

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367817号
(P7367817)

(45)発行日 令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日 令和5年10月16日(2023.10.16)

(51)国際特許分類 F I
C 0 7 C 309/82 (2006.01) C 0 7 C 309/82 C S P

請求項の数 1 (全35頁)

(21)出願番号	特願2022-129753(P2022-129753)	(73)特許権者	000000044
(22)出願日	令和4年8月16日(2022.8.16)		A G C 株式会社
(62)分割の表示	特願2019-539676(P2019-539676)の分割	(74)代理人	東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 110001634
原出願日	平成30年8月31日(2018.8.31)		弁理士法人志賀国際特許事務所
(65)公開番号	特開2022-169648(P2022-169648 A)	(72)発明者	平居 文嗣 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
(43)公開日	令和4年11月9日(2022.11.9)	(72)発明者	上牟田 大輔 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
審査請求日	令和4年8月16日(2022.8.16)	(72)発明者	民辻 慎哉 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2017-168659(P2017-168659)	(72)発明者	民辻 慎哉 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
(32)優先日	平成29年9月1日(2017.9.1)	審査官	中村 政彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2018-91756(P2018-91756)		
(32)優先日	平成30年5月10日(2018.5.10)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

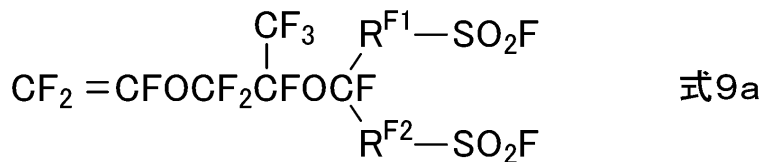
(54)【発明の名称】 フルオロスルホニル基含有化合物、フルオロスルホニル基含有モノマー及びそれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式9aで表される化合物である、フルオロスルホニル基含有モノマー。

【化1】

ただし、R^{F1}及びR^{F2}は、それぞれ独立に炭素数1～3のペルフルオロアルキレン基である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロスルホニル基含有化合物、フルオロスルホニル基含有モノマー及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池用膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜、塩化アル

カリ電解に用いられる陽イオン交換膜等に含まれるポリマーには、イオン交換容量が高いことが望まれている。イオン交換容量が高いとイオン導電率が向上するため、例えば、固体高分子形燃料電池の発電性能の向上や、塩化アルカリ電解における膜抵抗等の過電圧の低下による電力原単位の減少といった実用上の利点が期待できる。

【0003】

イオン交換容量が高いポリマーとしては、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーに基づく単位とテトラフルオロエチレンに基づく単位とを有するフルオロスルホニル基含有ポリマーのフルオロスルホニル基をスルホン酸基に変換したスルホン酸基含有ポリマーが提案されている（特許文献1～3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2005/003062号

国際公開第2007/013532号

国際公開第2007/013533号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーを製造するにあたっては、原料となる化合物に高価なものがある、最終的に得られるモノマーの原料基準の収率が低い、合成ステップが多い、といった問題がある。例えば、特許文献1に記載の例2から例4では、ベンジルメルカプタン及びエピクロロヒドリンを原料に用いて1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーを合成しているが、モノマー合成工程全体での原料基準の反応率は2%と低く、大量の原料と反応剤を必要とする。そのため、従来の1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーは、高価である。

【0006】

本発明は、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーの中間体として有用なフルオロスルホニル基含有化合物を安価に、短い合成ステップで製造できるフルオロスルホニル基含有化合物の製造方法を提供する。

また、本発明は、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーを安価に短い合成ステップで製造できるフルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法を提供する。

また、本発明は、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーの中間体として有用なフルオロスルホニル基含有化合物を提供する。

また、本発明は、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有し、かつ従来のものに比べ安価であるフルオロスルホニル基含有モノマーを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記の態様を有する。

<1> 下式1で表される化合物とスルホン化剤とを反応させて下式2で表される化合物を得て、下式2で表される化合物と塩素化剤とを反応させて下式3で表される化合物を得て、下式3で表される化合物とフッ素化剤とを反応させて下式4で表される化合物を得て、下式4で表される化合物をフッ素化処理して下式5で表される化合物を得る、フルオロスルホニル基含有化合物の製造方法。

10

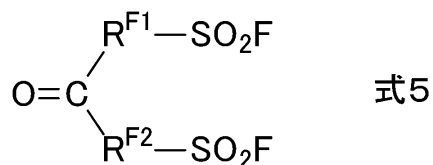
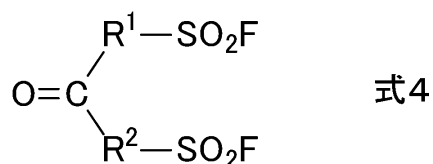
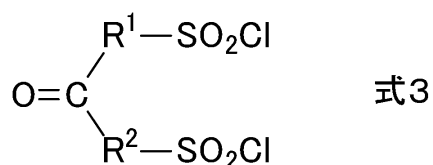
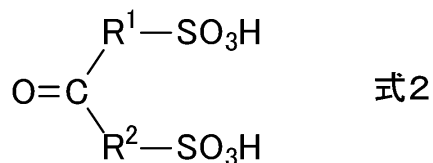
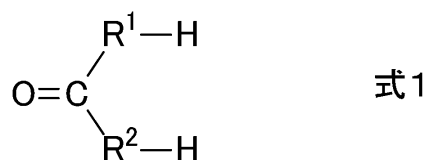
20

30

40

50

【化 1】

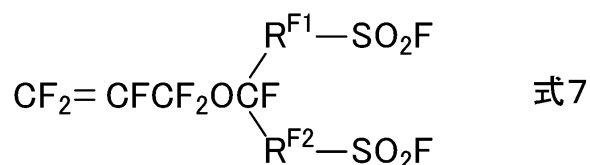


ただし、 R^1 及び R^2 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であり、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

【 0 0 0 8】

< 2 > 前記 < 1 > のフルオロスルホニル基含有化合物の製造方法によって前記式 5 で表される化合物を得て、前記式 5 で表される化合物とペルフルオロアリル化剤とを反応させて下式 7 で表される化合物を得る、フルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法。

【化 2】



ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

< 3 > 前記 < 1 > のフルオロスルホニル基含有化合物の製造方法によって前記式 5 で表される化合物を得て、金属フッ素化物の存在下、前記式 5 で表される化合物の 1 モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの 2 モルを付加させて下式 8 a で表される化合物を得た後、下式 8 a で表される化合物を熱分解して下式 9 a で表される化合物を得る、フルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法。

10

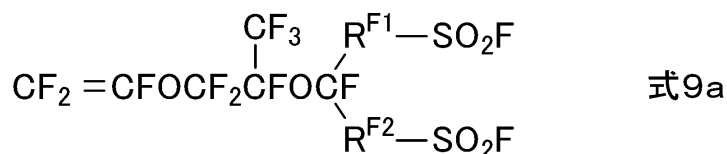
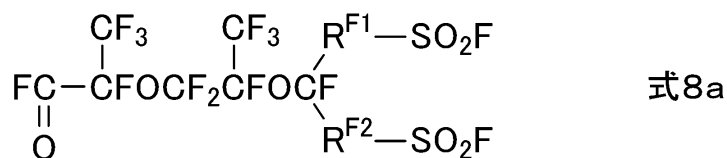
20

30

40

50

【化3】



10

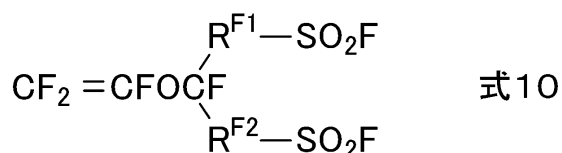
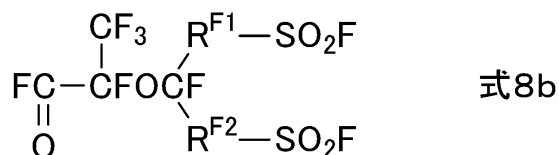
ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数1～3のペルフルオロアルキレン基である。

【0009】

<4>前記<1>のフルオロスルホニル基含有化合物の製造方法によって前記式5で表される化合物を得て、金属フッ素化物の存在下、前記式5で表される化合物の1モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの1モルを付加させて下式8bで表される化合物を得た後、下式8bで表される化合物を熱分解して下式10で表される化合物を得る、フルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法。

【化4】

20



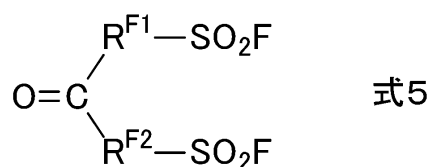
30

ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数1～3のペルフルオロアルキレン基である。

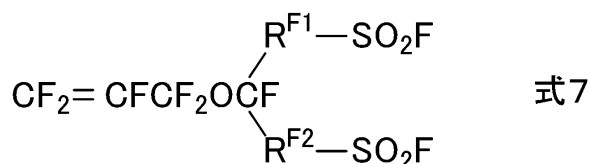
【0010】

<5>下式5で表される化合物とペルフルオロアリル化剤とを反応させて下式7で表される化合物を得る、フルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法。

【化5】



40



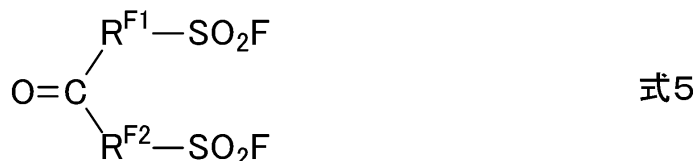
ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数1～3のペルフルオロアルキレン基である。

【0011】

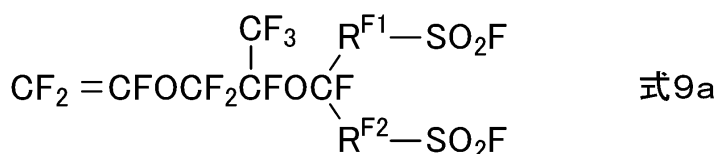
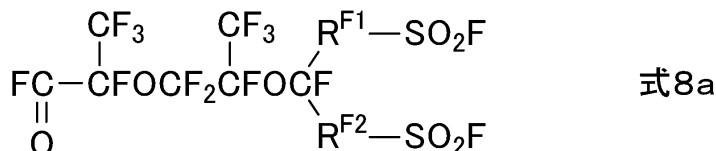
50

< 6 > 金属フッ素化物の存在下、下式 5 で表される化合物の 1 モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの 2 モルを付加させて下式 8 a で表される化合物を得た後、下式 8 a で表される化合物を熱分解して下式 9 a で表される化合物を得る、フルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法。

【化 6】



10



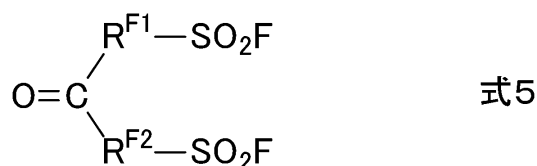
20

ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

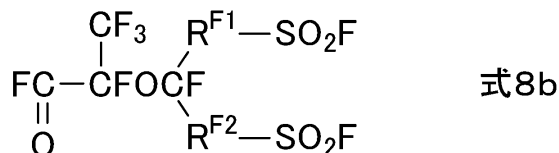
【0012】

< 7 > 金属フッ素化物の存在下、下式 5 で表される化合物の 1 モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの 1 モルを付加させて下式 8 b で表される化合物を得た後、下式 8 b で表される化合物を熱分解して下式 10 で表される化合物を得る、フルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法。

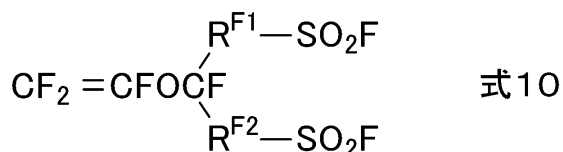
【化 7】



30



40



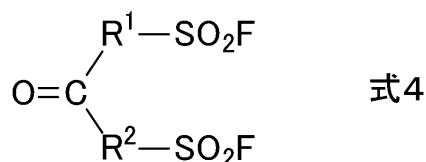
ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

【0013】

< 8 > 下式 4 で表される化合物である、フルオロスルホニル基含有化合物。

50

【化 8】

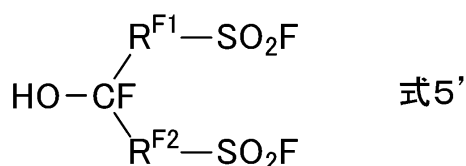
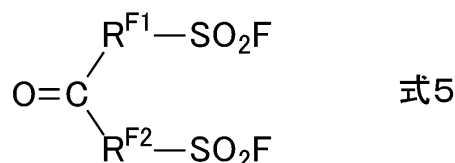


