

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/062193

発行日 令和1年7月11日(2019.7.11)

(43) 国際公開日 平成30年4月5日(2018.4.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 34/02 (2006.01)	CO8F 34/02	4H006
CO7D 317/42 (2006.01)	CO7D 317/42	4J100
CO7C 39/06 (2006.01)	CO7C 39/06	
CO7C 15/02 (2006.01)	CO7C 15/02	
CO7C 49/603 (2006.01)	CO7C 49/603	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

出願番号 特願2018-542600 (P2018-542600)	(71) 出願人 000000044 AGC株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/034770	
(22) 国際出願日 平成29年9月26日(2017.9.26)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-189905 (P2016-189905)	(74) 代理人 110001634 特許業務法人 志賀国際特許事務所
(32) 優先日 平成28年9月28日(2016.9.28)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 齋藤 貢 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
	(72) 発明者 橋本 和可子 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内
	Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB83 FC52 FE13
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モノマー組成物および含フッ素ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

環構造モノマーへの重合禁止剤の溶解性が良く、保管中の環構造モノマーの安定性がよく、蒸留によって環構造モノマーと重合禁止剤とを分離しやすいモノマー組成物；該モノマー組成物からの分子量の高い含フッ素ポリマーの製造方法の提供。

特定の環構造モノマーと、重合禁止剤とを含み、重合禁止剤が、(a) 1～4個の置換基を有する6員環の不飽和環状炭化水素である、(b) 置換基として、t-ブチル基、メチル基、イソプロペニル基、オキシ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する、(c) 置換基の1種としてオキシ基を有する場合、オキシ基以外の置換基として、t-ブチル基およびメチル基のいずれか一方または両方を有する、(d) 置換基として水酸基を有する場合、該水酸基は1個のみである、を満足する重合禁止剤である、モノマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

環構造モノマーと、重合禁止剤とを含み、

前記環構造モノマーが、下式 (m11) で表される化合物、下式 (m12) で表される化合物および下式 (m13) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーであり、

前記重合禁止剤が、下記要件 (a) ~ (d) を満足する重合禁止剤である、モノマー組成物。

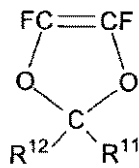
(a) 1 ~ 4 個の置換基を有する 6 員環の不飽和環状炭化水素である。

(b) 前記置換基として、t-ブチル基、メチル基、イソプロペニル基、オキシ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する。

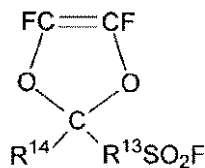
(c) 前記置換基の 1 種としてオキシ基を有する場合、オキシ基以外の置換基として、t-ブチル基およびメチル基のいずれか一方または両方を有する。

(d) 前記置換基として水酸基を有する場合、該水酸基は 1 個のみである。

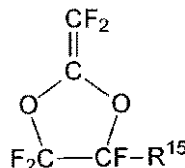
【化 1】



(m11)



(m12)



(m13)

ただし、式 (m11)、下式 (m12) 式 (m13) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 10 のペルフルオロアルキル基または炭素数 2 ~ 10 のペルフルオロアルキル基の炭素 - 炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基であり、 R^{13} は、単結合、炭素数 1 ~ 10 のペルフルオロアルキレン基または炭素数 2 ~ 10 のペルフルオロアルキレン基の炭素 - 炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基である。

【請求項 2】

前記環構造モノマーの割合が、前記モノマー組成物の全量に対し、90 ~ 99.99 質量%である、請求項 1 に記載のモノマー組成物。

【請求項 3】

前記重合禁止剤の割合が、前記モノマー組成物の全量に対し、0.01 ~ 10 質量%である、請求項 1 または 2 に記載のモノマー組成物。

【請求項 4】

前記環構造モノマーが、前記式 (m11) で表される化合物または前記式 (m12) で表される化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のモノマー組成物。

【請求項 5】

前記式 (m11) で表される化合物が、下式 (m11-1) で表される化合物、下式 (m11-2) で表される化合物、または下式 (m11-3) で表される化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のモノマー組成物。

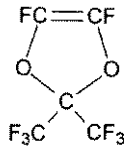
10

20

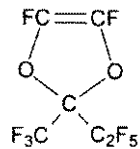
30

40

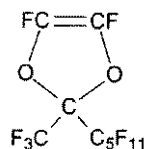
【化 2】



(m11-1)



(m11-2)

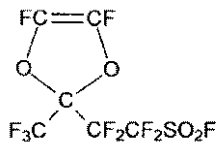


(m11-3)

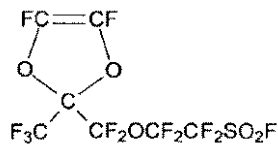
【請求項 6】

前記式 (m 1 2) で表される化合物が、下式 (m 1 2 - 1) で表される化合物、または下式 (m 1 2 - 2) で表される化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のモノマー組成物。 10

【化 3】



(m12-1)



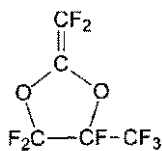
(m12-2)

20

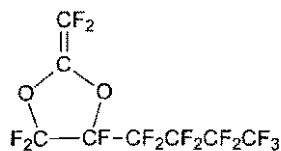
【請求項 7】

前記式 (m 1 3) で表される化合物が、下式 (m 1 3 - 1) で表される化合物、または下式 (m 1 3 - 2) で表される化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のモノマー組成物。

【化 4】



(m13-1)



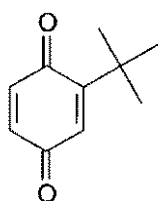
(m13-2)

30

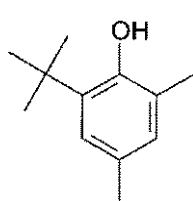
【請求項 8】

前記重合禁止剤が、下式 (i - 1) で表される化合物、下式 (i - 2) で表される化合物、下式 (i - 3) で表される化合物および下式 (i - 4) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合禁止剤である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のモノマー組成物。

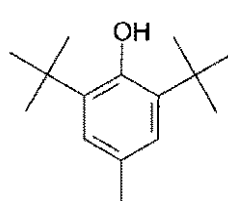
【化 5】



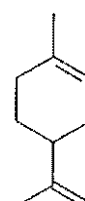
(i-1)



(i-2)



(i-3)



(i-4)

40

【請求項 9】

50

前記重合禁止剤が、前記式 (i - 1) で表される化合物、前記式 (i - 2) で表される化合物および前記式 (i - 3) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合禁止剤である、請求項 8 に記載のモノマー組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のモノマー組成物を蒸留して前記環構造モノマーを分離し、次いで、該環構造モノマーを含むモノマー成分を重合させる、含フッ素ポリマーの製造方法。

【請求項 11】

前記モノマー組成物を、単蒸留、充填塔付単蒸留、または精製蒸留で蒸留する、請求項 10 に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

