調製可能である。ホスホン酸塩の場合、ホスホン酸を導入した後、中和してもよい。

[0094] 重合方法

目的の芳香族系共重合体を得るためは、まず、上記各種化合物を共重合させ前駆体を得る。この共重合は、触媒の存在下に行われるが、この際使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系としては、（１）遷移金属塩およ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）、ならびに（２）還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、遷移金属塩以外の塩を添加してもよい。

[0095] 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などのニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、トリ（２-メチル）フェニルホスフィン、トリ（３-メチル）

フェニルホスフィン、トリ（４-メチル）フェニルホスフィン、２，２’ービピリジン、１，５ーシクロオクタジエン、１，３ービス（ジフェニルホスフィノ）プロパンなどが挙げられるが、トリフェニルホスフィン、トリ（２-メチル）フェニルホスフィン、２，２’ービピリジンが好ましい。上記配位子は、１種単独で、あるいは２種以上を併用することができる。

[0096] さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属（塩）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）、塩化ニッケルビス（トリ（２ーメチル）フェニルホスフィン）、臭化ニッケルビス（トリ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’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ー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）パラジウムなどが挙げられるが、塩化ニッケルビス（トリフェニルホスフィン）、塩化ニッケルビス（トリ（２ーメチル）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。

[0097] 本発明の触媒系において使用することができる上記還元剤としては、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、カルシウムなどを挙げることできるが、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸など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。

[0098] また、本発明の触媒系において使用することのできる遷移金属塩以外の塩としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、臭化リチウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなど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、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、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などのアンモニウム化合物などが挙げられるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、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。

[0099] 触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属（塩）が、上記一般式（１）で表される構造単位となりうる化合物Ａと、上記一般式（２）で表される構造単位となりうる化合物Ｂとの総計１モルに対し、通常、０．０００１～１０モル、好ましくは０．０１～０．５モルである。この範囲にあれば重合反応が充分に進行し、しかも触媒活性が高く、分子量を高くすることも可能となる。前記範囲よりも少ないと、重合反応が充分に進行せず、一方、多すぎても、分子量が低下するという問題がある。触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、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。この範囲で用いると、触媒活性が高く、分子量の高い重合体が得られる。

[0100] また、触媒系における還元剤の使用割合は、上記一般式（１）で表される構造単位となりうる化合物Ａと、上記一般式（２）で表される構造単位となりうる化合物Ｂとの総計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。この範囲にあれば、重合が充分に進行し、高収率で重合体を得ることができ、重合体の精製も容易である。

[0101] さらに、触媒系に遷移金属塩以外の塩を使用する場合、その使用割合は、上記一般式（１）で表される構造単位となりうる化合物Ａと、上記一般式（２）で表される構造単位となりうる化合物Ｂとの総計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。この範囲にあれば、重合速度が高く、また得られる重合体の精製も容易である。

[0102] なお、ほかに化合物CおよびDを含む場合、これらの合計量に対する触媒量となる。

本発明で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、１－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、γ－ブチロラクタムなどが挙げられ、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、１－メチル－２－ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、充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上記一般式（１）で表される構造単位となりうる化合物Ａと、上記一般式（２）で表される構造単位となりうる化合物Ｂの濃度は、通常、１～９０重量%、好ましくは５～４０重量%である。

[0103] なお、含窒素複素環基を有する構造単位やその他の構成単位を導入する場合、上記化合物AとBとを反応させる際に化合物Cや、その他の構成単位に相当するモノマーを添加したり、あるいは、化合物AないしBのどちらかと化合物Cなどを予め反応させておき、ついで、化合物AないしBのまだ反応させていない方と反応させればよい。

[0104] 化合物A、B、Cなどの反応は仕込み量がそのまま、各構成単位の組成に相当する。

また、本発明の重合体を重合する際の重合温度は、通常、０～２００℃、好ましくは５０～８０℃である。また、重合時間は、通常、０．５～１００時間、好ましくは１～４０時間である。

[0105] 以上の製造方法では、得られた共重合体に含まれる、スルホン酸エステル基のエステル基を脱保護して、スルホン酸基（－SO_3H）に転換する。

具体的には、

（１）少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに、上記芳香族系共重合体を投入し、５分間以上撹拌する方法

（２）トリフルオロ酢酸中で上記芳香族系共重合体を８０～１２０℃程度の温度で５～１０時間程度反応させる方法

（３）芳香族系共重合体中のスルホン酸エステル基（－SO_3R）１モルに対して１～９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

リドンなどの溶液中で上記芳香族系共重合体を８０～１５０℃程度の温度で３～１０時間程度反応させた後、塩酸を添加する方法

などを挙げることができる。

なお、スルホン酸金属塩となっている場合、イオン交換などの方法で水素置換すればよい。

[0106] ［高分子電解質膜］

本発明の芳香族系共重合体は、プロトン伝導膜、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに用いる場合、膜状態、溶液状態、粉体状態で用いることが考えられるが、このうち膜状態、溶液状態が好ましい（以下、膜状態のことを高分子電解質膜と呼ぶ）。

[0107] 本発明にかかる固体高分子電解質膜は、上記芳香族系共重合体を含有する。本発明にかかる固体高分子電解質膜の乾燥膜厚は、通常１０～１００μｍ、好ましくは２０～８０μｍである。

[0108] また、本発明にかかる固体高分子電解質膜は、金属化合物または金属イオンを含むこともできる。他の金属化合物または金属イオンとしては、アルミニウム（Ａｌ）、マンガン（Ｍｎ）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）、クロム（Ｃｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）、鉄（Ｆｅ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、スズ（Ｓｎ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、銀（Ａｇ）、セリウム（Ｃｅ）、バナジウム（Ｖ）、ネオジウム（Ｎｄ）、プラセオジウム（Ｐｒ）、サマリウム（Ｓｍ）、コバルト（Ｃｏ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、及び、エルビウム（Ｅｒ）等の金属原子を含む金属化合物またはこれらの金属イオンが挙げられる。

[0109] また、本発明にかかる固体高分子電解質膜は、含フッ素ポリマーを含むこともできる。含フッ素ポリマーとしては、電解質膜または多孔質基材の孔内に含フッ素ポリマーを均一に分散することができるため、溶剤可溶性の化合物を用いることが好ましい。含フッ素ポリマーとしては、特に制限されるも

のではないが、例えば、フッ化ビニリデン系単独（共）重合体、フルオロオレフィン／炭化水素系オレフィン共重合体、フルオロアクリレート共重合体、フルオロエポキシ化合物などを使用することができる。

