

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031836 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/38 (2006.01) *C07C 311/51* (2006.01)
C07C 211/21 (2006.01) *C07D 233/58* (2006.01)
C07C 211/35 (2006.01) *C08F 216/36* (2006.01)
C07C 219/08 (2006.01) *C08F 220/24* (2006.01)
C07C 311/48 (2006.01) *C08F 220/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/030193

(22) 国際出願日: 2019年8月1日(01.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-151186 2018年8月10日(10.08.2018) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社
(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/
JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5
2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 名 倉 裕 力 (NAGURA Hirokatsu);
〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番
地 セントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部)
内 Yamaguchi (JP). 村山 浩一 (MURAYAMA
Koichi); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部
5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学
研究所 (宇部) 内 Yamaguchi (JP). 松崎 寛樹
(MATSUZAKI Hiroki); 〒7550001 山口県宇部
市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株
式会社 化学研究所 (宇部) 内 Yamaguchi (JP).
山本 純基 (YAMAMOTO Junki); 〒7550001 山
口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セン
トラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部)
内 Yamaguchi (JP). 佐々木 真太郎 (SASAKI
Shintaro); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部
5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化
学研究所 (宇部) 内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031
東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 K
D X 五反田ビル 9 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): 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, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** POLYMERIZABLE IONIC LIQUID, POLYMER, CURABLE COMPOSITION, ELECTROCHEMICAL
ELEMENT MATERIAL, AND ANTISTATIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 重合性イオン液体、ポリマー、硬化性組成物、電気化学素子用材料、および帯電防止材料

(57) **Abstract:** A polymerizable ionic liquid according to the present invention includes a compound comprising: an anion
that has a predetermined structure and that includes a perfluoroalkyl group and a polymerizable functional group in the
molecule thereof; and a cation.

(57) 要約: 本発明の重合性イオン液体は、分子内中にパーフルオロアルキル基および重合性官能基を備
える所定の構造のアニオンと、カチオンと、で構成される化合物を含むものである。



WO 2020/031836 A1

明 細 書

発明の名称：

重合性イオン液体、ポリマー、硬化性組成物、電気化学素子用材料、および帯電防止材料

技術分野

[0001] 本発明は、重合性イオン液体、ポリマー、硬化性組成物、電気化学素子用材料、および帯電防止材料に関する。

背景技術

[0002] 触媒機能と溶媒としての性質を併せ持つイオン液体（i o n i c l i q u i d s）は、特定の物質との親和性をもち、触媒としての機能を有することがあるので反応溶媒として使用される他、物質の分離などのプロセス効率を上げる目的で利用される等、古くから使用されている。

イオン液体は、アニオンとカチオンの組み合わせによるが、カチオン及びアニオンの少なくとも1種の成分は有機イオンであって、かつ、イオン液体が重合性官能基を少なくとも1つ含むイオン液体、すなわち、重合性イオン液体を用いたポリマーへの応用が、近年、盛んに研究されている。例えば、特許文献1に、イミダゾリウムカチオンとスルホン酸アニオンとを含む重合性イオン液体が、特許文献2に、置換アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンまたは置換イミダゾリウムカチオンと、芳香族カルボキシレートアニオンとを含む重合性イオン液体が開示されている。

また、特許文献3に、分子内にアニオン基を有する高分子と、アミジニウムカチオンを必須構成単位とする高分子化合物からなる高分子電解質が、特許文献4に、重合性イオン液体と、重合性部分を2つ以上含む架橋剤を重合させてなる架橋構造を持つポリマーイオンゲルを含むアクチュエータ用イオン伝導体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2011/025847号

特許文献2：国際公開第2011/146356号

特許文献3：特開2004-006232号公報

特許文献4：特開2008-228542号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記に記載の重合性イオン液体であっても、電位窓が狭く耐電圧特性が低い等、電気的特性の点で一部改善の余地があること、また、これまでの重合性イオン性液体は重合性が低いことが判明した。

本発明は、電気的特性に優れ、また、重合性が高い、高性能の重合性イオン液体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

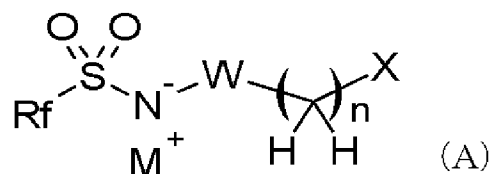
[0005] 本発明者はさらに検討したところ、分子内にパーフルオロアルキル基および重合性官能基を備える所定構造の重合性アニオンと、1価のカチオンとを含む化合物を重合性イオン液体として用いることにより、かかる重合性イオン液体の電気的特性が改善されることを見出した。

また、前記イオン液体のうち、カチオン部に重合性部位を持つ化合物を用いることで、耐電圧特性がさらに向上する、重合性が向上する等、極めて好ましい知見を得た。

さらに、本発明は、前記重合性イオン液体を用いたポリマー、並びに前記重合性イオン液体を含む硬化性組成物、さらには、本発明の重合性イオン液体が、電気化学素子用材料として優れた特性を示すことも見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明によれば、下記一般式(A)、および一般式(A')の少なくとも一つで表される化合物を含む重合性イオン液体が提供される。

[化1]



[上記一般式 (A) 中、

R_fはフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

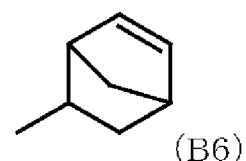
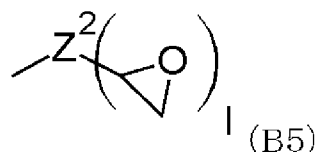
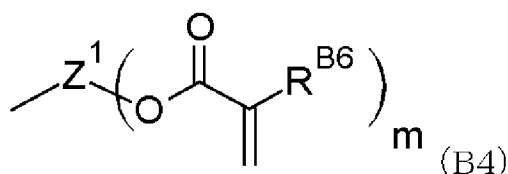
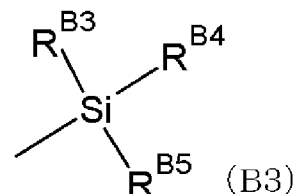
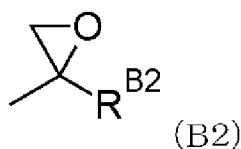
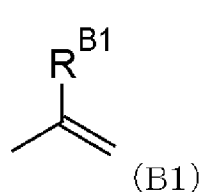
Wは2価の連結基を表し、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}-$ (Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基)を表す。

nは0～5の整数を表す。

M⁺は1価のカチオンを表す。

Xは重合性置換基であり、一般式(B1)に示すビニル基、一般式(B2)に示すエポキシ基、一般式(B3)に示すシリル基、一般式(B4)に示す多価アクリル基、一般式(B5)に示す多価エポキシ基、または一般式(B6)に示すノルボルニル基を表す。

[化2]



上記一般式(B1)中、R^{B1}は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基も

しくは置換芳香環基を表し、炭素原子のいずれかが酸素原子で置換されていてもよく、また、アルキル基の水素原子が酸素原子で置換されていてもよい。

上記一般式（B2）中、 R^{B2} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

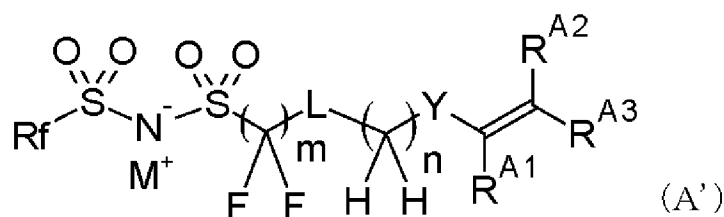
上記一般式（B3）中、 R^{B3} 、 R^{B4} および R^{B5} はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖アルキル基を有するアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香環基、水酸基、または塩素原子を表し、少なくとも二つのアルコキシ基、塩素原子、水酸基、またはこれらの組み合わせを含む。

上記一般式（B4）中、 R^{B6} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

上記一般式（B4）および一般式（B5）中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ3価以上の連結基を表し、炭素数1～18の鎖状または環状の置換アルキル基を表し、いずれかの炭素原子が酸素原子もしくは窒素原子で置換されていてもよく、炭素-炭素結合が不飽和結合を含んでいてもよく、芳香環を含んでもよい。

m および l は2～5の整数を表す。]

[化3]



[上記一般式（A'）中、

R_f はフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

Lは2価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ （Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基）を表す。

R^{A1} 、 R^{A2} および R^{A3} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、 R^{A1} 、 R^{A2} および R^{A3} のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の炭素-炭素二重結合と共に環を形成してもよい。

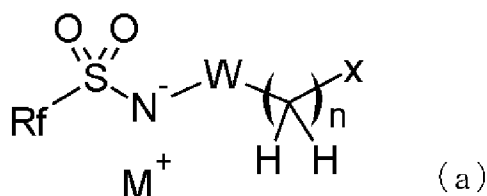
Yは2価の連結基を表し、単結合、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ （Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基）、炭素数6～12のアリーレン基、または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。

mは1～6の整数を表し、nは0～5の整数を表す。

M^+ は1価のカチオンを表す。]

[0007] また本発明によれば、下記一般式(a)、および一般式(a')の少なくとも一つで表される構造単位の繰り返し構造を有する、ポリマーが提供される。

[化4]



[上記一般式(a)中、

R_f はフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

Wは2価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$

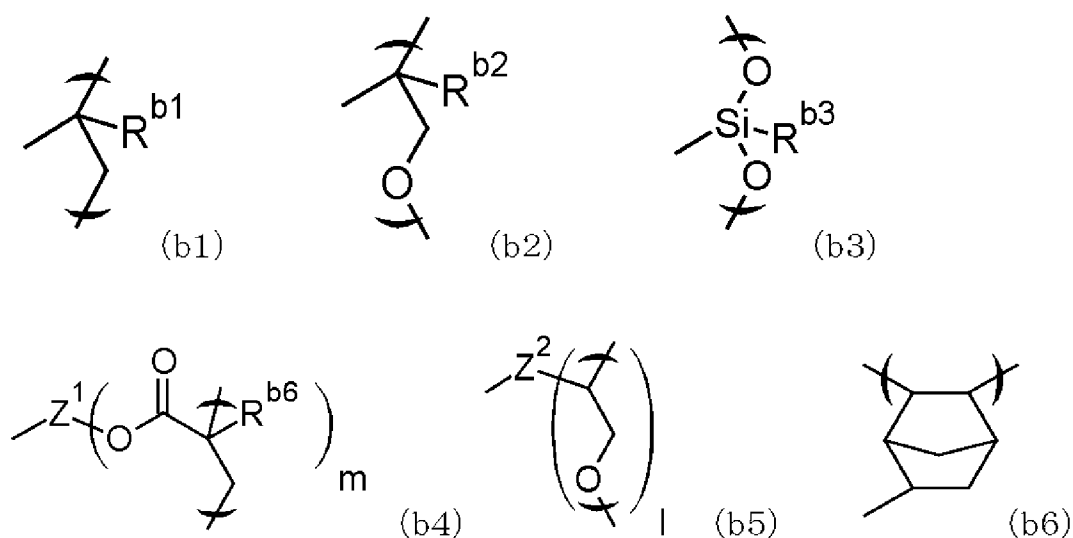
、または $-C(=O)-NR-$ （Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基）を表す。

nは0～5の整数を表す。

M^+ は1価のカチオンを表す。

xは重合性置換基が反応した下記一般式（b1）、一般式（b2）、一般式（b3）、一般式（b4）、一般式（b5）、または一般式（b6）の構造を表す。

[化5]



上記一般式（b1）中、 R^{b1} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、炭素原子のいずれかが酸素原子で置換されていてもよく、また、アルキル基の水素原子が酸素原子で置換されていてもよい。

上記一般式（b2）中、 R^{b2} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

上記一般式（b3）中、 R^{b3} は炭素数1～10の直鎖アルキル基を有するアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香環基、

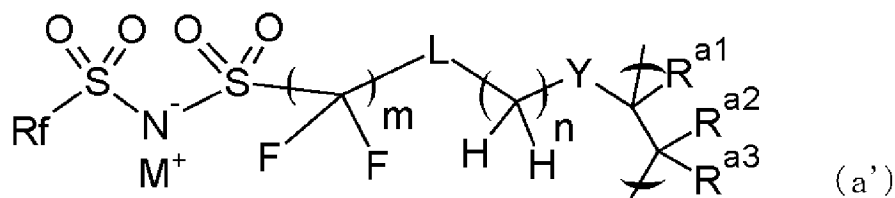
水酸基、または塩素原子を表す。

上記一般式 (b 4) 中、 R^{b6} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

上記一般式 (b 4) および (b 5) 中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ 3 価以上の連結基を表し、炭素数 1 ～ 18 の鎖状または環状の置換アルキル基を表し、いずれかの炭素原子が酸素原子もしくは窒素原子で置換されていてもよく、炭素-炭素結合が不飽和結合を含んでいてもよく、芳香環を含んでもよい。

m および l は 2 ～ 5 の整数を表す。]

[化6]



[上記一般式 (a') 中、

R_f はフッ素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、または炭素数 3 ～ 12 の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

L は 2 価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ (R は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基) を表す。

R^{a1} 、 R^{a2} および R^{a3} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、 R^{a1} 、 R^{a2} および R^{a3} のうちのいずれか 2 つ以上が相互に結合して環状構造を形成してもよい。

Y は 2 価の連結基を表し、単結合、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ (R は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル

基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基)、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基、または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。

m は 1 ～ 6 の整数を表し、n は 0 ～ 5 の整数を表す。

M^+ は 1 価のカチオンを表す。]

[0008] また本発明によれば、上記式 (A)、または式 (A') で表される重合性イオン液体と、

重合開始剤と、を含む、硬化性組成物が提供される。

本発明によれば、電気的特性に優れた重合性イオン液体、それを用いることで重合性が良好なポリマーおよび硬化性組成物、これらを用いた電気化学素子用材料、および帯電防止材料が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]振動発電評価を説明するための図である。

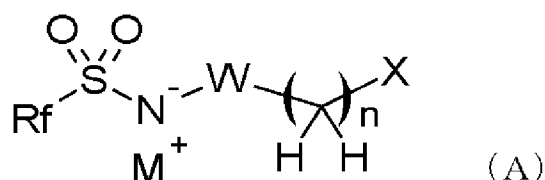
発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施態様について説明するが、本発明は以下の実施の態様に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜実施することができる。

[0011] [イオン液体]

本実施形態の重合性イオン液体は、下記一般式 (A)、および一般式 (A') の少なくとも一つで表される化合物を含むものである。この化合物は、重合性官能基含有アニオンと 1 価のカチオンとを含むものである。また、アニオンの重合性官能基として、カチオン重合性二重結合含有基またはラジカル重合性二重結合含有基が挙げられる。これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0012] [化7]



[0013] 上記一般式 (A) 中、

R_f はフッ素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、または炭素数 3 ～ 12 の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

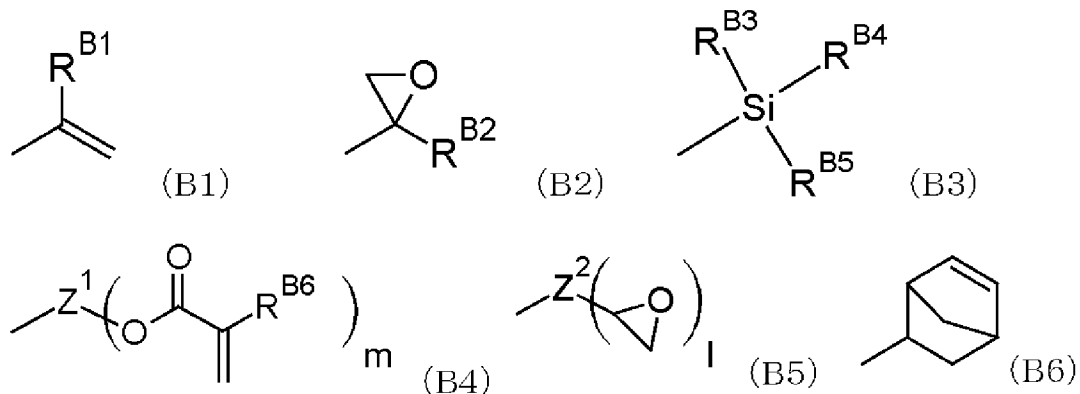
W は 2 価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ (R は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基) を表す。

n は 0 ～ 5 の整数を表す。

M^+ は 1 価のカチオンを表す。

X は重合性置換基であり、一般式 (B1) に示すビニル基、一般式 (B2) に示すエポキシ基、一般式 (B3) に示すシリル基、一般式 (B4) に示す多価アクリル基、一般式 (B5) に示す多価エポキシ基、または一般式 (B6) に示すノルボルニル基を表す。

[0014] [化8]



[0015] 上記一般式 (B1) 中、 R^{B1} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、炭素原子のいずれかが酸素原子で置換されていてもよく、また、アルキル基の水素原子が酸素原子で置換されていてもよい。

上記一般式 (B2) 中、 R^{B2} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基も

しくは置換芳香環基を表す。

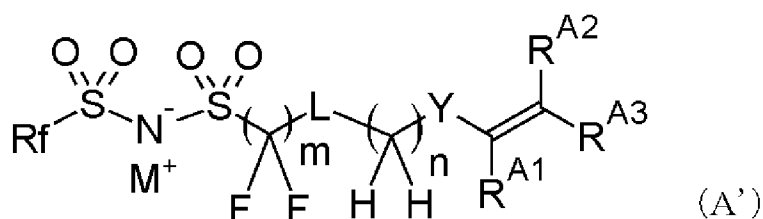
上記一般式（B3）中、 R^{B3} 、 R^{B4} および R^{B5} はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖アルキル基を有するアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香環基、水酸基、または塩素原子を表し、少なくとも二つのアルコキシ基、塩素原子、水酸基、またはこれらの組み合わせを含む。

上記一般式（B4）中、 R^{B6} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

上記一般式（B4）および一般式（B5）中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ3価以上の連結基を表し、炭素数1～18の鎖状または環状の置換アルキル基を表し、いずれかの炭素原子が酸素原子もしくは窒素原子で置換されていてもよく、炭素-炭素結合が不飽和結合を含んでいてもよく、芳香環を含んでもよい。

m および l は2～5の整数を表す。

[0016] [化9]



[0017] 上記一般式（A'）中、

R_f はフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

L は2価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ （ R は水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基）を表す。

R^{A1} 、 R^{A2} および R^{A3} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1

～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、 R^{A1} 、 R^{A2} および R^{A3} のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の炭素－炭素二重結合と共に環を形成してもよい。

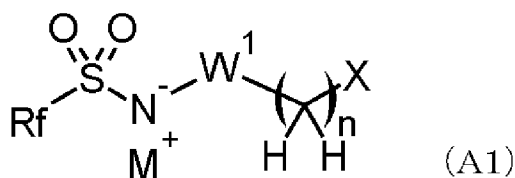
Yは2価の連結基を表し、単結合、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ （Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基）、炭素数6～12のアリーレン基、または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。

mは1～6の整数を表し、nは0～5の整数を表す。

M^+ は1価のカチオンを表す。

[0018] また、本実施形態の重合性イオン液体は、具体的に、下記の一般式（A1）、一般式（A2）、一般式（A3）および一般式（A4）の少なくとも一つで表される化合物を含むものである。すなわち、上記一般式（A）で表される化合物の具体例として、下記の一般式（A1）または一般式（A2）で表される化合物が挙げられる。上記一般式（A'）で表される化合物の具体例として、下記の一般式（A3）または一般式（A4）で表される化合物が挙げられる。

[0019] [化10]



[0020] 上記一般式（A1）において、 R_f はフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表し、炭素数1～4のパー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特に好ましい。

一般式（A1）において、 W^1 は2価の連結基を表し、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ （Rは水素原子、炭素数1

～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基）である。W¹が-C(=O)-NR-である場合、該アルキル基は炭素数1～10の、直鎖状もしくは分枝状の鎖式または環式（炭素数3以上の場合）のものである。炭素数6～12の芳香環基は、フェニル基、およびナフチル基等の芳香族炭化水素基、またはピロリル基（窒素保護体も含む）、ピリジル基、フリル基、チエニル基、インドリル基（窒素保護体も含む）、キノリル基、ベンゾフリル基およびベンゾチエニル基等の窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子等のヘテロ原子を含む芳香族複素環基である。置換アルキル基および置換芳香環基は、それぞれ上記のアルキル基および芳香環基の、任意の炭素原子または窒素原子上に、任意の数および任意の組み合わせで、置換基を有する。係る置換基は、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基およびプロピル基等の低級アルキル基、フルオロメチル基、クロロメチル基およびブromoメチル基等の低級ハロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基等の低級アルコキシ基、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基およびブromoメトキシ基等の低級ハロアルコキシ基、シアノ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基およびプロポキシカルボニル基等の低級アルコキシカルボニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピロリル基（窒素保護体も含む）、ピリジル基、フリル基、チエニル基、インドリル基（窒素保護体も含む）、キノリル基、ベンゾフリル基およびベンゾチエニル基等の芳香環基、カルボキシ基の保護体、アミノ基の保護体、ならびにヒドロキシ基の保護体等である。なお、本明細書において、「低級」とは、炭素数1～6の、直鎖状もしくは分枝状の鎖式または環式（炭素数3以上の場合）であるものを意味する。また、上記の「係る置換基は」の芳香環基には、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、低級アルコキシ基、低級ハロアルコキシ基、シアノ基、低級アルコキシカルボニル基、カルボキシ基の保護体、アミノ基の保護体およびヒドロキシ基の保護体等が置換することもできる。さらに、ピロリル基、インドリル基、カルボキシ基、ア

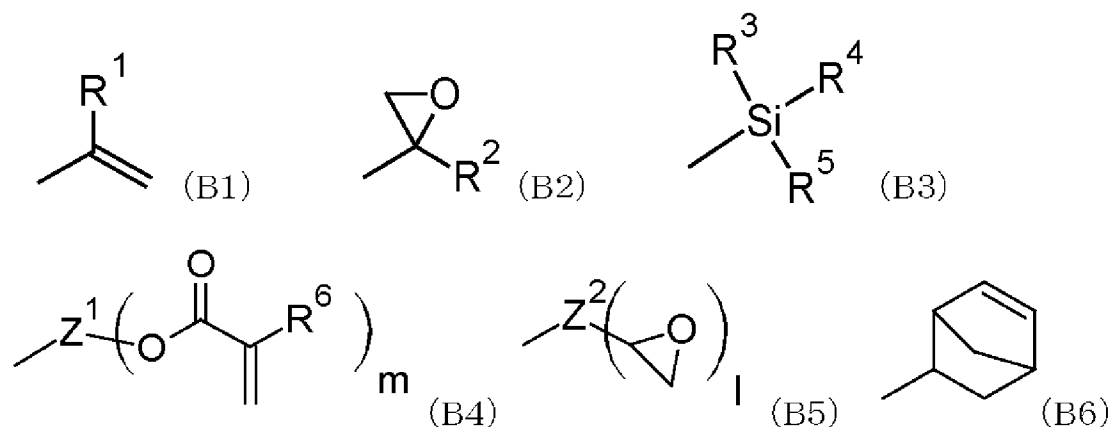
ミノ基およびヒドロキシル基の保護基は、Protective Groups in Organic Synthesis, Third Edition, 1999, John Wiley & Sons, Inc. 等に記載された保護基である。その中でも、 $-C(=O)-$ が特に好ましい。

一般式 (A 1) において、 n は 0 ～ 5 の整数を表し、0 および 1 が特に好ましい。

一般式 (A 1) において、 M^+ は 1 価のカチオンを表す。

上記一般式 (A 1) において、 X は重合性置換基であり、一般式 (B 1) に示すビニル基、一般式 (B 2) に示すエポキシ基、一般式 (B 3) に示すシリル基、一般式 (B 4) に示す多価アクリル基、一般式 (B 5) に示す多価エポキシ基、または一般式 (B 6) に示すノルボルニル基を表す。

[0021] [化11]



[0022] 上記一般式 (B 1) において、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、炭素原子のいずれかが酸素原子で置換されていてもよく、また、アルキル基の水素原子が酸素原子で置換されていてもよい。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式 (A 1) に表される化合物において R で表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも、水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、塩素原子、フッ素原子、トリフルオ

ロメチル基、メトキシ基、エトキシ基およびアセトキシ基が好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

上記一般式（B 2）において、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式（A 1）に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも、水素原子、メチル基、エチル基およびフェニル基が好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

上記一般式（B 3）において、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖アルキル基を有するアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香環基、水酸基、または塩素原子を表す。該アルキル基および芳香環基は、一般式（A 1）に表される化合物においてRで表したアルキル基および芳香環基と同じである。その中でも、トリクロロシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、フェニルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基、フェニルジエトキシシリル基、メチルジフェノキシシリル基、トリフェノキシシリル基およびフェニルジフェノキシシリル基が好ましく、トリクロロシリル基、トリメトキシシリル基およびトリエトキシシリル基が特に好ましい。

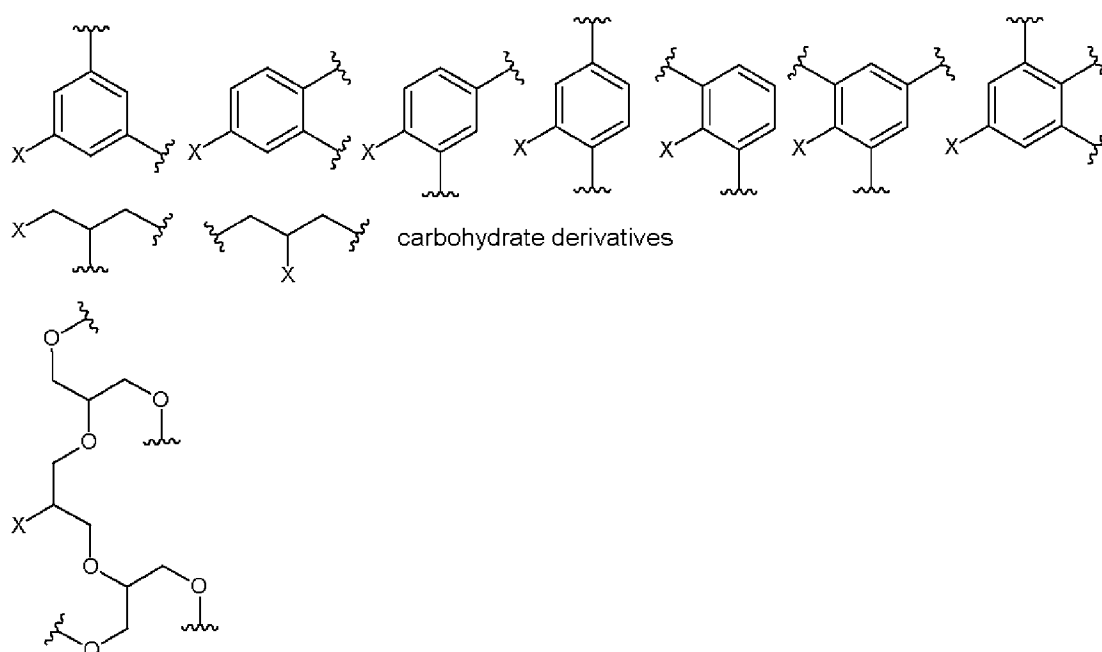
上記一般式（B 4）において、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式（A 1）に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも、水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、塩素原子、フッ素原子およびトリフルオロメチル基が好ましく、水素原子およびメチ

ル基が特に好ましい。

上記一般式（B 4）および一般式（B 5）における、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ3個以上の連結器を表し、炭素数1～18の鎖状または環状の置換アルキル基を表し、いずれかの炭素が酸素もしくは窒素で置換されていてもよく、炭素—炭素結合が不飽和結合を含んでいてもよく、芳香環を含んでもよい。

以下、例示する。

[0023] [化12]



[0024] その中でも3個の連結基が特に好ましい。

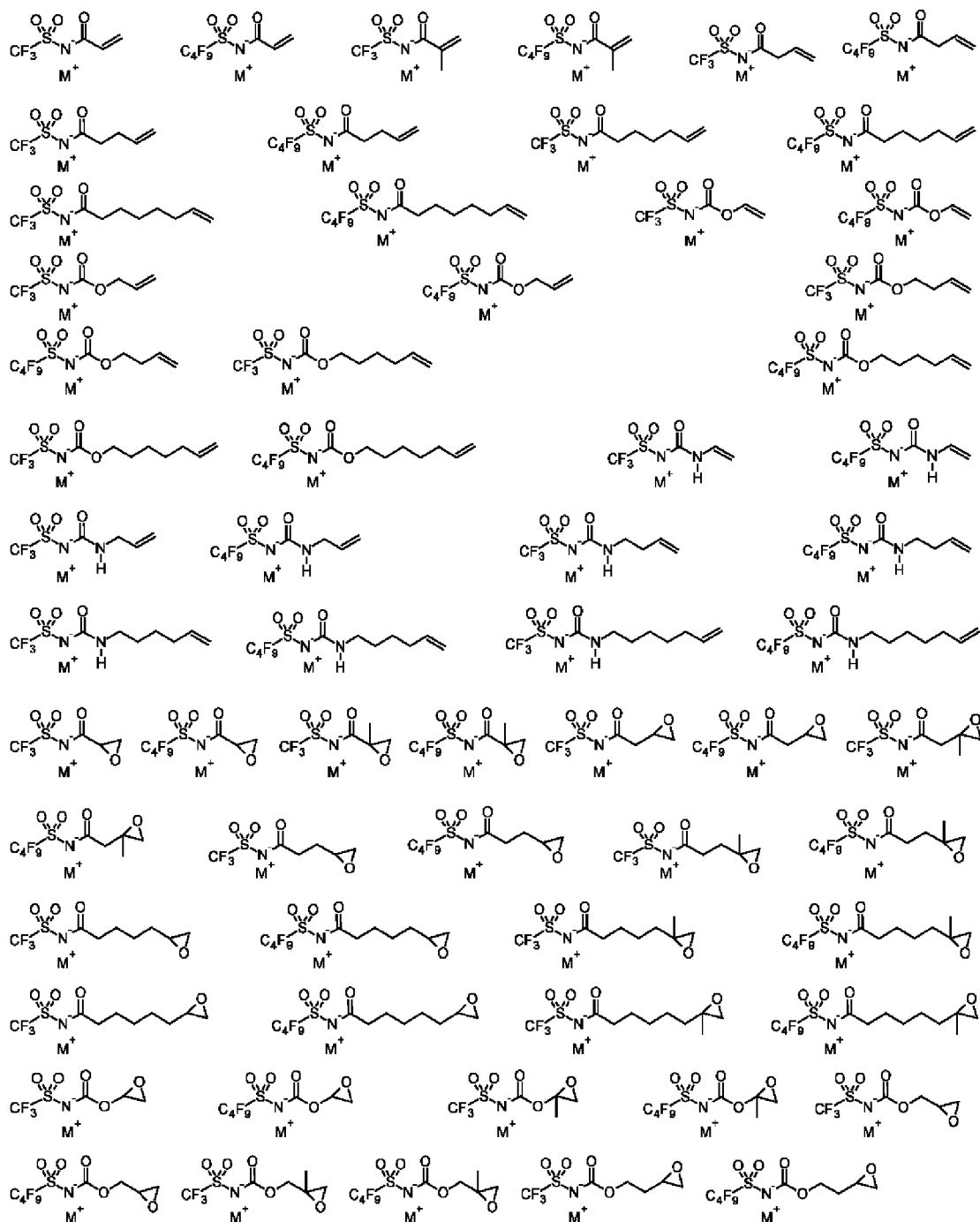
一般式（B 4）において、 m は2～5の整数を表し、2が特に好ましい。

一般式（B 5）において、 l は2～5の整数を表し、2が特に好ましい。

[0025] 上記一般式（A 1）で表される化合物として、例えば、以下のものを例示することができる。

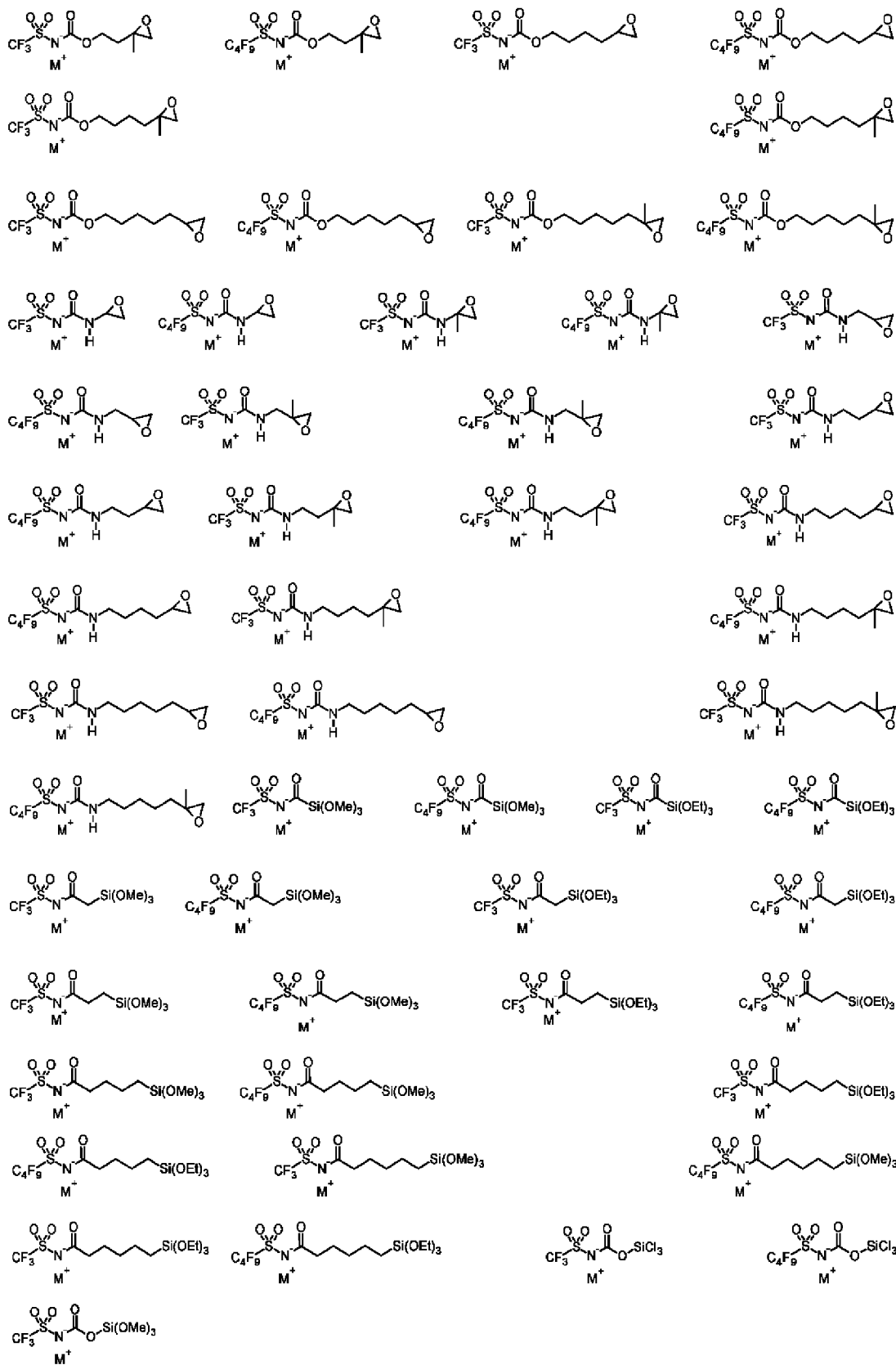
[0026]

