

(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2013-209458

(P2013-209458A)

(43) 公開日 平成25年10月10日(2013.10.10)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|-----------------|-------------|
| CO8G 61/12 (2006.01) | CO8G 61/12 | 4FO71 |
| CO8J 5/20 (2006.01) | CO8J 5/20 C F J | 4JO32 |
| HO1M 4/86 (2006.01) | HO1M 4/86 B | 5HO18 |
| HO1M 8/10 (2006.01) | HO1M 8/10 | 5HO26 |
| HO1M 8/02 (2006.01) | HO1M 8/02 P | |

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2012-79316 (P2012-79316)
 (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012.3.30)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 森脇 章太
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内
 (72) 発明者 飛田 憲之
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレン及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新規なイオン交換基を有する重合体を提供すること。

【解決手段】 イオン交換基を有する重合体であり、当該イオン交換基を有する繰り返し単位が

- 1) ポリアリーレンで構成され
- 2) 芳香環にフッ素基とスルホ基との両者が直接結合して
- 3) イオン交換容量が $3.2 \text{ meq/g} \sim 8 \text{ meq/g}$ の範囲であることを特徴とする重合体等。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

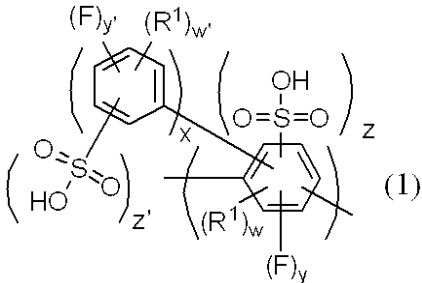
【請求項 1】

イオン交換基を有する重合体であり、当該イオン交換基を有する繰り返し単位が

- 1) ポリアリールで構成され
- 2) 芳香環にフッ素基とスルホ基との両者が直接結合して
- 3) イオン交換容量が $3.2 \text{ meq/g} \sim 8 \text{ meq/g}$ の範囲であることを特徴とする重合体。

【請求項 2】

イオン交換基を有する繰り返し単位が、式 (1)



10

(式中、 w は $0 \sim 2$ の整数を表わす。 w' は $0 \sim 3$ の整数を表わす。 x は $0 \sim 2$ の整数を表わす。 y は $0 \sim 3$ の整数を表わす。 y' は $0 \sim 4$ の整数を表わす。 $y + y'$ は 1 以上の整数を表わす。 z は $0 \sim 3$ の整数を表わす。 z' は $0 \sim 4$ の整数を表わす。 $z + z'$ は 1 以上の整数を表わす。また、 z' が 1 以上の整数の場合、 x は 1 以上の整数を表わす。 R^1 は同一又は相異なり、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリール基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリールオキシ基、炭素数 $2 \sim 8$ のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリール基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリールオキシ基及び炭素数 $2 \sim 8$ のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリール基及び炭素数 $6 \sim 8$ のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい。また、結合位置が隣接する 2 つの R^1 が結合して当該 R^1 が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成していてもよい。) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の重合体。

20

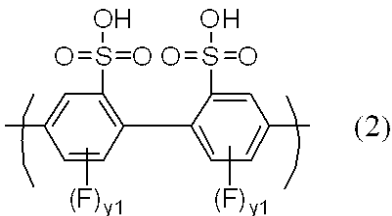
30

【請求項 3】

前記式 (1) 中、 x が 0 であることを特徴とする請求項 2 記載の重合体。

【請求項 4】

式 (1) で表されるイオン交換基を有する繰り返し単位が、式 (2)

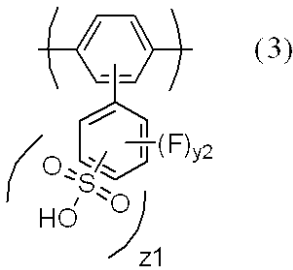


40

(式中、 y_1 は同一又は相異なり、 $1 \sim 3$ の整数を表わす。) で表されることを特徴とする請求項 2 記載の重合体。

【請求項 5】

式 (1) で表されるイオン交換基を有する繰り返し単位が、式 (3)



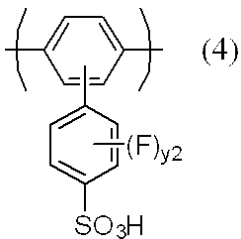
(式中、 y_2 及び z_1 は、1 ~ 4 の整数を表わす。 $y_2 + z_1$ は 2 ~ 5 の整数を表わす。)

10

で表されることを特徴とする請求項 2 記載の重合体。

【請求項 6】

式 (1) で表されるイオン交換基を有する繰り返し単位が、式 (4)



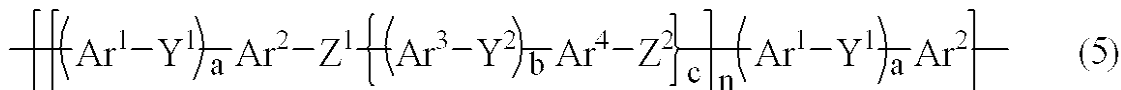
20

(式中、 y_2 は 1 ~ 4 の整数を表わす。)

で表されることを特徴とする請求項 5 記載の重合体。

【請求項 7】

イオン交換基を有する重合体であり、イオン交換基を有さない繰り返し単位が式 (5)



(式中、 a 、 b 及び c は、同一又は相異なって、0 又は 1 を表わす。 n は 5 以上の整数を表わす。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、同一又は相異なって、2 価の芳香族基を表わす。ここで、2 価の芳香族基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 10 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリアル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基；及び、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてもよい。 Y^1 及び Y^2 は、同一又は相異なって、単結合、カルボニル基、スルホニル基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン-9,9-ジイル基を表わす。 Z^1 及び Z^2 は、同一又は相異なって、酸素原子又は硫黄原子を表わす。)

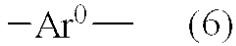
30

40

で表されることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか記載の重合体。

【請求項 8】

イオン交換基を有する重合体であり、イオン交換基を有さない繰り返し単位が式 (6)

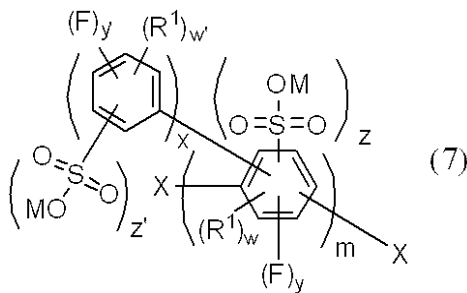


(式中、 Ar^0 は、2価の芳香族基を表わす。ここで、2価の芳香族基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい炭素数1~20のアルキル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい炭素数1~20のアルコキシ基；フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい炭素数6~20のアリール基；及び、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい炭素数2~20のアシル基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい炭素数6~20のアリールオキシ基；及び、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい炭素数2~20のアシル基；からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい。) 10

で表されることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか記載の重合体。

【請求項9】

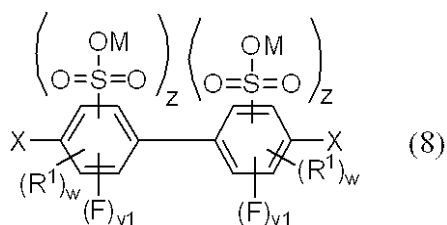
式(7)で表されることを特徴とするジハロスルホ化合物。 20



(式中、 w は0~2の整数を表わす。 w' は0~3の整数を表わす。 x は0~2の整数を表わす。 y は0~2の整数を表わす。 y' は0~4の整数を表わす。 $y + y'$ は1以上の整数を表わす。 z は0~3の整数を表わす。 z' は0~4の整数を表わす。 $z + z'$ は1以上の整数を表わす。また、 z' が1以上の整数の場合、 x は1以上の整数を表わす。 R^1 は炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数6~8のアリール基、炭素数6~8のアリールオキシ基、炭素数2~8のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数6~8のアリール基、炭素数6~8のアリールオキシ基及び炭素数2~8のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数6~8のアリール基及び炭素数6~8のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されているもよい。また、結合位置が隣接する2つの R^1 が結合して当該 R^1 が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成しているもよい。 m は1又は2を表わす。 $-OM$ は $-OM_1$ 又は $-O^-M_2^+$ を表わす。ここで、 M_1 は炭素数1~20のアルキル基を表わす。 M_2^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わす。 X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。) 30

【請求項10】

式(8)で表わされることを特徴とする請求項9記載のジハロスルホ化合物。 40



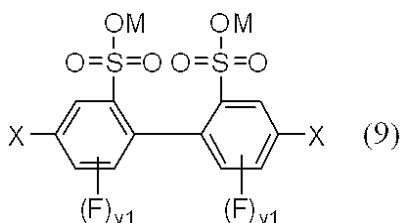
(式中、 w は0～2の整数、 y_1 は1～3の整数を表わす。 z は1～3の整数を表わす。 R^1 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基、炭素数6～8のアリールオキシ基、炭素数2～8のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基、炭素数6～8のアリールオキシ基及び炭素数2～8のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基及び炭素数6～8のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい。また、結合位置が隣接する2つの R^1 が結合して当該 R^1 が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成していてもよい。-OMは-OM₁又は-O⁻M₂⁺を表わす。ここで、M₁は炭素数1～20のアルキル基を表わし、M₂⁺はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わし、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。)

10

【請求項11】

式(9)で表わされることを特徴とする請求項9又は請求項10記載のジハロスルホ化合物。

20

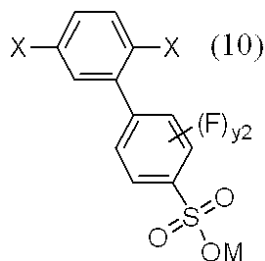


(式中、 y_1 は同一又は相異なり、1～3の整数を表わす。-OMは-OM₁又は-O⁻M₂⁺を表わす。ここで、M₁は炭素数1～20のアルキル基、M₂⁺はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わし、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。)

30

【請求項12】

下記式(10)で表わされることを特徴とする請求項9記載ジハロスルホ化合物。



(式中、 y_2 は1～4の整数を表わす。-OMは-OM₁又は-O⁻M₂⁺を表わす。ここで、M₁は炭素数1～20のアルキル基、M₂⁺はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わし、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。)

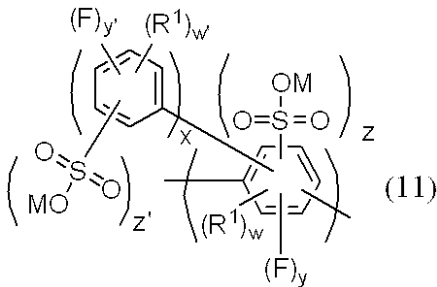
40

【請求項13】

請求項9記載のジハロスルホ化合物を含むモノマー組成物を重合する工程、及び、前記重合工程により得られた重合物が有する式-SO₂OMで示される基を式-SO₂OHで示される基に変換する工程を含むことを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項14】

下記式(11)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする重合体。



(式中、 $-OM$ は $-OM_1$ 又は $-O^+M_2$ を表わす。ここで、 M_1 は炭素数1～20のアルキル基を表わし、 M_2^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わす。 w は0～2の整数を表わす。 w' は0～3の整数を表わす。 x は0～2の整数を表わす。 y は0～3の整数を表わす。 y' は0～4の整数を表わす。 $y+y'$ は1以上の整数を表わす。 z は0～3の整数を表わす。 z' は0～4の整数を表わす。 $z+z'$ は1以上の整数を表わす。また、 z' が1以上の整数の場合、 x は1以上の整数を表わす。 R^1 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基、炭素数6～8のアリールオキシ基、炭素数2～8のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基、炭素数6～8のアリールオキシ基及び炭素数2～8のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基及び炭素数6～8のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい。また、結合位置が隣接する2つの R^1 が結合して当該 R^1 が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成していてもよい。)

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ポリアリーレン及びその製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン交換基を有するポリアリーレンは、固体高分子型燃料電池用の高分子電解質等として有用である。イオン交換基としてスルホ基を有するモノマーとしては、例えば、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、3-(2,5-ジクロロベンゾイル)ベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)等が知られている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等参照)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-270118号公報(実施例)

【特許文献2】特開2007-284653号公報(実施例)

【特許文献3】特開2005-82757号公報(実施例)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、新規なイオン交換基を有する重合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

このような状況下、本発明者らは、スルホ基を有する重合体について鋭意検討した結果、以下の本発明に至った。すなわち、本発明は、

1. イオン交換基を有する重合体であり、当該イオン交換基を有する繰り返し単位が

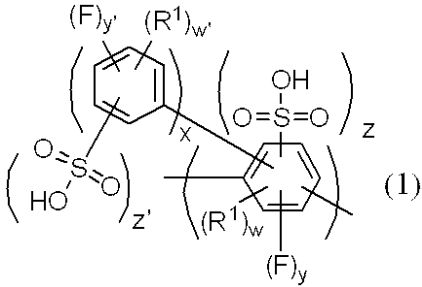
1) ポリアリーレンで構成され

50

2) 芳香環にフッ素基とスルホ基との両者が直接結合して

3) イオン交換容量が $3.2 \text{ meq/g} \sim 8 \text{ meq/g}$ の範囲であることを特徴とする重合体；

2. イオン交換基を有する繰り返し単位が、式(1)