10

【請求項 12】

含フッ素ポリマーが、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の固体高分子電解質膜もしくは触媒層に含ませる電解質材料である、請求項 10 または 11 に記載の含フッ素ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマー組成物および含フッ素ポリマー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の膜電極接合体の触媒層や固体高分子電解質膜に含ませる電解質材料としては、膜電極接合体の発電特性に優れる点から、環構造を有しかつイオン交換基を有する含フッ素ポリマーが提案されている（たとえば、特許文献 1、2 参照）。

20

【0003】

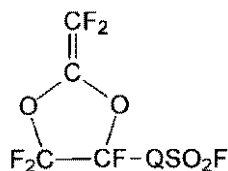
環構造を有する含フッ素ポリマーは、環構造モノマーを含むモノマー成分を重合することによって得られる。

環構造モノマーは、重合反応性が高いため、保管する際には、重合禁止剤が添加される。たとえば、下式 (m 1 4) で表される環構造モノマーに下式 (i ' - 1) で表される化合物等の重合禁止剤を添加することが開示されている（特許文献 3、4）。

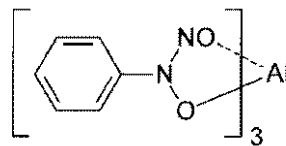
【0004】

30

【化 1】



(m14)



(i'-1)

【0005】

40

ただし、式 (m 1 4) 中、Q は、単結合、ペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアルキレン基の炭素 - 炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】国際公開第 2014 / 175123 号

【特許文献 2】日本特許第 5609874 号公報

【特許文献 3】日本特許第 5807493 号公報

【特許文献 4】日本特許第 5807494 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、式 (m 1 1) で表される化合物等の重合禁止剤を、式 (m 1 4) で表される化合物以外の環構造モノマー、たとえば、後述する式 (m 1 1) で表される化合物、式 (m 1 2) で表される化合物または式 (m 1 3) で表される化合物に添加した場合、下記の問題の1つ以上が発生することがある。

- ・環構造モノマーへの重合禁止剤の溶解性が悪い。
- ・保管中の環構造モノマーの安定性が悪い。
- ・蒸留によって環構造モノマーと重合禁止剤とを分離しにくい。環構造モノマー中に重合禁止剤が多く残留すると、分子量の高い含フッ素ポリマーを得ることができない。

10

【0008】

本発明は、環構造モノマーへの重合禁止剤の溶解性がよく、保管中の環構造モノマーの安定性がよく、蒸留によって環構造モノマーと重合禁止剤とを分離しやすいモノマー組成物；分子量の高い含フッ素ポリマーを得ることができる含フッ素ポリマーの製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、下記の態様を有する。

< 1 > 環構造モノマーと、重合禁止剤とを含み；前記環構造モノマーが、下式 (m 1 1) で表される化合物、下式 (m 1 2) で表される化合物および下式 (m 1 3) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーであり；前記重合禁止剤が、下記要件 (a) ~ (d) を満足する重合禁止剤である、モノマー組成物。

20

(a) 1 ~ 4 個の置換基を有する6員環の不飽和環状炭化水素である。

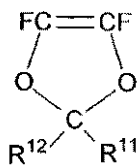
(b) 前記置換基として、t - ブチル基、メチル基、イソプロピル基、オキシ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する。

(c) 前記置換基の1種としてオキシ基を有する場合、オキシ基以外の置換基として、t - ブチル基およびメチル基のいずれか一方または両方を有する。

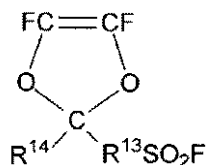
(d) 前記置換基として水酸基を有する場合、該水酸基は1個のみである。

【化2】

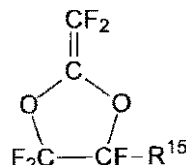
30



(m11)



(m12)



(m13)

ただし、上記式中、R¹¹、R¹²、R¹⁴およびR¹⁵は、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1~10のペルフルオロアルキル基または炭素数2~10のペルフルオロアルキル基の炭素-炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基であり；R¹³は、単結合、炭素数1~10のペルフルオロアルキレン基または炭素数2~10のペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基である。

40

< 2 > 前記環構造モノマーの割合が、前記モノマー組成物の全量に対し、90~99.99質量%である、前記< 1 >のモノマー組成物。

< 3 > 前記重合禁止剤の割合が、前記モノマー組成物の全量に対し、0.01~10質量%である、前記< 1 >または< 2 >のモノマー組成物。

< 4 > 前記環構造モノマーが、前記式 (m 1 1) で表される化合物または前記式 (m 1 2) で表される化合物である、前記< 1 >~< 3 >のいずれかのモノマー組成物。

< 5 > 前記式 (m 1 1) で表される化合物が、後記式 (m 1 1 - 1) で表される化合物、後記式 (m 1 1 - 2) で表される化合物、または後記式 (m 1 1 - 3) で表される化合

50

物である、前記< 1 > ~ < 4 >のいずれかのモノマー組成物。

< 6 >前記式 (m 1 2) で表される化合物が、後記式 (m 1 2 - 1) で表される化合物、または後記式 (m 1 2 - 2) で表される化合物である、前記< 1 > ~ < 4 >のいずれかのモノマー組成物。

< 7 >前記式 (m 1 3) で表される化合物が、後記式 (m 1 3 - 1) で表される化合物、または後記式 (m 1 3 - 2) で表される化合物である、前記< 1 > ~ < 3 >のいずれか一項に記載のモノマー組成物。

< 8 >前記重合禁止剤が、後記式 (i - 1) で表される化合物、後記式 (i - 2) で表される化合物、後記式 (i - 3) で表される化合物および後記式 (i - 4) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合禁止剤である、前記< 1 > ~ < 7 >のいずれかのモノマー組成物。

< 9 >前記重合禁止剤が、後記式 (i - 1) で表される化合物、後記式 (i - 2) で表される化合物および後記式 (i - 3) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合禁止剤である、前記< 4 >のモノマー組成物。

< 10 >前記< 1 > ~ < 9 >のいずれかのモノマー組成物を蒸留して前記環構造モノマーを分離し、該環構造モノマーを含むモノマー成分を重合させる、含フッ素ポリマーの製造方法。

< 11 >前記モノマー組成物を、単蒸留、充填塔付単蒸留、または精製蒸留で蒸留する、前記< 10 >の含フッ素ポリマーの製造方法。

< 12 >含フッ素ポリマーが、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の固体高分子電解質膜もしくは触媒層に含ませる電解質材料である、前記< 10 >または< 11 >の含フッ素ポリマーの製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明のモノマー組成物は、環構造モノマーへの重合禁止剤の溶解性がよく、保管中の環構造モノマーの安定性がよく、蒸留によって環構造モノマーと重合禁止剤とを分離しやすい。また、本発明の含フッ素ポリマーの製造方法によれば、分子量の高い含フッ素ポリマーを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書において、以下の用語の定義および記載の仕方が適用される。

