

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4334375号
(P4334375)

(45) 発行日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)

(24) 登録日 平成21年7月3日 (2009. 7. 3)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 214/18 (2006. 01)

C O 8 F 214/18

C O 7 C 311/24 (2006. 01)

C O 7 C 311/24

H O 1 M 4/86 (2006. 01)

H O 1 M 4/86

H

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-63639 (P2004-63639)
 (22) 出願日 平成16年3月8日 (2004. 3. 8)
 (65) 公開番号 特開2005-248104 (P2005-248104A)
 (43) 公開日 平成17年9月15日 (2005. 9. 15)
 審査請求日 平成19年3月5日 (2007. 3. 5)

(73) 特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100095902
 弁理士 伊藤 穰
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (72) 発明者 グロンヴァルド オリバー
 静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成株
 会社内
 (72) 発明者 星 信人
 静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成株
 会社内

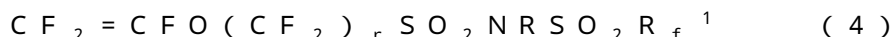
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (4) :

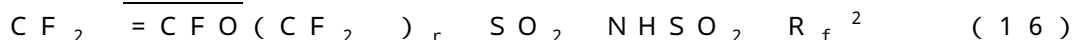


(式中、 $r = 2 \sim 6$ の整数であり、 R は2位の炭素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する、炭素数2～10個の含フッ素有機基であり、 R_f^1 は炭素数1～10個のパーフルオロアルキル基であり、 R_f^1 中にはエーテル基、 $-SO_2 NR^a SO_2 -$ 、 $-SO_2 X$ (X はフッ素原子または $-OR^b$) を含んでいてもよい。 R_a および R_b は R と同じである。)

で表されるビニルモノマー。

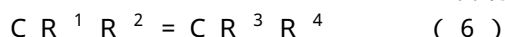
【請求項 2】

下記一般式 (16) :



(式中、 $r = 2 \sim 6$ の整数であり、 R_f^2 は炭素数1～10個のパーフルオロアルキル基であり、 R_f^2 中にはエーテル基、 $-SO_2 NH SO_2 -$ 、 $-SO_2 Y$ (Y はフッ素原子または $-OH$) を含んでいてもよい。)

で表されるビススルホニルイミド基を含有するビニルモノマーと、下記一般式 (6) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれフッ素原子、水素原子、炭素数1～8個の炭化水素基、炭素数1～8個のパーフルオロアルキル基から選ばれる基であり、 R^1 、 R^2

、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも1個はフッ素原子またはパーフルオロアルキル基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ連結して環状構造を形成していてもよい。）

で表されるフルオロオレフィンとの反応で製造されることを特徴とする、請求項1に記載のビニルモノマーの製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載のビニルモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体。

【請求項4】

請求項3に記載の共重合体を50～350で加熱処理する操作により、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーへ変換することを特徴とするビススルホニルイミド基含有ポリマーの製造方法。

10

【請求項5】

請求項3に記載の共重合体をプロトン性化合物と接触させる操作により、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーへ変換することを特徴とするビススルホニルイミド基含有ポリマーの製造方法。

【請求項6】

請求項3に記載の共重合体を、プロトン性化合物を含む溶媒中、50～250で加熱することを特徴とする、ビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子電解質型燃料電池用アイオノマーの製造に有用なN-アルキルビススルホニルイミド基を含有する新規ビニルモノマーおよびその製造方法に関する。さらに、該ビニルモノマーから製造される新規ポリマーおよびその製造方法、該ポリマーからビススルホニルイミド基含有ポリマーを製造する方法に関する。

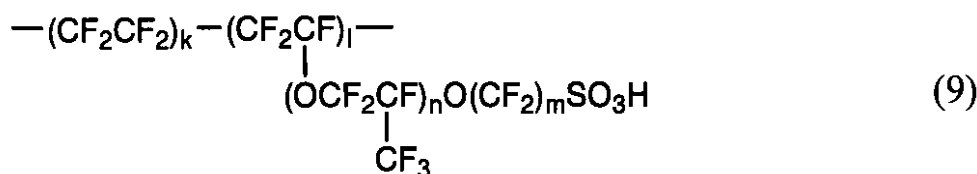
【背景技術】

【0002】

現在、クロロアルカリ工業や燃料電池分野等の電気化学プロセス用の材料としては主として下記一般式(9)：

30

【化1】

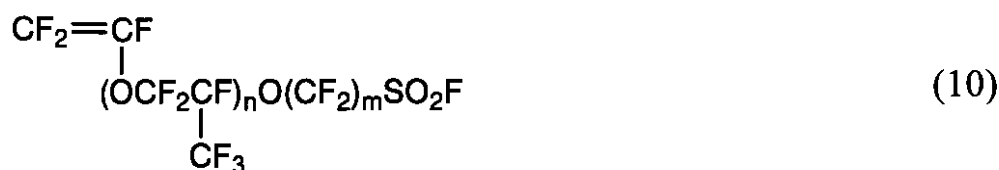


(式中、 $k/l = 3 \sim 15$ 、 $m = 1 \sim 5$ 、 $n = 0 \sim 1$ の整数。)

で表されるパーフルオロスルホン酸ポリマーが用いられている。このポリマーは、下記一般式(10)：

40

【化2】



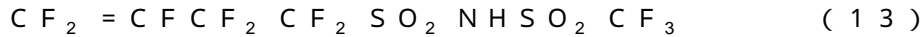
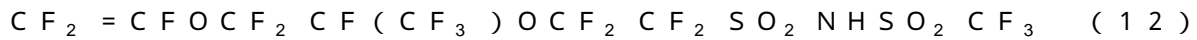
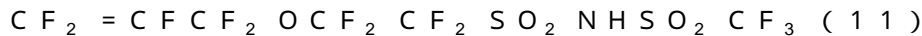
(式中、 m 、 n は一般式(9)と同じ。)

で表されるモノマーと、テトラフルオロエチレン(TFE)との共重合体を加水分解、次いで酸処理することで得られる。

50

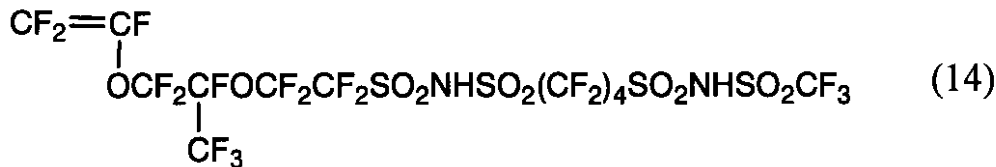
【 0 0 0 3 】

一方、スルホン酸基に比べてビススルホニルイミド基はより強い超強酸性を示すことが知られていることから、スルホン酸基の代わりにビススルホニルイミド基を有するポリマーが新たな電気化学プロセス用の材料として期待されている。このようなモノマー／ポリマーはDes Marteauらによって初めて合成された。例えば特許文献1では、以下のモノマー／ポリマーが報告されている。