ただし、 R^1 及び R^2 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基である。

< 9 > 下式 5 で表される化合物及び下式 5' で表される化合物のいずれか一方又は両方である、フルオロスルホニル基含有化合物。

10

【化 9】



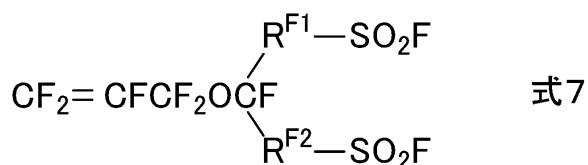
20

ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

【0014】

< 10 > 下式 7 で表される化合物である、フルオロスルホニル基含有モノマー。

【化 10】

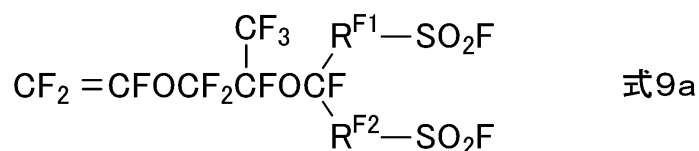


30

ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

< 11 > 下式 9 a で表される化合物である、フルオロスルホニル基含有モノマー。

【化 11】

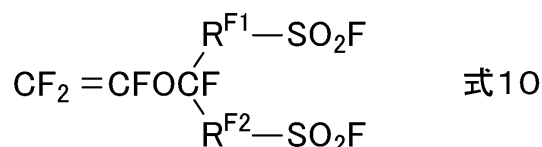


40

ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

< 12 > 下式 10 で表される化合物である、フルオロスルホニル基含有モノマー。

【化 12】



ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数 1 ~ 3 のペルフルオロアルキレン基である。

50

【発明の効果】

【0015】

本発明のフルオロスルホニル基含有化合物の製造方法によれば、フルオロスルホニル基含有モノマーの中間体として有用なフルオロスルホニル基含有化合物を安価に、短い合成ステップで製造できる。

本発明のフルオロスルホニル基含有モノマーの製造方法によれば、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有するモノマーを安価に、短い合成ステップで製造できる。

本発明のフルオロスルホニル基含有化合物は、フルオロスルホニル基含有モノマーの中間体として有用である。本発明のフルオロスルホニル基含有化合物から多様なフルオロスルホニル基含有モノマーを製造できる。

本発明のフルオロスルホニル基含有モノマーは、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有し、かつ従来のものに比べ安価である。さらに、該モノマーを重合させて得られたポリマーから作製された膜は、イオン交換容量が大きく、優れたイオン伝導度を有する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(用語の定義など)

以下の用語の定義及び記載の仕方は、本明細書及び特許請求の範囲にわたって適用される。

式1で表される化合物を、「化合物1」と記す。他の式で表される化合物もこれに準じて記す。

式u1で表される単位を、「単位u1」と記す。他の式で表される構成単位もこれに準じて記す。

「モノマーに基づく単位」は、モノマー1分子が重合して直接形成される原子団と、該原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。

「スルホン酸基」とは、塩型のスルホン酸基(-SO₃⁻M⁺。ただし、M⁺は金属イオン又はアンモニウムイオンである。)及び酸型のスルホン酸基(-SO₃⁻H⁺)の総称である。

数値範囲を示す「~」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

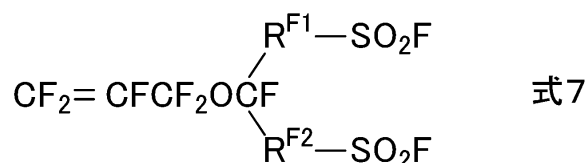
【0017】

(フルオロスルホニル基含有モノマー)

本発明のフルオロスルホニル基含有モノマーの第1の態様は、化合物7である。

【0018】

【化13】

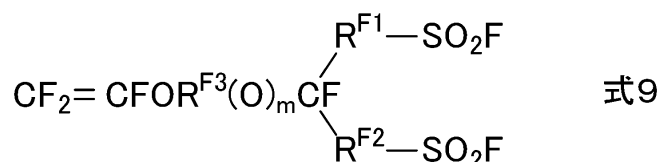


【0019】

本発明のフルオロスルホニル基含有モノマーの第2の態様は、化合物9である。

【0020】

【化14】



10

20

30

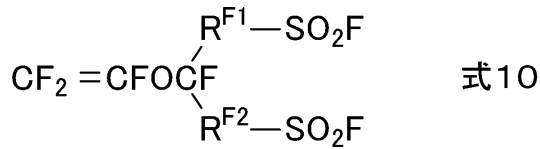
40

50

【 0 0 2 1 】

本発明のフルオロスルホニル基含有モノマーの第3の態様は、化合物10である。

【 化 1 5 】



【 0 0 2 2 】

ただし、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数1～3のペルフルオロアルキレン基であり、 $\text{R}^{\text{F}3}$ は、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であり、 m は、0又は1である。 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は同一であっても異なってもよい。

10

【 0 0 2 3 】

$\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_3)-$ などが挙げられる。原料がより安価であり、化合物7、化合物9又は化合物10の製造が容易であり、また、フルオロスルホニル基含有モノマーから製造されるスルホン酸基含有ポリマーのイオン交換容量をより高くできる点から、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 及び $\text{R}^{\text{F}2}$ は、炭素数1～2が好ましく、直鎖が好ましい。具体的には、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2-$ がより好ましい。

20

【 0 0 2 4 】

$\text{R}^{\text{F}3}$ としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ などが挙げられる。原料がより安価であり、化合物9の製造が容易であり、また、フルオロスルホニル基含有モノマーから製造されるスルホン酸基含有ポリマーのイオン交換容量をより高くできる点から、 $\text{R}^{\text{F}3}$ は、炭素数1～3が好ましい。具体的には、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、又は $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ が好ましく、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ がより好ましい。

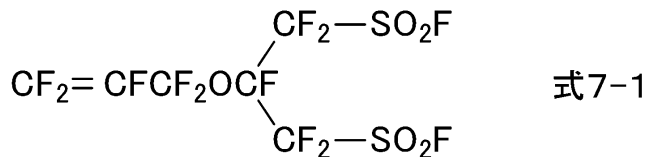
30

【 0 0 2 5 】

化合物7としては、例えば、化合物7-1が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

【 化 1 6 】



40

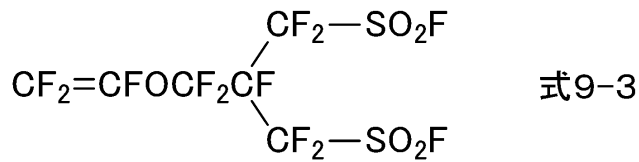
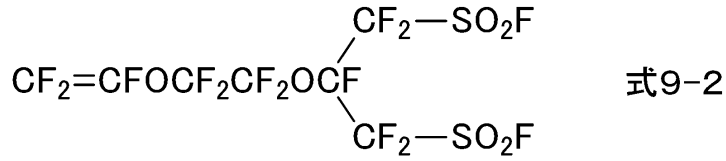
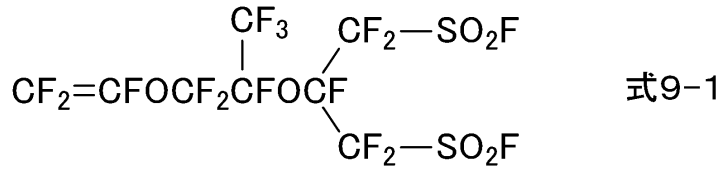
【 0 0 2 7 】

化合物9としては、例えば、化合物9-1、化合物9-2、化合物9-3が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

50

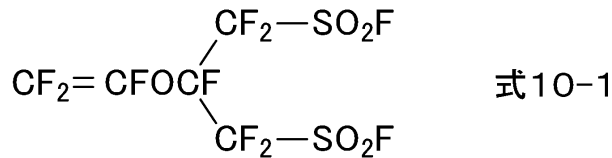
【化 1 7】



【0029】

化合物 10 としては、例えば、化合物 10 - 1 が挙げられる。

【化 1 8】

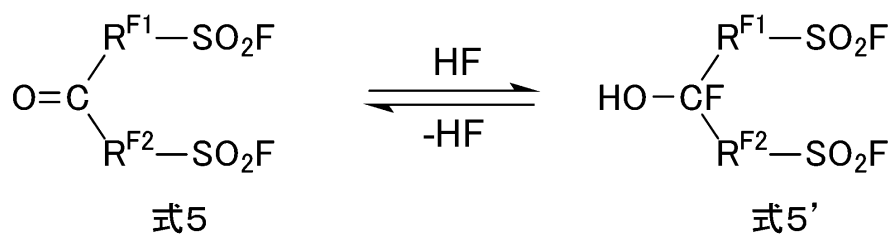
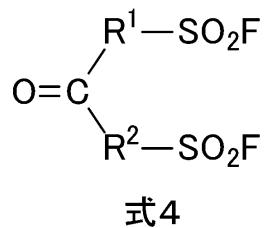


【0030】

化合物 7、化合物 9 又は化合物 10 の中間体として有用なフルオロスルホニル基含有化合物としては、化合物 4、又は化合物 5 及び化合物 5' のいずれか一方又は両方が挙げられる。化合物 5 は、フッ化水素 (HF) の存在下では、フッ化水素が付加して、化合物 5' (アルコール体) と平衡状態にあるか、化合物 5' となっている場合がある。本明細書においては、単に化合物 5 と記載した場合でも、化合物 5 及び化合物 5' のいずれか一方又は両方を表していることがある。

【0031】

【化 1 9】



10

20

30

40

50

【0032】

ただし、 R^1 及び R^2 は、炭素数1～3のアルキレン基である。 R^1 及び R^2 は同一であっても異なってもよい。

R^1 及び R^2 としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_3)-$ などが挙げられる。原料の化合物1がより安価であり、化合物5の製造が容易であり、また、中間体から製造されるスルホン酸基含有ポリマーのイオン交換容量をより高くできる点から、 R^1 及び R^2 は、炭素数1～2が好ましく、また直鎖が好ましい。具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、又は $-CH(CH_3)-$ が好ましく、 $-CH_2-$ がより好ましい。

10

R^{F1} 及び R^{F2} は、化合物7で説明した R^{F1} 及び R^{F2} と同じであり、好ましい形態も同様である。

【0033】

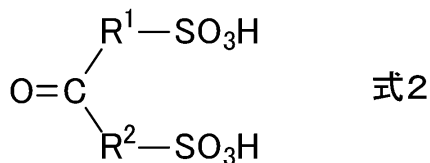
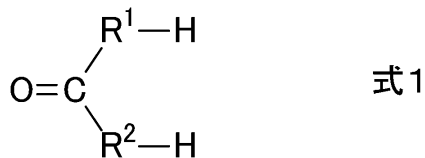
化合物4及び化合物5は、以下のようにして製造できる。

化合物1とスルホン化剤とを反応させて化合物2を得て、化合物2と塩素化剤とを反応させて化合物3を得て、化合物3とフッ素化剤とを反応させて化合物4を得て、化合物4をフッ素化処理して化合物5を得る。上述したように、フッ化水素の存在下では、最終生成物に化合物5'が存在する場合がある。

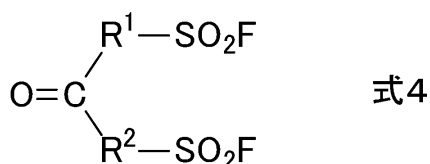
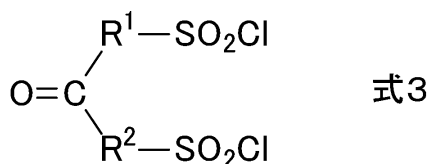
【0034】

【化20】

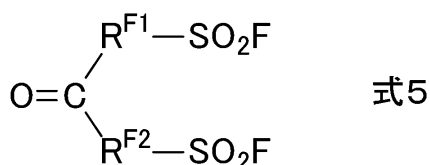
20



30



40



【0035】

R^1 及び R^2 は、化合物4で説明した R^1 及び R^2 と同じであり、好ましい形態も同様で

50

ある。また、 R^{F1} 及び R^{F2} は、化合物 7 で説明した R^{F1} 及び R^{F2} と同じであり、好ましい形態も同様である。

【0036】

化合物 1 としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、イソプロピルエチルケトン、イソプロピルプロピルケトンが挙げられる。化合物 1 がより安価であり、化合物 7 の製造が容易であり、また、単位分子量当たりのスルホン酸基含有ポリマーのイオン交換容量をより高くできる点から、アセトンが好ましい。

【0037】

スルホン化剤としては、例えば、塩化スルホン酸、フルオロスルホン酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄の錯体、発煙硫酸、濃硫酸が挙げられる。

化合物 1 とスルホン化剤との反応温度は、 $0 \sim 100$ が好ましい。反応溶媒は、溶媒自身がスルホン化されにくい溶媒から適宜選択できる。反応溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、 $1, 1, 1$ -トリクロロメタン、シクロヘキサン、ヘキサン、石油エーテル、ペンタン、ヘプタン、ジエチルエーテル、アセトニトリルが挙げられる。反応溶媒は、2 種以上を混合して用いることもできる。

【0038】

塩素化剤としては、例えば、塩化チオニル、五塩化リン、三酸化リン、塩化ホスホリル、塩化スルホン酸、塩化スルフリル、塩化オキサリルが挙げられる。

化合物 2 と塩素化剤との反応温度は、 $0 \sim 100$ が好ましい。反応温度が前記範囲の上限値以下であれば、化合物 3 の分解を抑制できることから化合物 3 の収率が向上する。反応温度が前記範囲の下限値以上であれば、反応速度が上がり生産性が向上する。なお、塩化スルホン酸など、スルホン化剤と塩素化剤とを兼ねる試剤を用いることで、スルホン化の工程と塩素化の工程を兼ねることも可能である。

【0039】

フッ素化剤としては、例えば、フッ化水素カリウム、フッ化水素ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、フッ化銀、第四級アンモニウムフルオリド（テトラエチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムフルオリド等）、フッ化水素、フッ化水素酸、フッ化水素錯体（ HF -ピリジン錯体、 HF -トリエチルアミン等）が挙げられる。

