

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-262187

(P2007-262187A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/12 (2006.01)	CO8G 61/12	4 J O 3 2
HO1G 9/028 (2006.01)	HO1G 9/02 3 3 1 H	
HO1G 9/00 (2006.01)	HO1G 9/02 3 3 1 G	
	HO1G 9/24 A	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-87330 (P2006-87330)	(71) 出願人	000228349 日本カーリット株式会社 東京都千代田区神田和泉町1番地
(22) 出願日	平成18年3月28日(2006. 3. 28)	(71) 出願人	504147254 国立大学法人愛媛大学 愛媛県松山市道後樋又10番13号
		(74) 代理人	100127579 弁理士 平野 泰弘
		(72) 発明者	本毛 伸治 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社研究開発本部R&Dセンター内
		(72) 発明者	田村 正明 群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社化学品事業本部群馬工場内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビシクロ置換ピロールポリマーおよびその用途

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 イソインドールポリマーを与える、有機溶媒に対する溶解性が高い前駆体ポリマーを提供する。

【解決手段】 特定のビシクロ置換ピロール（例えば、4，7-ジヒドロ-4，7-エタン-2H-イソインドール及びN-アルキル置換誘導体などに代表される）を、ニトリル系、エーテル系などの有機溶媒と電解質との存在下に電気化学的に重合するか、あるいは塩素系溶媒もしくは非プロトン系溶媒と無機系酸化剤類、有機金属塩類等の酸化剤類との存在下に酸化重合することにより得られる、有機溶媒に対する溶解性が高く、塗工、製膜等の作業性に優れ、かつ導電性に優れたイソインドールポリマーを提供する。

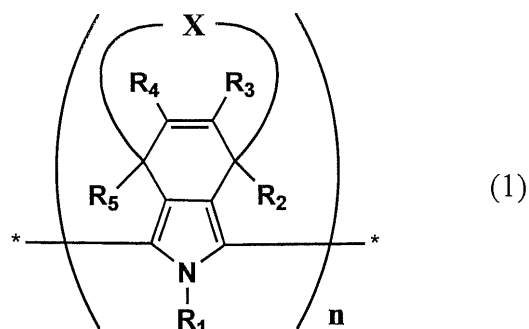
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）により示されるビスクロ置換ピロールポリマー。

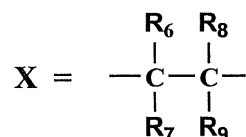
【化 1】



10

（式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ化アルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 X は次の二価の基を表す。 20

【化 2】



ここで $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表し、 n は 5 ～ 500 の数を表す。） 30

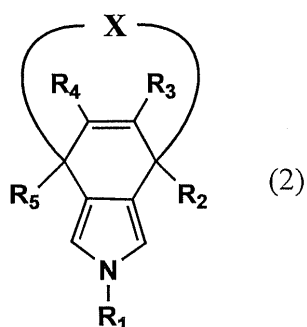
【請求項 2】

請求項 1 に記載のビスクロ置換ピロールポリマーを有機溶媒中に 0.01 ～ 50 重量％含有することを特徴とするビスクロ置換ピロールポリマー有機溶液。

【請求項 3】

下記一般式（２）

【化 3】

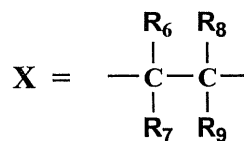


40

（式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキ 50

ル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ化アルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 X は次の二価の基を表す。

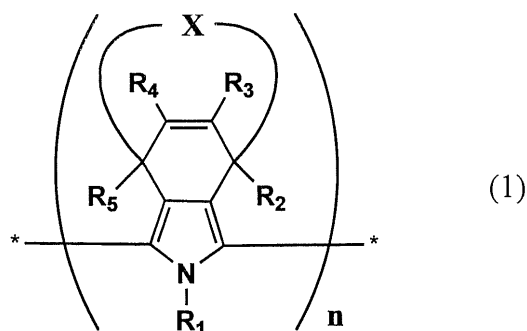
【化 4】



10

ここで $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表す。) により表されるビスクロ置換ピロールを、有機溶媒の存在下に重合することを特徴とする一般式 (1)