[化13]

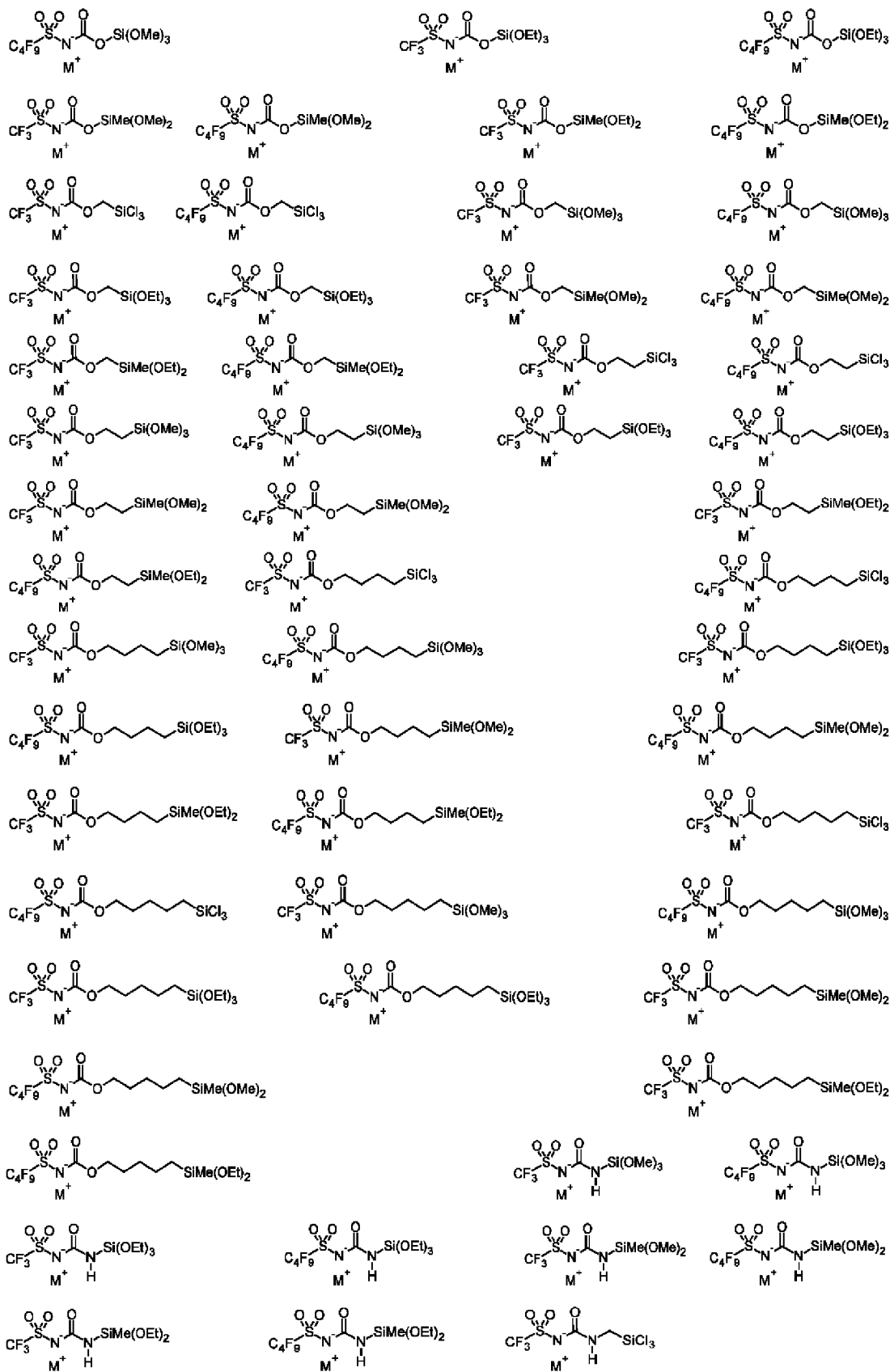


[0027]

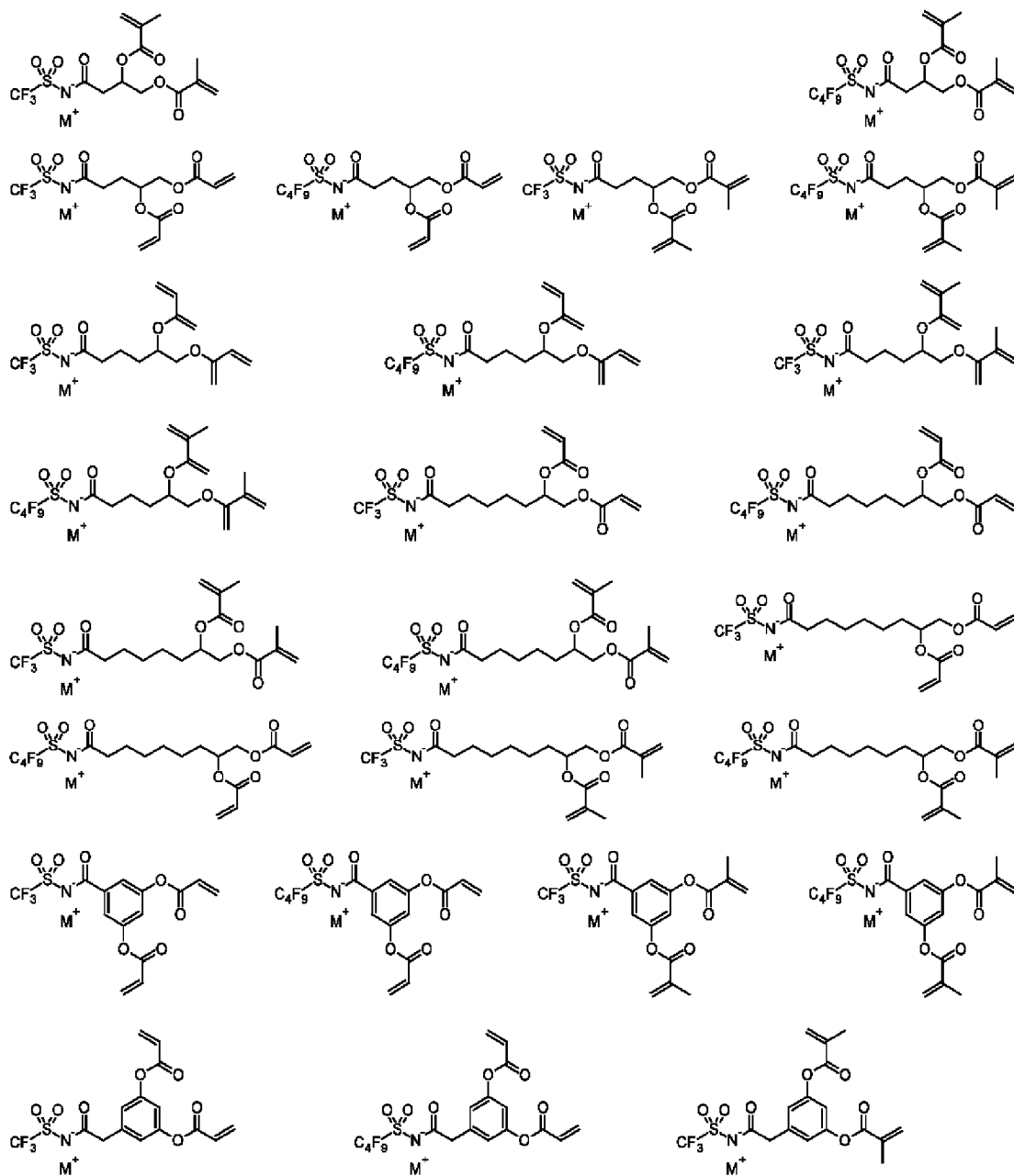
[化14]



[0028] [化15]

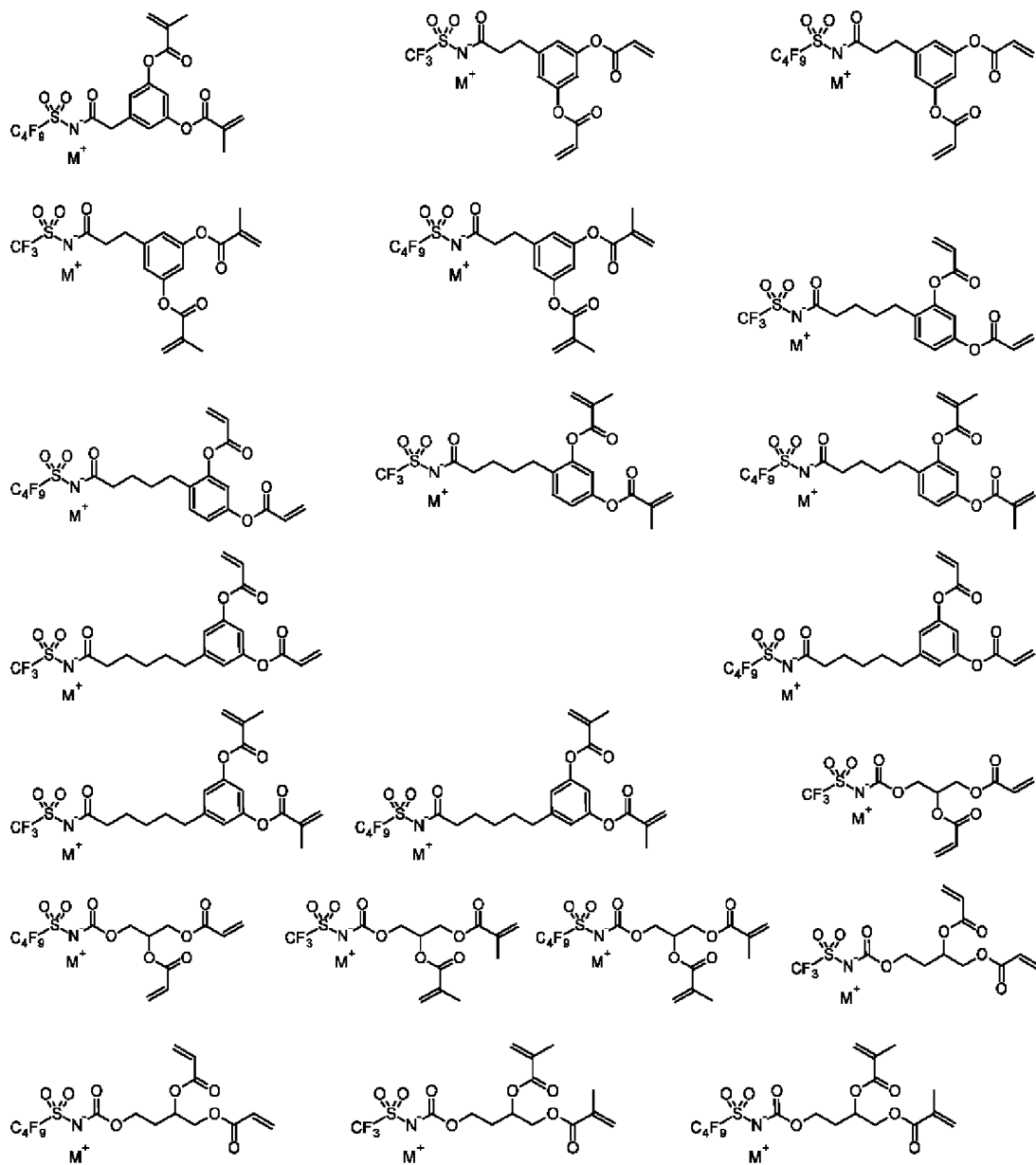


[化17]



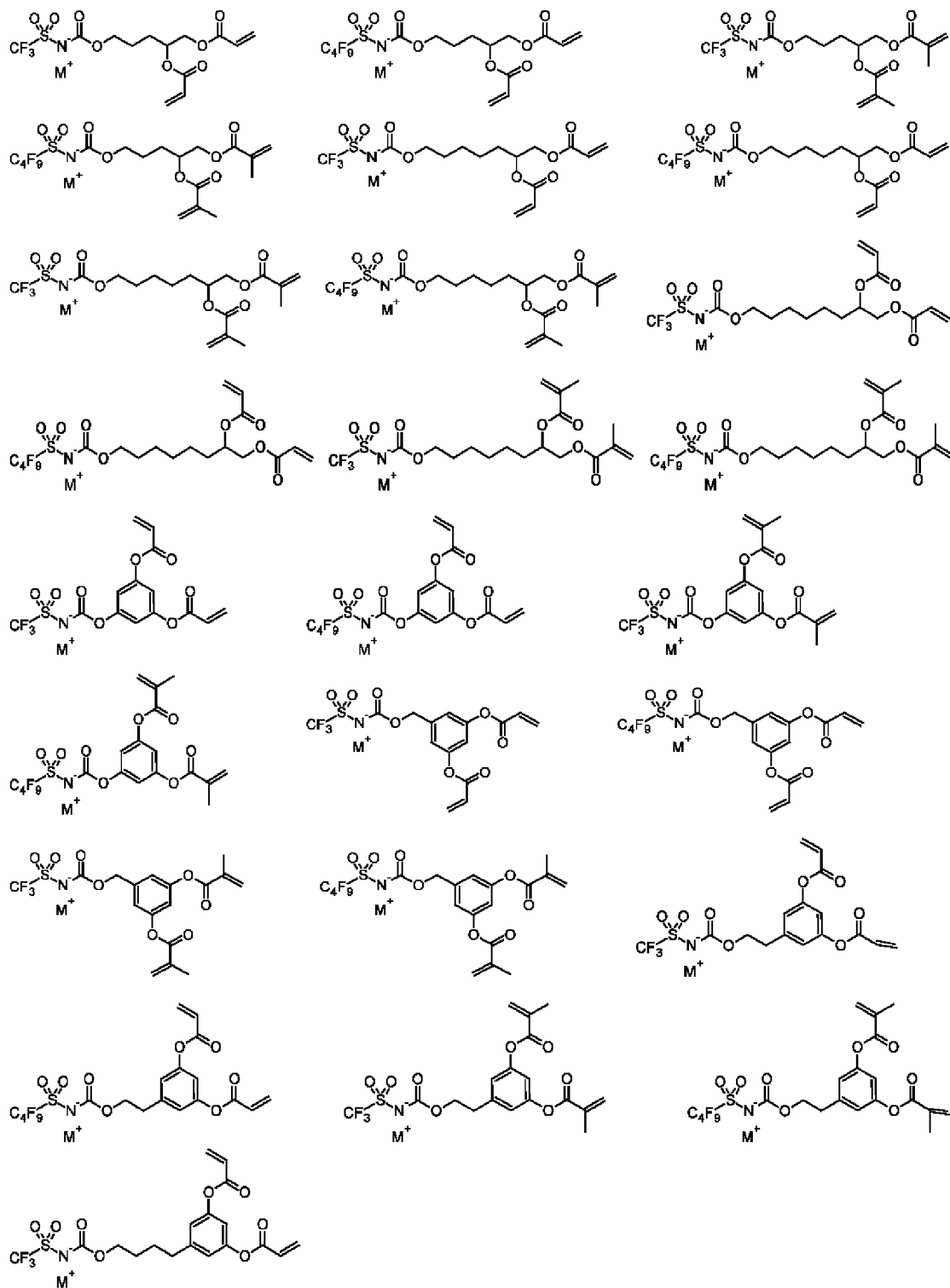
[0031]

[化18]



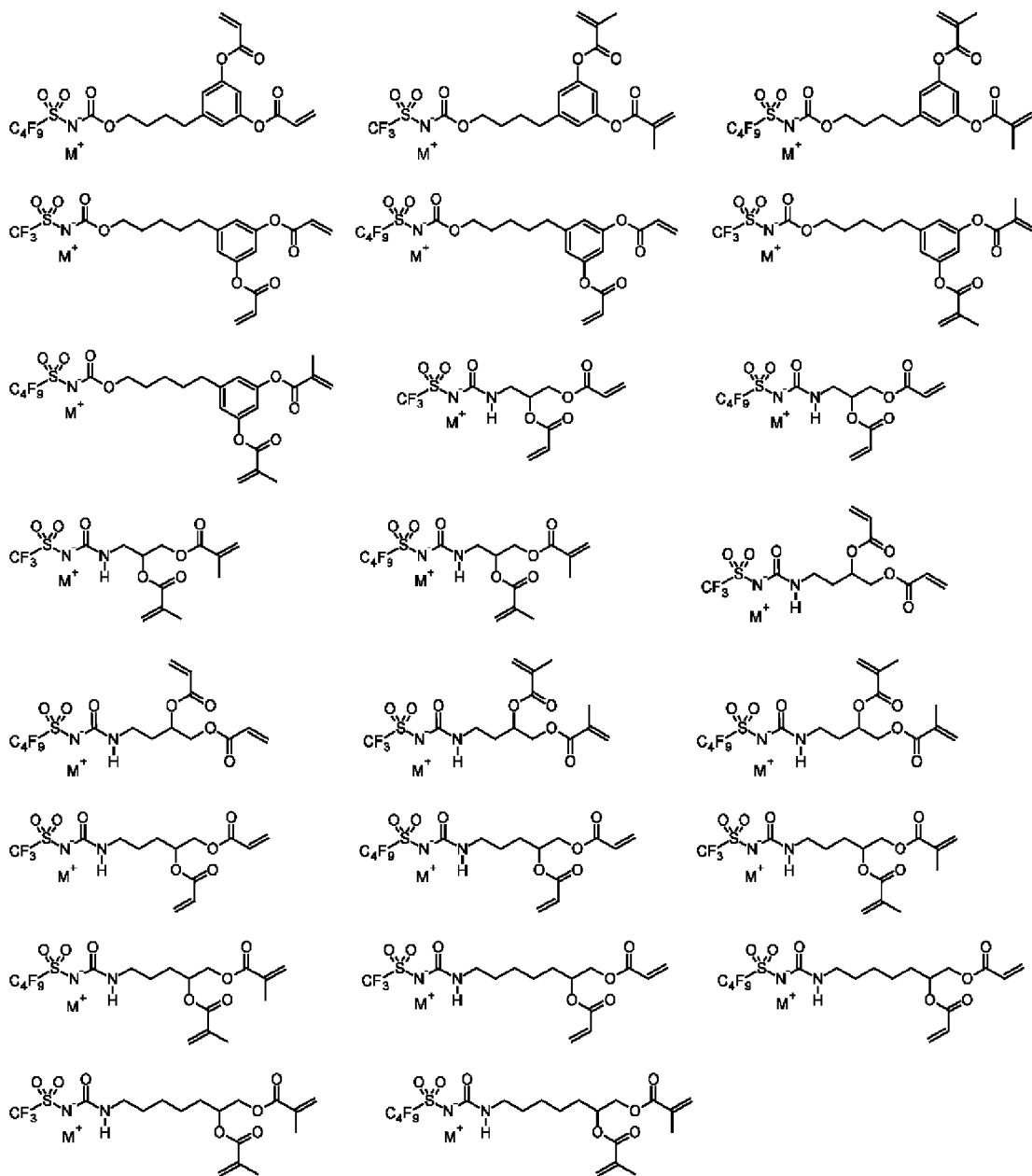
[0032]

[化19]



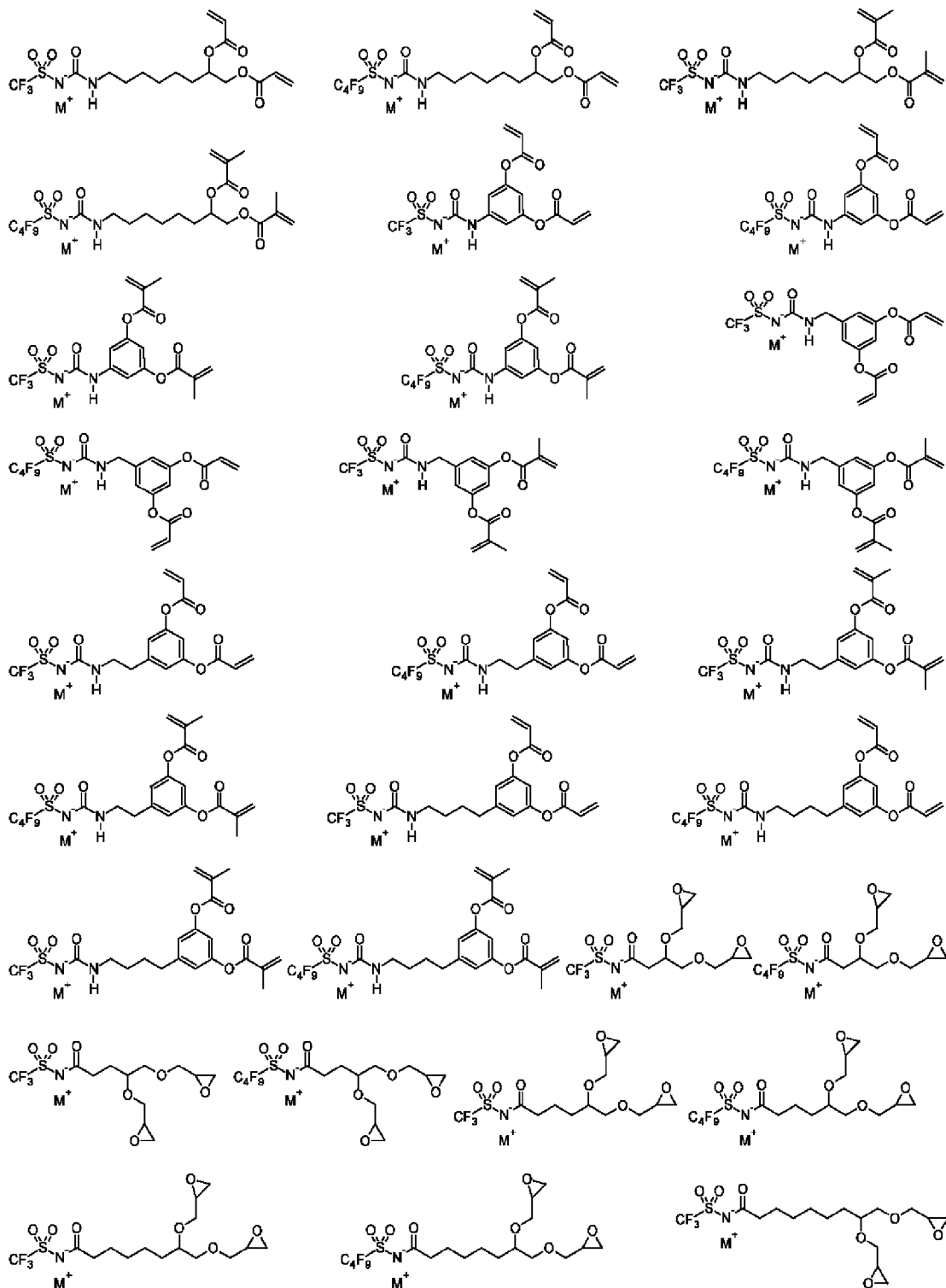
[0033]

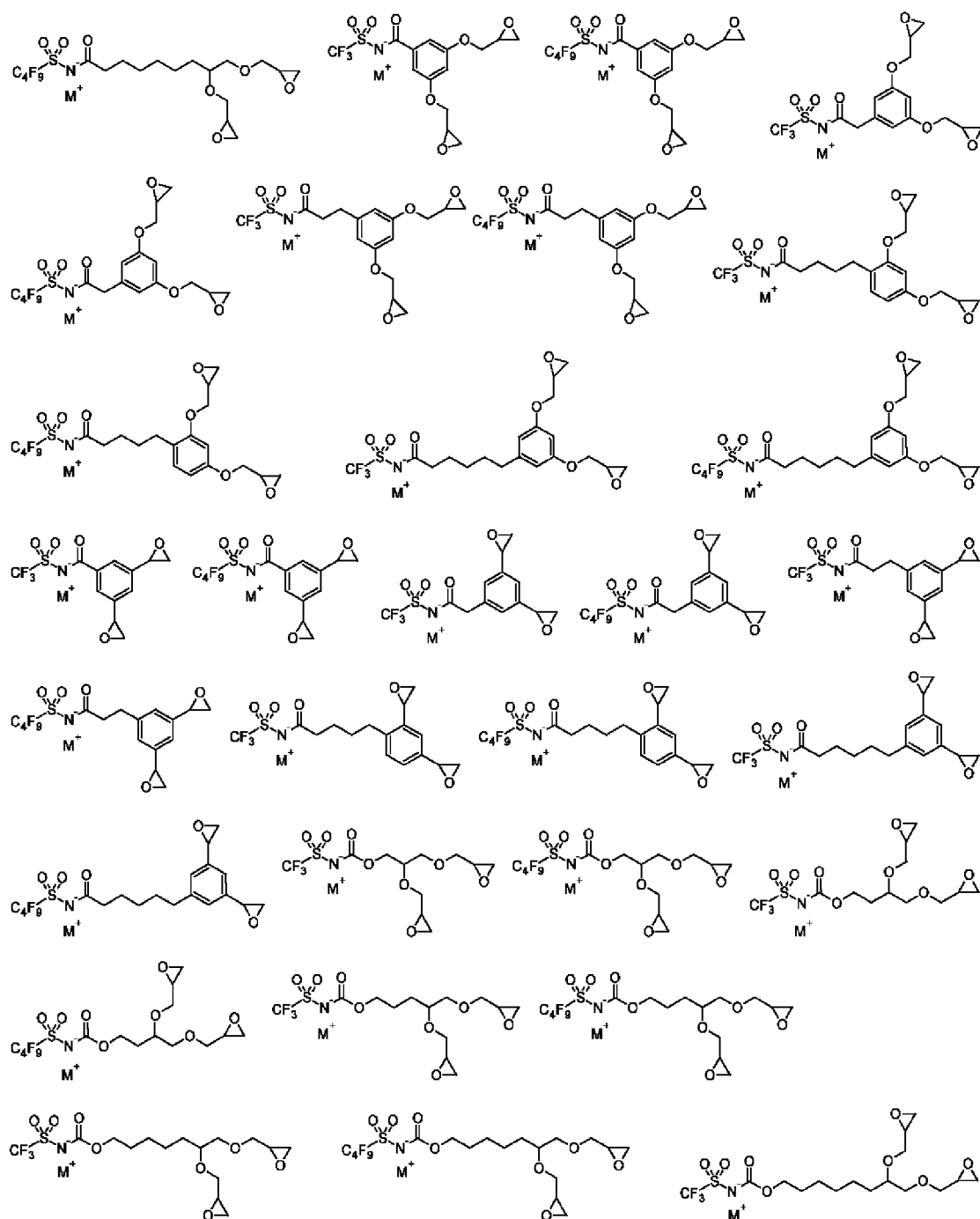
[化20]

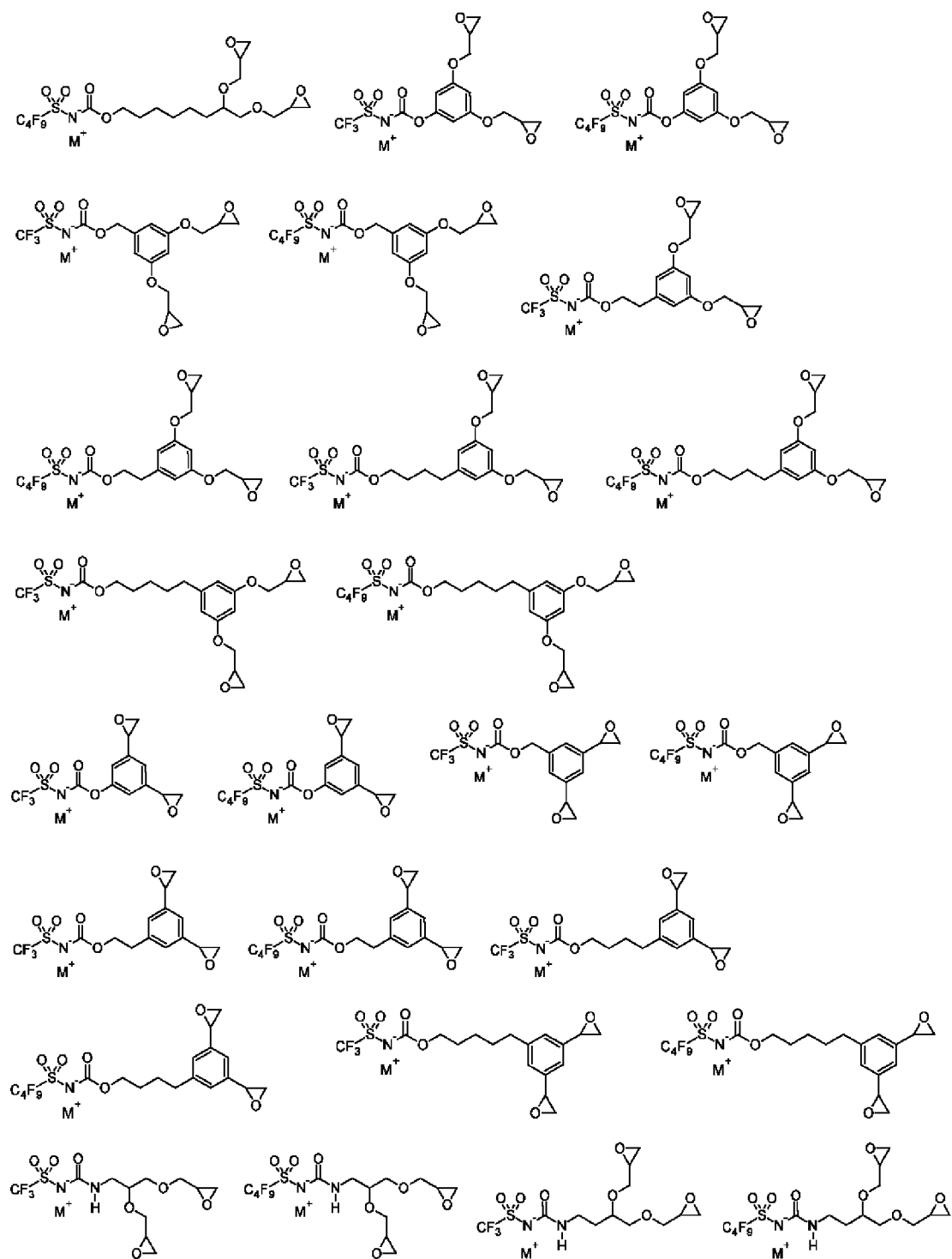


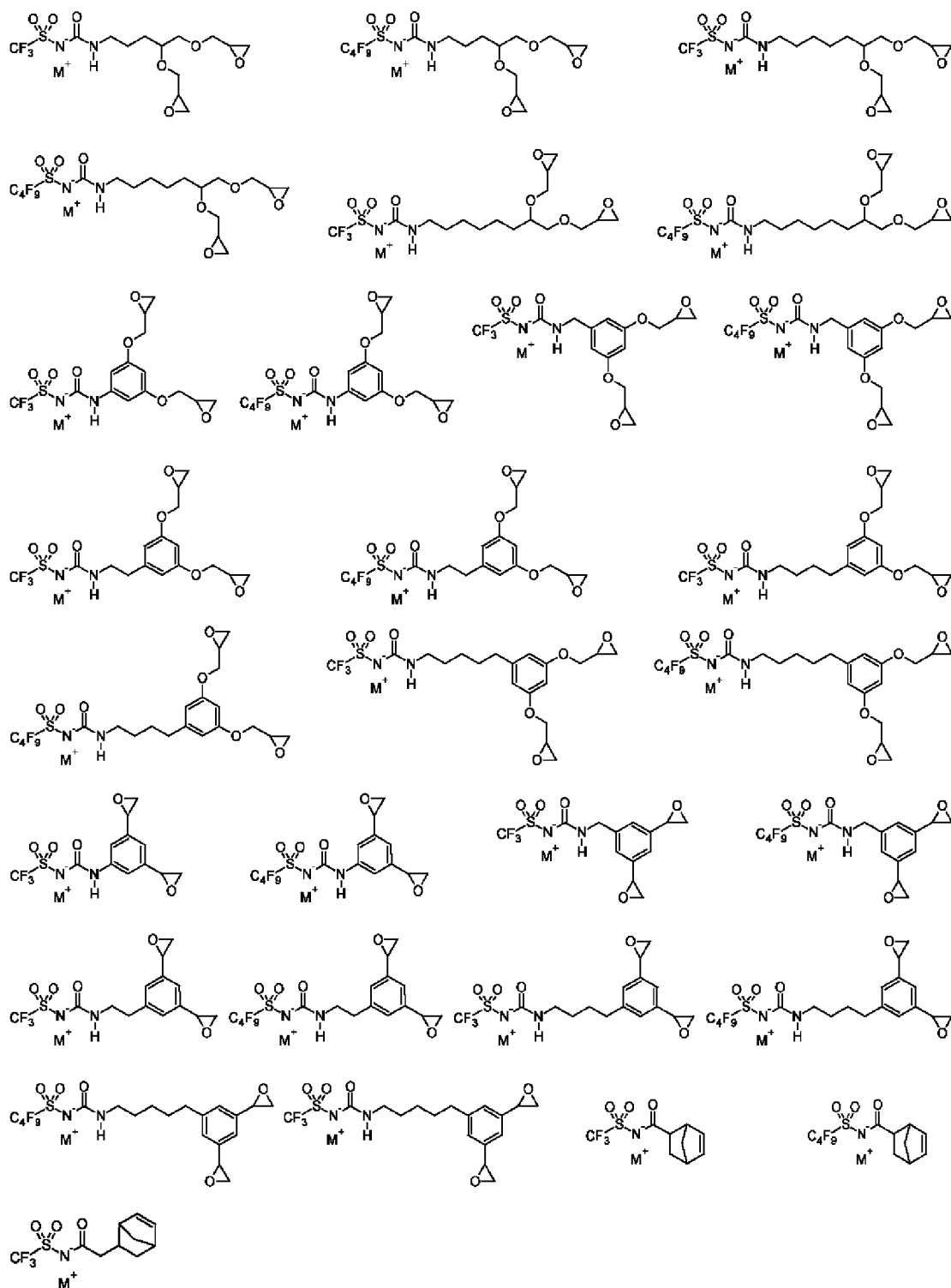
[0034]