化合物 3 とフッ素化剤との反応温度は、 $-30 \sim 100$ が好ましい。反応溶媒は、フッ素化反応を受けにくい極性溶媒又は低極性溶媒から適宜選択できる。反応溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、 $1, 1, 1$ -トリクロロメタン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 N, N -ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、水が挙げられる。反応溶媒は、2 種以上を混合して用いることもできる。

【0040】

フッ素化処理は、化合物 4 とフッ素ガス又はフッ素化合物とを接触させて行う。

フッ素化合物としては、例えば、フッ化水素、フッ化ハロゲン（三フッ化塩素、五フッ化ヨウ素等）、ガス状フッ化物（三フッ化ホウ素、三フッ化窒素、五フッ化リン、四フッ化ケイ素、六フッ化硫黄等）、金属フッ化物（フッ化リチウム、フッ化ニッケル（ II ）等）、ハイポフルオライト化合物（トリフルオロメチルハイポフルオライト、トリフルオロアセチルハイポフルオライト等）、求電子的フッ素化反応試薬（セレクトフルオル（登録商標）、 N -フルオロベンゼンスルホンイミド等）が挙げられる。

【0041】

フッ素化処理としては、取り扱いが容易である点、及び化合物 5 に含まれる不純物を少なくする点から、化合物 4 とフッ素ガスとを接触させる処理が好ましい。フッ素ガスは、

10

20

30

40

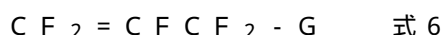
50

窒素ガス等の不活性ガスで希釈して用いてもよい。フッ素化処理の温度は、 $-20 \sim 350$ が好ましい。反応溶媒は、化合物 4 又は化合物 5 の溶解性が高く、また溶媒自身がフッ素化処理を受けにくい溶媒から適宜選択できる。反応溶媒としては、例えば、アセトニトリル、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロフルオロメタン、ペルフルオロトリアルキルアミン（ペルフルオロトリブチルアミン等）、ペルフルオロカーボン（ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン等）、ヒドロフルオロカーボン（ $1H$ 、 $4H$ -ペルフルオロブタン、 $1H$ -ペルフルオロヘキサン等）、ヒドロクロロフルオロカーボン（ $3,3$ -ジクロロ- $1,1,1,2,2$ -ペンタフルオロプロパン、 $1,3$ -ジクロロ- $1,1,2,2,3$ -ペンタフルオロプロパン等）、ヒドロフルオロエーテル（ $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ 等）が挙げられる。フッ素ガスを用いたフッ素化においては、生成物である化合物 5 とともに、フッ化水素が副生する。そのため、生成物は化合物 5 と化合物 5' の平衡状態、又は化合物 5' となっている場合がある。この状態はフッ化水素の存在量、温度、溶媒等の条件により変化する。

10

【0042】

化合物 7 は、化合物 5 とペルフルオロアリル化剤とを反応させて製造できる。ペルフルオロアリル化剤としては、化合物 6 が挙げられる。



ただし、 G は、 $-OSO_2F$ 、 $-OSO_2R^{f2}$ 、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、 R^{f2} は炭素数 $1 \sim 8$ のペルフルオロアルキル基である。

【0043】

化合物 6 としては、原料の入手性、ペルフルオロアリル化剤の反応性、合成の簡便さ、取扱いの容易さの点から、化合物 6-1 が好ましい。

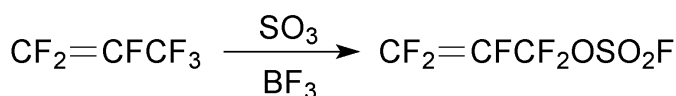


【0044】

化合物 6-1 は、例えば、三フッ化ホウ素の存在下にヘキサフルオロプロピレンと三酸化硫黄とを反応させて製造できる。三フッ化ホウ素の代わりに三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体やトリメトキシボラン等のルイス酸を用いることもできる。

【0045】

【化 2 1】



6-1

30

【0046】

化合物 5 とペルフルオロアリル化剤との反応は、フッ化物塩の存在下に行うことが好ましい。フッ化物塩としては、例えば、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化銀、第四級アンモニウムフルオリド、フッ化ナトリウムが挙げられる。

化合物 5 とペルフルオロアリル化剤との反応温度は、 $-70 \sim 40$ が好ましい。反応溶媒は、非プロトン性極性溶媒を含むことが好ましく、非プロトン性極性溶媒のみがより好ましい。非プロトン性極性溶媒としては、例えば、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、アジポニトリル、ベンゾニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、 N,N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリドン、ニトロエタンが挙げられる。反応溶媒は、2 種以上を混合して用いることもできる。なお、上述の通りフッ化水素の存在下では、化合物 5 は化合物 5 と化合物 5' の平衡状態、又は化合物 5' となっている場合があるが、両化合物は平衡の関係にあることから、化合物 5' が含まれた状態でアリル化剤との反応、又は下記に示すその他の反応を行っても問題はない。

40

【0047】

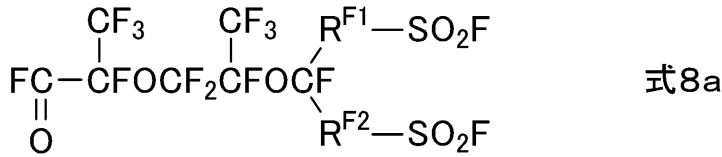
化合物 9 のうち化合物 9-1 等の化合物 9 a は、触媒量の金属フッ素化物（フッ化カリ

50

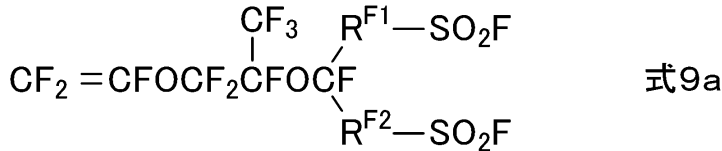
ウム、フッ化セシウム等)の存在下、化合物5の1モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの2モルを付加させて化合物8aを得た後、化合物8aを熱分解することによって製造できる。

【0048】

【化22】



10



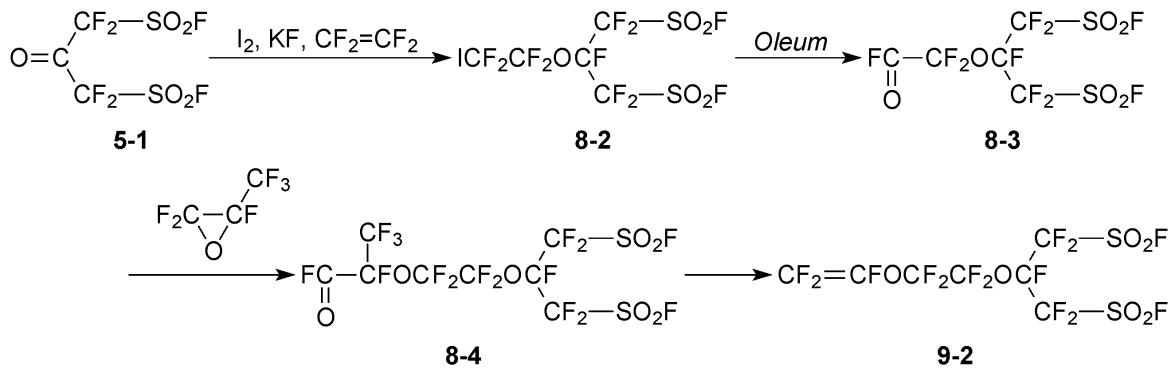
【0049】

化合物9のうち化合物9-2は、次のようにして製造できる。化合物5-1の1モルに当量の金属フッ素化物、テトラフルオロエチレン、及びヨウ素を反応させて化合物8-2を得る。化合物8-2と発煙硫酸とを反応させて化合物8-3を得る。触媒量の金属フッ素化物の存在下、化合物8-3の1モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの1モルを付加させて化合物8-4を得た後、化合物8-4を熱分解する。

20

【0050】

【化23】



30

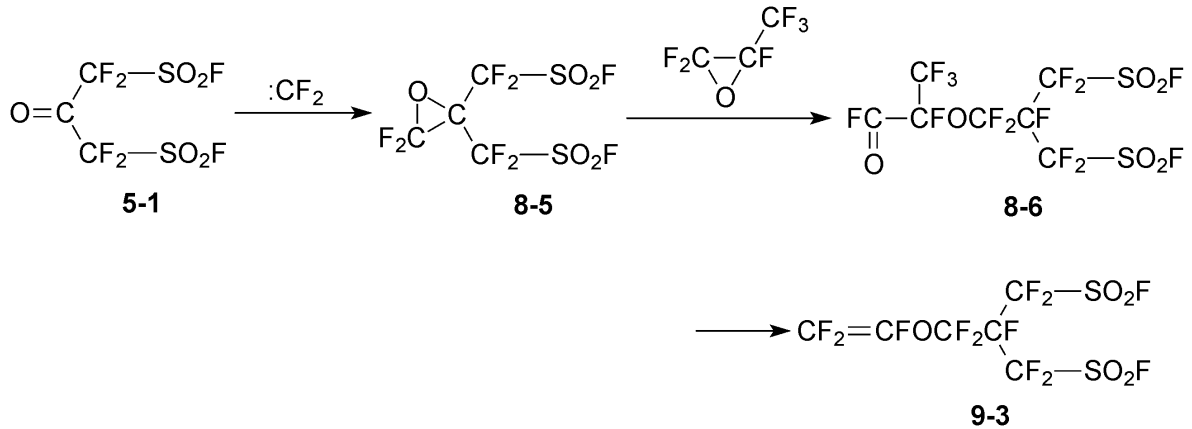
【0051】

化合物9のうち化合物9-3は、次のようにして製造できる。化合物5-1の1モルにヘキサフルオロプロピレンオキシド等のジフルオロカルベン発生剤の1モルを反応させて化合物8-5を得る。触媒量の金属フッ素化物の存在下、化合物8-5の1モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの1モルを付加させて化合物8-6を得た後、化合物8-6を熱分解する。

40

【0052】

【化 2 4】



10

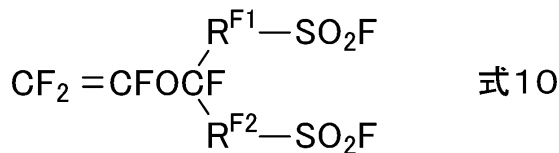
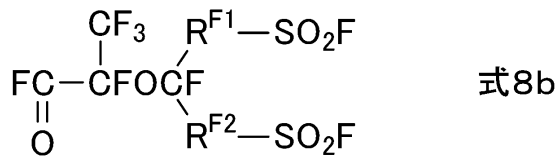
【0053】

化合物 10 は、触媒量の金属フッ素化物（フッ化カリウム、フッ化セシウム等）の存在下、化合物 5 の 1 モルにヘキサフルオロプロピレンオキシドの 1 モルを付加させて化合物 8 b を得た後、化合物 8 b を熱分解することによって製造できる。

【0054】

【化 2 5】

20



30

【0055】

以上説明した化合物 7、化合物 9 及び化合物 10 の製造方法にあつては、化合物 1 等の原料が安価であり、かつ化合物 1 基準の収率が高いため、1 分子中に 2 個のフルオロスルホニル基を有するモノマーを安価に製造できる。このような製造方法で得られた化合物 7、化合物 9 及び化合物 10 は、従来の 1 分子中に 2 個のフルオロスルホニル基を有するモノマーに比べ安価である。また、特に化合物 9 - 1 においては、日本特許第 5 1 4 1 2 5 1 号公報の例 1、例 2 に記載のモノマーの製造方法（例 1 の化合物（m 1 1）はテトラフルオロエチレンより 8 ステップ、例 2 の化合物（m 1 2）はテトラフルオロエチレンより 7 ステップで合成）に比べ、合成ステップが 2 又は 1 ステップ短い。

40

また、以上説明した化合物 4 及び化合物 5 は、化合物 7、化合物 9 及び化合物 10 の中間体として有用である。化合物 4 及び化合物 5 から多様なフルオロスルホニル基含有モノマーを製造できる。

また、化合物 4 及び化合物 5 の製造方法にあつては、化合物 1 等の原料が安価であり、かつ化合物 1 基準の収率が高いため、化合物 4 及び化合物 5 を安価に製造できる。また、短い合成ステップで製造できる。

【0056】

（フルオロスルホニル基含有ポリマー）

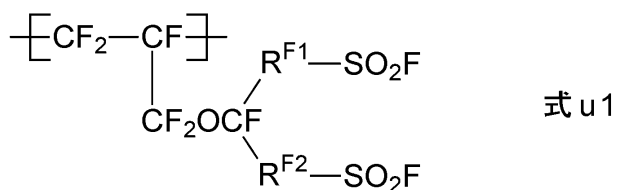
本発明の製造方法で得られたフルオロスルホニル基含有モノマーを公知の重合方法により重合してフルオロスルホニル基含有ポリマー（以下、「ポリマー F」とも記す。）が得

50

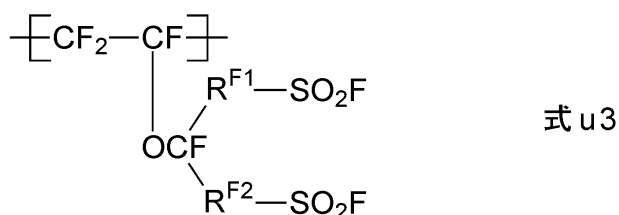
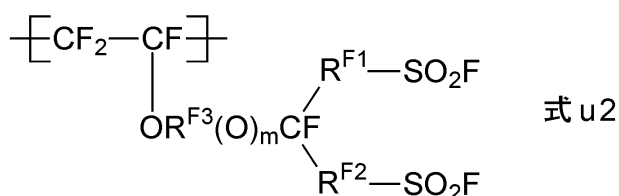
られる。ポリマー F は、例えば化合物 7 に基づく単位 u 1、化合物 9 に基づく単位 u 2 及び化合物 10 に基づく単位 u 3 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する。重合法としては、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が挙げられる。また、液体又は超臨界の二酸化炭素中にて重合してもよい。

