

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4723149号

(P4723149)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 7 C 303/38 (2006.01)** C O 7 C 303/38  
**C O 7 C 311/48 (2006.01)** C O 7 C 311/48  
**C O 8 F 16/30 (2006.01)** C O 8 F 16/30  
**C O 8 F 214/22 (2006.01)** C O 8 F 214/22  
**C O 8 L 27/12 (2006.01)** C O 8 L 27/12

請求項の数 30 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2001-541861 (P2001-541861)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成12年12月1日(2000.12.1)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2003-515584 (P2003-515584A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成15年5月7日(2003.5.7)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/032672		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02001/040174		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
(87) 国際公開日	平成13年6月7日(2001.6.7)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成19年11月29日(2007.11.29)		7
(31) 優先権主張番号	60/168,539	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成11年12月2日(1999.12.2)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホニルフルオリドからのイミドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体分散液または溶液中において、  
式



[式中、 $R^2$ はアリール、フルオロアリール、または $XC F_2$ -であり、但しXはH、ハロゲン、炭素数1-10の、随時1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、 $M^{'}$ はアルカリ土類金属であり、 $b = 1$ または2、 $c = 0$ または1であり、Mはbが1で $c = 0$ の場合アルカリ土類またはbが2で $c = 0$ の場合アルカリ金属であり、そしてMは $b = 1$ で $c = 1$ の時アルカリ金属である]

で表されるスルホニルアミド塩を含んでなる組成物を、  
式

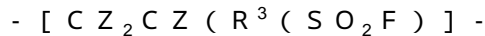


[式中、 $m = 1$ または2であり、 $m = 1$ の時 $R^1$ は1つもしくはそれ以上のエーテル酸素または第三級アミノで置換されてもよい、炭素数1-12個の、フッ素化又は非フッ素化された飽和又は不飽和ヒドロカルビル基であり(但し、 $R^1$ は、パーフルオロオレフィンではない)、或いは $m = 2$ の時 $R^1$ は炭素数1-12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和の、パーフルオロアルキレンを除くヒドロカルビル基である]

10

20

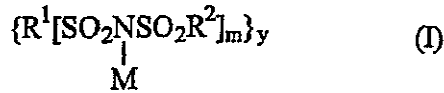
で表される非ポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と、または式



〔式中、 $R^3$ はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含み、フッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される2価の基であり、そして各Zは独立に水素またはハロゲンであり且つ同一である必要がない〕

で表されるモノマ - 単位を含んでなるポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と接触させ、これらを反応せしめて、式

【化1】



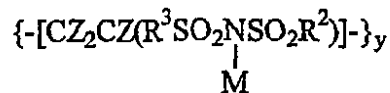
10

〔式中、 $R^2$ はアリ - ル、フルオロ - アリ - ル、または $XC F_2$  - であり、但しXはH、ハロゲン、炭素数1 - 10の、1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されてもよいフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、 $y = 1$ または2であり、 $y$ が1または2であるとき、それぞれ、Mはアルカリまたはアルカリ土類金属であり、 $m = 1$ または2で、但し $m = 1$ の時 $R^1$ は、1つもしくはそれ以上のエーテル酸素または第三級アミノで置換されてもよい、炭素数1 - 12の、フッ素化または非フッ素化飽和または不飽和ヒドロカルビル基であり（但し、 $R^1$ は、パーフルオロオレフィンではない）、或いは $m = 2$ の時 $R^1$ は炭素数1 - 12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和のパ - フルオロアルキレンを除くヒドロカルビル基であり、なお $y = 2$ 及び $m = 2$ の時Mはアルカリ及びアルカリ土類金属の組合わせを表してよい〕

20

で表される非ポリマ - のイミド組成物、または択一的に式

【化2】



〔式中、 $y = 1$ または2、 $R^3$ はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含み、フッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される2価の基であり、各Zは独立に水素またはハロゲンであり、ここでZは同一である必要がなく、 $R^2$ はアリ - ル、フルオロ - アリ - ル、または $XC F_2$  - であり、但しXはH、ハロゲン、炭素数1 - 10の、随時1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、Mは $y$ が1の時アルカリまたは $y$ が2の時アルカリ土類金属である〕

30

で表されるモノマ - 単位を含んでなるポリマ - のイミド組成物を生成させる、ことを含んでなる方法。

【請求項2】

$m = 1$ である、請求項1の方法。

【請求項3】

更に不活性な非プロトン性有機液体を含んでなる、請求項1の方法。

40

【請求項4】

該有機液体がエーテルである、請求項3の方法。

【請求項5】

該エーテルがテトラヒドロフランである、請求項4の方法。

【請求項6】

$R^2$  がパ - フルオロアルキル基である、請求項1の方法。

【請求項7】

$R^2$  がトリフルオロメチル基である、請求項6の方法。

【請求項8】

50

Mがアルカリ金属であり、 $b = 2$  及び  $c = 0$  である、請求項 1 の方法。

【請求項 9】

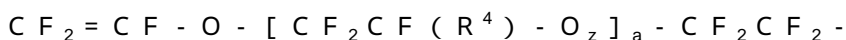
Mがナトリウムである、請求項 8 の方法。

【請求項 10】

$R^1$  がパ - フルオロビニルエ - テル基である、請求項 2 の方法。

【請求項 11】

パ - フルオロビニルエ - テル基が式



[式中、 $R^4$  は F または炭素数 1 - 4 のパ - フルオロアルキルであり、 $z = 0$  または 1、及び  $a = 0 \sim 3$ ]

で表される、請求項 10 の方法。

【請求項 12】

$R^4$  がトリフルオロメチルであり、 $z = 1$ 、及び  $a = 0$  または 1 である、請求項 11 の方法。

【請求項 13】

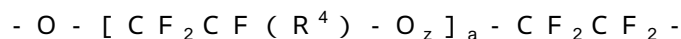
Z が F である、請求項 1 の方法。

【請求項 14】

$R^3$  がパ - フルオロオキシアルキレン基である、請求項 1 の方法。

【請求項 15】

$R^3$  が式



[式中、 $R^4$  は F または炭素数 1 - 4 のパ - フルオロアルキルであり、 $z = 0$  または 1、及び  $a = 0 \sim 3$ ]

で表される、パ - フルオロオキシアルキレン基である、請求項 14 の方法。

【請求項 16】

$R^4$  がトリフルオロメチルであり、 $z = 1$ 、及び  $a = 0$  または 1 である、請求項 15 の方法。

【請求項 17】

スルホニルフルオリドポリマ - 組成物が更にフッ素化された、但しパ - フッ素化されていないオレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ素化ビニルエーテル、非フッ素化ビニルエーテル、及びこれらの混合物からなる群に由来するコモノマ - 単位を含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 18】

該コモノマ - 単位がエチレン、パ - フルオロアルキルビニルエ - テル、フッ素化ビニリデン、フッ素化ビニル、及びこれらの混合物からなる群に由来する、請求項 17 の方法。

【請求項 19】

コモノマ - 単位がフッ素化ビニリデン含んでなる、請求項 18 の方法。

【請求項 20】

該フッ素化ビニリデンがスルホニルフルオリドポリマ - 組成物中に少なくとも 50 モル % の濃度で存在する、請求項 19 の方法。

【請求項 21】

式 -  $[CZ_2CZ(R^3(SO_2F))]$  - で表されるモノマー単位がスルホニルフルオリドポリマ - 中に 50 モル % までの濃度で存在する、請求項 1 の方法。

【請求項 22】

式 -  $[CZ_2CZ(R^3(SO_2F))]$  - で表されるモノマー単位がスルホニルフルオリドポリマ - 中に 20 モル % までの濃度で存在する、請求項 21 の方法。

【請求項 23】

更にイオン交換を行ってリチウムイミドを形成させる工程を含んでなる、請求項 9 の方法。

【請求項 24】

ナトリウムイミドを有機塩化リチウム溶液と接触させることによりイオン交換を行う、請求項 23 の方法。

【請求項 25】

スルホニルアミド塩を含んでなる組成物が該スルホニルアミド塩を少なくとも 50 モル % 含んでなる、請求項 1 の方法。

【請求項 26】

組成物が該スルホニルアミド塩を少なくとも 90 モル % 含んでなる、請求項 25 の方法。

【請求項 27】

スルホニルアミド塩を非ポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と接触させてそれらを反応させ、非ポリマ - のイミド組成物を形成させる、請求項 1 の方法。

【請求項 28】

スルホニルアミド塩をポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と接触させてそれらを反応させ、ポリマ - のイミド組成物を形成させる、請求項 1 の方法。

【請求項 29】

スルホニルフルオリドポリマ - 組成物が更にパ - フルオロオレフィンに由来するタ - モノマ - 単位を含んでなる、請求項 18 の方法。

【請求項 30】

該パ - フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンまたはこれらの組合わせ物である、請求項 29 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、スルホニルフルオリド官能基を有する化合物からイミドを製造する方法に関する。このように製造されたイミドは種々の触媒及び電気化学の用途に有用である。

【0002】

(背景の技術)

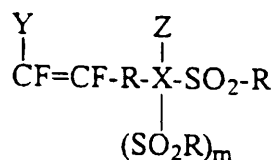
スルホニルフルオリド官能基を有する化合物は技術的によく知られている。特にフルオロスルホニルフルオリド基を有するビニルエーテル及びオレフィン、テトラフルオロエチレン、エチレン、フッ化ビニリデン及び他のオレフィン性及びフルオロオレフィン性モノマ - と共重合させて、加水分解時に非常に有用なイオノマ - へ転化できるポリマ - 生成用モノマ - として特に有用であることが分かっている。このように製造されるイオノマ - の重要な用途分野の 1 つはリチウムバッテリー - の分野である。参照、例えばコンノリ - (Connelly) らの米国特許第 3282875 号及び共通に譲渡された米国特許願第 09/023244 号 (米国特許第 6,025,092 号) 及び第 09/061132 号 (米国特許第 6,100,324 号)。