【 化 3 】

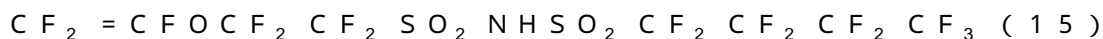
10



【 0 0 0 4 】

これらのモノマーのうち、(11)、(12)、(14)については水系乳化重合によりTFEとの共重合体が合成されている。また、非特許文献1では当量重量で表されるイオン交換容量(以下、EWと表し、この値が小さいほどイオン交換容量が大きいことを示す)が1175～1261g/当量の、(12)との共重合体について、燃料電池用膜としての評価結果が報告されている。非特許文献2ではEWが1175g/当量の、(12)との共重合体をはじめとした数種のビススルホニルイミド基を有するアイオノマーについてスルホン酸基を有するアイオノマーよりも高い熱安定性を示すことも報告されている。非特許文献3では、下記モノマー(15)：

20



の水系乳化重合によりEWが970g/当量の、TFEとの共重合体が合成されている。

【 0 0 0 5 】

これらの文献例ではいずれも、ビススルホニルイミド基含有モノマーは塩型にした上で、水系乳化重合によるTFEとの共重合が行なわれており、一般にはEWの大きい(ほぼ1100g/当量以上)ポリマーしか得られていない。あるいはEWの小さなポリマーは、モノマー(15)との共重合体のように、末端パーフルオロアルキル基を大きくすることではじめて得られている(尚、末端パーフルオロアルキル基が大きいと、ビススルホニルイミド基が集合したクラスターを形成しにくいと、EWの割にプロトン伝導度が低いという欠点がある。)。これは末端パーフルオロアルキル基が短いモノマーやスペーサー部が短い短鎖型モノマーでは、特に塩型にした場合、他の含フッ素モノマーへの溶解度が低いために、交換基密度の高い(EWの小さい)ポリマーが作り難かったためと考えられる。

30

一方、ビススルホニルイミド基は酸型のままでは重合開始剤が強酸の作用により分解するので、モノマー濃度を高めた溶液重合を行なうことができなかった。含フッ素溶媒を用いた溶液重合ができず、重合ができなためである。

40

【 0 0 0 6 】

一方、特許文献2には、従来の-SO₂F末端を有するポリマーを、例えばCF₃SO₂NH₂等と反応させることで、ビススルホニルイミド基含有ポリマーを製造する方法が記載されている。この方法では、-SO₂F基密度の高いポリマーを用いることでイオン交換基密度の高いポリマーを製造することが可能であるが、この場合には副反応として水との反応のほうかはるかに早いため、生成ポリマー中には、熱安定性を低下させることになるスルホン酸基の存在が避け難く、ポリマーとしての熱安定性を損なうことになる。また生成したビススルホニルイミド基含有ポリマーは3級アミン塩等の塩型で得られるが、塩が外れにくく、完全に酸型に変換することが困難である。

50

したがって、イオン交換基密度が高く、且つスルホン酸基を含まないために熱安定性の高い、高純度のビススルホニルイミド基含有ポリマーを効率よく製造する方法についてはこれまで知られていなかった。

【0007】

尚、特許文献3には、一般式としてビススルホニルイミド基を含むアイオノマーについての記述があり、その中にN置換基として炭素数2～10個の部分フッ素化アルキル基を含むアイオノマーの構造も開示されているが、それ以上の具体的な記述はない。すなわち、特許文献3には、本願のモノマーおよびその製造法、あるいはその利用法に関する記載は全く含まれていない。

非特許文献4には、ビススルホニルイミド基含有アイオノマーをジメチルホルムアミド(DMF)溶液とし、キャスト製膜する方法が記載されている。しかし、DMF溶液の場合、沸点が高いため溶媒の完全除去が困難である。さらにDMFはビススルホニルイミドのような強酸によって一部分解し、分解物が燃料電池用触媒の触媒毒となるため、ガス拡散電極を製造するような用途には用いることができなかった。したがって、キャスト膜の製造やガス拡散電極の製造に適したビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液はこれまで知られていなかった。

【0008】

【非特許文献1】Des Marteauら、Polym. Mater. Sci. Eng. 1999, 80, 600.

【非特許文献2】Zhou, Ph.D thesis 2002, Clemson Univ.

【非特許文献3】Xue, Ph.D thesis 1996, Clemson Univ.

【非特許文献4】Des Marteauら、Langmuir 2000, 16, 8031.

【特許文献1】米国特許第5463005号公報

【特許文献2】特開2002-212234号公報

【特許文献3】国際特許公開03/050151号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、イオン交換基密度の高いビススルホニルイミド基含有ポリマーを効率よく製造する方法を提供するものであり、詳しくは、熱安定性を低下させる原因となり得るスルホン酸基を含まない、ビススルホニルイミド基含有ポリマーを効率よく製造する方法を提供するものである。

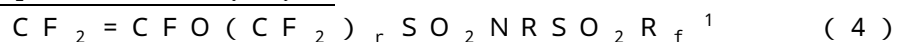
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、ビススルホニルイミド基含有モノマー中のビススルホニルイミド基の保護が極めて簡便に行なえ、かつそのものを用いた重合を行なうことにより、イオン交換基密度の高いポリマーの製造が容易になること、さらには重合体からの保護基の除去も容易であることを見だし、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] 下記一般式(4)：



(式中、 $r = 2 \sim 6$ の整数であり、 R は2位の炭素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する、炭素数2～10個の含フッ素有機基であり、 R_f^{1-} は炭素数1～10個のパーフルオロアルキル基であり、 R_f^{1-} 中にはエーテル基、 $-SO_2NR^aSO_2-$ 、 $-SO_2X$ (X はフッ素原子または $-OR^b$)を含んでもよい。 R^a および R^b は R と同じである。)

で表されるビニルモノマー。

10

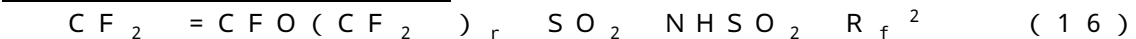
20

30

40

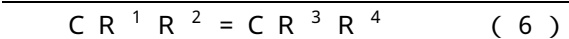
50

[2] 下記一般式 (1 6) :