【0057】

【化26】



10



20

【0058】

$\text{R}^{\text{F}1}$ 、 $\text{R}^{\text{F}2}$ 、 $\text{R}^{\text{F}3}$ 及び m は、化合物 7 及び化合物 9 で説明した $\text{R}^{\text{F}1}$ 、 $\text{R}^{\text{F}2}$ 、 $\text{R}^{\text{F}3}$ 及び m と同じであり、好ましい形態も同様である。

【0059】

ポリマー F は、例えばテトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）に基づく単位をさらに有していてもよい。TFE はポリマーの疎水性を高める効果を有するため、後述するスルホン酸基含有ポリマーが含水した際の膨潤を抑える効果があり、スルホン酸基含有ポリマーの含水率を低減できる。含水率を低減することにより、固体高分子電解質膜とした際に機械的強度が高くなる。また触媒層に用いられた際に固体高分子形燃料電池のフラディングを抑制できる。

30

【0060】

ポリマー F は、化合物 7、化合物 9、化合物 10 及び TFE 以外の他のモノマーに基づく単位をさらに有していてもよい。

他のモノマーとしては、例えば、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、ペルフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）、ペルフルオロ（アリルビニルエーテル）、ペルフルオロ - オレフィン（ヘキサフルオロプロピレン等）、（ペルフルオロアルキル）エチレン（（ペルフルオロブチル）エチレン等）、（ペルフルオロアルキル）プロペン（3-ペルフルオロオクチル - 1 - プロペン等）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、国際公開第 2011/013578 号に記載の 5 員環を有するペルフルオロモノマーが挙げられる。

40

【0061】

ポリマー F を構成する全単位のうちのフルオロスルホニル基含有モノマーに基づく単位 u 1、単位 u 2、単位 u 3、TFE に基づく単位、及び他のモノマーに基づく単位の割合は、スルホン酸基含有ポリマー等の用途に応じて要求される特性や物性（イオン交換容量

50

、イオン導電率、機械的強度、弾性率、軟化温度、自由体積、ガス透過性、水蒸気透過性、水の拡散性、輸率、膨潤度、相分離構造の大きさ、液状組成物中の分散粒子径、液状組成物の粘度、液状組成物の貯蔵弾性率等) に応じて適宜決定すればよい。

【 0 0 6 2 】

ポリマー F の容量流速値 (T Q 値) は、 2 0 0 ~ 3 3 0 が好ましく、 2 0 5 ~ 2 6 0 がより好ましい。ポリマー F の T Q 値が前記範囲の下限值以上であれば、スルホン酸基含有ポリマーが十分な分子量を有し、機械的強度にも優れる。ポリマー F の T Q 値が前記範囲の上限値以下であれば、スルホン酸基含有ポリマーの溶解性又は分散性がよくなり、後述する液状組成物を調製しやすい。 T Q 値は、ポリマー F の分子量の指標である。

【 0 0 6 3 】

ポリマー F のガラス転移温度 (T g) は、 5 ~ 7 0 が好ましく、 1 5 ~ 5 5 がより好ましい。 T g が前記範囲の下限值以上であれば、ポリマー F のタック性が抑制され、取扱性や保存安定性がよくなる。 T g が前記範囲の上限値以下であれば、ポリマー F のペレットや膜の脆さが抑制される。

【 0 0 6 4 】

ポリマー F は、化合物 7、化合物 9 及び化合物 1 0 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種、必要に応じて T F E、他のモノマーを含むモノマー成分を重合して製造できる。

重合法としては、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が挙げられる。また、液体又は超臨界の二酸化炭素中にて重合してもよい。

重合は、ラジカルが生起する条件で行われる。ラジカルを生起させる方法としては、紫外線、線、電子線等の放射線を照射する方法、ラジカル開始剤を添加する方法等が挙げられる。重合温度は、 1 0 ~ 1 5 0 が好ましい。

【 0 0 6 5 】

ラジカル開始剤としては、例えば、ビス(フルオロアシル)ペルオキシド、ビス(クロロフルオロアシル)ペルオキシド、ジアルキルペルオキシジカーボネート、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、アゾ化合物、過硫酸塩が挙げられる。不安定末端基が少ないポリマー F が得られる点から、ビス(フルオロアシル)ペルオキシド等のペルフルオロ化合物が好ましい。

【 0 0 6 6 】

溶液重合法にて用いる溶媒としては、 2 0 ~ 3 5 0 の沸点を有する溶媒が好ましく、 4 0 ~ 1 5 0 の沸点を有する溶媒がより好ましい。溶媒としては、例えば、ペルフルオロトリアルキルアミン(ペルフルオロトリブチルアミン等)、ペルフルオロカーボン(ペルフルオロヘキサシラン、ペルフルオロオクタシラン等)、ハイドロフルオロカーボン(1 H , 4 H - ペルフルオロブタン、 1 H - ペルフルオロヘキサシラン等)、ハイドロクロロフルオロカーボン(3 , 3 - ジクロロ - 1 , 1 , 1 , 2 , 2 - ペンタフルオロプロパン、 1 , 3 - ジクロロ - 1 , 1 , 2 , 2 , 3 - ペンタフルオロプロパン等)、ハイドロフルオロエーテル(C F ₃ C H ₂ O C F ₂ C F ₂ H 等)が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

溶液重合法においては、溶媒中にモノマー、ラジカル開始剤等を添加し、溶媒中にてラジカルを生起させてモノマーを重合させる。モノマー及びラジカル開始剤の添加は、一括添加であってもよく、逐次添加であってもよく、連続添加であってもよい。

【 0 0 6 8 】

懸濁重合法においては、水を分散媒として用い、分散媒中にモノマー、非イオン性のラジカル開始剤等を添加し、分散媒中にてラジカルを生起させてモノマーを重合させることが好ましい。

非イオン性のラジカル開始剤としては、例えば、ビス(フルオロアシル)ペルオキシド、ビス(クロロフルオロアシル)ペルオキシド、ジアルキルペルオキシジカーボネート、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド、ビス(フルオロアルキル)ペルオキシド、アゾ化合物が挙げられる。

分散媒には、例えば、助剤として有機溶媒、懸濁粒子の凝集を防ぐ分散安定剤として界

10

20

30

40

50

面活性剤、分子量調整剤として炭化水素系化合物（ヘキサン、メタノール等）を添加してもよい。

【0069】

乳化重合法においては、乳化剤と重合開始剤の存在下モノマーを水中に乳化させてモノマーを重合させる。乳化剤及び重合開始剤としては、通常のペルフルオロポリマーの乳化重合で用いられるものを用いることができる。例えば乳化剤としては、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ などのペルフルオロカルボン酸アンモニウム塩を用いることができる。重合開始剤としては、ペルオキシド類、アゾ化合物、過硫酸塩等のラジカル開始剤を用いることができる。また、金属イオン等の酸化還元反応により、開始剤を活性化して用いてもよい。また、これらに加えて、通常のペルフルオロポリマーの乳化重合で用いられる緩衝剤、連鎖移動剤等を適宜用いてもよい。また、含フッ素モノマーの反応率を上げるために、重合開始前に水性溶媒及び含フッ素モノマーの混合液をホモジナイザー、加圧乳化器等を用いて強制的に乳化してもよい。

10

【0070】

以上説明したポリマーFにあっては、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有する化合物7に基づく単位u1、1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有する化合物9に基づく単位u2及び1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有する化合物10に基づく単位u3からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するため、イオン交換容量が高いスルホン酸基含有ポリマーが得られる。また、安価な化合物7に基づく単位u1、安価な化合物9に基づく単位u2及び安価な化合物10に基づく単位u3からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するため、従来の1分子中に2個のフルオロスルホニル基を有する化合物に基づく単位を有するポリマーに比べ安価である。

20

【0071】

（スルホン酸基含有ポリマー）

得られたポリマーFは、公知の方法によりスルホニル基を加水分解してスルホン酸基に変換することにより、スルホン酸基含有ポリマー（以下、「ポリマーH」とも記す。）に変換できる。ポリマーHにおける酸型のスルホン酸基は、用途によっては金属イオン、アンモニウムイオン等を有する塩型のスルホン酸基に変換されていてもよい。ポリマーHは、ポリマーFのフルオロスルホニル基をスルホン酸基に変換したポリマーであり、例えば単位u1に由来する単位u4、単位u2に由来する単位u5及び単位u3に由来する単位u6からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する。

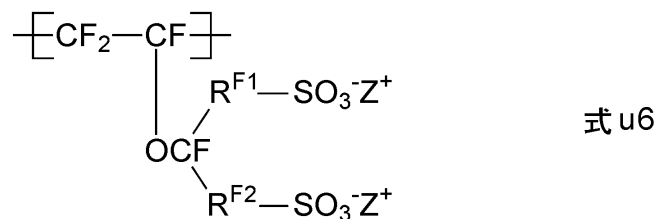
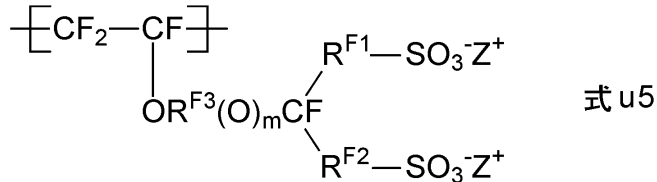
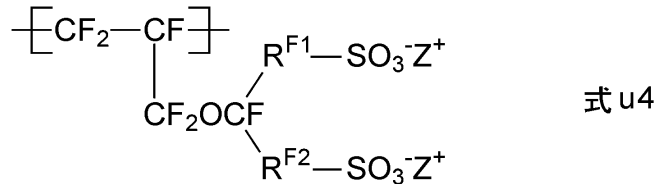
30

【0072】

40

50

【化 2 7】



【0073】

ただし、 Z^+ は、 H^+ 、金属イオン、又はアンモニウムイオンである。金属イオンとしてはアルカリ金属が好ましい。

$R^{\text{F}1}$ 、 $R^{\text{F}2}$ 、 $R^{\text{F}3}$ 及び m は、化合物 7 及び化合物 9 で説明した $R^{\text{F}1}$ 、 $R^{\text{F}2}$ 、 $R^{\text{F}3}$ 及び m と同じであり、好ましい形態も同様である。

ポリマー H としては、TFE に基づく単位をさらに有するものが好ましい。ポリマー H は、化合物 7、化合物 9、化合物 10 及び TFE 以外の他のモノマーに基づく単位をさらに有していてもよい。

【0074】

ポリマー H のイオン交換容量は、0.5 ~ 2.5 ミリ当量 / g 乾燥樹脂（以下では、単位：ミリ当量 / g 乾燥樹脂を省略する場合がある。）が好ましく、1.3 ~ 2.3 がより好ましい。イオン交換容量が前記範囲の下限值以上であれば、ポリマー H のイオン導電率が高くなるため、固体高分子形燃料電池の固体高分子電解質膜や触媒層に用いた場合、十分な電池出力が得られる。また、塩化アルカリ電解用や水電解用のイオン交換膜に用いた場合、膜抵抗等の過電圧が低下するため電力原単位を抑制できる。イオン交換容量が前記範囲の上限值以下であれば、ポリマー H が含水した際の膨潤が抑えられ、固体高分子電解質膜とした際に機械的強度が高くなる。又は触媒層に用いられた際に固体高分子形燃料電池のフラッドングを抑制できる。

【0075】

ポリマー H の軟化温度は、100 ~ 180 が好ましく、120 ~ 170 がより好ましく、140 ~ 160 がさらに好ましい。軟化温度が前記範囲の下限值以上であれば、固体高分子電解質膜とした際に高温における機械的強度が高くなる。軟化温度が前記範囲の上限值以下であれば、固体高分子電解質膜のアニール処理、又は触媒層の転写や膜電極接合体の形成に必要な熱プレスの温度を低くすることができる。

【0076】

ポリマー H の含水率（質量基準）は、30 ~ 300 % が好ましく、40 ~ 200 % がより好ましい。含水率が前記範囲の下限值以上であれば、ポリマー H のイオン導電率が高くなるため、発電性能がさらに優れる膜電極接合体が得られる。含水率が前記範囲の上限值以下であれば、ポリマー H が過度に水で膨潤しないため、固体高分子電解質膜の機械的強

10

20

30

40

50

度を保持できる。

【0077】

ポリマーHは、ポリマーFのフルオロスルホニル基をスルホン酸基に変換して得られる。フルオロスルホニル基をスルホン酸基に変換する方法としては、ポリマーFのフルオロスルホニル基を加水分解して塩型のスルホン酸基とし、塩型のスルホン酸基を酸型化して酸型のスルホン酸基に変換する方法が挙げられる。塩型のスルホン酸基が求められる場合には、酸型化は行わない。

【0078】

加水分解は、例えば、溶媒中にてポリマーFと塩基性化合物とを接触させて行う。塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミンが挙げられる。溶媒としては、例えば、水、水と極性溶媒との混合溶媒が挙げられる。極性溶媒としては、例えば、アルコール（メタノール、エタノール等）、ジメチルスルホキシドが挙げられる。