[0110] 高分子電解質膜の製造方法

本発明の高分子電解質膜は、上記芳香族系共重合体を有機溶剤中で混合させ、それを基体上に流延してフィルム状に成形するキャスティング法などにより製造することができる。ここで、上記基体としては、通常の溶液キャスティング法に用いられる基体であれば特に限定されず、たとえばプラスチック製、金属製などの基体が用いられ、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムなどの熱可塑性樹脂からなる基体が用いられる。

[0111] 上記芳香族系共重合体を混合させる溶媒としては、共重合体を溶解する溶媒や膨潤させる溶媒であれば良く、たとえば、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、アセトニトリルなどの非プロトン系極性溶剤や、ジクロロメタン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、γ－ブチルラクトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキサン等のエーテル類などの溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、１種単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。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」ともいう。）が好ましい。

[0112] また、上記溶媒として、非プロトン系極性溶剤と他の溶剤との混合物を用いる場合、該混合物の組成は、非プロトン系極性溶剤が９５～２５重量％、

好ましくは９０～２５重量%、他の溶剤が５～７５重量%、好ましくは１０～７５重量%（但し、合計は１００重量%）である。他の溶剤の量が上記範囲内にあると、溶液粘度を下げる効果に優れる。この場合の非プロトン系極性溶剤と他の溶剤との組み合わせとしては、非プロトン系極性溶剤としてＮＭＰ、他の溶剤として幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があるメタノールが好ましい。

[0113] 上記共重合体と添加剤を溶解させた溶液のポリマー濃度は、上記スルホン酸含有芳香族系共重合体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。ポリマー濃度が前記範囲にあれば所望の膜厚のものを形成できるとともに、ピンホールなどを生じることもなく、また、溶液粘度の点でもフィルム化が容易であり、得られたフィルムも表面平滑性に優れている。

[0114] なお、溶液粘度は、上記芳香族系共重合体の分子量や、ポリマー濃度や、添加剤の濃度にもよるが、通常、２，０００～１００，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは３，０００～５０，０００ｍＰａ・ｓである。この範囲の粘度であれば、成膜中の溶液の滞留性が良く、基体から流れてしまうこともなく、粘度が低いので、ダイからの押し出しも容易であり、流延法によるフィルム化が容易となる。

[0115] 上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、得られる高分子電解質膜の残留溶媒量を低減することができる。

[0116] なお、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。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われる。

[0117] 上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膜が得られるが、このようにして得られる膜の残存溶媒量は、通常５重量%以下である。また、浸漬条件によっては、得られる膜の残存溶媒量を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、たとえば

、未乾燥フィルム１重量部に対する水の使用量が５０重量部以上であり、浸漬する際の水の温度が１０～６０℃、浸漬時間が１０分～１０時間である。

[0118] 上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、膜を得ることができる。

[0119] 本発明の方法により得られる高分子電解質膜は、その乾燥膜厚が、通常１０～１００μｍ、好ましくは２０～８０μｍである。

また、上記スルホン酸エステル基ないしスルホン酸のアルカリ金属塩を有する芳香族系共重合体を上述したような方法でフィルム状に成形した後、加水分解や酸処理等の適切な後処理することにより本発明に係る高分子電解質膜を製造することもできる。具体的には、スルホン酸エステル基ないしスルホン酸のアルカリ金属塩を有する芳香族系共重合体を上述したような方法でフィルム状に成形した後、その膜を加水分解あるいは酸処理することにより芳香族系共重合体からなる高分子電解質膜を製造することができる。

[0120] また、高分子電解質膜を製造する際に、上記芳香族系共重合体以外に、硫酸、リン酸などの無機酸、リン酸ガラス、タングステン酸、リン酸塩水和物、βーアルミナプロトン置換体、プロトン導入酸化物等の無機プロトン伝導体粒子、カルボン酸を含む有機酸、スルホン酸を含む有機酸、ホスホン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

[0121] また、高分子電解質膜を製造する際に、別に多孔質基材やシート状の繊維質物質を用いることで、補強された固体高分子電解質膜を製造することもできる。

補強された固体高分子電解質膜を製造する方法としては、たとえば、液状組成物を多孔質基材やシート状の繊維質物質に含浸して、上記芳香族系共重合体を多孔質基材やシート状の繊維質物質の内部の細孔に充填させる方法、上記液状組成物を多孔質基材やシート状の繊維質物質に塗布して、上記芳香

族系共重合体を多孔質基材やシート状の繊維質物質の内部の細孔に充填させる方法、ならびに、上記液状組成物から膜を形成した後、多孔質基材やシート状の繊維質物質に前記膜を重ねて熱プレスし、上記芳香族系共重合体を多孔質基材やシート状の繊維質物質の細孔に充填させる方法などを挙げることができる。

[0122] また、多層構造の固体高分子電解質膜を形成する場合には、上述の各方法などによって得られた固体高分子電解質膜表面に、さらにダイコート、スプレーコート、ナイフコート、ロールコート、スピンコート、グラビアコートなどの公知の方法で、上記芳香族系共重合体を含む組成物を塗布し、必要に応じて乾燥する、あるいは、上記芳香族系共重合体を含む組成物から形成された膜を上述の方法で得られた膜に重ねて熱プレスすることなどが挙げられる。なお、塗布量を調節して、ポリマー層の厚さを調製してもよく、例えば一方のポリマー層を厚く、他方を薄くしてもよい。

[0123] 多孔質基材としては、厚さ方向に対して貫通する多数の細孔又は空隙を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、各種樹脂からなる有機多孔質基材、ガラス、アルミナなど金属酸化物や金属自体から構成される無機多孔質基材等が挙げられる。

[0124] 多孔質基材としては、厚さ方向に対してほぼ平行な方向に貫通している貫通孔を多数個有するものであってもよい。

このような、多孔質基材として、特開２００８－１１９６６２号公報、特開２００７－１５４１５３号公報、特開平８－２０６６０号公報、特開平８－２０６６０号公報、特開２００６－１２０３６８号公報、特開２００４－１７１９９４号公報、特開２００９－６４７７７号公報に開示されたものを使用することができる。

[0125] 本発明で使用される多孔質基材としては、有機多孔質基材が好ましく、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン、高分子量ポリエチレン、架橋型ポリエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリイミド、ポリアクリロトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエ

ーテルサルホン、ガラスからなる群から選ばれる１種以上からなるものが好ましい。なお、ポリオレフィンとしては、高分子量ポリエチレン、架橋型ポリエチレン、ポリエチレンなどが望ましい。