[化21]



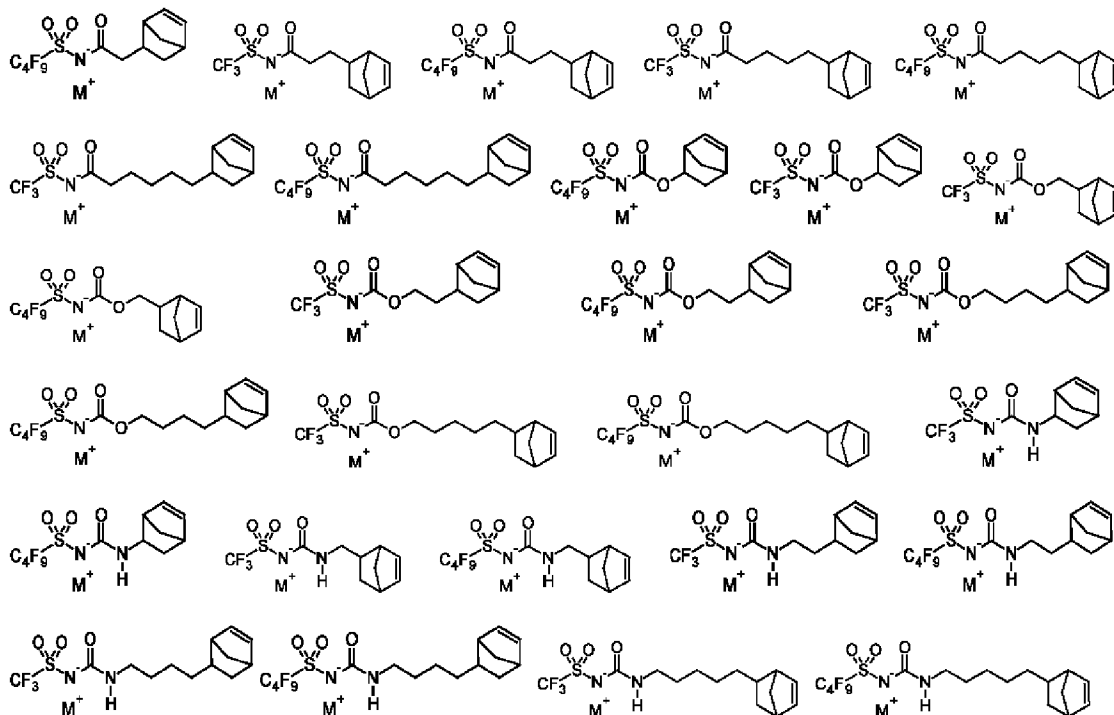




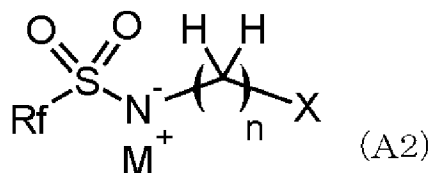


[0035]

[化22]



[0036] [1723]



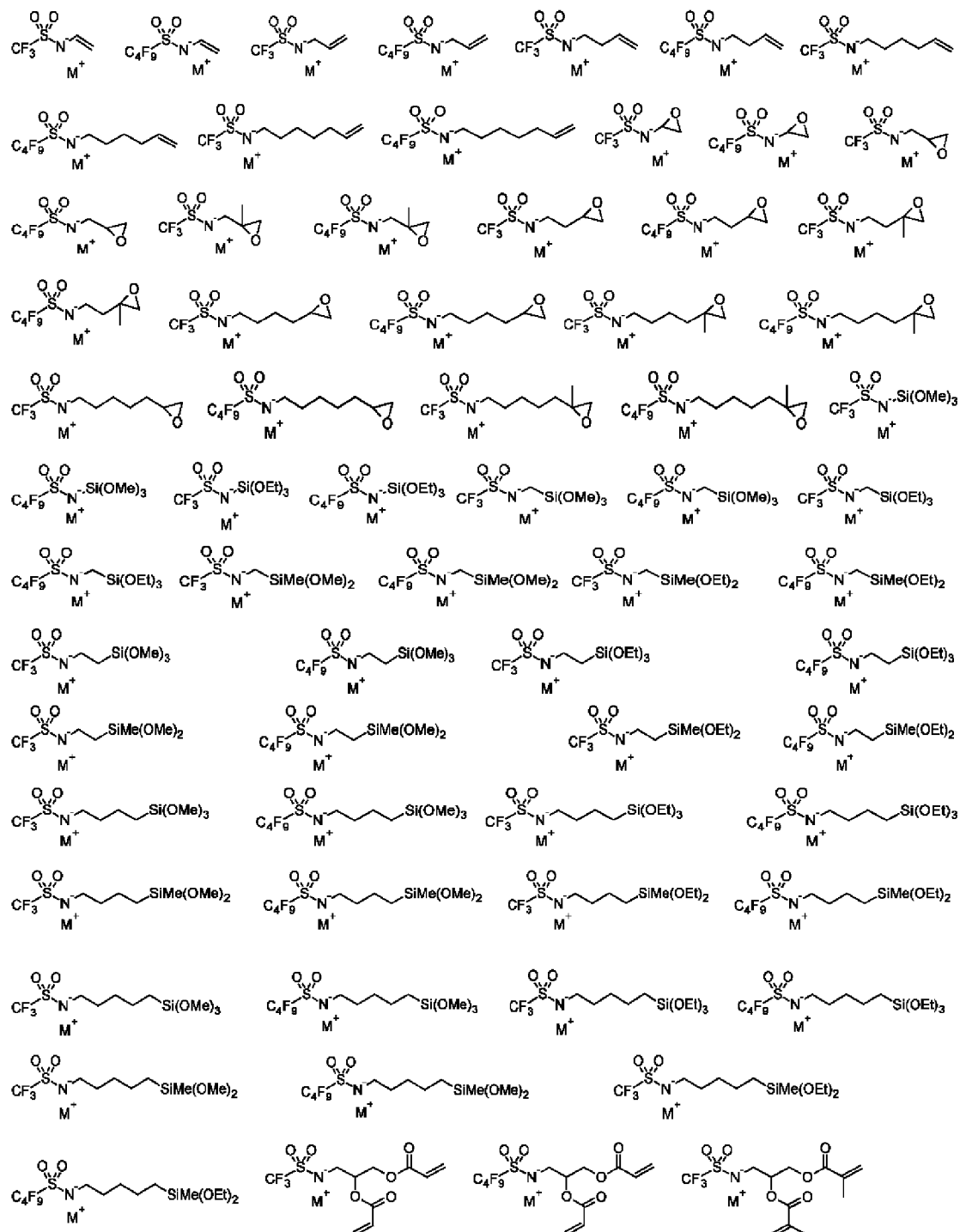
[0037] 一般式 (A 2) で表される化合物は、一般式 (A 1) で表される化合物において、連結基 W^1 が単結合である場合を表す。

上記一般式（A 2）において、 R_f 、 X 、 n および M は、一般式（A 1）における R_f 、 X 、 n および M とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同じものを挙げることができる。

[0038] 上記一般式 (A 2) で表される化合物として、例えば、以下のものを例示することができる。

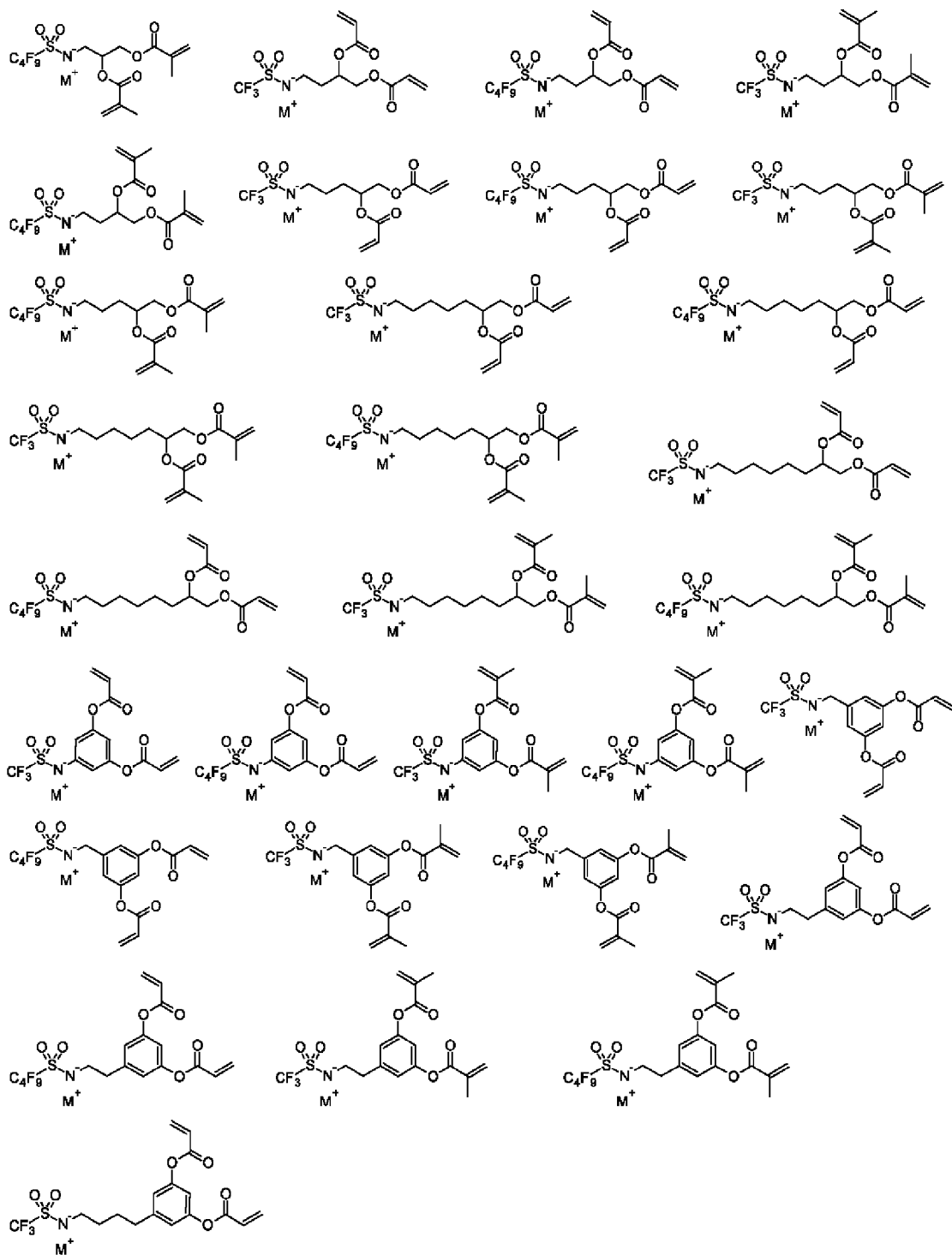
[0039]

[化24]



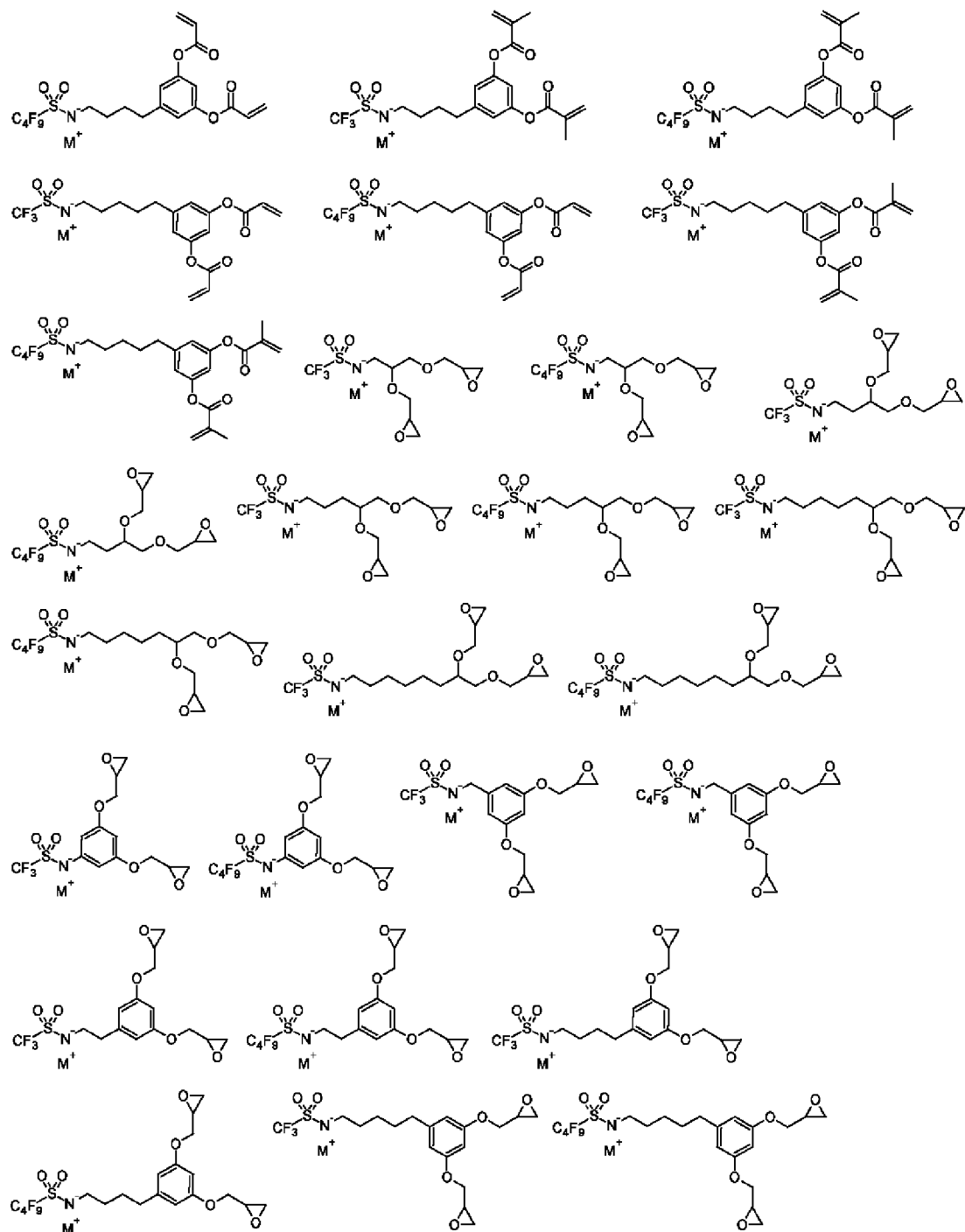
[0040]

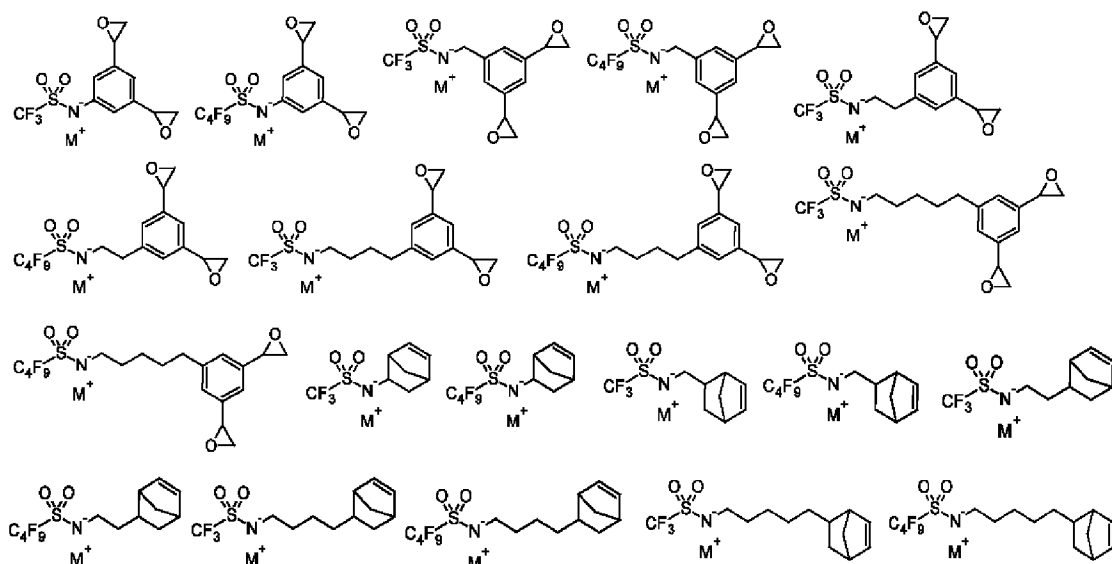
[化25]



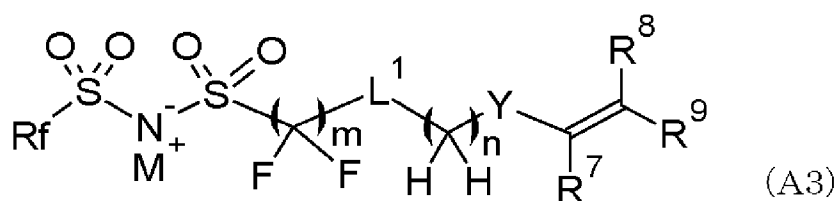
[0041]

[化26]





[0042] [化27]



[0043] 上記一般式(A3)において、R_fはフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表し、炭素数1～4のパー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特に好ましい。

一般式（Ａ３）において、 L^1 は２価の連結基を表し、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ （ R は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数６～１２の芳香環基もしくは置換芳香環基）を表す。

L¹が-C(=O)-NR-である場合、該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式(A1)で表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも水素原子が特に好ましい。

一般式 (A 3) において、Y は 2 価の連結基を表し、単結合、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ (R は水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキ

ル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基)、炭素数6～12のアリーレン基、または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせさせた連結基を表す。

Yが $-NR-C(=O)-$ または $-NR-C(=O)-$ と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせさせた連結基である場合、該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式(A1)で表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも水素原子が特に好ましい。

Yが炭素数6～12のアリーレン基または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせさせた連結基である場合、該アリーレン基は、芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基である。また芳香環基の任意の炭素原子または窒素原子上に、任意の数および任意の組み合わせで、置換基を有してもよい。係る置換基は、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基およびプロピル基等の低級アルキル基、フルオロメチル基、クロロメチル基およびブロモメチル基等の低級ハロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基等の低級アルコキシ基、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基およびブロモメトキシ基等の低級ハロアルコキシ基、シアノ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基およびプロポキシカルボニル基等の低級アルコキシカルボニル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピロリル基(窒素保護体も含む)、ピリジル基、フリル基、チエニル基、インドリル基(窒素保護体も含む)、キノリル基、ベンゾフリル基およびベンゾチエニル基等の芳香環基、カルボキシ基の保護体、アミノ基の保護体、ならびにヒドロキシ基の保護体等である。その中でも、フェニレン基およびパーフルオロフェニレン基が好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

一般式(A3)において、 R^7 、 R^8 および R^9 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または

炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、 R^7 、 R^8 および R^9 のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の炭素－炭素二重結合と共に環を形成してもよい。該ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式 (A 1) で表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも、水素原子、フッ素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基が好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

一般式 (A 3) において、 m は1～6の整数を表し、1が特に好ましい。

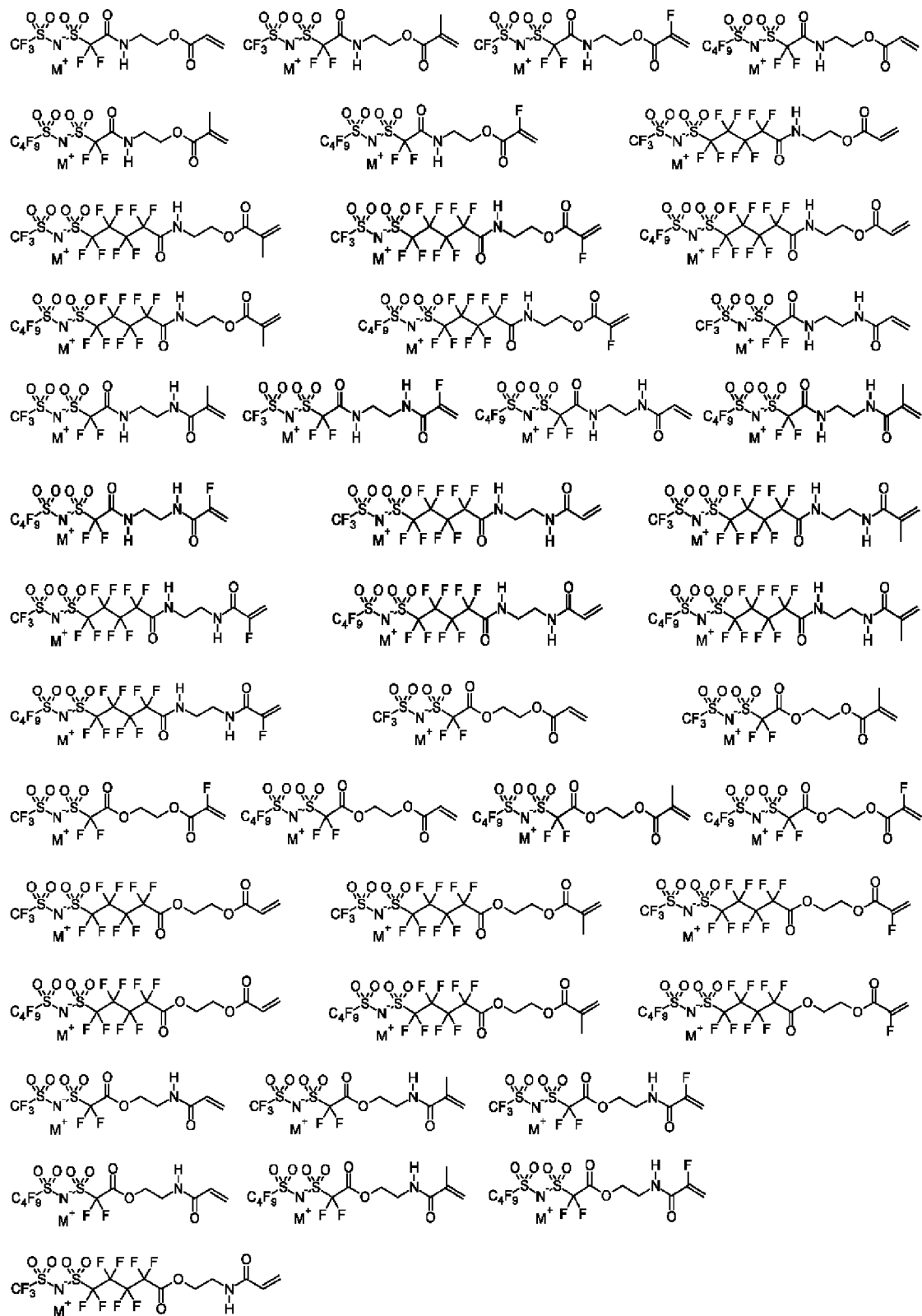
一般式 (A 3) において、 n は0～5の整数を表し、2が特に好ましい。

一般式 (A 3) において、 M^+ は1価のカチオンを表す。

[0044] 上記一般式 (A 3) で表される化合物として、例えば、以下のものを例示することができる。

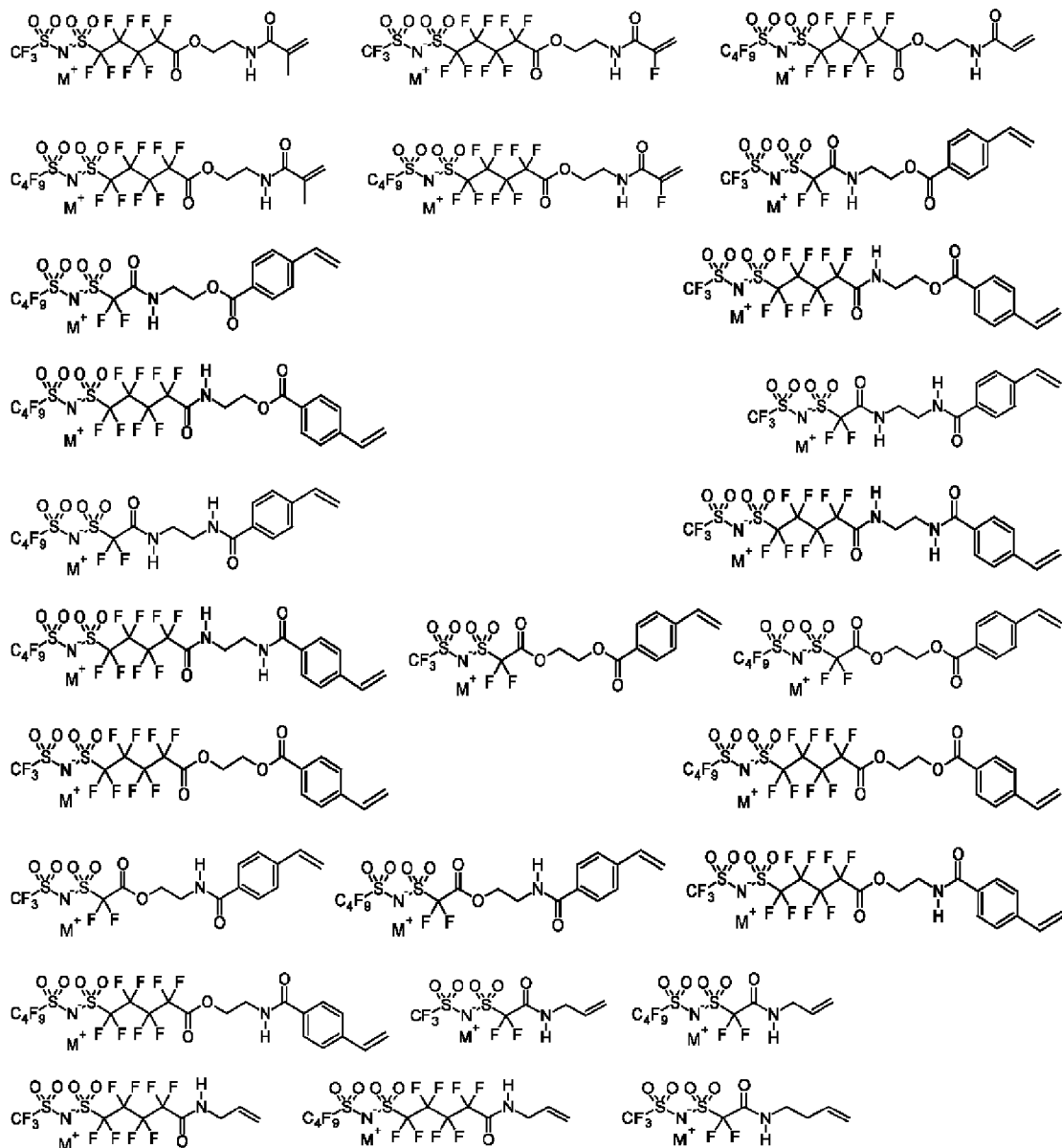
[0045]

[化28]



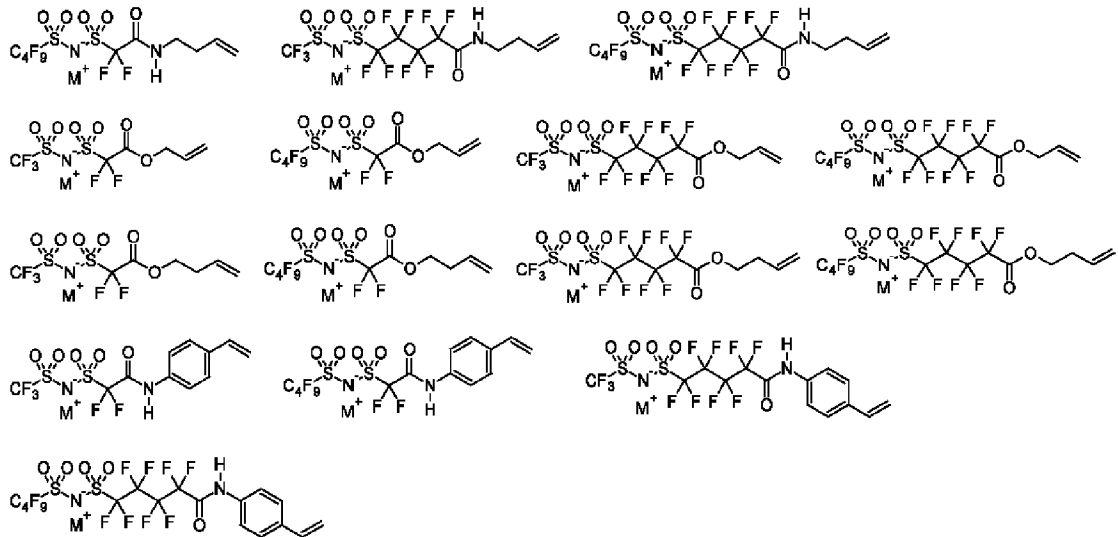
[0046]

[化29]

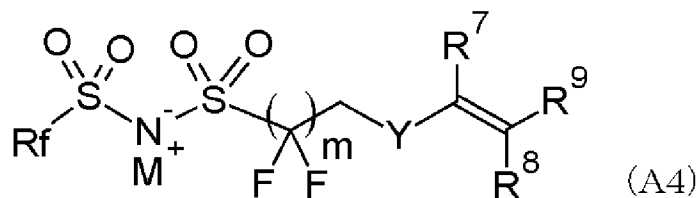


[0047]

[化30]



[0048] [化31]



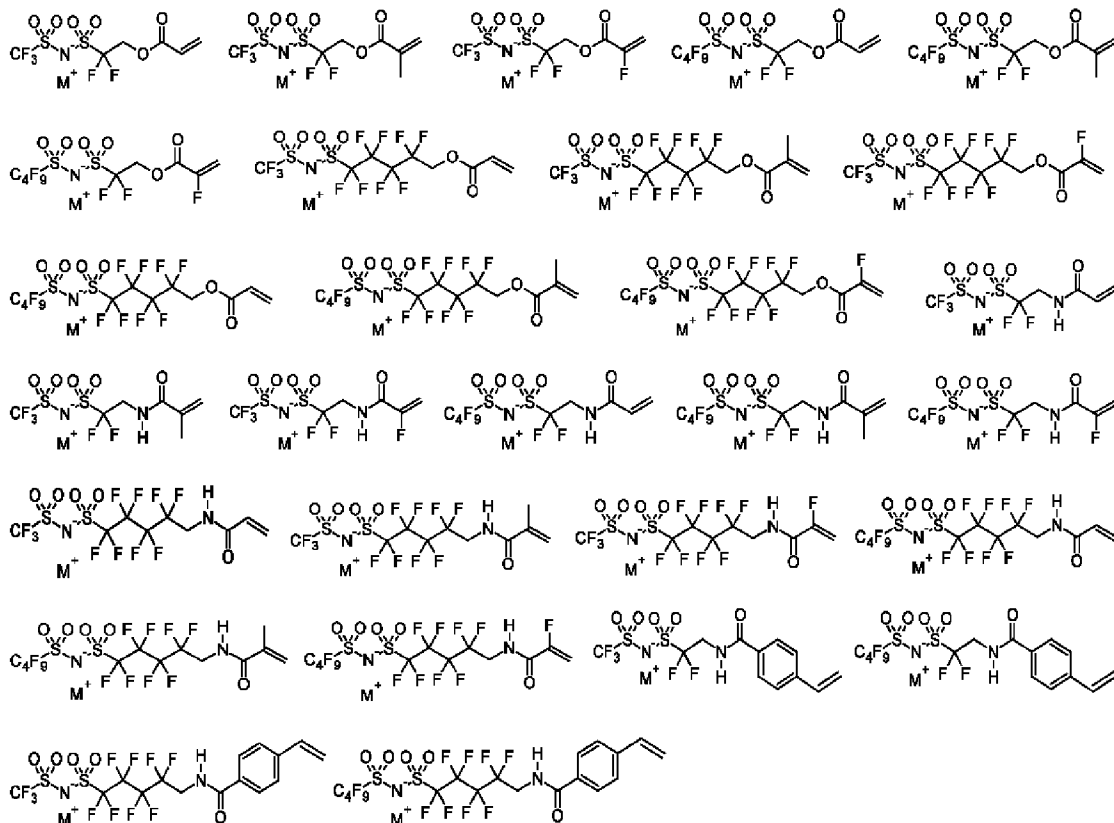
[0049] 一般式 (A4) で表される化合物は、一般式 (A3) で表される化合物において、連結基 L¹ が単結合であり、n が 1 の場合を表す。

上記一般式 (A4) において、R_f、R⁷、R⁸、R⁹、Y、m および M は、一般式 (A3) における R_f、R⁷、R⁸、R⁹、Y、m および M とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同じものを挙げることができる。

[0050] 上記一般式 (A4) で表される化合物として、例えば、以下のものを例示することができる。

[0051]

[化32]



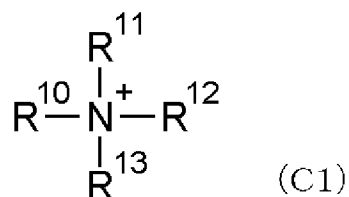
[0052] 上記1価のカチオンは、例えば、水素イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、イミダゾリウムイオン、およびピリジニウムイオンのカチオンからなる群から選択される一種以上を含むことができる。

[0053] また上記1価のカチオンは、重合性官能基含有カチオンを含むことができる。すなわち、上記1価のカチオンとして、重合性官能基を有する1価のカチオンを用いることができる。

[0054] 上記1価のカチオンは、下記一般式（C1）で表されるアンモニウムカチオン、下記一般式（C2）で表されるホスホニウムカチオン、下記一般式（C3）で表されるイミダゾリウムカチオン、および下記一般式（C4）で表されるピリジニウムカチオンからなる群から選択される一種以上の重合性官能基含有カチオンを含むことができる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055]

[化33]



[0056] 上記一般式 (C1) において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は各々独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香環基、置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表す。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} のうち二つ以上が結合し、環状構造を形成していてもよく、アジリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム、ピペリジニウムなど窒素原子を含む非芳香族複素環を形成することができる。

該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式 (A1) に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。

重合性官能基含有基は重合性官能基を含有するアルキル基、置換アルキル基、芳香環基、または置換芳香環基であり、重合性官能基は任意の炭素上に任意の数、任意の組み合わせで有する。また、重合性官能基以外の置換基を任意の数、任意の組み合わせで有してもよい。重合性官能基としてはラジカル重合性官能基、カチオン重合性官能基が挙げられる。該ラジカル重合性官能基は、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基、ビニル基、アリル基、メタアリル基、エチニル基、イソプロペニル基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、メタアリルオキシ基、ビニルチオ基、アリルチオ基、メタアリルチオ基、ビニルカルボニル基、アリルカルボニル基、メタアリルカルボニル基、ビニルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、メタアリルオキシカルボニル基、ビニルオキシカルボニルオキシ基、アリルオキシカルボニルオキシ基、メタアリルオキシカルボニルオキシ基、ビニルアミノ基、アリルアミノ基、メタアリルアミノ基などである。カチオン重合性官能基は、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基