式 (m 1 1) で表される化合物を、化合物 (m 1 1) とも記し、他の式で表される化合物も同様に記す。

「単位」とは、モノマーが重合することによって形成された該モノマーに基づく原子団を意味する。単位は、モノマーの重合反応によって直接形成された原子団、および、ポリマーを処理することによって該単位の一部が別の構造に変換された原子団を意味する。

「イオン交換基」とは、該基に含まれる陽イオンの一部が、他の陽イオンに交換しうる基を意味し、例えば、スルホン酸基、スルホンイミド基、スルホンメチド基、カルボン酸基等が挙げられる。

【0012】

「スルホン酸基」は、 $-SO_3^-H^+$ および / または $-SO_3^-M^+$ (ただし、 M^+ は、一価の金属イオン、または1以上の水素原子が炭化水素基と置換されていてもよいアンモニウムイオンである。) を意味する。

「~」で表される数値範囲は、「~」の前後の数値を下限値または上限値とする数値範囲を意味する。

「TQ値」は、ポリマーの分子量および軟化温度の指標である。TQ値が大きいほど分子量が大きいことを示す。長さ1mm、内径1mmのノズルを用い、2.94MPaの押し出し圧力の条件で、溶融押し出しを行った際のポリマーの押し出し量が $100\text{mm}^3/\text{秒}$ となる温度である。

【0013】

10

20

30

40

50

<モノマー組成物>

本発明のモノマー組成物は、特定の環構造モノマーと、特定の重合禁止剤とを含む。

本発明のモノマー組成物は、必要に応じて他のモノマー、他の重合禁止剤、環状モノマーの製造上の不可避不純物等の他の成分を含んでいてもよい。

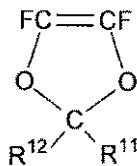
【0014】

特定の環構造モノマーは、化合物(m11)、化合物(m12)および化合物(m13)からなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーである。環構造モノマーとしては、燃料電池における発電特性が良好である点から、化合物(m11)、または化合物(m12)が好ましい。モノマーの合成が容易である点から、化合物(m11)または化合物(m13)が好ましい。

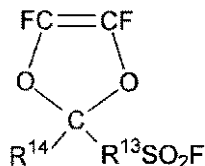
10

【0015】

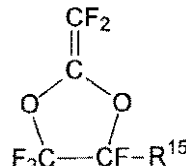
【化3】



(m11)



(m12)



(m13)

20

【0016】

R¹¹は、上記に定義したとおりである。上記定義におけるペルフルオロアルキル基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。R¹¹としては、炭素数1~5のペルフルオロアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

【0017】

R¹²およびR¹⁴は、上記に定義したとおりである。上記定義におけるペルフルオロアルキル基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。R¹²およびR¹⁴としては、それぞれ独立に、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0018】

R¹³は、上記に定義したとおりである。上記定義におけるペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。R¹³としては、炭素数2~4のペルフルオロアルキレン基または炭素数3~4のペルフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基が好ましい。

30

【0019】

R¹⁵は、上記に定義したとおりである。上記定義におけるペルフルオロアルキル基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。R¹⁵としては、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基または炭素数2~4のペルフルオロアルキル基の炭素-炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基が好ましく、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

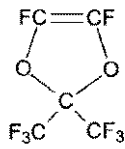
40

【0020】

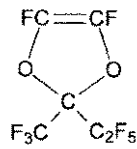
化合物(m11)としては、たとえば、化合物(m11-1)~(m11-6)が挙げられる。分子量が小さいことによる高イオン交換容量化、沸点が低いことによるモノマー回収性の点から、化合物(m11-1)、化合物(m11-2)または化合物(m11-3)が好ましく、化合物(m11-1)がより好ましい。

【0021】

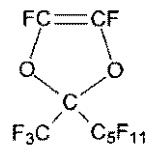
【化4】



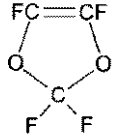
(m11-1)



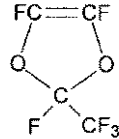
(m11-2)



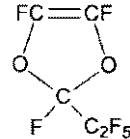
(m11-3)



(m11-4)



(m11-5)



(m11-6)

10

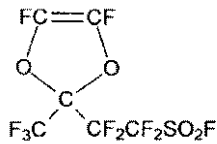
【0022】

化合物(m12)としては、たとえば、化合物(m12-1)、(m12-2)が挙げられる。

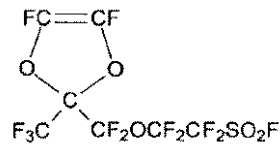
【0023】

20

【化5】



(m12-1)



(m12-2)

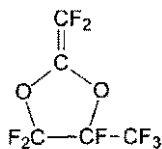
【0024】

30

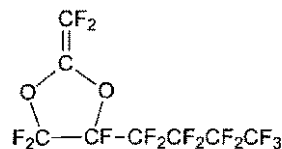
化合物(m13)としては、たとえば、化合物(m13-1)、(m13-2)が挙げられる。分子量が小さいことによる高イオン交換容量化、沸点が低いことによるモノマー回収性の点から、化合物(m13-1)が好ましい。

【0025】

【化6】



(m13-1)



(m13-2)

40

【0026】

化合物(m11)は、Macromolecule, 第26巻, 第22号, 1993年, p. 5829-5834; 日本特開平6-92957号公報等に記載された方法により合成できる。

化合物(m12)は、日本特開2006-152249号公報等に記載された方法により合成できる。

化合物(m13)は、国際公開第2000/056694号; Izvestiya A

50

k a d e m i i N a u k S S S R , S e r i y a K h i m i c h e s k a y a , 1
9 8 9 年 , 第 4 卷 , p . 9 3 8 - 4 2 等に記載された方法により合成できる。

【 0 0 2 7 】

特定の重合禁止剤は、上記した要件 (a) ~ (d) を満足する重合禁止剤である。なかでも、それぞれ、下記の (a ') ~ (d ') を満足するものが好ましい。

(a ') 3 または 4 個の置換基を有する 6 員環の不飽和環状炭化水素である。

(b ') 置換基として、*t*-ブチル基、メチル基、オキシ基 (= O) および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を有する。

(c ') 置換基の 1 種としてオキシ基を有する場合、オキシ基以外の置換基として、*t*-ブチル基を有する。

10

(d ') 置換基として水酸基を有する場合、水酸基は 1 個のみであり、該水酸基以外の置換基として、*t*-ブチル基、メチル基または *t*-ブチル基とメチル基の両方を有する。

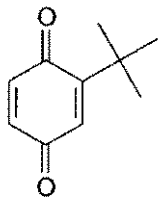
【 0 0 2 8 】

要件 (a) ~ (d) を満足する重合禁止剤としては、たとえば、2-*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノン (化合物 (i - 1))、6-*t*-ブチル-2,4-キシレノール (化合物 (i - 2))、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (化合物 (i - 3))、*p*-メンタ-1,8-ジエン (化合物 (i - 4))、2,5-ジ-*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノン (化合物 (i - 5))、2,6-ジ-*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノン (化合物 (i - 6)) 等が挙げられる。