[0126] ［膜－電極接合体］

本発明にかかる膜－電極接合体は、前記固体高分子電解質膜と、触媒層と、ガス拡散層とを備えた膜－電極接合体である。典型的には、前記固体高分子電解質膜を挟んで一方にはカソード電極用の触媒層と他方にはアノード電極用の触媒層が設けられており、さらにカソード側およびアノード側の各触媒層の固体高分子電解質膜と反対側に接して、カソード側およびアノード側にそれぞれガス拡散層が設けられている。

[0127] ガス拡散層、触媒層として、公知のものを特に制限なく使用可能である。

具体的にガス拡散層は、多孔性基材又は多孔性基材と微多孔層の積層構造体からなる。ガス拡散層が多孔性基材と微多孔層の積層構造体からなる場合には、微多孔層が触媒層に接して設けられる。カソード側およびアノード側のガス拡散層は、撥水性を付与するために含フッ素重合体を含んでいることが好ましい。

[0128] 触媒層は、触媒、イオン交換樹脂電解質から構成される。触媒としては、白金、パラジウム、金、ルテニウム、イリジウムなどの貴金属触媒が好ましく用いられる。また、貴金属触媒は、合金や混合物などのように、２種以上の元素が含まれるものであってもよい。このような貴金属触媒は、通常、高比表面積カーボン微粒子に担持したものを用いることができる。

[0129] イオン交換樹脂電解質は、前記触媒を担持したカーボンを結着させるバインダー成分として働くとともに、アノード極では触媒上の反応によって発生したイオンを固体高分子電解質膜へ効率的に供給し、また、カソード極では固体高分子電解質膜から供給されたイオンを触媒へ効率的に供給する。

[0130] 本発明で用いられる触媒層のイオン交換樹脂としては、触媒層内のプロトン伝導性を向上させるためにプロトン交換基を有するポリマーが好ましい。このようなポリマーに含まれるプロトン交換基としては、スルホン酸基、カ

ルボン酸基、リン酸基などがあるが特に限定されるものではない。また、このようなプロトン交換基を有するポリマーも、特に限定されることなく選ばれるが、フルオロアルキルエーテル側鎖とフルオロアルキル主鎖とから構成されるプロトン交換基を有するポリマーや、スルホン酸基を有する芳香族炭化水素系重合体などが好ましく用いられる。また、上記の固体高分子電解質膜を構成するスルホン酸基を有する芳香族炭化水素系重合体をイオン交換性樹脂として使用してもよく、さらにプロトン交換基を有するフッ素原子を含むポリマーや、エチレンやスチレンなどから得られる他のポリマー、これらの共重合体やブレンドであっても構わない。このようなイオン交換樹脂電解質は、公知のものを特に制限なく使用可能であり、たとえばＮａｆｉｏｎ（ＤｕＰｏｎｔ社、登録商標）やスルホン酸基を有する芳香族炭化水素系重合体等を特に制限なく使用できる。

[0131] 本発明で用いられる触媒層に必要に応じてさらに、炭素繊維、イオン交換基を有しない樹脂を用いてもよい。これらの樹脂としては撥水性の高い樹脂であることが好ましい。例えば含フッ素共重合体、シランカップリング剤、シリコーン樹脂、ワックス、ポリホスファゼンなどを挙げることができるが、好ましくは含フッ素共重合体である。

[0132] ［燃料電池］

本発明に係る固体高分子型燃料電池は、前記膜－電極接合体を含むことを特徴としている。具体的には、少なくとも一つ以上の膜－電極接合体及びその両側に位置するセパレータを含む少なくとも一つの電気発生部；燃料を前記電気発生部に供給する燃料供給部；及び酸化剤を前記電気発生部に供給する酸化剤供給部を含む型燃料電池であって、膜－電極接合体が上記記載のものであることを特徴とする。

[0133] 本発明の電池に用いられるセパレータとしては、通常の燃料電池に用いられるものを用いることができる。具体的にはカーボンタイプのもの、金属タイプのものなどを用いることができる。

[0134] また、燃料電池を構成する部材としては、公知のものを特に制限なく使用

することが可能である。本発明の電池は単セルで用いることもできるし、複数の単セルを直列に繋いだスタックとして用いることもできる。スタックの方法としては公知のものを用いることができる。具体的には単セルを平面状に並べた平面スタッキング、及び燃料または酸化剤の流路がセパレータの裏表面にそれぞれ形成されているセパレータを介して単セルを積み重ねるバイポーラースタッキングを用いることができる。

実施例

[0135] 以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例において、「%」とは特に断りのない限り「重量%」を意味する。

[0136] [評価用電解質膜の調製]

各実施例・比較例で得られた共重合体をＮ－メチルピロリドン／メタノール溶液に溶解させた後、アプリケーターを用いてＰＥＴ基板上にキャスティングし、オーブンを用いて６０℃×３０分、８０℃×４０分、１２０℃×６０分乾燥させた。乾燥した膜を脱イオン水に浸漬した。浸漬後、５０℃で４５分乾燥させることにより評価用の膜を得た。

[0137] [分子量]

各実施例・比較例で得られた共重合体をＮ－メチルピロリドン緩衝溶液（以下、ＮＭＰ緩衝溶液という。）に溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ、東ソー(株)製TSK－GELカラム 、ALPHA-M型）によって、ポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）を求めた。ＮＭＰ緩衝溶液は、ＮＭＰ（３Ｌ）／リン酸（３．３ｍＬ）／臭化リチウム（７．８３ｇ）の比率で調製した。

[0138] [スルホン酸基の当量]

得られたスルホン化ポリマーの水洗水が中性になるまで蒸留水で洗浄して、フリーの残存している酸を除去した後、乾燥させた。この後、所定量を秤量し、ＴＨＦ／水の混合溶剤に溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、ＮａＯＨの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン酸基の当量（イ

オン交換容量）（ｍｅｑ／ｇ）を求めた。

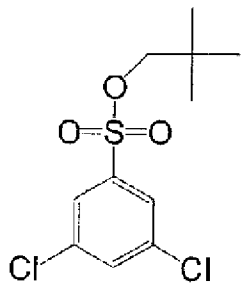
なお、収率は、収率（％）＝（生成物収量／理論生成量）×１００により算出し、以下同様とする。