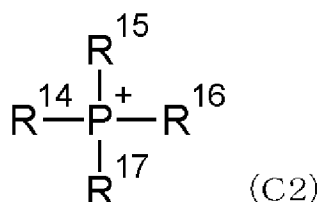
、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルオキシ基などである。アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式（A 1）に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも、炭素数1～8のアルキル基およびアリル基が好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基およびアリル基が特に好ましい。

[0057] 上記一般式（C 1）で表される化合物として、例えば、アンモニウムイオン、メチルアンモニウムイオン、*n*-ブチルアンモニウムイオン、シクロヘキシルアンモニウムイオン、ベンジルアンモニウムイオン、*n*-オクチルアンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルアンモニウムイオン、ジ*n*-ブチルアンモニウムイオン、ジシクロヘキシルアンモニウムイオン、ジ*n*-オクチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルエチルアンモニウムイオン、トリ*n*-ブチルアンモニウムイオン、トリ*n*-オクチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ*n*-ブチルアンモニウムイオン、テトラ*n*-オクチルアンモニウムイオン、*n*-ブチルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン、*n*-オクチルトリメチルアンモニウムイオン、トリ*n*-オクチルメチルアンモニウムイオン、トリエチルベンジルアンモニウムイオン、トリ*n*-ブチルベンジルアンモニウムイオン、メトキシエチルトリメチルアンモニウムイオン、ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムイオン、ビニルトリメチルアンモニウムイオン、アリルアンモニウムイオン、トリアリルアンモニウムイオン、アリルトリメチルアンモニウムイオン、トリアリルメチルアンモニウムイオン、トリアリルエチルアンモニウムイオン、トリアリル*n*-ブチルアンモニウムイオン、トリアリルベンジルアンモニウムイオン、トリアリル*n*-オクチルアンモニウムイオン、2-アクリロイロキシエチルジメチルアンモニウムイオン、2-アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムイオン、2-アクリ

ロイロキシエチルベンジルジメチルアンモニウムイオン、2-メタクリロイロキシエチルジメチルアンモニウムイオン、2-メタクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムイオン、2-メタクリロイロキシエチルベンジルジメチルアンモニウムイオン、1-メチルピロリジニウムイオン、1-エチルピロリジニウムイオン、1-n-ブチルピロリジニウムイオン、1-アリルピロリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)ピロリジニウムイオン、1-(2-メタクリロイロキシエチル)ピロリジニウムイオン、1-エチル-1-メチルピロリジニウムイオン、1-n-ブチル-1-メチルピロリジニウムイオン、1-n-ブチル-1-エチルピロリジニウムイオン、1-アリル-1-メチルピロリジニウムイオン、1-アリル-1-エチルピロリジニウムイオン、1-アリル-1-n-ブチルピロリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)-1-メチルピロリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)-1-エチルピロリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)-1-n-ブチルピロリジニウムイオン、1-(2-メタクリロイロキシエチル)-1-メチルピロリジニウムイオン、1-エチル-1-(2-メタクリロイロキシエチル)ピロリジニウムイオン、1-n-ブチル-1-(2-メタクリロイロキシエチル)ピロリジニウムイオン、1-メチルピペリジニウムイオン、1-エチルピペリジニウムイオン、1-n-ブチルピペリジニウムイオン、1-アリルピペリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)ピペリジニウムイオン、1-(2-メタクリロイロキシエチル)ピペリジニウムイオン、1-エチル-1-メチルピペリジニウムイオン、1-n-ブチル-1-メチルピペリジニウムイオン、1-n-ブチル-1-エチルピペリジニウムイオン、1-アリル-1-メチルピペリジニウムイオン、1-アリル-1-エチルピペリジニウムイオン、1-アリル-1-n-ブチルピペリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)-1-メチルピペリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)-1-エチルピペリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)-1-n-ブチルピペリジニウムイオン、

1-(2-メタクリロイロキシエチル)-1-メチルピペリジニウムイオン、1-エチル-1-(2-メタクリロイロキシエチル)ピペリジニウムイオン、1-n-ブチル-1-(2-メタクリロイロキシエチル)ピペリジニウムイオン、4-メチルモルホリニウムイオン、4-エチルモルホリニウムイオン、4-n-ブチルモルホリニウムイオン、4-アリルモルホリニウムイオン、4-(2-アクリロイロキシエチル)モルホリニウムイオン、4-(2-メタクリロイロキシエチル)モルホリニウムイオン、4-エチル-4-メチルモルホリニウムイオン、4-n-ブチル-4-メチルモルホリニウムイオン、4-n-ブチル-4-エチルモルホリニウムイオン、4-アリル-4-メチルモルホリニウムイオン、4-アリル-4-エチルモルホリニウムイオン、4-アリル-4-n-ブチルモルホリニウムイオン、4-(2-アクリロイロキシエチル)-4-メチルモルホリニウムイオン、4-(2-アクリロイロキシエチル)-4-エチルモルホリニウムイオン、4-(2-アクリロイロキシエチル)-4-n-ブチルモルホリニウムイオン、4-(2-メタクリロイロキシエチル)-4-メチルモルホリニウムイオン、4-エチル-4-(2-メタクリロイロキシエチル)モルホリニウムイオン、4-n-ブチル-4-(2-メタクリロイロキシエチル)モルホリニウムイオンが挙げられる。

[0058] [化34]

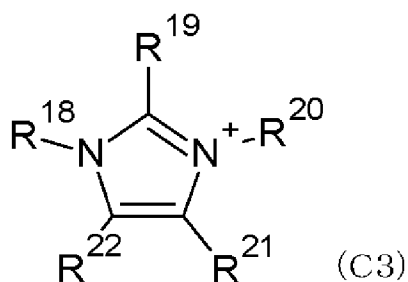


[0059] 上記一般式(C2)において、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は各々独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香環基、置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表し、該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、上記一般式(A1)に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じであ

る。重合性官能基含有基は、上記一般式（C 1）に表される化合物において R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} で表した重合性官能基含有基と同じである。その中でも、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基およびアリル基が好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基およびアリル基が特に好ましい。

[0060] 上記一般式（C 2）で表される化合物として、例えばトリ *tert*-ブチルホスホニウムイオン、ジ *tert*-ブチルメチルホスホニウムイオン、トリシクロヘキシルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラ *n*-ブチルホスホニウムイオン、テトラ *n*-オクチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、トリエチルメチルホスホニウムイオン、トリ *tert*-ブチルメチルホスホニウムイオン、トリ *tert*-ブチルシアノメチルホスホニウムイオン、トリエチルオクチルホスホニウムイオン、メチルトリフェニルホスホニウムイオン、シアノメチルトリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルエチルホスホニウムイオン、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオン、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン、アリルトリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルシンナミルホスホニウムイオン、2-（1, 3-ジオキサソ-2-イル）エチルトリフェニルホスホニウムイオン、2-（1, 3-ジオキサソラン-2-イル）エチルトリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルビニルホスホニウムイオン、トリフェニル（4-スチリル）ホスホニウムイオンが挙げられる。

[0061] [化35]

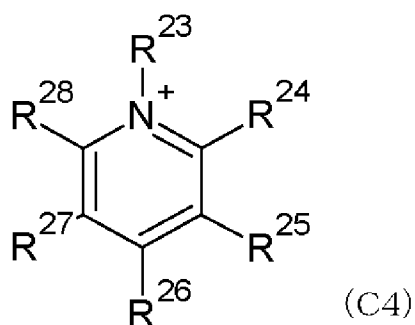


[0062] 上記一般式（C 3）において、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は各々独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香環基、置換芳香環基

、または重合性官能基含有基を表し、該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、上記一般式（A 1）に表される化合物において R で表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。重合性官能基含有基は、上記一般式（C 1）に表される化合物において R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} で表した重合性官能基含有基と同じである。その中でも、炭素数 1～8 のアルキル基およびビニル基が好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基およびビニル基が特に好ましい。

[0063] 上記一般式（C 3）で表される化合物として、例えば、1-メチルイミダゾリウムイオン、1-エチルイミダゾリウムイオン、1-n-ブチルイミダゾリウムイオン、1-n-ヘキシルイミダゾリウムイオン、1-ビニルイミダゾリウムイオン、1,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-オクチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-ビニルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-ビニルイミダゾリウムイオン、1-n-ブチル-3-ビニルイミダゾリウムイオン、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-n-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-(2-メタクリロイロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムイオンが挙げられる。

[0064] [化36]



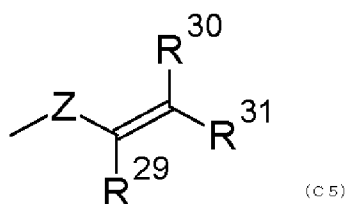
[0065] 上記一般式 (C 4) において、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は各々独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香環基、置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表し、該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、上記一般式 (A 1) に表される化合物において R で表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。重合性官能基含有基は、上記一般式 (C 1) に表される化合物において R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} で表した重合性官能基含有基と同じである。その中でも、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基およびビニル基が好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基およびビニル基が特に好ましい。

[0066] 上記一般式 (C 4) で表される化合物として、例えば、ピリジニウムイオン、3-メチルピリジニウムイオン、4-メチルピリジニウムイオン、2-ビニルピリジニウムイオン、4-ビニルピリジニウムイオン、2-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、3-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、4-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、2,6-ジメチルピリジニウムイオン、2,4,6-トリメチルピリジニウムイオン、1-エチルピリジニウムイオン、1-エチル-3-メチルピリジニウムイオン、1-エチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-エチル-2-ビニルピリジニウムイオン、1-エチル-4-ビニルピリジニウムイオン、1-エチル-2-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、1-エチル-3-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、1-エチル-4-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、1-エチル-2,6-ジメチルピリジニウムイオン、1-エチル-2,4,6-トリメチルピリジニウムイオン、1-n-ブチルピリジニウムイオン、1-n-ブチル-3-メチルピリジニウムイオン、1-n-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-n-ブチル-2-ビニルピリジニウムイオン、1-n-ブチル-4-ビニルピリジニウムイオン、1-n-ブチル-2-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、1-n-ブチル-4-(ヒドロキシメチル)ピリジニウムイオン、1-n-ブチル-2,6-ジメチルピリジニウムイオン、1-n-ブチル-2,4,6-トリ

メチルピリジニウムイオン、1-(2-アクリロイロキシエチル)ピリジニウムイオン、1-(2-メタクリロイロキシエチル)ピリジニウムイオンが挙げられる。

[0067] 上記重合性官能基含有基が、下記一般式(C5)で表される基を備えることができる。すなわち、上記一般式(C1)で表されるアンモニウムカチオン、一般式(C2)で表されるホスホニウムカチオン、一般式(C3)で表されるイミダゾリウムカチオンおよび一般式(C4)で表されるピリジニウムカチオンからなる群から選択される1個のカチオンは、下記の一般式(C5)で表される重合性官能基含有基を有することが好ましい。

[0068] [化37]



[0069] 上記一般式(C5)において、 R^{29} 、 R^{30} および R^{31} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6~12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式(A1)に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。また、 R^{29} 、 R^{30} および R^{31} のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の炭素-炭素二重結合と共に環を形成してもよい。その中でも、水素原子、フッ素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基が好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

一般式(C5)において、Zは2個の連結基を表し、炭素数1~10のアルキレン基、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ (Rは水素原子、炭素数1~10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6~12の芳香環基もしくは置換芳香環基)、または $-O-C(=O)-$ もしくは

—NR—C(=O)—と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。該アルキレン基は、炭素数1～10の直鎖状もしくは分枝状の鎖式または環式（炭素数3以上の場合）のものである。アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式（A1）に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。アリーレン基は、一般式（A3）で表される化合物においてYで表したアリーレン基と同じである。その中でも、メチレン基および—O—C(=O)—が好ましく、メチレン基が特に好ましい。

[0070] [重合性イオン液体の製造方法]

次に、本実施形態の重合性イオン液体の製造について説明する。

本実施形態の重合性イオン液体の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化アルキル法、炭酸ジアルキル法、酸中和法、直接アルキル化法等の公知の手法を利用することができる。

[0071] 以下、本実施形態の重合性イオン液体に用いる上記の一般式（A1）、一般式（A2）、一般式（A3）および一般式（A4）で表される化合物の製造方法の一例を説明する。

[0072] <一般式（A1）で表される化合物の製造工程>

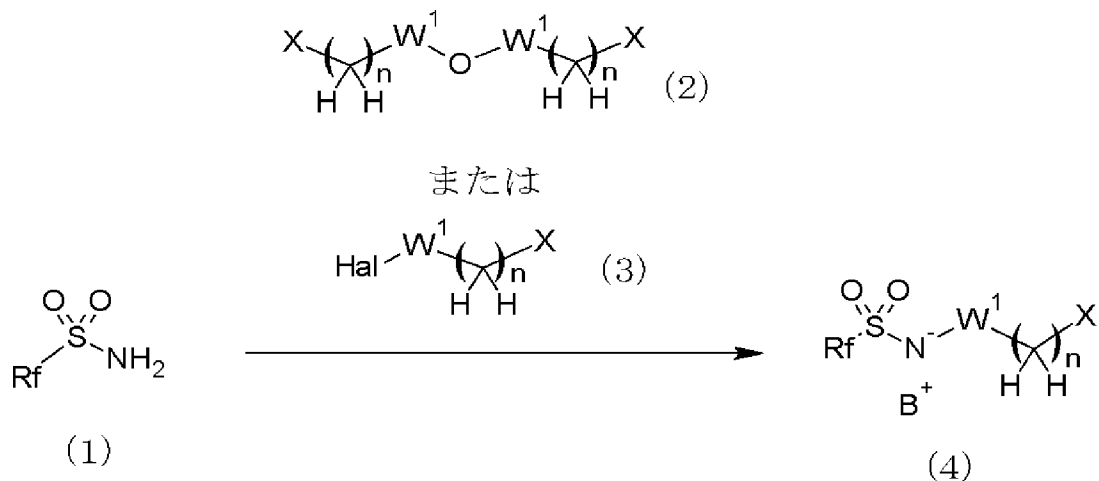
まず、一般式（A1）で表される化合物の製造方法を説明する。

以下の二工程を経ることで、一般式（A1）で表される化合物を容易に得ることができる。

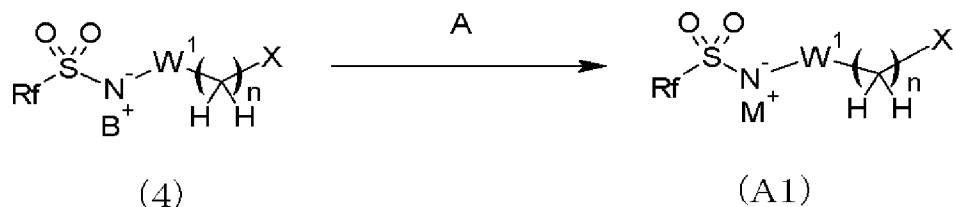
[0073]

[化38]

[A1]-1:第一工程



[A1]-2:第二工程



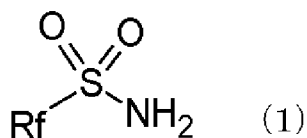
反応式(1)

[0074] 塩基存在下、下記の一般式(1)で表されるパーフルオロアルカンスルホニルアミド類と、一般式(2)で表される酸無水物もしくは一般式(3)で表される酸ハロゲン化物とを反応させて、一般式(4)で表される化合物を合成する工程([A1]-1:第一工程)。

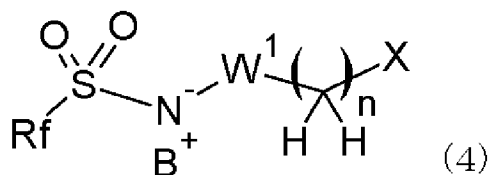
一般式(4)で表される化合物と、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基とを反応させる工程([A1]-2:第二工程)。

[0075] <一般式(A1)で表される化合物の製造工程に用いる化合物について>

[0076] [化39]



[化42]



[0083] 上記一般式（４）において、 R_f は一般式（１）における R_f と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（４）において、 W^1 および X は一般式（Ａ１）における W^1 および X とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

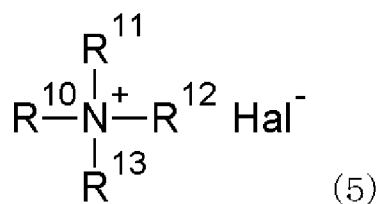
一般式（４）において、 B は一価のカチオンを表し、無機イオン、または有機イオンである。無機イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオンなどが挙げられる。有機イオンとしては、トリメチルアンモニウムイオン（ Me_3NH^+ ）、トリエチルアンモニウムイオン（ Et_3NH^+ ）、トリ- n -プロピルアンモニウムイオン（ $n\text{-Pr}_3\text{NH}^+$ ）、トリ- i -プロピルアンモニウムイオン（ $i\text{-Pr}_3\text{NH}^+$ ）、トリ- n -ブチルアンモニウムイオン（ $n\text{-Bu}_3\text{NH}^+$ ）、トリ- sec -ブチルアンモニウムイオン（ $sec\text{-Bu}_3\text{NH}^+$ ）、トリ- $tert$ -ブチルアンモニウムイオン（ $tert\text{-Bu}_3\text{NH}^+$ ）、ジイソプロピルエチルアンモニウム（ $i\text{-Pr}_2\text{EtNH}^+$ ）、トリフェニルアンモニウムイオン（ Ph_3NH^+ ）、ジシクロヘキシルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、２，６-ルチジニウムイオン、２，４，６-コリジニウムイオン、４-ジメチルアミノピリジニウムイオン、１，５-ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノナ-５-エンのイオン、および１，８-ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデカ-７-エンのイオンなどが例示できる。その中でも有機イオンが好ましく、トリエチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルエチルアンモニウムイオン、ジシクロヘキシルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、２，６-ルチジニウムイオン、２，４，６-コリジニウムイオン、および４-ジメチルアミノピリジニウムイオンが好ましい。その中でも、トリエチルアンモニウムイオン、ジシクロヘキシルアンモニウムイオンおよびピリジニウムイオンが特

に好ましい。

一般式（４）において、 n は０～５の整数を表し、０および１が特に好ましい。

[0084] 反応式（１）において、 A は一般式（５）、一般式（６）、一般式（７）、または一般式（８）で表される有機塩もしくは一般式（９）、一般式（１０）、一般式（１１）、または一般式（１２）で表される有機塩基を表す。以下、それぞれ有機塩および有機塩基について説明する。

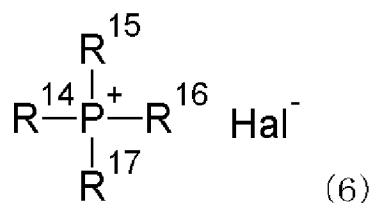
[0085] [化43]



[0086] 上記一般式（５）において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は一般式（Ｃ１）における R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（５）において、 Hal はハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。その中でも、塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

[0087] [化44]

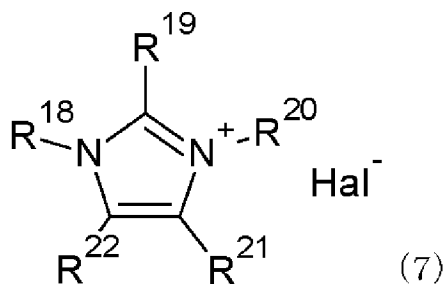


[0088] 上記一般式（６）において、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は一般式（Ｃ２）における R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（６）において、 Hal はハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。その中でも、塩素

原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

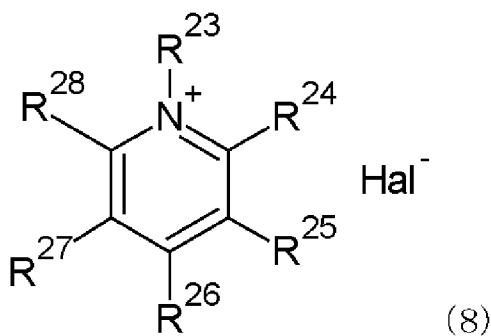
[0089] [化45]



[0090] 上記一般式（7）において、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は一般式（C3）における R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（7）において、Halはハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。その中でも、塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

[0091] [化46]

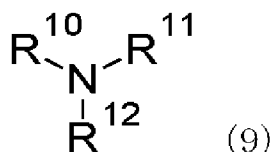


[0092] 上記一般式（8）において、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は一般式（C4）における R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（8）において、Halはハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。その中でも、塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

[0093]

[化47]

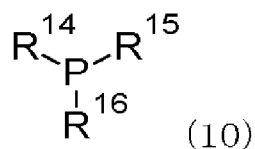


[0094] 上記一般式（9）において、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は各々独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香環基、置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表す。また、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} のうち二つ以上が結合し、環状構造を形成していてもよく、アジリジン、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン、ピペリジンなど窒素原子を含む非芳香族複素環を形成することができる。

該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、上記一般式（A1）に表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。

重合性官能基含有基は、上記一般式（C1）に表される化合物において R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} で表した重合性官能基含有基と同じである。その中でも、炭素数1～8のアルキル基およびアリル基が好ましく、メチル基、エチル基、ブチル基およびアリル基が特に好ましい。

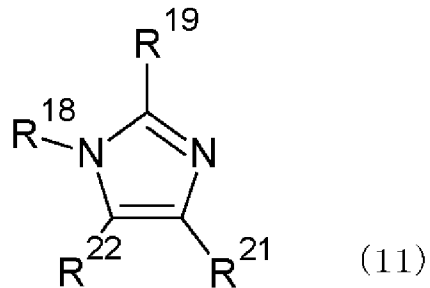
[0095] [化48]



[0096] 上記一般式（10）において、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は一般式（C2）における R^{14} 、 R^{15} および R^{16} とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

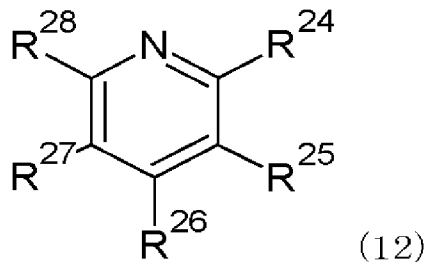
[0097]

[化49]



[0098] 上記一般式(11)において、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} および R^{22} は一般式(C3)における R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} および R^{22} とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0099] [化50]

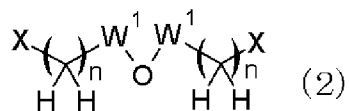


[0100] 上記一般式(12)において、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は一般式(C4)における R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるすることができる。

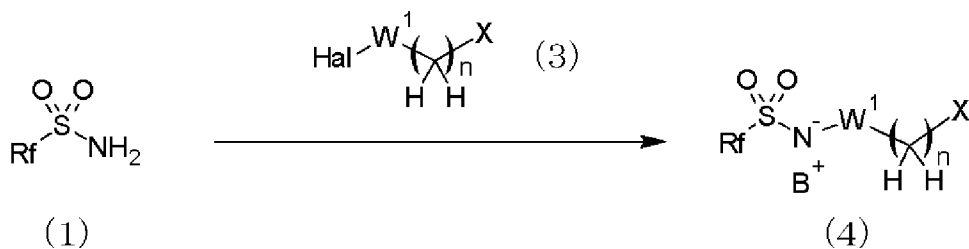
[0101] [A1] - 1 : 第一工程<一般式(4)で表される化合物を合成する工程>

[0102] [化51]

[A1]-1:第一工程



または



- [0103] 上記の一般式（２）で表される酸無水物もしくは一般式（３）で表される酸ハロゲン化物の使用量は、一般式（１）で表されるパーフルオロアルカンスルホニルアミド類１ｍｏｌに対して０．７ｍｏｌ以上用いればよく、０．８～５ｍｏｌが好ましく、０．９～３ｍｏｌが特に好ましい。
- [0104] 塩基は炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化セシウム等の無機塩基、ならびにトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリｎ－プロピルアミン、トリｎ－ブチルアミン、ピリジン、２，６－ルチジン、２，４，６－コリジン、４－ジメチルアミノピリジン、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノナ－５－エンおよび１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデカー７－エン等の有機塩基である。その中でも有機塩基が好ましく、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、２，６－ルチジン、２，４，６－コリジン、および４－ジメチルアミノピリジンが特に好ましい。これらの塩基は単独でまたは組み合わせて用いることができる。
- [0105] 塩基の使用量は、一般式（１）で表されるパーフルオロアルカンスルホニルアミド類１ｍｏｌに対して０．３５ｍｏｌ以上を用いればよく、０．４～２０ｍｏｌが好ましく、０．４５～１５ｍｏｌが特に好ましい。
- [0106] 塩基の添加順序は、特に制限はなく、反応溶媒に一般式（１）で表されるパーフルオロアルカンスルホニルアミド類と一般式（２）で表される酸無水物もしくは一般式（３）で表される酸ハロゲン化物を加え、最後に塩基を加えることにより好結果が得られる場合がある。
- [0107] 反応溶媒は、ｎ－ヘキサンおよびｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素系、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系、塩化メチレンおよび１，２－ジクロロエタン等のハロゲン系、テトラヒドロフランおよびｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル等のエーテル系、酢酸エチルおよび酢酸ｎ－ブチル等のエステル系、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、１－メチル－２－ピロリジノン

、N，N－ジメチルアセトアミドおよび1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン等のアミド系、アセトニトリルおよびプロピオニトリル等のニトリル系、ジメチルスルホキシドならびに水等である。その中でもn－ヘプタン、トルエン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、N，N－ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドおよび水が好ましく、トルエン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、N，N－ジメチルホルムアミド、アセトニトリルおよび水が特に好ましい。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。水と組み合わせて用いる場合は、2相系で反応を行うこともできる。

[0108] 反応溶媒の使用量は、一般式（1）で表されるパーフルオロアルカンスルホニルアミド類1molに対して0.05L（リットル）以上を用いればよく、0.1～20Lが好ましく、0.15～10Lが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0109] 反応温度は、－80～＋200℃の範囲で行えばよく、－60～＋150℃が好ましく、－40～＋100℃が特に好ましい。

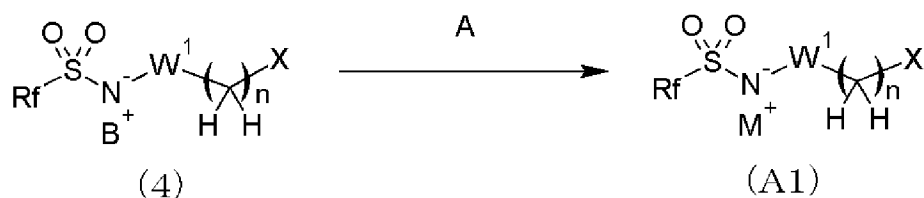
[0110] 反応時間は、240時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0111] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式（4）で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0112] [A1]－2：第二工程＜一般式（A1）で表される化合物を得る工程＞

[0113] [化52]

[A1]－2:第二工程



[0114] 上記式中、Aは一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基を表す。

上記の一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基の使用量は、一般式(4)で表される化合物1molに対して0.7mol以上用いればよく、0.8~5molが好ましく、0.9~3molが特に好ましい。

[0115] 反応溶媒は、一般式(4)で表される化合物を得る工程において記載した反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。水と組み合わせて用いる場合は、2相系で反応を行うこともできる。

[0116] 反応溶媒の使用量は、一般式(4)で表される化合物1molに対して0.05L(リットル)以上を用いればよく、0.1~20Lが好ましく、0.15~10Lが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0117] 反応温度は、-80~+200℃の範囲で行えばよく、-60~+150℃が好ましく、-40~+100℃が特に好ましい。

[0118] 反応時間は、240時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0119] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式(A1)で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

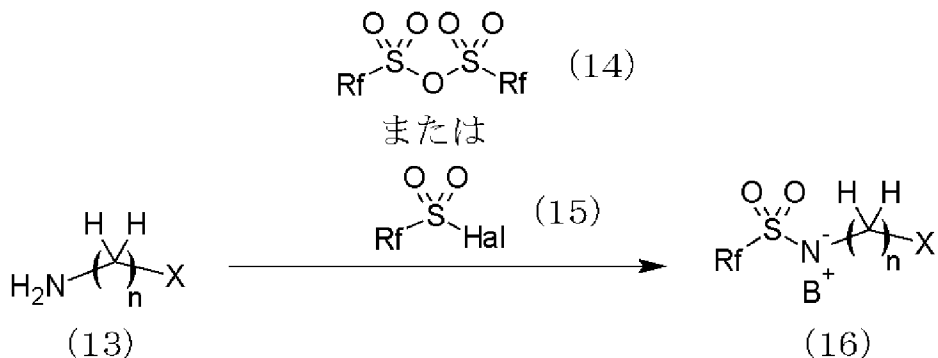
[0120] <一般式(A2)で表される化合物の製造工程>

次に、一般式(A2)で表される化合物の製造法を説明する。以下の二工程を経ることで、一般式(A2)で表される化合物を容易に得ることができ

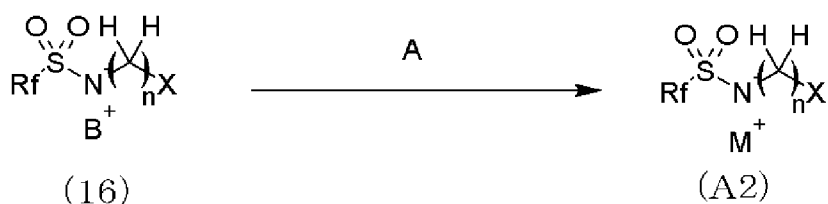
る。

[0121] [化53]

[A2]－1:第一工程



[A2]－2:第二工程



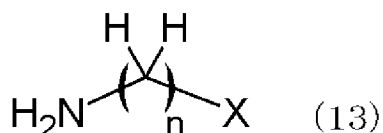
反応式(2)

[0122] 塩基存在下、下記の一般式(13)で表されるアミン類と、一般式(14)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸無水物もしくは一般式(15)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸ハロゲン化物とを反応させて、一般式(16)で表される化合物を合成する工程([A2]－1:第一工程)。

一般式(16)で表される化合物と、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基とを反応させる工程([A2]－2:第二工程)。

[0123] <一般式(A2)で表される化合物の製造工程に用いる化合物について>

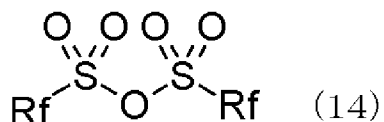
[0124] [化54]



[0125] 上記一般式（１３）において、Xは一般式（Ａ１）におけるXと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

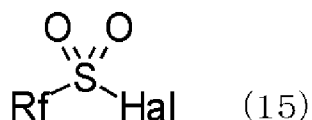
一般式（１３）において、nは０～５の整数を表し、その中でも１が特に好ましい。

[0126] [化55]



[0127] 上記一般式（１４）において、R_fは一般式（１）におけるR_fと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

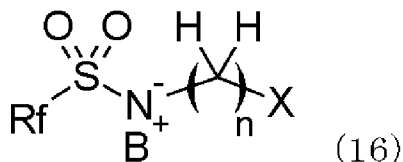
[0128] [化56]



[0129] 上記一般式（１５）において、R_fは一般式（１）におけるR_fと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（１５）において、Halはハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。その中で、フッ素原子および塩素原子が好ましく、塩素が特に好ましい。

[0130] [化57]



[0131] 上記一般式（１６）において、R_fは一般式（１）におけるR_fと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（１６）において、Xは一般式（Ａ１）におけるXと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（１６）において、Bは一般式（４）におけるBと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

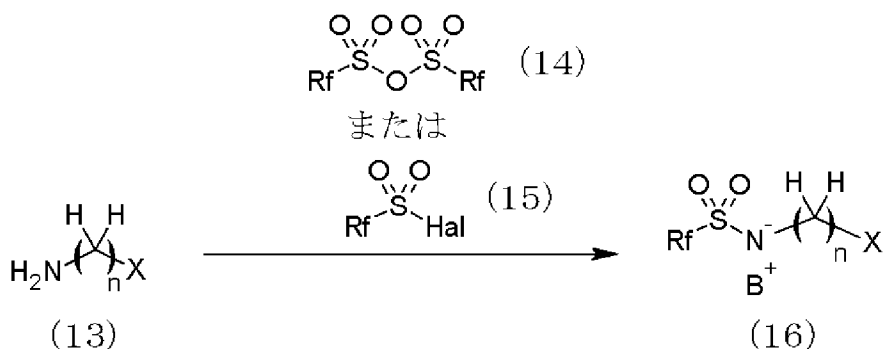
一般式(16)において、 n は0～5の整数を表し、その中でも1が特に好ましい。

[0132] 反応式(2)において、 A は反応式(1)における A と同義である。

[0133] [A2] - 1 : 第一工程<一般式(16)で表される化合物を得る工程>

[0134] [化58]

[A2]-1:第一工程



[0135] 上記の一般式(14)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸無水物もしくは一般式(15)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸ハロゲン化物の使用量は、一般式(13)で表されるアミン類1molに対して0.7mol以上用いればよく、0.8～5molが好ましく、0.9～3molが特に好ましい。

[0136] 塩基は一般式(4)で表される化合物を得る工程において記載した塩基と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」塩基も同じである。これらの塩基は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0137] 塩基の使用量は、一般式(13)で示されるアミン類1molに対して0.35mol以上を用いればよく、0.4～20molが好ましく、0.45～15molが特に好ましい。

[0138] 塩基の添加順序は、特に制限はなく、反応溶媒に一般式(13)で表されるアミン類と一般式(14)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸無水物もしくは一般式(15)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸ハロゲン化物を加え、最後に塩基を加えることにより好結果が得られる場合がある。

[0139] 反応溶媒は、一般式（４）で表される化合物を得る工程において記載した反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。水と組み合わせて用いる場合は、２相系で反応を行うこともできる。

[0140] 反応溶媒の使用量は、一般式（１３）で示されるアミン類１ｍｏｌに対して０．０５Ｌ（リットル）以上を用いればよく、０．１～２０Ｌが好ましく、０．１５～１０Ｌが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

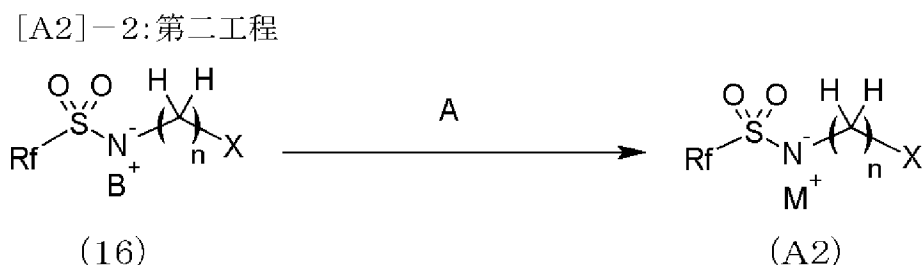
[0141] 反応温度は、－８０～＋２００℃の範囲で行えばよく、－６０～＋１５０℃が好ましく、－４０～＋１００℃が特に好ましい。