10

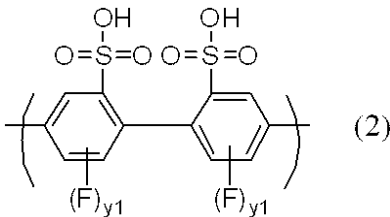
(式中、 w は0～2の整数を表わし、 w' は0～3の整数を表わす。 x は0～2の整数を表わす。 y は0～3の整数を表わし、 y' は0～4の整数を表わし、 $y + y'$ は1以上の整数を表わす。 z は0～3の整数を表わし、 z' は0～4の整数を表わし、 $z + z'$ は1以上の整数を表わす。また、 z' が1以上の整数の場合、 x は1以上の整数を表わす。 R^1 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基、炭素数6～8のアリールオキシ基、炭素数2～8のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基、炭素数6～8のアリールオキシ基及び炭素数2～8のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数6～8のアリール基及び炭素数6～8のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい。また、結合位置が隣接する2つの R^1 が結合して当該 R^1 が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成していてもよい。)

20

で表されることを特徴とする前項1記載の重合体；

3. 前記式(1)中、 x が0であることを特徴とする前項2記載の重合体；

4. 式(1)で表されるイオン交換基を有する繰り返し単位が、式(2)

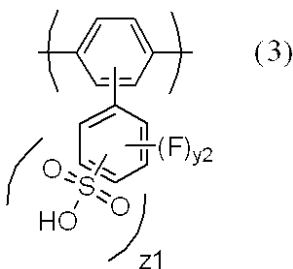


30

(式中、 y_1 は同一又は相異なり、1～3の整数を表わす。)

で表されることを特徴とする前項2記載の重合体；

5. 式(1)で表されるイオン交換基を有する繰り返し単位が、式(3)

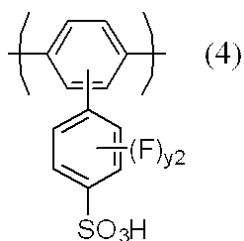


40

(式中、 y_2 及び z_1 は、1～4の整数を表わし、 $y_2 + z_1$ は2～5の整数を表わす。)

で表されることを特徴とする前項2記載の重合体；

6. 式(1)で表されるイオン交換基を有する繰り返し単位が、式(4)

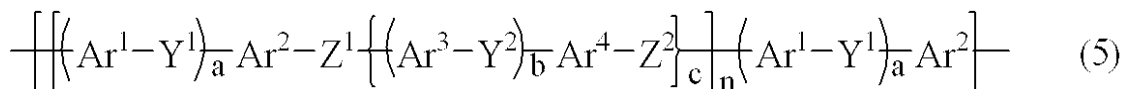


(式中、 y_2 は 1 ~ 4 の整数を表わす。)

で表されることを特徴とする前項 5 記載の重合体；

7. イオン交換基を有する重合体であり、イオン交換基を有さない繰り返し単位が式 (5)

10



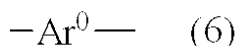
(式中、 a 、 b 及び c は、同一又は相異なって、0 又は 1 を表わす。 n は 5 以上の整数を表わす。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、同一又は相異なって、2 価の芳香族基を表わす。ここで、2 価の芳香族基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 10 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 6 ~ 20 のアリアル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基；及び、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてよい。 Y^1 及び Y^2 は、同一又は相異なって、単結合、カルボニル基、スルホニル基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン - 9, 9 - ジイル基を表わす。 Z^1 及び Z^2 は、同一又は相異なって、酸素原子又は硫黄原子を表わす。)

20

30

で表されることを特徴とする前項 1 乃至 6 のいずれか記載の重合体；

8. イオン交換基を有する重合体であり、イオン交換基を有さない繰り返し単位が式 (6)



(式中、 Ar^0 は、2 価の芳香族基を表わす。ここで、2 価の芳香族基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数 6 ~ 20 のアリアル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてよい炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基；及び、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基及び炭素数 6

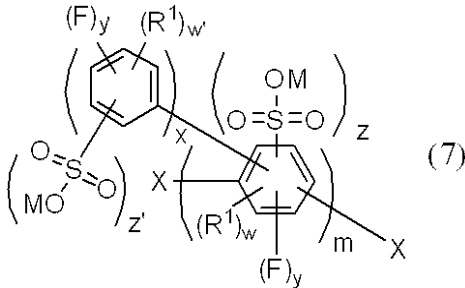
40

50

～ 20 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 2 ～ 20 のアシル基；からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい。)

で表されることを特徴とする前項 1 乃至 6 のいずれか記載の重合体；

9. 式 (7) で表されることを特徴とするジハロスルホ化合物

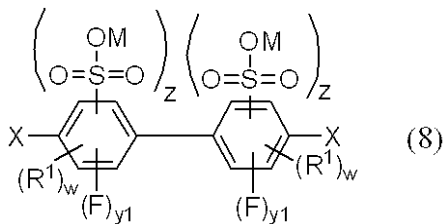


10

(式中、w は 0 ～ 2 の整数を表わし、w' は 0 ～ 3 の整数を表わす。x は 0 ～ 2 の整数を表わす。y は 0 ～ 2 の整数を表わし、y' は 0 ～ 4 の整数を表わし、y + y' は 1 以上の整数を表わす。z は 0 ～ 3 の整数を表わし、z' は 0 ～ 4 の整数を表わし、z + z' は 1 以上の整数を表わす。また、z' が 1 以上の整数の場合、x は 1 以上の整数を表わす。R¹ は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 8 のアリアル基、炭素数 6 ～ 8 のアリアルオキシ基、炭素数 2 ～ 8 のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 8 のアリアル基、炭素数 6 ～ 8 のアリアルオキシ基及び炭素数 2 ～ 8 のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 8 のアリアル基及び炭素数 6 ～ 8 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい。また、結合位置が隣接する 2 つの R¹ が結合して当該 R¹ が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成していてもよい。m は 1 又は 2 を表わし、M は -OM₁ 又は -O⁻M₂⁺ を表わす。ここで、M₁ は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表わし、M₂⁺ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わし、X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。);

20

10. 式 (8) で表わされることを特徴とする前項 9 記載のジハロスルホ化合物；

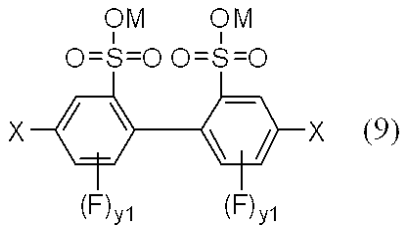


30

(式中、w は 0 ～ 2 の整数を表わし、y₁ は 1 ～ 3 の整数を表わし、z は 1 ～ 3 の整数を表わす。R¹ は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 8 のアリアル基、炭素数 6 ～ 8 のアリアルオキシ基、炭素数 2 ～ 8 のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 8 のアリアル基、炭素数 6 ～ 8 のアリアルオキシ基及び炭素数 2 ～ 8 のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 8 のアリアル基及び炭素数 6 ～ 8 のアリアルオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい。また、結合位置が隣接する 2 つの R¹ が結合して当該 R¹ が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成していてもよい。M は -OM₁ 又は -O⁻M₂⁺ を表わす。ここで、M₁ は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表わし、M₂⁺ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わし、X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。);

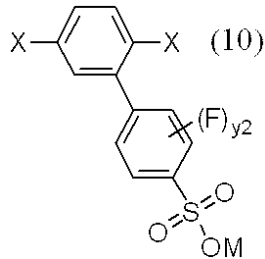
40

11. 式 (9) で表わされることを特徴とする前項 9 又は前項 10 記載のジハロスルホ化合物



(式中、 y_1 は同一又は相異なり、 $1 \sim 3$ の整数を表わす。 M は $-OM_1$ 又は $-O^{\cdot}M_2^+$ を表わす。ここで、 M_1 は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、 M_2^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わし、 X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。);

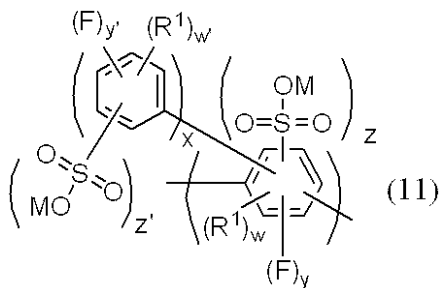
12. 下記式(10)で表わされることを特徴とする前項9記載ジハロスルホ化合物



(式中、 y_2 は $1 \sim 4$ の整数を表わす。 M は $-OM_1$ 又は $-O^{\cdot}M_2^+$ を表わす。ここで、 M_1 は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、 M_2^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わし、 X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。);

13. 前項9記載のジハロスルホ化合物を含むモノマー組成物を重合する工程、及び、前記重合工程により得られた重合物が有する式 $-SO_2OM$ で示される基を式 $-SO_2OH$ で示される基に変換する工程を含むことを特徴とする重合体の製造方法;

14. 下記式(11)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする重合体



(式中、 M は $-OM_1$ 又は $-O^{\cdot}M_2^+$ を表わす。ここで、 M_1 は炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を表わし、 M_2^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わす。 w は $0 \sim 2$ の整数を表わし、 w' は $0 \sim 3$ の整数を表わす。 x は $0 \sim 2$ の整数を表わす。 y は $0 \sim 3$ の整数を表わし、 y' は $0 \sim 4$ の整数を表わし、 $y + y'$ は 1 以上の整数を表わす。 z は $0 \sim 3$ の整数を表わし、 z' は $0 \sim 4$ の整数を表わし、 $z + z'$ は 1 以上の整数を表わす。また、 z' が 1 以上の整数の場合、 x は 1 以上の整数を表わす。 R^1 は炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリール基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリールオキシ基、炭素数 $2 \sim 8$ のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリール基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリールオキシ基及び炭素数 $2 \sim 8$ のアシル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 $1 \sim 8$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 8$ のアリール基及び炭素数 $6 \sim 8$ のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい。また、結合位置が隣接する2つの R^1 が結合して当該 R^1 が結合するベンゼン環上の炭素原子と共に環を形成していてもよい。);

等である。

【発明の効果】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明によれば、新規なイオン交換基を有する重合体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

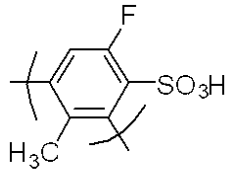
本発明の化合物はイオン交換基を有する重合体であり、当該イオン交換基を有する繰り返し単位が

- 1) ポリアリレンで構成され
- 2) 芳香環にフッ素基とスルホ基との両者が直接結合して
- 3) イオン交換容量が $3.2 \text{ meq/g} \sim 8 \text{ meq/g}$ の範囲であることを特徴とする重合体である。

10

【0008】

イオン交換容量とは化合物 1 g あたりのイオン交換基のミリ当量であり、分子量から計算できる。例えば以下の繰り返し単位 (A) を有する重合体の場合、



(A)

繰り返し単位あたりの分子量は 188.18 である。つまり 188.18 g あたり 1 つのスルホン酸、すなわちイオン交換基があることになり、この重合体 1 g あたりのイオン交換容量は $1 \div 188.18 \times 1000 = 5.31 \text{ (meq/g)}$ となる。

20

【0009】

本発明の化合物のイオン交換容量は好ましくは $3.2 \text{ meq} \sim 8 \text{ meq}$ を挙げることができ、さらに好ましくは $3.6 \text{ meq} \sim 6 \text{ meq}$ を挙げることができる。

【0010】

式 (1) 中、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基、炭素数 7 ~ 20 のアリールカルボニル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基及び炭素数 7 ~ 20 のアリールカルボニル基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基及び炭素数 7 ~ 20 のアリールカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてもよい。 R^1 が複数の場合、 R^1 は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。また、隣接する 2 つの R^1 が結合して環を形成していてもよい。

30

【0011】

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2,2-ジメチル-1-プロピル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基及び *n*-イコシル基等の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。

40

【0012】

炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロポキシ基、シクロ

50

ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-イコシルオキシ基等の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルコキシ基が挙げられる。

【0013】

炭素数6~20のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基、2-アントリル基等が挙げられる。炭素数6~20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、3-フェナントリルオキシ基、2-アントリルオキシ基等の前記炭素数6~20のアリール基と酸素原子とから構成されるものが挙げられる。

10

【0014】

炭素数2~20のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等の炭素数2~20の脂肪族アシル基が挙げられる。炭素数7~20のアリールカルボニル基としては、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基等が挙げられる。

【0015】

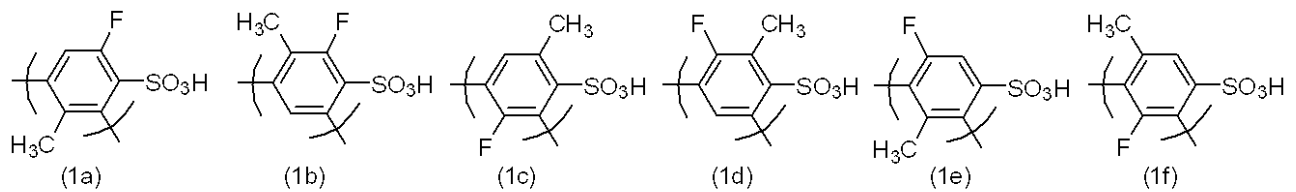
式(1)中、*w*は0~2の整数を表わし、*w*'は0~3の整数を表わす。*x*は0~2の整数を表わす。*y*は0~3の整数を表わし、*y*'は0~4の整数を表わし、*y*+*y*'は1以上の整数を表わす。*z*は0~3の整数を表わし、*z*'は0~4の整数を表わし、*z*+*z*'は1以上の整数を表わす。また、*z*'が1以上の整数の場合、*x*は1以上の整数を表わす。