(式中、 $r = 2 \sim 6$ の整数であり、 R_f^2 は炭素数 $1 \sim 10$ 個のパーフルオロアルキル基であり、 R_f^2 中にはエーテル基、 $-\text{SO}_2 \text{NH}\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2 \text{Y}$ (Y はフッ素原子または $-\text{OH}$) を含んでいてもよい。)

で表されるビススルホニルイミド基を含有するビニルモノマーと、下記一般式 (6) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれフッ素原子、水素原子、炭素数 $1 \sim 8$ 個の炭化水素基、炭素数 $1 \sim 8$ 個のパーフルオロアルキル基から選ばれる基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも 1 個はフッ素原子またはパーフルオロアルキル基であり

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ連結して環状構造を形成していてもよい。)

で表されるフルオロオレフィンとの反応で製造されることを特徴とする、[1] に記載のビニルモノマーの製造方法。

【 0 0 1 1 】

[3] [1] に記載のビニルモノマーとテトラフルオロエチレンとの共重合体。

[4] [3] に記載の共重合体を $50 \sim 350$ で加熱処理する操作により、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーへ変換することを特徴とするビススルホニルイミド基含有ポリマーの製造方法。

[5] [3] に記載の共重合体をプロトン性化合物と接触させる操作により、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーへ変換することを特徴とするビススルホニルイミド基含有ポリマーの製造方法。

[6] [3] に記載の共重合体を、プロトン性化合物を含む溶媒中、 $50 \sim 250$ で加熱することを特徴とする、ビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液の製造方法。

【 0 0 1 4 】

[1 4] [7] ~ [9] のいずれかに記載の (共) 重合体を、プロトン性化合物を含む溶媒中、 $50 \sim 250$ で加熱することを特徴とする、ビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液の製造方法。

[1 5] プロトン性化合物を $10 \text{ wt} \%$ 以上含む溶媒にビススルホニルイミド基含有ポリマーを溶解または懸濁した、ビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液。

[1 6] 含フッ素溶媒に [7] ~ [9] のいずれかに記載の (共) 重合体を溶解または懸濁した、 N -アルキルビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液。

[1 7] [1 5] に記載のビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液を、触媒バインダーポリマー溶液として用いることを特徴とした、燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。

[1 8] [1 6] に記載の N -アルキルビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液を、触媒バインダーポリマー溶液として用いることを特徴とした、燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明の N -アルキルビススルホニルイミド基含有モノマーを用いることで溶液重合が可能になり、イオン交換基密度の高いポリマーの製造が容易になる。また、製造されたポリマーからの N -アルキル基の除去は極めて容易なので、ビススルホニルイミド基含有ポリマーの製造効率が低い。さらに、本質的にスルホン酸基またはその前駆体となる成分を含まないので、熱安定性の高いポリマーが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明について詳細に説明する。

10

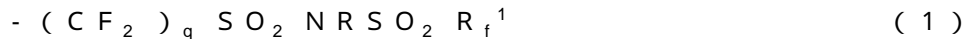
20

30

40

50

まず、本発明のN - アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーにおいて、下記一般式(1)：



におけるN - R結合は適度な安定性を有し、取り扱い容易であって例えば含フッ素溶媒中の溶液重合が可能である。それでいて、重合後のポリマーでは、極めて容易な処理を施すことによりN - R結合をN - H結合に変換することができるという特長を有する。

Rは、2位の炭素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する、炭素数2～10個の含フッ素有機基であるが、より適度な安定性と脱離性のバランスを有する構造としては、好ましくは2位の炭素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する、炭素数2～10個の含フッ素アルキル基である。さらに好ましくは、Rは下記一般式(2)：



で表される含フッ素アルキル基である。一般式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれフッ素原子、水素原子、炭素数1～8個の炭化水素基、炭素数1～8個のパーフルオロアルキル基から選ばれる基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうち少なくとも1個はフッ素原子またはパーフルオロアルキル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ連結して環状構造を形成していてもよい。なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 にはエーテル基を含んでいてもよい。さらに一般式(2)において、 R^1 および R^2 の少なくとも一方はフッ素原子であることが好ましく、両方がフッ素原子であることがより好ましい。一方、2位の炭素原子上には、少なくとも2個の水素原子が結合しているが、2個以上の水素原子が結合していることがより好ましい。

【0017】

以下に、Rの具体的な構造を例示する。

-CHFCH₃、-CH₂CH₂F、-CF₂CH₃、-CH₂CHF₂、-CF₂CH₂F、-CHFCHF₂、-CF₂CHF₂、-CH(CH₃)CF₃、-CH₂CH₂CF₃、-CF₂CHFOCF₃、-CF(OCF₃)CHF₂、-CH(CF₃)CHF₂、-CF₂CH₂CF₃、-CF(CF₃)CH₂F、-CHFCHF₂CF₃、-C(CF₃)₂CH₃、-CH₂CH(CF₃)₂

この中で好ましくは-CHFCH₃、-CF₂CH₃、-CF₂CH₂Fであり、最も好ましくは-CF₂CH₃である。

一般式(1)において R_f^1 は炭素数1～10個のパーフルオロアルキル基である。 R_f^1 中にはエーテル基、-SO₂NR^aSO₂-、-SO₂X(Xはフッ素原子または-O R^b)を含んでいてもよく、 R^a および R^b は上記Rと同じである。ここで、側鎖あたりの酸点を多くしたい場合は R_f^1 中に-SO₂NR^aSO₂-や-SO₂Xのどちらでも含んでいてもよいが、熱安定性の高いポリマーとしたい場合には-SO₂X基は含まないほうが好ましい。-SO₂NR^aSO₂-基を含む場合、その数は2個以下が好ましく、1個以下がさらに好ましい。またエーテル基を含む場合、その数は3個以下が好ましく、2個以下がより好ましく、1個以下がさらに好ましい。 R_f^1 の炭素数は、1～6個が好ましく、1～4個がより好ましく、1～2個がより好ましく、1個、すなわちCF₃基が最も好ましい。

一般式(1)においてqは1～6の整数であるが、2～6の整数が好ましく、2～4がより好ましい。

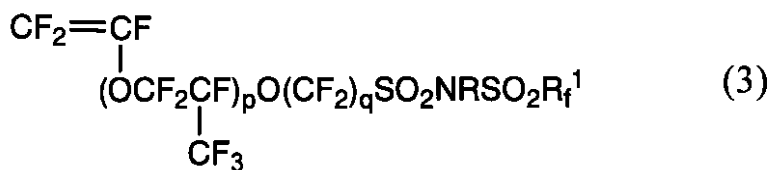
【0018】

ビニル基と一般式(1)で表されるN - アルキルビススルホニルイミド基とは直結していてもよいが、一般には2価の有機基やエーテル基等の連結基を介して結合していることが好ましい。また、ビニル基の種類や連結基については制限はないが、化学的安定性の観点からビニル基は含フッ素ビニル基が好ましく、トリフルオロビニル基がより好ましい。またビニル基には酸素原子が直結している方が、重合性に優れるので好ましい。すなわちビニルエーテルが好ましい。連結基としてはエーテル基またはエーテル基を含んでもよい含フッ素有機基が好ましく、エーテル基またはエーテル基を含んでもよいパーフルオロアルキレン基が最も好ましい。