【0003】

更にスルホニルフルオリド官能基を有する化合物からイミドを製造することも公知であり、特にフッ素化有機スルホニルイミドは技術的に知られている。例えばデスマ - トウ (Desmarteau) の米国特許第 5463005 号は、式

【0004】

【化 3】



【0005】

[式中、X = CH または N、Z = H、K、Na、または第 I もしくは II 族の金

10

20

30

40

50

属、R = フルオロカ - ボンエ - テル及び / またはスルホニル基及び / または  
 パ - フルオロ非オキシ酸基を含む 1 つまたはそれ以上のフルオロカ - ボン基  
 、 Y = パ - フルオロアルキルまたは F、及び m = 0 または 1 ]  
 の置換パ - フルオロオレフィンを開示している。

【 0 0 0 6 】

クレムソン ( C l e m s o n ) 大学のシュエ ( X u e ) の学位論文 ( 1 9 9 6 年 ) は、ア  
 セトニトリル中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の存在下における  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  との反応によるモノマ -

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$

の合成を開示している。しかしながらシュエの方法は、最初に二重結合を保護しないとス  
 ルホニルフルオリド種には適用できない。

10

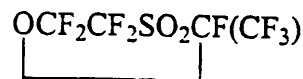
【 0 0 0 7 】

更にシュエは、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  と  $\text{NaH}$  を THF 中で一緒にし、室温で 4 時間反応さ  
 せることによって作られる  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  も開示している。本発明者は、シュエの  
 製造法が  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  から  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  への転化率が 10 % 以下であることを  
 を決定した。その上分離法も、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  をより高い収率で得る方策も示されて  
 いない。即ち  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  を非常に純粋な状態で製造する手段は示されていない  
 。シュエは  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  が式

【 0 0 0 8 】

【化 4】

20



【 0 0 0 9 】

の環式スルホンとの反応で、ビニルエ - テルモノマ -  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2$   
 $\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  を生成することを示唆している。またシュエは、 $\text{CF}_2=\text{CF}$   
 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  と  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  の反応が有用でない複雑な生成物混合  
 物を与えることも開示している。シュエは  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  がスルホニルフルオリド  
 含有化合物をイミドへ転化するのに有効であることを示唆していない。

30

【 0 0 1 0 】

メウスデルファ - ( M e u s s d o e r f f e r ) ら、ケミカ - ・ ツァイツング ( C h e  
 m i k e e Z e i t u n g )、9 6 ( 1 0 )、5 8 2 - 5 8 3 ( 1 9 7 2 ) は、R がパ  
 - フルオロアルキルである  $\text{RSO}_2\text{NH}_2$  の合成法を開示している。

【 0 0 1 1 】

フェイリング ( F e i r i n g ) らの WO 第 9 9 4 5 0 4 8 ( A 1 ) 号は、スルホニルフ  
 ルオリド基を含むフッ素化ビニルエーテルモノマ - を、最初に二重結合を保護し、次いで  
 スルホニルフルオリドをイミドに転化することによりイミド化する方法を提供している。

【 0 0 1 2 】

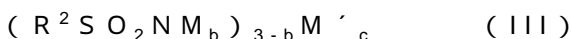
ア - マンド ( A r m a n d ) らの E P O 第 0 8 5 0 9 2 0 A 2 号は、芳香族環を含むスル  
 ホニルフルオリド及びクロリド種をイミド化する方法を開示している。

40

【 0 0 1 3 】

( 発明の概略 )

本発明は、液体分散液または溶液中において、  
 式

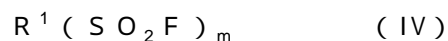


[ 式中、 $\text{R}^2$  はアリ - ル、フルオロ - アリ - ル、または  $\text{XCF}_2$  - であり、但  
 し X は H、ハロゲン、炭素数 1 - 10 の、随時 1 つまたはそれ以上のエーテ  
 ル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基で  
 あり、 $\text{M}'$  はアルカリ土類金属であり、 $b = 1$  または  $2$ 、 $c = 0$  または  $1$ 、

50

Mはbが1の場合アルカリ土類またはbが2でc = 0の場合アルカリ金属であり、そしてMはb = 1でc = 1の時アルカリ金属であり、なおb = 2の時cは1に等しくない]

で表される二金属スルホニルアミド塩を含んでなる組成物を、  
式



[式中、m = 1または2、但しm = 1の時R<sup>1</sup>は随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素、または第三級アミノで置換された炭素数1 - 12のパ - フルオロオレフィンを除くフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和ヒドロカルビル基であり、或いはm = 2の時R<sup>1</sup>は炭素数1 - 12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和のパ - フルオロアルキレンを除くヒドロカルビル基である]

で表される非ポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と、または式

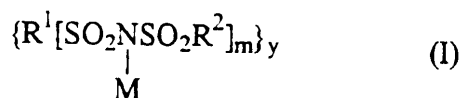


[式中、R<sup>3</sup>はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含むフッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される2価の基であり、そして各Zは独立に水素またはハロゲンであり且つ同一である必要がない]

で表されるモノマ - 単位を含んでなるポリマ - のスルホニルフルオリド組成物と接触させ、これらを反応せしめて、式

【0014】

【化5】



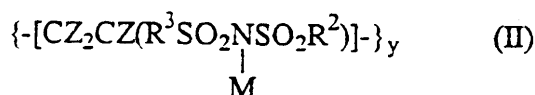
【0015】

[式中、y = 1または2、Mはyが1の時アルカリまたはyが2の時アルカリ土類金属であり、m = 1または2、但しm = 1の時R<sup>1</sup>は炭素数1 - 12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素、または第三級アミノで置換されたパ - フルオロオレフィンを除くフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和ヒドロカルビル基であり、或いはm = 2の時R<sup>1</sup>は炭素数1 - 12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和のパ - フルオロアルキレンを除くヒドロカルビル基であり、なおy = 2及びm = 2の時Mはアルカリ及びアルカリ土類金属の組合わせを表してよい]

で表される非ポリマ - のイミド組成物、または択一的に式

【0016】

【化6】



【0017】

[式中、y = 1または2、R<sup>3</sup>はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含むフッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される2価の基であり、そしてZは独立に水素またはハロゲンであり、ここでZは同一である必要がなく、R<sup>2</sup>はアリ - ル、フルオロ - アリ - ル、またはXCF<sub>2</sub> - であり、但しXはH、ハロゲン、炭素数1 - 10の、随時1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、Mはyが1の時アルカリまたはyが2の時アルカ

10

20

30

40

50

リ土類金属である]

で表されるモノマ - 単位を含んでなるポリマ - のイミド組成物を生成させる、ことを含んでなる方法を提供する。

【0018】

本明細書で使用するような「反応」とは、反応混合物中の少なくとも2つの成分を反応させるまたは反応させて少なくとも1つの生成物を生成させることを意味する。「反応」は随時攪拌及び/または加熱もしくは冷却を含んでいてよい。

【0019】

(詳細な記述)

本発明の方法は、容易に且ついろいろな手段でイオン交換して超酸触媒、電解質、及び電解用に有用なイオノマ - を与えることのできる非常に広範なイミドを提供する簡単な方法を提供する。

【0020】

本発明の実施において、イミド化に先立ってオレフィンまたはビニルエーテルの二重結合を最初に保護する必要はない。イミド化は二重結合を攻撃することなく進行しよう。

【0021】

ドイル(Doyl)らのWO第9941292(A1)号に記述されているようなフッ素化ビニリデンのモノマ - 単位及びスルホニルフルオリド官能基を有するペンダント基を含んでなるモノマ - 単位、特にパ - フルオロビニルエ - テルパ - フルオロアルコキシスルホニルフルオリドを含んでなるポリマ - のイミド化も同様に有用である。スルホニルフルオリドをイミドへ転化するための技術的方法は、WO第9941292(A1)号のコポリマ - 及びフッ素化ビニリデンのモノマ - 単位を含む他の具体例に対しては、フッ素化ビニリデン残基が塩基に不安定であるために適用することができない。この技術的方法の適用は、フッ素化ビニリデン含有ポリマ - のポリマ - 主鎖をひどく且つ許容できないほど劣化させる。本発明の方法は、フッ素化ビニリデン含有ポリマ - におけるスルホニルフルオリドのイミドへの転化を、ポリマ - 主鎖の劣化なしに進行させる。

【0022】

本発明において、「ヒドロカルビル」は、炭素と水素からなる1価の基を意味するために使用される。「ヒドロカルビル」には、アルキル、シクロアルキル、アリ - ル、アリ - ルアルキルなどが含まれる。同様に「ヒドロカルビレン」は炭素と水素からなる2価の基を意味するために使用される。本明細書で用いるようなヒドロカルビル及びヒドロカルビレンの両方は、1つまたはそれ以上の不飽和炭素 - 炭素結合、1つまたはそれ以上のエーテル酸素を含んでいてよく、また一部または完全にフッ素化されていてもよい。本質的にいずれのヒドロカルビルまたはヒドロカルビレン基も、パ - フルオロオレフィン官能基を含む基が本発明の実施に適当でないことを除いて、本発明の実施に対して適当である。しかしながらパ - フルオロビニルエ - テル官能基は好適である。即ち、官能基  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 -$  は適当でないが、官能基  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} -$  は適当であるばかりか好適でもある。