20

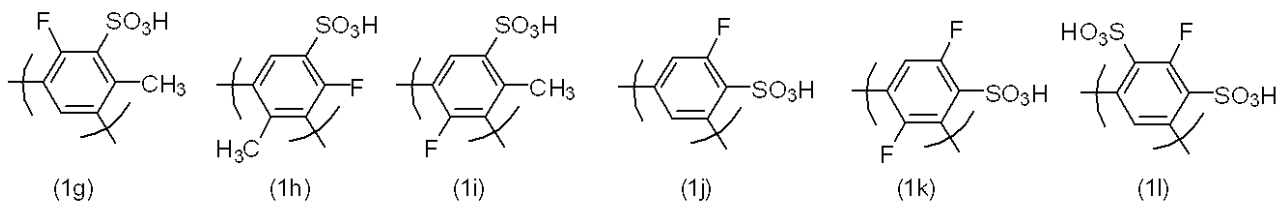
【0016】

式(1)で示される化合物の具体例としては、下記式(1a)~(1u)で示される繰り返し単位が挙げられる。

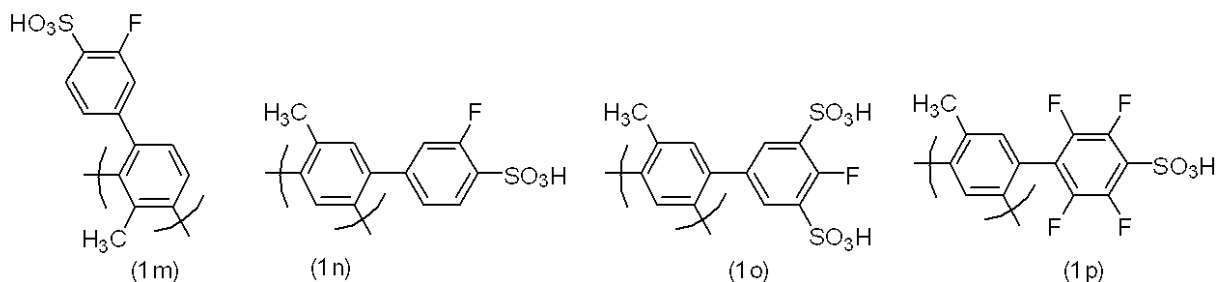
【0017】



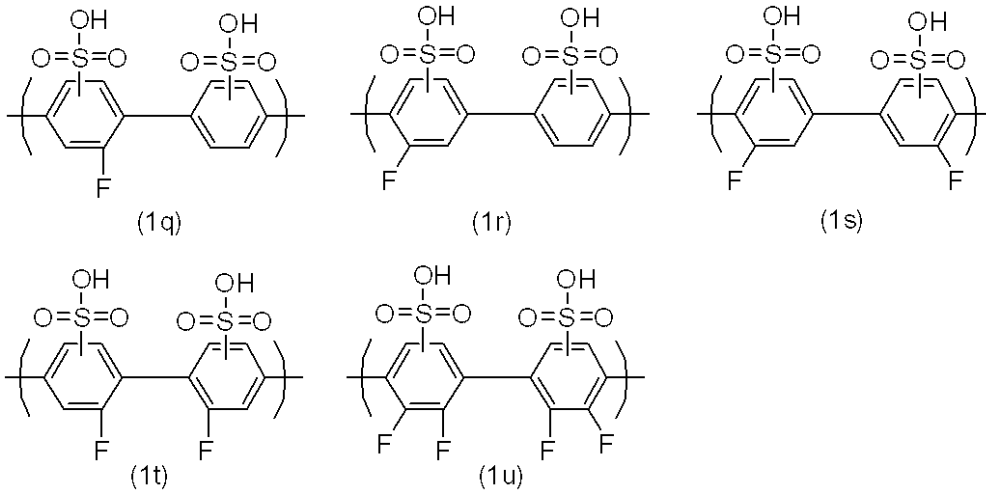
30



40



【0018】



10

【 0 0 1 9 】

式 (1) 中、合成上の容易さの観点から、 x は 0 の方が好ましい。

【 0 0 2 0 】

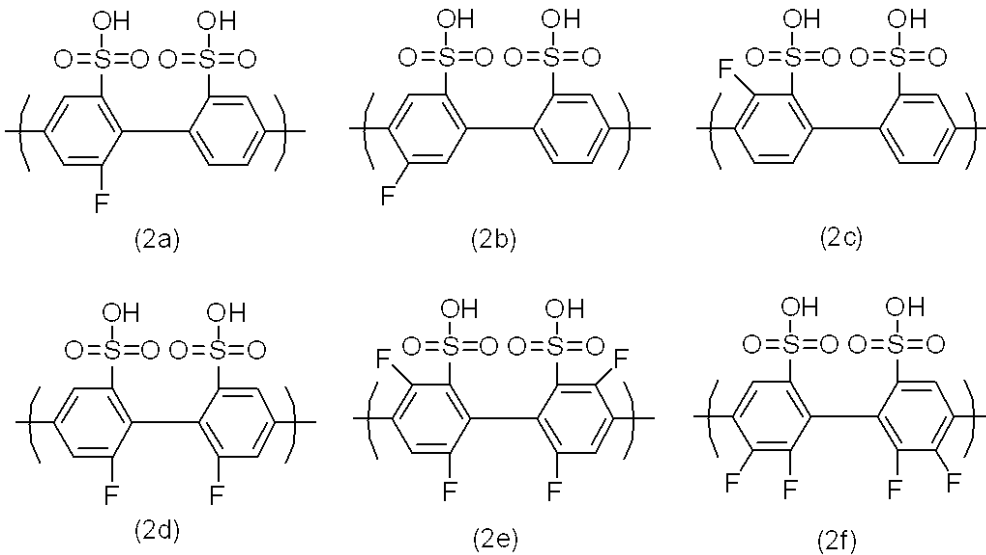
式 (2) 中、 y_1 は同一または異なり、1 ~ 3 の整数を表わし、好ましくは、 y_1 は 1 又は 2 である。

【 0 0 2 1 】

式 (2) で示される化合物の具体例としては、下記式 (2 a) ~ (2 f) で示される繰返し単位が挙げられる。

20

【 0 0 2 2 】



30

【 0 0 2 3 】

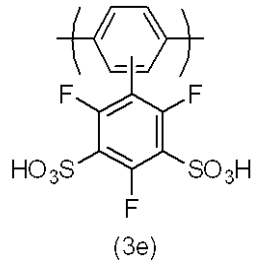
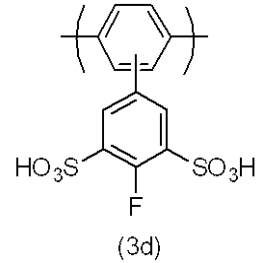
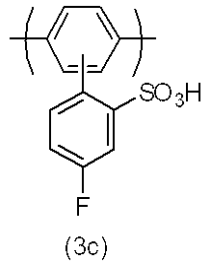
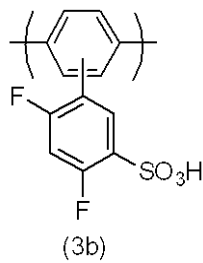
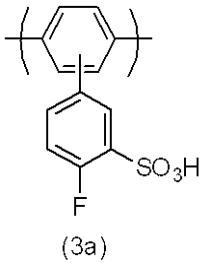
式 (3) 中、 y_2 および z_1 は 1 ~ 4 の整数を表わし、 $y_2 + z_1$ は 2 ~ 5 の整数を表わす。 y_2 は合成上の観点から好ましくは 2 ~ 4 であり、 z_1 は合成上の観点から好ましくは 1 または 2 である。

40

【 0 0 2 4 】

式 (3) で示される化合物の具体例としては、下記式 (3 a) ~ (3 e) で示される繰返し単位が挙げられる。

【 0 0 2 5 】



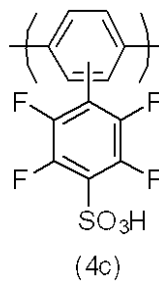
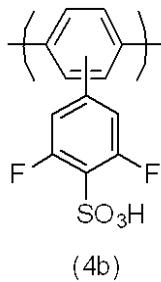
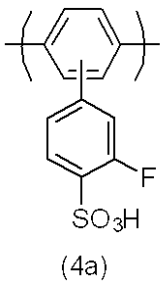
【0026】

式(4)中、 y_2 およびは1~4の整数を表わし、 y_2 は合成上の観点から好ましくは2~4である。

【0027】

式(4)で示される化合物の具体例としては、下記式(4a)~(4c)で示される繰り返し単位が挙げられる。

【0028】



【0029】

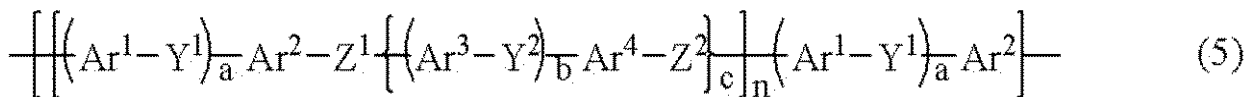
本発明の重合体は、式(1)で表わされるフェニルスルホン酸化合物に由来する構造単位を含む重合体であり、該重合体は、イオン伝導性を有することから高分子電解質として用いることができる。

重合体としては、例えば、式(1)で表わされるフェニルスルホン酸化合物のホモポリマー、例えば、式(1)で表わされるフェニルスルホン酸化合物と他のモノマーとの重合体、例えば、芳香族ポリエーテル及び式(1)で表わされるフェニルスルホン酸化合物の重合体等を挙げることができる。

ここで、芳香族ポリエーテルとは、置換基を有していてもよい2価の芳香族基とエーテル結合とからなる構造単位を含む高分子を意味し、該エーテル結合は、 $-O-$ (エーテル結合)、 $-S-$ (チオエーテル結合)を意味する。

【0030】

好ましい重合体としては、例えば、式(5)



(式中、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立に、0又は1を表わし、 n は5以上の整数を表わす。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、2価の芳香族基を表わす。ここで、2価の芳香族基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数1~20のアルキル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数1~20のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基及び炭素数6~10のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてよい炭素数6~20のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基；及び、

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい。

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、単結合、カルボニル基、スルホニル基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン - 9, 9 - ジイル基を表わす。 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表わす。)

で表わされる構造単位と、式 (1) で表わされるフェニルスルホン酸化合物に由来する構造単位とを含む重合体、等が挙げられる。

【0031】

a、b 及び c は、互いに独立に 0 又は 1 を表わす。n は、例えば、5 以上の整数を挙げることができ、好ましくは、例えば、5 ~ 200 の範囲の整数等を挙げることができる。

また、式 (5) で表わされる構造単位の数平均分子量が 3000 以上であることが好ましい。

【0032】

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、互いに独立に、2 価の芳香族基を表わす。2 価の芳香族基としては、例えば、1, 3 - フェニレン、1, 4 - フェニレン等の 2 価の単環性芳香族基、1, 3 - ナフタレンジイル、1, 4 - ナフタレンジイル、1, 5 - ナフタレンジイル、1, 6 - ナフタレンジイル、1, 7 - ナフタレンジイル、2, 6 - ナフタレンジイル、2, 7 - ナフタレンジイル等の 2 価の縮環系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイル等のヘテロ芳香族基等が挙げられる。好ましくは 2 価の単環性芳香族基である。

【0033】

また、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基又はアシル基が結合していてもよく、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

【0034】

ここで、アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、n - ペンチル、2, 2 - ジメチルプロピル、シクロペンチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル、2 - メチルペンチル、2 - エチルヘキシル、ノニル等の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、及びこれらの基にフッ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の置換基が結合したアルキル基等が挙げられる。

【0035】

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、n - プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、n - ブチルオキシ、sec - ブチルオキシ、tert - ブチルオキシ、イソブチルオキシ、n - ペンチルオキシ、2, 2 - ジメチルプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、n - ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、2 - メチルペンチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ等の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、及びこれらの基にフッ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の置換基が結合したアルコキシ基等が挙げられる。

【0036】

アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル等の炭素数 6 ~ 10 のアリール基、及びこれらの基にフッ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、ナフチルオキ

10

20

30

40

50

シ基等の置換基が結合したアリール基等が挙げられる。

【0037】

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等の炭素数6～10のアリールオキシ基、及びこれらの基にフッ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の置換基が結合したアリールオキシ基等が挙げられる。

【0038】

アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ベンゾイル、1-ナフトイル、2-ナフトイル等の炭素数2～20のアシル基、及びこれらの基にフッ素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が置換したアシル基が挙げられる。

【0039】

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、単結合、カルボニル基、スルホニル基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン-9,9-ジイル基を表わす。また、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表わす。

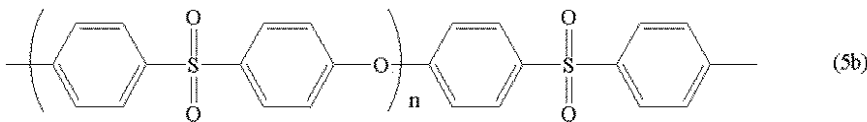
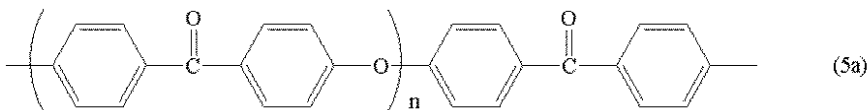
【0040】