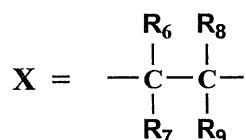
【化 5】



20

(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ化アルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 X は次の二価の基を表す。

【化 6】



40

ここで $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表し、 n は 5 ～ 500 の数を表す。) に記載のビスクロ置換ピロールポリマーの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のビスクロ置換ピロールポリマーにドーパントをドーピングさせてなる導電性高分子。

50

【請求項 5】

前記ドーパントが、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、六フッ化リン酸イオン、六フッ化アンチモン酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよびアミド酸イオンからなるアニオン群より選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 4 に記載の導電性高分子。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 のいずれかに記載の導電性高分子を 0.01～50 重量% 含むことを特徴とする樹脂組成物。

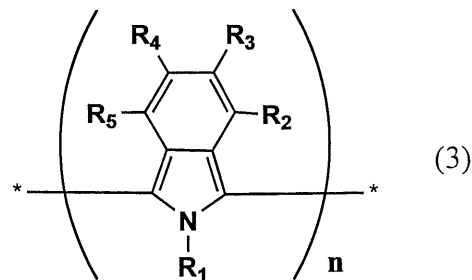
【請求項 7】

請求項 4 または請求項 5 のいずれかに記載の導電性高分子を 0.01～20 重量% 含む有機溶液からなることを特徴とする樹脂組成物。 10

【請求項 8】

請求項 1 に記載のビシクロ置換ピロールポリマーに対し加熱及び／又は光照射することの特徴とする、下記一般式 (3) に記載のイソインドールポリマーの製造方法。

【化 7】



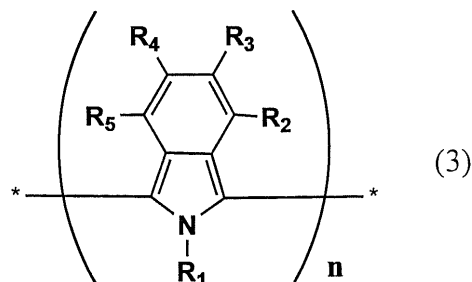
20

(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のフッ化アルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 n は 5～500 の数を表す。) 30

【請求項 9】

請求項 4 に記載の導電性高分子に対し加熱及び／又は光照射することの特徴とする、下記一般式 (3)

【化 8】



40

(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のフッ化アルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 n は 5～500 50

の数を表す。)に記載のイソインドールポリマー、
を含む導電性高分子の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の製造方法により得られた導電性高分子を 0.01～50 重量%含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の製造方法により得られた導電性高分子を、有機溶媒に対し、0.01～50 重量%分散させてなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 6、7、10 または 11 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる帯電防止用樹脂組成物。 10

【請求項 13】

請求項 6、7、10 または 11 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる導電性コーティング用樹脂組成物。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の導電性コーティング用樹脂組成物を基板上に付着させる工程と、
前記導電性コーティング用樹脂組成物が付着した基板に対し、加熱及び／又は光照射を行なう工程と、
を有することを特徴とする導電性薄膜の製造方法。

【請求項 15】

請求項 4 に記載の導電性高分子、請求項 5 に記載の導電性高分子または請求項 9 に記載の製造方法により得られた導電性高分子のいずれかを含む固体電解コンデンサ。 20

【請求項 16】

請求項 13 に記載の導電性コーティング用樹脂組成物を誘電体に付着させる工程と、
前記導電性コーティング用樹脂組成物が付着した誘電体に対し、加熱及び／又は光照射を行なう工程と、
を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 17】

請求項 4 に記載の導電性高分子、請求項 5 に記載の導電性高分子または請求項 9 に記載の製造方法により得られた導電性高分子のいずれかを含む帯電防止剤。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はビシクロ置換ピロールポリマーおよびその用途に関し、特に導電性高分子として有用なビシクロ置換ピロールポリマーおよびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、導電性高分子は帯電防止材料、電池用電極材料、表示素子等の電子材料として有力視されていて、各種分野への応用が検討されてきている。 40