【 0 0 1 9 】

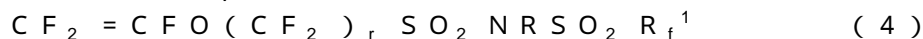
N - アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーの好ましい具体的としては、下記一般式 (3) :

【 化 7 】



10

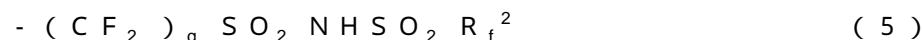
(式中、 $p = 0 \sim 1$ の整数であり、 q 、 R 、 R_f^1 は一般式 (1) と同じである。) が挙げられる。 p は 0 が好ましく、下記一般式 (4) :



(式中、 $r = 2 \sim 6$ の整数であり、 R 、 R_f^1 は一般式 (1) と同じである。) の化合物が特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

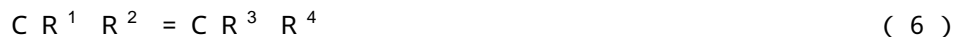
次に、本発明の N - アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーの製造方法について説明する。該モノマーを製造する、最も好適な方法は、下記一般式 (5) :



(式中、 q は一般式 (1) と同じ、 R_f^2 は炭素数 1 ~ 10 個のパーフルオロアルキル基であり、 R_f^2 中にはエーテル基、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{Y}$ (Y はフッ素原子または $-\text{OH}$) を含んでいてもよい。)

20

で表されるビススルホニルイミド基を含有するビニルモノマーと、炭素数 2 ~ 10 個のオレフィンとの反応である。ここで R_f^2 に $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 基が含まれる場合は、このビススルホニルイミド基もオレフィンと反応させることになる。さらに、 R_f^2 に $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を含む場合には、このスルホン酸基もオレフィンと反応し、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 基を生成することになる。このオレフィンは好ましくは下記一般式 (6) :



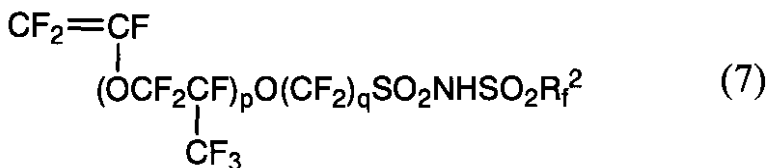
で表されるフルオロオレフィンである。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は上記一般式 (2) で説明した通りである。したがって、該フルオロオレフィンとしては、具体的には $\text{CHF} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ が挙げられ、好ましくは $\text{CHF} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHF}$ であり、最も好ましくは $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ である。

30

【 0 0 2 1 】

ビススルホニルイミド基を含有するビニルモノマーにおいても、ビニル基と一般式 (5) で表されるビススルホニルイミド基との間の構造に関しては、N - アルキルビススルホニルイミド基を含有するビニルモノマーで説明した通りであり、したがって好ましい具体的としては、下記一般式 (7) :

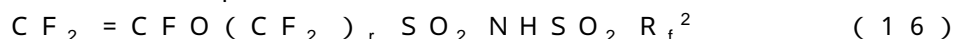
【 化 8 】



40

(式中、 p は一般式 (3) と同じ、 q は一般式 (1) と同じ、 R_f^2 は一般式 (5) と同じである。)

が挙げられる。 p は 0 が好ましく、下記一般式 (16) :



(式中、 $r = 2 \sim 6$ の整数であり、 R_f^2 は一般式 (5) と同じである。)

50

の化合物が特に好ましい。

【0022】

反応させる温度は通常0～200 であるが、好ましくは20～150 であり、さらに好ましくは50～150 である。また、オレフィンがガスの場合、反応させる圧力は通常0.01～3MPaであるが、好ましくは0.05～2MPaである。反応途中で随時ベントガスを除去してもよい。原料となるビススルホニルイミド基を含有するビニルモノマーは、通常、塩として製造された状態から、硫酸のような強酸を用いて遊離させるが、オレフィンとの反応を行なう際は、硫酸のような強酸は極力除いておくことが望ましい。具体的には、反応前に蒸留等の方法により精製しておくことが望ましい。

オレフィンとの反応時には、通常、溶媒や触媒等の余分な成分は不要なので、反応後も基本的には生成物のみが得られ、それを蒸留等の方法で精製するだけでよい。

次に、本発明のN-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマー単位を含有する重合体について説明する。該重合体は、酸点の保護基であるN-アルキル基を1)50～350 で加熱処理する操作、2)プロトン性化合物と接触させる操作の少なくとも一方の操作を行なうことにより、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーへ変換することができるという優れた特長を有している。

【0023】

本発明のN-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマー単位を含有する重合体はホモポリマーでもよいが、機械的強度に優れるのでラジカル重合可能な他のモノマーとの共重合体が好ましく、化学的安定性の観点からテトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル等、炭素数2～3個のフルオロオレフィンとの共重合体が好ましく、中でもTFEやCTFE等のパーフルオロオレフィンとの共重合体が好ましく、TFEとの共重合体が最も好ましい。この重合体が共重合体の場合、共重合体中のN-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマー単位の割合は、好ましくは1モル%以上、より好ましくは3モル%以上、最も好ましくは5モル%以上である。特に、このポリマーを燃料電池用の高分子電解質として用いる場合には、N-アルキルビススルホニルイミド基の含有量は、N-アルキルビススルホニルイミド基をビススルホニルイミド基に変換したときのEWが500～1500g/molの範囲が好ましく、600～1200g/molの範囲がより好ましく、600～1000g/molの範囲が特に好ましい。

【0024】

本発明のN-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマー単位を含有する重合体は、懸濁重合や乳化重合、ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合など、どのような方法で製造してもよいが、SO₂F基末端を有するモノマーの重合法(例えば特開昭57-92026号公報等に記載されている方法)と同じような溶液重合で製造することが特長である。酸点が保護されていないビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーでは、重合開始剤が強酸の作用により分解するので溶液重合することができず、従来、ビススルホニルイミド基を塩型にした上で、水を媒体とした乳化重合しか行なわれていなかった。そのためスパーサー部が短い短鎖型や、末端パーフルオロアルキル基が短いモノマーでは他の含フッ素モノマーへの溶解度が低く、交換基密度の高い(共)重合体を製造することが極めて困難であったが、本発明の場合、N-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーはフッ素系溶媒や他の含フッ素モノマーへの溶解度が高く、例えばフッ素系溶媒を用いた溶液重合が可能なため、まずN-アルキルビススルホニルイミド基を高密度に有する重合体の製造が可能になり、それを經由して交換基密度の高い(共)重合体の製造が可能になったものである。