式(5)で表わされる構造単位のポリスチレン換算の重量平均分子量は、例えば、1,000～2,000,000の範囲等を挙げることができる。

本発明の重合体を固体高分子型燃料電池用の高分子電解質として用いる場合の好ましいポリスチレン換算の重量平均分子量としては、例えば、2,000～1,000,000の範囲等を挙げることができ、好ましくは、例えば、3,000～800,000の範囲等が挙げられる。

【0041】

式(5)で表わされる構造単位的具体例としては、例えば、下記式(5a)～(5y)で示される構造単位等が挙げられる。なお、下記式中、 n は前記と同一の意味を表わし、具体的には、例えば、5～200の範囲等が例示される。かかる式(5)で表わされる構造単位のポリスチレン換算の重量平均分子量は、例えば、2,000以上等を挙げることができ、好ましくは、例えば、3,000以上等が挙げられる。

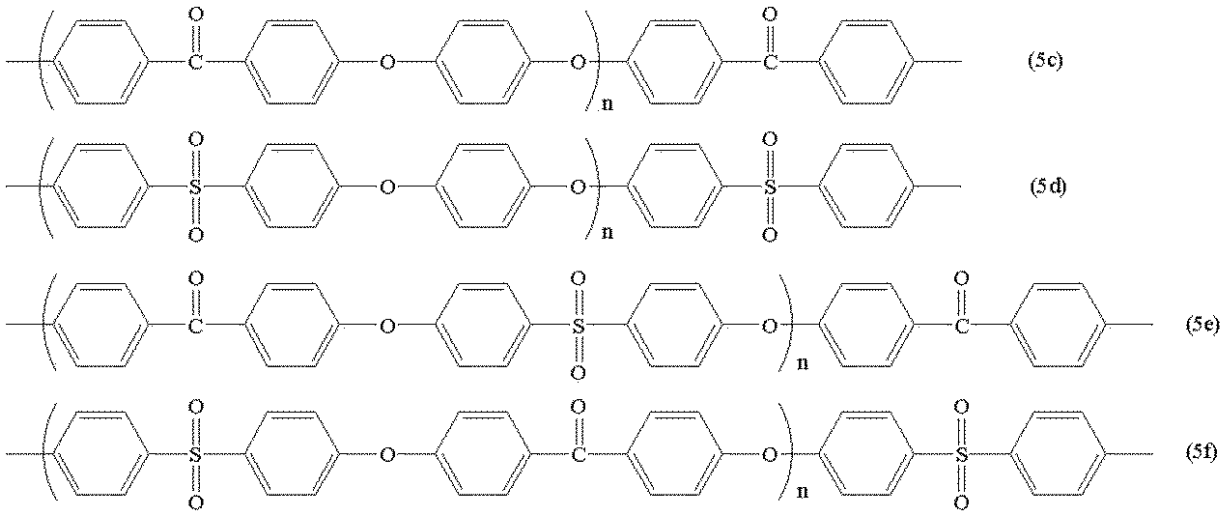


【0042】

10

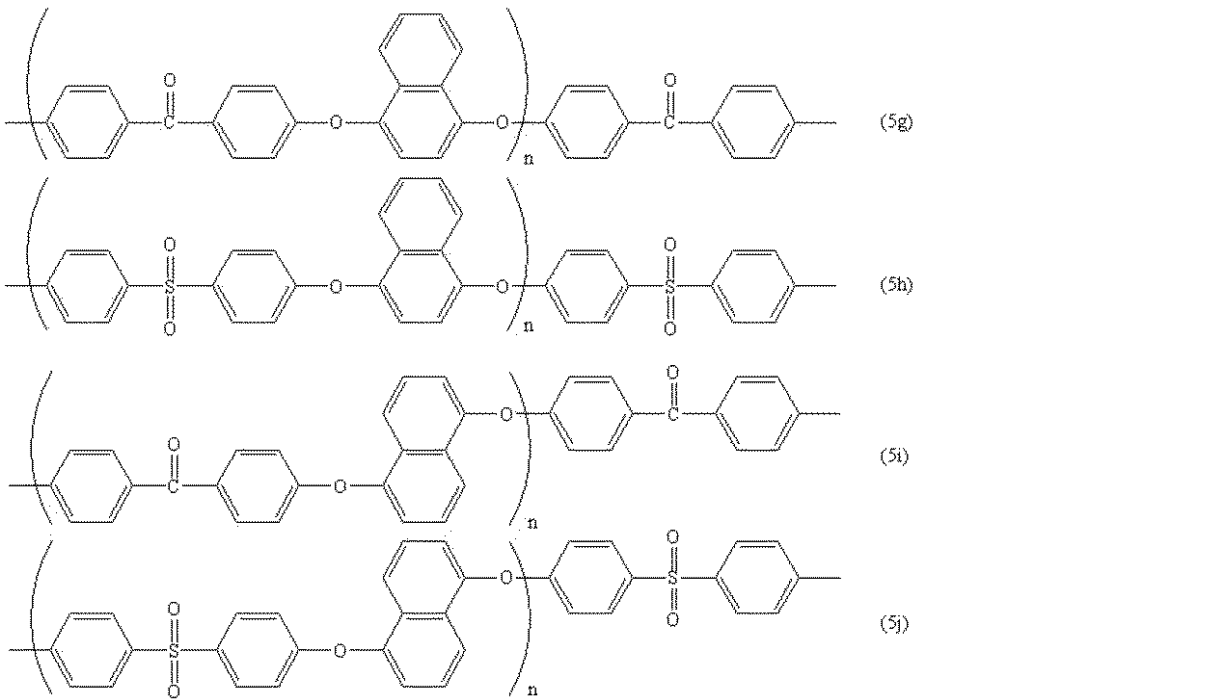
20

30



10

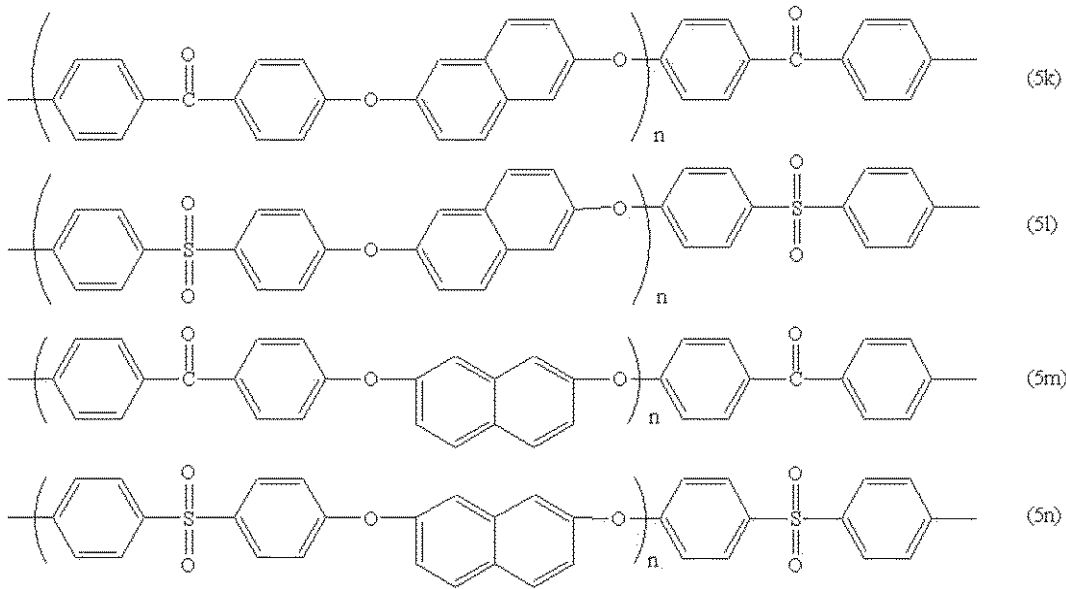
【 0 0 4 3 】



20

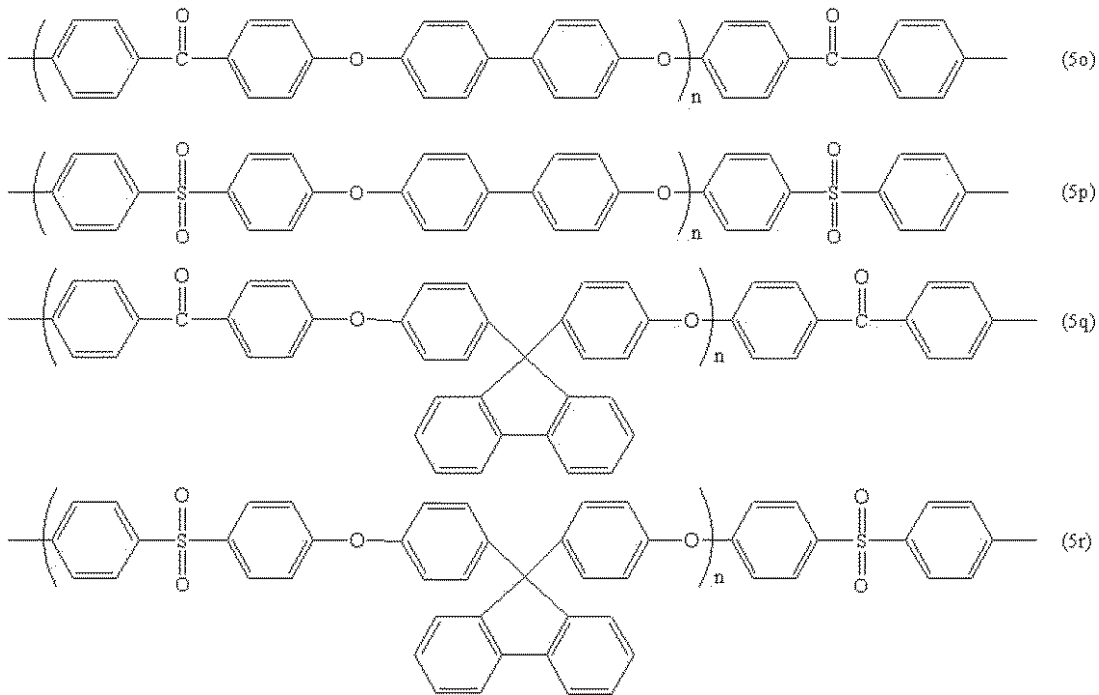
30

【 0 0 4 4 】



10

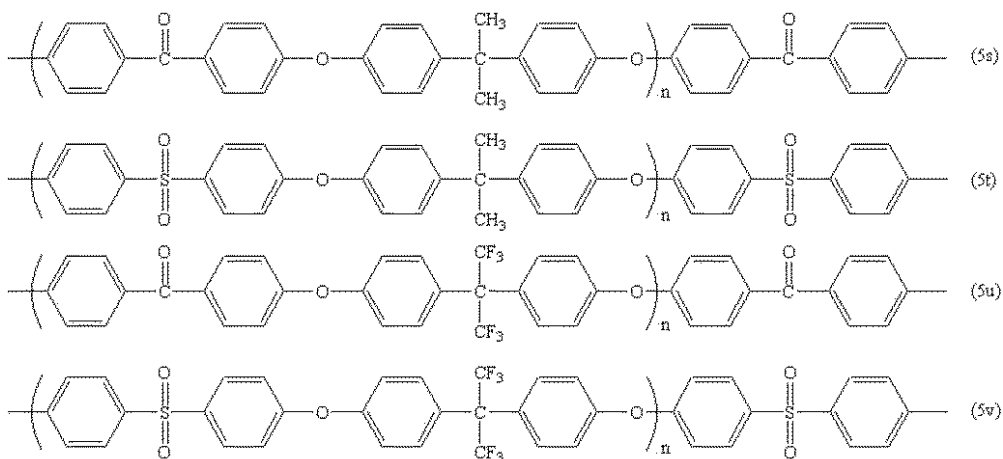
【 0 0 4 5 】



20

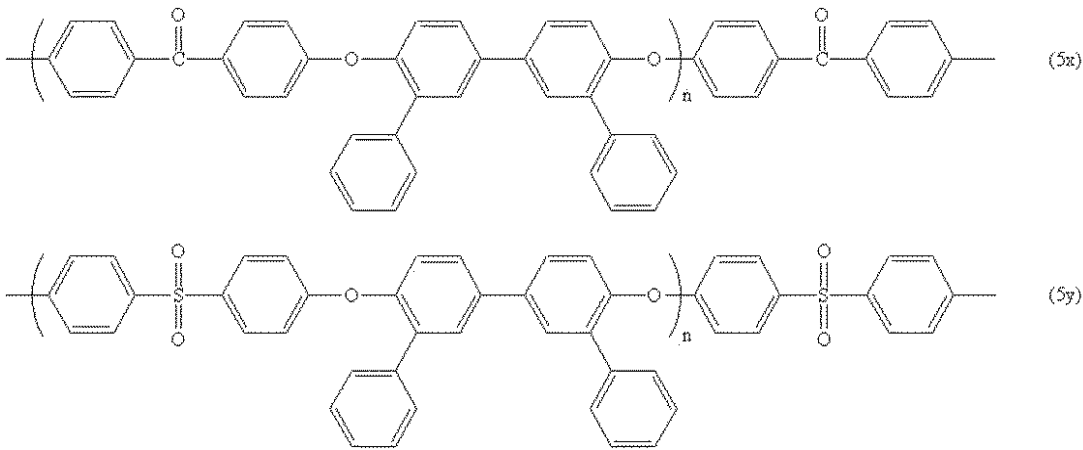
30

【 0 0 4 6 】



40

【 0 0 4 7 】



10

【 0 0 4 8 】

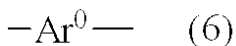
式(5)で表わされる構造単位を有する高分子としては、例えば、式(5)で表わされる構造単位の両末端にX1と反応して結合を形成できる基を有するものであり、両末端にハロゲン原子を有する高分子(以下、高分子(12)と略記する)等を挙げることができる。高分子(12)の製造方法としては、例えば、特開2007-270118号公報、特開2007-284653号公報、特開2007-138065号公報等に記載された方法等が挙げられる。

