(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-248104
(P2005-248104A)
(43)公開日　平成17年9月15日(2005.9.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08F 214/18	C08F 214/18		4H006
C07C 311/24	C07C 311/24		4J100
H01M 4/86	H01M 4/86	H	5H018
// H01M 8/10	H01M 8/10		5H026

審査請求 未請求　請求項の数 18　ＯＬ　（全 19 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)

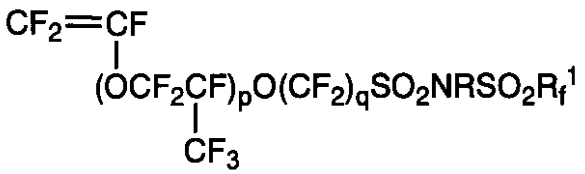
(71)出願人　000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜１丁目２番６号
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(74)代理人　100068238
弁理士　清水　猛
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(72)発明者　グロンヴァルド　オリバー
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成株式会社内

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)【要約】
【課題】　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こと。また、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こと。
【解決手段】　一般式（－（CF_2）$_q$ SO_2 NRSO_2 R_f^1、ここでｑ＝１～６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る。）で表される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を用いる。
【選択図】　なし

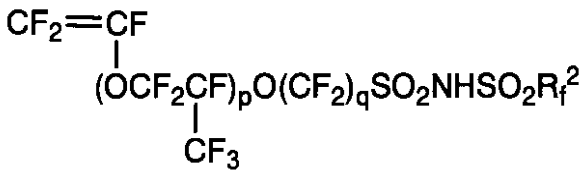
【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）：
$-(CF_2)_q SO_2 NRSO_2 R_f^1$ （１）
（式中、ｑ＝１～６の整数であり、Ｒは２位の炭素原子上に少なくとも１個の水素原子を有する、炭素数２～１０個の有機基であり、R_f^1は炭素数１～１０個のパーフルオロアルキル基であり、R_f^1中にはエーテル基、$-SO_2 NR^a SO_2-$、$-SO_2 X$（Ｘはフッ素原子または$-OR^b$）を含んでいてもよい。R^aおよびR^bはＲと同じである。）
で表されるＮ－アルキルビススルホニルイミド基を含有するビニルモノマー。
【請求項２】
請求項１において、Ｒが下記一般式（２）：
$-CR^1 R^2 CHR^3 R^4$ （２）
（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、請求項１に記載のビニルモノマー。
【請求項３】
下記一般式（３）：
【化１】



(3)

（式中、ｐ＝０～１の整数であり、ｑ、Ｒ、R_f^1は一般式（１）と同じである。）
で表されるビニルモノマー。
【請求項４】
下記一般式（４）：
$CF_2=CFO(CF_2)_r SO_2 NRSO_2 R_f^1$ （４）
（式中、ｒ＝２～６の整数であり、Ｒ、R_f^1は一般式（１）と同じである。）
で表されるビニルモノマー。
【請求項５】
下記一般式（５）：
$-(CF_2)_q SO_2 NHSO_2 R_f^2$ （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、$-SO_2 NHSO_2-$、$-SO_2 Y$（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）：
$CR^1 R^2=CR^3 R^4$ （６）
（式中、R^1、R^2、R^3、R^4は一般式（２）と同じ。）
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２に記載のビニルモノマーの製造方法。
【請求項６】
下記一般式（７）：

【化２】



(7)

（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。）
で表されるビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーと一般式（６）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３に記載のビニルモノマーの製造方法。

【請求項７】
少なくとも請求項１～４のいずれか１項に記載のビニルモノマー単位を含有する重合体。

【請求項８】
請求項１～４のいずれか１項に記載のビニルモノマーと、炭素数２～３個のフルオロオレフィンとの共重合体。

【請求項９】
請求項１～４のいずれか１項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。

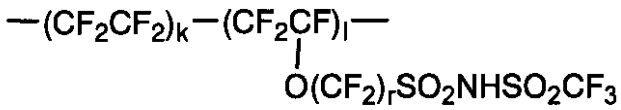
【請求項１０】
請求項１～４のいずれか１項に記載のビニルモノマーを単独または他のモノマーと共に溶液重合することを特徴とする、請求項７～９のいずれか１項記載の（共）重合体の製造方法。

【請求項１１】
請求項７～９のいずれか１項記載の（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。

【請求項１２】
請求項７～９のいずれか１項記載の（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１３】
下記一般式（８）：