【0023】

本発明のある観点において、式  $(\text{R}^2\text{SO}_2\text{NM}_b)_{3-b}\text{M}'_c$  (III) を有する二金属スルホニルアミド塩は、スルホニルフルオリド官能基を有する広範な化合物からイミドを製造するために、それがポリマ - 及び非ポリマ - 種に関係なく非常に有効な試剤であることが発見された。本発明の方法に適当な二金属スルホニルアミド塩において、 $\text{R}^2$  はアリ - ル、フルオロ - アリ - ル、または  $\text{XCF}_2 -$  であり、但し X は H、ハロゲン、炭素数 1 - 10 の、随時1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、 $\text{M}'$  はアルカリ土類金属であり、 $b = 1$  または  $2$ 、 $c = 0$  または  $1$ 、M は  $b$  が 1 の場合アルカリ土類または  $b$  が 2 で  $c = 0$  の場合アルカリ金属であり、そして M は  $b = 1$  で  $c = 1$  の時アルカリ金属であり、なお  $b = 2$  の時  $c$  は 1 に等しくない。

【0024】

好ましくは $R^2$ は炭素数1 - 4のフルオロアルキルであり、最も好ましくは $R^2$ は $CF_3$ である。好ましくはMはアルカリ金属、最も好ましくはナトリウムであり、そして $b = 2$ である。

#### 【0025】

ある具体例では、液体分散液または溶液中において式 $R^1(SO_2F)_m$ で表される非ポリマ - スルホニルフルオリド組成物を、二金属スルホニルアミド(III)と接触させて反応混合物を生成させる。この時 $m = 1$ または2であり、但し $m = 1$ の時 $R^1$ は炭素数1 - 12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素、または第三級アミノで置換されたパ - フルオロオレフィンを除くフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和ヒドロカルビル基であり、或いは $m = 2$ の時 $R^1$ は炭素数1 - 12の、随時1つもしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化飽和または不飽和のパ - フルオロアルキレンを除くヒドロカルビル基である。更に好ましくは $m = 1$ で、 $R^1$ が式



[式中、 $R^4$ はFまたは炭素数1 - 4のパ - フルオロアルキルであり、 $z = 0$ は1、及び $a = 0 \sim 3$ ]

で表されるパ - フルオロビニルエ - テルである。最も好ましくは $m = 1$ 、 $R^4$ がトリフルオロメチル、 $z = 1$ 及び $n = 0$ または1である。

#### 【0026】

1つの具体例において、本発明の方法は、良好な攪拌を保証するのに十分過剰量の液体 $R^1(SO_2F)_m$ を用いるならば、不活性な液体希釈剤の不在下に行ってもよい。しかしながら不活性な希釈剤の不在下においては、反応は不均一に進行することがあり、急激な分解に至る可能性がある。それゆえに本発明の方法を不活性な液体希釈剤の存在下に行うことは好適である。本発明の方法に対する不活性な液体希釈剤として使用するには、多くの中性有機液体が適当である。その必要条件は、その液体性と不活性以外は厳密でない。モノマ - を溶解するが、NaF副生物を溶解しない溶媒を使用して、それが容易に濾別できることは好適である。好適な液体はTHFを含むエーテル、ニトリル、DMSO、アミド、およびスルホランである。エーテルはより好適で、THFは最も好適である。

#### 【0027】

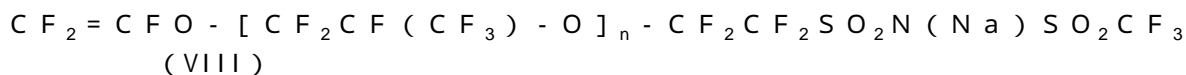
本反応は不活性な液体希釈剤の凍結点と沸点の間の温度で行うことができる。室温は本発明の好適な具体例において満足できることが発見された。室温から80の温度は適当であり、室温から60の温度はより適当である。

#### 【0028】

反応混合物は、好ましくは技術的に通常使用される手段に従って攪拌しまたはさもなければかき混ぜる。

#### 【0029】

本発明の方法の第1の好適な具体例において、その生成物は最も好ましくは式



[式中、 $n = 1$ ]

で表せる。 $-SO_2F$ 基の転化が二重結合の保護を必要としないで行えることは本発明の特に驚くべき観点である。このように生成する生成物(VIII)は、有利にはフッ素化オレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ素化ビニルエーテル、非フッ素化ビニルエーテル、およびこれらの組み合わせとのモノマ - として使用しうる。好適なモノマ - は、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、パ - フルオロアルキルビニルエ - テル、フッ素化ビニリデン、およびフッ素化ビニルを含む。モノマ - (VIII)の種々のモノマ - との共重合は、例えば上述のデスマ - トウまたは上述のフェイリングの教示に従って行うことができ、或いは更に大まかには上述のコンノリ - の方法で行うことができる。このようにして生成したイオノマ - は種々の電気化学的用途に有用である。

#### 【0030】

特に有用な1つの分野はリチウム電池である。この目的のためには、生成物モノマ - (VI

10

20

30

40

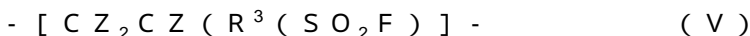
50



II) は、モノマ - (VIII) を THF 中 LiCl の希釈溶液と接触させることにより、リチウム形にイオン交換し、次いで上に示した重合を行ってもよい。別に先ず重合を行い、次いで THF 中 LiCl でイオン交換してもよい。別の具体例では、本発明の好適なナトリウムイミドを水性酸と反応させて酸とし、次いで水性リチウム塩で処理してリチウムイオン組成物を生成させてもよい。

#### 【0031】

更なる具体例においては、スルホニルフルオリドポリマ - 組成物を、液体分散液または溶液中において二金属スルホニルアミド塩 (III) と接触させて反応混合物を形成せしめる。このポリマ - は、式

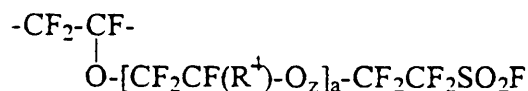


[ 式中、 $R^3$  はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含むフッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される 2 価の基であり、そして各 Z は独立に水素またはハロゲンであり且つ同一である必要がない ]

で表されるモノマ - 単位を含んでなる。好ましくは  $R^3$  はオキシアルキレンである。第 2 の好適な具体例では、(V) は式

#### 【0032】

#### 【化 7】



(IX)

#### 【0033】

[ 式中、 $R^4$  は F または炭素数 1 - 4 のパ - フルオロアルキルであり、 $z = 0$  または 1、及び  $a = 0 \sim 3$  ]

で表される。最も好ましくは  $R^4$  はトリフルオロメチル、 $z = 1$ 、および  $a = 0$  または 1 である。

#### 【0034】

モノマ - 単位 (IX) を含んでなるポリマ - は、該モノマ - 単位 (IX) を 50 モル % まで含んでいてもよい。それと一緒に導入されるコモノマ - は、技術的に知られているエチレン、フッ素化ビニリデン ( $VF_2$ )、フッ素化ビニル、およびこれらの組み合わせ物を含む多くのオレフィン性不飽和種に由来して、タ - ポリマ - を生成させてもよい。更なるタ - モノマ - はテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パ - フルオロアルキルビニルエ - テル、および技術的に公知の他のエチレン性不飽和種を含む。

#### 【0035】

コモノマ - 単位 (IX) を 50 モル % まで、最も好ましくは 20 モル % まで、および  $VF_2$  に由来するコモノマ - 単位、最も好ましくは  $VF_2$  に由来するモノマ - 単位を少なくとも 50 モル % 含んでなるコポリマ - は本発明の実施に対して特に好適である。 $VF_2$  に由来する単位を少なくとも 50 モル % 有する (IX) のコポリマ - を本発明の方法にしたがって成功裏に反応させることにより対応するイミドにしうることは、本発明の驚くべき観点である。 $VF_2$  含有ポリマ - はがよく知られているように塩基に不安定であるから、スルホニルフルオリドからイミドを生成させる技術的方法は、その技術のイミド化剤がポリマ - の主鎖を攻撃して過度な劣化をもたらすがゆえに、痕跡量以上の  $VF_2$  に由来するモノマ - 単位を有するポリマ - には適用できない。

#### 【0036】

本発明の実施に適当なポリマ - の分子量は特に制限がない。オリゴマ - ポリマ - はそれ自体室温またはその付近で液体であれば、工程の液体分散媒体として働きうる。しかしながら、不活性な溶媒、好ましくはポリマ - に対する溶媒を使用することが一般的に好適であ

10

20

30

40

50

る。ポリマ - の分子量が増大するにつれて、溶解度および溶液粘度はますます困難な問題を呈し、均一な反応を困難ならしめる。VF<sub>2</sub> およびコモノマ - (IX) の好適なコポリマ - は、VF<sub>2</sub> 含有ポリマ - の非フッ素化溶媒への溶解度が他のフルオロポリマ - より比較的高いがゆえに、本発明の実施に対して特に適当である。

#### 【0037】

本発明の方法におけるスルホニルフルオリドポリマ - 組成物に対する溶媒として使用するには、多くの中性有機液体が適当である。上述したようにポリマ - 反応物の溶解度は溶媒を限定する因子である。好適な溶媒はTHFを含むエーテル、ニトリル、DMSO、アミド、およびスルホランである。エーテルはより好適で、THFは最も好適である。高分子量と関連した溶解度の制限があるために、低分子量のポリマ - は好適である。