また、市販されている高分子(12)を使用してもよく、市販されている高分子(12)としては、例えば、スミカエクセル(住友化学(株)登録商標)PES 3600P, 4100P, 4800P、又は5200P等を挙げることができる。

20

【 0 0 4 9 】

式(5)以外の好ましい繰り返し単位としては、例えば、式(6)



(式中、 Ar^0 は、2価の芳香族基を表わす。ここで、2価の芳香族基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数1~20のアルコキシ基；フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基；フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基；及び、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数2~20のアシル基；からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい。)が挙げられる。

30

40

【 0 0 5 0 】

式(6)で表わされる構造単位的具体例としては、例えば、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基等の2価の単環性芳香族基；ナフタレン-1,3-ジイル基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、ナフタレン-1,6-ジイル基、ナフタレン-1,7-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、ナフタレン-2,7-ジイル基等の2価の縮環系芳香族基；ピリジン-2,5-ジイル基、ピリジン-2,6-ジイル基、キノキサリン-2,6-ジイル基、チオフェン-2,5-ジイル基等の2価のヘテロ芳香族基；などが挙げられる。なかでも、2価の単環性芳香族基及び2価の縮環系芳香族基が好ましく、1,4-フェニレン基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフ

50

タレン - 1, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基及びナフタレン - 2, 7 - ジイル基がより好ましい。

【0051】

前記2種の芳香族基に含まれる水素原子は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数2~20のアシル基及び炭素数7~20のアリールカルボニル基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数1~20のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数7~20のアリールカルボニル基；及び、

フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つのもので置換されていてもよい炭素数2~20のアシル基；

からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい。

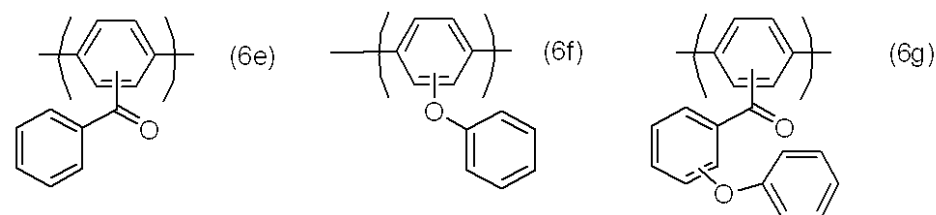
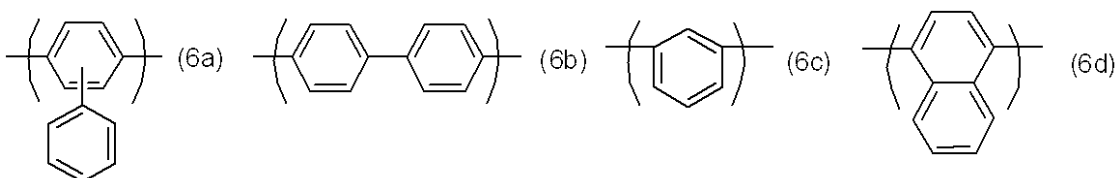
【0052】

かかる炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数2~20のアシル基及び炭素数7~20のアリールカルボニル基としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

【0053】

式(6)で示される繰り返し単位的具体例としては、下記式(6a)~(6g)で示される繰り返し単位が挙げられる。

【0054】



【0055】

式(7)中、 R^1 、 w 、 w' 、 x 、 x' 、 y 、 z 、 z' は前記と同じ意味を表わす。 m は1または2を表わす。 X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わし、好ましくは塩素原子を表わす。

【0056】

式(7)中、 M は $-OM_1$ 又は $-O^+M_2$ を表わす。ここで、 M_1 は炭素数1~20の

アルキル基を表わし、 M_2^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウム化合物のカチオンを表わす。Mが $-OM_1$ である場合、このMは $-SO_3$ で示される基と共有結合で結合しており、Mが $-O^-M_2^+$ である場合、 M_2^+ と $-SO_3$ で示される基とイオン結合で結合している。

【0057】

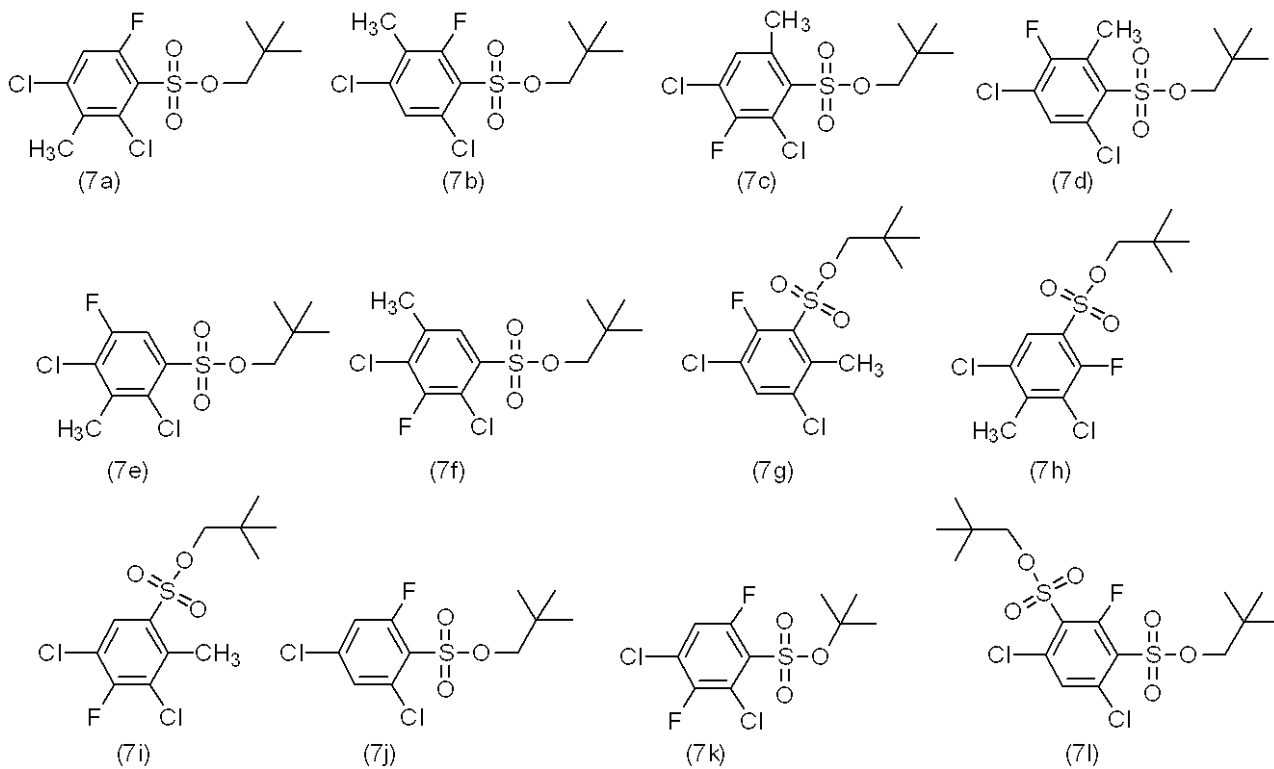
ここで、カチオンとしては、例えば、リチウムイオン(Li^+)、ナトリウムイオン(Na^+)、カリウムイオン(K^+)、セシウムイオン(Cs^+)等のアルカリ金属イオン等、例えば、アンモニウムイオン、メチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリ(n-プロピル)アンモニウム、テトラ(n-ブチル)アンモニウム、ジイソプロピルジエチルアンモニウム、テトラ(n-オクチル)アンモニウム、テトラ(n-デシル)アンモニウム及びトリフェニルアンモニウム等のアンモニウムイオン等を挙げることができる。