【0025】

溶液重合を行なう場合、本発明のN-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーは単独重合も可能だが、一般にはラジカル重合可能な他のモノマーと共重合される。共重合に用いられるモノマーはエチレンのような非フッ素モノマーでもよいが、化学的安

10

20

30

40

50

定性の観点から含フッ素モノマーが好ましく、パーフルオロモノマーがより好ましい。具体的にはTFE、CTFE、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル等を用いることができるが、中でもTFEやCTFEが好ましく、TFEが最も好ましい。

溶液重合は、モノマーの溶解度が高くなるようフッ素系溶媒中で行なうのが好ましい。具体的には、HFC43-10mee等のヒドロフルオロカーボン(HFC)類や、CFC113等のクロロフルオロカーボン(CFC)類、HCF225ca/cb等のヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC)類、パーフルオロヘキサン等のパーフルオロカーボン(PFC)類、HFE7100等のヒドロフルオロエーテル(HFE)類等が用いられるが、モノマーの溶解性、環境影響のバランスから、HFC43-10mee等のHFC類が好ましい。重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤の他、パーフルオロ過酸化

10

【0026】

本発明のN-アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマー単位を含有する重合体は上記のように、酸点の保護基であるN-アルキル基を1)50~350 で加熱処理する操作、2)プロトン性化合物と接触させる操作の少なくとも一方の操作を行なうことにより、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーへ変換することができる。加熱処理で製造する場合は、加熱温度は50~350 であるが、好ましくは80~300 であり、さらに好ましくは100~250 である。温度が低すぎると製造効率が低くなり、温度が高すぎると生成したビススルホニルイミド基が分解する。加熱する時間は0.1分~1時間が好ましい。尚このとき、製造効率を高める目的で、プレキシテッド酸やルイス酸等の酸性化合物を共存させておいてもよい。加熱処理により製造する場合には、モノマー原料のフルオロオレフィンが脱離するので、回収して再利用も可能である。

20

【0027】

プロトン性化合物と接触させる場合は、プロトン性化合物の種類により条件は異なるが、接触させる温度は、通常、0~200 であり、好ましくは30~150 、さらに好ましくは50~120 である。接触させる時間は0.1分~5時間が好ましい。プロトン性化合物は単独でも、複数のプロトン性化合物を混合して使用してもよいし、あるいは非プロトン性の溶媒に混合して使用してもよい。本発明に使用されるプロトン性化合物としては、水の他、アルコール類、アミン類、カルボン酸類、スルホン酸類、ホスホン酸類等が例示されるが、これらに限定されるものではなく、広範な種類のプロトン性化合物が使用される。プロトン性化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ジエチルアミン等の2級または1級アミン類、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類等が挙げられ、特に処理後の除去が容易なので、揮発性の化合物が好ましい。これらのプロトン性化合物の中でも、反応が比較的速やかに進行し、目的ポリマーの精製も容易であるという点で、水、アルコール類、およびカルボン酸類が好ましく、アルコール類がより好ましい。

30

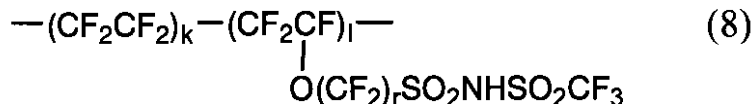
尚、アミン系プロトン性化合物を用いた処理の場合には、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーのアミン塩が生成するが、その塩を酸処理することにより容易にビススルホニルイミド基を含有するポリマーに誘導することができる。

40

【0028】

尚、ビススルホニルイミド基を含有するポリマーは従来の-SO₂F末端を有するポリマーを、塩基の存在下、例えばCF₃SO₂NH₂等と反応させることでも製造可能であるが、この場合には副反応として水との反応のほうがかかるに早いため、生成ポリマー中には、熱安定性を低下させることになるスルホン酸基の存在が避け難い。その点、本発明の方法ではスルホン酸基を与えるような原料を用いていないので、スルホン酸基を含まないポリマーの製造が可能である。中でも下記一般式(8)：

【化 9】



(式中、r は一般式 (4) と同じである。)

で表されるビススルホニルイミド基含有ポリマーであって、スルホン酸基を含まない、当量重量で表されるイオン交換容量 (EW) が 600 ~ 1500 g / 当量である、ビススルホニルイミド基含有ポリマーは、本発明の N - アルキルビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーを用いた溶液重合で初めて製造が可能になったものである。一般式 (8) においても、EW は 600 ~ 1200 g / mol の範囲がより好ましく、600 ~ 1000 g / mol の範囲が特に好ましい。

10

【0029】

ビススルホニルイミド基含有ポリマーをキャスト成膜や触媒バインダーとして用いる場合、水やアルコール等のプロトン性溶媒の溶液または懸濁液として用いることができる。したがって、上記のように、N - アルキルビススルホニルイミド基含有ポリマーをプロトン性溶媒中で処理する際、そのまま加熱して溶解処理すれば一気にビススルホニルイミド基含有ポリマーの溶液または懸濁液が製造できる。用いる溶媒は同様でよいが、好ましくは水、アルコール類、およびそれらを含む混合物である。溶解処理まで行なう場合、加熱温度は 50 ~ 250、好ましくは 100 ~ 200 である。必要により、耐圧容器内で処理する。この場合のポリマー濃度は、製造された溶液または懸濁液中のビススルホニルイミド基含有ポリマーの濃度としては、0.1 ~ 30 wt % が好ましく、1 ~ 20 wt % がさらに好ましい。

20

尚、本発明において溶液または懸濁液とは、目視において均一な溶液状の液体をいう。

ビススルホニルイミド基含有ポリマーの、プロトン性溶媒の溶液または懸濁液において、プロトン性溶媒は非プロトン性溶媒との混合物でもよいが、その場合には該溶媒中にプロトン性化合物を 10 wt % 以上含むことが好ましい。