[0139] ＜式（１）で表される構造単位となる化合物Ａ＞

＜合成例１－１＞

３、５－ジクロロベンゼンスルホニルクロライド（１１４．６５ｇ、４６７ｍｍｏｌ）を、ネオペンチルアルコール（４５．３０ｇ、５１４ｍｍｏｌ）のピリジン（３００ｍＬ）溶液に、少量ずつ攪拌しながら１５分かけて添加した。この間、反応温度は１８～２０℃に保った。反応混合物を、冷却しながらさらに３０分攪拌した後、氷冷した１０％　ＨＣｌ（１６００ｍＬ）を添加した。水に不溶の成分を７００ｍＬの酢酸エチルで抽出し、１Ｎ　ＨＣｌで２回（各７００ｍＬ）洗浄し、５％　$NaHCO_3$で２回（各７００ｍＬ）洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させた。回転乾燥機を用いて溶媒を除去し、残渣を５００ｍＬのメタノールから再結晶させた。その結果、純粋な（１ＨＮＭＲで９９％を超える純度）３、５－ジクロロベンゼンスルホン酸ネオペンチル（下記式（１－１ａ）で表される化合物））を、光沢のある無色の結晶として得た。収量は、１０５．９８ｇ、収率７６％であった。

[0140] [化29]



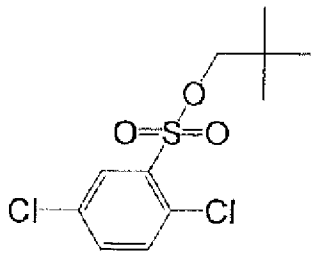
(1－1a)

＜合成例１－２＞

２、５－ジクロロベンゼンスルホニルクロライド（１１４．６５ｇ、４６７ｍｍｏｌ）を、ネオペンチルアルコール（４５．３０ｇ、５１４ｍｍｏｌ）のピリジン（３００ｍＬ）溶液に、少量ずつ攪拌しながら１５分かけて添加した。この間、反応温度は１８～２０℃に保った。反応混合物を、冷却し

ながらさらに３０分攪拌した後、氷冷した１０％　ＨＣｌ（１６００ｍＬ）を添加した。水に不溶の成分を７００ｍＬの酢酸エチルで抽出し、１Ｎ　ＨＣｌで２回（各７００ｍＬ）洗浄し、５％　$NaHCO_3$で２回（各７００ｍＬ）洗浄し、$MgSO_4$で乾燥させた。回転乾燥機を用いて溶媒を除去し、残渣を５００ｍＬのメタノールから再結晶させた。その結果、純粋な（１ＨＮＭＲで９９％を超える純度）２、５－ジクロロベンゼンスルホン酸ネオペンチル（下記式（１－１ｂ）で表される化合物）を、光沢のある無色の結晶として得た。収量は９９．９３ｇ、収率は７２％であった。

[0141] [化30]



(1－1b)

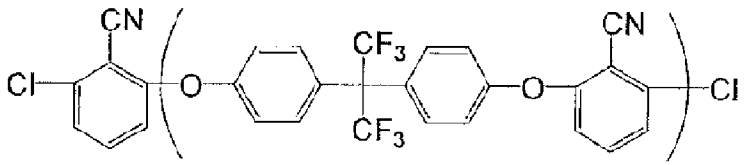
＜式（３）で表される構造単位となる化合物＞

＜合成例２－１＞

攪拌機、温度計、Ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋ管、窒素導入管、冷却管をとりつけた１Ｌの三口フラスコに、２，６－ジクロロベンゾニトリル１５４．８ｇ（０．９ｍｏｌ）、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２６９．０ｇ（０．８ｍｏｌ）、炭酸カリウム１４３．７ｇ（１．０４ｍｏｌ）をはかりとった。窒素置換後、スルホラン１０２０ｍＬ、トルエン５１０ｍＬを加えて攪拌した。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管にトラップした。３時間後、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管から系外に除去した。徐々に反応温度を２００℃に上げ、３時間攪拌を続けた後、２，６－ジクロロベンゾニトリル５１．６ｇ（０．３ｍｏｌ）を加え、さらに５時間反応させた。

[0142] 反応液を放冷後、トルエン２５０ｍＬ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８Ｌ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５００ｍＬに溶解し、これをメタノール５Ｌに注いで再沈殿させた。沈殿した白色粉末を濾過、乾燥し、目的物２５８ｇを得た。ＧＰＣで測定したＭｎは８，２００であった。得られた化合物は式（３－２ａ）で表されるオリゴマーであることを確認した。

[0143] [化31]



(3－2a)

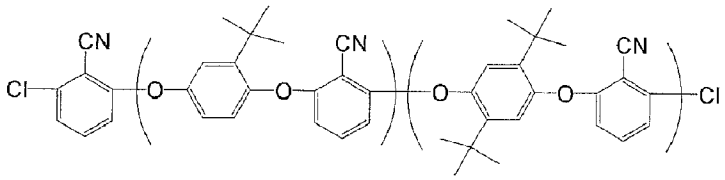
＜合成例２－２＞

攪拌機、温度計、Ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋ管、窒素導入管、冷却管をとりつけた１Ｌの三口フラスコに、２，６－ジクロロベンゾニトリル９０．１ｇ（０．５２ｍｏｌ）、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルハイドロキノン２６．６ｇ（０．１２ｍｏｌ）、２－ｔｅｒｔ－ブチルハイドロキノン５９．４ｇ（０．３６ｍｏｌ）、炭酸カリウム８５．６ｇ（０．６２ｍｏｌ）をはかりとった。窒素置換後、スルホラン６００ｍＬ、トルエン３００ｍＬを加えて攪拌した。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管にトラップした。３時間後、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管から系外に除去した。徐々に反応温度を１８０から１９０℃に上げ、３時間攪拌を続けた後、２，６－ジクロロベンゾニトリル２４．６ｇ（０．１４ｍｏｌ）を加え、さらに５時間反応させた。

[0144] 反応液を放冷後、メタノール／４ｗｔ％（５／１（体積比））硫酸溶液２４０１ｍＬ中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水２４０１ｍＬ中、５５℃で１時間攪拌した。濾過後、再度水２４０１ｍＬ中、５５℃で１時間攪

拌した。濾過後、メタノール２４０１ｍＬ中、５５℃で１時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール２４０１ｍＬ中、５５℃で１時間攪拌し濾過した。風乾後、８０℃で真空乾燥し目的物１２５ｇ（収率９０％）を得た。ＧＰＣで測定したＭｎは７，０００であった。得られた化合物は式（３－２ｂ）で表されるオリゴマーであることを確認した。

[0145] [化32]



(3－2b)