[0142] 反応時間は、２４０時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0143] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式（１６）で示される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0144] [Ａ２]－２：第二工程＜一般式（Ａ２）を得る工程＞

[0145] [化59]



[0146] 上記式中、Ａは反応式（１）におけるＡと同義である。

上記の一般式（５）、一般式（６）、一般式（７）、または一般式（８）で表される有機塩もしくは一般式（９）、一般式（１０）、一般式（１１）、または一般式（１２）で表される有機塩基の使用量は、一般式（１６）で

表される化合物 1 mol に対して 0.7 mol 以上用いればよく、0.8～5 mol が好ましく、0.9～3 mol が特に好ましい。

[0147] 反応溶媒は、一般式 (4) で表される化合物を得る工程において記載した反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。水と組み合わせて用いる場合は、2相系で反応を行うこともできる。

[0148] 反応溶媒の使用量は、一般式 (16) で表される化合物 1 mol に対して 0.05 L (リットル) 以上を用いればよく、0.1～20 L が好ましく、0.15～10 L が特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0149] 反応温度は、 $-80 \sim +200^{\circ}\text{C}$ の範囲で行えばよく、 $-60 \sim +150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-40 \sim +100^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0150] 反応時間は、240時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0151] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式 (A2) で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0152] <一般式 (A3) で表される化合物の製造工程>

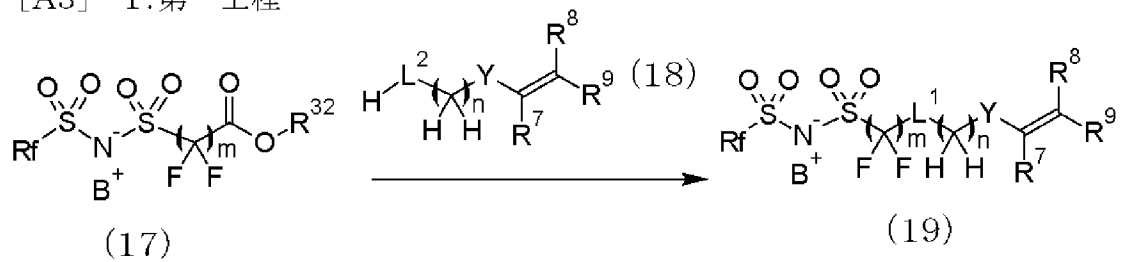
次に、一般式 (A3) で表される化合物の製造方法を説明する。

以下の工程により一般式 (A3) で表される化合物を容易に得ることができる。

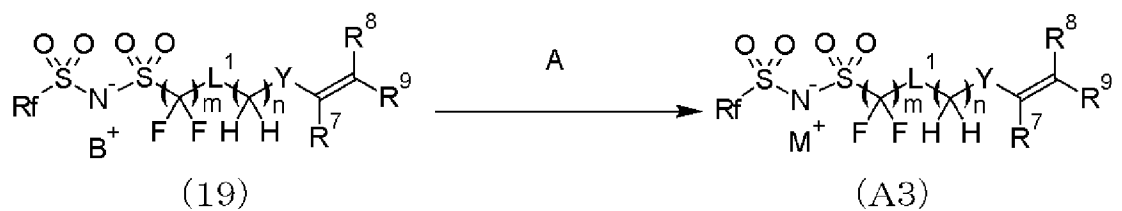
[0153]

[化60]

[A3]－1:第一工程



[A3]－2:第二工程



反応式(3)

[0154] 下記的一般式(17)で表されるエステル化合物と、下記一般式(18)で表される化合物とを反応させて、一般式(19)で表される化合物を合成する工程([A3]－1:第一工程)。

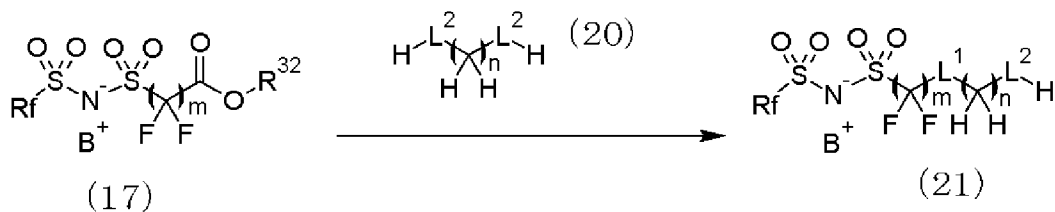
一般式(19)で表される化合物と、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基とを反応させる工程([A3]－2:第二工程)。

[0155] また、以下の三工程を経ることも、一般式(A3)で表される化合物を容易に得ることができる。

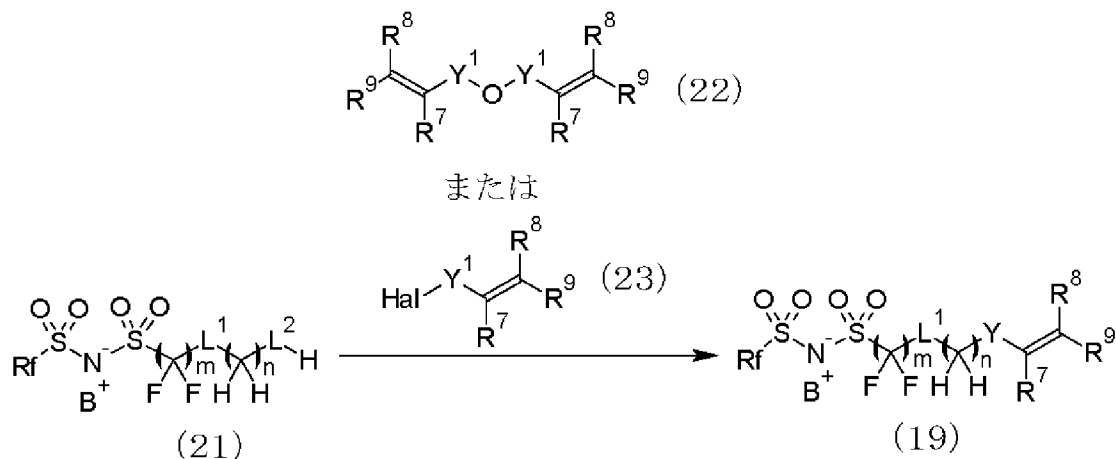
[0156]

[化61]

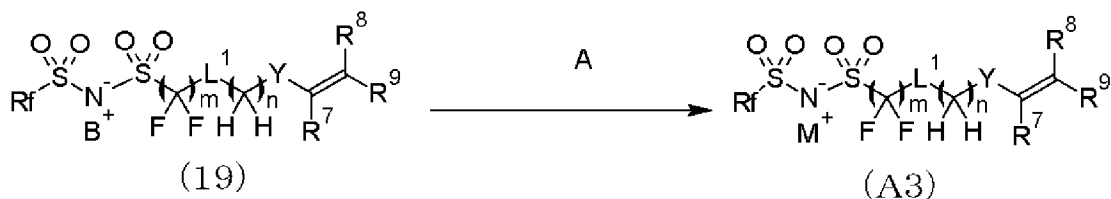
[A3]－1' : 第一工程



[A3]－2' : 第二工程



[A3]－3' : 第三工程



反応式(4)

[0157] 下記の一般式(17)で表されるエステル化合物と、一般式(20)で表される化合物とを反応させて、一般式(21)で表される化合物を合成する工程([A3]－1' : 第一工程)。

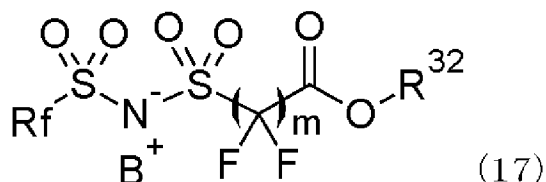
一般式(21)で表される化合物と、一般式(22)で表される酸無水物もしくは一般式(23)で表される酸ハロゲン化物とを反応させて、一般式(19)で表される化合物を合成する工程([A3]－2' : 第二工程)。

一般式(19)で示される化合物と、一般式(5)、一般式(6)、一般

式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基とを反応させる工程([A3]-3': 第三工程)。

[0158] <一般式(A3)で表される化合物の製造工程に用いる化合物について>

[0159] [化62]



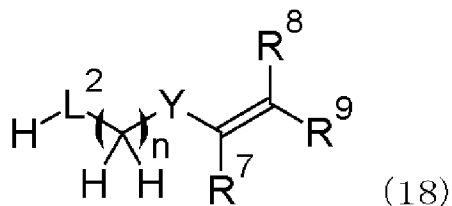
[0160] 上記一般式(17)において、 R_f は一般式(1)における R_f と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式(17)において、 R^{32} は水素原子、炭素数1~10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6~12の芳香環基もしくは置換芳香環基である。該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、一般式(A1)で表される化合物においてRで表したアルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも、水素原子、メチル基およびエチル基が好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

一般式(17)において、mは1~6の整数を表し、1が特に好ましい。

一般式(17)において、Bは一般式(4)におけるBと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0161] [化63]



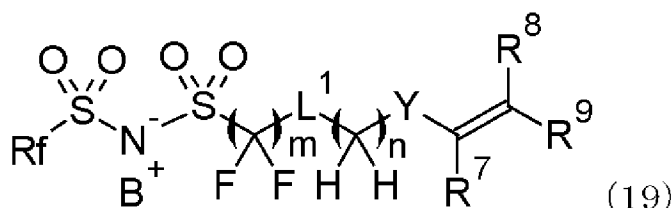
[0162] 上記一般式(18)において、 L^2 は2価の連結基を表し、-O-または-NR- (Rは水素原子、炭素数1~10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6~12の芳香環基もしくは置換芳香環基)を表す。 L^2 が

—NR—である場合、該アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基は、上記一般式（A1）で表される化合物においてRで表した、アルキル基、置換アルキル基、芳香環基および置換芳香環基と同じである。その中でも水素原子が特に好ましい。

一般式（18）において、Y、R⁷、R⁸およびR⁹は一般式（A3）におけるY、R⁷、R⁸およびR⁹とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（18）において、nは0～5の整数を表し、0および1が特に好ましい。

[0163] [化64]



[0164] 上記一般式（19）において、R_fは一般式（1）におけるR_fと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

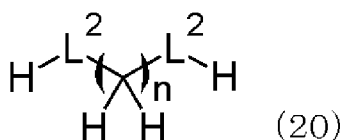
一般式（19）において、L¹、Y、R⁷、R⁸およびR⁹は一般式（A3）におけるL¹、Y、R⁷、R⁸およびR⁹とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

一般式（19）において、mは1～6の整数を表し、1が特に好ましい。

一般式（19）において、nは0～5の整数を表し、0および1が特に好ましい。

一般式（19）において、Bは一般式（4）におけるBと同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

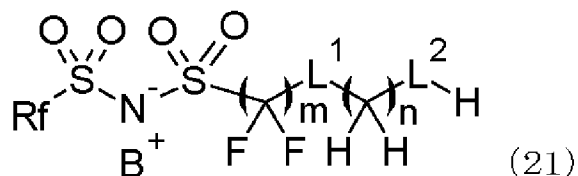
[0165] [化65]



[0166] 上記一般式(20)において、 L^2 は一般式(18)における L^2 と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

一般式(20)において、 n は0～5の整数を表し、2が特に好ましい。

[0167] [化66]



[0168] 上記一般式(21)において、 R_f は一般式(1)における R_f と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

一般式(21)において、 L^1 は一般式(A3)における L^1 と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

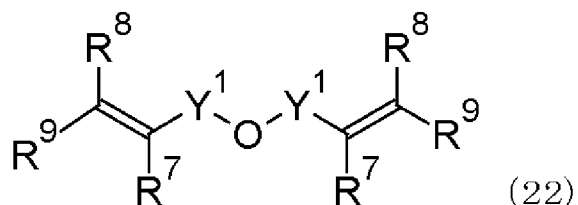
一般式(21)において、 L^2 は一般式(18)における L^2 と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

一般式(21)において、 m は1～6の整数を表し、1が特に好ましい。

一般式(21)において、 n は0～5の整数を表し、2が特に好ましい。

一般式(21)において、 B は一般式(4)における B と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

[0169] [化67]

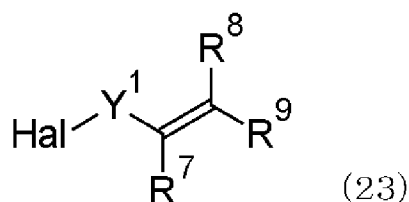


[0170] 上記一般式(22)において、 R^7 、 R^8 および R^9 は一般式(A3)における R^7 、 R^8 および R^9 とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げるができる。

一般式(22)において、 Y^1 は2価の連結基を表し、 $-C(=O)-$ または $-C(=O)-$ と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。該アリーレン基は、一般式(A3)で表される化合物において Y で

表されるアリーレン基と同じである。その中でも、フェニレン基およびパーフルオロフェニレン基が好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

[0171] [化68]



[0172] 上記一般式(23)において、 R^7 、 R^8 および R^9 は一般式(A3)における R^7 、 R^8 および R^9 とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式(23)において、 Y^1 は一般式(22)における Y^1 と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

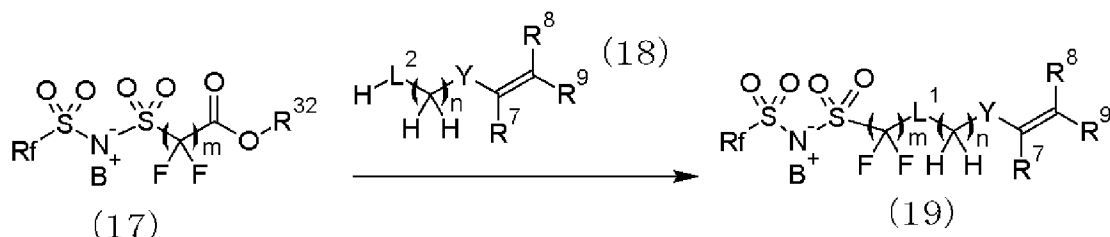
一般式(23)において、 Hal はハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。その中でも塩素が特に好ましい。

[0173] 反応式(3)および(4)において、 A は反応式(1)における A と同義である。

[0174] [A3]-1: 第一工程<一般式(19)で表される化合物を得る工程>

[0175] [化69]

[A3]-1: 第一工程



[0176] 上記の一般式(18)で表される化合物の使用量は、一般式(17)で表されるエステル類1molに対して0.7mol以上用いればよく、0.8~5molが好ましく、0.9~3molが特に好ましい。

[0177] 反応溶媒は、一般式(4)で表される化合物を得る工程において記載した

水を除く反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も水を除き同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0178] 反応溶媒の使用量は、一般式(17)で表されるエステル類1molに対して0.05L(リットル)以上を用いればよく、0.1~20Lが好ましく、0.15~10Lが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0179] 反応温度は、-80~+200℃の範囲で行えばよく、-60~+150℃が好ましく、-20~+120℃が特に好ましい。

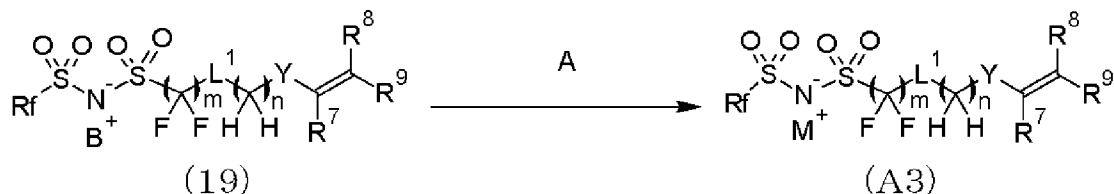
[0180] 反応時間は、240時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0181] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式(19)で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0182] [A3]-2: 第二工程<一般式(A3)で表される化合物を得る工程>

[0183] [化70]

[A3]-2: 第二工程



[0184] 上記式中、Aは反応式(1)におけるAと同義である。

上記の一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基の使用量は、一般式(22)で表される化合物1molに対して0.7mol以上用いればよく、0.8~5molが好ましく、0.9~3molが特に好ましい。

[0185] 反応溶媒は、一般式（４）で表される化合物を得る工程において記載した反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。水と組み合わせて用いる場合は、２相系で反応を行うこともできる。

[0186] 反応溶媒の使用量は、一般式（１９）で表される化合物１ｍｏｌに対して０．０５Ｌ（リットル）以上を用いればよく、０．１～２０Ｌが好ましく、０．１５～１０Ｌが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0187] 反応温度は、－８０～＋２００℃の範囲で行えばよく、－６０～＋１５０℃が好ましく、－４０～＋１００℃が特に好ましい。

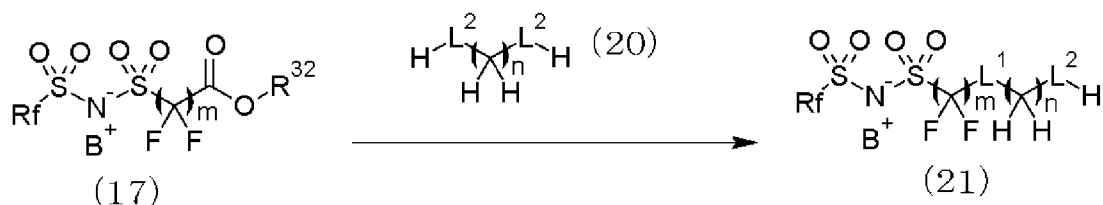
[0188] 反応時間は、２４０時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0189] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式（Ａ３）で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0190] [Ａ３]－１’：第一工程＜一般式（２１）で表される化合物を得る工程＞

[0191] [化71]

[A3]－１’：第一工程



[0192] 上記の一般式（２０）で表される化合物の使用量は、一般式（１７）で表されるエステル類１ｍｏｌに対して０．７ｍｏｌ以上用いればよく、０．８～５ｍｏｌが好ましく、０．９～３ｍｏｌが特に好ましい。

[0193] 反応溶媒は、一般式（４）で表される化合物を得る工程において記載した

水を除く反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も水を除き同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0194] 反応溶媒の使用量は、一般式(17)で表されるエステル類1molに対して0.05L(リットル)以上を用いればよく、0.1~20Lが好ましく、0.15~10Lが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0195] 反応温度は、-80~+200℃の範囲で行えばよく、-60~+150℃が好ましく、-20~+120℃が特に好ましい。

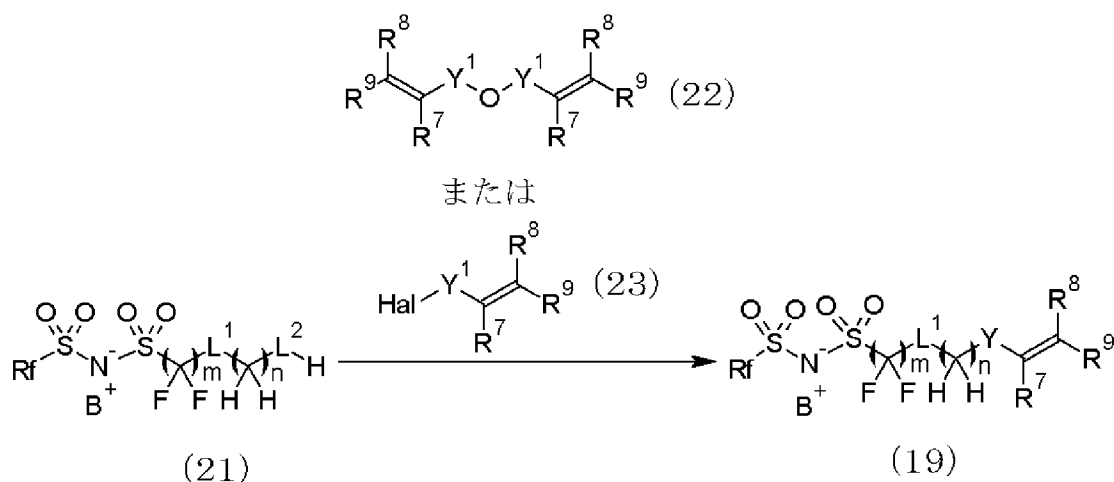
[0196] 反応時間は、240時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0197] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式(21)で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0198] [A3]-2' : 第二工程<一般式(19)で表される化合物を得る工程>

[0199] [化72]

[A3]-2' : 第二工程



[0200] 上記の一般式(22)で表されるカルボン酸無水物もしくは一般式(23

）で表されるカルボン酸ハロゲン化物の使用量は、一般式（21）で表される化合物1molに対して0.7mol以上用いればよく、0.8～5molが好ましく、0.9～3molが特に好ましい。

[0201] 塩基は一般式（4）で表される化合物を得る工程において記載した塩基と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」塩基も同じである。これらの塩基は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0202] 塩基の使用量は、一般式（21）で表される化合物1molに対して0.35mol以上を用いればよく、0.4～20molが好ましく、0.45～15molが特に好ましい。

[0203] 塩基の添加順序は、特に制限はなく、反応溶媒に一般式（21）で表される化合物と一般式（22）で表されるカルボン酸無水物もしくは一般式（23）で表されるカルボン酸ハロゲン化物を加え、最後に塩基を加えることにより好結果が得られる場合がある。

[0204] 反応溶媒は、一般式（4）で表される化合物を得る工程において記載した水を除く反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も水を除き同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0205] 反応溶媒の使用量は、一般式（21）で表される化合物1molに対して0.05L（リットル）以上を用いればよく、0.1～20Lが好ましく、0.15～10Lが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0206] 反応温度は、 $-80 \sim +200^{\circ}\text{C}$ の範囲で行えばよく、 $-60 \sim +150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-40 \sim +100^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0207] 反応時間は、240時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0208] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式

(19) で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0209] [A3] - 3' : 第三工程<一般式 (A3) で表される化合物を得る工程>
上記、[A3] - 2 : 第二工程<一般式 (A3) で表される化合物を得る工程>と同じである。

[0210] <一般式 (A4) で表される化合物の製造工程>

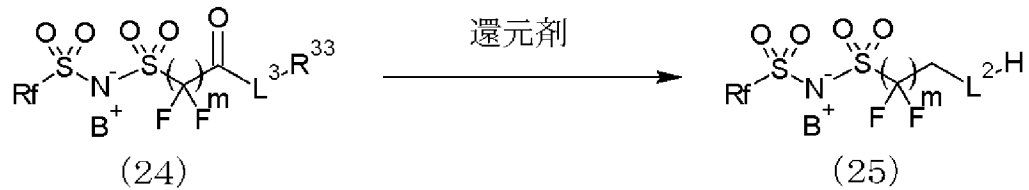
次に、一般式 (A4) で表される化合物の製造方法を説明する。

以下の三工程を経ることで、一般式 (A4) で表される化合物を容易に得ることができる。

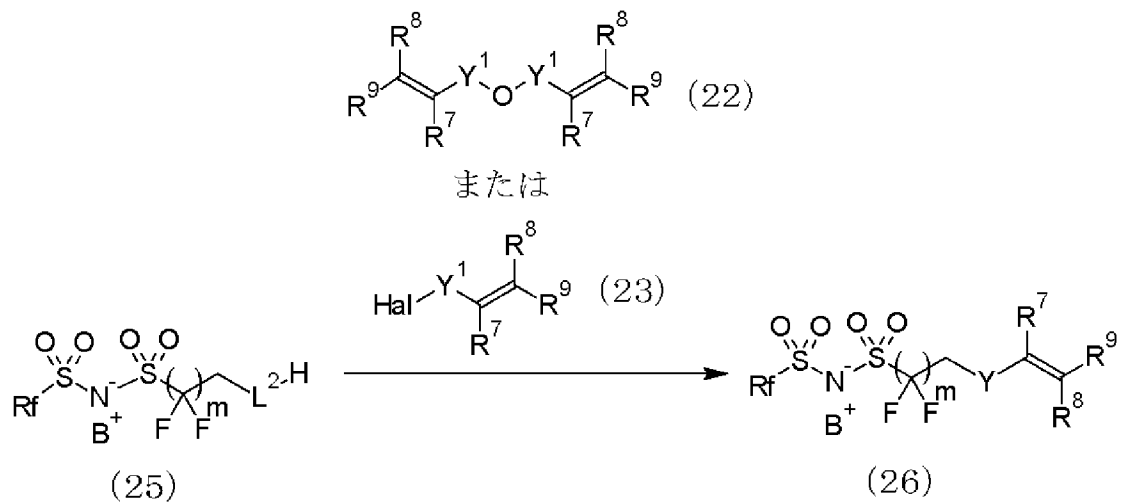
[0211]

[化73]

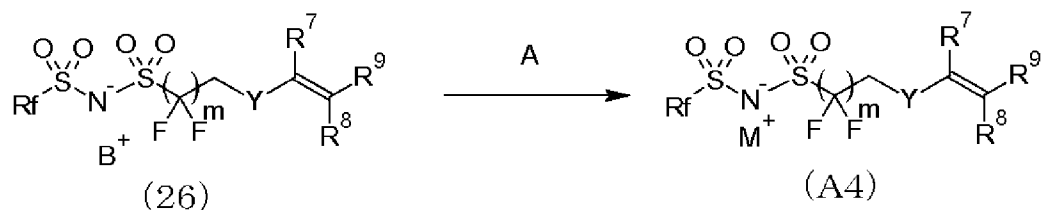
[A4]－1:第一工程



[A4]－2:第二工程



[A4]－3:第三工程



反応式(5)

[0212] 下記の一般式(24)で表される化合物を、還元剤により還元し、一般式(25)で表される化合物を合成する工程([A4]－1:第一工程)。

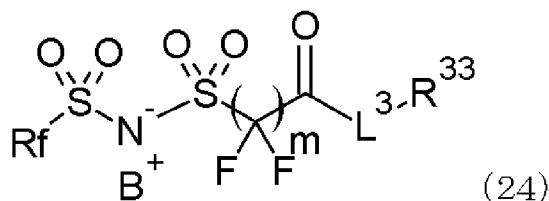
一般式(25)で表される化合物と、一般式(22)で表される酸無水物もしくは一般式(23)で表される酸ハロゲン化物とを反応させて、一般式(26)で表される化合物を合成する工程([A4]－2:第二工程)。

一般式(26)で表される化合物と、一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一

般式（１０）、一般式（１１）、または一般式（１２）で表される有機塩基とを反応させる工程（〔Ａ４〕－３：第三工程）。

[0213] <一般式（Ａ４）で表される化合物の製造工程で用いる化合物について>

[0214] [化74]



[0215] 上記一般式（２４）において、 R_f は一般式（１）における R_f と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

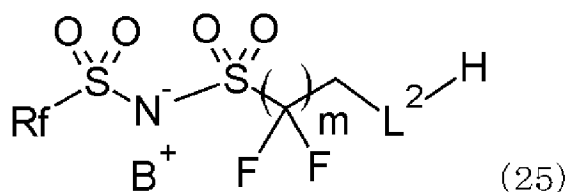
一般式（２４）において、 R^{33} は一般式（１７）における R^{32} と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（２４）において、 L^3 は２価の連結基を表し、 $-O-$ または $-NH-$ を表す。その中でも $-O-$ が特に好ましい。

一般式（２４）において、 m は１～６の整数を表し、１が特に好ましい。

一般式（２４）において、 B は一般式（４）における B と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0216] [化75]



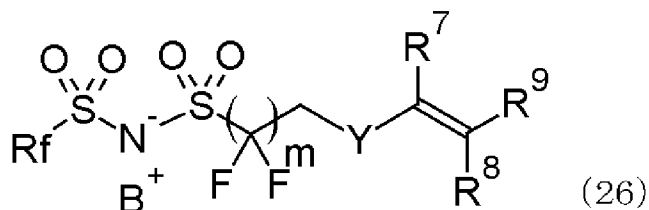
[0217] 上記一般式（２５）において、 R_f は一般式（１）における R_f と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（２５）において、 L^2 は一般式（１８）における L^2 と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式（２５）において、 m は１～６の整数を表し、１が特に好ましい。

一般式（２５）において、 B は一般式（４）における B と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0218] [化76]



[0219] 上記一般式(26)において、 R_f は一般式(1)における R_f と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式(26)において、 Y 、 R^7 、 R^8 および R^9 は一般式(A3)における Y 、 R^7 、 R^8 および R^9 とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

一般式(26)において、 m は1～6の整数を表し、1が特に好ましい。

一般式(26)において、 B は一般式(4)における B と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0220] 反応式(5)中、 A は反応式(1)における A と同義である。

[0221] [A4] - 1 : 第一工程<一般式(25)で表される化合物を得る工程>

[0222] [化77]

[A4] - 1: 第一工程



[0223] 還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、またはジボランなどを挙げることができる。その中でも、水素化ホウ素ナトリウムおよびジボランが特に好ましい。

[0224] 還元剤の使用量は、一般式(24)で表される化合物1molに対して0.35mol以上用いればよく、0.4～5molが好ましく、0.45～3molが特に好ましい。

[0225] 反応溶媒は、一般式(4)で表される化合物を得る工程において記載した

反応溶媒と同じであり、水、メタノールおよびテトラヒドロフランが好ましく、メタノールおよびテトラヒドロフランが特に好ましい。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0226] 反応溶媒の使用量は、一般式(24)で表される化合物1molに対して0.05L(リットル)以上を用いればよく、0.1~20Lが好ましく、0.15~10Lが特に好ましい。

[0227] 反応温度は、-80~+200℃の範囲で行えばよく、-60~+150℃が好ましく、-40~+100℃が特に好ましい。

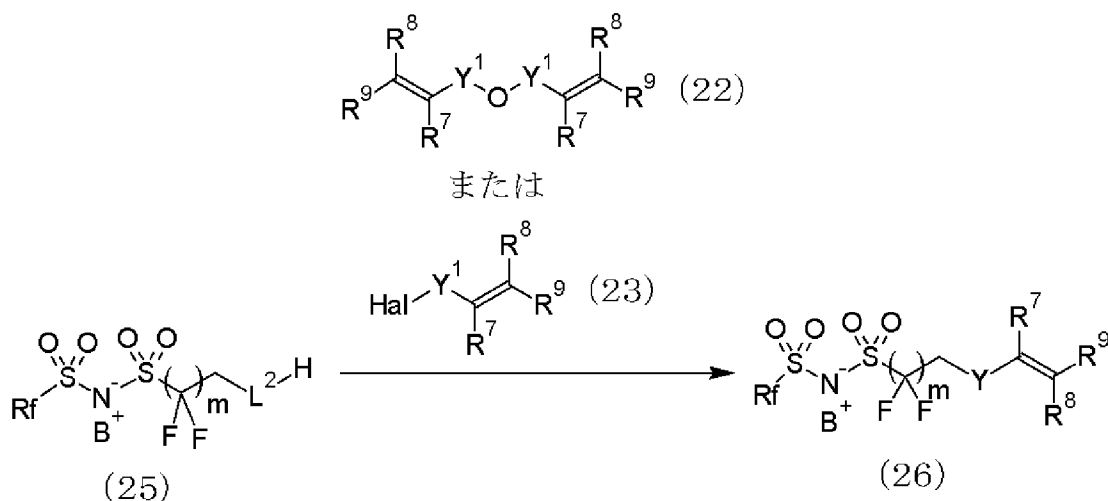
[0228] 反応時間は、24時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

[0229] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式(25)で示される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0230] [A4]-2: 第二工程<一般式(26)で表される化合物を得る工程>

[0231] [化78]

[A4]-2: 第二工程



[0232] 一般式(22)で表されるカルボン酸無水物もしくは一般式(23)で表されるカルボン酸ハロゲン化物の使用量は、一般式(25)で表される化合物

物 1 m o l に対して 0. 7 m o l 以上用いればよく、0. 8 ~ 5 m o l が好ましく、0. 9 ~ 3 m o l が特に好ましい。

[0233] 塩基は一般式 (4) で表される化合物を得る工程において記載した塩基と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」塩基も同じである。これらの塩基は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0234] 塩基の使用量は、一般式 (25) で表される化合物 1 m o l に対して 0. 35 m o l 以上を用いればよく、0. 4 ~ 20 m o l が好ましく、0. 45 ~ 15 m o l が特に好ましい。

[0235] 塩基の添加順序は、特に制限はなく、反応溶媒に一般式 (25) で表される化合物と一般式 (22) で表されるカルボン酸無水物もしくは一般式 (23) で表されるカルボン酸ハロゲン化物を加え、最後に塩基を加えることにより好結果が得られる場合がある。

[0236] 反応溶媒は、一般式 (4) で表される化合物を得る工程において記載した水を除く反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も水を除き同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。

[0237] 反応溶媒の使用量は、一般式 (25) で表される化合物 1 m o l に対して 0. 05 L (リットル) 以上を用いればよく、0. 1 ~ 20 L が好ましく、0. 15 ~ 10 L が特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0238] 反応温度は、-80 ~ +200 °C の範囲で行えばよく、-60 ~ +150 °C が好ましく、-40 ~ +100 °C が特に好ましい。

[0239] 反応時間は、240 時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

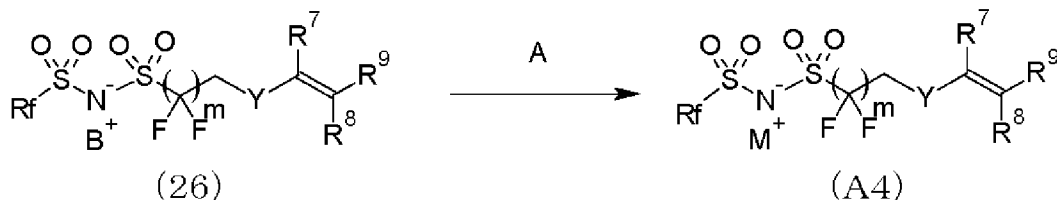
[0240] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式 (26) で示される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて

活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0241] [A4] - 3 : 第三工程<一般式 (A4) で表される化合物を得る工程>

[0242] [化79]

[A4]-3:第三工程



[0243] 上記式中、Aは反応式(1)におけるAと同義である。

上記の一般式(5)、一般式(6)、一般式(7)、または一般式(8)で表される有機塩もしくは一般式(9)、一般式(10)、一般式(11)、または一般式(12)で表される有機塩基の使用量は、一般式(26)で表される化合物1molに対して0.7mol以上用いればよく、0.8~5molが好ましく、0.9~3molが特に好ましい。

[0244] 反応溶媒は、一般式(4)で表される化合物を得る工程において記載した反応溶媒と同じであり、「好ましい」および「特に好ましい」反応溶媒も同じである。これらの反応溶媒は単独でまたは組み合わせて用いることができる。水と組み合わせて用いる場合は、2相系で反応を行うこともできる。