10

【0058】

式(7)で示される化合物の具体例としては、下記式(7a)~(7af)で示される化合物が挙げられる。

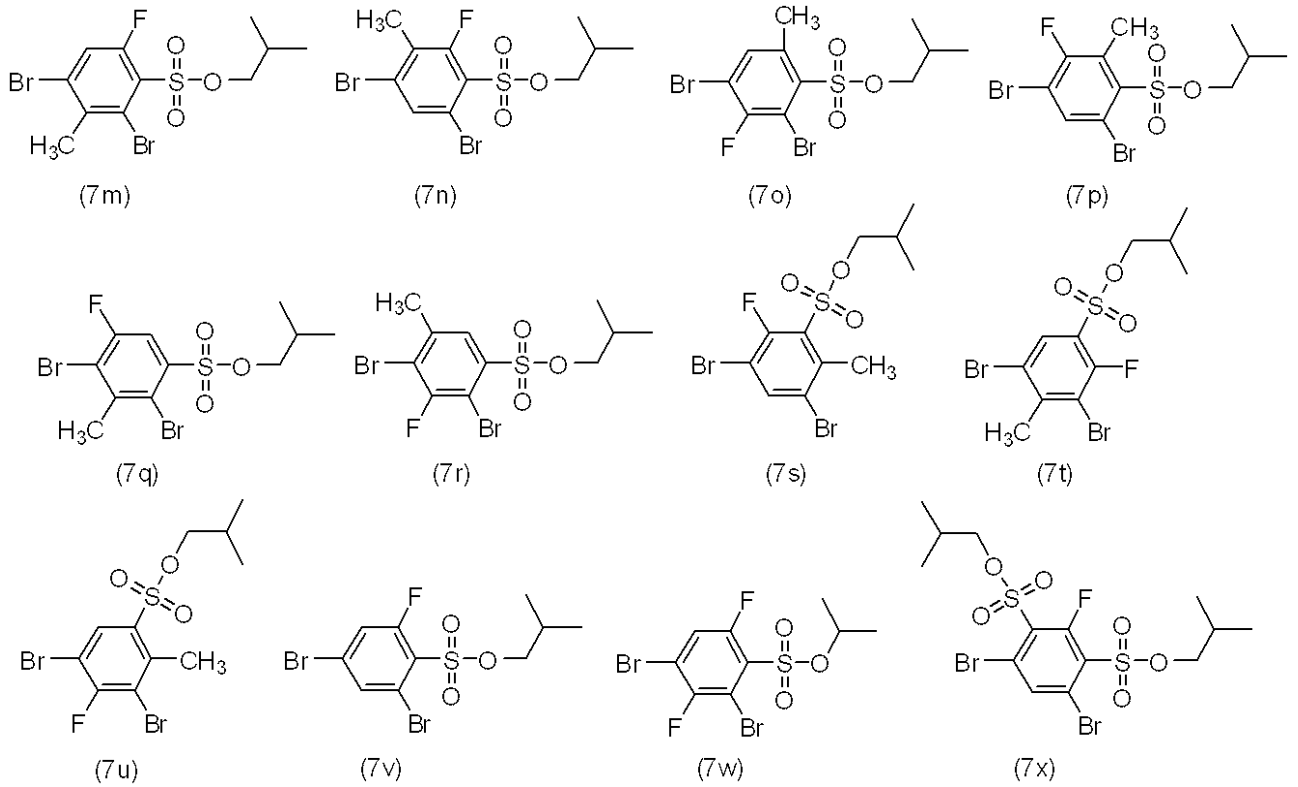
【0059】



20

30

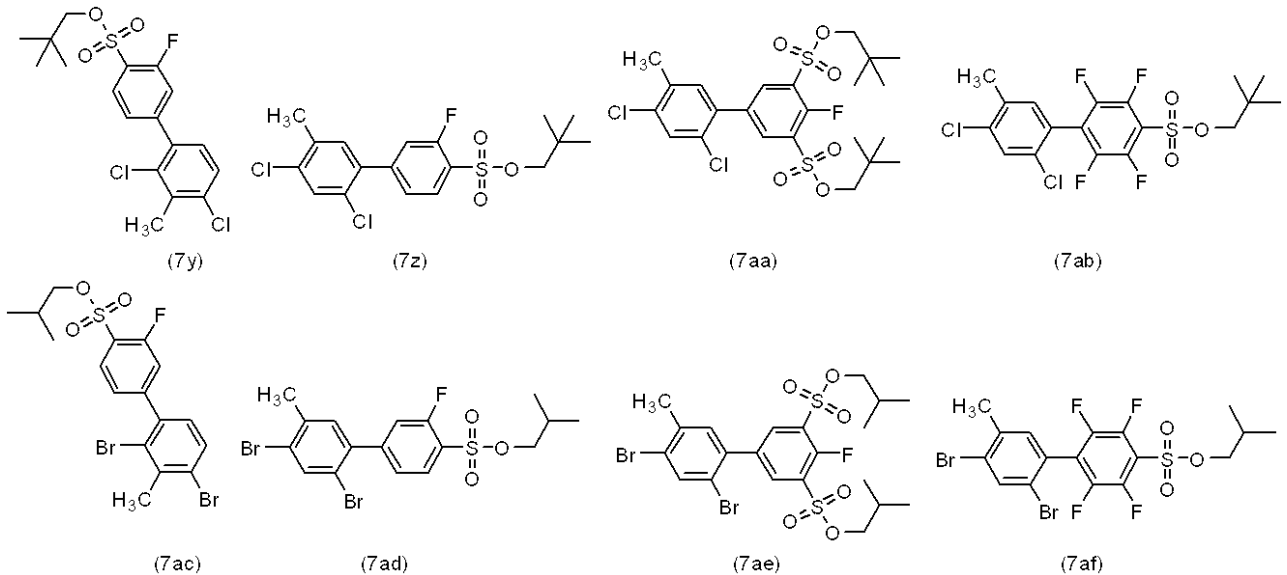
【0060】



10

20

【 0 0 6 1 】



30

【 0 0 6 2 】

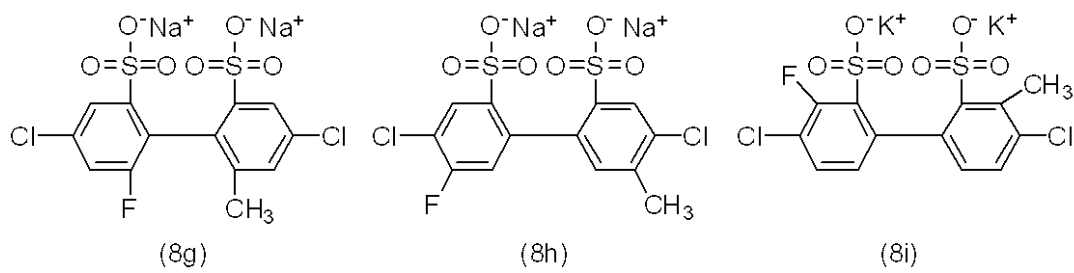
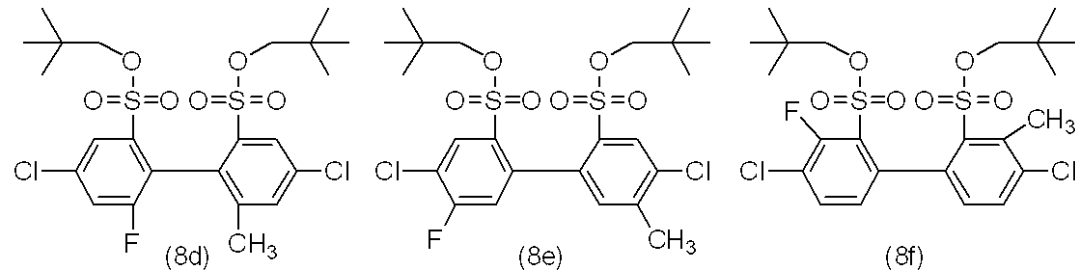
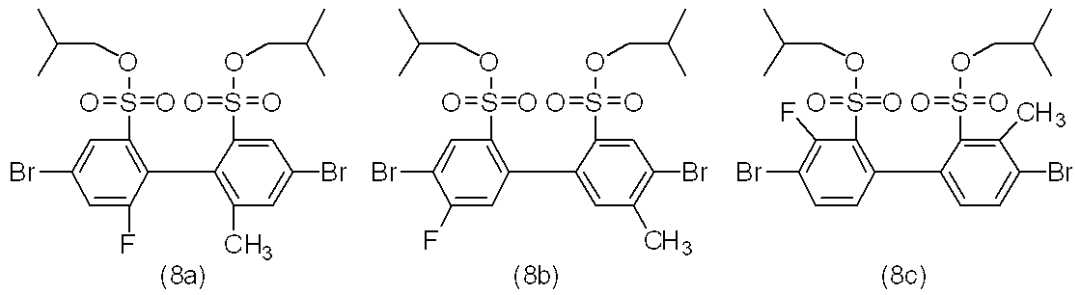
式(8)中、 R^1 、w、z、X、Mは前記と同じ意味を表わす。y 1は1~3の整数を表わす。

40

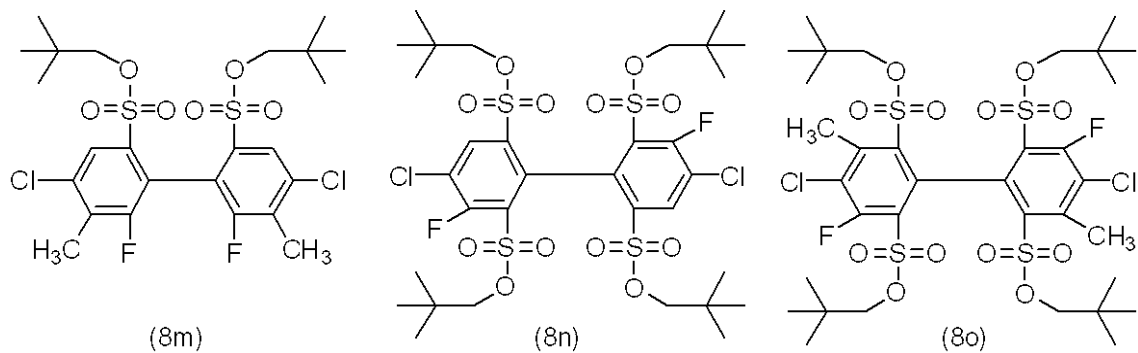
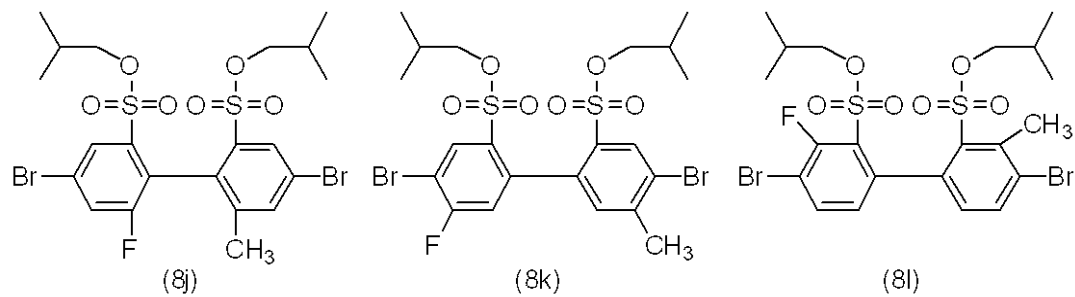
【 0 0 6 3 】

式(8)で示される化合物の具体例としては、下記式(8a)~(8g)で示される化合物が挙げられる。

【 0 0 6 4 】



【 0 0 6 5 】



【 0 0 6 6 】

式(9)中、M、X、y 1は前記と同じ意味を表わす。

【 0 0 6 7 】

式(9)で示される化合物の具体例としては、下記式(9a)~(9m)で示される化合物が挙げられる。

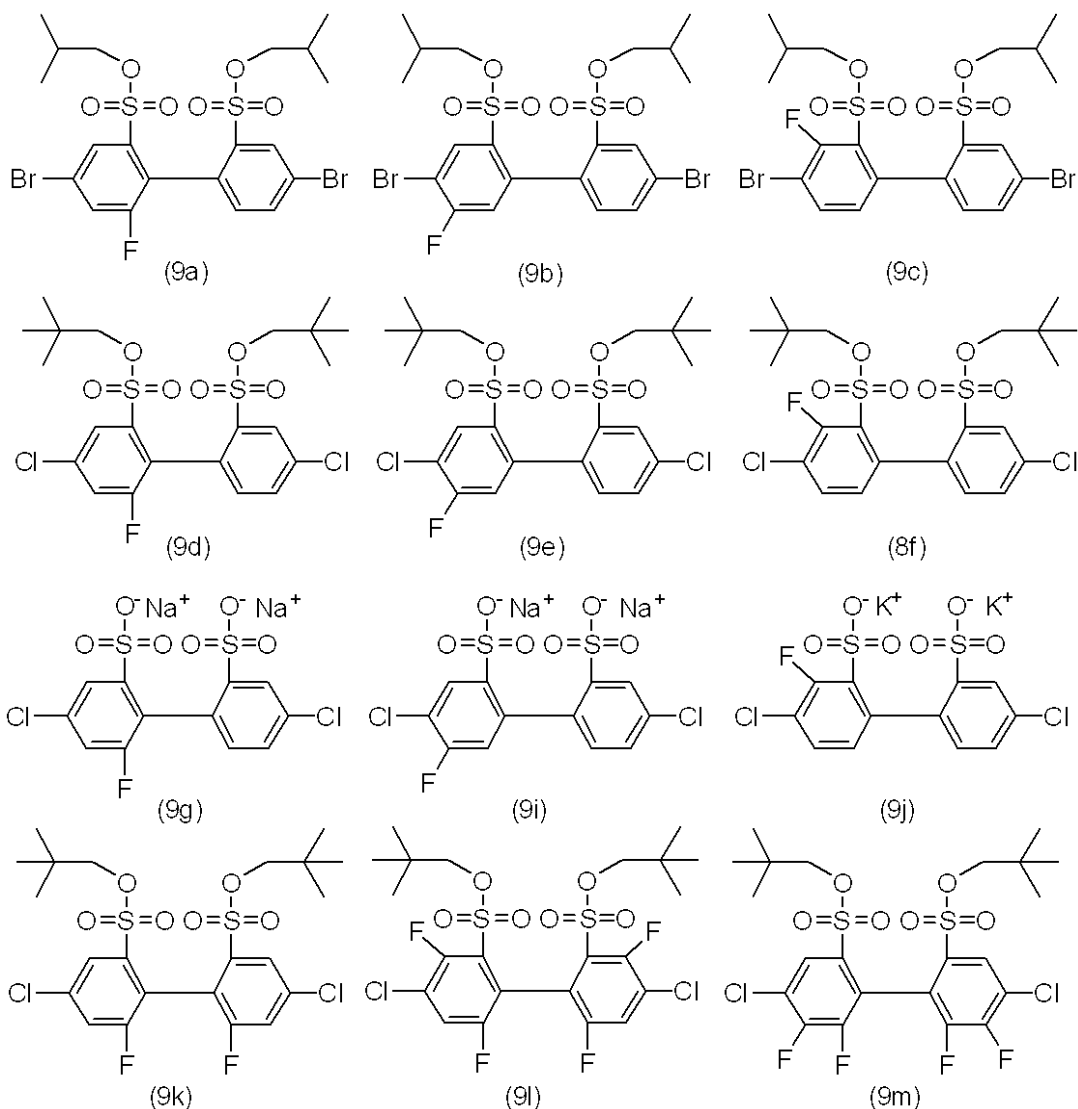
【 0 0 6 8 】

10

20

30

40



10

20

30

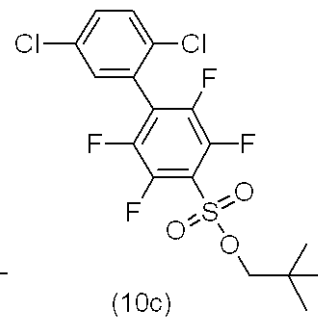
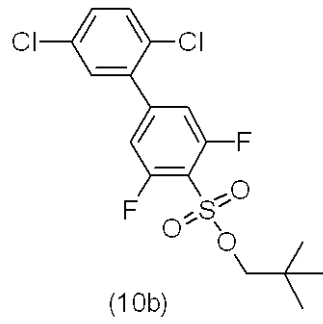
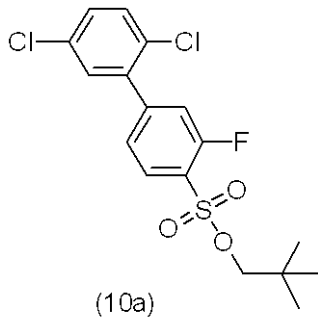
【 0 0 6 9 】

式(10)中、M、X、y 1は前記と同じ意味を表わす。

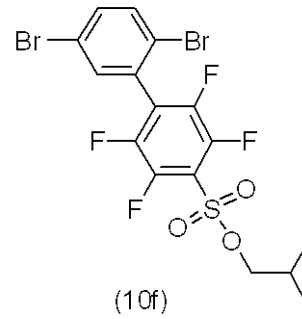
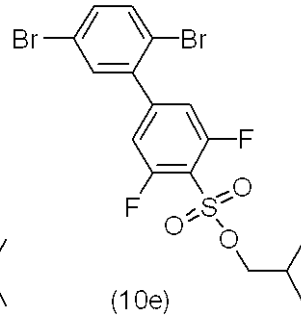
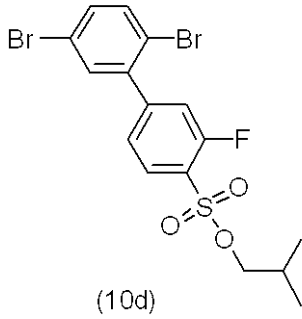
【 0 0 7 0 】