10

酸型化は、例えば、塩型のスルホン酸基を有するポリマーHを、塩酸、硫酸等の水溶液に接触させて行う。加水分解及び酸型化における温度は、0～120℃が好ましい。加水分解又は酸型化の後に、ポリマーHを水洗することが好ましい。

【0079】

ポリマーHに不純物として含まれる有機物を除去するために、加水分解又は酸型化の後に、ポリマーHを過酸化水素水に浸漬するなどの処理により、有機物を分解してもよい。ポリマーHのスルホン酸基は、塩型であってもよく、酸型であってもよい。ポリマーHは、粉末状であってもよく、ペレット状であってもよく、膜状であってもよい。

20

【0080】

過酸化水素水中の過酸化水素の濃度は、0.1～30質量%が好ましく、1質量%以上10質量%未満がより好ましい。過酸化水素の濃度が前記範囲の下限値以上であれば、有機物を分解する効果が充分である。過酸化水素の濃度が前記範囲の上限値以下であれば、ポリマーHが分解しにくい。

過酸化水素水の温度は、15～90℃が好ましく、40℃以上80℃未満がより好ましい。過酸化水素水の温度が前記範囲の下限値以上であれば、有機物を分解する効果が充分である。過酸化水素水の温度が前記範囲の上限値以下であれば、過酸化水素が分解しにくい。

30

ポリマーHを過酸化水素水に浸漬する時間は、ポリマーHの厚さと、含まれる有機物の量にもよるが、例えば、ポリマーHが厚さ50μmの膜の場合、0.5～100時間が好ましい。浸漬する時間が0.5時間未満では、膜内部の有機物まで分解するのが難しい。100時間を超えて浸漬しても、有機物をそれ以上分解する効果は期待できない。

過酸化水素水に浸漬した後に、ポリマーHを水洗することが好ましい。水洗に用いる水としては、超純水が好ましい。また、水洗前に酸型化処理を行ってもよい。

【0081】

ポリマーHの用途としては、ポリマーを含む膜を形成するための液状組成物に含まれるポリマー、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜に含まれるポリマー、固体高分子形水電解用膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜に含まれるポリマー、塩化アルカリ電解や電気透析に用いられる陽イオン交換膜に含まれるポリマー、レドックスフロー二次電池用の隔膜に含まれるポリマー、アルカリ水電解やPEM型水電解に用いられるイオン交換膜に含まれるポリマー、電気化学的水素ポンプ用のイオン交換膜に含まれるポリマー、イオン導電性高分子アクチュエータやガスセンサーに用いられる陽イオン交換樹脂に含まれるポリマー、固体酸触媒に用いられるポリマー、除湿装置や加湿装置等の膜式湿度制御装置に用いられるポリマー、ガス分離膜に用いられるポリマー等が挙げられる。

40

【0082】

以上説明したポリマーHにあつては、原料であるフルオロスルホニル基含有モノマーを安価に製造できるため、ポリマーの製造コストが低い上に、酸型又は塩型のスルホン酸基

50

を多く含みイオン交換容量が高いため、膜として使用した際にイオン交換容量が大きく、優れたイオン伝導度を有する。

【0083】

(液状組成物)

本発明における液状組成物は、ポリマーHと、液状媒体とを含む。

本発明における液状組成物は、液状媒体中にポリマーHが分散したものであってもよく、液状媒体中にポリマーHが溶解したものであってもよい。

【0084】

液状媒体としては、水のみであってもよく、有機溶媒のみであってもよく、水と有機溶媒とを含むものであってもよいが、水と有機溶媒とを含むものが好ましい。

水は、液状媒体に対するポリマーHの分散性又は溶解性を向上させる。

有機溶媒は、割れにくい触媒層や固体高分子電解質膜を形成しやすくする。

【0085】

有機溶媒としては、割れにくい触媒層や固体高分子電解質膜を形成しやすい点から、炭素数が1～4のアルコールの1種以上が好ましい。

炭素数が1～4のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、3,3,3-トリフルオロ-1-プロパノールが挙げられる。

【0086】

液状組成物中の水の割合は、水と有機溶媒との合計のうち、10～99質量%が好ましく、20～99質量%がより好ましい。有機溶媒の割合は、水と有機溶媒との合計のうち、1～90質量%が好ましく、1～80質量%がより好ましい。

水及び有機溶媒の割合が前記範囲内であれば、分散媒に対するポリマーHの分散性に優れ、かつ割れにくい触媒層や固体高分子電解質膜を形成しやすい。

【0087】

液状組成物中のポリマーHの濃度は、1～50質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましい。かかる濃度が前記範囲の下限値以上であれば、製膜時に厚みのある膜を安定して得ることができる。また、触媒層を作製する際の触媒層形成塗工液の組成調整が容易になる。かかる濃度が前記範囲の上限値以下であれば、液状組成物の粘度が過度に高くなるのを抑制できる。

液状組成物は、液状組成物から作製される固体高分子電解質膜や触媒層の耐久性をさらに向上させるために、セリウム及びマンガンからなる群から選ばれる1種以上の金属、金属化合物、又は金属イオンを含んでいてもよい。

【0088】

液状組成物は、ポリマーHと液状媒体とを混合して得られる。

混合方法としては、例えば、大気圧下、又はオートクレーブ等で密閉した状態下において、液状媒体中のポリマーHに攪拌等のせん断を加える方法が挙げられる。

攪拌時の温度は、0～250℃が好ましく、20～150℃がより好ましい。必要に応じて、超音波等のせん断を付与してもよい。

【0089】

ポリマーHと液状媒体との混合液に攪拌等のせん断を加える際は、ポリマーHに液状媒体を一度に全部加えた混合液に攪拌等のせん断を加えてもよいし、ポリマーHに液状媒体を複数回に分けて混合し、その合間に攪拌等のせん断を加えてもよい。例えば、ポリマーHに液状媒体の一部を加えた混合液に攪拌等のせん断を加え、その後に、その混合液に残りの液状媒体を加えて再度攪拌等のせん断を加えるようにしてもよい。また、液状媒体に有機溶媒のみを加えて攪拌等のせん断を加え、その後に水のみを加えて再度、攪拌等のせん断を加えるようにしてもよい。

【0090】

10

20

30

40

50

以上説明した液状組成物にあつては、イオン交換容量を高くでき、かつ従来のものに比べ安価であるポリマーHを含むため、イオン交換容量が高いポリマーを含む膜を形成でき、かつ従来のものに比べ安価である。

【0091】

(膜)

本発明における膜は、ポリマーHを含み、さらに、補強材を含んでもよい。さらに本発明における膜は、ポリマーH及び補強材以外の成分をさらに含んでもよい。

補強材としては、例えば、多孔体、繊維、織布、不織布が挙げられる。補強材の材料としては、各種ポリマーが挙げられ、膜の用途に応じて適宜選択される。膜が固体高分子形燃料電池用膜電極接合体における固体高分子電解質膜である場合、補強材の材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)コポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィドが挙げられる。

10

【0092】

本発明における膜の製造方法としては、例えば、本発明における液状組成物を基材に塗布し、乾燥させる方法(キャスト法)、ポリマーFを膜状に押出成形した後、フルオロスルホニル基をスルホン酸基に変換する方法が挙げられる。補強材をさらに含む場合は、本発明における液状組成物を補強材に含浸し、乾燥させる方法が挙げられる。

膜が固体高分子形燃料電池用膜電極接合体における固体高分子電解質膜である場合、固体高分子電解質膜は、例えば、液状組成物を基材フィルム又は触媒層上に塗布し、乾燥させる方法によって形成できる。

20

膜が固体高分子形燃料電池用膜電極接合体における触媒層である場合、触媒層は、触媒層形成用塗工液を、固体高分子電解質膜、ガス拡散層等に塗布し、乾燥させる方法、又は、触媒層形成用塗工液を基材フィルム上に塗布し、乾燥させて触媒層を形成し、触媒層を固体高分子電解質膜上に転写する方法によって形成できる。触媒層形成用塗工液は、例えば、本発明における液状組成物と触媒の分散液とを混合して調製できる。

【0093】

本発明における膜の用途としては、例えば、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜、固体高分子形水電解用膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜、塩化アルカリ電解や電気透析に用いられる陽イオン交換膜、水電解に用いられるイオン交換膜、レドックスフロー二次電池用の隔膜、電気化学的水素ポンプ用イオン交換膜が挙げられる。

30

【0094】

以上説明した本発明における膜にあつては、イオン交換容量を高くでき、かつ従来のものに比べ安価であるポリマーHを含むため、イオン交換容量が高いポリマーを含み、かつ従来のものに比べ安価である。

【実施例】

【0095】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。なお、例1は実施例であり、例2～例13は参考例である。

40

【0096】

(^1H -NMR)

^1H -NMRは、周波数：300.4MHz、化学シフト基準：テトラメチルシランの条件にて測定した。溶媒としては、特に付記のない限り CD_3CN を用いた。生成物の定量は、 ^1H -NMRの分析結果及び内部標準試料(1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン)の添加量から行った。

【0097】

(^{19}F -NMR)

^{19}F -NMRは、周波数：282.7MHz、溶媒： CD_3CN 、化学シフト基準： CFCl_3 の条件にて測定した。生成物の定量は、 ^{19}F -NMRの分析結果及び内部標準試料

50

(1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン)の添加量から行った。

【0098】

(^{13}C -NMR)

^{13}C -NMRは、周波数：75.5 MHz、化学シフト基準：テトラメチルシランの条件にて測定した。溶媒は、特に付記のない限り CD_3CN を用いた。

【0099】

(収率)

収率とは、反応工程の収率×精製工程の収率を意味し、反応収率とは、目的物を精製する前の反応工程の収率のみの精製工程のロスが含まれない収率を意味する。

【0100】

(イオン交換容量)

ポリマー(ポリマーF又はポリマーH)の膜を120で12時間真空乾燥した。乾燥後のポリマーの膜の質量を測定した後、ポリマーの膜を0.85 mol/gの水酸化ナトリウム溶液(溶媒：水/メタノール=10/90(質量比))に浸漬して、イオン交換基を加水分解した。加水分解後の水酸化ナトリウム溶液を0.1 mol/Lの塩酸で逆滴定してポリマーのイオン交換容量(ミリ当量/g乾燥樹脂)を求めた。

【0101】

(フルオロスルホニル基含有モノマーに基づく単位の割合)

ポリマーF中のフルオロスルホニル基含有モノマー(SO_2F 基含有モノマー)に基づく単位の割合は、ポリマーFのイオン交換容量から算出した。

【0102】

(TQ値)

長さ1 mm、内径1 mmのノズルを備えたフローテスト(島津製作所社製、CFT-500A)を用い、2.94 MPa(ゲージ圧)の押し出し圧力の条件で温度を変えながらポリマーFを溶融押し出した。ポリマーFの押し出し量が100 mm³/秒となる温度(TQ値)を求めた。TQが高いほどポリマーの分子量は大きい。

【0103】

(動的粘弾性測定)

ポリマーFの膜又はポリマーHの膜について、動的粘弾性測定装置(アイティー計測制御社製、DVA-225)を用いて試料幅：5.0 mm、つかみ間長：15 mm、測定周波数：1 Hz、昇温速度：2 /分、引張モードの条件にて、動的粘弾性測定を行った。損失弾性率 E'' と貯蔵弾性率 E' との比(E''/E')から $\tan \delta$ (損失正接)を算出し、 $\tan \delta$ -温度曲線を作成した。 $\tan \delta$ -温度曲線から100~200の間のピーク温度を読み取った値をポリマーFのTg又はポリマーHの軟化温度とした。また、貯蔵弾性率 E' -温度曲線を作成し、120における貯蔵弾性率を読み取った値をポリマーHの120弾性率とした。

【0104】

(伝導度)

厚さ25 μm 、幅5 mmのポリマーHの膜に、5 mm間隔で4端子電極が配置された基板を密着させ、公知の4端子法によって、温度：80、相対湿度：50%の恒温恒湿条件下にて交流：10 kHz、電圧：1 VでポリマーHの膜の抵抗を測定し、伝導度を算出した。

【0105】

(含水率)

ポリマーHの膜を80の温水に16時間浸漬した後、水温が25以下になるまで冷却した。ポリマーHの膜を取り出し、膜の表面に付着した水をろ紙でふき取り、ポリマーHの膜の質量 W_1 を測定した。ポリマーHの膜を窒素雰囲気グローブボックス内にて48時間以上乾燥した後、グローブボックス内でポリマーHの膜の質量 W_2 を測定した。下式Iから含水率(質量基準)を求めた。

$$\text{含水率} = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100 \quad \text{式 I}$$

10

20

30

40

50

【0106】

(略号)

PSVE: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 P2SVE: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、
 PDD: ペルフルオロ - 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール、
 PMVE: ペルフルオロ (メチルビニルエーテル)、
 PFtBPO: $(\text{CF}_3)_3\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、
 AIBN: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$ 、
 IPP: $(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 V-601: $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-N}=\text{N-C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 、
 PFB: $(\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{O})_2$ 、
 HFC-52-13p: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 、
 HFE-347pc-f: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、
 HCFc-225cb: $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 、
 HCFc-141b: $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 。

10

【0107】

[例1]