前記導電性高分子は高分子鎖が剛直であるため分子鎖間相互作用が強い。このため有機溶媒に対する溶解性に乏しく、塗工、成膜等の作業性に問題があった。

また、前記導電性高分子の融点は通常その分解点より高いために、加熱により前記導電性高分子を溶融させようとする、溶融する前に分解することがあった。

このため、前記導電性高分子は一般的に成形性や加工性に乏しく、各種材料への応用が制限されていた。

このような導電性高分子の中でも近年イソインドールポリマーが着目されてきている。

このイソインドールポリマーは導電性高分子の一種であり、適切なドーパントと組み合わせることにより優れた電気的特性を示すことが報告されている（特許文献 1）。

しかしながらイソインドールポリマーそのものもやはり有機溶媒に対する溶解性に乏し 50

く、加熱による成形性、加工性も低いという特徴を持つ。

このため、イソインドールポリマーの持つ性能を十分に活かすことが難しいとの問題があった。

【特許文献 1】特開昭 6 2 - 2 7 0 6 2 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

本発明の目的は、有機溶媒に対する溶解性が高く、塗工、成膜等の作業性に優れたポリマーを提供することにある。

【0 0 0 4】

また本発明の目的は、前記ポリマーを用いて、導電性に優れるイソインドールポリマーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ビスクロ置換ピロールポリマーが本発明の目的に適うことを見出し、本発明を完成するに至った。

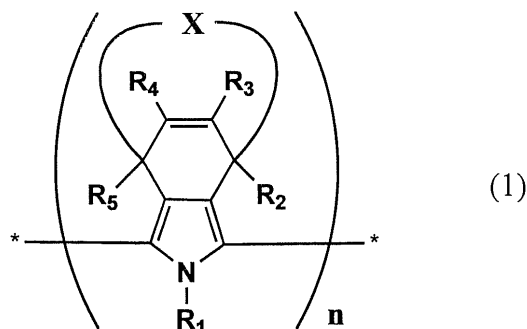
【0 0 0 6】

すなわち本発明は、

[1] 下記一般式 (1) により示されるビスクロ置換ピロールポリマーを提供するものであり、

【0 0 0 7】

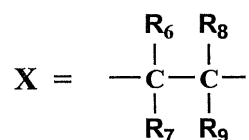
【化 1】



(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ化アルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 X は次の二価の基を表す。

【0 0 0 8】

【化 2】



10

20

30

40

50

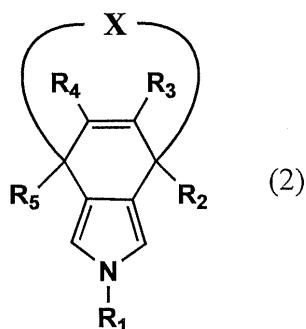
ここで $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表し、 n は 5 ～ 500 の数を表す。)

[2] 上記 [1] に記載のビスクロ置換ピロールポリマーを有機溶媒中に 0.01 ～ 50 重量%含有することを特徴とするビスクロ置換ピロールポリマー有機溶液を提供するものであり、

[3] 下記一般式 (2)

【0009】

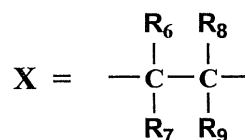
【化3】



(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のフッ化アルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し、 X は次の二価の基を表す。

【0010】

【化4】



ここで $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表す。) により表されるビスクロ置換ピロールを、有機溶媒の存在下に重合することを特徴とする一般式 (1)

【0011】

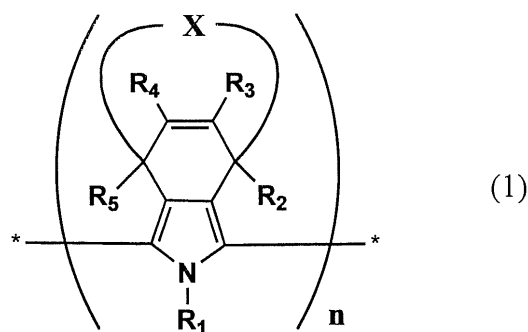
10

20

30

40

【化 5】



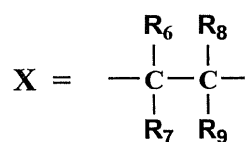
10

(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のフッ化アルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 X は次の二価の基を表す。