式(10)で示される化合物の具体例としては、下記式(10a)~(10j)で示される化合物が挙げられる。

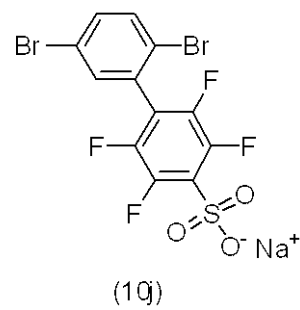
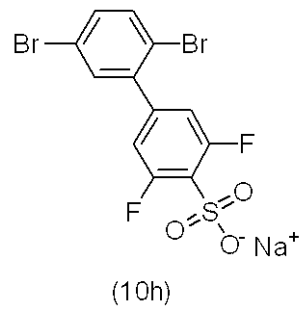
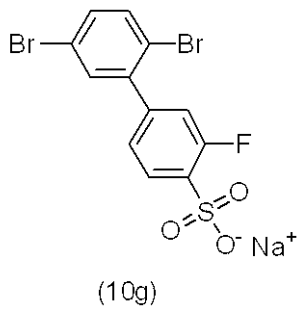
【 0 0 7 1 】



10



20



30

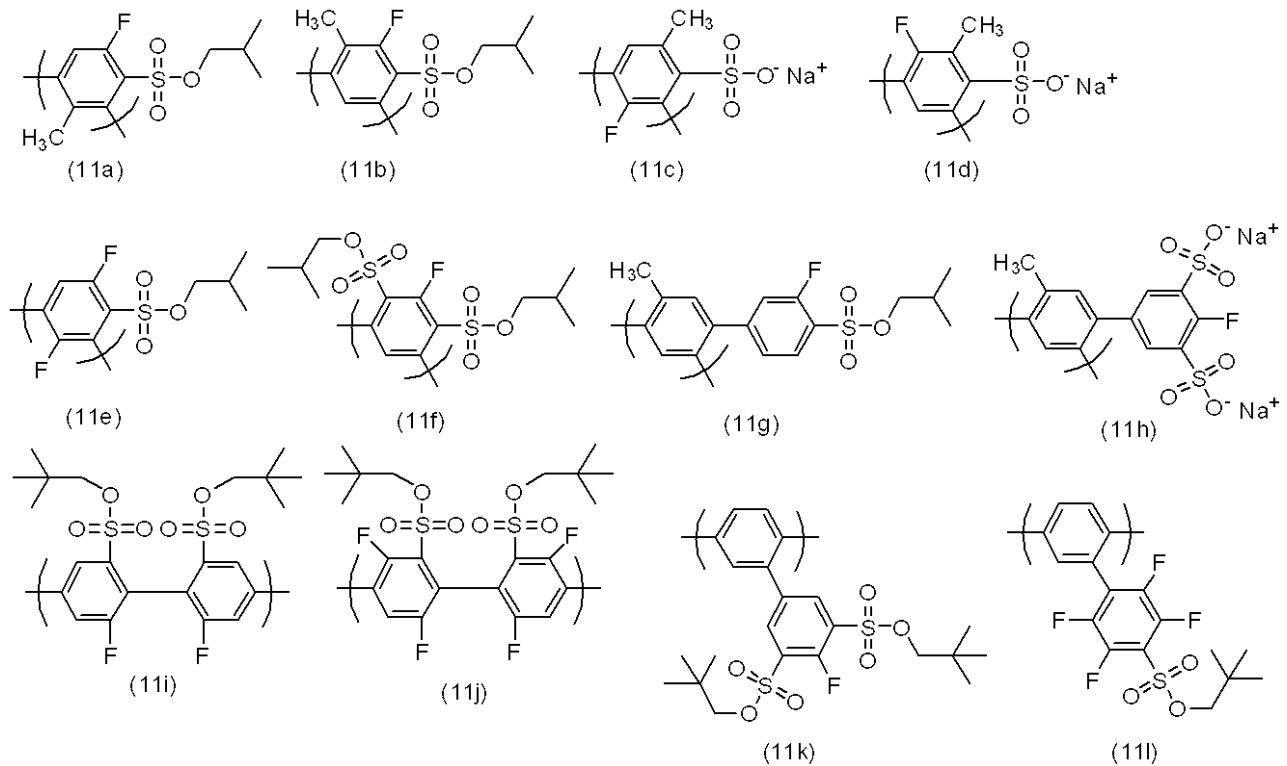
【 0 0 7 2 】

式(11)中、 R^1 、 M 、 w 、 w' 、 x 、 y 、 y' 、 z 、 z' は前記と同じ意味を表わす。

【 0 0 7 3 】

式(11)で示される化合物の具体例としては、下記式(11a)~(11l)で示される繰り返し単位が挙げられる。

【 0 0 7 4 】



10

20

【0075】

高分子(12)に式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物を重合する方法としては、例えば、高分子(12)及び式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物を含む組成物を、ニッケル化合物の存在下に重合させる方法、例えば、式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物をニッケル化合物の存在下に重合させた後、高分子(12)を加えてさらに重合する方法などを挙げることができる。

ニッケル化合物としては、前記のニッケル化合物と同様のものが例示される。

ニッケル化合物の使用量としては、式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物をニッケル化合物1モルに対して、例えば、0.01モル～5モルの範囲等が挙げられる。

【0076】

触媒として2価のニッケル化合物を用いて重合する際に、含窒素二座配位子の存在下に行うことが好ましい。含窒素二座配位子としては、例えば、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントリン、メチレンビスオキサゾリン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられ、2,2'-ビピリジンが好ましい。含窒素二座配位子を用いる場合のその使用量は、ニッケル化合物1モルに対して、例えば、0.2モル～2モルの範囲等を挙げることができ、好ましくは、例えば、1モル～1.5モルの範囲等が挙げられる。

30

【0077】

触媒として2価のニッケル化合物を用いて重合する際に、さらに、亜鉛を併用することが好ましい。亜鉛は、通常粉末状のものが用いられる。亜鉛を用いる場合の使用量としては、式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物1モルに対して、例えば、0.5モル～1.5モルの範囲を挙げることができる。

40

【0078】

重合反応は、溶媒の存在下に行うことが好ましい。溶媒としては、式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物、高分子(12)及び得られる重合体が溶解し得る溶媒であればよい。かかる溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル溶媒；ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の非プロトン性極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。かかる溶媒は、単独で用

50

いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、エーテル溶媒及び非プロトン性極性溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルアセトアミドがより好ましい。

溶媒の使用量は、用いられる式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物に対して、通常、1重量倍~200重量倍、好ましくは5重量倍~100重量倍である。1重量部以上であると分子量の大きい重合体を得られやすい傾向があり、200重量部以下であると重合及び重合反応終了後の重合体の取り出し等の操作性に優れる傾向があることから好ましい、

【0079】

重合反応は、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。

重合の反応温度は、通常、0~250であり、好ましくは30~100である。重合時間は、通常、0.5時間~48時間である。

【0080】

重合反応終了後、反応混合物と生成した重合体を溶解しにくい溶媒とを混合して重合体を析出させ、析出した重合体を濾過により、反応混合物から分離することにより、本発明の重合体を取り出すことができる。

生成した重合体を溶解しない溶媒もしくは溶解しにくい溶媒と反応混合物を混合した後、酸を加え、析出した重合体を濾過により、反応混合物から分離してもよい。

生成した重合体を溶解しない溶媒もしくは溶解しにくい溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル等が挙げられ、水及びメタノールが好ましい。

酸としては、例えば、塩酸、硫酸等が挙げられる。酸の使用量は、反応混合物を酸性化するに必要な量であればよい。

【0081】

得られた重合体の式(7)で表わされるフェニルスルホン酸化合物に由来する構造単位が、R¹O-を含み、かつ、R¹が炭化水素基である場合、脱保護反応を行い、R¹を水素原子又はカチオンにする必要がある。かかる脱保護反応は、特開2007-270118号公報等に記載の方法に準じて行われる。

かくして得られる重合体のイオン交換容量(滴定法により測定)は、例えば、3.2 meq/g~8 meq/gの範囲等が挙げられる。

得られた重合体の分子量や構造は、ゲル浸透クロマトグラフィ、NMR等の通常の分析手段により分析することができる。

【0082】

かくして得られた重合体は、固体高分子型燃料電池の構成材料などに用いられる高分子電解質等として有用である。該高分子電解質はイオン伝導性に優れる。

【実施例】

【0083】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

【0084】

実施例5に記載のポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィ(以下、GPCと略記する。)により分析(分析条件は下記のとおり)し、分析結果からポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)を算出した。

<分析条件>

GPC測定装置:CTO-10A(株式会社島津製作所製)

カラム:TSK-GEL GMHHR-M(東ソー株式会社製)

カラム温度:40

移動相:臭化リチウム含有N,N-ジメチルアセトアミド(臭化リチウム濃度:10 mmol/dm³)

流量:0.5 mL/分

検出波長:300 nm

【0085】

10

20

30

40

50

イオン交換容量 (I E C) の測定 :

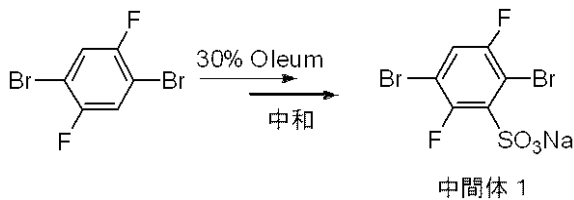
測定に供するポリマーを溶液キャスト法により成膜しポリマー膜を得、得られたポリマー膜を適当な重量になるように裁断した。裁断したポリマー膜の乾燥重量を加熱温度 105 に設定されたハロゲン水分率計を用いて測定した。次いで、このようにして乾燥させたポリマー膜を 0.1 mol / L 水酸化ナトリウム水溶液 5 mL に浸漬した後、更に 50 mL のイオン交換水を加え、2 時間放置した。その後、ポリマー膜が浸漬された溶液に、0.1 mol / L の塩酸を徐々に加えることで滴定を行い、中和点を求めた。そして、裁断したポリマー膜の乾燥重量と中和に要した塩酸の量から、ポリマーのイオン交換容量 (単位 : meq / g) を算出した。

【 0086 】

10

[実施例 1]

中間体 1 の合成



30% 発煙硫酸 712.3 g に 25 で市販品の 2,5-ジフルオロ-1,4-ジブロモベンゼン 150 g を徐々に加え、100 に昇温して 2 時間保温した。反応混合物を冷水 713.0 g に注ぎ込み、生成した固体をろ過した。得られた固体に水 2000 g を加えて溶解させ、50 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を約 130 g 加えて生成した固体をろ過し、濃縮・乾燥することによって 3,6-ジフルオロ-2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸ナトリウム (中間体 1) を 134.5 g (収率 67.2%) を得た。

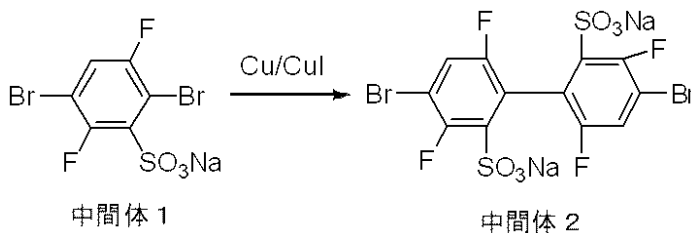
20

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O 、 (ppm)) : 7.54 - 7.63 (dd、1H)

【 0087 】

[実施例 2]

中間体 2 の合成



30

実施例 1 で合成した中間体 1 を 134.5 g、N,N-ジメチルホルムアミドを 1350 g 加え、100 に加熱して溶解させた後に減圧濃縮し、N,N-ジメチルホルムアミドを 696 g 留去した。濃縮マス水分値は 251 ppm であった。25 冷却後、銅粉末 46.0 g と 1 価のヨウ化銅 34.3 g を加え 100 に昇温し、2 時間保温した。反応混合物を水 1280 g に注ぎ込み、不溶物を濾別し、濾液を濃縮乾固し、4,4'-ジブロモ-2,5,2',5'-テトラフルオロ-6,6'-ビフェニルジスルホン酸ナトリウム (中間体 2) を 91.2 g (収率 85.9%) を得た。

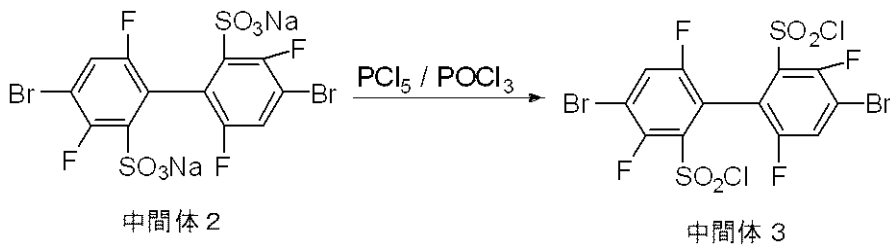
40

マススペクトル (ESI、m/z) : (M^{-1}) 542.8 (スルホン酸として検出)

【 0088 】

[合成例 1]