10

#### 【0038】

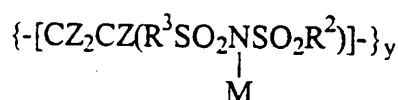
適当で好適な反応温度は前述した非ポリマ - 反応物の場合と同様である。

#### 【0039】

本明細書の目的に対して、本発明の方法で製造されるポリマ - は式

#### 【0040】

#### 【化8】



20

#### 【0041】

[ 式中、y = 1 または 2、R<sup>3</sup> はオキシアルキレンまたはフルオロオキシアルキレンを含むフッ素化または非フッ素化アルキレンからなる群から選択される 2 価の基であり、そして各 Z は独立に水素またはハロゲンであり且つ同一である必要がなく、R<sup>2</sup> はアリ - ル、フルオロ - アリ - ル、または XCF<sub>2</sub> - であり、但し X は H、ハロゲン、炭素数 1 - 10 の、随時 1 つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、M は y が 1 の時アルカリまたは y が 2 の時アルカリ土類金属である ]

で表せる。y = 2 の時 M はアルカリ土類金属である。y = 2 の固定は、価数 2 を有する (II) 中のアルカリ土類金属がそれぞれ示される組成の異なる重合体鎖 2 つに結合して、金属架橋として役立つことを示す意味がある。また鎖の立体配置に依存してアルカリ土類金属 M は同一のポリマ - 鎖の 2 つのセグメントに結合していてもよい。

30

#### 【0042】

本発明の方法は、好ましくはに金属スルホニルアミド塩 (III) の精製形を用いて好適に行われる。上述したシュエは、非常に汚れた (III) を非常に少量で与える方法だけを教示している。本発明の発明者は、通常の化学分析法によって、シュエの方法が CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NNa<sub>2</sub> を 10 % 以下の転化率で生成させ、反応生成物の残りのほとんどが未転化の出発物質であることをつき止めた。それには (III) を純粋な形で製造する方法は示されていない。

40

#### 【0043】

本発明の方法において、二金属スルホニルアミド塩出発物質 (R<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>NM<sub>b</sub>)<sub>3-b</sub>M'。(III) は第 1 にそれ自体高収率で製造されるべきである。式 (III) において、R<sup>2</sup> はアリ - ル、フルオロ - アリ - ル、または XCF<sub>2</sub> - であり、但し X は H、ハロゲン、炭素数 1 - 10 の、随時 1 つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基であり、M' はアルカリ土類金属であり、b = 1 または 2、c = 0 または 1、M は b = 1 の場合アルカリ土類または b = 2 で c = 0 の場合アルカリ金属であり、そして M は b = 1 で c = 1 の時アルカリ金属であり、なお b = 2 の時 c は 1 に等しくない。

#### 【0044】

50

好ましくはMはアルカリ金属であり、 $c = 0$ 、 $b = 2$ 、および $R^2$ はパ-フルオロアルキル基である。最も好ましくはMはナトリウム、 $R^2$ はトリフルオロメチル基である。

【0045】

本発明者は、驚くべきことに二金属スルホニルアミド塩(III)が、スルホニルアミドまたは式 $(R^2SO_2NH)_{3-a}M''$ (VII)を有するその一金属スルホニルアミド塩を、少なくとも1つのアルカリまたはアルカリ土類金属ヒドリドおよび非プロトン性液体と接触させて、好適には100%までの所望のいずれかの転化率まで反応せしめる反応混合物を生成させることにより、シュエの方法におけるより非常に高純度で、即ち50%以上、好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上の純度で製造できることを発見した。スルホニルアミドまたはその一金属塩(VII)において、 $a = 1$ または2、 $M''$ は $a = 1$ の時アルカリ土類金属、 $M''$ は $a = 2$ の時アルカリ金属または水素、および $R^2$ はアリ- 10  
ル、フルオロ-アリ-ル、または $XC F_2$ -であり、但しXはH、ハロゲン、炭素数1-10の、随時1つまたはそれ以上のエーテル酸素で置換されたフッ素化または非フッ素化線状または環式アルキル基である。ヒドリドに関して、1つより多いアルカリまたはアルカリ土類ヒドリドの混合物、或いはアルカリおよびアルカリ土類ヒドリドの混合物であってよい。好適ならば反応は、異なるヒドリドを異なる時間で反応に供することにより段階的に進行させてもよい。

【0046】

好ましくは $R^2$ はパ-フルオロアルキル、最も好ましくはトリフルオロメチルであり、また $M''$ はナトリウムである。 $C F_3SO_2NH_2$ は本発明の方法に対して好適な $C F_3SO_2NNa_2$ を製造するのに好適な出発物質である。好適な中性液体はアセトニトリル 20  
である。好ましくは $C F_3SO_2NNa_2$ を製造する反応は、1つまたは他の出発物質が完全に消費され、反応が停止するまで続けられる。より好適には、反応が完結した時、いずれかの出発物質が痕跡量でしか残っていないように化学量論量を調節する。最も好ましくはヒドリドは僅かに化学量論量以下で添加される。

【0047】

スルホニルアミドおよびその一金属塩(VII)は、二金属スルホニルアミド塩(III)の製造工程で使用した、但し二金属スルホニルアミド塩(III)自体が溶解しない中性溶媒に溶解する。この溶解度の差は、反応生成物を反応混合物から分離し、塩が上に定義した式 $(R^2SO_2NM_b)_{3-b}M'$ 。(III)で表されるスルホニルアミド塩を少なくとも50 30  
モル%、好ましくは少なくとも90モル%、最も好ましくは少なくとも95モル%で含んでなる組成物を得るのに利用できる。固体を液体から分離するための技術的に公知の簡便法、即ち濾過、遠心分離、および蒸留を含む方法が使用できる。

【0048】

(III)の合成を完結まで行わせることは好適であるけれど、選択する中性溶媒に依存してこれは常により実際的ではない。ニ-トナアセトニトリル中において、室温下に約4時間で100%の転化が達成される。しかしながら、ニ-トナTHF中では、100%の転化に6日の反応が必要である。後者の場合、反応物が完全に反応する前に反応混合物を分離することが望ましい。上述した今まで知られなかった溶解度の差に基づく分離法は、転化率が低い場合に二金属スルホニルアミド塩(III)を高純度で分離するための実際的な方法 40  
を提供する。

【0049】

本発明の実施において、二金属スルホニルアミド塩(III)の合成から残った残存ヒドリドは本発明の方法の効率に対して非常に有害ではないことが発見された。厳密ではないけれど、本発明の方法に好適な $C F_3SO_2NNa_2$ は実質的にNaHで汚れていない。これはその製造中に僅かに化学量論量以下のNaHを使用し、これによって反応が完全転化率を達成した時NaHが消費されていることを保証することによって達成される。いずれか過剰の可溶性中間体 $C F_3SO_2NHN a$ は、好ましくは新しい溶媒を用いる洗浄/濾過によって容易に分離される。

【0050】

10

20

30

40

50

二金属スルホニルアミド塩(III)の合成において、反応混合物の成分はいずれかの順序で一緒にできるが、最初にスルホニルアミドまたはその一金属塩(II)を中性液体と混合して溶液を生成させ、次いで溶液が生成した後ヒドリドを添加することが好適であることが発見された。ヒドリドの中性溶媒との最初の混合は予期する転化率よりも貧弱で遅い反応をもたらす。

【0051】

二金属スルホニルアミド塩(III)を製造するのに適当な温度は、選択した中性液体の融点と沸点の間にある。本発明の実施においては、本発明の方法を室温で行うことで満足できることが発見された。しかしながら、いくらか高温はより速い反応をもたらす。本発明の最も好適な具体例において、アセトニトリルは0~80、好ましくは室温-80、最も好ましくは室温-60の温度における溶媒として使用される。

10

【0052】

二金属スルホニルアミド塩(III)を製造するのに適当な中性溶媒は、実質的に水を含むべきでない。水は反応を悪い方向に進ませ、例えば $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ および $\text{NaOH}$ を生成し、アミドの代わりにスルホネ-トを製造する経路を提供する。好適な具体例において、含水量が約500ppm以下またはそれに等しいアセトニトリルを用いることが満足できることが発見された。含水量が約50ppm以下またはそれに等しいことはより好適である。アセトニトリルは全く吸湿性であり、大気からの水の汚れを避けるために取扱いに注意すべきである。

【0053】

20

二金属スルホニルアミド塩(III)を製造するのに好適な中性溶媒はアセトニトリルを含んでなる。アセトニトリルは他の中性溶媒よりかなりの程度に転化を促進することが分かった。ニ-トなアセトニトリル中で、本質的に定量的な転化率は約4時間で達成される。上述したシュエの教示するTHF中5%程度の少量のアセトニトリルでは、本質的に定量的な転化には約25時間かかる。これらの結果はシュエの教示する条件下で必要とされる6日間と全く対比される。

【0054】

多くの中性溶媒は十分な時間にわたって高転化率をもたらすが、溶媒の選択は転化速度に恐ろしく影響することが発見された。アセトニトリルは非常に好適である。他の脂肪族および芳香族ニトリルは、適当であるけれど、シュエの使用したTHFよりも特に良好であるように見えない。しかしこれはTHFの代替物として使用してもよい。適当なニトリルは、高級アルキルニトリル、ジニトリル、例えばアジボニトリル、ベンゾニトリル、などを含む。他の適当な溶媒はエーテル、DMF、DMSO、DMAC、およびアミドを含む。適当な溶媒の組み合わせも適当である。

30

【0055】

上述した方法のいずれか、即ち単独または組み合わせは、シュエの例とは劇的に異なって、スルホニルアミド塩(III)を非常に純粋な形で与える。本明細書に記述する方法で容易に達成される純度が純度95%以上の高純度形 $(\text{R}^2\text{SO}_2\text{NM}_b)_{3-b}\text{M}'$ 。(III)は、純度が(III)の純度に直接依存する純粋なイミド(I)または(II)を高収率で製造する本発明の方法に使用するのに適当である。本明細書に記述する製造法のいずれもが(III)を95以上の純度で与える。