【化３】



(8)

（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ず、且つ当量重量で表されるイオン交換容量が６００～１５００ｇ／当量である、ビススルホニルイミド基含有ポリマー。

【請求項１４】
請求項７～９のいずれか１項記載の（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。

【請求項１５】

プロトン性化合物を１０ｗｔ％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。

【請求項１６】

含フッ素溶媒に請求項７～９のいずれか１項記載の（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。

【請求項１７】

請求項１５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。

【請求項１８】

請求項１６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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

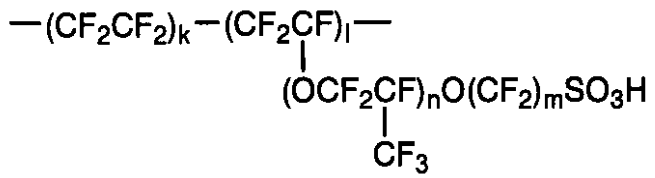
本発明は、高分子電解質型燃料電池用アイオノマーの製造に有用なＮ－アルキルビススルホニルイミド基を含有する新規ビニルモノマーおよびその製造方法に関する。さらに、該ビニルモノマーから製造される新規ポリマーおよびその製造方法、該ポリマーからビススルホニルイミド基含有ポリマーを製造する方法に関する。

【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）：

【化１】

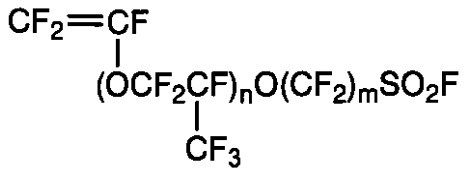


(9)

（式中、ｋ／ｌ＝３～１５、ｍ＝１～５、ｎ＝０～１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）：

【化２】



(10)

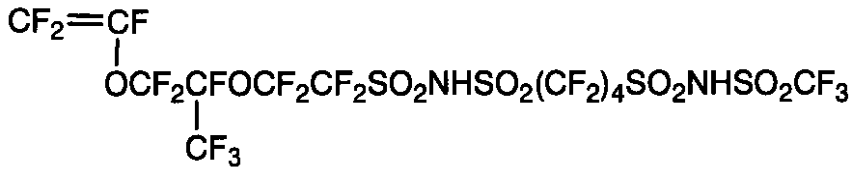
（式中、ｍ、ｎは一般式（９）と同じ。）

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。

【０００３】

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ＤｅｓＭａｒｔｅａｕ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。

$CF_2=CFCF_2OCF_2CF_2SO_2NHSO_2CF_3$ （１１）
$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NHSO_2CF_3$ （１２）
$CF_2=CFCF_2CF_2SO_2NHSO_2CF_3$ （１３）
【化３】



(14)

【０００４】
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）：
$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2NHSO_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ （１５）
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。
【０００５】
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ため、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。
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、重合ができないためである。
【０００６】
一方、特許文献２には、従来の$-SO_2F$末端を有するポリマーを、例えば$CF_3SO_2NH_2$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、$-SO_2F$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がはるかに早いため、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。
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、沸点が高いので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】ＤｅｓＭａｒｔｅａｕ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】ＤｅｓＭａｒｔｅａｕ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いだし、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（１）：

$$-(CF_2)_q SO_2 NRSO_2 R_f^1 \qquad (1)$$

（式中、ｑ＝１～６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。

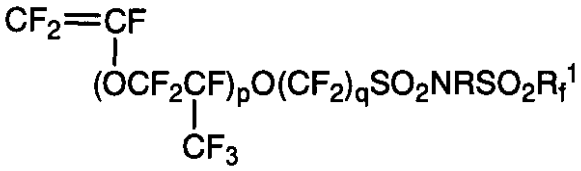
［２］　［１］において、Ｒが下記一般式（２）：

$$-CR^1R^2CHR^3R^4 \qquad (2)$$

（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。）

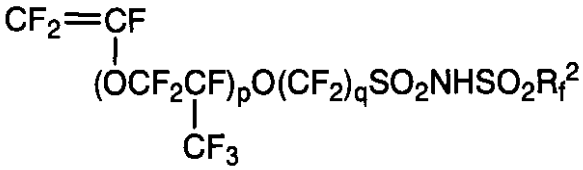
で表される、［１］に記載のビニルモノマー。

【００１１】
［３］　下記一般式（３）：
【化４】



(3)