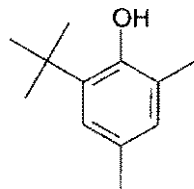
20

【 0 0 2 9 】

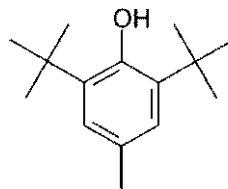
【 化 7 】



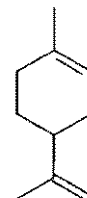
(i-1)



(i-2)

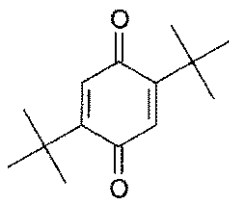


(i-3)

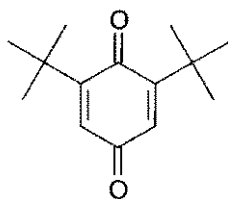


(i-4)

30



(i-5)



(i-6)

【 0 0 3 0 】

重合禁止剤としては、環構造モノマーの保管安定性が良好である点、環構造モノマーへの溶解性が良好である点、環構造モノマーとの分離性が良好である点から、化合物 (i - 1)、化合物 (i - 2)、化合物 (i - 3) および化合物 (i - 4) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、化合物 (i - 1)、化合物 (i - 2) および化合物 (i - 3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種がより好ましい。

40

【 0 0 3 1 】

環構造モノマーの (含有) 割合は、モノマー組成物の全量に対して、90 ~ 99.99 質量 % が好ましく、95 ~ 99.95 質量 % がより好ましく、98 ~ 99.95 質量 % がさらに好ましい。該割合が前記範囲の下限値以上であれば、分子量の高い含フッ素ポリマーを合成することができる。該割合が前記範囲の上限値以下であれば、他の成分による効果を損ないにくい。

50

【0032】

重合禁止剤の(含有)割合は、モノマー組成物の全量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましく、0.05～2質量%がさらに好ましい。該割合が前記範囲の下限値以上であれば、保管中の環構造モノマーの安定性に優れる。該割合が前記範囲の上限値以下であれば、環構造モノマーへの重合禁止剤の溶解性に優れる。

他の成分の(含有)割合は、モノマー組成物の全量に対して、0～9.99質量%が好ましく、0～4.95質量%がより好ましく、0質量%がさらに好ましい。

【0033】

以上説明した本発明のモノマー組成物にあっては、要件(a)～(d)を満足する重合禁止剤を含むため、環構造モノマーへの重合禁止剤の溶解性がよく、保管中の環構造モノマーの安定性がよく、蒸留によって環構造モノマーと重合禁止剤とを分離しやすい。すなわち、置換基として2個以上の水酸基や、縮合環等を有する重合禁止剤は、極性が高すぎるため、環構造モノマーへの溶解性が悪いが、要件(a)～(d)を満足する重合禁止剤は、環構造モノマーと相溶しやすい極性をもつため、環構造モノマーへの溶解性がよい。要件(a)～(d)を満足する重合禁止剤は系中に均一に存在しやすいため、環構造モノマーの重合が効率的に抑制され、保管中の環構造モノマーの安定性がよくなる。要件(a)～(d)を満足する重合禁止剤は、置換基を有する分だけ分子量が大きくなるため、また、オキソ基や水酸基を有する場合には、水素結合等の化学的な相互作用等の影響により、沸点が高く、環構造モノマーとの沸点の差が大きくなることから、蒸留によって環構造モノマーと分離しやすい。

10

20

【0034】

<含フッ素ポリマーの製造方法>

本発明の含フッ素ポリマーの製造方法は、本発明のモノマー組成物を蒸留して環構造モノマーを分離し、該環構造モノマーを含むモノマー成分を重合させる方法である。

含フッ素ポリマーの製造方法としては、たとえば、モノマー組成物を蒸留して環構造モノマーと重合禁止剤とを分離した後、環構造モノマーを含むモノマー成分を、重合開始剤の存在下に重合して、含フッ素ポリマーおよび未反応の環構造モノマーを含む混合物を得て、混合物から環構造モノマーを回収して、含フッ素ポリマーを得た後、必要に応じて該含フッ素ポリマーを洗浄媒体にて洗浄する方法が挙げられる。

30

【0035】

モノマー組成物を蒸留する方法としては、単蒸留、充填塔付単蒸留、精製蒸留等の公知の蒸留法が挙げられる。蒸留の際の温度、圧力等は、環構造モノマーおよび重合禁止剤の沸点等に応じて適宜設定すればよい。

【0036】

含フッ素ポリマーの製造におけるモノマー成分としては、蒸留により、モノマー組成物から分離された環構造モノマーをそのまま用いてもよく、該環構造モノマーと、これ以外のモノマーとを混合して用いてもよい。

モノマー成分は、上述した特定の環構造モノマーを含む。モノマー成分は、必要に応じて、後述の他の環構造モノマー、 $-SO_2F$ 基を有しかつ環構造を有しないモノマーおよび後述の他のモノマーをさらに含んでもよい。他の環構造モノマーとしては $-SO_2F$ 基を有しかつ環構造を有するモノマーが好ましい。

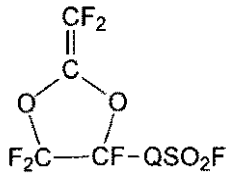
40

モノマー成分は、得られる含フッ素ポリマーを膜電極接合体の触媒層や固体高分子電解質膜に含ませる電解質材料の前駆体として用いる点から、 $-SO_2F$ 基を有しかつ環構造を有するモノマーおよび $-SO_2F$ 基を有しかつ環構造を有しないモノマーのいずれか一方または両方を含むことが好ましい。

【0037】

他の環構造モノマーとしては、 $-SO_2F$ 基を有しかつ環構造を有するモノマーが好ましい。たとえば、化合物(m14)が挙げられる。

【化 8】



(m14)

【 0 0 3 8】

10

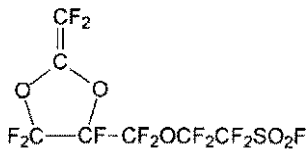
式 (m14) 中、Q は、単結合、炭素数 1 ~ 10 のペルフルオロアルキレン基または炭素数 2 ~ 10 のペルフルオロアルキレン基の炭素 - 炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基である。前記ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。Q としては、炭素数 2 ~ 4 のペルフルオロアルキレン基または炭素数 3 ~ 4 のペルフルオロアルキレン基の炭素 - 炭素結合間にエーテル性の酸素原子を有する基が好ましい。

【 0 0 3 9】

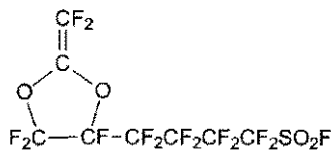
化合物 (m14) としては、たとえば、化合物 (m14-1) ~ (m14-3) が挙げられる。

【化 9】

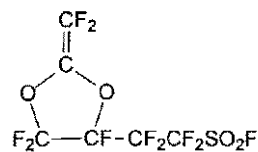
20



(m14-1)