40

【0056】

二金属スルホニルアミド塩(III)を露呈する雰囲気も実質的に無水であるべきである。約25ppmの水蒸気濃度は非常に適当であることが分かった。これより高濃度の水蒸気も許容できるが、雰囲気の水蒸気含量が高ければ高いほど、続く反応での汚染の程度は大きくなるということを理解すべきである。概して、いずれの場合にも水が少なければ良好である。

【0057】

本明細書で使用するような「不活性な雰囲気」とは、約50ppm以下の水蒸気濃度を有する無水の雰囲気に関するものである。これは非酸化雰囲気を暗示するものではない。即

50

ち反応は乾燥空気並びに乾燥窒素または他の非化学的活性気体中で達成しうる。しかしながら乾燥窒素は好適である。

#### 【0058】

二金属スルホニルアミド塩(III)の好適な製造法においては、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ を窒素のような不活性な雰囲気下にアセトニトリル中5～10重量%の範囲の濃度で溶解する。より高い濃度において、不溶性の $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ 生成物が生成し始めるにつれて、分散液を形成維持するのはより困難となる。それゆえに約10重量%より高濃度において、簡単な攪拌以外の攪拌法、例えば超音波攪拌或いはマイクロフル-ディックス社(Microfluidics, Inc., Newton, MA)製のマイクロフル-ダイザ<sup>TM</sup>を用いて達成されるようなマイクロ流動が好適である。

10

#### 【0059】

不活性な雰囲気を維持している間、反応が約4時間で完結するまで、 $\text{NaH}$ を連続攪拌しつつ添加する。技術的に公知の簡便法で決定される水素ガス発生速度は、反応の効果的指数であることが分かった。水素ガス流の停止は反応の完結の信号である。

#### 【0060】

$\text{NaH}$ の添加量は、実施者に特別な必要条件および意図に依存する。 $\text{NaH}$ の、化学量論量より僅かな過剰量の添加は、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ または $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ の $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ への完全な転化を保証する。しかしながら、これはこのように製造された $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ を、分離するのが困難である不溶性の $\text{NaH}$ で汚れた状態にする。しかし残存 $\text{NaH}$ は本発明においてかつその生成物に対して非常に不活性であることが発見された。一方目的が最も純粋な可能な $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ を達成することであるならば、化学量論量より僅かに少ない $\text{NaH}$ を用いて $\text{NaH}$ が完全に消費されることを保証してもよい。不足量の $\text{NaH}$ の使用は、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ または $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ の $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ への完全に満たない転化をもたらすであろう。可溶性の残存中間体 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ は不溶性の $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ から容易に洗い除ける。

20

#### 【0061】

二金属スルホニルアミド塩(III)は真空下、昇温度で乾燥できるが、使用者は材料の自発的および激しい分解の可能性を気にしなければならない。この物質を完全な乾燥状態で決して取り扱わないことを強く推奨する。物質を常時湿らせておくことを強く推奨する。小さい組成物 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ は $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$ のようなより分子量の高い組成物よりも安定でないようにみえる。適当な温度は特別な組成物に依存する。好適な $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ は好ましくは80より高くなく、最も好ましくは65より高くなく温度で乾燥すべきである。好適な $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ を含む本発明の組成物のあるものは、分解閾値まで加熱した時活発に分解することがみられたが、ある場合には好適な $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ は室温において自発的分解を受けることも見出された。本化合物は、湿気に敏感であり、無水条件下に加熱すべきである。生成物はいくらか不安定で、潜在的に爆発的分解に至りうる。

30

#### 【0062】

実施例

実施例1

40

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ は東京化成(TCI)(Portland, Oregon)から購入し、水冷(約20)した冷フィンガーおよび80の油浴を用いて、約 $10^{-3}$ トール(0.1 Pa)の真空下における2回の昇華サイクルにより乾燥・精製した。無水アセトニトリルはEMサイエンス(Science)(Gibbstown, NJ)から購入し、 $\text{P}_2\text{O}_5$ と共に攪拌し、蒸留して乾燥し、使用するまでモレキュラ-シ-ブ上、ドライボックス内に貯蔵した。水素化ナトリウム(95%)はアルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)から購入した。

#### 【0063】

乾燥窒素雰囲気を有するHE-63-P型ドライボックス[バキューム・アトモスフェア社(Vacuum Atmosphere Co., Hawthorne, CA)]内に

50

において、丸底フラスコに昇華した  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  30.003 g および乾燥アセトニトリル 750 ml を仕込んだ。この反応混合物を磁気攪拌子で攪拌しながら、水素化ナトリウム 9.003 g を 60 分間にわたりゆっくりと添加した。反応混合物の温度はこの添加中に 21.6 から 50.5 まで上昇した。混合物を室温で 20 時間攪拌した。約 4 ~ 5 時間後、反応媒体は不透明な「クリーム状」の外観を呈し、水素の発生を示す泡立ちが更にみられなかった。

#### 【0064】

反応した混合物をドライボックス内で、ガラスフィルター（中程度の孔性）を通して濾過した。白色の固体を無水のアセトニトリル 100 ml で 3 回洗浄し、フィルターからシュレンクフラスコに移し、依然ドライボックス内において室温で 5 時間、真空（ $10^{-2}$  トール, 1 Pa）下に乾燥した。フィルターからシュレンクフラスコへ移す際に、約 10 % の濾液が失われた。このシュレンクフラスコを密閉し、ドライボックスから取り出し、室温で 15 時間、油ポンプの真空（ $10^{-3}$  トール, 0.1 Pa）下に更に脱気した。次いでシュレンクフラスコを 50 に設定した油浴に浸し、浴を 65 に加熱しつつ 4 時間保ち、そして依然油ポンプの真空（ $10^{-3}$  トール, 0.1 Pa）下に脱気しつつ更に 20 時間保持した。その後、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  はドライボックス内だけで取り扱った。

10

#### 【0065】

生成物 30.0 g を分離した。生成物は多量の気体を出しつつ 110 で分解した。

#### 【0066】

ある場合に、好適な  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  は室温で自発的分解を受けることが観察され、それゆえにこの物質は乾燥せずに、その代わりにすべての時間懸濁液として保つことが勧められる。

20

#### 【0067】

##### 実施例 2

実施例 1 のドライボックス内において、上述のメウスデルファ - らの方法により  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  と  $\text{NH}_3$  から作った  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$  5.142 g、および実施例 1 のように調製したアセトニトリル 100 ml を仕込んだ。NaH 0.784 g を 5 分間にわたってゆっくりと添加した。混合物を観察せずに 24 時間室温で攪拌した。不溶性の  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  はフラスコの底に沈殿した。反応混合物をガラスフィルター（細かい孔性）を通して濾過し、白色の残渣を無水アセトニトリル 50 ml で 3 回洗浄した。残渣をフィルターから集め、シュレンクフラスコ中に入れた。その後、物質をドライボックスの外へ持ち出し、65 の油浴温度で 24 時間、油ポンプの真空（ $10^{-3}$  トール, 0.1 Pa）下に乾燥した。 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  はドライボックス内だけで取り扱った。生成物 4.37 g を単離した。

30

#### 【0068】

ある場合に、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  は室温で自発的分解を受けることが観察され、それゆえにこの物質は乾燥せずに、その代わりにすべての時間懸濁液として保つことが勧められる。

#### 【0069】

##### 実施例 3

実施例 1 の試薬および装置を使用し、ドライボックス内において、昇華した  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  3.123 g を丸底フラスコ中の無水アセトニトリル 100 ml に溶解した。水素化ナトリウム 1.127 g をゆっくりと添加して第 1 の反応混合物を生成させた。NaH の添加は 10 分間にわたり、その間最初の反応混合物を室温で磁気攪拌子で攪拌した。3 時間後、溶液での  $^{19}\text{F}$  NMR によりフッ素は検知出来なかった。これは  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  への完全な転化を示し、これによっていくらか残存する NaH を含む  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  とアセトニトリルの混合物を得た。

40

#### 【0070】

コンノリ - らの米国特許第 3282875 号に従って製造した  $\text{CF}_2=\text{CFCFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  (PSEPE) を  $\text{P}_2\text{O}_5$  とスラリー - にし、蒸留した。この

50

ように処理したPSEPV Eを、上述のように調製した $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  およびアセトニトリルの混合物に添加し、第2の反応混合物を得た。この第2の反応混合物を室温で攪拌した。10分後、混合物は、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  の完全な反応を示す透明になり、次いでNaF副生物の沈殿を示す僅かな濁りを示した。30分後、フッ素NMRはPSEPV Eの実質的な濃度のイミド化された形を確認した。この反応した混合物を遠心分離し、次いでガラスフィルター（中程度の孔性）を通して濾過した。残渣を無水アセトニトリル100mlで洗浄した。すべての揮発物を $10^{-3}$ トール（0.1Pa）の真空下に室温で除去し、僅かに鶯色の残渣を $10^{-3}$ トール（0.1Pa）で16時間、110 に加熱した。収量は9.494gであった。

【0071】

$^{19}\text{F}$  NMR（アセトニトリル中）は構造式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ を確認した。

$^{19}\text{F}$  NMR（ $\text{CD}_3\text{CN}$ /フレオン-11中）（ $\text{CF}_2^{\text{A}}, \text{A}' = \text{CF}^{\text{B}}\text{OCF}_2^{\text{C}}\text{CF}^{\text{D}}(\text{CF}_3^{\text{E}})\text{OCF}_2^{\text{F}}\text{CF}_2^{\text{G}}\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3^{\text{H}}$ ：-112.6, -120.9 ppm（A, 1F、A', 1F）, -135.7 ppm（B, 1F）, -78.0 ppm（ $\text{CF}_2$ , C, 2F）, -144.2 ppm（CF, D, 1F）, -79.1 ppm（ $\text{CF}_3$ , E, 3F）, -83.7 ppm（ $\text{CF}_2$ , F, 2F）, -116.0 ppm（ $\text{CF}_2$ , G, 2F）, -78.9 ppm（ $\text{CF}_3$ , H, 3F）。