【0012】

20

【化 6】



30

ここで $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基または炭素数 1～10 のアルコキシ基を表し、 n は 5～500 の数を表す。) に記載のビスシクロ置換ピロールポリマーの製造方法を提供するものであり、

〔4〕上記〔1〕に記載のビスシクロ置換ピロールポリマーにドーパントをドーピングさせてなる導電性高分子を提供するものであり、

〔5〕前記ドーパントが、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、六フッ化リン酸イオン、六フッ化アンチモン酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよびアミド酸イオンからなるアニオン群より選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする上記〔4〕に記載の導電性高分子を提供するものであり、

40

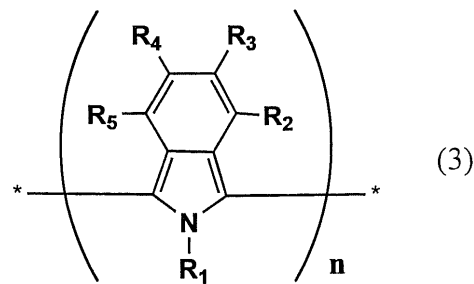
〔6〕上記〔4〕または上記〔5〕のいずれかに記載の導電性高分子を 0.01～50 重量%含むことを特徴とする樹脂組成物を提供するものであり、

〔7〕上記〔4〕または上記〔5〕のいずれかに記載の導電性高分子を 0.01～20 重量%含む有機溶液からなることを特徴とする樹脂組成物を提供するものであり、

〔8〕上記〔1〕に記載のビスシクロ置換ピロールポリマーに対し加熱及び／又は光照射することを特徴とする、下記一般式(3)に記載のイソインドールポリマーの製造方法を提供するものであり、

【0013】

【化 7】



10

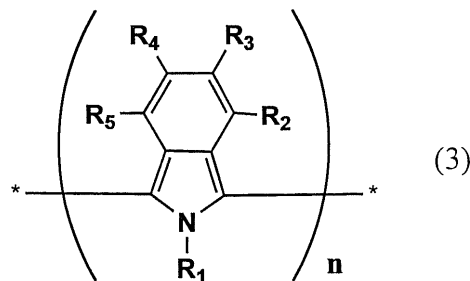
(式中、 R_1 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のフッ化アルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 n は 5～500 の数を表す。)

[9] 請求項 4 に記載の導電性高分子に対し加熱及び／又は光照射することを特徴とする、下記一般式 (3)

20

【0014】

【化 8】



30

(式中、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基を表し、 n は 5～500 の数を表す。) に記載のイソインドールポリマー、

を含む導電性高分子の製造方法を提供するものであり、

[10] 上記 [9] に記載の製造方法により得られた導電性高分子を 0.01～50 重量 % 含有することを特徴とする樹脂組成物を提供するものであり、

[11] 上記 [9] に記載の製造方法により得られた導電性高分子を、有機溶媒に対し、0.01～50 重量 % 分散させてなることを特徴とする樹脂組成物を提供するものであり、

40

[12] 上記 [6]、[7]、[10] または [11] のいずれかに記載の樹脂組成物からなる帯電防止用樹脂組成物を提供するものであり、

[13] 上記 [6]、[7]、[10] または [11] のいずれかに記載の樹脂組成物からなる導電性コーティング用樹脂組成物を提供するものであり、

[14] 上記 [13] に記載の導電性コーティング用樹脂組成物を基板上に付着させる工程と、

前記導電性コーティング用樹脂組成物が付着した基板に対し、加熱及び／又は光照射を行う工程と、

50

を有することを特徴とする導電性薄膜の製造方法を提供するものであり、

[15] 上記[4]に記載の導電性高分子、上記[5]に記載の導電性高分子または上記[9]に記載の製造方法により得られた導電性高分子のいずれかを含む固体電解コンデンサを提供するものであり、