【0030】

本発明の方法で製造されるビススルホニルイミド基含有ポリマーは、特に溶液または懸濁液化を伴う用途に用いることが有用である。すなわち、固体高分子型燃料電池用の膜をキャスト法で成膜する場合、およびガス拡散電極の触媒バインダーとしての用途であり、特にガス拡散電極の触媒バインダーとして有用である。上記のように、溶液または懸濁液はプロトン性化合物を含む溶媒で、ビススルホニルイミド基含有ポリマーの製造と同時に製造することができるが、一旦、ビススルホニルイミド基含有ポリマーを製造してから溶解処理を行なってもよい。ガス拡散電極の触媒バインダーとして用いる場合、バインダーを用いずに製造されたガス拡散電極に、ビススルホニルイミド基含有ポリマー溶液または懸濁液を塗布、乾燥する方法や、触媒金属を担持した導電材と、必要により撥水剤とを、ビススルホニルイミド基含有ポリマー溶液または懸濁液と混合し、適当な基材上に塗布、乾燥することで製造することができる。この場合、触媒金属としては、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムあるいはそれらの合金等が用いられるが、多くの場合、白金またはその合金が用いられる。触媒の担持量は、電極が形成された状態で 0.01 ~ 10 mg / cm² 程度である。導電材としては、各種金属や各種炭素材料が用いられ、カーボンブラック、グラファイト等が好ましい。

30

40

【0031】

一方、本発明の N - アルキルビススルホニルイミド基含有ポリマーは、含フッ素溶媒に溶解または懸濁させることが可能である。この溶液または懸濁液もまたガス拡散電極の製造に用いることができる。上記のように、触媒バインダーとして用いる場合、ポリマーの溶液または懸濁液を触媒金属と接触させる必要があるが、このとき溶媒が可燃性だと発火する恐れがある。しかし含フッ素溶媒であれば一般に不燃または難燃であり、接触時の発

50

火を回避することができる。ガス拡散電極を製造する方法は、基本的には上記と同様であるが、一旦製造したガス拡散電極ではバインダーポリマーはN-アルキル体であり、後で電極ごと1) 50 ~ 350 で加熱処理する操作、2) プロトン性化合物と接触させる操作の少なくとも一方の操作を行なうことにより、電極中のポリマーをビススルホニルイミド基を含有するポリマーへ変換することができる。処理する条件は上記と同様である。

含フッ素溶媒としては、HFC43-10mee等のHFC類、CFC113等のCFC類、HCFC225ca/cb等のHCFC類、パーフルオロヘキサン等のPFC類、HFE7100等のHFE類等が用いられるが、不燃性のものが好ましく、ポリマーの溶解性、環境影響のバランスから、HFC43-10mee等のHFC類が好ましい。溶解または懸濁させるときの温度は0 ~ 250、好ましくは0 ~ 200である。必要により、耐圧容器内で処理する。この場合のポリマー濃度は、0.1 ~ 30wt%が好ましく、1 ~ 20wt%がさらに好ましい。

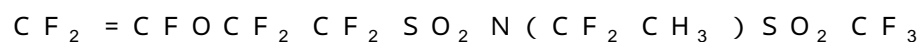
【実施例】

【0032】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【実施例1】

ステンレス製200ml耐圧容器に $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ を26g入れ、フッ化ビニリデンで0.8MPaに加圧した。55で攪拌しながら内圧を0.8MPaに保つように適宜フッ化ビニリデンを追加圧入した。5.5時間反応後、放圧したところ、29.08gの油状物が得られた。さらに減圧蒸留して28.41gの無色の液体を得た。沸点42 / 7.0×10^{-3} Pa (収率95%)。生成物の構造は、 ^{19}F -NMRと ^1H -NMRから、N-アルキルモノマー：



であることが確認された。

^{19}F -NMR : (ppm, CFC1₃基準) -138.2(dd, 1F), -123.2(dd, 1F), -115.9(dd, 1F), -108.0(s, 2F), -84.4(s, 2F), -72.7(s, 3F), -60.3(s, 2F)

^1H -NMR : (ppm, TMS基準) 2.87(t, 3H)

EI-MS (m/z) : 312, 196, 100, 69

CI-MS (m/z) : 474 [M+H]⁺

【0033】

【実施例2】

ステンレス製200ml耐圧容器に、実施例1で得られたN-アルキルモノマー15gを30gのHFC43-10meeに溶かした溶液(1.5gの活性アルミナB/super Iを加えておき、使用前に濾過したもの)及び重合開始剤として $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_2$ の5% HFC43-10mee溶液19.38gを入れ、容器内を十分に窒素置換した後、TFEで置換して0.26MPaまで加圧した。25で攪拌しながら内圧を0.26MPaに保つように適宜TFEを追加圧入した。0.5時間反応後、放圧し、得られた懸濁液を遠心分離し、白色の膨潤した固形物を得た。この固形物をHFC43-10meeで3回洗浄し、乾燥して4.4gの白色の固体を得た。この固体のIRスペクトルからメチル基(3000cm^{-1})の吸収が観察され、この固体がN-アルキル体ポリマーであることが確認された。得られたポリマーを熱プレス機上で、200で10分間予熱した後に熱プレスし、厚さ100μmのフィルムを得た。このフィルムのIRスペクトルからビススルホニルイミド基の吸収($1050, 1320\text{cm}^{-1}$)が観察され、固体 ^{19}F -NMRからN-アルキル基(-60ppm付近)が消失していることが確認された。滴定によってこのフィルムのEWは1300g/molであり、室温でのプロトン伝導度は0.06S/cmであることが確認された。

【0034】

【実施例3】

ステンレス製200ml耐圧容器に、実施例1と同じ方法で得られたN-アルキルモノ

マー 15 g を 30 g の H F C 4 3 - 1 0 m e e に溶かした溶液 (1 . 0 g の活性アルミナ B / s u p e r I を加えておき、使用前に濾過したもの) 及び重合開始剤として (C F ₃ C F ₂ C F ₂ C O O) ₂ の 5 % H F C 4 3 - 1 0 m e e 溶液 1 . 8 5 g を入れ、容器内を十分に窒素置換した後、T F E で 0 . 2 5 M P a まで加圧した。2 5 で攪拌しながら内圧を 0 . 2 5 - 0 . 2 8 M P a に保つように適宜 T F E を追加圧入した。6 . 2 5 時反応後、放圧し、得られた白色のゲルは H F C 4 3 - 1 0 m e e と n - ヘキサンの混合液 (2 0 m l 、 5 0 : 5 0 / 体積比) に注いで、析出したゲルを遠心分離し、白色の膨潤したゲル状物を得た。このゲル状物を H F C 4 3 - 1 0 m e e と n - ヘキサンの混合液 (2 0 m l 、 5 0 : 5 0 / 体積比) で 3 回洗浄し、乾燥して 3 . 8 7 g の白色ゴム状固体を得た。この固体の I R スペクトルからメチル基 (3 0 0 0 c m ⁻¹) の吸収が観察され、この固体が N - アルキル体ポリマーであることが確認された。このポリマーについて、アルゴン中、昇温速度 1 0 度 / 分で熱質量分析 (T G A) を測定したところ、8 0 ~ 1 6 0 にかけて、N - アルキル基の脱離による質量減少が観察された。