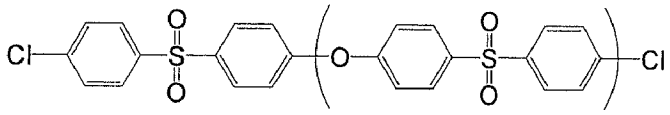
＜合成例２－３＞

攪拌機、温度計、Ｄｅａｎ－ｓｔａｒｋ管、窒素導入管、冷却管をとりつけた１Ｌの三口フラスコに、ビス（４－クロロフェニル）スルホン１４９．３ｇ（０．５２ｍｏｌ）、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン１２０．１ｇ（０．４８ｍｏｌ）、炭酸カリウム８５．６ｇ（０．６２ｍｏｌ）をはかりとった。窒素置換後、スルホラン７００ｍＬ、トルエン３５０ｍＬを加えて攪拌した。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管にトラップした。３時間後、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管から系外に除去した。徐々に反応温度を１８０から１９０℃に上げ、３時間攪拌を続けた後、ビス（４－クロロフェニル）スルホン４０．２ｇ（０．１４ｍｏｌ）を加え、さらに５時間反応させた。

[0146] 反応液を放冷後、メタノール／４ｗｔ％（５／１（体積比））硫酸溶液２４００ｍＬ中に凝固した。沈殿した生成物を濾過し、水２４００ｍＬ中、５５℃で１時間攪拌した。濾過後、再度水２４００ｍＬ中、５５℃で１時間攪拌した。濾過後、メタノール２４０１ｍＬ中、５５℃で１時間攪拌した後、濾過し、再度メタノール２４００ｍＬ中、５５℃で１時間攪拌し濾過した。風乾後、８０℃で真空乾燥し目的物１８７．６ｇ（収率８０％）を得た。ＧＰＣで測定したＭｎは８，５００であった。得られた化合物は式（３－２ｃ

）で表されるオリゴマーであることを確認した。

[0147] [化33]



(3－2c)

＜含窒素複素環基を有する構造単位となる化合物Ｂ＞

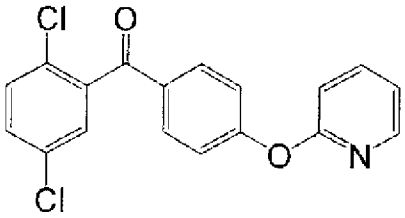
＜合成例３－１＞

撹拌羽根、温度計、窒素導入管を取り付けた２Ｌの３口フラスコに、フルオロベンゼン２４０．２ｇ（２．５０ｍｏｌ）を取り、氷浴で１０℃まで冷却し、２，５－ジクロロ安息香酸クロライド１３４．６ｇ（０．５０ｍｏｌ）、塩化アルミニウム８６．７ｇ（０．６５ｍｏｌ）を反応温度が４０℃を超えないように徐々に添加した。添加後、４０℃で８時間撹拌した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、氷水に滴下し、酢酸エチルから抽出を行った。５％重曹水により中和した後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターでにより溶媒を留去した。メタノールから再結晶を行うことにより、中間体の２，５－ジクロロ－４’－フルオロベンゾフェノンを得た。収量１３０ｇ。収率９７％。

[0148] 撹拌機、温度計、冷却管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管、窒素導入の三方コックを取り付けた２Ｌの３口フラスコに、上記２，５－ジクロロ－４’－フルオロベンゾフェノン１３０．５ｇ（０．４９ｍｏｌ）、２－ヒドロキシピリジン４６．１ｇ（０．４９ｍｏｌ）、炭酸カリウム７３．７ｇ（０．５３ｍｏｌ）、を取り、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）５００ｍＬ、トルエン１００ｍＬを加え、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱、撹拌下１３０℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管で系外に除去しながら反応させると、約３時間で水の生成がほとんど認められなくなった。その後、大部分のトルエンを除去し、１３０℃で１０時間反応を続けた。得られた反応液を放冷後、濾液を２Ｌの水／メタノール（９／１）中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥した

。撹拌機、温度計、冷却管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ管、窒素導入の三方コックを取り付けた２Ｌの３口フラスコに乾燥物を取り、トルエン１Ｌ中で１００℃で撹拌し、残留した水分を留去し溶解させた。放冷後、結晶化物を濾過することにより淡黄色の目的物である２，５－ジクロロ－４’－（ピリジン－２－オキシ）ベンゾフェノン（２－２ａ）を１４２ｇ、収率８３％で得た。

[0149] [化34]



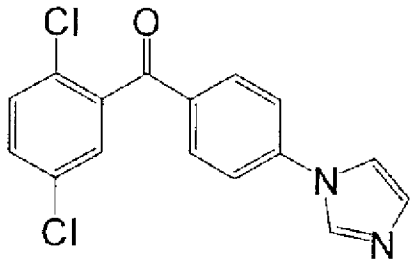
(2－2a)

＜合成例３－２＞

撹拌機、温度計、冷却管、窒素導入管を取り付けた２Ｌ三口フラスコに、２，５－ジクロロ－４’－フルオロベンゾフェノン１５０．７ｇ(０．５６０ｍｏｌ)、イミダゾール １１４．４ｇ(１．６８ｍｏｌ)、炭酸カリウム１００．６ｇ(０．７２８ｍｏｌ)、N,N’-ジメチルアセトアミド ８４０ｍｌを量りとった。反応溶液を、窒素雰囲気下オイルバスを用いて１１０℃で２時間加熱した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、反応液を室温まで放冷した。その後、反応液を３Ｌの水に徐々に加え、生成物を凝固させ、ろ過した。ろ過により得られた生成物をＴＨＦ(１．２Ｌ)で溶かし、トルエン(４Ｌ)を加えた後、水層が中性になるまで食塩水により洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、エバポレーターにより溶媒を留去した。粗収量１８０。８０℃に加熱したトルエン１Ｌとメタノール２０ｍｌの混合溶媒を用いて再結晶単離操作を行い、２，５－ジクロロ-４’-(１－イミダゾリル)ベンゾフェノン（２－２ｂ）の白色固体１５５ｇを収率８７％で得た。

[0150]

[化35]



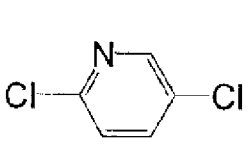
(2－2b)

上記合成例３－１および３－２以外の化合物Ｂとして、２，５－ジクロロピリジン（東京化成製）（２－２ｃ）、5,8－ジブロモキノキサリン（非特許文献１）（２－２ｄ）、2,6－ジクロロキノリン（非特許文献２）（２－２ｅ）を例として用いた。