[0245] 反応溶媒の使用量は、一般式(26)で表される化合物1molに対して0.05L(リットル)以上を用いればよく、0.1~20Lが好ましく、0.15~10Lが特に好ましい。本反応は反応溶媒を用いずにニートの状態で行うこともできる。

[0246] 反応温度は、-80~+200℃の範囲で行えばよく、-60~+150℃が好ましく、-40~+100℃が特に好ましい。

[0247] 反応時間は、24時間以内の範囲で行えばよく、原料基質、反応剤および反応条件により異なるため、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴等の分析手段により反応の進行状況を追跡し、原料基質の減少が殆ど認められなくなった時点を終点とすることが好ましい。

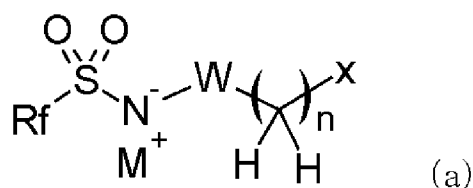
[0248] 後処理は、有機合成における一般的な操作を採用することにより、一般式 (A4) で表される化合物を得ることができる。粗生成物は、必要に応じて活性炭処理、再結晶等により高い純度に精製することができる。

[0249] [ポリマー]

次に、本実施形態のポリマーについて説明する。

本実施形態のポリマーは、下記一般式 (a)、および一般式 (a') の少なくとも一つで表される構造単位の繰り返し構造を有するものである。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

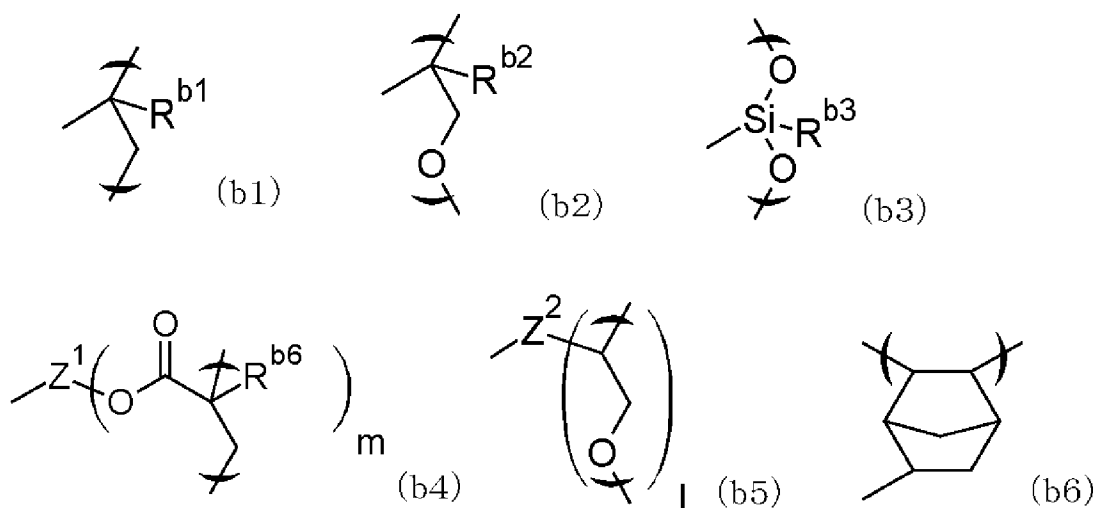
[0250] [化80]



[0251] 上記一般式 (a) 中、 R_f 、 W 、 n および M は、前記一般式 (A) における R_f 、 W 、 n および M とそれぞれ同義である。

x は上記一般式 (A) における X が重合した下記一般式 (b1)、一般式 (b2)、一般式 (b3)、一般式 (b4)、一般式 (b5)、または一般式 (b6) の構造を表す。

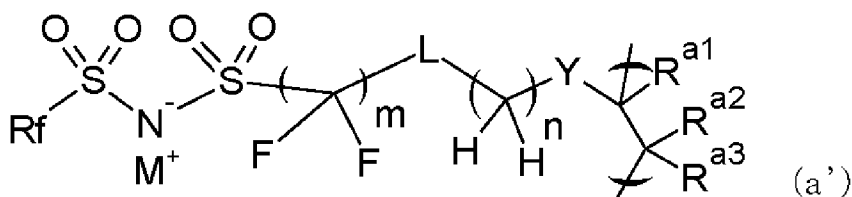
[0252] [化81]



[0253] 上記一般式 (b 1)、一般式 (b 2)、一般式 (b 3) および一般式 (b 4) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} および R^{b6} は、前記一般式 (B 1)、一般式 (B 2)、一般式 (B 3) および一般式 (B 4) における R^{B1} 、 R^{B2} 、 R^{B3} および R^{B6} についての説明が該当する。

上記一般式 (b 4) および一般式 (b 5) 中、 Z^1 、 Z^2 、 m および l は、上記一般式 (B 4) および一般式 (B 5) における Z^1 、 Z^2 、 m および l とそれぞれ同義である。

[0254] [化82]



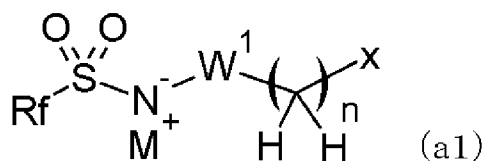
[0255] 上記一般式 (a') 中、 R_f 、 L 、 Y 、 m 、 n および M は、上記一般式 (A') における R_f 、 L 、 Y 、 m 、 n および M とそれぞれ同義である。 R^{a1} 、 R^{a2} および R^{a3} は、上記一般式 (A') における R^{A1} 、 R^{A2} および R^{A3} についての説明が該当する。

[0256] また、本実施形態のポリマーは、具体的に、下記の一般式 (a 1)、一般式 (a 2)、一般式 (a 3) および一般式 (a 4) で表される少なくとも一つの構造単位の繰り返し構造を有するポリマーを含むものである。すなわち、上記一般式 (a) で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーの具体例として、下記の一般式 (a 1) または一般式 (a 2) で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーが挙げられる。上記一般式 (a') で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーの具体例として、下記の一般式 (a 3) または一般式 (a 4) で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーが挙げられる。

[0257] 下記一般式 (a 1) で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーは、上記一般式 (A 1) で表される化合物における重合性置換基が重合することによって形成される。重合反応においては、重合性置換基以外の構造に

変化は起こらず、元の構造が維持される。

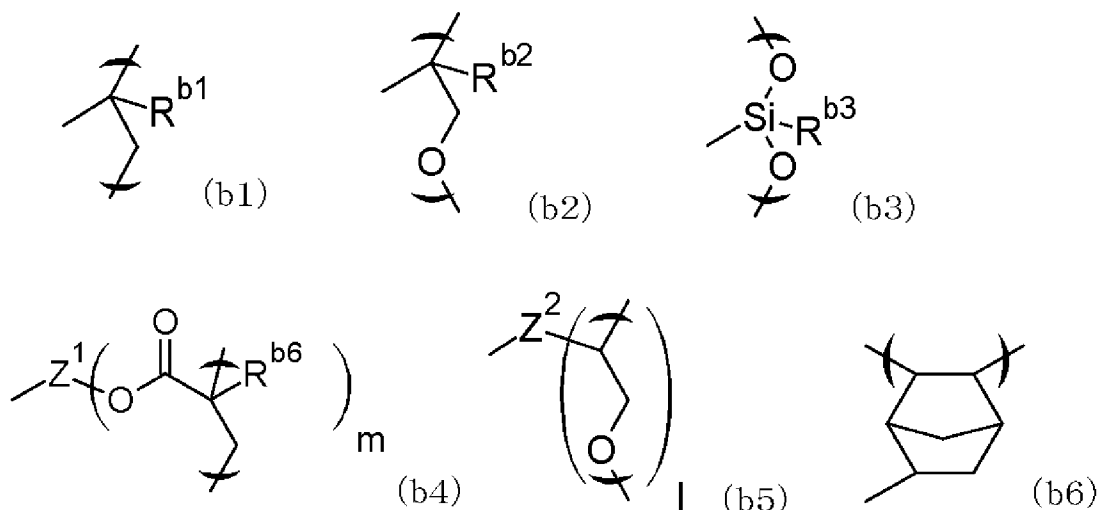
[0258] [化83]



[0259] 上記一般式 (a1) において、 R_f 、 W^1 、 n および M は上記一般式 (A1) における R_f 、 W^1 、 n および M とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

x は上記一般式 (A1) における X が重合した下記一般式 (b1)、一般式 (b2)、一般式 (b3)、一般式 (b4)、一般式 (b5)、または一般式 (b6) の構造を表す。

[0260] [化84]



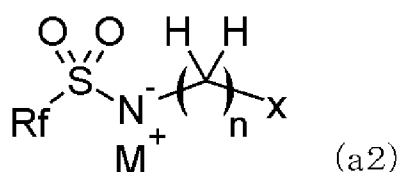
[0261] 上記一般式 (b1)、一般式 (b2)、一般式 (b3) および一般式 (b4) において、 $\text{R}^{\text{b}1}$ 、 $\text{R}^{\text{b}2}$ 、 $\text{R}^{\text{b}3}$ および $\text{R}^{\text{b}6}$ は上記一般式 (B1)、一般式 (B2)、一般式 (B3) および一般式 (B4) における $\text{R}^{\text{B}1}$ 、 $\text{R}^{\text{B}2}$ 、 $\text{R}^{\text{B}3}$ および $\text{R}^{\text{B}6}$ についての説明が該当し、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

上記一般式 (b4) および一般式 (b5) において、 Z^1 、 Z^2 、 m および l は上記一般式 (B4) および一般式 (B5) における Z^1 、 Z^2 、 m および

l とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0262] 下記一般式 (a2) で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーは、一般式 (A2) で表される化合物における重合性置換基が重合することによって形成される。重合反応においては、重合性置換基以外の構造に変化は起こらず、元の構造が維持される。

[0263] [化85]

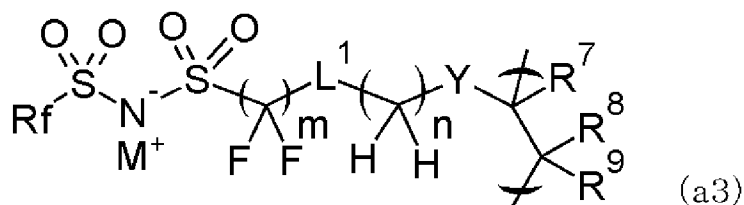


[0264] 上記一般式 (a2) において、 R_f 、 n および M は前記一般式 (A2) における R_f 、 n および M とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

x は上記一般式 (a1) における x と同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0265] 下記一般式 (a3) で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーは、一般式 (A3) で表される化合物の重合性二重結合が開裂して形成される。重合反応においては、重合性二重結合以外の構造に変化は起こらず、元の構造が維持される。

[0266] [化86]

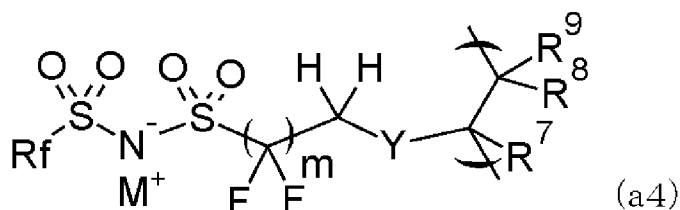


[0267] 上記一般式 (a3) において、 R_f 、 L^1 、 Y 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 m 、 n および M は上記一般式 (A3) における R_f 、 L^1 、 Y 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 m 、 n および M とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0268] 一般式 (a4) で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリマーは、

一般式（A4）で表される化合物の重合性二重結合が開裂して形成される。重合反応においては、重合性二重結合以外の構造に変化は起こらず、元の構造が維持される。

[0269] [化87]



[0270] 上記一般式（a4）において、 R_f 、 Y 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 m および M は上記一般式（A4）における R_f 、 Y 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 m および M とそれぞれ同義であり、好ましい態様は同じものを挙げることができる。

[0271] 一般式（a1）、一般式（a2）、一般式（a3）および一般式（a4）で表される少なくとも一つの構造単位の繰り返し構造を有するポリマーは、一般式（a1）、一般式（a2）、一般式（a3）または一般式（a4）で表されるそれぞれの構造単位の中で1種単独でホモポリマーを形成してもよい。または、一般式（a1）、一般式（a2）、一般式（a3）または一般式（a4）で表されるそれぞれの構造単位の中で2種以上が組み合わされて共重合体を形成してもよい。または、一般式（a1）、一般式（a2）、一般式（a3）または一般式（a4）で表される構造単位の2種以上が組み合わされて共重合体を形成してもよい。

[0272] [共重合体]

本実施形態のポリマーは、分子内において、上記一般式（a）、および一般式（a'）の少なくとも一つで表される構造単位の繰り返し構造、具体的には上記一般式（a1）、一般式（a2）、一般式（a3）および一般式（a4）で表される少なくとも一つの構造単位の繰り返し構造とともに、それ以外の他の繰り返し単位を備える共重合体で構成されていてもよい。

[0273] 上記他の繰り返し単位としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステ

ル、スチレン化合物、含フッ素スチレン化合物、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、オキシラン類及びシラン化合物からなる群から選択される少なくとも一種由来の構造単位の繰り返し構造が挙げられる。

[0274] 本実施形態の共重合体としては、一般式 (A)、および一般式 (A') の少なくとも一つで表されるイオン性化合物と、重合性化合物との共重合体が挙げられる。

上記イオン性化合物としては、具体的には、上記一般式 (A 1)、一般式 (A 2)、一般式 (A 3) または一般式 (A 4) の少なくとも一つで表されるイオン性化合物が挙げられる。

上記重合性化合物としては、互いに自己重合することもできるが、上記重合性化合物のアニオンまたは／およびカチオンと反応するものであってもよい。重合性化合物は、二重結合が開裂して従繰り返し単位を形成する単量体（以下「従単量体」と呼称する）を含有してもよい。これにより、硬化処理によって、互いの二重結合を開裂させ、上記イオン性化合物（重合性官能基含有アニオンまたは重合性官能基含有カチオン）と上記従単量体とで構成される共重合体（コポリマー）を得ることが可能になる。

[0275] 上記重合性化合物として、分子内に重合性官能基を有する化合物であり、モノマー、そのダイマー、オリゴマー、ポリマーまたはこれらの混合物が用いられる。

[0276] 具体的には、上記重合性化合物として、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン化合物、含フッ素スチレン化合物、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、オキシラン類及びシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。

これらは 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を用途に合わせて任意の組み合わせ、比率で混合して用いてもよい。

[0277] 上記に例示した化合物における重合後の繰り返し構造を説明する。

モノマーがオキシラン類である場合、重合後オキシラン類が開環重合することで得られるエーテル結合を持つ繰り返し構造となり、モノマーがシラン類であるときは、重合後シラン類を加水分解し生成したシラノールを脱水縮合することで得られるシロキサン結合 ($-Si-O-$) を持つ繰り返し構造となる。モノマーがそれ以外に例示した化合物である場合は、重合後分子中に含まれる重合性二重結合が開裂して形成された繰り返し構造となる。この場合、重合前後で重合性二重結合以外の構造に変化は起こらず元の構造が維持される。

[0278] 以下、共重合体を合成するための各化合物について説明する。

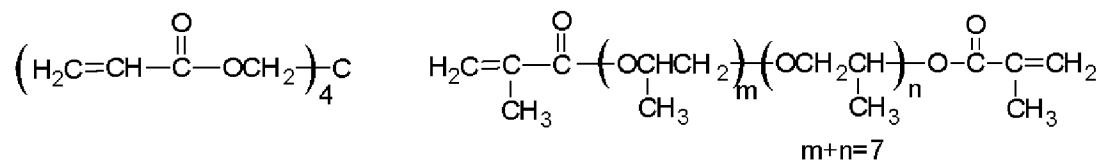
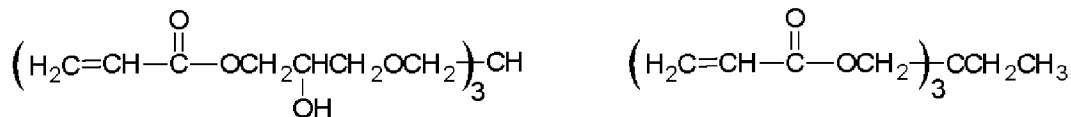
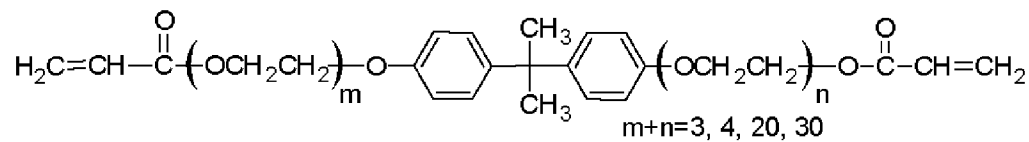
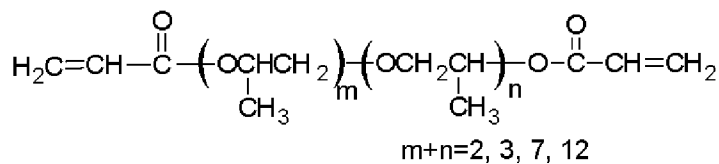
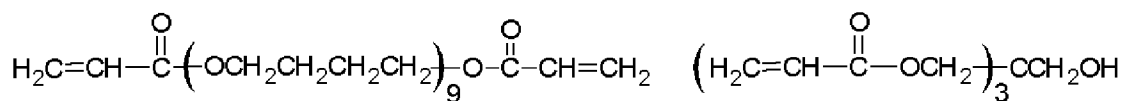
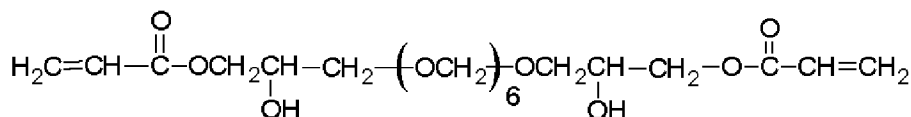
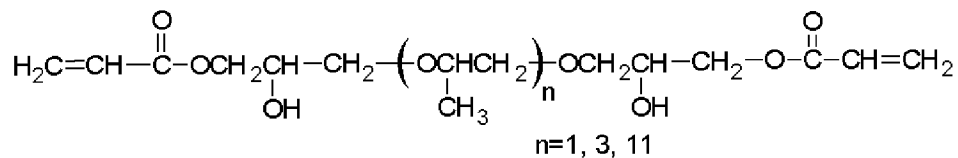
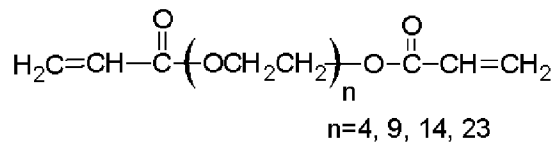
上記アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしては、エステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、*n*-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、アルコキシシリル基含有のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、*tert*-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造

を有したアクリレートまたはメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート（例えば、新中村化学工業株式会社製の製品名：A-200、A-400、A-600）、ウレタンアクリレート（例えば、新中村化学工業株式会社製の製品名：UA-122P、UA-4HA、UA-6HA、UA-6LPA、UA-11003H、UA-53H、UA-4200、UA-200PA、UA-33H、UA-7100、UA-7200）などが挙げられる。

また、上記アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしては、2官能アクリレート又は2官能メタクリレート、3官能以上の多官能アクリレート又は多官能メタクリレートを用いることができる。これらの一例として、下記の化合物を使用してもよい。

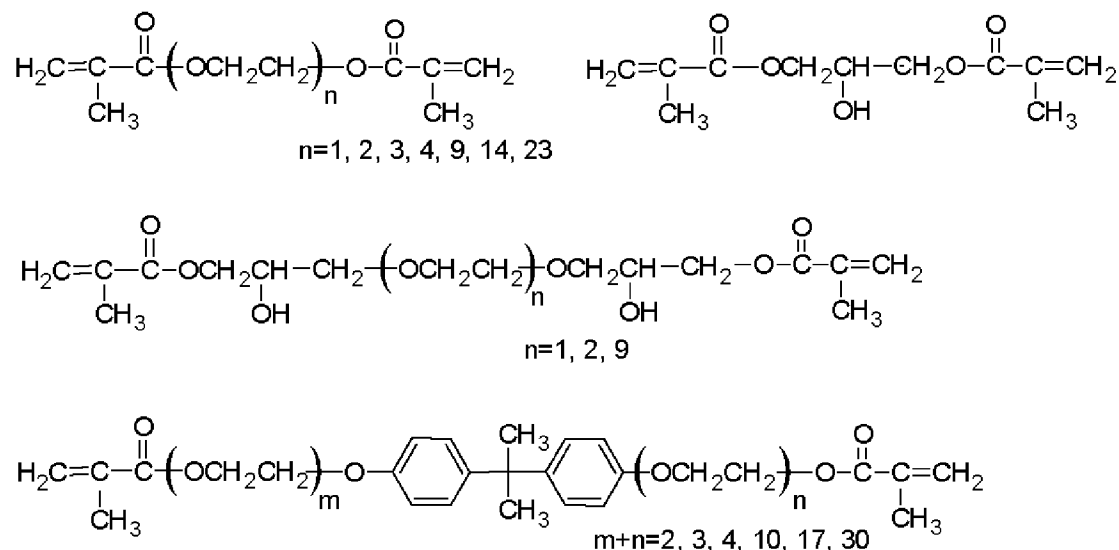
[0279]

[化88]



[0280]

[化89]



[0281] また、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロイル基含有化合物も使用することができる。さらに、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸なども使用することができる。

[0282] 上記含フッ素アクリル酸エステルまたは含フッ素メタクリル酸エステルとしては、例えば、フッ素原子を有する基をアクリロイル基の α 位またはエステル部位に有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを用いることができる。例えば、 α 位に含フッ素アルキル基が導入された単量体としては、上述した非フッ素系のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルにおいて、 α 位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ノナフルオローn-ブチル基などが置換した単量体が好適に採用される。

[0283] 一方、そのエステル部位に含フッ素基を有する含フッ素アクリル酸エステルまたは含フッ素メタクリル酸エステルの場合、その含フッ素基はパーフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基、また、その環炭素がフッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等の含フッ素環状基である。

[0284] 上記含フッ素アルリル酸エステルまたは含フッ素メタクリル酸エステル単位のうち特に代表的なものを例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルアクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-*n*-ブチルアクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-*n*-ペンチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-*n*-オクチルアクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-*n*-デシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート、1, 1-ジヒドロヘプタフルオロ-*n*-ブチルメタクリレート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロ-*n*-ペンチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロ-*n*-オクチルメタクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘプタデカフルオロ-*n*-デシルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリレートなどが挙げられる。またエステル部位の含フッ素基がフッ素原子を有する *t*-ブチル基であるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなども挙げられる。

[0285] また、上記アクリル酸エステルまたは含フッ素アクリル酸エステルにおいて、 α 位にシアノ基が導入されたアクリル酸エステルまたは含フッ素アクリル酸エステルも使用することができる。

[0286] 上記スチレン系化合物または含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロアセトンベンゼン環に付加したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基でベンゼン環の水素原子を置換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、 α 位にハロゲン原子、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレン系化合物または含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。

ポリスチレン化合物の単量体として好ましくは、スチレン、4-ヒドロキシスチレン、ペンタフルオロスチレン、2-トリフルオロメチルスチレン、4-トリフルオロメチルスチレン、3,5-ビストリフルオロメチルスチレン、4-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)スチレン、3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)スチレンである。

[0287] 上記オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどが例示できる。

[0288] 上記ノルボルネン化合物または含フッ素ノルボルネン化合物は、一核または複数の核構造を有するノルボルネン単量体であって、これらは特に制限なく使用することが可能である。この際、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとを用いたディールスアルダー (Diels Alder) 付加反応により得られるノルボルネン化合物が好ましく使用できる。

[0289] 上記ビニルエーテルまたは含フッ素ビニルエーテルは、例えば、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ基を含有することもあるアルキル基を有してもよく、アルキルビニルエーテルであって、その水素原子の一部または全部がフッ素で置換されていてもよい。また、環状構造内に酸素原子やカルボニル結合を有する環状型ビニルエーテル、またそれらの環状型ビニルエーテルの水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された単量体、例えば、シクロヘキシルビニルエーテルなども使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。ビニ

ルエーテルとして好ましくは、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ジエチルビニルオルトホルメート、ジエチレングリコールビニルエーテルである。

[0290] 上記オキシラン類として、具体的には、エチレンオキシド、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、1, 2-プロピレンオキシド、1, 3-プロピレンオキシド、3, 3, 3-トリフルオロ-1, 2-プロピレンオキシド、1, 2-エポキシ-2-メチルプロパン、1, 2-エポキシブタン、3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシドデカン、(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカフルオロノニル) オキシラン、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリシドール、2, 3-ジメチルオキシラン、エチルグリシジルエーテル、グリシジルプロパルギルエーテル、グリシジリソプロピルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、グリシジル(4-メトキシフェニル)エーテル、グリシジル(2-メチルフェニル)エーテル、グリシジル(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)エーテル、グリシジル(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル)エーテル、グリシジルオクチルエーテル、グリシジルデシルエーテル、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、3, 3-ジメチル-1, 2-エポキシブタン、グリシドアルデヒドジエチルアセタール、2-(4-フルオロフェニル)オキシラン、2-(4-クロロフェニル)オキシラン、2-(4-ブロモフェニル)オキシラン、1, 2-エポキシオクタン、3, 4-エポキシ-2-フェニル-1, 1, 1-トリフルオロ-2-ブタノール、ベンジルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、エポキシノルボルナン、スチレンオキシド、1, 2, 7, 8-ジエポキシオクタン、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビス[4-(グリシジ

ルオキシ) フェニル] メタン、スルフルリルグリシジルエーテル、1, 3-ブタンジエンジエポキシド、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、2-メチル-2-ビニルオキシラン、レゾルシノールジグリシジルエーテル、トリメチレンオキシド、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3, 3-ジメチルオキセタン、3-ブロモメチル-3-メチルオキセタン、3-オキセタノン、3-ブロモオキセタン、3-イオドオキセタンなどが例示できる。

オキシラン類として好ましくは、エチレンオキシド、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、1, 2-プロピレンオキシド、1, 3-プロピレンオキシド、3, 3, 3-トリフルオロ-1, 2-プロピレンオキシド、トリメチレンオキシドであり、より好ましくは、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、3, 3, 3-トリフルオロ-1, 2-プロピレンオキシド、トリメチレンオキシドであり、特に好ましくはエチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシドである。

[0291] 上記シラン類として、三官能シラン類が好適に用いられる。反応性、物質の取り扱い容易性の観点から、好ましくは、フェニルトリメトキシシラン、(4-メチルフェニル)トリメトキシシラン、(4-メトキシフェニル)トリメトキシシラン、(4-メチルベンジル)トリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチル(トリ-*n*-プロポキシ)シラン、メチル(トリ-*i s o*-プロポキシ)シラン、メチル(トリ-*n*-ブトキシ)シラン、メチル(トリ-*s e c*-ブトキシ)シラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチル(トリ-*n*-プロポキシ)シラン、エチル(トリ-*i s o*-プロポキシ)シラン、エチル(トリ-*n*-ブトキシ)シラン、エチル(トリ-*s e c*-ブトキシ)シラン、(*n*-プロピル)トリメトキシシラン、(*n*-プロピル)トリエトキシシラン、(*n*-プロピル)(トリ-*n*-プロポキシ)シラン、(*n*-プロピル)(トリ-*i s o*-プロポキシ)シラン、(*n*-プロピル)(トリ-*n*-ブトキシ)シラン、(*n*-プロピル)(トリ-*s e c*-ブトキシ)シラン、ビニ

ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランが挙げられる。

[0292] また、上記以外のシラン類の具体例として、二官能シラン類である、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル（ジ-*n*-プロポキシ）シラン、ジメチル（ジ-*i*s*o*-プロポキシ）シラン、ジメチル（ジ-*n*-ブトキシ）シラン、ジメチル（ジ-*sec*-ブトキシ）シラン、ジメチル（ジ-*tert*-ブトキシ）シラン、ジメチルジフェノキシシランなどを挙げるができる。中でも、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

[0293] 他にシラン類の具体例として、四官能シラン類である、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*s*o*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラクロロシランなどが挙げられる。中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

なお、シラン類として三官能シラン類または四官能シラン類を用いたときは、重合後得られるポリマーは全体として網目構造の分子となる。

[0294] このように本実施形態のポリマーが、前記一般式（A1）、一般式（A2）、一般式（A3）または一般式（A4）の少なくとも一つで表されるイオン性化合物と、上記に例示した化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性化合物との共重合体である場合、一般式（a1）、一般式（a2）、一般式（a3）または一般式（a4）の少なくとも一つで表される繰り返し構造の含有量は、当該ポリマー全体に対して、例えば0.1～70質量%が好ましく、0.3～50質量%がより好ましく、0.5～30質量%が特に好ましい。0.1質量%以上とすることにより、前記一般式（A）または前記一般式（A'）の少なくとも一方で表される化合物に由来する性能（静電容量）の低下を抑制できる傾向があり、70質量%以下とすることにより、ポリマーの引張強度の低下を抑制できる傾向がある。

[0295] 本実施形態のポリマーが上記の共重合体であるとき、ランダム共重合体であってもよいし、交互共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよいし、グラフト共重合体であってもよい。それぞれの特性を局所的ではなく適度に分散させる観点から、ランダム共重合体であることが好ましい。

[0296] 上記共重合体の分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量で、例えば1,000～1,000,000が好ましく、3,000～100,000がより好ましい。重量平均分子量を1,000以上とすることにより、ポリマーとしての強度の低下を抑制できる。一方、1,000,000以下とすることにより、ポリマーの構造が原因と推定される静電容量の低下を抑制できる傾向がある。

[0297] 分散度（ M_w/M_n ）は、1.01～5.00が好ましく、1.01～4.00がより好ましく、1.01～3.00が特に好ましい。

なお本明細書中、「～」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す。

[0298] [その他の樹脂との混合（ブレンド）について]

本実施形態のポリマーが、「その他の樹脂」と混合（ブレンド）して用いることは本実施形態の優れた態様の1つである。

[0299] 以下、その混合（ブレンド）について詳述する。上記[共重合体]で述べた通り、「その他の樹脂成分」に対応する分子構造を「共重合体」の形で本実施形態の一般式（a1）、一般式（a2）、一般式（a3）および一般式（a4）で表される少なくとも一つの構造単位の繰り返し構造を有するポリマーに取り込んでもよいが、それに対し「樹脂を混合（ブレンド）する」という形態を取る方が、重合反応の最適条件まで考慮しなくてよい分、簡便と言える。共重合体の形を取るか、ブレンドの形を取るかは、当業者が適宜選択することができる。また、ポリマーとして共重合体を用いつつ、それとは別に、その他の樹脂をブレンドする態様も本実施形態に包含される。

- [0300] このように混合して用いる場合、混合後の全体のポリマーの総質量に対する、本実施形態の一般式（a 1）、一般式（a 2）、一般式（a 3）および一般式（a 4）で表される少なくとも一つの構造単位の繰り返し構造の占める質量％は、通常0.1～70質量％であり、0.3～50質量％がより好ましく、0.5～30質量％が特に好ましい。残余は、後述する「その他の樹脂」である。0.1質量％以上とすることにより、前記一般式（A）または前記一般式（A'）の少なくとも一方で表される化合物に由来する性能（静電容量）の低下を抑制できる傾向があり、70質量％以下とすることにより、樹脂の引張強度の低下を抑制できる傾向がある。
- [0301] 上記混合（ブレンド）に用いる「その他の樹脂」の分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量で1,000～1,000,000が好ましく、3,000～100,000がより好ましい。重量平均分子量1,000以上とすることにより、ポリマーとしての強度の低下を抑制できる。一方、重量平均分子量1,000,000以下とすることにより、ポリマー鎖の絡まりが多くなり、ポリマー中のイオンの凝集が生じることが原因と推察される静電容量の低下を抑制できる。
- [0302] 分散度（ M_w/M_n ）は、1.01～5.00が好ましく、1.01～4.00がより好ましく、1.01～3.00が特に好ましい。
- [0303] 混合に用いる「その他の樹脂」として、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン化合物、含フッ素スチレン化合物、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、オキシラン類及びシラン化合物からなる群から選択される少なくとも一種由来の構造単位の繰り返し構造を有する樹脂を挙げることができる。
- [0304] 具体的な樹脂としては、上記〔共重合体〕で例示した化合物（モノマー）由来の構造単位の繰り返し構造を有する樹脂を挙げることができる。
- [0305] [硬化性組成物]

本実施形態の硬化性組成物は、上記重合性イオン液体および重合開始剤を含むものである。上記重合性イオン液体としては、上記一般式（A）および一般式（A'）の少なくとも一つで表される重合性イオン液体、具体的には、上記一般式（A1）、一般式（A2）、一般式（A3）または一般式（A4）で表される重合性イオン液体が用いられる。この硬化性組成物は、必要に応じて、分子内に重合性官能基を有する化合物（重合性化合物）をさらに含有することができる。

[0306] 上記重合開始剤として、ラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤を用いることができる。それぞれの重合開始剤は単独で用いることもできるし、併用することもできる。また、重合開始剤と併せて添加剤を使用することにより、場合によってリビング重合を行うことも可能であり、添加剤として公知ものを使用することができる。

[0307] ラジカル重合開始剤としては、紫外線等のエネルギー線の照射によってラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤（光重合開始剤）または加熱することでラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤（熱重合開始剤）を用いることができる。

[0308] 上記光重合開始剤としては、公知のものを使用できるが、例えば、分子内の結合が高エネルギー線の吸収によって開裂してラジカルを生成する分子内開裂型や、3級アミンやエーテル等の水素供与体を併用することによってラジカルを生成する水素引き抜き型があり、いずれを使用してもよい。例えば、分子内開裂型である2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名D a r o c u r 1 1 7 3）は、光照射（特に紫外線領域の光）によって、炭素-炭素結合が開裂することでラジカルを生成する。また、水素引き抜き型としては、ベンゾフェノン、オルトベンゾイン安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、カンファーキノン等が、水素供与体との2分子反応によって、ラジカルを生成する。

[0309] 上記熱ラジカル重合開始剤は、分子内の結合が加熱によって開裂してラジ

カルを生成する化合物であり、公知のものを使用できるが、例えば、アゾ化合物であるアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、または有機過酸化化合物である過酸化ベンゾイル（BPO）を例示することができる。

[0310] カチオン重合開始剤としては、紫外線等のエネルギー線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）または加熱により酸を発生する化合物（熱酸発生剤）を用いることができる。