（式中、ｐ＝０～１の整数であり、ｑ、Ｒ、R_f^1は一般式（１）と同じである。）
で表されるビニルモノマー。
［４］　下記一般式（４）：
$CF_2=CFO(CF_2)_rSO_2NRSO_2R_f^1$　（４）
（式中、ｒ＝２～６の整数であり、Ｒ、R_f^1は一般式（１）と同じである。）
で表されるビニルモノマー。
［５］　下記一般式（５）：
$-(CF_2)_qSO_2NHSO_2R_f^2$　（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、$-SO_2NHSO_2-$、$-SO_2Y$（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）：
$CR^1R^2=CR^3R^4$　（６）
（式中、R^1、R^2、R^3、R^4は一般式（２）と同じ。）
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、［２］に記載のビニルモノマーの製造方法。
【００１２】
［６］　下記一般式（７）：
【化５】



(7)

$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_pO(CF_2)_qSO_2NHSO_2R_f^2$　（７）
（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。）
で表されるビススルホニルイミド基含有ビニルモノマーと一般式（６）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、［３］に記載のビニルモノマーの製造方法。
［７］　少なくとも［１］～［４］のいずれかに記載のビニルモノマー単位を含有する重合体。
［８］　［１］～［４］のいずれかに記載のビニルモノマーと、炭素数２～３個のフルオロオレフィンとの共重合体。
［９］　［１］～［４］のいずれか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。
［１０］　［１］～［４］のいずれかに記載のビニルモノマーを単独または他のモノマーと共に溶液重合することを特徴とする、［７］～［９］のいずれかに記載の（共）重合体の製造方法。

【００１３】
［１１］　［７］～［９］のいずれかに記載の（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。
［１２］　［７］～［９］のいずれかに記載の（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。
［１３］　下記一般式（８）：
【化６】

$$-(CF_2CF_2)_k-(CF_2\underset{\underset{O(CF_2)_rSO_2NHSO_2CF_3}{|}}{CF})_l- \qquad (8)$$

（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ず、且つ当量重量で表されるイオン交換容量が６００～１５００ｇ／当量である、ビススルホニルイミド基含有ポリマー。
【００１４】
［１４］　［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、５０～２５０℃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。
［１５］　プロトン性化合物を１０ｗｔ％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。
［１６］　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。
［１７］　［１５］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。
［１８］　［１６］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】
【００１５】
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高い。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】
【００１６】
以下、本発明について詳細に説明する。
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）：

$$-(CF_2)_q\ SO_2\ NRSO_2\ R_f^1 \qquad (1)$$

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で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）：

$-CR^1R^2CHR^3R^4$ （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。

$-CHFCH_3$、$-CH_2CH_2F$、$-CF_2CH_3$、$-CH_2CHF_2$、$-CF_2CH_2F$、$-CHFCHF_2$、$-CF_2CHF_2$、$-CH(CH_3)CF_3$、$-CH_2CH_2CF_3$、$-CF_2CHFOCF_3$、$-CF(OCF_3)CHF_2$、$-CH(CF_3)CHF_2$、$-CF_2CH_2CF_3$、$-CF(CF_3)CH_2F$、$-CHFCHFCF_3$、$-C(CF_3)_2CH_3$、$-CH_2CH(CF_3)_2$

この中で好ましくは$-CHFCH_3$、$-CF_2CH_3$、$-CF_2CH_2F$であり、最も好ましくは$-CF_2CH_3$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、$-SO_2NR^aSO_2-$、$-SO_2X$（Ｘはフッ素原子または$-OR^b$）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$-SO_2NR^aSO_2-$や$-SO_2X$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$-SO_2X$基は含まないほうが好ましい。$-SO_2NR^aSO_2-$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CF_3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。

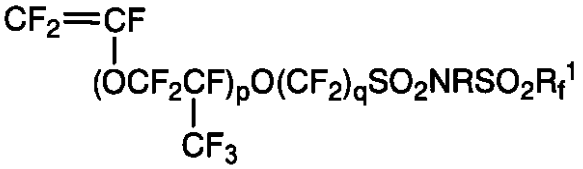
【００１８】

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の有機基が好ましく、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。

【００１９】

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】



(3)

（式中、ｐ＝０～１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）：
$CF_2=CFO(CF_2)_rSO_2NRSO_2R_f^1$ （４）
（式中、ｒ＝２～６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。