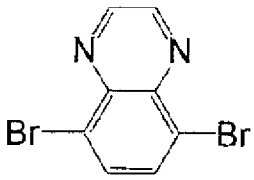
非特許文献1　Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，　１１８、３９３０－３９３７（１９９６）．

非特許文献2　Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，　２７、７５６－７６１（１９９４）．

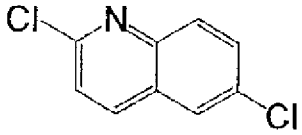
[0151] [化36]



(2－2c)



(2－2d)



(2－2e)

［実施例１］　芳香族系重合体の合成

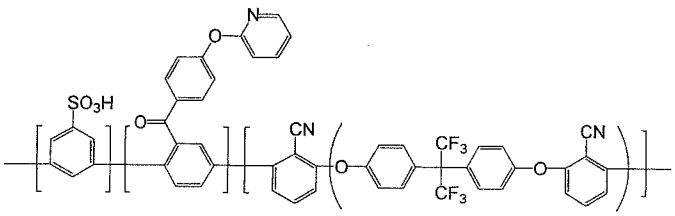
合成例１－１で得られた化合物（１－１ａ）２８．０６ｇ（９４．４ｍｍｏｌ）と、合成例２－１で得られたオリゴマー（３－２ａ）２２．７０ｇ（２．７７ｍｍｏｌ）、合成例３－１で得られた含窒素複素環化合物（２－２ａ）０．９８ｇ（２．８３ｍｍｏｌ）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジクロリド２．６２ｇ（４．０ｍｍｏｌ）、トリフェニルホスフィン３．１５ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）、亜鉛１５．６９ｇ（２４０ｍｍｏｌ）の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）１６６ｍＬを窒素下

で加えた。

[0152] 反応系を撹拌下に加熱し（最終的には７９℃まで加温）、３時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をＤＭＡｃ　２００ｍＬで希釈し、３０分撹拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

[0153] 濾液に臭化リチウム３２．７９ｇ（３７８ｍｍｏｌ）を加え、内温１２０℃で７時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水５．０Ｌに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を１Ｎ硫酸６５００ｇで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のｐＨが５以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。洗浄した固形物を、８０℃熱風乾燥機で乾燥し、目的のポリマー３５．５ｇ（収率９３．２％）を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は、ＧＰＣで測定した結果、１４１，０００、イオン交換容量は、２．３３ｍｅｑ／ｇであった。得られたポリマーは、下記式（Ｐ－１）で表される構造を含むポリマーであった。

[0154] [化37]



（Ｐ－１）

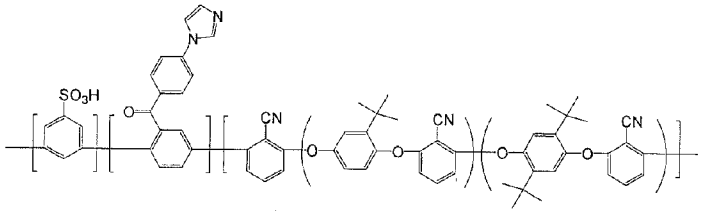
［実施例２～１１］　芳香族系重合体の合成

表１に示すようなスルホン酸を有する化合物/オリゴマー/含窒素複素環の組み合わせにて、仕込比を表１に示すような割合で用いた以外は、実施例１と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーの分子量、イオン交換容量をＧＰＣで測定した結果を表１に併せて示す。

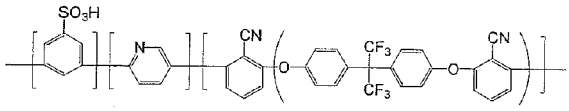
[0155] 実施例３～９で得られたポリマーの一般式（Ｐ－２～１０）は以下の通りであった。

[0156]

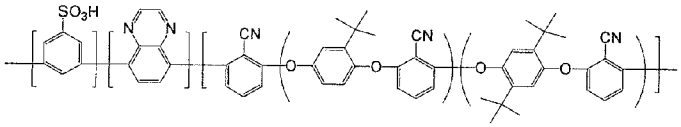
[化38]



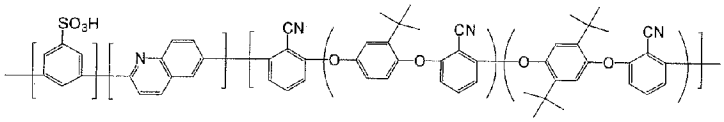
(P－2)



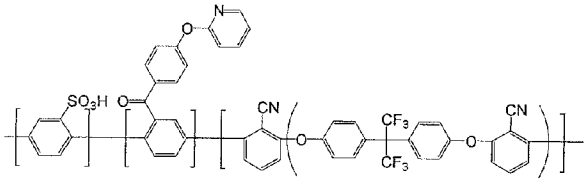
(P－3)



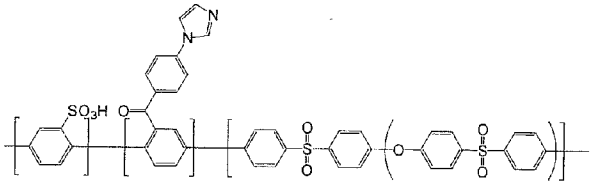
(P－4)



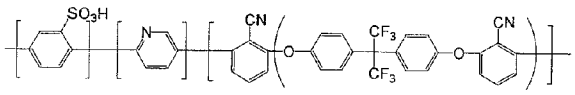
(P－5)



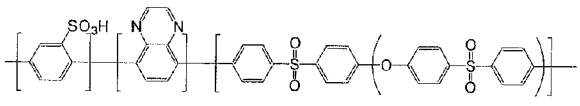
(P－6)



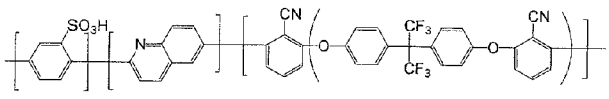
(P－7)



(P－8)



(P－9)



(P－10)

［比較例１］　芳香族系重合体の合成

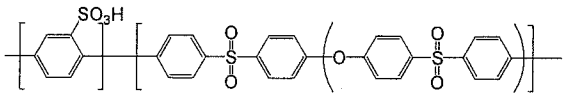
合成例１－２で得られた化合物２８．８６ｇ（９７．１ｍｍｏｌ）と、合

成例２－３で得られたオリゴマー２４．６５ｇ（２．９０ｍｍｏｌ）、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジクロリド２．６２ｇ（４．０ｍｍｏｌ）、トリフェニルホスフィン３．１５ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）、亜鉛１５．６９ｇ（２４０ｍｍｏｌ）の混合物中に乾燥したジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）１６６ｍＬを窒素下で加えた。