[0311] 紫外線等のエネルギー線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）としては、芳香族スルホン酸、芳香族ヨードニウム、芳香族ジアゾニウム、芳香族アンモニウム、チアンスレニウム、チオキサントニウム、（2，4－シクロペンタジエン－1－イル）（1－メチルエチルベンゼン）鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオンと、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、ペンタフルオロフェニルボレートからなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンの対からなるオニウム塩である。これらの光酸発生剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。

[0312] 光酸発生剤としては、ビス〔4－（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス〔4－（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートが特に好ましい。

[0313] 市販の光酸発生剤としては、例えば、サンアプロ株式会社製の製品名：CPI－100P、CPI－110P、CPI－101A、CPI－200K、CPI－210S、ダウ・ケミカル日本株式会社製の製品名：サイラキュア光硬化開始剤UVI－6990、サイラキュア光硬化開始剤UVI－6992、サイラキュア光硬化開始剤UVI－6976、株式会社ADEKA製の製品名：アデカオプトマーSP－150、アデカオプトマーSP－152、アデカオプトマーSP－170、アデカオプトマーSP－172、アデカオプトマーSP－300、日本曹達株式会社製の製品名：CI－5102、CI－2855、三新化学工業株式会社製の製品名：サンエイドSI－60

Ｌ、サンエイドＳＩ－８０Ｌ、サンエイドＳＩ－１００Ｌ、サンエイドＳＩ－１１０Ｌ、サンエイドＳＩ－１８０Ｌ、サンエイドＳＩ－１１０、サンエイドＳＩ－１８０、ランベルティ社製の製品名：エサキュア１０６４、エサキュア１１８７、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製の製品名：イルガキュア２５０などが挙げられる。

[0314] 加熱により酸を発生する化合物（熱酸発生剤）としては、例えば、ベンジルスルホニウム塩、チオフェニウム塩、チオラニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、ヒドラジニウム塩、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、アミンイミドなどを使用することができる。市販の熱酸発生剤としては、例えば、株式会社ＡＤＥＫＡ製の製品名：アデカオプトンＣＰ７７、アデカオプトンＣＰ６６、日本曹達株式会社製の製品名：ＣＩ－２６３９、ＣＩ－２６２４、三新化学工業株式会社製の製品名：サンエイドＳＩ－６０Ｌ、サンエイドＳＩ－８０Ｌ、サンエイドＳＩ－１００Ｌを使用することもできる。

[0315] 重合開始剤の使用量は、上記重合性イオン液体１００質量部に対して、例えば０．０１～１０質量部であり、好ましくは０．１～５質量部である。

また、上記重合性イオン液体および上記重合性化合物との合計１００質量部に対して、例えば０．０１～１０質量部であり、好ましくは０．１～５質量部である。

[0316] 上記重合性化合物としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン化合物、含フッ素スチレン化合物、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、オキシラン類及びシラン化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物を含むことができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。

具体的な重合性化合物としては、上記〔共重合体〕で例示した重合性化合物を挙げることができる。

[0317] 上記重合性化合物の重量平均分子量は、例えば、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した値で、1,000～1,000,000、好ましくは3,000～500,000、より好ましくは5,000～300,000である。

[0318] また、本実施形態の硬化性組成物は、上記重合性イオン液体および上記重合開始剤の他に、上記必要に応じて、他の成分を含有し得る。

このような他の成分として、例えば、反応性官能基含有低分子有機化合物や高分子化合物等が挙げられるが、これに特に限定されるものではない。

[0319] 上記反応性官能基含有低分子有機化合物としては、接着剤および塗料分野で主剤、硬化剤等として汎用されている化合物が挙げられるが、例えば、 α 、 β -不飽和カルボニル基、 α 、 β -不飽和ニトリル基、共役ジエン、カルボン酸ビニルエステル基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、アミド基、シアノ基、アミノ基、クロロメチル基、グリシジルエーテル基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、ニトロ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、炭素-炭素二重結合含有基、炭素-炭素三重結合含有基等から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物が挙げられる。

[0320] 上記反応性官能基含有低分子有機化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、（メタ）アクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸系低分子化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、マレオニトリル、フマロニトリル等のニトリル系低分子化合物；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド系低分子化合物；トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系低分子化合物；スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の炭素-炭素二重結合含有低分子化合物；1-ブチン-1-オール、1,6-ヘプタジイン等の炭素-炭素三重結合含有低分子化合物；等が挙げられる。

[0321] 上記高分子化合物としては、例えば、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂等から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。これらの高分子化合物は、反応性官能基を有していても、有していなくてもよい。

[0322] また反応性官能基を有する高分子化合物の一例として、例えば、ポリエーテル系高分子化合物が挙げられる。上記ポリエーテル系高分子化合物は、分子末端に、又は側鎖に、又は分子末端及び側鎖に重合性官能基を有する高分子化合物である。ポリエーテル系高分子化合物として、分子中に2個以上、好ましくは3個以上の重合性官能基を備えるものを用いることができる。

上記重合性官能基の例としては、(メタ)アクリロイル基((メタ)アクリル酸残基)、ビニル基、プロペニル基、(メタ)アリル基等のアルケニル基が挙げられる。

ポリエーテル系高分子化合物の分子量(Mw)は、特に限定されないが、通常500~50万程度であり、好ましくは2000~30万程度である。

[0323] 上記重合性化合物として、例えば上記ポリエーテル系高分子化合物のように、分子末端に重合性官能基を有する化合物を用いることができる。

[0324] 本実施形態の重合性イオン液体、ポリマー、共重合体および硬化性組成物は、電気化学材料として、各種の様々な用途に適用可能である。例えば、電気二重層キャパシタ(コンデンサ)、リチウムイオン電池、燃料電池、太陽電池、アクチュエータ、透明導電膜等の電気化学デバイスに適用できる。また、帯電防止材料、溶媒、CO₂吸収剤、潤滑剤、イオン交換膜、ガス分離膜、酸触媒、トナー、抗菌剤、粘着剤、センサーなどへの適用も期待される。

[0325] また上記硬化性組成物は、各用途に応じて、各種の添加剤を含有し得る。添加剤として、シリカ、アルミナ、チタニア、窒化アルミニウム、窒化ホウ素などの無機充填材、カーボンナノチューブなどのフィラー、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、溶剤、顔料などが挙げられる。これらのうち1種、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。このような硬化性組成物は、添加剤によって所望の機能を発現できるため、重合性イオン液体と添

加剤とが複合化した機能性複合材料としての活用が期待される。

これら添加剤の使用量は、上記硬化性組成物を100質量%として、0.1～20質量%であり、0.5～10質量%がより好ましく、3～10質量%が特に好ましい。

[0326] 上記硬化性組成物は、様々な形態で使うことができるが、例えば、ワニス状（溶液）、ペースト状、フィルム状、粒子状などの形態で使うことができる。この硬化組成物は、用途に応じて、適切な形状が付与されるように賦形され得る。

[0327] 上記重合性イオン液体は、各種の有機化合物と相溶性を有することができる。また、上記重合性イオン液体は、各種の無機化合物の溶解能をも有することができる。したがって、上記硬化性組成物は、重合性イオン液体とともに、各種成分を併用可能である。

[0328] [電気化学素子用材料]

これまで述べた本発明の重合体、樹脂混合物や硬化性組成物の硬化物は、電気化学素子用材料として用いることが可能である。電気化学素子としては、例えば、発電素子、容量素子、センサー素子などの電気素子、特にマイクロ素子（半導体素子）等に適用できる。

[0329] 電気化学素子用材料としての一形態は、上記の硬化性組成物に硬化処理を実施する硬化工程により得られる。すなわち、ここで例示する電気化学素子は、上記の硬化性組成物の硬化物を備えるものである。

[0330] 上記の硬化処理としては、公知の硬化・重合手段を用いることができるが、例えば、光照射または加熱処理の少なくとも一方の手段を含むことができる。上記硬化性組成物は、光硬化性または熱硬化性の少なくとも一方を有することができる。上記硬化性組成物の硬化特性に応じて、硬化処理として適切な手段を選択する。

[0331] 上記の光照射により、紫外光の光エネルギーを利用して重合反応を促進し、硬化性組成物を光硬化することが可能である。光重合開始剤を含有させると効率的に重合反応を進行できる。光照射とともに加熱処理を実施してもよ

い。また、上記の加熱処理は、例えば、50℃～150℃の加熱により熱硬化を行うことができる。

[0332] また、上記電気化学素子用材料の製造方法において、硬化処理を、硬化性組成物に対して電界を印加した状態で実施することができる。これにより、特性の優れた電気化学素子用材料を提供可能となる。また、組成によっては内部に電気分極を有する電気化学素子用材料を安定的に実現できる。

[0333] また、上記電気化学素子用材料の製造方法の一例としては、一对の対向電極の間に重合性イオン液体を含有する硬化性組成物を挟み込む工程と、対向電極に電圧を印加した状態で、硬化性組成物に硬化処理を実施する硬化工程と、を有することができる。この重合性イオン液体は、前記一般式(A1)、一般式(A2)、一般式(A3)または一般式(A4)で表される少なくとも一つの化合物を含むものである。

[0334] また、上記電気化学素子用材料の製造方法において、対向電極のうち一方の電極は、光を透過する透明電極とすることができる。これにより、上記硬化性組成物を対向電極で挟み込んだ状態で上記硬化工程を行うことができる。これにより、ロット間バラツキを低減することや製造歩留まりを高めることができる。

また、上記電気化学素子用材料の製造方法において、対向電極間に上記硬化性組成物を挟み込み、電界を印加して分極処理する間に電極ごと加熱して上記硬化工程を行うことができる。これにより、ロット間バラツキを低減することや製造歩留まりを高めることができる。

[0335] [帯電防止材料]

本実施形態の重合性イオン液体、ポリマー、共重合体および硬化性組成物は、帯電防止材料に適用できる。

本実施形態の重合性イオン液体、重合性のないイオン液体に比べ、高温において帯電防止材料としての耐久性に優れる。詳細なメカニズムは定かではないが、重合性アニオンがポリマー内に共重合で固定化されるために耐久性が上昇し、ブリードアウト等の抑制に繋がったことによると、考えられる。

また、後述の実施例において、固定化により導電性および帯電防止性能の消失が起こらないのは、カチオンを固定化したため、または、大気中の水分などからイオンを補っているためと、考えられる。

帯電防止材料は、とくに限定されず、シートや膜の形態、溶液の形態、粉末などの形態で使用されてもよい。具体的には、帯電防止材料は、たとえば、添加剤の一つである帯電防止剤として使用してもよいし、単層または多層の帯電防止層、帯電防止フィルムとして使用してもよい。帯電防止剤はその他の成分と併用できるし、帯電防止層や帯電防止フィルムはその他の層やフィルムと積層して使用され得る。

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

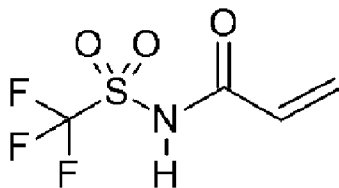
[0336] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

<イオン液体の作製>

[実施例1]

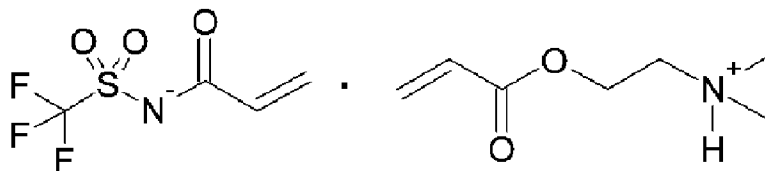
200 ml 三つ口フラスコに滴下ロートとコンデンサー（冷媒温度：-5℃）を取り付け、トリフルオロメタンスルホニルアミド5.00 g（33.5 mmol）とアセトニトリル66 mlを入れ、トリエチルアミン7.12 g（70.4 mmol）を加えた。氷浴で冷却しながら、そこにアクリル酸クロリド3.18 g（35.2 mmol）を滴下し、滴下後、室温まで昇温し、1時間攪拌した。反応後は水50 gを加え、さらにpH1となるように濃塩酸を添加した。水層からMTBE 50 mlで3回抽出を行い、得られた有機層を減圧濃縮し、次いで真空乾燥することにより、下記式で示される化合物を白色結晶として6.92 g得た。得られた粗体は精製せずそのまま次の反応に用いた。

[0337] [化90]



[0338] 100 ml フラスコに上記で得られたアクリルアミド類 6.92 g、フェノチアジン 7 mg、アセトニトリル 45 ml を入れ、そこに [2-(アクリロイルオキシ)エチル] ジメチルアミン 4.61 g (32.2 mmol) を加え、室温で 30 分攪拌した。反応後、40℃以下で減圧濃縮し、真空乾燥を行うことにより、下記式で示される化合物を淡黄色油状物として 10.44 g (30.15 mmol)、収率 90% で得た。¹H-NMR および ¹⁹F-NMR を下に示す。

[0339] [化91]



[0340] ¹H-NMR (基準物質; Me₄Si、重溶媒; CDCl₃)、δ ppm;
3.02 (s、6H)、3.58 (t、2H)、4.57 (t、2H)、5.67 (m、1H)、6.03 (m、1H)、6.24–6.32 (3H)、6.52 (m、1H)。

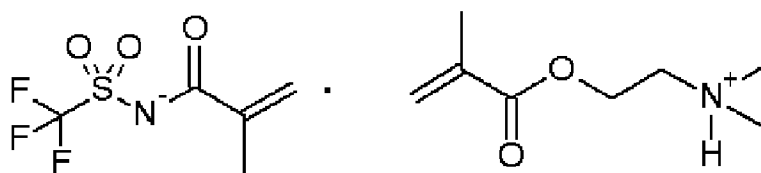
¹⁹F-NMR (基準物質; CFCI₃、重溶媒; CDCl₃) δ ppm;
−78.75 (s、3F)。

[0341] [実施例2]

アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリド 3.70 g (35.4 mmol)、[2-(アクリロイルオキシ)エチル] ジメチルアミンの代わりに [2-(メタクリロイルオキシ)エチル] ジメチルアミン 5.11 g (32.5 mmol) を用いた以外は実施例 1 と同様の反応を行うことにより、下記式で示される化合物を 11.54 g (30.8 mmol)、収率 9

2%で得た。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ を下に示す。

[0342] [化92]



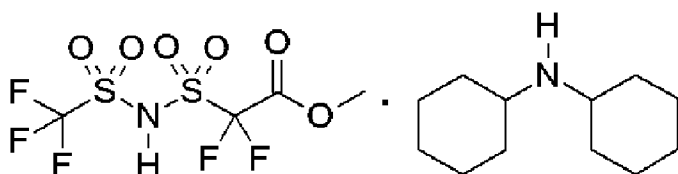
[0343] $^1\text{H-NMR}$ (基準物質; Me_4Si 、重溶媒; CD_3OD)、 δ ppm;
 1.87 (s, 3H)、1.95 (s, 3H)、2.97 (s, 6H)、3.53 (t, 2H)、4.50 (t, 2H)、5.38 (m, 1H)、5.70 (m, 1H)、5.98 (m, 1H)、6.18 (m, 1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (基準物質; CFCl_3 、重溶媒; CD_3OD) δ ppm;
 -78.96 (s, 3F)。

[0344] [実施例3]

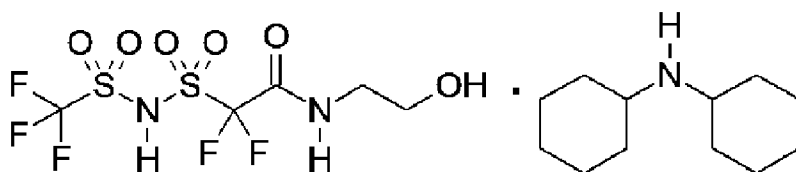
25 ml フラスコに、下記式で示されるイミド酸誘導体 5.04 g (10.02 mmol) と酢酸エチル 10 ml を投入し、そこにエタノールアミン 0.63 g (10.31 mmol) を加えて室温で5時間攪拌した。

[0345] [化93]



[0346] 反応後は、減圧濃縮で溶媒を留去し、次いで真空乾燥させることにより、下記式で示される化合物を淡黄色の結晶として 5.44 g 得た。得られた粗体は精製せずそのまま次の反応に用いた。

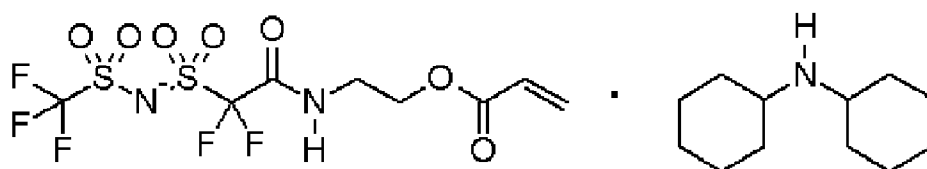
[0347] [化94]



[0348] 続いて、50 ml 三口フラスコに窒素導入ライン、コンデンサー (冷媒温

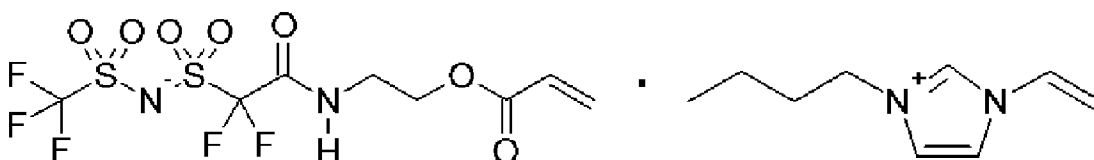
度：－５℃）を取り付け、上記で得られたアルコール類５．４４ｇとクロロホルム１０ｍｌを入れ、窒素をバブリングさせた。そこに、アクリル酸クロリド１．２８ｇ（１４．１４ｍｍｏｌ）を加え、７５℃に昇温し、８時間攪拌した。反応後は、減圧濃縮で溶媒を留去することにより、下記式で示される化合物を淡黄色油状物として５．５７ｇ得た。得られた粗体は精製せずそのまま次の反応に用いた。

[0349] [化95]



[0350] １００ｍｌフラスコに上記で得られたアクリル酸エステル類５．５７ｇと酢酸エチル３６ｍｌを入れ、そこに１－ブチル－３－ビニルイミダゾリウムクロリド１．８４ｇ（９．８５ｍｍｏｌ）を加え、室温で１６時間攪拌した。反応後は、濾過により不溶分を除去し、濾液を濃縮した。得られた粗体は、ＭＴＢＥ１０ｍｌで３回洗浄し、酢酸エチル１５ｍｌを添加後、蒸留水１０ｍｌで３回洗浄した。回収有機層にＭＥＨＱを３．０ｍｇ添加した後、減圧濃縮し、真空乾燥することにより、下記式で示される化合物を３．８８ｇ（６．９９ｍｍｏｌ）、収率７０％で得た。¹H－NMRおよび¹⁹F－NMRを下に示す。

[0351] [化96]



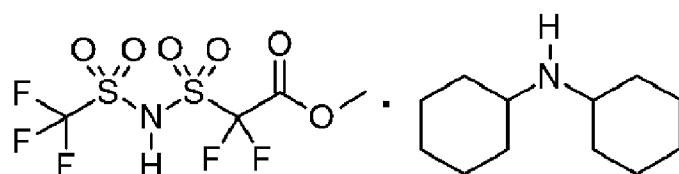
[0352] ¹H－NMR（基準物質；Me₄Si、重溶媒；CD₃OD）、δ ppm；
 ０．９８（t、３H）、１．３９（m、２H）、１．８９（m、２H）、３．５７（t、２H）、４．２３－４．２７（４H）、５．４２（m、１H）、
 ５．８５－５．９２（２H）、６．１５（m、１H）、６．４０（m、１

H)、7.23 (m、1H)、7.74 (s、1H)、7.98 (s、1H)
) 9.25 (s、1H)。

^{19}F -NMR (基準物質; CFCl_3 、重溶媒; CD_3OD) δ ppm;
-111.42 (s、2F)、-80.04 (s、3F)。

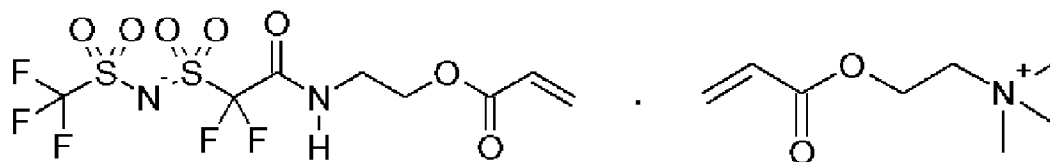
[0353] [実施例4]

[0354] [化97]



[0355] 上記式で示されるイミド酸誘導体 3.83 g (7.62 mmol) を原料として、1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウムクロリドの代わりに [2-(アクリロイルオキシ)エチル] トリメチルアンモニウムクロリド水溶液 (80 wt%) 1.69 g (6.98 mmol) を用いた以外は実施例3と同様の反応を行うことにより、下記式で示される化合物を 2.55 g (4.55 mmol)、収率60%で得た。 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRを下に示す。

[0356] [化98]

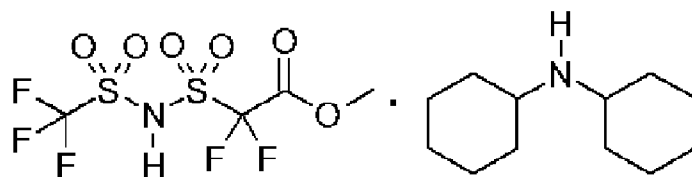


[0357] ^1H -NMR (基準物質; Me_4Si 、重溶媒; DMF-d_7)、 δ ppm;
3.43 (s、9H)、3.61 (t、2H)、4.00 (t、2H)、4.28 (t、2H)、4.73 (t、2H)、5.94 (m、1H)、6.04 (m、1H) 6.13-6.28 (2H)、6.36-6.44 (2H)、8.91 (br、1H)。

^{19}F -NMR (基準物質; CFCl_3 、重溶媒; DMF-d_7) δ ppm;
-111.27 (s、2F)、-80.50 (s、3F)。

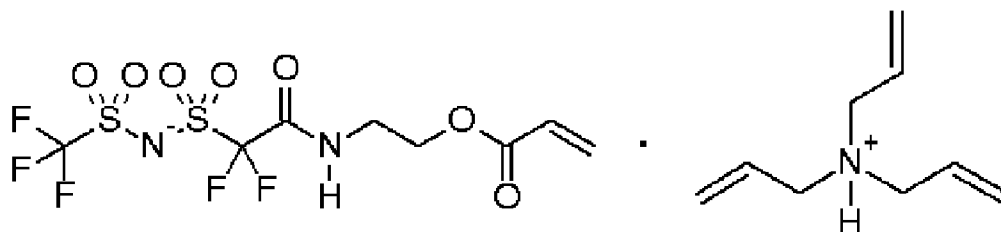
[0358] [実施例5]

[0359] [化99]



[0360] 上記式で示されるイミド酸誘導体 1. 21 g (2.41 mmol) を原料として、1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウムクロリドの代わりにトリアリルアミン塩酸塩 0.39 g (2.26 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の反応を行うことにより、下記式で示される化合物を 0.71 g (1.32 mmol)、収率 55% で得た。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ を下に示す。

[0361] [化100]



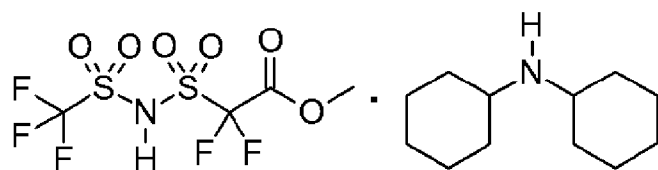
[0362] $^1\text{H-NMR}$ (基準物質; Me_4Si 、重溶媒; CDCl_3)、 δ ppm;
 3.66 (t, 2H)、3.71 (d, 6H)、4.29 (t, 2H)、5.52 (m, 3H)、5.61 (m, 3H)、5.85 (m, 1H) 5.93 (m, 3H) 6.12 (m, 1H)、6.43 (m, 1H)、7.93 (br, 1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (基準物質; CFCl_3 、重溶媒; CDCl_3) δ ppm;
 -112.16 (s, 2F)、-79.91 (s, 3F)

[0363] [実施例6]

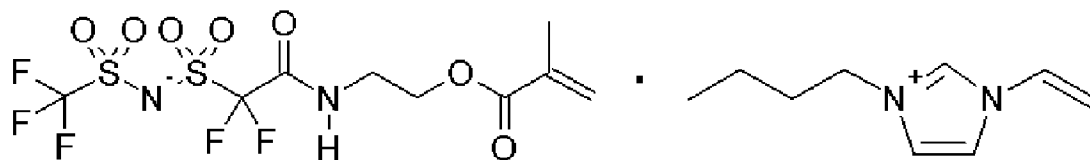
[0364]

[化101]



[0365] 上記式で示されるイミド酸誘導体 4.92 g (9.79 mmol) を原料として、アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリド 1.58 g (15.12 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の反応を行うことにより、下記式で示される化合物を 4.13 g (7.05 mmol)、収率 72% で得た。¹H-NMR および ¹⁹F-NMR を下に示す。

[0366] [化102]

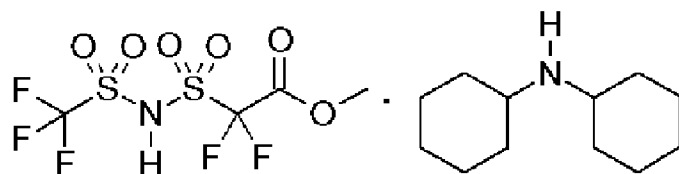


[0367] ¹H-NMR (基準物質; Me₄Si、重溶媒; CDCl₃)、δ ppm; 0.95 (t、3H)、1.37 (m、2H)、1.86 (m、2H)、1.93 (s、3H)、3.65 (m、2H)、4.23–4.29 (4H)、5.38 (m、1H)、5.58 (d、1H)、5.74 (m、1H)、6.14 (d、1H)、7.23 (m、1H)、7.40 (s、1H)、7.58 (s、1H)、9.14 (s、1H)。

¹⁹F-NMR (基準物質; CFCI₃、重溶媒; CDCl₃) δ ppm; -111.75 (s、2F)、-79.98 (s、3F)。

[0368] [実施例 7]

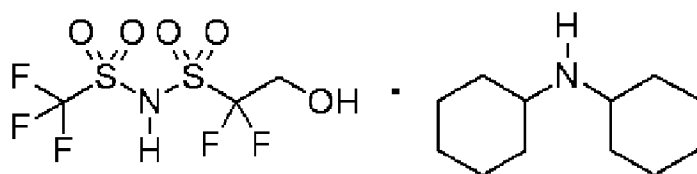
[0369] [化103]



[0370] 25 ml フラスコに、上記式で示されるイミド酸誘導体 3.01 g (5.

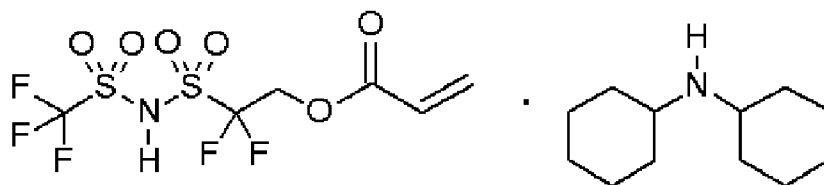
99 mmol) とメタノール 6 ml を投入し、そこに水素化ホウ素ナトリウム 0.29 g (7.67 mmol) を 3 回に分けて加え、投入後、室温で 3 時間攪拌した。反応後は氷冷下で 6 N 塩酸 1.5 ml を加え、そこに、アセトニトリル 6 ml を加えて不溶分を減圧濾過し、濾液を減圧濃縮することで、下記式で示される化合物を粗体として 2.73 g 得た。粗体は精製せずそのまま次の反応に用いた。

[0371] [化104]



[0372] 30 ml 三口フラスコに窒素導入ライン、コンデンサー（冷媒温度：-5℃）を取り付け、上記で得られたアルコール類 2.73 g とアセトニトリル 5 ml を入れ、窒素をバブリングさせた。そこに、アクリル酸クロリド 1.08 g (11.93 mmol) を加え、85℃に昇温し、4 時間攪拌した。反応後は、減圧濃縮で溶媒を留去することにより、下記式で示される化合物を淡黄色のオイルとして 3.16 g 得た。得られた粗体は精製せずそのまま次の反応に用いた。

[0373] [化105]



[0374] 50 ml フラスコに、上記で得られたアクリル酸エステル類 3.16 g、アセトニトリル 5 ml と MTBE を 15 ml 加え、そこに 1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウムクロリド 1.01 g (5.41 mmol) を加え、室温で 7 時間攪拌した。反応後は、濾過により不溶分を除去し、濾液を濃縮した。得られた粗体は、MTBE 7 ml で 3 回洗浄し、酢酸エチル 15 ml を添加後、蒸留水 7 ml で 3 回洗浄した。回収有機層に MEHQ を 2.0 mg

添加した後、減圧濃縮し、真空乾燥することにより、下記式で示される化合物を1.82g (3.65mmol)、収率61%で得た。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ を下に示す。

[0375] [化106]

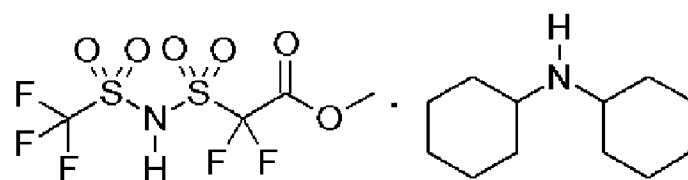


[0376] $^1\text{H-NMR}$ (基準物質; Me_4Si 、重溶媒; CD_3OD)、 δ ppm;
 0.97 (t、3H)、1.38 (m、2H)、1.88 (m、2H)、4.24 (t、2H)、4.80 (t、2H)、5.40 (m、1H)、5.74 (m、1H)、5.96 (m、1H)、6.20 (m、1H)、6.47 (m、1H)、7.20 (m、1H)、7.70 (s、1H)、7.93 (s、1H)、9.14 (s、1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (基準物質; CFCl_3 、重溶媒; CD_3OD) δ ppm;
 -113.19 (t、2F)、-80.05 (s、3F)。

[0377] [実施例8]

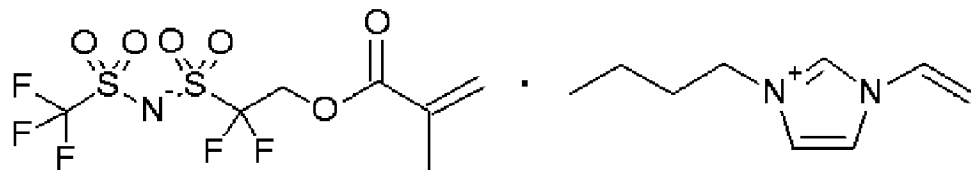
[0378] [化107]



[0379] 上記式で示されるイミド酸誘導体3.12g (6.21mmol)を原料として、アクリル酸クロリドの代わりにメタクリル酸クロリド2.01g (19.22mmol)を用いた以外は実施例7と同様の反応を行うことにより、下記式で示される化合物を1.66g (3.25mmol)、収率52%で得た。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ を下に示す。

[0380]

[化108]



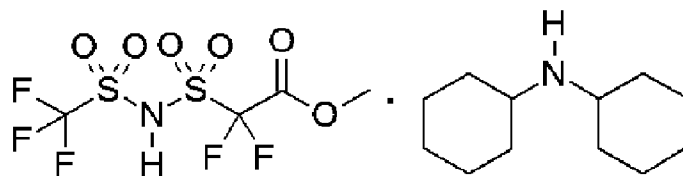
[0381] $^1\text{H-NMR}$ (基準物質; Me_4Si 、重溶媒; CDCl_3)、 δ ppm;
 0.95 (t、3H)、1.37 (m、2H)、1.87 (m、2H)、1.
 .95 (s、3H)、4.24 (t、2H)、4.82 (t、2H)、5.
 40 (m、1H)、5.65 (d、1H)、5.78 (m、1H)、6.2
 2 (d、1H)、7.17 (m、1H)、7.46 (s、1H)、7.66
 (s、1H)、9.11 (s、1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (基準物質; CFCl_3 、重溶媒; CDCl_3) δ ppm;
 -113.25 (t、2F)、-79.93 (s、3F)。

[0382] [実施例9]

25mlフラスコに、下記式で示されるイミド酸誘導体1.21g (2.
 41mmol)とクロロホルム10mlを投入し、そこにN,N-ジメチル
 -4-アミノピリジン0.06g (0.52mmol)と4-アミノスチレ
 ン0.57g (4.78mmol)を加えて室温で6日間攪拌した。

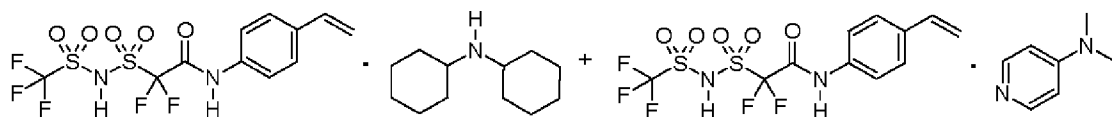
[0383] [化109]



[0384] 反応後は、濾過により不溶分を除去し、次いで減圧濃縮で溶媒を留去、真
 空乾燥させることにより、下記式で示される化合物の混合物1.53mmol
 含む粗体1.70gを得た。得られた粗体は精製せずそのまま次の反応に
 用いた。

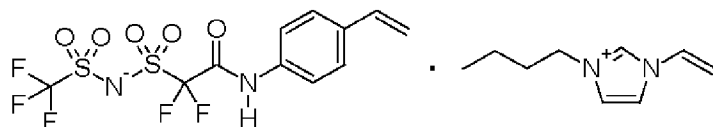
[0385]

[化110]



[0386] 25 ml フラスコに上記で得られた粗体 1.70 g と酢酸エチル 10 ml を入れ、そこに 1-ブチル-3-ビニルイミダゾリウムクロリド 0.30 g (1.61 mmol) を加え、室温で 2 日間攪拌した。反応後は、濾過により不溶分を除去し、濾液を濃縮した。得られた粗体は、MTBE 5 ml で 3 回洗浄し、酢酸エチル 10 ml を添加後、蒸留水 5 ml で 3 回洗浄した。得られた有機層を減圧濃縮し、真空乾燥することにより、下記式で示される化合物を 0.77 g (1.38 mmol)、収率 57% で得た。¹H-NMR および ¹⁹F-NMR を下に示す。

[0387] [化111]



[0388] ¹H-NMR (基準物質; Me₄Si、重溶媒; CD₃OD)、δ ppm; 0.95 (t、3H)、1.37 (m、2H)、1.87 (m、2H)、4.24 (t、2H)、5.19 (m、1H)、5.40 (m、1H)、5.73 (m、1H)、5.74 (m、1H)、6.69 (m、1H)、7.22 (m、1H)、7.39-7.41 (2H)、7.45 (s、1H)、7.50-7.54 (2H)、7.62 (s、1H)、9.23 (s、1H)。