[16] 上記[13]に記載の導電性コーティング用樹脂組成物を誘電体に付着させる工程と、

前記導電性コーティング用樹脂組成物が付着した誘電体に対し、加熱及び／又は光照射を行う工程と、

を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法を提供するものであり、

[17] 上記[4]に記載の導電性高分子、上記[5]に記載の導電性高分子または上記[9]に記載の製造方法により得られた導電性高分子のいずれかを含む帯電防止剤を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、有機溶媒に対する溶解性が高く、塗工、成膜等の作業性に優れたビシクロ置換ピロールポリマーを提供することができる。

また本発明によれば、前記ビシクロ置換ピロールポリマーを用いて、導電性に優れるイソインドールポリマーを提供することができる。

さらにこれらのポリマーは、各種導電性材料、帯電防止材料、固体電解コンデンサ等の用途に有用に活用することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

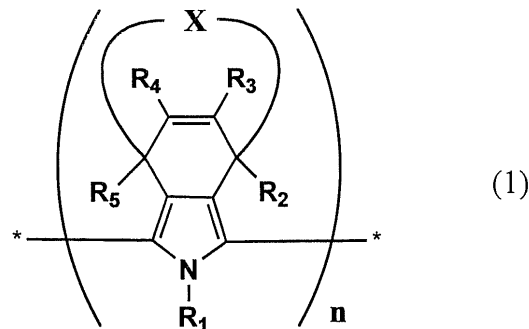
【0016】

まず本発明のビシクロ置換ピロールポリマーについて説明する。

本発明のビシクロ置換ピロールポリマーは下記一般式(1)により表されるものである。

【0017】

【化9】



(1)

30

【0018】

ここで $R_1 \sim R_5$ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表すものである。

40

【0019】

また $R_2 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のフッ化アルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表すものである。

【0020】

前記炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状または分岐状のものが挙げられる。

これらの中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖状または分岐状の

50

ものが好ましい。

【0021】

前記炭素数1～10のフッ化アルキル基としては、例えば、前記アルキル基の水素原子をフッ素原子により置換したものが挙げられるが、具体的には、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、5, 5, 5-トリフルオロペンチル基、6, 6, 6-トリフルオロヘキシル基、8, 8, 8-トリフルオロオクチル基、2-メチルー3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロオクチル基、2-トリフルオロメチルーペルフルオロプロピル基等が挙げられる。

10

これらの中でも、トリフルオロメチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、2-トリフルオロメチルーペルフルオロプロピル基等が好ましい。

【0022】

前記炭素数5～10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等を挙げることができる。

これらの中でも、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等が好ましい。

【0023】

前記炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ピフェニル基等を挙げることができる。

20

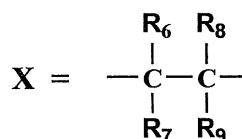
これらの中でもフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基が好ましい。

【0024】

また、上記一般式(1)におけるXは次の二価の基により表されるものである。

【0025】

【化10】



30

【0026】

ここで $R_6 \sim R_9$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～10のアルコキシ基を表すものである。

【0027】

前記炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基および炭素数6～20のアリール基の具体例については、それぞれ先の $R_1 \sim R_5$ について説明した場合と同様である。

40

【0028】

また前記炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、 n -ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、 t ert-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、 n -ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、 t ert-ペンチルオキシ基、sec-ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基等を挙げることができる。