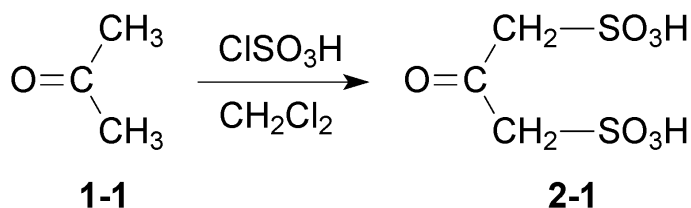
(例1-1)

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ロートを備えた2Lの4つ口フラスコに、窒素ガスシール下、塩化スルホン酸の560gを仕込んだ。フラスコを氷浴で冷却し、内温を20以下に保ったまま化合物1-1の139.5gとジクロロメタンの478.7gの混合液を20分かけて滴下した。滴下時は発熱とガスの発生が見られた。滴下完了後、フラスコをオイルバスにセットし、内温を30~40に保ったまま7時間反応させた。反応はガスの発生を伴いながら進行し、白色の固体が析出した。反応後、フラスコ内を減圧にしてジクロロメタンを留去した。フラスコ内には黄色味を帯びた白色固体が残った。固体を $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、化合物2-1が生成していることを確認した。

20

【0108】

【化28】



30

【0109】

化合物2-1のNMRスペクトル；

 $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: D_2O): 4.27 ppm (- CH_2 -、4H、s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (溶媒: D_2O): 62.6 ppm (- CH_2 -)、195.3 ppm (C=O)。

40

【0110】

(例1-2)

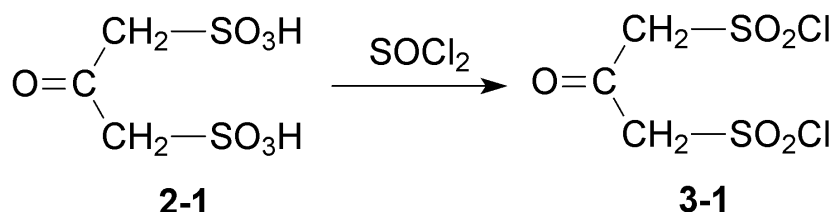
例1-1で得た化合物2-1は単離せずに、次の反応にそのまま用いた。例1-1のフラスコ内に塩化チオニルの2049gを加えた。フラスコを80に加熱して15時間還流した。反応の進行に伴い、還流温度は52から72まで上昇した。反応中はガスの発生が確認された。化合物2-1がすべて溶解し、ガスの発生が収まった点を反応終点とした。反応液を2Lのセパラブルフラスコへ移し、気相部を窒素ガスでシールしながら9時間放冷したところ、セパラブルフラスコ内に黒褐色の固体が析出した。デカンテーショ

50

ンで未反応の塩化チオニルを除去した。トルエンを添加して析出固体を洗浄し、再びデカンテーションでトルエンを除去した。トルエン洗浄は合計3回実施し、トルエンの使用量は合計1207gだった。析出固体を窒素ガス気流下、25℃にて71時間乾燥した。乾燥後の固体を回収し、¹H-NMRで分析したところ、純度96.2%の化合物3-1の356.5gが得られたことを確認した。化合物1-1基準の収率は56.0%となった。

【0111】

【化29】



10

【0112】

化合物3-1のNMRスペクトル；

¹H-NMR：5.20ppm(-CH₂-、4H、s)。

¹³C-NMR：72.3ppm(-CH₂-)、184.6ppm(C=O)。

【0113】

(例1-3)

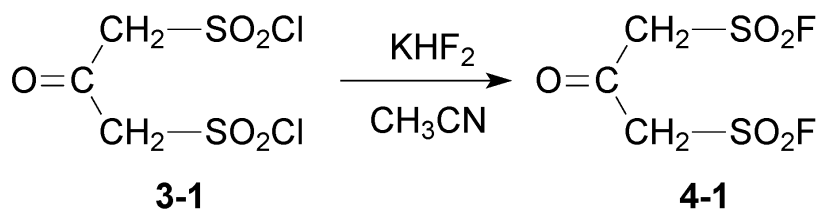
攪拌機、コンデンサー、温度計を備えた1Lの4つ口フラスコに、窒素ガスシール下、化合物3-1の90.0gとアセトニトリルの750mLを仕込んだ。フラスコを氷浴で冷却し、攪拌しながらフッ化水素カリウムの110.3gを加えた。添加に伴う発熱はわずかだった。氷浴を水浴に変え、内温を15~25℃に保ったまま62時間反応させた。反応に伴い、細かい白色の固体が生成した。反応液を加圧ろ過器へ移し、未反応のフッ化水素カリウムと生成物をろ別した。ろ過器にアセトニトリルを加え、ろ液が透明になるまでろ別した固体を洗浄し、洗浄液を回収した。ろ液と洗浄液をエバポレーターにかけてアセトニトリルを留去した。乾固して残った固体にトルエンの950mLを添加し、100℃に加熱して固体をトルエンに溶解させた。溶解液を自然ろ過して未溶解分を除去した。ろ液を1Lのセパラブルフラスコへ移し、気相部を窒素ガスでシールしながら14時間放冷したところ、セパラブルフラスコ内に薄茶色の針状結晶が析出した。トルエンで結晶を洗浄し、窒素ガス気流下、25℃にて30時間乾燥させた。乾燥後の固体を回収し¹H-NMR及び¹⁹F-NMRで分析したところ、純度97.6%の化合物4-1の58.1gが得られたことを確認した。化合物3-1基準の収率は72.3%となった。

20

30

【0114】

【化30】



40

【0115】

化合物4-1のNMRスペクトル；

¹H-NMR：4.97ppm(-CH₂-、4H、d、J=3.1Hz)。

¹⁹F-NMR：62.4ppm(-SO₂F、2F、t、J=3.1Hz)。

¹³C-NMR：60.7ppm(-CH₂-)、184.9ppm(C=O)。

【0116】

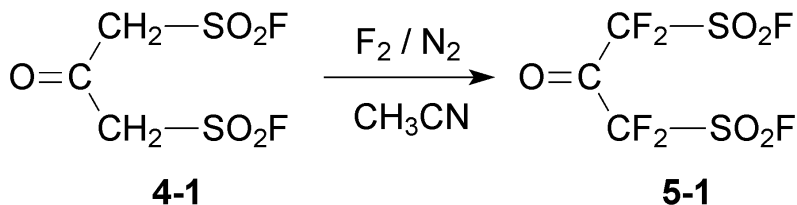
(例1-4)

50

200 mLのニッケル製オートクレーブに、化合物4-1の9.93 gとアセトニトリルの89.7 gを仕込んだ。オートクレーブを冷却し、内温を0～5 に保ちながら窒素ガスを6.7 L/h rの流量でフィードして、反応液を1時間バブリングした。反応液の温度を0～5 に保ちながら、フッ素ガスと窒素ガスとの混合ガス（混合比＝10.3モル%/89.7モル%）を6.7 L/h rの流量で6時間かけて導入した。再び窒素ガスを6.7 L/h rの流量でフィードし、反応液を1時間バブリングした。オートクレーブから反応液の103.2 gを回収した。反応液を¹⁹F-NMRで定量分析したところ、化合物5-1が8.4質量%、フッ化水素が3.2質量%含まれていることを確認した。化合物4-1基準の反応収率は66%となった。

【0117】

【化31】



【0118】

化合物5-1（フッ化水素存在下）のNMRスペクトル；
¹⁹F-NMR：-104.1 ppm（-CF₂-、4F、s）、45.8 ppm（-SO₂F、2F、s）。

【0119】

（例1-5）

200 mLのニッケル製オートクレーブに、化合物4-1の19.9 gとアセトニトリルの85.6 gを仕込んだ。オートクレーブを冷却し、内温を0～5 に保ちながら窒素ガスを6.7 L/h rの流量でフィードして、反応液を1時間バブリングした。反応液の温度を0～5 に保ちながら、フッ素ガスと窒素ガスとの混合ガス（混合比＝10.3モル%/89.7モル%）を16.4 L/h rの流量で6.5時間かけて導入した。再び窒素ガスを6.7 L/h rの流量でフィードし、反応液を1時間バブリングした。オートクレーブから化合物5-1を含む反応液の109.6 gを回収した。

【0120】

（例1-6）

200 mLのニッケル製オートクレーブに、化合物4-1の20.1 gとアセトニトリルの80.1 gを仕込んだ。オートクレーブを冷却し、内温を0～5 に保ちながら窒素ガスを6.7 L/h rの流量でフィードして、反応液を1時間バブリングした。反応液の温度を0～5 に保ちながら、フッ素ガスと窒素ガスとの混合ガス（混合比＝20.0モル%/80.0モル%）を8.4 L/h rの流量で6時間かけて導入した。再び窒素ガスを6.7 L/h rの流量でフィードし、反応液を1時間バブリングした。オートクレーブから化合物5-1を含む反応液の107.1 gを回収した。

【0121】

（例1-7）

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ロートを備えた50 mLの4つ口フラスコに、フッ化カリウムの1.65 gとジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）の7.8 mLを仕込んだ。フラスコを氷浴で冷却し、攪拌して内温を0～10 に保ちながら例1-4で得た反応液の8.43 gをプラスチックシリンジを用いて滴下した。強い発熱を確認し、滴下には15分を要した。滴下完了後に氷浴を水浴に替え、15～20 で1時間反応させた。再度氷浴にて冷却し、反応液の温度を0～10 に保ちながら滴下ロートから化合物6-1の6.56 gを滴下した。滴下完了後、氷浴を水浴に替えて20～25 で3.5時間反応させた。吸引ろ過により反応液から副生固体を除去し、ろ液を回収

10

20

30

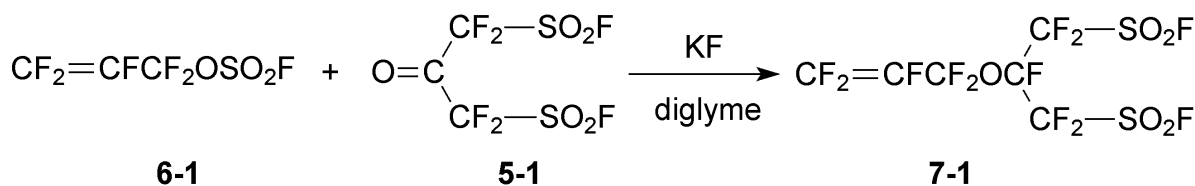
40

50

した。ろ過残固体は適量のアセトニトリルで洗浄し、洗浄液はろ液と混合した。ろ液の 37.1 g を ^{19}F -NMR で定量分析したところ、化合物 7-1 が 2.04 質量% 含まれていることを確認した。化合物 4-1 基準の反応収率は 46.6% となった。

【0122】

【化32】



10

【0123】

化合物 7-1 の NMR スペクトル；

^{19}F -NMR: -191.5 ppm (CF₂=CF-, 1F, ddt, J = 116, 38, 14 Hz)、-133.8 ppm (-O-CF-, 1F, tt, J = 21.3, 6.1 Hz)、-103.1 ppm (-CF₂-SO₂F, 4F, m)、-101.5 ppm (CF₂=CF-, 1F, ddt, J = 116, 49, 27 Hz)、-87.6 ppm (CF₂=CF-, 1F, ddt, J = 49, 38, 7 Hz)、-67.5 ppm (-CF₂-O-, 2F, m)、46.8 ppm (-SO₂F, 2F, s)。

【0124】

20

(例 1-8)

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ロートを備えた 500 mL の 4 つ口フラスコに、フッ化カリウムの 36.6 g とアセトニトリルの 125.6 g を仕込んだ。フラスコを氷浴で冷却し、攪拌して内温を 0 ~ 10 に保ちながら例 1-5 で得た反応液の 79.8 g をプラスチック製滴下ロートを用いて滴下した。強い発熱を確認し、滴下には 23 分を要した。滴下完了後に氷浴を水浴に替え、20 ~ 30 で 5.5 時間反応させた。再度氷浴にて冷却し、反応液の温度を 0 ~ 10 に保ちながら滴下ロートから化合物 6-1 の 146.0 g を滴下した。滴下完了後、氷浴を水浴に替えて 15 ~ 25 で 16 時間反応させた。例 1-7 と同様にして吸引ろ過し、得られたろ液の 412.3 g を ^{19}F -NMR で定量分析したところ、化合物 7-1 が 3.93 質量% 含まれていることを確認した。化合物 4-1 基準の反応収率は 55.9% となった。ろ液を減圧蒸留することにより、沸点 97.2 / 10 kPa 留分として化合物 7-1 を単離した。ガスクロマトグラフィー純度は 98.0% であった。

30

【0125】

(例 1-9)

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ロートを備えた 50 mL の 4 つ口フラスコに、フッ化カリウムの 3.70 g とアセトニトリルの 10.9 g を仕込んだ。フラスコを氷浴で冷却し、攪拌して内温を 0 ~ 10 に保ちながら例 1-6 で得た反応液の 10.2 g をプラスチックシリンジを用いて滴下した。強い発熱を確認し、滴下には 8 分を要した。滴下完了後に氷浴を水浴に替え、20 ~ 30 で 3 時間反応させた。再度氷浴にて冷却し、反応液の温度を 0 ~ 10 に保ちながら滴下ロートから化合物 6-1 の 14.6 g を滴下した。滴下完了後、氷浴を水浴に替えて 15 ~ 25 で 17 時間反応させた。例 1-7 と同様にして吸引ろ過し、得られたろ液の 55.9 g を ^{19}F -NMR で定量分析したところ、化合物 7-1 が 4.77 質量% 含まれていることを確認した。化合物 4-1 基準の反応収率は 69.6% となった。また化合物 1-1 基準の反応収率 (モノマー合成工程全体での反応収率) は、28.2% となった。