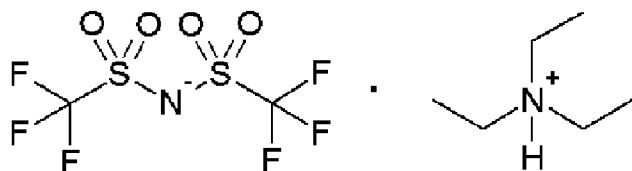
¹⁹F-NMR (基準物質; CFCI₃、重溶媒; CD₃OD) δ ppm; -111.11 (s、2F)、-80.08 (s、3F)。

[0389] [比較例 1]

10 ml フラスコにビストリフルオロメタンスルホニルイミド酸水溶液 (59 wt%) 1.50 g (3.14 mmol) と蒸留水 3 ml を入れ、そこに トリエチルアミン 0.33 g (3.25 mmol) を加えて、室温で 1 時

間攪拌した。反応後、クロロホルム5 m lで3回抽出し、回収有機層を減圧濃縮し、真空乾燥することにより、下記式で示される化合物1. 04 g (2. 73 mmol) を、収率87%で得た。

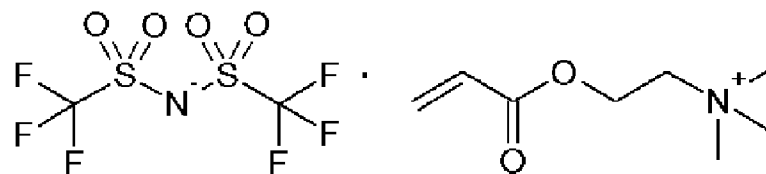
[0390] [化112]



[0391] [比較例2]

10 m l フラスコにビストリフルオロメタンスルホニルイミド酸水溶液 (59 wt %) 1. 32 g (2. 77 mmol) と蒸留水3 m l を入れ、そこに水酸化ナトリウム0. 11 g (2. 75 mmol) を加え、室温で30分攪拌した。攪拌後、[2-(アクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロリド水溶液 (80 wt %) 0. 66 g (2. 73 mmol) を加え、さらに室温で1時間攪拌した。反応後、クロロホルム5 m l で3回抽出し、有機層は水4 m l で2回洗浄した。回収有機層にMEHQを1. 1 mg 添加後、減圧濃縮し、真空乾燥することにより、下記式で示される化合物を0. 91 g (2. 07 mmol) 、収率75%で得た。

[0392] [化113]



[0393] 得られたイオン液体について、以下の評価項目に基づいて評価を実施した。

[0394] <電気化学測定>

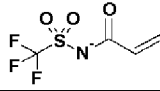
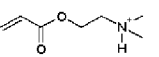
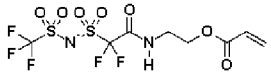
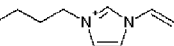
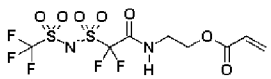
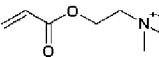
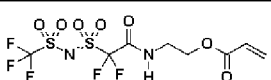
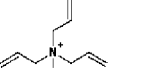
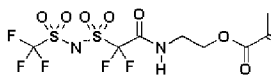
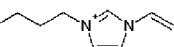
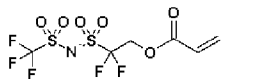
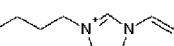
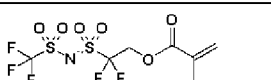
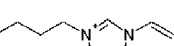
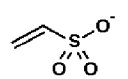
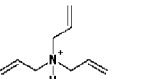
実施例1、3、4、5、6、7および8で得られた化合物について、CV測定により酸化および還元電流が流れ始める電位を測定した。溶媒にアセトニトリル、電解質に0. 1 M過塩素酸テトラブチルアンモニウム、作用極に

白金ディスク（ $\phi 3\text{ mm}$ ）、対極に白金ワイヤー（ $\phi 0.5\text{ mm}$ ）を使用した。参照は $\text{Ag} + / \text{Ag}$ とし、掃引速度は $250\text{ mV} / \text{s}$ とした。

また、カチオンとアニオンに重合性を有する化合物の比較として、市販のビニルスルホン酸をトリアリルアミン塩とした化合物（参考例 1）の結果も記載する。

尚、測定にはプレジジョン・ソース／メジャーユニット（型式：B2901A、KEYSIGHT TECHNOLOGIES社製）を用いた。測定結果を表 1 に示す。

[0395] [表1]

サンプル	アニオン構造	カチオン構造	酸化 (V, v s. $\text{Ag} + / \text{Ag}$)	還元 (V, v s. $\text{Ag} + / \text{Ag}$)
実施例 1			2.1	-0.9
実施例 3			2.3	-1.0
実施例 4			2.3	-2.8
実施例 5			2.3	-0.8
実施例 6			2.2	-1.0
実施例 7			2.2	-1.0
実施例 8			2.1	-1.0
参考例			1.9	-0.8

[0396] 表 1 に示すように実施例 1、3、4、5、6、7 および 8 で得られた化合物いずれにおいても、参考例 1 であるビニルスルホン酸のトリアリルアミン塩と比較して、より広い電位窓を有していることが確認された。

[0397] <振動発電評価>

次に、実施例 6 で得られた化合物を用いて電気化学素子用材料を作製し、

振動発電評価を行った。

[0398] (電気化学素子用材料の作製)

実施例6で得られた化合物0.1g、トリメチロールプロパントリアクリレート1.0g、およびアゾビスイソブチロニトリル0.01gを混合して混合物を得た。得られた混合物を、0.5mmのスペーサーを介して1対の金電極の間に挟み込んだ。金電極の間に1.5-3.5Vの電圧を印加させながら70℃の恒温槽で30分間加熱し、当該混合物を硬化させることで電気化学素子用材料を得た。

[0399] (振動発電評価の手順)

振動発電評価は、図1に示したデバイス100を用いて行った。

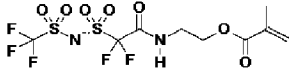
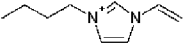
デバイス100は、1対の台座(台座10、台座20)、一対の台座の隣り合う面のそれぞれに設けられた電極(電極30、電極40)、電極間に設けられた電気化学素子用材料50(上記(電気化学素子用材料の作製)で作製された板状部材)、1対の電極間を接続する配線、配線中に配置されたオシロスコープ(電圧計)を備える。

デバイス100において、1対の台座(台座10、台座20)を1Hzにて振幅させることにより発生する発生電圧の経時的变化を、オシロスコープ(型式:DSOX3052T、KEYSIGHT TECHNOLOGIES社製)を用いて測定した。

オシロスコープで測定された発生電圧の最大電圧(V)と抵抗値(Ω)、電気化学素子用材料50の表面積(S)に基づいて、最大電流密度($V/(\Omega \cdot S)$)を算出した。測定結果を表2に示す。表2中、印加電圧は作製時の印加電圧を示し、各印加電圧で作製したエレクトレットの振動発電評価で観測された発電電圧から最大電流密度を算出し比較した。

[0400]

[表2]

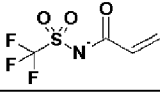
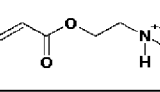
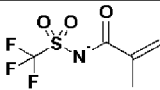
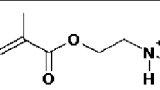
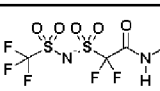
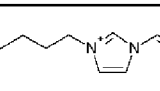
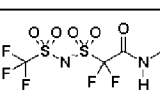
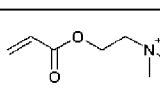
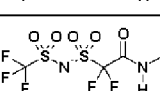
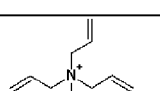
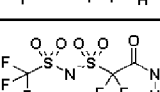
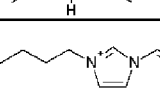
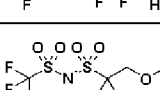
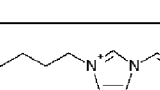
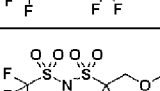
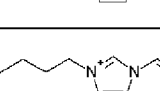
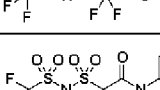
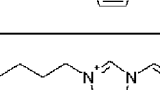
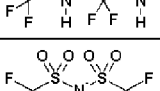
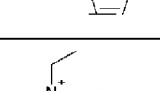
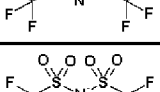
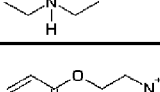
サンプル	アニオン構造	カチオン構造	印加電圧 (V)	最大電流密度 (mA / cm ²)
実施例 6			1.5	0.043
↑	↑	↑	2.0	0.095
↑	↑	↑	2.5	0.113
↑	↑	↑	3.0	0.256
↑	↑	↑	3.5	0.286

[0401] 表2に示すように印加電圧の上昇に伴い、発電性能も改善する傾向が観測された。実施例で得られた化合物は電位窓が広く、すなわち、電解反応を伴わない範囲で高い電圧印加が可能であるため、電気化学素子用材料として優れたものといえる。

[0402] また、実施例1～9で得られた化合物と比較例1、2で得られた化合物を用いて、上記＜振動発電評価＞と同様にして、電気化学素子用材料の作製と振動発電評価を行った。ただし、振動発電評価は、印加電圧を3Vに固定した以外は同様とした。評価結果を表3に示す。

[0403]

[表3]

サンプル	アニオン構造	カチオン構造	最大電流密度 (mA / cm ²)
実施例 1			0.036
実施例 2			0.196
実施例 3			0.184
実施例 4			0.095
実施例 5			0.160
実施例 6			0.256
実施例 7			0.100
実施例 8			0.077
実施例 9			0.152
比較例 1			0.007
比較例 2			0.002

[0404] 表3に示すように、少なくともアニオンに重合性官能基を有する実施例1～9の化合物では、重合性官能基を有さないアニオンを含む比較例1、2の化合物に比べ高い最大電流密度を示した。すなわち、実施例1～9の化合物が良好な重合性を有することで、電気化学素子用材料として優れた性質を示した。

[0405] <帯電防止性能評価>

帯電防止材料としての性能を評価するため、実施例10として、実施例2で得られるアニオンを有するイオン液体について樹脂膜Aを作製し表面抵抗

の測定を行った。なお、帯電防止材料としての性能を考慮し、カチオンは重合性を有さないトリブチルメチルアンモニウムとした。また、参考例 2 として、イオン液体を含有しない樹脂膜 B、比較例 3 として、重合性を有さない T F S I（ビストリフルオロメタンスルホニルイミド）をアニオンとするイオン液体を用いた樹脂膜 C も測定した。

[0406]（樹脂膜の作製）

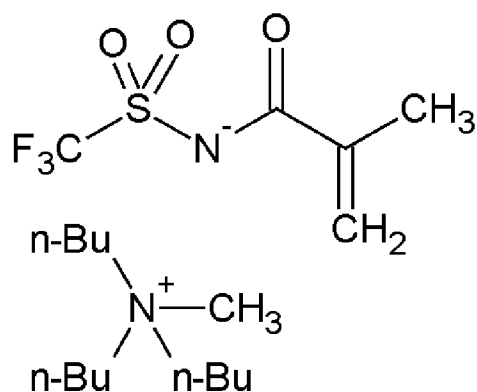
[参考例 2]

トリエチレングリコールメチルエーテルアクリレートモノマー（T E G M E A）に対して架橋剤のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（D P H A）を 9 8 : 2 の割合で混合し、この混合物 2 g に対して 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0. 0 2 g を開始剤として混ぜた。得られた液状モノマー組成物をガラス基板（5 c m × 5 c m）に塗布し、U V 光を 5 分間照射し、約 5 m m 厚の膜を作製した。（樹脂膜 A）

[0407] [実施例 1 0]

T E G M E A に対して架橋剤の D P H A を 9 8 : 2 の割合で混合し、この混合物 4. 3 2 g に対して 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0. 0 6 g を開始剤として混ぜた。さらに、下記式で表される N-メタクリル-N-トリフルオロメタンスルホニルイミド・トリブチルメチルアンモニウム 1. 9 8 g（1 5 % 溶液）を加えて得られた液状モノマー組成物をガラス基板（5 c m × 5 c m）に塗布し、U V 光を 5 分間照射し、約 5 m m 厚の膜を作製した。（樹脂膜 B）

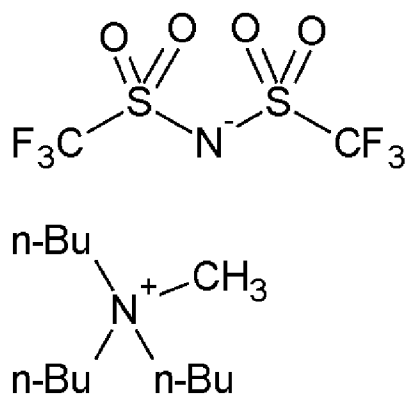
[0408] [化114]



[0409] [比較例3]

T E G M E A に対して架橋剤の D P H A を 9 8 : 2 の割合で混合し、この混合物 6. 0 0 g に対して 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0. 0 6 g を開始剤として混ぜた。さらに、下記式で表されるビストリフルオロメタンスルホニルイミド・トリブチルメチルアンモニウム（3 M 社製 F C 4 4 0 0） 0. 3 0 g を加えて得られた液状モノマー組成物をガラス基板（5 c m × 5 c m）に塗布し、U V 光を 5 分間照射し、約 5 m m 厚の膜を作製した。（樹脂膜 C）

[0410] [化115]



[0411] （表面抵抗測定）

三菱ケミカルアナリテック製高抵抗率計ハイレスター U X を用いて、膜形成直後の樹脂膜 A ~ C について表面抵抗値を計測した。また、それぞれの樹脂膜を 1 2 0 ° C の恒温槽で三日間保管後の表面抵抗値も計測した。評価結果を表 4 に示す。

[0412] [表4]

作製	サンプル	試験膜形成後 (Ω)	1 2 0 ° C 試験後 (Ω)
参考例 2	樹脂膜 A	6. 9 5 E + 0 8	2. 0 3 E + 1 2
実施例 1 0	樹脂膜 B	1. 8 4 E + 0 7	8. 3 3 E + 0 7
比較例 3	樹脂膜 C	4. 3 0 E + 0 6	1. 8 4 E + 1 1

[0413] 表 4 に示すように、重合性を有するアニオンを含む実施例 1 0 のサンプルは、作製直後においては、イオン液体を含まない参考例 2 のサンプルに比べ

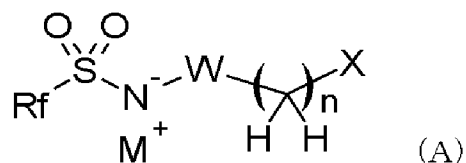
抵抗値が低下し、帯電防止材料として適している。また、保管試験後の実施例 10 のサンプルにおいては、重合性を有さないイオン液体を用いた比較例 3 のサンプルに比べ顕著に性能を維持しており、耐久性に優れることが確認できる。すなわち、実施例 10 の化合物が帯電防止材料として優れた性質を示した。したがって、重合性を有するアニオンを含む重合性イオン液体は、帯電防止材料に好適に用いることができる。

[0414] この出願は、2018年8月10日に出願された日本出願特願2018-151186号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（A）、および一般式（A'）の少なくとも一つで表される化合物を含む重合性イオン液体。

[化1]



[上記一般式（A）中、

R_f はフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

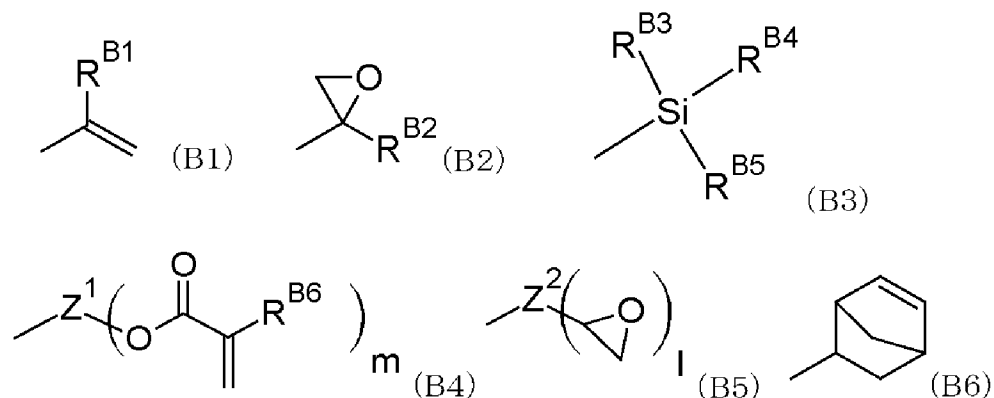
Wは2価の連結基を表し、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、または $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}-$ （Rは水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基）を表す。

nは0～5の整数を表す。

M^+ は1価のカチオンを表す。

Xは重合性置換基であり、一般式（B1）に示すビニル基、一般式（B2）に示すエポキシ基、一般式（B3）に示すシリル基、一般式（B4）に示す多価アクリル基、一般式（B5）に示す多価エポキシ基、または一般式（B6）に示すノルボルニル基を表す。

[化2]



上記一般式 (B 1) 中、 R^{B1} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、炭素原子のいずれかが酸素原子で置換されていてもよく、また、アルキル基の水素原子が酸素原子で置換されていてもよい。

上記一般式 (B 2) 中、 R^{B2} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

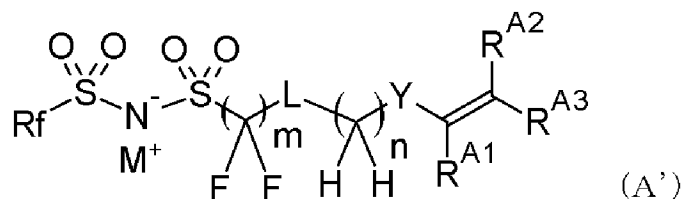
上記一般式 (B 3) 中、 R^{B3} 、 R^{B4} および R^{B5} はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 10 の直鎖アルキル基を有するアルコキシ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 の芳香環基、水酸基、または塩素原子を表し、少なくとも二つのアルコキシ基、塩素原子、水酸基、またはこれらの組み合わせを含む。

上記一般式 (B 4) 中、 R^{B6} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

上記一般式 (B 4) および一般式 (B 5) 中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ 3 価以上の連結基を表し、炭素数 1 ～ 18 の鎖状または環状の置換アルキル基を表し、いずれかの炭素原子が酸素原子もしくは窒素原子で置換されていてもよく、炭素-炭素結合が不飽和結合を含んでいてもよく、芳香族環を含んでもよい。

m および l は 2 ～ 5 の整数を表す。]

[化3]



[上記一般式 (A') 中、

R_f はフッ素原子、炭素数1～10の直鎖状、または炭素数3～12の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

L は2価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ (R は水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基)を表す。

R^{A1} 、 R^{A2} および R^{A3} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、 R^{A1} 、 R^{A2} および R^{A3} のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の炭素-炭素二重結合と共に環を形成してもよい。

Y は2価の連結基を表し、単結合、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ (R は水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基)、炭素数6～12のアリーレン基、または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数6～12のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。

m は1～6の整数を表し、 n は0～5の整数を表す。

M^+ は1価のカチオンを表す。]

[請求項2]

請求項1に記載の重合性イオン液体であって、

前記1価のカチオンが、水素イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、イミダゾリウムイオン、およびピリジニウムイオンのカチオンからなる群から選択される一種以上を含む、重合性イオン液体。

[請求項3]

請求項1または2に記載の重合性イオン液体であって、

前記1価のカチオンが、重合性官能基含有カチオンを含む、重合性イオン液体。

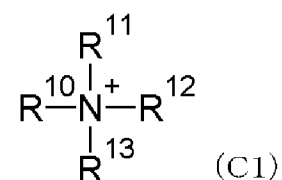
[請求項4]

請求項1から3のいずれか1項に記載の重合性イオン液体であって

、

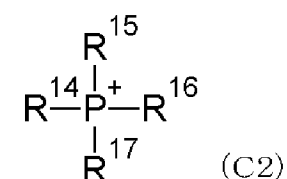
前記 1 価のカチオンが、下記一般式 (C 1) で表されるアンモニウムカチオン、下記一般式 (C 2) で表されるホスホニウムカチオン、下記一般式 (C 3) で表されるイミダゾリウムカチオン、および下記一般式 (C 4) で表されるピリジニウムカチオンからなる群から選択される一種以上を含む、重合性イオン液体。

[化4]



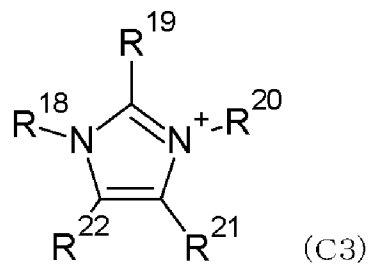
[上記一般式 (C 1) 中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表す。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} のうち二つ以上が結合し、環状構造を形成していてもよい。]

[化5]



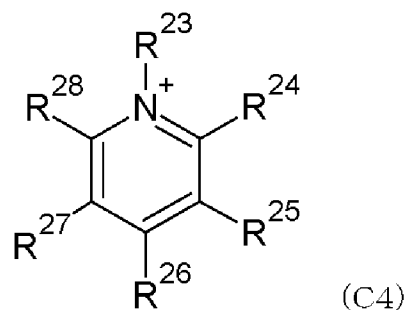
[上記一般式 (C 2) 中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表す。]

[化6]



[上記一般式 (C3) 中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は各々独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表す。]

[化7]



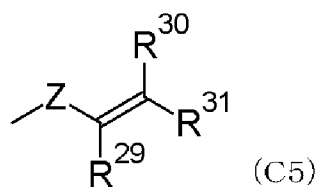
[上記一般式 (C4) 中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は各々独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基、または重合性官能基含有基を表す。]

[請求項5]

請求項4に記載の重合性イオン液体であって、

上記重合性官能基含有基が、下記の一般式 (C5) で表される基を備える、重合性イオン液体。

[化8]



[上記一般式 (C 5) 中、

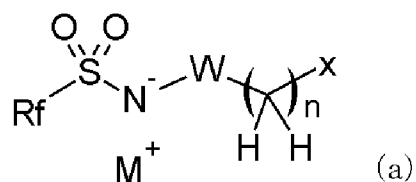
R^{29} 、 R^{30} および R^{31} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6～12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、 R^{29} 、 R^{30} および R^{31} のうちのいずれか 2 つ以上が相互に結合して式 (C 5) 中の炭素-炭素二重結合と共に環を形成してもよい。

Z は 2 価の連結基を表し、炭素数 1～10 のアルキレン基、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ (R は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6～12 の芳香環基もしくは置換芳香環基)、または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数 6～12 のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。]

[請求項 6]

下記一般式 (a)、および一般式 (a') の少なくとも一つで表される構造単位の繰り返し構造を有する、ポリマー。

[化 9]



[上記一般式 (a) 中、

R_f はフッ素原子、炭素数 1～10 の直鎖状、または炭素数 3～12 の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

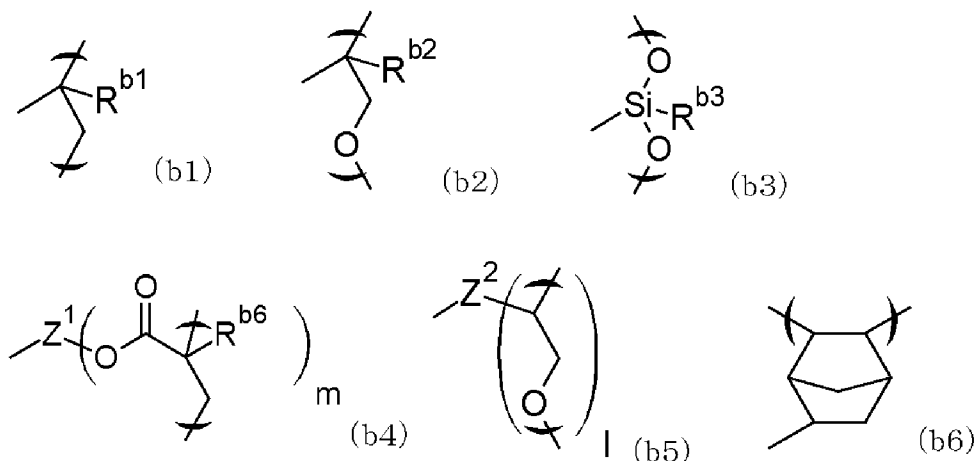
W は 2 価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ (R は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6～12 の芳香環基もしくは置換芳香環基) を表す。

n は 0～5 の整数を表す。

M^+ は 1 価のカチオンを表す。

xは重合性置換基が反応した下記一般式（b1）、一般式（b2）、一般式（b3）、一般式（b4）、一般式（b5）、または一般式（b6）の構造を表す。

[化10]



上記一般式（b1）中、R^{b1}は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、炭素原子のいずれかが酸素原子で置換されていてもよく、また、アルキル基の水素原子が酸素原子で置換されていてもよい。

上記一般式（b2）中、R^{b2}は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

上記一般式（b3）中、R^{b3}は炭素数1～10の直鎖アルキル基を有するアルコキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～12の芳香環基、水酸基、または塩素原子を表す。

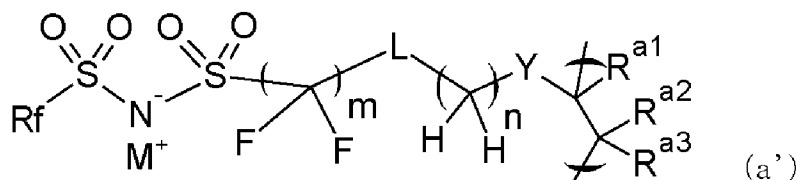
上記一般式（b4）中、R^{b6}は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数6～12の芳香環基もしくは置換芳香環基を表す。

上記一般式（b4）および（b5）中、Z¹およびZ²はそれぞれ3価以上の連結基を表し、炭素数1～18の鎖状または環状の置換ア

ルキル基を表し、いずれかの炭素原子が酸素原子もしくは窒素原子で置換されていてもよく、炭素－炭素結合が不飽和結合を含んでいてもよく、芳香族環を含んでもよい。

m および l は 2 ～ 5 の整数を表す。]

[化11]



[上記一般式 (a') 中、

R_f はフッ素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、または炭素数 3 ～ 12 の分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基を表す。

L は 2 価の連結基を表し、単結合、 $-C(=O)-O-$ 、または $-C(=O)-NR-$ (R は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基) を表す。

R^{a1} 、 R^{a2} および R^{a3} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基を表し、 R^{a1} 、 R^{a2} および R^{a3} のうちのいずれか 2 つ以上が相互に結合して環状構造を形成してもよい。

Y は 2 価の連結基を表し、単結合、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ (R は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基もしくは置換アルキル基、または炭素数 6 ～ 12 の芳香環基もしくは置換芳香環基)、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基、または $-O-C(=O)-$ もしくは $-NR-C(=O)-$ と炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基とを組み合わせた連結基を表す。

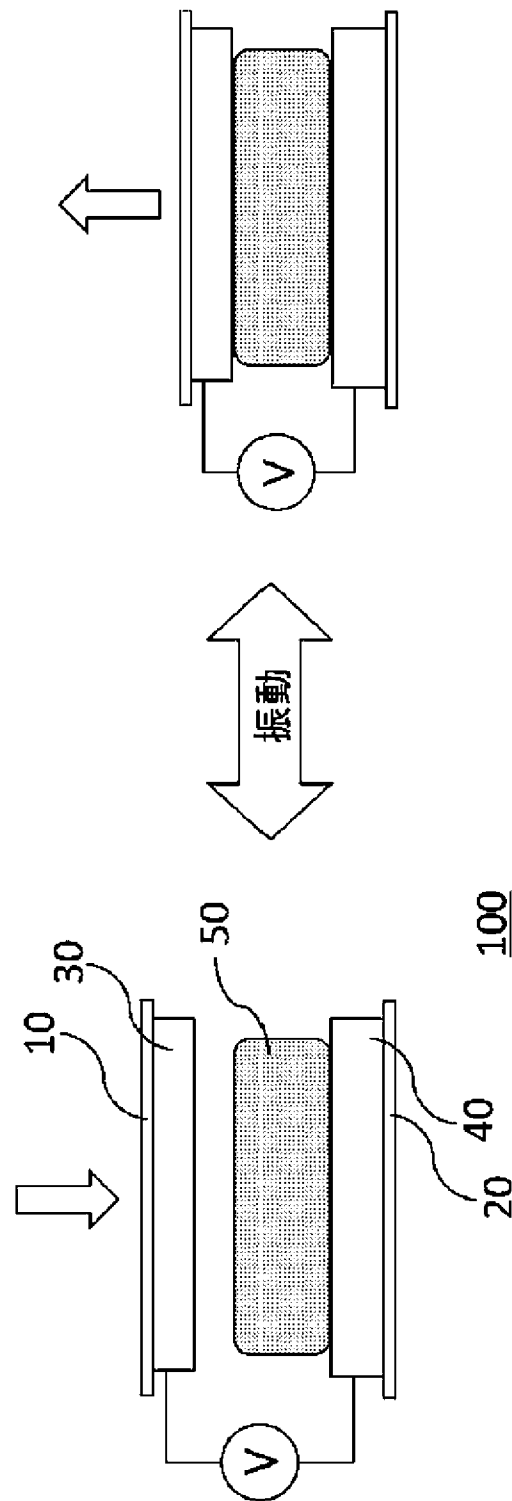
m は 1 ～ 6 の整数を表し、 n は 0 ～ 5 の整数を表す。

M^+ は 1 価のカチオンを表す。]

- [請求項7] 請求項6に記載のポリマーであって、
 アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸
 エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン化合物、含フッ
 素スチレン化合物、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン
 化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、オキシラン類及
 びシラン化合物からなる群から選択される少なくとも一種由来の構造
 単位の繰り返し構造を有する、ポリマー。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれか一項に記載の重合性イオン液体と、
 重合開始剤と、
 を含む、硬化性組成物。
- [請求項9] 請求項8に記載の硬化性組成物であって、さらに重合性化合物を含
 む、硬化性組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載の硬化性組成物であって、
 前記重合性化合物が、
 アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸
 エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン化合物、含フッ
 素スチレン化合物、オレフィン、含フッ素オレフィン、ノルボルネン
 化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、オキシラン類及
 びシラン化合物からなる群より選ばれる一種以上を含む、硬化性組成
 物。
- [請求項11] 請求項9または10に記載の硬化性組成物であって、
 前記重合性化合物の重量平均分子量が、1,000以上1,000
 ,000以下である、硬化性組成物。
- [請求項12] 請求項9から11のいずれか1項に記載の硬化性組成物であって、
 前記重合性化合物が、末端に重合性官能基を有する、硬化性組成物
 。
- [請求項13] 請求項8から12のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化物か
 らなる電気化学素子用材料。

[請求項14] 請求項1～5のいずれか一項に記載の重合性イオン液体を含む、帯電防止材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F220/38 (2006.01) i, C07C211/21 (2006.01) i, C07C211/35 (2006.01) i,
C07C219/08 (2006.01) i, C07C311/48 (2006.01) i, C07C311/51 (2006.01) i,
C07D233/58 (2006.01) i, C08F216/36 (2006.01) i, C08F220/24 (2006.01) i,
C08F220/36 (2006.01) i

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. C08F220/38, C07C211/21, C07C211/35, C07C219/08, C07C311/48,
C07C311/51, C07D233/58, C08F216/36, C08F220/24, C08F220/36

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X	JP 2017-66377 A (JSR CORPORATION) 06 April 2017, claims, paragraphs [0140], [0142], table 1, synthesis examples 3, 5-6, examples 3, 5-6, etc. (Family: none)	1-14
X A	JP 2013-163804 A (JSR CORPORATION) 22 August 2013, claims, synthesis examples 4-5, example 2, etc. & CN 103207521 A & KR 10-2013-0083397 A	1-2, 4-14 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
27 September 2019 (27.09.2019)

Date of mailing of the international search report
08 October 2019 (08.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030193

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-53364 A (FUJIFILM CORP.) 17 March 2011, claims, paragraphs [0001], [0438], table 2-2, etc. & US 2012/0156618 A1 claims, paragraph [0002], pp. 118, 122, etc. & KR 10-2012-0083296 A	1, 5-11, 13-14 2-4, 12
X A	JP 2018-70775 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 10 May 2018, claims, fig. 8, 13, examples 1-2, etc. (Family: none)	1, 5-6, 8-9, 11-14 2-4, 7, 10
X A	JP 2002-508576 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 19 March 2002, claims, paragraphs [0073], [0082], [0088], [0090], etc. & US 6063522 A claims, column 16, line 21, column 17, line 32, column 18, line 20, column 18, line 56, etc. & EP 1066657 A1 & CN 1290408 A	1-2, 4-5, 14 3, 6-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））			
Int.Cl. C08F220/38(2006.01)i, C07C211/21(2006.01)i, C07C211/35(2006.01)i, C07C219/08(2006.01)i, C07C311/48(2006.01)i, C07C311/51(2006.01)i, C07D233/58(2006.01)i, C08F216/36(2006.01)i, C08F220/24(2006.01)i, C08F220/36(2006.01)i			
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. C08F220/38, C07C211/21, C07C211/35, C07C219/08, C07C311/48, C07C311/51, C07D233/58, C08F216/36, C08F220/24, C08F220/36			
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			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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	
X	JP 2017-66377 A (JSR 株式会社) 2017.04.06, 特許請求の範囲, [0140], [0142], 表 1, 合成例 3, 5-6, 実施例 3, 5-6 等 (ファミリーなし)	1-14	
X A	JP 2013-163804 A (JSR 株式会社) 2013.08.22, 特許請求の範囲, 合成例 4-5, 実施例 2 等 & CN 103207521 A & KR 10-2013-0083397 A	1-2, 4-14 3	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 27.09.2019		国際調査報告の発送日 08.10.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 中落 臣論	4 J 1202
		電話番号 03-3581-1101	内線 3457

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
X A	JP 2011-53364 A (富士フイルム株式会社) 2011.03.17, 特許請求の範囲, [0001], [0438], 表 2-2 等 & US 2012/0156618 A1 特許請求の範囲, [0002], 118 ページ, 122 ページ等 & KR 10-2012-0083296 A	1, 5-11, 13-14 2-4, 12
X A	JP 2018-70775 A (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 2018.05.10, 特許請求の範囲, 図 8, 13, 実施例 1-2 等 (ファミリーなし)	1, 5-6, 8-9, 11-14 2-4, 7, 10
X A	JP 2002-508576 A (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチャリング カンパニー) 2002.03.19, 特許請求の範囲, [0073], [0082], [0088], [0090]等 & US 6063522 A 特許請求の範囲, 第 16 欄 21 行目, 第 17 欄 32 行目, 第 18 欄 20 行目, 第 18 欄 56 行目等 & EP 1066657 A1 & CN 1290408 A	1-2, 4-5, 14 3, 6-13