(m14-2)



(m14-3)

【 0 0 4 0】

30

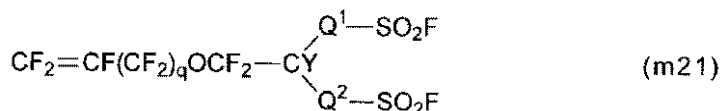
化合物 (m14) は、国際公開第 2003/037885 号、日本特開 2005-314388 号公報、日本特開 2009-040909 号公報等に記載された方法により合成できる。

【 0 0 4 1】

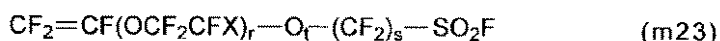
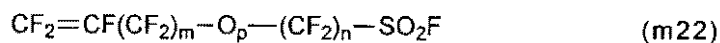
-SO₂F 基を有しかつ環構造を有しないモノマーとしては、たとえば、化合物 (m21)、化合物 (m22)、化合物 (m23) が挙げられる。

【 0 0 4 2】

【化 10】



40



【 0 0 4 3】

式 (m21) 中、q は、0 または 1 である。Y は、フッ素原子または 1 価のペルフルオロ有機基である。Y は、フッ素原子、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭

50

素数 1 ~ 6 の直鎖のペルフルオロアルキル基であることが好ましい。

Q¹ は、エーテル性の酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキレン基である。

Q² は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有してもよいペルフルオロアルキレン基である。

Q¹、Q² のペルフルオロアルキレン基がエーテル性の酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1 個であってもよく、2 個以上であってもよい。また、該酸素原子は、ペルフルオロアルキレン基の炭素原子 - 炭素原子結合間に挿入されていてもよく、炭素原子結合末端に挿入されていてもよいが、硫黄原子と直接結合する末端には挿入されない。

ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。

ペルフルオロアルキレン基の炭素数は、1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましい。炭素数が 6 以下であれば、原料の化合物の沸点が低くなり、蒸留精製が容易となる。また、炭素数が 6 以下であれば、含フッ素ポリマーのイオン交換容量の低下が抑えられ、プロトン伝導性の低下が抑えられる。

【0044】

Q² は、エーテル性の酸素原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。Q² がエーテル性の酸素原子を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキレン基であれば、Q² が単結合である場合に比べ、長期にわたって固体高分子形燃料電池を運転した際に、発電性能の安定性に優れる。

Q¹、Q² の少なくとも一方は、エーテル性の酸素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。エーテル性の酸素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキレン基を有する単量体は、フッ素ガスによるフッ素化反応を経ずに合成できるため、収率が良好で、製造が容易である。

【0045】

式 (m22) 中、m は、0 または 1 であって、p が 0 のとき m は 0 である。p は、0 または 1 である。n は、1 ~ 12 の整数である。

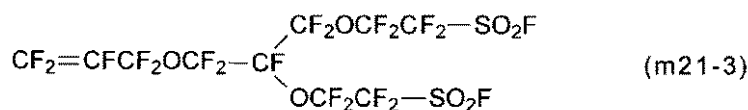
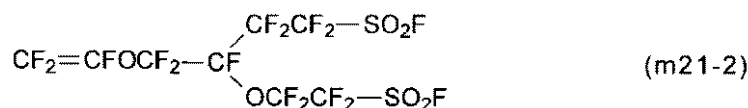
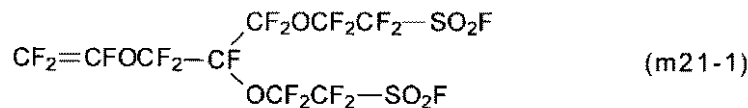
式 (m23) 中、X は、フッ素原子またはトリフルオロメチル基である。r は、1 ~ 3 の整数である。t は、0 または 1 である。s は、1 ~ 12 の整数である。

【0046】

化合物 (m21) としては、含フッ素ポリマーの製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、化合物 (m21-1) ~ (m21-3) が好ましく、化合物 (m21-1) がより好ましい。

【0047】

【化11】



【0048】

化合物 (m22) としては、下記化合物 (m22-1) または (m22-2) が好ましい。

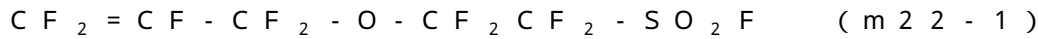
10

20

30

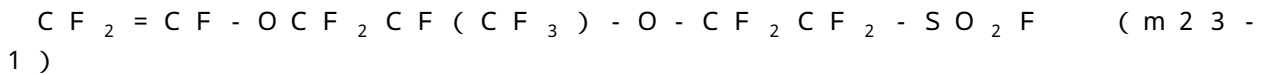
40

50



【0049】

化合物(m23)としては、下記化合物(m23-1)が好ましい。



【0050】

化合物(m21)は、国際公開第2007/013533号、日本特開2008-202039号公報等に記載された方法により合成できる。

化合物(m22)、化合物(m23)は、たとえば、D. J. Vaughan著、“Du Pont Innovation”、第43巻、第3号、1973年、P. 10に記載の方法、米国特許第4358412号明細書の実施例に記載の方法等、公知の合成法により製造できる。

【0051】

他のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン(以下、TFEとも記す。)、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)等が挙げられる。他のモノマーとしては、TFEが好ましい。TFEは高い結晶性を有するため、含フッ素ポリマーが含水した際の膨潤を抑える効果があり、含フッ素ポリマーの含水率を低減できる。

【0052】

重合法は、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、バルク重合法等の重合法を用いることができる。重合法としては、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法の場合、反応器内において、重合媒体中で重合開始剤の存在下にモノマー成分を重合して含フッ素ポリマー、未反応の環構造モノマーおよび重合媒体を含む混合物を得る。

重合媒体としては、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル等の溶媒が好ましく、オゾン層に影響のないハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテルがより好ましい。

【0053】

重合開始剤としては、ジアシルペルオキシド類(ジコハク酸ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ペルフルオロ-ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ビス(ペンタフルオロプロピオニル)ペルオキシド等)、アゾ化合物(2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸類、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル等)、ペルオキシエステル類(t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシピバレート等)、ペルオキシジカーボネート類(ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート等)、ハイドロペルオキシド類(ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、t-ブチルハイドロペルオキシド等)、ジアルキルペルオキシド(ジ-t-ブチルペルオキシド、ペルフルオロ-ジ-t-ブチルペルオキシド)等が挙げられる。

【0054】

重合開始剤の使用量は、モノマー成分の全量に対して、0.0001~3質量部が好ましく、0.0001~2質量部がより好ましい。重合開始剤の他に、通常の溶液重合において用いられる分子量調節剤等を添加してもよい。

【0055】

分子量調節剤としては、アルコール類(メタノール、エタノール、2,2,2-トリフ

10

20

30

40

50

ルオロエタノール、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロパノール、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパノール等)、ハイドロカーボン類 (n - ペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン等)、ハイドロフルオロカーボン類 (CF₂H₂等)、ケトン類 (アセトン等)、メルカプタン類 (メチルメルカプタン等)、エステル類 (酢酸メチル、酢酸エチル等)、エーテル類 (ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等) が挙げられる。