MS：負の電子スプレー：574.14, M-Na。

【0072】

#### 実施例4

実施例1のドライボックス内において、上述のメウスデルファ-らの方法により $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ と $\text{NH}_3$  から作った $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$  5.027g、および実施例1のように調製した無水アセトニトリル100mlを丸底フラスコに仕込んだ。水素化ナトリウム（アルドリッチ）0.890gをゆっくりと添加して、第1の反応混合物を得た。このNaHの添加は10分間かかり、この間反応混合物を磁気攪拌子で室温下に攪拌した。攪拌22時間後、溶液中の $^{19}\text{F}$  NMRでは、フッ素が検出出来ず、完全な転化を示し、この結果いくらかの残存NaHで汚れたアセトニトリル中 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  の混合物を得た。

【0073】

実施例3のPSEPV E 7.797gを、上に調製した $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NNa}_2$  およびアセトニトリルの混合物に添加して、第2の反応混合物を調製した。この第2の反応混合物を室温で攪拌した。10分後、混合物は $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  の完全な反応を示す透明になり、次いでNaF副生物の沈殿を示す僅かな濁りを示した。30分後にとった反応混合物のNMRはPSEPV Eのイミド化された形の実質的な存在を確認した。この反応混合物を遠心分離し、次いでガラスフィルター（中程度の孔性）を通して濾過した。残渣を無水アセトニトリル100mlで洗浄した。すべての揮発物を $10^{-3}$ トール（0.1Pa）の真空下に室温で除去し、僅かに鶯色の残渣を $10^{-3}$ トール（0.1Pa）で16時間、110 に加熱した。収量は8.385gであった。

【0074】

$^{19}\text{F}$  NMR（アセトニトリル中）は構造式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ を確認した。

$^{19}\text{F}$  NMR（ $\text{CD}_3\text{CN}$ /フレオン-11中）（ $\text{CF}_2^{\text{A}}, \text{A}' = \text{CF}^{\text{B}}\text{OCF}_2^{\text{C}}\text{CF}^{\text{D}}(\text{CF}_3^{\text{E}})\text{OCF}_2^{\text{F}}\text{CF}_2^{\text{G}}\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_2^{\text{H}}\text{CF}_2^{\text{I}}\text{CF}_2^{\text{J}}\text{CF}_3^{\text{K}}$ ：-112.6, -120.7 ppm（A, 1F、A', 1F）, -135.6 ppm（B, 1F）, -78.0 ppm（ $\text{CF}_2$ , C, 2F）, -144.1 ppm（CF, D, 1F）, -79.1 ppm（ $\text{CF}_3$ , E, 3F）, -83.7 ppm（ $\text{CF}_2$ , F, 2F）, -115.9 ppm（ $\text{CF}_2$ , G, 2F）, -112.6 ppm（ $\text{CF}_2$ , H, 2F）, -120.6 ppm（ $\text{CF}_2$ , I, 2F）, -125.8 ppm（ $\text{CF}_2$ , J, 2F）, -79.1 ppm（ $\text{CF}_3$ , K, 3F）。

MS：負の電子スプレー：573.98, M-Na。

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 5

ベンゾニトリル（アルドリッチ）を  $P_2O_5$  と混合し、次いで蒸留することにより乾燥した。ドライボックス内において、実施例 1 の試剤および装置を用いることにより、昇華した  $CF_3SO_2NH_2$  3.008 g を丸底フラスコ中の乾燥ベンゾニトリル 90 ml に溶解した。第 1 の反応混合物を生成させるために、反応混合物を室温下に磁気攪拌子で攪拌しつつ水素化ナトリウム 1.018 g をゆっくり添加した。反応混合物は 10 分後に外観が変化した。白色の沈殿が生成し、スラリー - の増粘化が起こった。短時間後に、反応混合物は黄色に変色した。60 分後、反応混合物は赤色になった。6 時間後、溶液中に依然フッ素が  $^{19}F$  NMR で検知出来た。室温において全 24 時間後に、実施例 3 の  $PSEPE$  8.511 g を添加し、これによって第 2 の反応混合物を生成させた。この第 2 の反応混合物を室温で攪拌した。色は赤から黄色に変化した。2 時間後の  $^{19}F$  NMR ( $CD_3CN$  中) は構造  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$  の生成を確認した。

## 【 0 0 7 6 】

## 実施例 6

本実施例では、反応で発生する水素ガスの容積を時間の関数として決定するためにある装置を用いた。この装置を図 1 に示す。磁気攪拌子 2 を保持する 3 つ口丸底フラスコの 1 つの口に、固体をフラスコに供給するために使用する角度  $75^\circ$  の固体反応物添加具  $SRAD$  3 を装備した。第 2 の口に熱電対 4 を設置し、第 3 の口にストップコック 5 を装備した。このストップコック 5 を、4 cm のタイゴン ( $Tygon^R$ ) 管片を介して、鉱油を含むアルドリッチの安全パージ ( $TM$ ) バルブ 7 に連結した。この安全パージバルブ 7 を、ゴムホース 8 で、水を満たした 600 ml のビーカー 10 中に上下においた水を満たした 250 ml のメスシリンダ - 9 に連結した。操作中、液体の反応物をいずれかの口を通してフラスコに仕込み、 $SRAD$  3 を所望の量の固体反応物と共に添加し、図面に示される下方に向く位置でフラスコ 1 に取り付けた。ビーカー 10 に水約 50% の容量まで満たし、一方メスシリンダ - 9 に水を完全に満たした。ストップコック 5 を開き、アダプタ - 3 を、固体反応物がフラスコ中の反応物に添加出来るようにひっくり返し、反応を開始させた。水素が反応から発生するにつれて、それはメスシリンダ - の水に置換し、水素発生

## 【 0 0 7 7 】

実施例 1 の方法および材料を用いることにより、ドライボックス内において、昇華した  $CF_3SO_2NH_2$  0.546 g を、図 1 の 3 つ口丸底フラスコ中の無水アセトニトリル 100 ml に溶解した。水素化ナトリウム 0.213 g を  $SRAD$  に注意深く入れた。フラスコを周囲深くドライボックスの外に置き、図 1 の装置の残りに連結した。すべてを連結した後、反応フラスコへのストップコックを開いた。反応混合物を室温で攪拌し、 $SRAD$  を反転して、 $NaH$  をフラスコ中の溶液に供給した。すぐに反応が見られた。5 分間にわたって気体 50 ml を集めた。反応混合物の温度は  $23^\circ$  から  $26^\circ$  へ上昇した。次の 120 分間にわたって、気体の生成は低下し、気体 74 ml をメスシリンダ - に集めた。この期間中、反応混合物の外観は変化した。反応混合物中の細かい残渣は濃密な沈殿に変化し、これが攪拌を停止した時フラスコの底に容易に沈降した。この反応混合物を室温で更に 1 時間攪拌し、この期間中に更に 10 ml の気体を集めた。フラスコをドライボックスに入れ、溶液試料を NMR に供した。フッ素は検出されず、 $CF_3SO_2NH_2$  が不溶性の  $CF_3SO_2NNa$  へ完全に添加したことを示した。

## 【 0 0 7 8 】

## 実施例 7

過剰な  $CF_3SO_2NH_2$  および  $NaOH$  を水中で反応させて  $CF_3SO_2NHNa$  を製造した。水と過剰の  $CF_3SO_2NH_2$  を真空 ( $10^{-3}$  トール、 $0.1 Pa$ ) 下に  $70^\circ$  で除去した。残渣を  $10^{-3}$  トール ( $0.1 Pa$ ) 下に  $70^\circ$  で 16 時間乾燥した。実施例 1 の方法に従い、ドライボックス内部で、磁気攪拌子を有する 250 ml の 2 つ口丸底フラス



コに  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  1.034 g を仕込んだ。この物質を実施例 1 の無水アセトニトリル 100 ml に溶解した。次いで 3 つ口フラスコを 2 つ口フラスコに置き換え、熱電対を省略する以外実施例 1 の方法に従った。反応混合物を室温で攪拌し、SRAD をひっくり返してフラスコ中の溶液に  $\text{NaH}$  を供給した。すぐに反応は起こらなかった。最初の 150 分にわたっては、全量で 10 ml の発生気体を集めるに過ぎなかった。150 分後、気体の発生が始まった。次の 105 分にわたって、更に 135 ml の気体をメスシリンダ - に集めた。この期間中、反応混合物の外観が変化した。反応混合物の細かい残渣は濃密な沈殿に変化し、これが攪拌を停止した時フラスコの底に容易に沈降した。この反応混合物を室温で更に 1 時間攪拌した。この期間中に更に 10 ml の気体を集めた。フラスコをドライボックスに入れ、溶液試料を NMR に供した。フッ素は検出されず、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  が不溶性の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  へ完全に転化したことを示した。