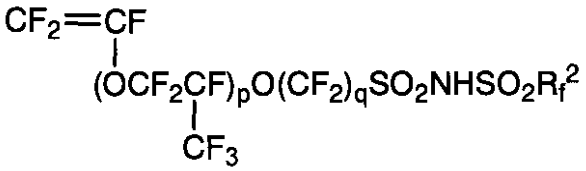
【００２０】

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）：
$-(CF_2)_qSO_2NHSO_2R_f^2$ （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、$-SO_2NHSO_2-$、$-SO_2Y$（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、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$-SO_2NHSO_2-$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$-SO_3H$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、$-SO_3R$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）：
$CR^1R^2=CR^3R^4$ （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$CHF=CH_2$、$CF_2=CH_2$、$CF_2=CHF$、$CF_2=CF_2$、$CH_2=CHCF_3$、$CF_2=CFOCF_3$ が挙げられ、好ましくは$CHF=CH_2$、$CF_2=CH_2$、$CF_2=CHF$であり、最も好ましくは$CF_2=CH_2$ である。

【００２１】

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】



(7)

（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）：
$CF_2=CFO(CF_2)_rSO_2NHSO_2R_f^2$ （１６）
（式中、ｒ＝２～６の整数であり、R_f^2は一般式（５）と同じである。）
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、SO_2F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でき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。そのためスペ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、それを経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ＴＦ

Ｅ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、ＨＣＦＣ２２５ｃａ／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物等を用いることができる。

【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、ブレン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。

【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。

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。

【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－SO_2Ｆ末端を有するポリマーを、塩基の存在下、例えば$CF_3SO_2NH_2$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】

$$-(CF_2CF_2)_k-(CF_2\underset{\underset{O(CF_2)_rSO_2NHSO_2CF_3}{|}}{C}F)_l- \qquad (8)$$

（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６００～１５００ｇ／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６００～１２００ｇ／ｍｏｌの範囲がより好ましく、６００～１０００ｇ／ｍｏｌの範囲が特に好ましい。

【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、０．１～３０ｗｔ％が好ましく、１～２０ｗｔ％がさらに好ましい。

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１０ｗｔ％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０．０１～１０ｍｇ／ｃｍ^2 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。

【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ＣＦ

Ｃ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$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2NHSO_2CF_3$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^{1}Ｈ－ＮＭＲから、Ｎ－アルキルモノマー：

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2N(CF_2CH_3)SO_2CF_3$

であることが確認された。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ：（ｐｐｍ，$CFCl_3$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）

^{1}Ｈ－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／ｓｕｐｅｒＩ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（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液１９．３８ｇを入れ、容器内を充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（１０５０，１３２０cm^{-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１５ｇを３０ｇのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅに溶かした溶液（１．０ｇの活性アルミナＢ／ｓｕｐｅｒＩ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（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液１．８５ｇを入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ＴＦＥで０．２５ＭＰａまで加圧した。２５℃で攪拌しながら内圧を０．２５－０．２８ＭＰａに保つように適宜ＴＦＥを追加圧入した。６．２５時反応後、放圧し、得られた白色のゲルはＨＦＣ４３－１０ｍｅｅとｎ－ヘキサンの混合液（２

０ｍｌ、５０：５０／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ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅとｎ－ヘキサンの混合液（２０ｍｌ、５０：５０／体積比）で３回洗浄し、乾燥して３．８７ｇの白色ゴム状固体を得た。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。このポリマーについて、アルゴン中、昇温速度１０度／分で熱質量分析（ＴＧＡ）を測定したところ、８０～１６０℃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。

【００３５】

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４０μｍ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（１０５０，１３２０ｃｍ$^{-1}$）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１０００ｇ／ｍｏｌであり、室温でのプロトン伝導度は０．１０Ｓ／ｃｍ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１０度／分でＴＧＡを測定したところ、熱分解開始温度は３７７℃であった。一方、スルホン酸型のポリマーである、市販のＮａｆｉｏｎ１１７™について同条件でＴＧＡを測定したところ、熱分解開始温度は３１２℃であった。

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０．５ｇ、エタノールとＨＦＣ４３－１０ｍｅｅの混合液（１９．５ｇ、６０：４０／重量比）を入れ、２００℃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。