40

【0126】

[例 2]

(例 2-1)

オートクレーブ (内容積 100 mL、ステンレス製) に、化合物 7-1 の 70.0 g を

50

入れ、液体窒素で冷却して脱気した。オートクレーブにTFEの2.53gを導入し、内温が100になるまでオイルバスにて加温した。このときの圧力は0.29MPaG(ゲージ圧)であった。重合開始剤であるPFtBPOの36.3mgとHFC-52-13pの2.58gとの混合液をオートクレーブ内に圧入した。さらに圧入ラインから窒素ガスを導入し、圧入ライン内の圧入液を完全に押し込んだ。この操作により気相部のTFEが希釈された結果、圧力は0.56MPaGまで増加した。圧力を0.56MPaGで維持したままTFEを連続添加し重合を行った。9.5時間でTFEの添加量が4.03gになったところでオートクレーブ内を冷却して重合を停止し、系内のガスをバージした。反応液をHFC-52-13pで希釈後、HFE-347pc-fを添加し、ポリマーを凝集してろ過した。その後、HFC-52-13p中でポリマーを攪拌して、HFE-347pc-fで再凝集する操作を2回繰り返した。120で真空乾燥して、TFEと化合物7-1とのコポリマーであるポリマーF-1を得た。結果を表1に示す。

【0127】

(例2-2~例2-5)

各条件を表1のように変更した(ただし、例2-2ではHFC-52-13pの34.0gを化合物7-1とともに仕込み、重合開始剤との混合液の調製に2.9gを使用した。例2-3~例2-5ではTFEの初期仕込みを行わず、代わりに重合温度まで加温してから表1に記載の窒素ガス希釈前圧力までTFEを張りこんだ。)以外は、例2-1と同様にしてポリマーF-2~ポリマーF-5を得た。結果を表1に示す。

【0128】

【表1】

	例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5
得られたポリマーF	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
反応器容積[mL]	100	100	100	100	100
化合物7-1[g]	70.0	31.5	103.0	80.0	82.0
初期仕込みTFE[g]	2.53	2.44	—	—	—
HFC-52-13p[g]	2.58	36.9	6.46	4.23	4.18
重合開始剤	PFtBPO	PFtBPO	PFtBPO	PFtBPO	PFtBPO
重合開始剤量[mg]	36.3	34.3	105.8	41.4	42.3
重合温度[°C]	100	100	100	100	100
窒素ガス希釈前圧力[MPaG]	0.29	0.27	0.10	0.29	0.25
重合圧力[MPaG]	0.56	0.56	0.60	0.56	0.49
連続添加TFE[g]	4.03	4.29	3.84	5.59	6.49
重合時間[時間]	9.5	8.5	12.5	6.9	10.0
ポリマーF収量[g]	6.4	4.6	7.61	8.47	10.0
イオン交換容量 [ミリ当量/g乾燥樹脂]	1.87	1.49	2.37	1.78	1.90
化合物7-1に基づく単位 [モル%]	13.8	10.0	19.9	12.4	14.0
化合物7-1に基づく単位 [質量%]	41.2	32.8	52.2	38.4	41.8
TQ値[°C]	238	268	158	298	314
Tg[°C]	39	43	33	41	39

【0129】

[例 3]

(例 3 - 1 ~ 例 3 - 5)

ポリマー F - 1 ~ ポリマー F - 5 を用い、下記の方法にてポリマー H - 1 ~ ポリマー H - 5 の膜を得た。

ポリマー F を、TQ 値より 10 高い温度（ただし、例 3 - 4 と例 3 - 5 では 260）及び 4 MPa（ゲージ圧）で加圧プレス成形し、ポリマー F の膜（厚さ 100 ~ 250 μm ）を得た。表 2 に示すアルカリ水溶液中に、80 にてポリマー F の膜を 16 時間浸漬させ、ポリマー F の -SO₂F 基を加水分解し、-SO₃K 基に変換した。さらにポリマーの膜を、3 モル/L の塩酸水溶液に 50 で 30 分間浸漬した後、80 の超純水に 30 分間浸漬した。塩酸水溶液への浸漬と超純水への浸漬のサイクルを合計 5 回実施し、ポリマーの -SO₃K 基を -SO₃H 基に変換した。ポリマーの膜を浸漬している水の pH が 7 となるまで超純水による洗浄を繰り返した。ポリマーの膜をろ紙に挟んで風乾し、ポリマー H の膜を得た。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

【 表 2 】

	例 3-1	例 3-2	例 3-3	例 3-4	例 3-5
使用したポリマー F	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5
得られたポリマー H	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
用いたアルカリ水溶液	水溶液 A	水溶液 B	水溶液 A	水溶液 C	水溶液 A
軟化温度 [°C]	147	151	151	151	153
120°C 弾性率 [MPa]	95.7	160	72.1	119	117
伝導度 [S/cm]	0.136	0.080	0.164	0.123	0.136
含水率 [質量 %]	136	48	400 以上	93	110

【 0 1 3 1 】

表 2 において、水溶液 A は、水酸化カリウム / 水 = 20 / 80（質量比）であり、水溶液 B は、水酸化カリウム / ジメチルスルホキシド / 水 = 15 / 30 / 55（質量比）であり、水溶液 C は、水酸化カリウム / メタノール / 水 = 15 / 20 / 65（質量比）である。なお、これらの定義は、後記する表 4 においても同じである。

【 0 1 3 2 】

[例 4]

(例 4 - 1)

内容積 230 mL のハステロイ製オートクレーブに、PSVE の 123.8 g、HCF C - 225cb の 35.2 g、AIBN の 63.6 mg を入れ、液体窒素で冷却して脱気した。70 に昇温して TFE を系内に導入し、圧力を 1.14 MPa G に保持した。圧力が 1.14 MPa G で一定になるように、TFE を連続的に添加した。7.9 時間経過後、TFE の添加量が 12.4 g となったところでオートクレーブを冷却して、系内のガスをパージして反応を終了させた。ポリマー溶液を HCF C - 225cb で希釈してから、HCF C - 141b を添加して、凝集した。HCF C - 225cb 及び HCF C - 141b を用いて洗浄を行った後、乾燥して、TFE と PSVE とのコポリマーであるポリマー F' - 1 の 25.1 g を得た。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 3 】

(例 4 - 2 ~ 例 4 - 4)

各条件を表 3 のように変更した以外は、例 4 - 1 と同様にして TFE と、PSVE 又は P2SVE とを共重合し、ポリマー F' - 2 ~ F' - 4 を得た。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	例 4-1	例 4-2	例 4-3	例 4-4
得られたポリマーF	F'-1	F'-2	F'-3	F'-4
反応器容積[mL]	230	230	1000	1000
SO ₂ F基含有モノマー	PSVE	PSVE	P2SVE	P2SVE
SO ₂ F基含有モノマー量[g]	123.8	159.0	901.7	328.0
HCFC-225cb[g]	35.2	0.8	0	415.5
重合開始剤	AIBN	IPP	IPP	V-601
重合開始剤量[mg]	63.6	47.9	90.7	223.7
重合温度[°C]	70	40	40	70
重合圧力[MPaG]	1.14	0.46	0.55	0.69
重合時間[hr]	7.9	13.6	7.0	3.7
ポリマーF収量[g]	25.1	28.1	64.8	104.1
イオン交換容量[ミリ当量/g乾燥樹脂]	1.10	1.44	1.87	1.46
SO ₂ F基含有モノマーに基づく単位[モル%]	17.7	28.5	18.3	11.8
SO ₂ F基含有モノマーに基づく単位[質量%]	48.8	63.9	58.2	45.4
TQ値[°C]	225	238	296	241
Tg[°C]	8	1	-1	7

10

20

【0135】

[例 5]

(例 5-1 ~ 例 5-4)

例 3 と同様にしてポリマー F'-1 ~ F'-4 を処理し、ポリマー H'-1 ~ H'-4 の膜を得た。結果を表 4 に示す。

【0136】

【表 4】

	例 5-1	例 5-2	例 5-3	例 5-4
使用したポリマーF'	F'-1	F'-2	F'-3	F'-4
得られたポリマーH'	H'-1	H'-2	H'-3	H'-4
用いたアルカリ水溶液	水溶液A	水溶液C	水溶液B	水溶液C
軟化温度[°C]	99	97	133	138
120°C弾性率[MPa]	2.70	1.81	12.5	40.8
伝導度[S/cm]	0.050	0.089	0.151	0.102
含水率[質量%]	66	89	164	82

30

40

【0137】

表 1 ~ 表 4 より、化合物 7-1 は分子量が小さく 2 個の SO₂F 基を有していることから、TFE と共重合して得られたポリマー F 中の SO₂F 基含有モノマーに基づく単位の割合を、従来のポリマー F' に比べ下げても同程度のイオン交換容量のポリマー H が得られることが分かる。これにより、ポリマー F の Tg が高まり、ポリマー F の取扱性や保存安定性が向上する。同様の理由により、ポリマー H の軟化温度も高まる。加えてポリマー H のイオン交換容量に対する含水率も低下することから、高い温度まで機械的強度を保つポリマー H の膜となる。また、ポリマー F は、高価な SO₂F 基含有モノマーの使用量を従

50

来のポリマーF'に比べ少なくできるため、ポリマーHの膜をより安価に製造できる。一方、ポリマーF中のSO₂F基含有モノマーに基づく単位の割合を、従来のポリマーF'と同じにした場合には、ポリマーHのイオン交換容量を高めることができるため、従来のポリマーH'よりもイオン導電率の高いポリマーHの膜が得られる。

【0138】

[例6]

(例6-1)

100 mLのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製の容器に、細かく切断したポリマーH-1の膜の4.3 g、超純水の75 gを加え、200 で24時間加熱した。内容物をPTFE製バットに移し、窒素雰囲気下30 で64時間かけて風乾させた。乾固したポリマーH-1を200 mLのガラス製オートクレーブに移し、超純水/エタノールの混合溶媒(50/50(質量比))の21.4 gを加えた。110 で25時間攪拌した後、超純水の3.87 gを加えて希釈した。90 で5時間攪拌した後、放冷し、加圧ろ過機(ろ紙:アドバンテック東洋社製、PF040)を用いてろ過することによって、ポリマーH-1が混合溶媒に13.5質量%で分散した液状組成物S-1の31.9 gを得た。E型粘度計を用いて、ずり速度76.6 s⁻¹における25 の粘度を測定したところ、167 mPa・sであった。

10

【0139】

(例6-2)

ポリマーH-3の2.0 g、エタノールの9.0 g、水の9.0 gを用いた以外は例6-1と同様にして、ポリマーH-3が混合溶媒に10質量%で分散した液状組成物S-3の20.0 gを得た。

20

【0140】

[例7]

(例7-1)

オートクレーブ(内容積200 mL、ガラス製)に、細かく切断したポリマーH'-1の膜の20 g、エタノール/水の混合溶媒(60/40(質量比))の56.9 gを加え、攪拌しながらオートクレーブを加熱した。115 で16時間攪拌した後に放冷し、加圧ろ過機(ろ紙:アドバンテック東洋社製、PF040)を用いてろ過することによって、ポリマーH'-1が混合溶媒に26.0質量%で分散した液状組成物S'-1の76.5 gを得た。E型粘度計を用いて、ずり速度76.6 s⁻¹における25 の粘度を測定したところ、357 mPa・sであった。

30

【0141】

[例8]

(例8-1、例8-2)

液状組成物S-1、液状組成物S-3を用い、下記の方法にて固体高分子電解質膜を得た。

液状組成物を100 μmのエチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー製シート上に、ダイコータにて塗工して製膜し、これを80 で15分乾燥し、さらに185 で30分の熱処理を施し、ポリマーHの膜(厚さ25 μm)からなる固体高分子電解質膜を得た。結果を表5に示す。

40

【0142】

[例9]

(例9-1)

液状組成物S'-1を用い、熱処理温度を160 で30分とした以外は、例8-1と同様にしてポリマーH'-1の膜(厚さ25 μm)からなる固体高分子電解質膜を得た。結果を表5に示す。

【0143】

【表 5】

例	例 8-1	例 8-2	例 9-1
ポリマーH	H-1	H-3	H'-1
使用した液状組成物	S-1	S-3	S'-1
軟化温度[°C]	151	145	99
伝導度[S/cm]	0.132	0.197	0.050
含水率[質量%]	152	400以上	49

10

【0144】

[例10]

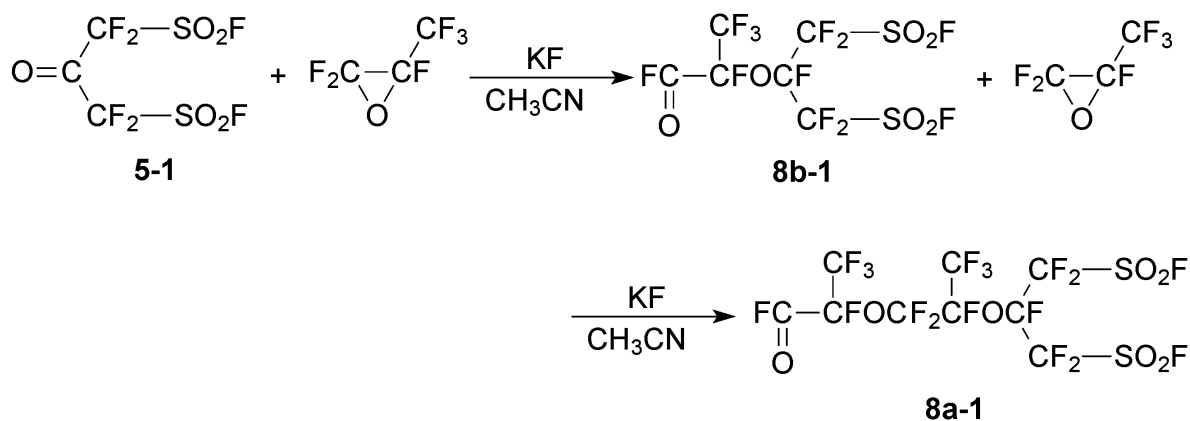
(例10-1)