分子量調節剤の量は、モノマー成分の全量に対して、0.0001 ~ 50 質量部が好ましく、0.001 ~ 10 質量部がより好ましい。

【0056】

モノマー成分における各モノマーの仕込み割合は、得られる含フッ素ポリマーにおける単位が所望の割合となるように選定される。

10

各モノマーは、一括で仕込んでよく、連続的または断続的に仕込んでよい。

重合温度は、モノマーの種類、仕込み割合等により最適値が選定され得るが、工業的実施に好適であることから、10 ~ 150 が好ましい。重合圧力 (ゲージ圧) は、工業的実施に好適であることから、0.1 ~ 5.0 MPa が好ましい。

【0057】

溶液重合の場合、必要により、従来公知の方法で、混合物から環構造モノマーを回収し、得られた含フッ素ポリマー溶液を凝集媒体と混合して、含フッ素ポリマーを得る。次いで、必要に応じて、含フッ素ポリマーを洗浄媒体にて洗浄する。洗浄媒体や洗浄方法は、特に限定なく、従来公知の方法を用いることができる。

20

【0058】

本発明の製造方法によって得られる含フッ素ポリマーは、前述の特定の環構造モノマーに基づく単位を有する。含フッ素ポリマーは、必要に応じて前述の他の環構造モノマーに基づく単位、-SO₂F 基を有しかつ環構造を有しないモノマーに基づく単位および他のモノマーに基づく単位をさらに有していてもよい。他の環構造モノマーに基づく構成単位としては、-SO₂F 基を有しかつ環構造を有するモノマーに基づく単位を有することが好ましい。

含フッ素ポリマーは、膜電極接合体の触媒層に含ませる電解質材料の前駆体として用いる点からは、環構造を有しかつ -SO₂F 基を有するモノマーに基づく単位、ならびに -SO₂F 基を有しかつ環構造を有しないモノマーに基づく単位のいずれか一方または両方を有することが好ましい。

30

【0059】

-SO₂F 基をイオン交換基に変換した後の含フッ素ポリマーのイオン交換容量は、0.5 ~ 2.5 ミリ当量 / g 乾燥樹脂が好ましく、1.0 ~ 2.0 ミリ当量 / g 乾燥樹脂がより好ましい。イオン交換容量が前記範囲の下限値以上であれば、-SO₂F 基をイオン交換基に変換した後の含フッ素ポリマーの導電性が高くなるため、膜電極接合体の触媒層に用いた場合、十分な電池出力を得ることができる。イオン交換容量が前記範囲の上限値以下であれば、含フッ素ポリマーの製造が容易である。

【0060】

含フッ素ポリマーの TQ 値は、230 ~ 320 が好ましく、250 ~ 300 がより好ましい。該 TQ 値が前記範囲の下限値以上であれば、機械的強度および熱水耐性が良好となりやすい。該 TQ 値が前記範囲の上限値以下であれば、成形しやすく、また -SO₂F 基をイオン交換基に変換した後、含フッ素ポリマーの液状組成物を得られやすい。

40

【0061】

環構造を有しかつイオン交換基を有する含フッ素ポリマーは、環構造を有しかつ -SO₂F 基を有する含フッ素ポリマーの -SO₂F 基をイオン交換基 (スルホン酸基、スルホンイミド基等) に変換することによって製造される。

-SO₂F 基をイオン交換基に変換する方法としては、国際公開第 2011/013578 号に記載の方法が挙げられる。たとえば、-SO₂F 基を酸型のスルホン酸基 (-SO₃H⁺ 基) に変換する方法としては、含フッ素ポリマーの -SO₂F 基を加水分解し

50

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。

【0062】

環構造を有しかつイオン交換基を有する含フッ素ポリマーは、膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜の形成に好適に用いられる。また、他の膜（水電解、過酸化水素製造、オゾン製造、廃酸回収等に用いるプロトン選択透過膜、食塩電解用陽イオン交換膜、レドックスフロー電池の隔膜、脱塩または製塩に用いる電気透析用陽イオン交換膜等）の形成にも用いることができる。

【0063】

以上説明した本発明の含フッ素ポリマーの製造方法にあつては、蒸留によって環構造モノマーと重合禁止剤とを分離しやすい本発明のモノマー組成物を蒸留して環構造モノマーを分離し、該環構造モノマーを含むモノマー成分を重合させる方法であるため、分子量の高い含フッ素ポリマーを得ることができる。

【実施例】

【0064】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例1～4、12～15は、実施例であり、例5～11は、比較例である。

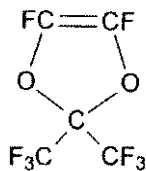
【0065】

<モノマー組成物の評価>

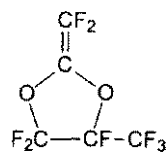
化合物(m11)として、化合物(m11-1)を用意し、また、化合物(m13)として、化合物(m13-1)を用意した。

【0066】

【化12】



(m11-1)



(m13-1)

【0067】

重合禁止剤として、下記のものを用意した。

化合物(i-1)：2-t-ブチル-1,4-ベンゾキノン(東京化成工業社製、試薬)。

化合物(i-2)：6-t-ブチル-2,4-キシレノール(東京化成工業社製、試薬)。

化合物(i-3)：2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(東京化成工業社製、試薬)。

化合物(i-4)：p-メンタ-1,8-ジエン(東京化成工業社製、試薬)。

化合物(i'-1)：アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン(和光純薬工業社製、製品名：Q-1301)。

化合物(i'-2)：4-t-ブチル-1,2-ベンゼンジオール(和光純薬工業社製、試薬)。

化合物(i'-3)：4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(和光純薬工業社製、試薬)。

化合物(i'-4)：1,4-ベンゾキノン(東京化成工業社製、試薬)。

化合物(i'-5)：アンモニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン(和光純薬工業社製、製品名：Q-1300)。

化合物(i'-6)：2-t-ブチルアントラキノン(東京化成工業社製、試薬)。

10

20

30

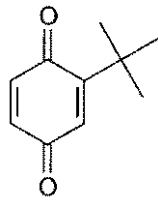
40

50

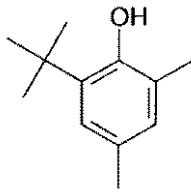
化合物 (i'-7) : 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル (シグマ アルドリッチ社製、試薬)。

【0068】

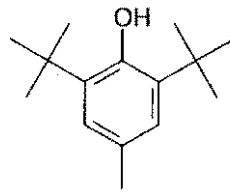
【化13】



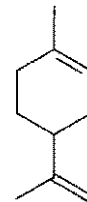
(i-1)



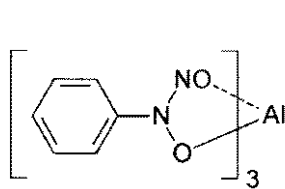
(i-2)