10

【0079】

#### 実施例 8

実施例 1 の方法に従い、ドライボックス内において、250 ml の 3 つ口丸底フラスコに実施例 1 におけるように調製した無水アセトニトリル 75 ml を仕込んだ。 $\text{NaH}$  0.189 g を SRAD に入れた。実施例 1 の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  0.879 g を実施例 1 におけるように調製した無水アセトニトリル 25 ml に溶解し、実施例 1 の熱電対に代わって取り付けられた滴下口 - トに入れた。必要な連結を行った後、反応混合物を室温で攪拌し、 $\text{NaH}$  を溶媒にすぐに添加した。3 時間にわたり、気体 6 ml を集めた。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  溶液を添加し、反応混合物を室温で攪拌し続けた。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  の添加から 1 時間 45 分後に、更に気体 4 ml を集めた。反応混合物は僅かに黄色に変化した。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  の添加から 4 時間後、反応が始まったようにみえた。モノナトリウム塩の添加から 6 時間 40 分後に、添加以来全量で 80 ml の気体を集めた。反応混合物を更に 14 時間 30 分攪拌した。全量で 116 ml の気体を集めた。103 ml が予想量であった。フラスコをドライボックスに入れ、溶液から NMR 試料を集めた。-80.6 ppm に痕跡量に過ぎないフッ素のシグナルが見られ、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  の不溶性の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  への転化が分かった。

20

【0080】

今や明黄色の、黄色がかった固体を含む溶液に PSEPVE 2.120 g を添加した。反応混合物はオレンジ色に代わり、室温で 15 分後に反応混合物は透明になった。細かい沈殿が生成した。1 時間後に NMR 試料を集めた。これは生成物  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  の生成と過剰の PSEPVE を示した。

30

【0081】

#### 対照実施例 1

実施例 1 のドライボックス内で、フラスコに実施例 1 からの  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  0.93 g、 $\text{NaH}$  (アルドリッチ) 0.135 g および無水 THF (アルドリッチ、 $\text{Na}$  金属から蒸留) 20 ml を仕込んだ。反応混合物を室温で 4 時間攪拌し次いでガラスフィルタ - (細かい孔性) を通して濾過した。濾液をフラスコに集め、ドライボックスから取り出した。すべての溶媒を真空 ( $10^{-3}$  トール, 0.1 Pa) 下に除去し、残渣を  $10^{-3}$  トール (0.1 Pa) 下に 24 時間 65 ° に加熱した。 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  を、出発物質の 92.6% に相当する 0.862 g (5.04 モル) を回収した。乾燥した物質をドライボックスに入れ、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  が僅かに THF に溶解する疑いがあるから無水アセトニトリル 50 ml を添加した。物質の大部分はアセトニトリルに溶解し、僅かに痕跡量の固体だけが溶液中に観察された。この残渣を分離する試みはしなかった。10% 以下の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  が室温で 4 時間後に  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$  へ転化されたと推定することは信頼性があるはずである。

40

【0082】

#### 実施例 9

実施例 1 の方法に従い、ドライボックス内において、丸底フラスコに実施例 1 の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  0.866 g を仕込んだ。この物質を無水 THF (アルドリッチ、 $\text{Na}$  金

50

属から蒸留、モレキュラ - シ - プを入れてドライボックス内に貯蔵) 100 ml に溶解した。NaH 0.171 g をSRADに入れた。実施例1にしたがって必要とされる連結をした後、反応混合物を室温で攪拌し、NaHを溶液に添加した。明確な反応は観察されなかった。集められた全水素量 113.3 ml は、標準状態での完全な転化に相当した。集められた気体を時間の関数として表1に示す。

表 1

経過時間 (NaHの添加後)	捕集気体 (ml)	推定 転化率%
45分	4	3.5
2時間50分	10	8.8
5時間45分	10	8.8
21時間45分	18	15.9
26時間15分	25	22.1
32時間45分	28	24.7
47時間	38	33.6
49時間15分	43	38.0
53時間30分	47	41.6
84時間45分	53	46.9
86時間45分	55	48.6
97時間15分	65	57.6
118時間	78	69.0
122時間15分	85	75.2
139時間45分	110	97.3
142時間	114	100.5

10

20

室温で6日後に反応は完結した。この反応フラスコをドライボックスに入れた。

## 【0083】

白色固体を含む無色の反応混合物にPSEPVE 2.51 gを添加した。室温で10分間攪拌した後、反応混合物は透明になった。細かい沈殿が生成した。1時間後にNMR試料を集めた。これは生成物  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  の生成と過剰のPSEPVEを示した。

30

## 【0084】

## 実施例10

実施例1の方法に従い、ドライボックス内において、丸底フラスコに実施例1の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  0.633 gを仕込んだ。この物質を実施例1におけるように調製した無水アセトニトリル 100 ml に溶解した。NaH 0.103 g をSRADに入れた。必要とされる連結をした後、フラスコを50の油浴に浸すことにより反応混合物を加熱・攪拌した。反応混合物を2時間加熱し、フラスコ内の圧力を平衡化させた。バブラーを通して30分間圧力を放出しなかった。加熱2時間後、NaHを溶液に添加した。明確な反応は20分間観察されなかった。20分後反応混合物から気体が遊離した。気体約83 mlの発生は完全な反応に相当すると計算出来た。

40

表 2

経過時間 (NaH添加後)	捕集気体 (ml)
20分	0
25分	25
30分	71
35分	85
1時間 0分	91

1時間後に気体の発生は止まった。捕集された気体の記録を表2に示す。反応混合物を50の油浴温度で更に1時間攪拌したが、気体はもはや蓄積しなかった。反応フラスコ

50

をドライボックス内に入れ、白色残渣上の透明な溶液からNMR試料を採取した。- 80 . 6 p p mに痕跡量に過ぎないフッ素のシグナルがNMRスペクトルのノイズ中に検出された。この結果は、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$ の不溶性の $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ への転化を示した。

#### 【0085】

白色固体を含む無色の反応混合物にPSEPVE 1 . 740 gを添加した。反応混合物は黄色に代わり、室温で10分の攪拌後に反応混合物は透明になった。細かい沈殿が生成した。1時間後にNMR試料を集めた。これは生成物 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ の生成と過剰のPSEPVEを示した。

#### 【0086】

##### 実施例11

実施例1の方法に従い、THF 95 mlおよび無水アセトニトリル5 mlの混合物に溶解した $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHNa}$  1 . 195 gをフラスコに仕込んだ。 $\text{NaH}$  0 . 195 gをSRADに入れた。実施例1の残りの部分を連結した後、フラスコ中の反応物に $\text{NaH}$ を添加した。中間体の反応は観察されなかった。最初の1時間後、全量で4 mlにすぎない気体が発生した。次の5時間にわたって、予想される157 mlの内、全量で7 mlであった。水素気体を集めた。この反応混合物を更に観察せずに室温で全25時間攪拌した。この期間中160 mlの気体を集めた。

#### 【0087】

白色固体を含む無色の反応混合物にPSEPVE 4 . 500 gを添加した。反応混合物は色を変えなかったが、10分間の攪拌後に反応混合物は透明になった。細かい沈殿が生成した。1時間後にNMR試料を集めた。これは生成物 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$ の生成と過剰のPSEPVEを示した。

#### 【0088】

##### 実施例12

実施例1の試薬および装置を使用し、ドライボックス内において、昇華した $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  3 . 033 gを丸底フラスコに入れ、無水アセトニトリル500 mlに溶解した。 $\text{CaH}_2$  (アルドリッチ、90 - 92 %) 1 . 511 gを添加した。この反応混合物を、室温で48時間、磁気攪拌子で攪拌した。この期間の後、反応混合物にはフッ素が検出出来なかった。これは $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ の $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCa})_2$ への完全な転化を示す。

#### 【0089】

PSEPVE 9 . 461 gを添加し、反応混合物を室温で攪拌した。室温で24時間後、生成物への転化は観察されなかった。

#### 【0090】

反応混合物を7日間60 に加熱した。この反応混合物をドライボックス内においてガラスフィルター(中程度の孔性)を通して濾過し、集めた溶液を含むフラスコをドライボックスの外へ取り出した。すべての揮発物を真空( $10^{-3}$  トール, 0 . 1 Pa)下に除去し、ベージュ色の残渣を $10^{-3}$  トール(0 . 1 Pa)下に16時間100 に加熱した。 $\text{CDCl}_3$  中 $^{19}\text{F}$  NMRは構造式 $(\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{Ca}$ を確認した。

収量は1.729 gだった。

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

$(\text{CF}_2^{\text{A}}, \text{A}' = \text{CF}^{\text{B}}\text{OCF}_2^{\text{C}}\text{CF}^{\text{D}}(\text{CF}_3^{\text{E}})\text{OCF}_2^{\text{F}}\text{CF}_2^{\text{G}}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3^{\text{H}})_2\text{Ca}$  : - 114 . 3 , - 122 . 7 p p m (A , 1 F , A' , 1 F) , - 137 . 3 p p m (B , 1 F) , - 79 . 5 p p m ( $\text{CF}_2$  , C , 2 F) , - 145 . 9 p p m (CF , D , 1 F) , - 80 . 9 p p m ( $\text{CF}_3$  , E , 3 F) , - 85 . 5 p p m ( $\text{CF}_2$  , F , 2 F) , - 117 . 6 p p m ( $\text{CF}_2$  , G , 2 F) , - 80 . 6 p p m ( $\text{CF}_3$  , H , 3 F) 。  
MS : 負の電子スプレー : 573 . 89 , (M - Ca) / 2。

#### 【0091】

##### 実施例13

10

20

30

40

50

ドライボックス内において、実施例 1 の方法で作った  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  3.051 g およ  
び実施例 1 のように調製した無水アセトニトリル 100 ml を仕込んだ。水素化ナトリウ  
ム (アルドリッチ) 1.068 g を 5 分間にわたってゆっくりと添加した。この混合物を  
ドライボックス内で室温下に 26 時間攪拌し、フッ素が検出されなくなるまでフッ素 NM  
R で周期的にチェックした。アルドリッチから入手したまま使用した  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$  3,  
27 g をフラスコに添加した。このように生成した反応混合物を室温で 144 時間攪拌し  
た。反応混合物を遠心分離し、すべての揮発物を反応溶液から除去した。残渣を  $10^{-3}$  ト  
ール ( $0.1 \text{ Pa}$ ) 下に 24 時間 110 で乾燥した。残渣を無水アセトニトリル 100  
ml に溶解し、濾紙を通して濾過した。すべての揮発物を溶液から除去した。この残渣を  
 $10^{-3}$  トール ( $0.1 \text{ Pa}$ ) 下に 16 時間 110 で乾燥した。