【００３６】

［実施例４］

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２８．４ｇを２８．４ｇのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅに溶かした溶液（２．０ｇの活性アルミナＢ／ｓｕｐｅｒＩ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（$CF_3CF_2CF_2COO)_2$の５％ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ溶液３．７１ｇを入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ＴＦＥで０．２５ＭＰａに加圧した。２５℃で攪拌しながら内圧を０．２５ＭＰａに保つように適宜ＴＦＥ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ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅとｎ－ヘキサンの混合液（５０ｍｌ、５０：５０／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ＨＦＣ４３－１０ｍｅｅとｎ－ヘキサンの混合液（２０ｍｌ、５０：５０／体積比）で３回洗浄し、乾燥して６．１９ｇの白色ゴム状固体を得た。この固体５０ｍｇにＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ９５０ｍｇを加え、室温で３０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－ＮＭＲを測定したところ、Ｎ－アルキル基の吸収（－６０．６ｐｐｍ）が確認された。

【００３７】

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３０μｍ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（１０５０，１３２０ｃｍ$^{-1}$）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７１０ｇ／ｍｏｌであり、室温でのプロトン伝導度は０．１９Ｓ／ｃｍ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１００ｍｌ耐圧容器に、上記フィルム０．５ｇ、エタノールと水混合液（９．５ｇ、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６７７ｍｇを水３．７５ｍｌに溶解し、ビススルホニルイミドモノマー

CF_2＝$CFOCF_2CF_2SO_2NHSO_2CF_3$を５ｇ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６．６８ｇを水９２．５ｍｌに溶解した溶液を加え、ステンレス製２００ｍｌ耐圧容器に入れ、さらに重合開始剤としてペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液（１．０ｇ／１２．５ｍｌ水）と亜流酸水素ナトリウム水溶液（１．０ｇ／１２．５ｍｌ水）を入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ＴＦＥで０．４２ＭＰａに加圧した。２５℃で攪拌しながら内圧をＴＦＥで０．４２ＭＰａ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（３００ｍｌ、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１５０ｍｌ中室温で５時間浸漬、濾過し、純水で水洗、乾燥して３．５３ｇ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５０μｍ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（１０５０，１３２０cm^{-1}）が観察された。また滴定によりＥＷは３２４０ｇ／ｍｏｌであることが確認された。

【００３９】

［比較例２］

炭酸ナトリウム６７７ｍｇを水３．７５ｍｌに溶解し、ビススルホニルイミドモノマーCF_2＝$CFOCF_2CF_2SO_2NHSO_2CF_3$を５ｇ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３．３４ｇを水９２．５ｍｌに溶解した溶液を加え、ステンレス製２００ｍｌ耐圧容器に入れ、さらに５ｍｌのＨＦＣ４３－１０ｍｅｅ及び重合開始剤としてペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液（２．０ｇ／１２．５ｍｌ水）と亜流酸水素ナトリウム水溶液（２．０ｇ／１２．５ｍｌ水）を入れ、容器内を充分に窒素置換した後、ＴＦＥで０．４０ＭＰａに加圧した。２５℃で攪拌しながら内圧をＴＦＥで０．４０ＭＰａ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（３００ｍｌ、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１５０ｍｌ中室温で５時間浸漬、濾過し、純水で水洗、乾燥して０．３５ｇ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４０μｍ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（１０５０，１３２０cm^{-1}）が観察された。また滴定によりＥＷは５３００ｇ／ｍｏｌであることが確認された。

【００４０】

［比較例３］

CF_2＝$CFOCF_2CF_2SO_2F$とＴＦＥの共重合体（スルホン酸型に変換したときのＥＷ８６０ｇ／ｍｏｌ）からなる、膜厚７０μｍの膜を、それぞれ乾燥したジイソプロピルエチルアミン５０ｍｌ／ジグリム３０ｍｌ／$CF_3SO_2NH_2$ ５ｇ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１５ｇ／ＫＯＨ３５ｇ／水５５ｇ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、１０５７cm^{-1}と９６８cm^{-1}に、スルホン酸由来のピークが観察された。また、固体^{19}Ｆ－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$^{-3}$Ｎ）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]

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3H$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１０ｃｍ^{2}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／ｃｍ^2、カソード用としては０．３０ｍｇ／ｃｍ^{2}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。

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3H$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枚のガス拡散電極を向かい合わせてはさみ、１６０℃、圧力１０ＭＰａ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４００μｍ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１０ｃｍ^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、１．０Ａ／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　星　　信人
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成株式会社内
(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

Ｆターム(参考) 4H006 AA01　AA03　AB40
4J100 AC21P AC26Q BA07P BA28P BA32P BA57P BA58P BB18P CA04　JA45
5H018 AA06　AS01　BB12　EE18
5H026 AA06