[0157] 反応系を撹拌下に加熱し（最終的には７９℃まで加温）、３時間反応させた。反応途中で系中の粘度上昇が観察された。重合反応溶液をＤＭＡｃ ２００ｍＬで希釈し、３０分撹拌し、セライトを濾過助剤に用い、濾過した。

[0158] 濾液に臭化リチウム３８．０１ｇ（４３８ｍｍｏｌ）を加え、内温１２０℃で７時間、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、室温まで冷却し、水５．０Ｌに注ぎ、凝固した。凝固物をアセトンに浸漬し、濾過し洗浄した。洗浄物を１Ｎ硫酸６５００ｇで攪拌しながら洗浄を行った。濾過後、生成物は洗浄液のｐＨが５以上となるまで、イオン交換水で洗浄した。洗浄した固形物を、８０℃熱風乾燥機で乾燥し、目的のポリマー３５．５ｇ（収率９２．４％）を得た。得られたポリマーの分子量は、ＧＰＣで測定した結果、１２０，０００であった。イオン交換容量は、２．３３ｍｅｑ／ｇであった。得られたポリマーは、下記式（Ｐ－１１）で表される構造を含むポリマーであった。

[0159] [化39]



(P－11)

[0160]

[表1]

表1

	スルホン酸を有する化合物の一般式	含窒素複素環化合物の一般式	オリゴマーの一般式	一般式(1)=100とした時の一般式(2)の仕込み比	ポリマー一般式	ポリマー重量平均分子量	イオン交換容量
						(Mw)	(meq/g)
実施例1	1-1a	2-2a	3-2a	3.0	P－1	141000	2.33
実施例2	1-1a	2-2a	3-2a	5.0	P－1	146000	2.33
実施例3	1-1a	2-2b	3-2b	3.0	P－2	135000	2.33
実施例4	1-1a	2-2c	3-2b	3.0	P－3	128000	2.34
実施例5	1-1a	2-2d	3-2a	3.0	P－4	132000	2.33
実施例6	1-1a	2-2e	3-2b	3.0	P－5	141000	2.33
実施例7	1-1b	2-2a	3-2a	3.0	P－6	150000	2.34
実施例8	1-1b	2-2b	3-2c	3.0	P－7	140000	2.34
実施例9	1-1b	2-2c	3-2a	3.0	P－8	128000	2.34
実施例10	1-1b	2-2d	3-2c	3.0	P－9	136000	2.33
実施例11	1-1b	2-2e	3-2a	3.0	P－10	139000	2.33
比較例1	1-1b	－	3-2c	－	P－11	120000	2.33

[熱水試験：重量保持率]

実施例１～１１および比較例１で得られたポリマーをＮ－メチルピロリドンに溶解し、ＰＥＴ板上にキャストして、膜厚３０μｍの電解質膜を作製した。電解質膜を２．０ｃｍ×３．０ｃｍにカットし秤量して、試験用のテストピースとした。２４℃、相対湿度（ＲＨ）５０％条件下にて８時間以上静置し状態調整した後、この電解質膜の重量を測定した。同電解質膜をポリカーボネート製の２５０ｍｌ瓶に入れ、そこに約１００ｍｌの蒸留水を加え、プレッシャークッカー試験機（ＨＩＲＡＹＡＭＡ　ＭＦＳ　ＣＯＲＰ製、ＰＣ－２４２ＨＳ）を用いて、１２０℃で２４時間加温した。加熱終了後、室温まで放冷し、試料膜を取出し、表面の水滴を軽く拭き取った後、２３℃５０％ＲＨの環境下で８時間以上静置し状態調節した後、電解質膜の重量を測定した。得られ得た数値を用い、得られた電解質膜の重量保持率について以下の通り算出し、重量保持率が９０％以上である場合を「○」、重量保持率が９０％未満である場合を「×」と評価した。

重量保持率（％）＝（試験後の膜重量（ｇ）／試験前の膜重量（ｇ））×１００

この熱水試験の結果、実施例１～１１の膜では「○」、比較例１が「×」であった。

[0161] 〔ガス拡散層の作製〕

カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）粒子とを、カーボンブラック：ＰＴＦＥ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し、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拡散層３を作製した。

[0162] ［ガス拡散電極の作製］

上記で作製した拡散層上に、評価用電極ペーストを白金塗布量が０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}になるようにドクターブレードを用いて塗布した。これを９５℃で１０分間加熱乾燥し、ガス拡散電極層を形成させた。

[0163] ［膜－電極接合体の作製］

実施例１－１１および比較例１からなる電解質膜（膜厚３０μｍ）の電解質膜を１枚用意し、上記で作製した一対のガス拡散電極層で挟み、圧力１００ｋｇ／ｃｍ^{2}下で、１６０℃×１５ｍｉｎの条件でホットプレス成形して、膜－電極接合体を作成した。

[0164] 〔発電評価〕

上記で得た膜一電極接合体の両側にガス流路を兼ねる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させた。これを単セルとして、一方を酸素極として空気を供給し、一方は燃料極として純水素を供給して発電させた。発電条件は、セル温度９５℃、空気極側相対湿度７５％、空気極側流量４Ｌ／ｍｉｎ、燃料極側相対湿度４０％、燃料極側流量１Ｌ／ｍｉｎで初期発電特性評価を行った。電流密度１．０Ａ／ｃｍ^{2}時の出力電圧を表２に示す。初期特性評価後、セル温度９５℃、空気極側相対湿度７５％、空気極側流量０．２Ｌ／ｍｉｎ、燃料極側相対湿度４０％、燃料極側流量０．６Ｌ／ｍｉｎで、電流密度を０．１Ａ／ｃｍ^{2}に保持し、５００時間連続発電を行った。５００時間後、初期発電特性評価条件と同条件で、電流密度１．０

Ａ／ｃｍ^{2}時の出力電圧を測定した。結果を表２に示した。

[0165] 〔発電評価後の電解質膜の分析〕

上記発電評価を実施した後の膜一電極接合体より、ガス拡散層のカーボンペーパーを剥離した後、膜表面の電極層をはがして電解質膜を取り出した。得られた電解質膜より試験片を作製し、前述と同様の方法でスルホン酸当量、分子量を測定した。これら膜の分析結果を表２に示した。

[0166] [表2]