50

これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

【0029】

上記一般式（1）で表されるビスクロ置換ピロールポリマーの n は繰り返し単位を表すものであるが、この n は 5～500 の範囲であることが好ましい。

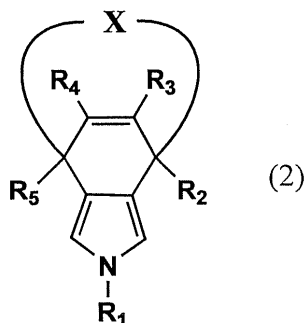
【0030】

次に本発明のビスクロ置換ピロールポリマーの製造方法について説明する。

本発明のビスクロ置換ピロールポリマーは、下記一般式（2）

【0031】

【化11】



10

20

により表されるビスクロ置換ピロールを有機溶媒の存在下に重合を行うことにより得ることができる。

【0032】

ここで上記一般式（2）における $R_1 \sim R_5$ および X は、先に説明した一般式（1）の場合と全く同様である。

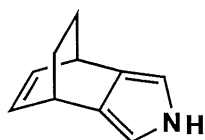
【0033】

上記一般式（2）により表されるビスクロ置換ピロールの具体例としては、例えば、一般式（4）～（9）等により表される一種もしくは二種以上を挙げることができる。

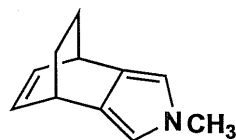
【0034】

30

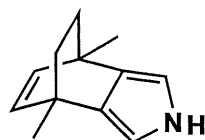
【化 1 2】



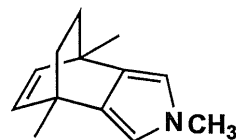
(4)



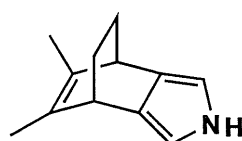
(5)



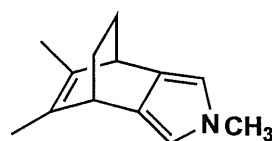
(6)



(7)



(8)



(9)

10

20

【0035】

前記ビシクロ置換ピロールは、一般式(4)により表される4,7-ジヒドロ-4,7-エタノー-2H-イソインドールであればさらに好ましい。

【0036】

前記ビシクロ置換ピロールを有機溶媒の存在下に重合を行う方法としては、例えば、前記ビシクロ置換ピロールを有機溶媒と電解質との存在下に電気化学的に重合する方法、前記ビシクロ置換ピロールを有機溶媒と酸化剤との存在下に酸化重合する方法等を挙げることができる。

30

【0037】

前記有機溶媒は重合方法や使用する前記ビシクロ置換ピロールに応じて適宜選択することができるが、例えば、前記電気化学的に重合する方法の場合には、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、スルホラン等の非プロトン性溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレンカーボネート等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒等を挙げることができる。

40

【0038】

また前記酸化重合する方法の場合には、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロルベンゼン等の塩素系溶媒、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性溶媒等を挙げることができる。

【0039】

これらの溶媒は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0040】

また本発明に使用する電解質としては、例えば、テトラエチルアンモニウムクロリド、

50

テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラフェニルアンモニウムクロリド、テトラフェニルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムパークロレート等のアンモニウム塩、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド等のホスホニウム塩、トリエチルアミン-p-トルエンスルホン酸塩、トリブチルアミン-p-トルエンスルホン酸塩のスルホン酸塩、 LiBF_4 、 LiPF_4 等のリチウム塩等を挙げることができる。

これらの電解質は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0041】

また本発明に使用する酸化剤としては、例えば、臭素、ヨウ素等のハロゲン類、酸化鉛、塩化鉄等の無機系酸化剤類、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン、テトラクロロ-1,2-ベンゾキノン等のベンゾキノン類、p-トルエンスルホン酸-鉄(III)塩等の有機金属塩類等が挙げられる。

10

これらの酸化剤は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0042】

前記酸化剤に加えて、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、p-ベンゼンスルホン酸等の有機酸等の酸性物質を使用することができる。

これらの酸性物質は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0043】

20

また前記ビシクロ置換ピロールを有機溶媒の存在下に重合を行う際の温度は通常-80~200℃の範囲である。

また前記重合を行う時間は、通常15分間~7日間の範囲である。

【0044】

次に前記電気化学的に重合する方法を具体的に示すと、例えば、前記ビシクロ置換ピロールを有機溶媒に溶解させ電解質を添加した後、これらの溶液に電極を通じて電圧を印加する方法が挙げられる。

本発明に使用する電解質の量は、前記ビシクロ置換ピロールに対して、通常0.1~5当量の範囲である。

次に白金、酸化インジウム錫ガラス等を電極として、0.1~2Vの範囲の電圧を印加することによりビシクロ置換ピロールポリマーを得ることができる。

30

反応系内は窒素、アルゴン等の不活性ガスにより十分置換した後、前記不活性ガスの雰囲気下に反応を行うことが好ましい。

【0045】

また、前記酸化重合する方法を具体的に示すと、例えば、前記ビシクロ置換ピロールを有機溶媒に溶解させ、酸化剤を添加する方法が挙げられる。

本発明に使用する酸化剤の量は通常前記ビシクロ置換ピロールに対して通常1.0~1.5当量の範囲である。

反応系内は窒素、アルゴン等の不活性ガスにより十分置換した後、前記不活性ガスの雰囲気下に反応を行うことが好ましい。この反応によりビシクロ置換ピロールポリマーを得ることができる。