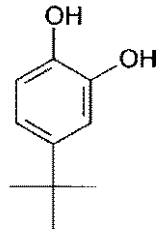
(i-3)



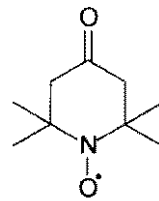
(i-4)



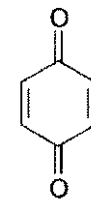
(i'-1)



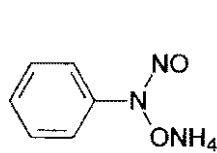
(i'-2)



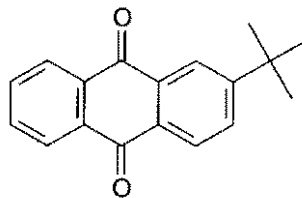
(i'-3)



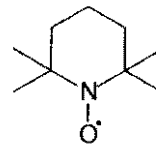
(i'-4)



(i'-5)



(i'-6)



(i'-7)

10

20

【0069】

(例1~11)

化合物 (m11-1) の 10.0 g に対して、表 1 に示す重合禁止剤をいずれも 0.0 1 g を加え、よく攪拌することにより、それぞれ、例 1 ~ 11 のモノマー組成物を得た。

30

(例16~19)

化合物 (m13-1) の 10.0 g に対して、表 3 に示す重合禁止剤をいずれも 0.0 1 g を加え、よく攪拌することにより、それぞれ、例 16 ~ 19 のモノマー組成物を得た。

【0070】

(溶解性)

モノマー組成物を目視で観察し、下記基準にてモノマーへの重合禁止剤の溶解性を評価した。結果を表 1 および表 2 に示す。

：モノマーに重合禁止剤が溶解した。

：モノマーに重合禁止剤が分散した。

x：モノマーに重合禁止剤が溶解せず、分散もしなかった。

40

【0071】

(安定性)

モノマー組成物を空気雰囲気下 40 で 500 時間、密閉容器中で放置した。放置開始直後と放置開始から 50 時間後における、モノマー組成物中の化合物 (m11-1) または (m13-1) の濃度を、ガスクロマトグラフィーで分析した。モノマー組成物の 10.0 1 g に内標として AC2000 (旭硝子社製、アサヒクリン (登録商標) AC-2000) の 0.1 g を添加し、AC2000 に対する化合物 (m11-1) または (m13-1) の質量を決定することで、モノマー組成物中の化合物 (m11-1) または (m1

50

3 - 1) の濃度を決定した。放置開始直後のモノマー組成物中における化合物 (m 1 1 - 1) または (m 1 3 - 1) の濃度に対する、50 時間後の化合物 (m 1 1 - 1) または (m 1 3 - 1) の濃度の低下割合を算出した。結果を表 1 または表 3 に示す。途中でゲル化した場合は、ゲル化が目視で確認された時間を表 1 または表 3 に示す。

【0072】

【表 1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合禁止剤	i-1	i-2	i-3	i-4	i'-1	i'-2	i'-3	i'-4	i'-5	i'-6	i'-7
溶解性	○	○	○	○	△	×	○	○	×	×	○
安定性	濃度低下割合 [%]	1	5	2	2	2.5	—	7.5	—	—	2
	ゲル化 [h]	なし	なし	なし	なし	500	120	240	300	100	9

10

【0073】

< 含フッ素ポリマーの製造 >

(TQ 値)

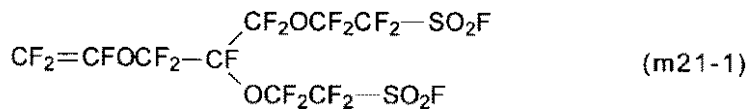
フローテスタ (島津製作所社製、CFT-500D) を用いて、含フッ素ポリマーの押し出し量が 100 mm³ / 秒となる温度を、TQ 値として求めた。

【0074】

化合物 (m 2 1) として、重合禁止剤を含まない、化合物 (m 2 1 - 1) を用意した。

20

【化 1 4】



【0075】

(重合開始剤)

PFB : (C₃F₇COO)₂ (日油社製、PFB、10 時間半減期温度 : 21)。

【0076】

(溶媒)

AC2000 : CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂H、
225cb : CClF₂CF₂CHClF。

【0077】

(例 1 2)

化合物 (m 1 1 - 1) と重合禁止剤を例 1 と同様の比率で調整したモノマー組成物を、100 mL の容器に仕込み、該容器をバルブ付連結管で蒸留装置につなぎ、液体窒素を用いて凍結脱気した。蒸留装置は、ヘリパック No. 1 を 7 cm の高さまで充填した充填塔と受器が連結されている。モノマー組成物が入った容器の上部にあらかじめ前記蒸留装置の充填塔を接続してから凍結脱気を行った。蒸留装置の受器を液体窒素で冷やした後、モノマー組成物が入った容器を徐々に 15 °C まで温めた。充填塔付単蒸留法にて蒸留し、化合物 (m 1 1 - 1) を分離した。分離した後の化合物 (m 1 1 - 1) における重合禁止剤の残存割合は、ガスクロマトグラフィーで分析した。具体的には、ガスクロマトグラフィーで得られた面積から、上記モノマー組成物における重合禁止剤の含有割合 (X) と、分離した後の化合物 (m 1 1 - 1) における重合禁止剤の含有割合 (Y) を算出して、Y / X で計算される値を分離した後の化合物 (m 1 1 - 1) における重合禁止剤の残存割合とした。前記残存割合は、2.1 % であった。

40

【0078】

ジャケットおよび攪拌装置を備えた、0.2 L のステンレス製オートクレーブに、蒸留して分離した上記化合物 (m 1 1 - 1) の 32.37 g、化合物 (m 2 1 - 1) の 131

50

．83 g、およびAC2000の10.0 gを仕込んだ後、液体窒素を用いて、凍結脱気を2回実施した。オートクレーブ内を24 に昇温した後、オートクレーブに0.1 MPa [gauge]の窒素ガスを導入した。圧力が変化しないことを確認した後、オートクレーブにTFEの4.0 gを仕込み、全圧を0.22 MPa [gauge]とした。PFBが2.3質量%となるように225 cbに溶解させた溶液の1.72 gを、オートクレーブに連結した添加ラインより、窒素ガスで加圧して添加した。次いで、該添加ラインを洗浄するため、AC2000の4.52 gを該添加ラインより添加した。オートクレーブの内温を24 、回転数を100 rpmとして、重合した。重合開始から9.4時間後に、系内のガスをパージして、窒素置換を実施した。

【0079】

ジャケットの設定温度を24 、攪拌回転数を10 rpmにし、オートクレーブ内を200 kPa [abs]までゆっくり減圧して、オートクレーブ内の混合液から未反応の化合物(m11-1)、溶媒等を留出させた。留出物を225 cbおよびドライアイスの混合液の冷却トラップに2時間通し、回収した。