10

【 0 0 3 5 】

得られたポリマーを熱プレス機上で、2 0 0 で 1 0 分間予熱した後に熱プレスし、厚さ 4 0 μ m のフィルムを得た。このフィルムの I R スペクトルからビススルホニルイミド基の吸収 (1 0 5 0 , 1 3 2 0 c m ⁻¹) が観察され、固体 ¹⁹ F - N M R から N - アルキル基 (- 6 0 p p m 付近) が消失していることが確認された。滴定によってこのフィルムの E W は 1 0 0 0 g / m o l であり、室温でのプロトン伝導度は 0 . 1 0 S / c m であることが確認された。また、このフィルムについて、アルゴン中、昇温速度 1 0 度 / 分で T G A を測定したところ、熱分解開始温度は 3 7 7 であった。一方、スルホン酸型のポリマーである、市販の N a f i o n 1 1 7 TM について同条件で T G A を測定したところ、熱分解開始温度は 3 1 2 であった。

20

ガラス内筒を備えたステンレス製 1 0 0 m l 耐圧容器に、上記フィルム 0 . 5 g 、エタノールと H F C 4 3 - 1 0 m e e の混合液 (1 9 . 5 g 、 6 0 : 4 0 / 重量比) を入れ、2 0 0 で 1 . 5 時間加熱した。室温まで放冷後、容器を開けたところ、固体は完全に消失し、均一な溶液状であった。この溶液または懸濁液はキャスト製膜可能であった。

【 0 0 3 6 】

[実施例 4]

ステンレス製 2 0 0 m l 耐圧容器に、実施例 1 と同じ方法で得られた N - アルキルモノマー 2 8 . 4 g を 2 8 . 4 g の H F C 4 3 - 1 0 m e e に溶かした溶液 (2 . 0 g の活性アルミナ B / s u p e r I を加えておき、使用前に濾過したもの) 及び重合開始剤として (C F ₃ C F ₂ C F ₂ C O O) ₂ の 5 % H F C 4 3 - 1 0 m e e 溶液 3 . 7 1 g を入れ、容器内を十分に窒素置換した後、T F E で 0 . 2 5 M P a に加圧した。2 5 で攪拌しながら内圧を 0 . 2 5 M P a に保つように適宜 T F E を追加圧入した。7 時間反応後、放圧し、得られた乳白色の高粘性液は H F C 4 3 - 1 0 m e e と n - ヘキサンの混合液 (5 0 m l 、 5 0 : 5 0 / 体積比) に注いで、析出したゲルを遠心分離し、白色の膨潤したゲル状物を得た。このゲル状物を H F C 4 3 - 1 0 m e e と n - ヘキサンの混合液 (2 0 m l 、 5 0 : 5 0 / 体積比) で 3 回洗浄し、乾燥して 6 . 1 9 g の白色ゴム状固体を得た。この固体 5 0 m g に H F C 4 3 - 1 0 m e e 9 5 0 m g を加え、室温で 3 0 分攪拌したところ、固体は完全に消失し、均一な溶液状であった。この溶液または懸濁液の ¹⁹ F - N M R を測定したところ、N - アルキル基の吸収 (- 6 0 . 6 p p m) が確認された。

30

40

【 0 0 3 7 】

得られたポリマーを熱プレス機上で、2 0 0 で 1 0 分間予熱した後に熱プレスし、厚さ 3 0 μ m のフィルムを得た。このフィルムの I R スペクトルからビススルホニルイミド基の吸収 (1 0 5 0 , 1 3 2 0 c m ⁻¹) が観察され、固体 ¹⁹ F - N M R から N - アルキル基 (- 6 0 p p m 付近) が消失していることが確認された。滴定によってこのフィルムの E W は 7 1 0 g / m o l であり、室温でのプロトン伝導度は 0 . 1 9 S / c m であることが確認された。

ガラス内筒を備えたステンレス製 1 0 0 m l 耐圧容器に、上記フィルム 0 . 5 g 、エタノ

50

ールと水混合液（9.5 g、50：50 / 重量比）を入れ、120 で1時間加熱した。室温まで放冷後、容器を開けたところ、固体は完全に消失し、均一な溶液状であった。この溶液または懸濁液はキャスト製膜可能であった。

【0038】

[比較例1]

炭酸ナトリウム677 mgを水3.75 mlに溶解し、ビススルホニルイミドモノマー $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ を5 g滴下し、そのまま室温で1時間攪拌した。このモノマー溶液に、リン酸水素二ナトリウム12水6.68 gを水92.5 mlに溶解した溶液を加え、ステンレス製200 ml耐圧容器に入れ、さらに重合開始剤としてペルオキシニ硫酸ナトリウム水溶液（1.0 g / 12.5 ml水）と亜流酸水素ナトリウム水溶液（1.0 g / 12.5 ml水）を入れ、容器内を十分に窒素置換した後、TFEで0.42 MPaに加圧した。25 で攪拌しながら内圧をTFEで0.42 MPaに保つように適宜TFEを追加圧入した。2時間反応後、放圧し、得られた白色の懸濁液は濃塩酸とエタノールの混合液（300 ml、50：50 / 体積比）に注いで、析出した白色の膨潤した固形物を濾過した。この固体は純水で水洗後、濃塩酸150 ml中室温で5時間浸漬、濾過し、純水で水洗、乾燥して3.53 gの白色固体を得た。

この固体は200 でプレス製膜可能であり、得られた厚さ50 μm のフィルムのIRスペクトルからビススルホニルイミド基の吸収（1050, 1320 cm^{-1} ）が観察された。また滴定によりEWは3240 g / molであることが確認された。

【0039】

[比較例2]

炭酸ナトリウム677 mgを水3.75 mlに溶解し、ビススルホニルイミドモノマー $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ を5 g滴下し、そのまま室温で1時間攪拌した。このモノマー溶液に、リン酸水素二ナトリウム12水3.34 gを水92.5 mlに溶解した溶液を加え、ステンレス製200 ml耐圧容器に入れ、さらに5 mlのHFC43-10mee及び重合開始剤としてペルオキシニ硫酸ナトリウム水溶液（2.0 g / 12.5 ml水）と亜流酸水素ナトリウム水溶液（2.0 g / 12.5 ml水）を入れ、容器内を十分に窒素置換した後、TFEで0.40 MPaに加圧した。25 で攪拌しながら内圧をTFEで0.40 MPaに保つように適宜TFEを追加圧入した。3.5時間反応後、放圧し、得られた白色の懸濁液は濃塩酸とエタノールの混合液（300 ml、50：50 / 体積比）に注いで、析出した白色の膨潤した固形物を濾過した。この固体は純水で水洗後、濃塩酸150 ml中室温で5時間浸漬、濾過し、純水で水洗、乾燥して0.35 gの白色固体を得た。