40

【0046】

この様にして得られたビシクロ置換ピロールポリマーは有機溶媒に溶解させた有機溶液として提供することができる。

【0047】

かかる有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピ

50

レンカーボネート等のエステル系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール系溶媒、スルホラン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒等を挙げることができる。

前記有機溶媒は、エタノール、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドンであればさらに好ましい。

これらの有機溶媒は一種もしくは二種以上を使用することができる。

【0048】

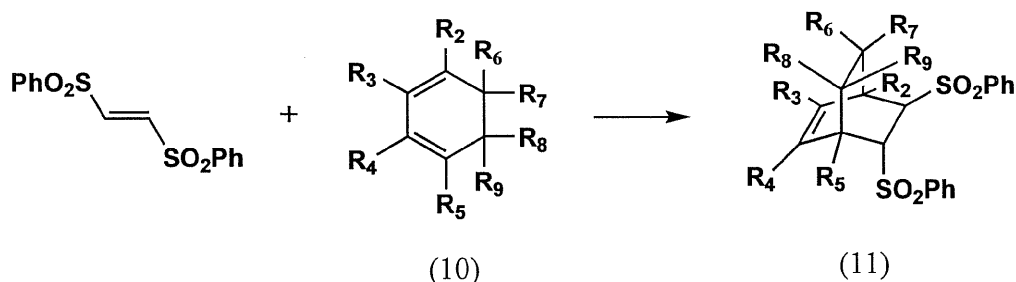
前記ビシクロ置換ピロールポリマー有機溶液の濃度は、0.01～50重量%の範囲であり、1～20重量%の範囲であれば好ましい。

【0049】

次に前記ビシクロ置換ピロールは、例えば次の方法により合成することができる。

【0050】

【化13】



20

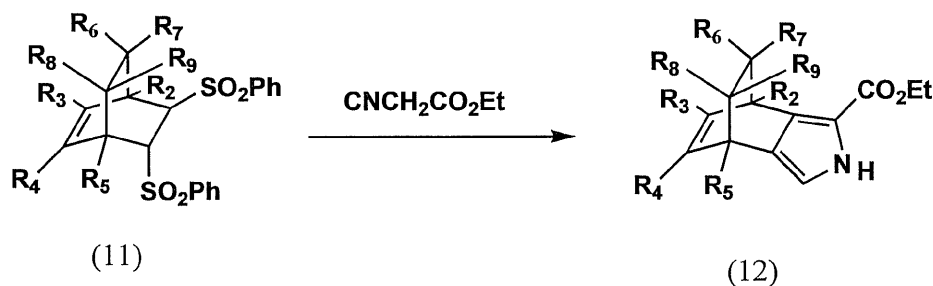
一般式(10)により表されるシクロヘキサジエン誘導体とtrans-1,2-ビス(フェニルスルフォニル)エチレンとを反応させ、一般式(11)により表されるビスフェニルスルフォニル化合物を得ることができる。

なお、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_9$ は、それぞれ一般式(1)の $\text{R}_2 \sim \text{R}_9$ の場合と同様である。

30

【0051】

【化14】

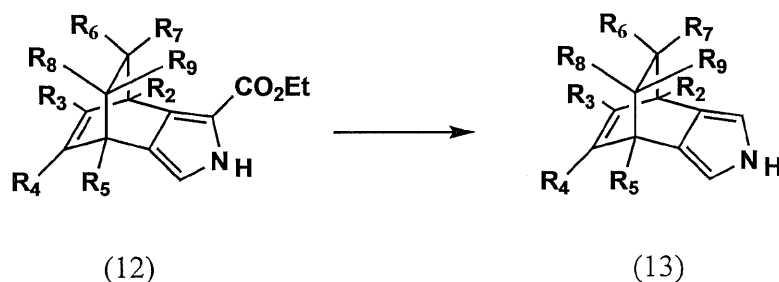


40

続いて前記ビスフェニルスルフォニル化合物とエチルイソシアノアセテートとを、t-BuOK等の塩基の存在下に反応させることにより、一般式(12)で表されるエチルエステル体を得ることができる。