【0080】

AC2000の101 gでオートクレーブ内の残渣物を希釈して、回転数50 rpmで3時間攪拌し、ポリマー溶液を得た。

AC2000の430 gおよびメタノールの108 gの凝集媒体(20)に、オートクレーブからの抜き出したポリマー溶液(25)を加え、粒子状の含フッ素ポリマーを形成し、分散液を得た。30分間攪拌した後、分散液の230 gを抜き出し、メタノールの70 gをポリマー粒子分散液に加えた。30分間攪拌した後、ろ過して粒子状の含フッ素ポリマーを得た。

【0081】

粒子状の含フッ素ポリマーを、AC2000の60 gおよびメタノールの25 gの洗浄媒体に加えた後、攪拌およびろ過を行う洗浄を3回繰り返した。

粒子状の含フッ素ポリマーを、80 で16時間真空乾燥した後、240 で16時間真空熱処理し、含フッ素ポリマーの19.82 gを得た。

¹⁹F-NMRによる含フッ素ポリマーの各単位の(含有)割合は、化合物(m21-1)/化合物(m11-1)/TFE=18/67/15(モル比)であった。TQ値は286 であった。結果を表2に示す。

【0082】

(例13~15)

モノマー組成物、蒸留条件、重合条件等を表2に示すように変更した以外は、例12と同様にして含フッ素ポリマーを得た。結果を表2にまとめて示す。

なお、例13の充填塔付単蒸留は、充填物にヘリパックNo.1を用いて、充填塔に7 cmの高さまで充填して、単蒸留と同様の操作で蒸留した。例13において、例12と同様に、蒸留後の化合物(m11-1)を分析したところ、重合禁止剤のピークは確認できなかった。

例14において、例12と同様に、蒸留後の化合物(m11-1)中の重合禁止剤の残存割合を算出したところ、1.3%であった。

例15の精製蒸留は、充填物にヘリパックNo.1を、充填塔に50 cmの高さまで充填して精製蒸留した。例15において、例12と同様に、蒸留後の化合物(m11-1)を分析したところ、重合禁止剤のピークは確認できなかった。

【0083】

10

20

30

40

【表 2】

			例12	例13	例14	例15	
蒸留	モノマー組成物	—	例1	例2	例2	例4	
	蒸留法	—	充填塔付 単蒸留	充填塔付 単蒸留	単蒸留	精製蒸留	
	圧力条件	—	減圧	減圧	減圧	常圧	
	温度	°C	15	15	10	37	
重合	オートクレーブ容量	L	0.2	0.2	0.2	0.2	
	モノマー	TFE	g	4.01	4.04	4.17	4.12
		(m11-1)	g	32.37	32.38	32.37	32.7
		(m21-1)	g	131.83	131.89	131.85	133.13
	重合開始剤溶液濃度	質量%	2.3	2.5	2.5	2.7	
	重合開始剤溶液	g	1.72	1.6	1.6	1.49	
	重合溶媒 AC2000	g	14.52	15.03	15	15	
	重合温度	°C	24	24	24	24	
	重合時間	時間	9.4	9	11.5	11.5	
収量	g	19.82	24.78	23.63	29.04		
構成単位割合	(m21-1)	モル%	18	17	16	19	
	(m11-1)	モル%	67	66	68	72	
	TFE	モル%	15	17	16	9	
TQ 値	°C	286	274	287	291		

10

20

【表 3】

例	16	17	18	19	
重合禁止剤	i-1	i-2	i-3	i-4	
溶解性	○	○	○	○	
安定性	純度低下[%]	1.5	1.5	1.7	1.0
	ゲル化[h]	なし	なし	なし	なし

30

【0084】

表1および表3に見られるように、本発明の特定の重合禁止剤を含む、例1～4および16～19のモノマー組成物では、良好な安定性を示した。一方、本発明の特定の重合禁止剤を含まない例5～11のモノマー組成物においては、十分な安定性が得られず、安定性試験の途中でゲル状物質が確認された。

また、表3に見られるように、例12～15においては、蒸留によって環構造モノマーと重合禁止剤とを充分に分離でき、TQ値の高い含フッ素ポリマーを得ることができた。

【産業上の利用可能性】

40

【0085】

本発明の製造方法で得られた含フッ素ポリマーは、膜電極接合体における触媒層や固体高分子電解質膜、食塩電解用陽イオン交換膜等に用いられる電解質材料の前駆体として有用である。

【0086】

なお、2016年9月28日に出願された日本特許出願2016-189905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。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/034770
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08F34/02(2006.01)i, C07C13/20(2006.01)n, C07C39/06(2006.01)n, C07C50/02(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08C19/00-C08C19/44, C08F6/00-C08F246/00, C08F301/00, C07C13/20, C07C39/06, C07C50/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017 Registered utility model specifications of Japan 1996-2017 Published registered utility model specifications of Japan 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Caplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/080888 A2 (EIPi SYSTEMS, INC.) 04 June 2015, entire text & US 2016/0325493 A1, entire text	1-12
A	JP 2016-509962 A (CARBON3D, INC.) 04 April 2016, entire text & WO 2014/126830 A2, entire text	1-12
A	JP 2016-509963 A (CARBON3D, INC.) 04 April 2016, entire text & WO 2014/126834 A2, entire text	1-12
A	WO 1995/008762 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 30 March 1995, entire text & US 5652147 A, entire text	1-12
P, A	JP 2017-165927 A (KASAI PAINT CO., LTD.) 21 September 2017, entire text (Family: none)	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 25 December 2017 (25.12.2017)		Date of mailing of the international search report 09 January 2018 (09.01.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/034770													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F34/02(2006,01)i, C07C13/20(2006,01)n, C07C39/06(2006,01)n, C07C50/02(2006,01)n															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08C19/00-C08C19/44, C08F6/00-C08F246/00, C08F301/00, C07C13/20, C07C39/06, C07C50/02															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	WO 2015/080888 A2 (EIPI SYSTEMS, INC.) 2015.06.04, 全文 & US 2016/0325493 A1, 全文	1-12													
A	JP 2016-509962 A (カーボンスリーディー, インコーポレイテッド) 2016.04.04, 全文 & WO 2014/126830 A2, 全文	1-12													
A	JP 2016-509963 A (カーボンスリーディー, インコーポレイテッド) 2016.04.04, 全文 & WO 2014/126834 A2, 全文	1-12													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 25.12.2017		国際調査報告の発送日 09.01.2018													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大木 みのり	4J 4871												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 3 4 7 7 0
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 1995/008762 A1 (ダイキン工業株式会社) 1995.03.30, 全文 & US 5652147 A, 全文	1-12
P, A	JP 2017-165927 A (関西ペイント株式会社) 2017.09.21, 全文 (ファミリーなし)	1-12

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 4J100 AA02R AA03R AC23R AC24R AC25R AC26R AC31R AE38Q AR32P AU28P
BA02P BA57P BA57Q BB07P BB12P BB12Q BB18P CA01 CA05 FA06
JA43

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。