この固体は200 でプレス製膜可能であり、得られた厚さ40 μm のフィルムのIRスペクトルからビススルホニルイミド基の吸収（1050, 1320 cm^{-1} ）が観察された。また滴定によりEWは5300 g / molであることが確認された。

【0040】

[比較例3]

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ とTFEの共重合体（スルホン酸型に変換したときのEW860 g / mol）からなる、膜厚70 μm の膜を、それぞれ乾燥したジイソプロピルエチルアミン50 ml / ジグリム30 ml / $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 5 gの混合溶液中に浸漬し、130 で6時間反応させた。反応後の膜は、水洗後、ジメチルスルホキシド15 g / KOH35 g / 水55 gからなる液中で、90 、1時間反応させた後、濃硫酸で洗浄し、充分水洗した後、乾燥した。

得られた膜のIRスペクトルを測定したところ、ほぼビススルホニルイミド基含有ポリマーであることを示していたが、1057 cm^{-1} と968 cm^{-1} に、スルホン酸由来のピークが観察された。また、固体¹⁹F-NMRから、ビススルホニルイミド基とスルホン酸基のモル比は90：10と求められた。

また、このフィルムについて、アルゴン中、昇温速度10度 / 分でTGAを測定したところ、310 付近で小さな質量減少が観測された後、370 付近で大きな質量減少を

示した。

【0041】

[実施例5]

(熱分解試験)

実施例3で得られたフィルムを3cm×3cmに切り出し、内径5mm、長さ5cmのSUS製試料管に入れ、両端にそれぞれSUSおよびPTFEの配管を接続した。試料管全体を200℃のオーブンに入れ、SUS配管を通じて空気を20ml/分で流した。この際、配管の途中で80℃に加温した水のバブラーを通すことにより空気を加湿した。出口側のPTFE配管は、8mlの希NaOH水溶液(6×10⁻³N)に導入し、分解物を1時間ずつ、8時間にわたり捕集を続けた。

各1時間毎の捕集液について、イオンクロマトを測定したところフッ化物イオン濃度は、4時間目以降はほぼ一定していた。4時間目以降のフッ化物イオンの生成量は一時間あたりで、ポリマー質量に対して0.008質量%であった。

【0042】

[比較例4]

CF₂=CFOCF₂CF₂SO₃HとTFEの共重合体(EW740g/mol)からなる、膜厚50μmの膜を3cm×3cmに切り出し、実施例5と同様に熱分解試験を行なった。その結果、フッ化物イオンの生成量はほぼ一定しており、1時間あたりのフッ化物イオンの生成量は、ポリマー質量に対して0.037質量%であった。

[実施例6]

実施例4で得られたN-アルキル型ポリマー固体0.5gにメタノール20mlを加え、2時間加熱還流した。溶媒を乾燥除去後、50℃で真空乾燥して乾燥ポリマーを得た。得られた固体のIRスペクトルを測定したところ、アルキル基の吸収が完全に消失し、ビススルホニルイミド基の吸収(1050, 1320cm⁻¹)が観察された。また、滴定によりこのポリマーのEWを測定したところ710g/当量であった。

次に、ガラス内筒を備えたステンレス製100ml耐圧容器に、上記フィルム0.4g、エタノールと水混合液(7.6g、50:50/重量比)を入れ、120℃で1時間加熱した。室温まで放冷後、容器を開けたところ、固体は完全に消失し、均一な溶液状であった。この溶液または懸濁液はキャスト製膜可能であった。

【0043】

[実施例7]

ガラス内筒を備えたステンレス製100mlの耐圧容器に、実施例4で得られたN-アルキル型ポリマー固体0.5g、エタノールと水混合液(50:50/重量比)9.5gを仕込み、180℃で2時間加熱攪拌した。室温まで放冷後、容器を開けたところ、固体は完全に消失し、均一な溶液状であった。この溶液または懸濁液をガラスシャーレ上に展開し、風乾して膜厚50μmのキャスト膜を作成した。得られた膜のIRスペクトルを測定したところ、ビススルホニルイミド膜であることが確認された。また、滴定によりこのフィルムのEWを測定したところ710g/当量であった。

【0044】

[実施例8]

(電池評価)

田中貴金属社製白金担持カーボン(TEC10E40E/白金担持量40wt%)1gに、実施例4で得られたポリマー溶液または懸濁液9.2gを加え、ホモジナイザーで激しく攪拌して触媒インクを作成した。このインクを、100μmの厚さのPTFEシート上に、電極面積が10cm²となるように、スクリーン印刷により塗布した。この際、塗布量は、アノード用としては白金が0.15mg/cm²、カソード用としては0.30mg/cm²となるように塗布した。塗布後は風乾後、150℃で1時間、アニールしてガス拡散電極とした。

CF₂=CFOCF₂CF₂SO₃HとTFEの共重合体(EW740g/mol)からなる、膜厚50μmの膜を6cm×6cmに切り出し、その両側に上記2枚のガス拡散電

10

20

30

40

50

極を向かい合わせてはさみ、 160° 、圧力 10 MPa で5分間ホットプレスすることにより膜-電極接合体(MEA)を作製した。集電体として厚さ約 $400\text{ }\mu\text{m}$ のカーボンクロスを用い、MEAと集電体とを積層し、燃料電池単セル評価装置(セルサイズ 10 cm^2)に組み込んだ。燃料に水素ガス、酸化剤に空気を用い、常圧、セル温度 80° で単セル特性試験を行った。水素ガスは 90° 、空気は 80° で加湿を行い、セルへ供給した。その結果、 0.5 、 1.0 A/cm^2 の電流密度でセルの出力電圧を確認し、発電されていることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明のN-アルキルビススルホニルイミド基含有モノマーを用いることで、イオン交換基密度の高いビススルホニルイミド基含有ポリマーの製造が容易になり、燃料電池材料として有用である。また、本発明の方法で製造されたポリマーにはスルホン酸基含まないので熱安定性が高く、有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 正紀
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 国際公開第03/050151(WO,A1)
国際公開第02/062749(WO,A1)
特開2002-212234(JP,A)
特開2004-059532(JP,A)
特開2004-059533(JP,A)
特開2005-029655(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
IPC C08C 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00
DB CAplus(STN)
REGISTRY(STN)