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下ロートを備えた100mLの4つ口フラスコに、フッ化カリウムの7.25gとアセトニトリルの26.6mLを仕込んだ。フラスコを氷浴で冷却し、攪拌して内温を0~10に保ちながら例1-4で得た反応液の20.5gをプラスチックシリンジを用いて滴下した。強い発熱を確認し、滴下には15分を要した。滴下完了後に氷浴を水浴に替え、15~20で1時間反応させた。再度氷浴にて冷却し、反応液の温度を0~10に保ちながら1Lの金属容器からヘキサフルオロプロピレンオキシドの16.0gをガスフィードした。フィード完了後、氷浴を水浴に替えて20~25で48時間反応させた。吸引ろ過により反応液から副生固体を除去し、粗液を回収した。ろ過残固体は適量のアセトニトリルで洗浄し、洗浄液は粗液と混合した。粗液の57.4gをガスクロマトグラフィ(GC)で定量分析したところ、化合物8b-1が1.0質量%、化合物8a-1が4.9質量%含まれていることを確認した。化合物5-1基準の反応収率は化合物8b-1で9.0%、化合物8a-1で37.6%となった。

20

【0145】

【化33】



30

【0146】

化合物8a-1のNMRスペクトル；

^{19}F -NMR: -145.5 ppm (-CF₂-CF(CF₃)-O-, 1F)、-138.0 ppm (-O-CF(CF₂-SO₂F)₂, 1F)、-131.0 ppm (FOC-CF(CF₃)-O-, 1F)、-103.1 ppm (-CF₂-SO₂F, 4F)、-82.0 ppm (FOC-CF(CF₃)-O-, 3F)、-82.0 ppm (-O-CF₂-CF(CF₃)-, 2F)、-80.5 ppm (-CF₂-CF(CF₃)-O-, 3F)、27.0 ppm (COF, 1F)、46.4 ppm (-SO₂F, 2F)。

【0147】

化合物8b-1のNMRスペクトル；

^{19}F -NMR: -138.0 ppm (-O-CF(CF₂-SO₂F)₂, 1F)、-1

40

50

31.0 ppm (FOC-CF(CF₃)-O-, 1F)、-103.1 ppm (-CF₂-SO₂F, 4F)、-82.0 ppm (FOC-CF(CF₃)-O-, 3F)、27.0 ppm (COF, 1F)、46.4 ppm (-SO₂F, 2F)。

【0148】

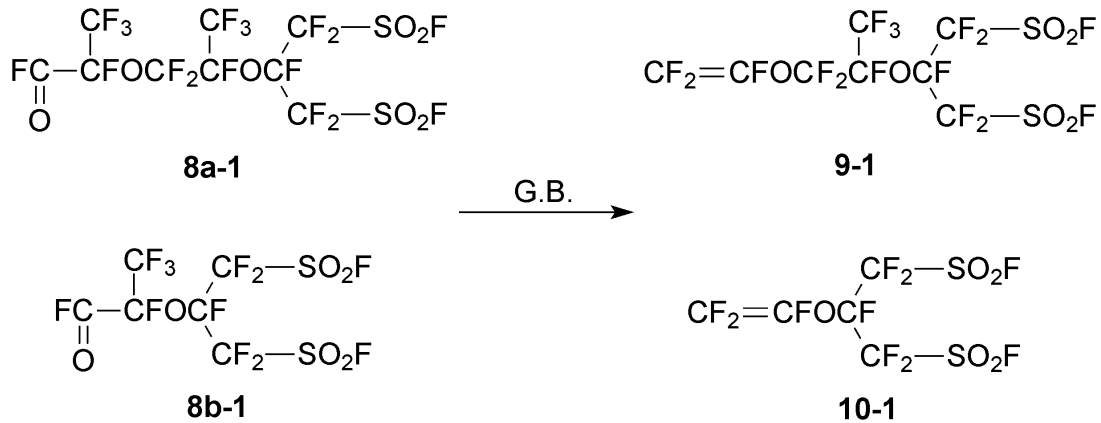
(例10-2)

内径11.0mmのステンレス管を用いて、長さ300mmの流動層型反応器を作製した。流動層型反応器に、平均粒径150μmのガラスビーズの28gを充填し、流動化ガスとして窒素ガスを用い、定量ポンプを用いて原料を連続的に供給できるようにした。出口ガスはトラップ管を用いてドライアイス及びアセトンで捕集した。流動層型反応器の反応温度を325に保持しながら、例10-1の反応粗液/窒素ガス=5/95(モル比)となるように、流動層型反応器に例10-1の反応粗液の4.2gを1.5時間かけて供給した。反応終了後、トラップより1.5gの粗液を得た。粗液をGCで定量分析したところ、化合物10-1が4.1質量%、化合物9-1が2.6質量%含まれていることを確認した。化合物8a-1基準の化合物9-1の反応収率は6.8%、化合物8b-1基準の化合物10-1の反応収率は7.2%となった。

10

【0149】

【化34】



20

【0150】

化合物9-1のNMRスペクトル；

¹⁹F-NMR: -145.5 ppm (-CF₂-CF(CF₃)-O-, 1F)、-132.4 ppm (-O-CF(CF₂-SO₂F)₂, 1F)、-136.0 ppm (CF₂=CF-O-, 1F)、-122.0 ppm (CF₂=CF-O-, 1F)、-114.0 ppm (CF₂=CF-O-, 1F)、-103.1 ppm (-CF₂-SO₂F, 4F)、-82.0 ppm (-O-CF₂-CF(CF₃)-, 2F)、-80.5 ppm (-CF₂-CF(CF₃)-O-, 3F)、46.4 ppm (-SO₂F, 2F)。

【0151】

化合物10-1のNMRスペクトル；

¹⁹F-NMR: -142.0 ppm (-O-CF(CF₂-SO₂F)₂, 1F)、-136.0 ppm (CF₂=CF-O-, 1F)、-122.0 ppm (CF₂=CF-O-, 1F)、-114.0 ppm (CF₂=CF-O-, 1F)、-103.1 ppm (-CF₂-SO₂F, 4F)、46.4 ppm (-SO₂F, 2F)。

40

【0152】

[例11]

オートクレーブ(内容積100mL、ステンレス製)に、化合物9-1の80.7g、IPPの9.1mgを入れ、液体窒素で冷却して脱気する。内温を40に昇温してオートクレーブにTFEを導入し、圧力を0.55MPaG(ゲージ圧)に保持する。圧力が0.55MPaGで一定になるように、温度と圧力を維持したままTFEを連続添加する。7時間後、TFEの添加量が2.7gとなるところでオートクレーブを冷却して重合を

50

停止し、系内のガスをパージする。反応液を HFC - 52 - 13 p で希釈後、HFE - 347 pc - f を添加し、ポリマーを凝集してろ過する。その後、HFC - 52 - 13 p 中でポリマーを攪拌して、HFE - 347 pc - f で再凝集する操作を 2 回繰り返す。120 で一晚減圧乾燥して、TFE と化合物 9 - 1 とのコポリマーであるポリマー F - 6 の 6.1 g を得る。

ポリマー F - 6 を構成する各単位の割合を ^{19}F - NMR より求めると、TFE に基づく単位 / 化合物 9 - 1 に基づく単位 = $81.7 / 18.3$ (モル比) となる。ポリマー F - 6 の TQ 値は、296 となる。ポリマー F - 6 のイオン交換容量は 2.0 (ミリ当量 / g 乾燥樹脂) となる。

【0153】

[例12]

オートクレーブ (内容積 100 mL、ステンレス製) に、氷水で冷却しながら減圧下で化合物 9 - 1 の 49.6 g を仕込み脱気し、その後、PDD の 14.9 g を仕込む。24 に昇温した後、窒素ガスを 0.1 MPa 導入する。圧力が変化しないことを確認した後、TFE の 2.10 g を仕込み、全圧を 0.2 MPa (ゲージ圧) とする。HFC - 52 - 13 p の 0.39 g に溶解した PFB の 11.7 mg を窒素ガスで加圧添加した後、HFC - 52 - 13 p の 1.5 g で添加ラインを洗浄する。反応中の攪拌を 100 rpm から 50 rpm に、内温 24 でジャケットと内温の T が最少になるように回転数を下げながら、重合開始から 12 時間後に、系内のガスをパージして、窒素置換を実施する。ジャケットの設定温度を 24、攪拌回転数を 5 rpm にして、オートクレーブ内をゆっくり減圧にして、未反応 PDD と溶媒の混合液の留出を開始する。徐々にジャケット設定温度を 28 まで上げて、HFC - 225 cb とドライアイス混合液の冷却トラップで、2 時間後に留出液の 6.25 g を得る。留出を止めた後、HFC - 52 - 13 p の 90 g でオートクレーブの内容物を希釈して、20 rpm で 16 時間攪拌する。HFC - 52 - 13 p の 250 g とメタノールの 62.5 g との、20 の混合液に、オートクレーブからの抜き出した 25 のポリマー溶液を添加して、粒子を形成する。30 分間攪拌後、ポリマー粒子分散液の一部の 170 g を抜き出してから、メタノールの 55 g をポリマー粒子分散液に添加する。30 分間攪拌した後、ろ過を行う。その後、HFC - 52 - 13 p の 50 g とメタノールの 21 g の混合液を用い、攪拌及びろ過で洗浄を行う。80 で 16 時間真空乾燥の後、240 で 16 時間真空乾燥を行い、ポリマー F - 7 の 13.2 g を得る。

ポリマー F - 7 を構成する各単位の割合を ^{19}F - NMR より求めると、TFE に基づく単位 / 化合物 9 - 1 に基づく単位 / PDD に基づく単位 = $14.7 / 18.0 / 67.3$ (モル比) となる。ポリマー F - 7 の TQ 値は、272 となる。ポリマー F - 7 のイオン交換容量は 1.23 (ミリ当量 / g 乾燥樹脂) となる。

【0154】

[例13]

オートクレーブ (内容積 100 mL、ステンレス製) に、化合物 9 - 1 の 66.0 g、PMVE の 25.9 g 及び HFC - 52 - 13 p の 2.03 g を仕込み、液体窒素で冷却して脱気する。40 に昇温した後、TFE を 0.80 MPa G (ゲージ圧) になるまで導入する。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブに取り付けられた添加ラインから、IPP の 30.86 mg を溶解した HFC - 52 - 13 p 溶液の 0.28 g を窒素ガスで加圧添加して、次いで、HFC - 52 - 13 p の 1.0 g を加えて添加ラインを洗浄する。温度と圧力を一定に保持しながら、TFE を連続的に供給して重合する。重合開始から 9.5 時間後にオートクレーブを冷却して重合反応を停止し、系内のガスをパージしてポリマーの溶液を得る。ポリマーの溶液に HFC - 52 - 13 p の 46.3 g を加えて混合する。ポリマー溶液の温度は 25 である。このポリマー溶液を -20 の HFE - 347 pc - f の 216.3 g に加え、ポリマーを凝集させ、粒子を形成させる。ポリマーの粒子を含む液をろ過する。得られたポリマーの粒子に、HFE - 347 pc - f の 62.5 g を加え、攪拌した後、ろ過することによって洗浄する。洗浄操作を 2 回繰

10

20

30

40

50

り返す。得られたポリマーの粒子を 140 で 16 時間減圧乾燥して、ポリマー F - 8 の 6.5 g を得る。

ポリマー F - 8 を構成する各単位の割合を ^{19}F -NMR より求めると、TFE に基づく単位 / 化合物 9 - 1 に基づく単位 / PMVE に基づく単位 = 69.2 / 13.4 / 17.4 (モル比) となる。ポリマー F - 8 の TQ 値は、255 となる。ポリマー F - 8 のイオン交換容量は 1.54 (ミリ当量 / g 乾燥樹脂) となる。

【産業上の利用可能性】

【0155】

本発明のフルオロスルホニル基含有モノマーは、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体や固体高分子形水電解用膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜、塩化アルカリ電解、水電解や電気透析に用いられる陽イオン交換膜、レドックスフロー二次電池用の隔膜、電気化学的水素ポンプ用イオン交換膜等に含まれるポリマーの原料等として有用である。

10

【0156】

なお、2017年9月1日に出願された日本特許出願2017-168659号、2018年5月10日に出願された日本特許出願2018-091756号及び日本特許出願2018-091757号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2018-91757(P2018-91757)

(32)優先日 平成30年5月10日(2018.5.10)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(56)参考文献 国際公開第2005/003062(WO, A2)

国際公開第2003/106515(WO, A1)

特開2013-181128(JP, A)

特開2010-018674(JP, A)

特開2001-049276(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C 309/00

C08F 16/00

CAplus/REGISTRY(STN)