中間体 3 の合成



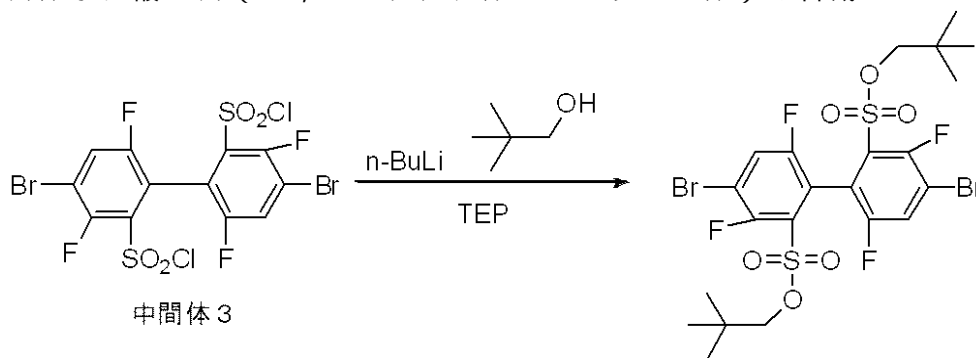
オキシ塩化リンを 453.8 g、五塩化リンを 241.1 g、そして実施例 2 で合成した中間体 2 を 90.1 g 加え、室温で 3 時間保温した。その後反応マスを 15 に冷却し、氷水 1379 g に滴下した。滴下終 15 分保温した後、生成した固体をろ過し、得られた固体にトルエンを 500 g 加え、溶解させた。そこに水 2000 g で繰り返し洗浄して pH を 4 以上に上げ他の油層を濃縮、乾燥し 4,4'-ジブromo-2,5,2',5'-テトラフルオロ-6,6'-ビフェニルジスルホン酸クロリド (中間体 3) を 76.1 g (収率 92.9%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, (ppm)): 7.72 - 7.83 (dd, 1H)

【0089】

[実施例 3]

4,4'-ジブromo-2,5,2',5'-テトラフルオロ-6,6'-ビフェニルジスルホン酸ビス(2,2-ジメチル-1-プロピル)の合成



2,2-ジメチル-1-プロパノール 29.3 g に脱水トルエン 147.1 g を加え、得られた混合物を 5 に冷却した。これに n-ブチルリチウムの 1.6 mol/L ヘキサン溶液 184.0 g を滴下した。得られた混合物を 20 で 1.5 時間保温した。

次いで、得られた反応混合物に合成例 1 で合成した中間体 3 (65.0 g) の脱水トルエン溶液 714.5 g を滴下し、得られた混合物を 50 で 8 時間保温した。

次いで、得られた反応混合物に水 119 g を加えて攪拌した後、生成した有機層と水層とを分離し、第一の有機層と水層とを得た。分離した有機層を水で 2 回洗浄したのち、得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、これを濃縮乾固した。

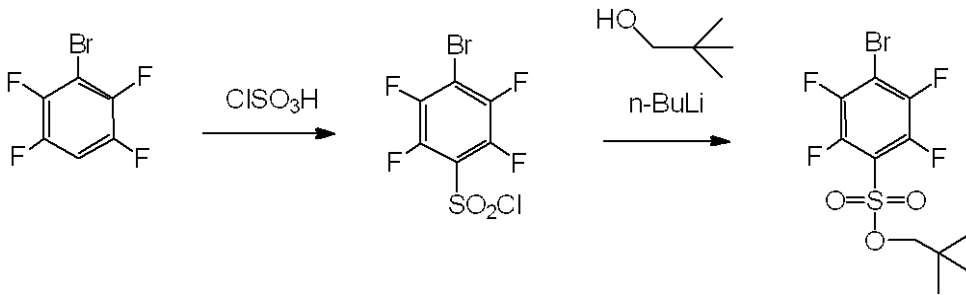
次いで、得られた固体をシリカゲルカラムで精製し(ヘキサン単溶媒)、フラクションを回収し精製固体 59.4 g を得た。得られた固体にヘキサン 300 g を加え、加熱溶解させた後、0 で 2 時間保温し、析出した結晶を濾取した。濾取した固体を乾燥することにより、白色固体の 4,4'-ジブromo-2,5,2',5'-テトラフルオロ-6,6'-ビフェニルジスルホン酸ビス(2,2-ジメチル-1-プロピル) 40.2 g (収率 58%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, (ppm)): 0.95 (s, 18H)、3.81 (s, 4H)、7.61 - 7.69 (s, 2H)

【0090】

[実施例 4]

2,3,5,6-テトラフルオロ-4-プロモベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)の合成



クロロ硫酸 152.7 g に 25 で 2, 3, 5, 6, -テトラフルオロプロモベンゼン 60.0 g を徐々に加え、120 で 20 時間保温した。得られた反応混合物を 25 まで冷却し、水 1527 g に加えた後、トルエン 429.1 g を加えた。分液後の油層を水で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えた後に固形分を濾別し、得られた濾液を濃縮乾固して 2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-プロモベンゼンスルホン酸クロリド 47.0 g を得た。

一方で、2, 2-ジメチルプロパノール 20.4 g をトルエン 230.0 g に溶解させ、0 で n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.62 M) 130.1 mL を滴下した。その後、25 で 1 時間攪拌し、リチウム (2, 2-ジメチルプロポキシド) を含む溶液を調製した。ここに前記 2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-プロモベンゼンスルホン酸クロリド 47.0 g をトルエン 230.1 g に溶解させて得られた溶液を滴下し、25 で 1 時間反応させた。得られた反応混合物に水 368.1 g を加え、分液後の油層を水で 4 回洗浄し、硫酸ナトリウムを加えた後に固形分を濾別し、得られた濾液を濃縮乾固して粗生成物 56.1 g を得た。粗生成物にヘキサン 106.5 g を加えてよく攪拌しながら 0 で 1 時間保温し、濾過及び乾燥により白色固体 2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-プロモベンゼンスルホン酸 (2, 2-ジメチルプロピル) 50.0 g (収率 51%) を得た。

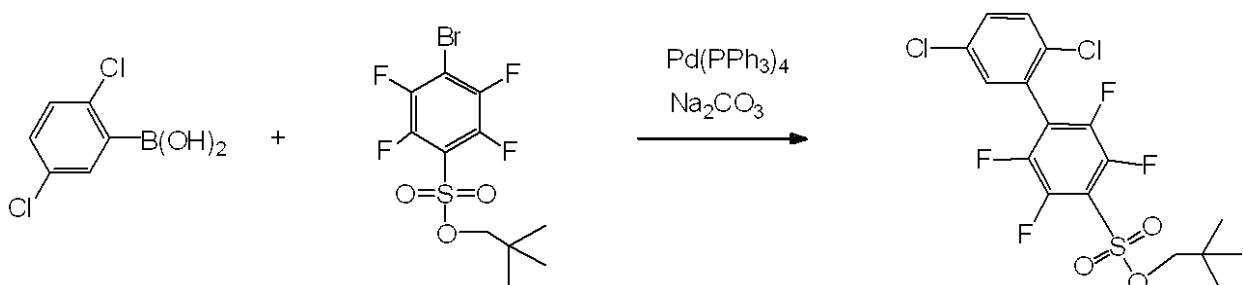
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , (ppm)): 0.95 (s, 9H), 3.95 (s, 2H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , (ppm)): -128.9, -134.1 (m, 2F)

【0091】

[実施例 5]

2', 5'-ジクロロ-2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-ビフェニルスルホン酸 (2, 2-ジメチルプロピル) の合成



実施例 4 で得られた 2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-プロモベンゼンスルホン酸 (2, 2-ジメチルプロピル) 46.0 g と 2, 5-ジクロロフェニルボロン酸 46.3 g と炭酸ナトリウム 51.4 g とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) 7.0 g を加え、窒素置換してからジメトキシエタン 460.0 g と水 184.0 g とを混合し、よく攪拌しながら 70 で 7 時間保温した。得られた反応混合物を 25 まで冷却し、水 540.2 g とトルエン 972.3 g とを加え、分液後の油層を 5% 硫酸、水で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えた後に固形分を濾別し、得られた濾液を濃縮乾固して粗生成物 58.2 g を得た。粗生成物にトルエン 270.1 g 加えて溶解し、シリカゲル

カラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン）で精製後、濃縮乾固した。ヘキサン 40.5 g を加えてよく攪拌しながら 25 で 1 時間保温し、濾過及び乾燥により白色固体 2', 5'-ジクロロ-2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-ビフェニルスルホン酸（2, 2-ジメチルプロピル）12.8 g（収率 24%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, (ppm)) : 1.02 (s, 9H), 4.04 (s, 2H)、7.26 - 7.54 (c, 3H)

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃, (ppm)) : -135.0 (m, 2F)、-136.1 (m, 2F)

マススペクトル (FD-MS, m/z) : 444 (M⁻¹)

【0092】

[実施例 6]

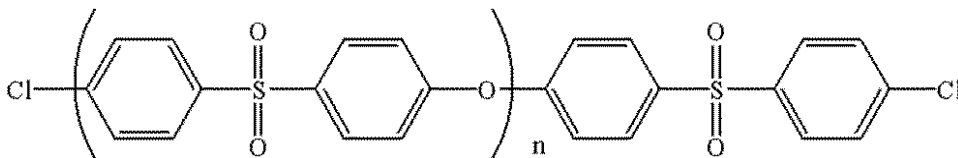
重合体の合成

(第 1 工程)

窒素雰囲気下、無水臭化ニッケル 3.64 g と 2, 2'-ピピリジン 2.61 g と N-メチル-2-ピロリドン 37.5 g とを混合し、65 で 2 時間攪拌した。20 に冷却後、水分含量が 960 ppm 重量部となるように水を添加した。

(第 2 工程)

実施例 3 で得られた 4, 4'-ジブromo-2, 5, 2', 5'-テトラフルオロ-6, 6'-ビフェニルジスルホン酸ビス(2, 2-ジメチル-1-プロピル) 7.50 g (10.96 mmol) と下記式



で示されるスミカエクスル PES 3600P（住友化学株式会社製；Mw = 37,000、Mn = 22,000）2.75 g を用い、亜鉛粉末 2.19 g 及び N-メチル-2-ピロリドン 63.8 g と混合し、40 に調整した。メタンスルホン酸 12.9 mg と N-メチル-2-ピロリドン 0.85 g からなる溶液を加え、40 で 3 時間攪拌した。15 に冷却後、得られた溶液の水分含量は 475 ppm 重量部であった。窒素雰囲気下、得られた溶液に第 1 工程で得られた溶液を混合し、20 で 18 時間攪拌した。得られたポリアリーレンの Mw は 50,000、Mn は 22,000 であった。

得られた反応混合物を 2 mol/L 塩酸 226 g に注ぎ込み析出物を濾過し、再度 2 mol/L 塩酸 84 g で浸漬し、濾過して得られたケーキを pH が 4 以上になるまで水洗を繰り返した。洗浄されたケーキにメタノール 158 g 加え、1 時間還流した後ろ過して乾燥させた。得られた固体に N-メチル-2-ピロリドン 85.6 g と 35 重量% 塩酸 11.0 g を加え、120 で 24 時間攪拌した。

得られた混合物をアセトン 373 g に注ぎ込み、結晶を析出させた後、濾過し、得られたケーキを再度アセトンで洗浄し、塩酸で 2 回、熱水で 5 回洗浄し、乾燥することによって、4, 4'-ジブromo-2, 5, 2', 5'-テトラフルオロ-6, 6'-ビフェニルジスルホン酸に由来する構造単位を有する重合体 2.98 g を得た。得られた重合体の Mw は 8.5×10^4 、Mn は 6.2×10^4 であり、イオン交換容量は 1.47 meq/g であった。

【0093】

[実施例 7]

重合体の合成

実施例 4 で得られた 2', 5'-ジクロロ-2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-ビフェニルスルホン酸（2, 2-ジメチルプロピル）3.0 g と 2, 2'-ピピリジン 2.9 g と N-メチル-2-ピロリドン 2.4 g とテトラヒドロフラン 21.6 g とを混合し、60 に調整した。これに、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン) 4.6 g

10

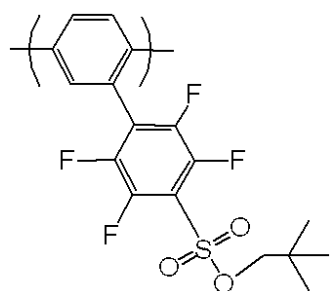
20

30

40

50

を加え、2時間重合反応を行い、得られた反応混合物をメタノール86.3gに注ぎ込み、析出した固体をメタノール及び水で洗浄した。得られた固体を20%硝酸50.8gと混合して亜硝酸ナトリウム0.1gを加えた後、25℃で1時間攪拌し、濾過後の固体にメタノール50.4gと水50.4gを加えて70℃で1時間攪拌した。濾過して得られたケーキをメタノールで2回洗浄し、減圧乾燥することにより下記式

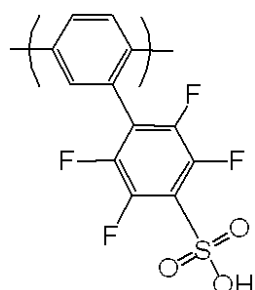


10

で示される繰り返し単位から成る含むポリアリーレン1.7gを得た。得られた重合体のMwは 1.2×10^4 、Mnは 3.1×10^3 であった。

上記で得られた重合体にN-メチル-2-ピロリドン8.8gと臭化リチウム1水和物1.4gとを加え、120℃で18時間攪拌した。得られた反応混合物を19%塩酸34.5gに注ぎ込み、析出した固体を19%塩酸、及び冷水で洗浄した。得られた固体を減圧乾燥することにより下記式

20



30

で示される繰り返し単位から成るポリアリーレン1.0gを得た(収率50%)。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明は、新規なイオン交換基を有する重合体を与えることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 日比野 裕明

大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA69C AF42C AH15 FA02 FA04 FA05

4J032 BB01 BC03 CA04 CE03 CE22 CF05 CG01

5H018 AA06 BB16 EE17 EE18

5H026 AA06 CX05 EE18