10

【0092】

NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) および質量分析は構造  $\text{PhSO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  を確認した。

【0093】

収率は 4.284 g であった。

【0094】

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -79.9 ( $\text{CF}_3$ 、3 F)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) : 7.90 ppm (2 H)、7.54 ppm (3 H)。

MS: 負の電子スプレー: 288.09, M - Na。

【0095】

実施例 14

20

実施例 1 におけるように、実施例 1 の方法で作った  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  3.082 g およ  
び実施例 1 のように調製した無水アセトニトリル 100 ml を仕込んだ。水素化ナトリウム  
(アルドリッチ) 1.134 g を 5 分間にわたってゆっくりと添加した。この混合物をド  
ライボックス内で室温下に 16 時間攪拌した。NMR によるとフッ素は検出されなかつた  
。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$  (アルドリッチから入手したまま) 2.025 g をフラスコに添加した  
。このように生成した反応混合物を室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を遠心分離し、す  
べての揮発物を反応溶液から除去した。残渣を  $10^{-3}$  トール ( $0.1 \text{ Pa}$ ) 下に 24 時間  
110 で乾燥した。残渣を無水アセトニトリル 100 ml に溶解し、濾紙を通して濾過  
した。すべての揮発物を溶液から除去した。この残渣を  $10^{-3}$  トール ( $0.1 \text{ Pa}$ ) 下に  
16 時間 110 で乾燥した。収量は 4.20 g であった。

30

【0096】

NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) および質量分析は構造  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{SO}_2\text{CF}_3$  を確認した  
。

【0097】

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -79.7 ( $\text{CF}_3$ 、3 F)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  
2.966 ppm (3 H)。MS: 負の電子スプレー: 226.06, M - Na。

【0098】

実施例 15

< -20 まで冷却した 400 ml のハステロイオ - トクレ - ブに、PSE PVE (15  
0 g) および 0.17 M ヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマ - ペルオキシド 15 ml  
を仕込んだ。容器を密閉し、脱気し、次いで更にフッ素化ビニリデン (64 g) および  
 $\text{CO}_2$  (150 g) を仕込み、室温で 18 時間振盪した。過剰な圧を放出し、粘稠な残渣  
を  $^{19}\text{F}$  NMR (アセトン  $d_6$ ) で分析した。これは明らかに残存モノマ - を示した。P  
SE PVE の推定転化率は約 60% であった。全試料を 100 ( $0.5 \text{ mm}$ ) で数時間  
揮発物の除去をした。試料はむしろ強靱なゴムであり、力をかけると変形した。それはそ  
れ自体の重量下に室温で顕著に流動しなかった。

40

【0099】

$^{19}\text{F}$  NMR (アセトン  $d_6$ ) : +45.5 (s, a = 0.91)、-77.5 ~ -79  
.8 (m, a = 7.00)、-91 ~ -95.5 (m, a = 4.038)、-108 ~ -  
115.9 (m, a = 4.680)、-121.8、-122.3、および -122.8

50

(一連のブロードな $m$ ,  $a = 1.651$ )、 $-124 \sim -127$  (ブロードな $m$ ,  $a = 0.766$ )、 $-129.5$  ( $a$ ,  $a = 0.0244$ ,  $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)$ フラグメント (末端基) の内部 $CF_2$ )、 $-144$  (ブロードな $m$ ,  $PSEPV E$  側鎖の $CF$ )。積分値は $PSEPV E 24.4$  モル%に一致した。ダイマ-ペルオキシドフラグメントからの末端基は、すべての末端がこの種であると仮定して、コポリマ-の推定 $M_n 106000$ を与える。 $^1H$  NMRは $3.2 \sim 2.7$ のブロードなシグナルだけを示した。

#### 【0100】

このように製造したコポリマ-  $4.47$  gを $10^{-3}$ トール ( $0.1$  Pa) 下に $24$ 時間 $100$  で乾燥した。このポリマ-に無水THF  $100$  mlを添加し、反応混合物を $16$ 時間還流させて、ポリマ-を溶解させた。実施例1に調製した $CF_3SO_2NNa_2$   $1.344$  gを室温で $2$ 時間にわたって添加した。反応混合物を室温で攪拌した。反応混合物は $3$ 時間後に濁りを生じた。続く $6$ 日間にわたって更に $CF_3SO_2NNa_2$   $0.418$  gを添加した。すべての $CF_3SO_2NNa_2$ を添加した後、生成した反応混合物を $50$  に加熱した。 $50$  で $3$ 日後、 $^{19}F$  NMRは反応の完結を示した。

#### 【0101】

反応混合物をドライボックスの外へ取り出し、遠心分離した。僅かに褐色の溶液が暗褐色の残渣から分離出来た。この残渣の分析は、それがほとんど $NaF$ と過剰の $CF_3SO_2NHN a$ 出発物質であることを示した。すべての揮発物を一緒にした溶液から除去し、ベージュ色の残渣を $10^{-3}$ トール ( $0.1$  Pa) 下に $16$ 時間 $110$  に加熱した。収量は $3.8$  gであった。 $^{19}F$  NMR ( $d_8$ -THF)は、ポリマ-のスルホニルフルオリド基のイミドへの完全な転化を示した。 $^{19}F$  NMR ( $d_8$ -THF):  $179 \sim -85$  ppm ( $CF_3SO_2$ 、 $CF_3(CF)$ 、 $2 \times CF_2O$ 、 $10F$ )、 $-90 \sim -135$  ppm ( $CF_2SO_2$ 、 $VF_2$ フッ素)、 $-146.0$  ppm ( $CF(CF_3)$ 、 $1F$ ) ; 積分値はポリマ-における $PSEPV E$ -イミドが $24\%$ であることを示した。 $^1H$  NMR ( $d_8$ -THF):  $2 \sim 3.8$  ppm ( $VF_2$ プロトン)。

#### 【0102】

##### 実施例16

$CH_2=CHCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ を、グオ(Guo)ら、フアシュエ・シュエバオ(Huaxue Xuebao)、 $42(6)$ 、 $592-5(1984)$ の教示に従って合成した。

#### 【0103】

実施例1におけるように、丸底フラスコに実施例1の方法で作った $CF_3SO_2NNa_2$   $2.02$  gおよび実施例1のように調製した無水アセトニトリル $60$  mlを仕込んだ。 $CH_2=CHCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$   $3.73$  gを $5$ 分間にわたって滴下した。 $20-25$ 分後、混合物は透明になり、次いで沈殿を生じた。この混合物を室温で $3$ 時間攪拌した。反応混合物をドライボックスの中で濾紙により濾過した。すべての揮発物を除去し、白色の残渣を $10^{-3}$ トール ( $0.1$  Pa) 下に $16$ 時間 $100$  まで加熱した。収量は $3.635$  gであった。 $^{19}F$  NMR ( $CD_3CN$ )は構造 $CH_2=CHCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2N(Na)SO_2CF_3$ の生成を確認した。

$^{19}F$  NMR ( $CD_3CN$ ):

$CH_2=CHCH_2CF_2ACF_2BOCF_2CF_2DSO_2N(Na)SO_2CF_3E$ :  $-80.60$  ppm ( $CF_3$ 、 $E$ 、 $3F$ )、 $-82.77$  ( $CF_2$ 、 $C$ 、 $2F$ )、 $-88.90$  ppm ( $CF_2$ 、 $B$ 、 $2F$ )、 $-118.31$  ppm ( $2 \times CF_2$ 、 $A+D$ 、 $4F$ )。

$^1H$  NMR ( $CD_3CN$ ):  $CH_2A=CHBCH_2CCF_2CF_2OCF_2$ :  $2.87$  ppm ( $CH_2$ 、 $C$ 、 $tdt$ 、 $2H$ )、 $5.26$  ppm ( $CH_2$ 、 $A$ 、 $2F$ )および $5.74$  ppm ( $CH$ 、 $B$ 、 $1F$ )。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の特別な具体例に記述される反応から発生する水素ガスの容積を決定するために用いる装置を示す。

10

20

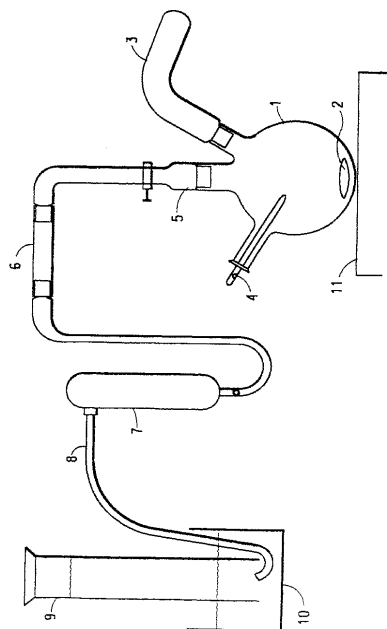
30

40

50

【図 1】

FIG. 1



---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ブラウ, ハンネ・アンナ・カタリナ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 9 ウイルミントン・エフヘブンロード 2 1 0 0

審査官 関 美祝

(56)参考文献 特表平 0 3 - 5 0 1 8 6 0 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 8 1 4 3 6 ( J P , A )

特開平 1 1 - 2 0 9 3 3 8 ( J P , A )

特表 2 0 0 3 - 5 1 4 8 9 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 303/38

C07C 311/48

C08F 214/2

C08L 27/12