表２

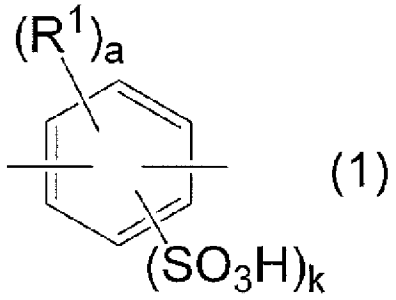
	電解質膜ポリマー一般式	セル電圧(V@1.0A/cm^2)			膜分子量	スルホン酸当量(meq/g)		
		0h	500h	保持率(%)	保持率(%)	発電前	発電後	保持率(%)
実施例1	P－1	0.56	0.54	96	94	2.33	2.27	97.4
実施例2	P－1	0.55	0.54	99	99	2.33	2.31	99.1
実施例3	P－2	0.56	0.54	97	95	2.33	2.30	98.7
実施例4	P－3	0.54	0.53	98	95	2.34	2.30	98.3
実施例5	P－4	0.56	0.54	97	96	2.33	2.29	98.3
実施例6	P－5	0.54	0.53	98	93	2.33	2.30	98.7
実施例7	P－6	0.54	0.52	97	94	2.34	2.27	97.0
実施例8	P－7	0.55	0.53	96	95	2.34	2.26	96.6
実施例9	P－8	0.55	0.53	97	96	2.34	2.30	98.3
実施例10	P－9	0.54	0.53	98	97	2.33	2.30	98.7
実施例11	P－10	0.55	0.53	96	95	2.33	2.29	98.3
比較例1	P－11	0.53	0.35	66	86	2.33	2.06	88.4

表２に示した結果の通り、ポリマー構造中に含窒素複素環構造を有することにより、電解質膜の耐久性が向上し、発電時の膜の劣化が抑制され、電池の性能低下が抑制される。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される構造単位と、下記式（２）で表わされる構造単位を含む芳香族系共重合体。

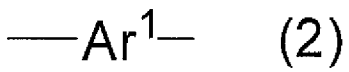
[化1]



(1)

（上記式（１）中、R^1は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、または炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基であり、ａは０～３の整数、ｋは１～４の整数を表わす。ただし、ａ＋ｋ≦４の整数である。なお、複数のR^1は、同一であっても異なっていてもよい。）

[化2]

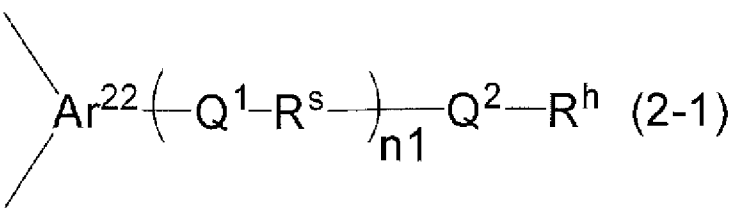


(2)

（上記式（２）中、Ａｒ^{1}は、窒素を含む複素環構造を有する炭素数３～３０の有機基である。）

[請求項2] 前記式（２）で表わされる構造単位が、窒素を含む２価の複素環基および下記式（２－１）で表わされる基から選ばれる少なくとも一つの基である、請求項１に記載の芳香族系共重合体。

[化3]



(2-1)

（上記式（2-1）中、R^hは、窒素を含む１価の複素環基を示し、Ar^2は３価の芳香族基を示し、R^sは炭素数１～２０の２価の脂肪族炭化水素基、炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基、または２価の芳香族基を示し、Q^1、Q^2は、各々独立に、直接結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－SO_2－又は－または－ＳＯ－からなる群より選ばれた少なくとも１種の構造を示し、ｎは０～２の整数を示す。）

［請求項3］ 上記式（１）で表される構造単位が少なくとも２個連続している、請求項１または２に記載の芳香族系共重合体。

［請求項4］ 請求項１～３のいずれか１項に記載の芳香族系共重合体からなる高分子電解質。

［請求項5］ 請求項１～３のいずれか１項に記載の芳香族系共重合体からなる固体高分子電解質膜。

［請求項6］ 請求項５に記載の高分子電解質膜と、該高分子電解質膜の両側に接して、触媒層とガス拡散層とを有することを特徴とする膜－電極接合体。

［請求項7］ 請求項６に記載の膜－電極接合体を有する固体高分子型燃料電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/067512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G61/00(2006.01)i, *C08J5/22*(2006.01)i, *H01B1/06*(2006.01)i, *H01M8/02*(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)
C08G61/00, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/142274 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; examples & JP 2010-272363 A & DE 112009001216 T & CN 102105506 A	1-7
Y	JP 2010-135282 A (JSR Corp.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; paragraph [0064]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2010-135280 A (JSR Corp.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; paragraph [0065]; examples (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	Date of mailing of the international search report
02 November, 2011 (02.11.11)	15 November, 2011 (15.11.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/067512

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 2010-135279 A (JSR Corp.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; paragraph [0070]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2008-078130 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; entire text & US 2008/0053820 A1	1-7
A	JP 2010-131922 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2010/061963 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), claims; entire text & JP 2010-150536 A & JP 2010-251295 A	1-7
P,A	JP 2011-090908 A (JSR Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; entire text (Family: none)	1-7
P,A	JP 2011-089036 A (JSR Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６７５１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/00(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/00, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/02, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

CA/REGISTRY(STN)

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
Y	WO 2009/142274 A1（住友化学株式会社）2009.11.26, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2010-272363 A & DE 112009001216 T & CN 102105506 A	1-7
Y	JP 2010-135282 A（ＪＳＲ株式会社）2010.06.17, 特許請求の範囲、【0064】、実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2010-135280 A（ＪＳＲ株式会社）2010.06.17, 特許請求の範囲、【0065】、実施例（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 ０２．１１．２０１１	国際調査報告の発送日 １５．１１．２０１１
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）　４Ｊ　９２８６ 阪野　誠司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 2010-135279 A（ＪＳＲ株式会社）2010.06.17，特許請求の範囲、【0070】、実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2008-078130 A（住友化学株式会社）2008.04.03，特許請求の範囲、全文 & US 2008/0053820 A1	1-7
A	JP 2010-131922 A（住友化学株式会社）2010.06.17，特許請求の範囲、全文（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2010/061963 A1（住友化学株式会社）2010.06.03，特許請求の範囲、全文 & JP 2010-150536 A & JP 2010-251295 A	1-7
P，A	JP 2011-090908 A（ＪＳＲ株式会社）2011.05.06，特許請求の範囲、全文（ファミリーなし）	1-7
P，A	JP 2011-089036 A（ＪＳＲ株式会社）2011.05.06，特許請求の範囲、全文（ファミリーなし）	1-7