【0052】

【化 1 5】

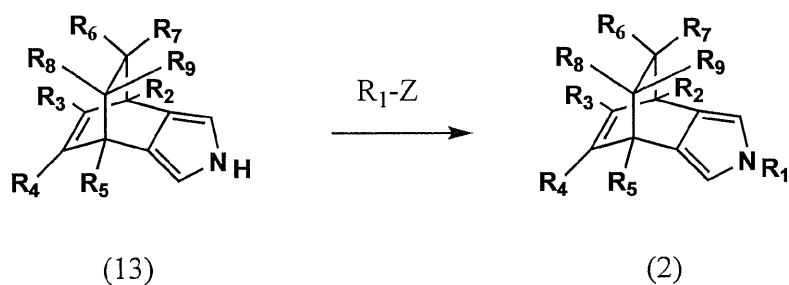


10

続いて前記エチルエステル体に対して有機溶媒の存在下に水酸化ナトリウム等の塩基物質を作用させることにより脱炭酸反応を行い、一般式 (13) で表されるビシクロ置換ピロールを合成することができる。

【0053】

【化 1 6】



20

続いて前記ビシクロ置換ピロールに対し、塩基性物質の存在下に一般式 $\text{R}_1\text{-Z}$ により表される化合物を反応させることにより、一般式 (2) で表されるビシクロ置換ピロールを得ることができる。

30

ここで R_1 は一般式 (1) の場合と同様であり、 Z はハロゲン原子を表す。

【0054】

このビシクロ置換ピロールを用いて、先に説明した製造方法によりビシクロ置換ピロールポリマーを得ることができる。

【0055】

次に本発明に使用するドーパントについて説明する。

本発明に使用するドーパントとしては、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、六フッ化リン酸イオン、六フッ化アンチモン酸イオン、有機スルホン酸イオン、有機カルボン酸イオンおよびアミド酸イオン等のアニオン群の一種もしくは二種以上を挙げることができる。

40

【0056】

前記ビシクロ置換ピロールポリマーに前記ドーパントをドーピングすることにより導電性高分子を得ることができる。

【0057】

前記ビシクロ置換ピロールポリマーに前記ドーパントをドーピングさせる方法としては、例えば、前記ビシクロ置換ピロールポリマーに塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンガスを曝す方法、

硫酸、硝酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸、有機スルホン酸、有機カルボン酸、アミド酸等の一種もしくは二種以上を含む溶液に前記ビシクロ置換ピロールポリマーを接触させる方法、

50

先に説明した電気化学的重合の際や酸化重合の際に、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、フッ酸、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、六フッ化リン酸、六フッ化アンチモン酸、有機スルホン酸、有機カルボン酸、アミド酸等の一種もしくは二種以上を使用する方法等を挙げることができる。

【0058】

これらの方法は一種もしくは二種以上を併用することができる。

【0059】

また電気化学的ドーピングについても先に説明した電気化学的重合による場合と同様に実施することができる。

電気化学的ドーピングの方法については公知であり、特に限定はない。

10

電気化学的ドーピングの際に印加する電圧により、前記ビシクロ置換ピロールポリマーにドーブするドーパントの量を調整することができる。

また電気化学的ドーピングにより、前記ビシクロ置換ピロールポリマーにドーブされたドーパントを脱ドーブすることもできる。

【0060】

次に本発明のビシクロ置換ピロールポリマー、ドーパントによりドーブされたビシクロ置換ピロールポリマー等をフィルム形状に加工する方法について説明する。

まず前記ビシクロ置換ピロールポリマー、ドーパントによりドーブされたビシクロ置換ピロールポリマー等を有機溶媒に溶解させた有機溶液を準備しておき、この有機溶液を基材に塗布する。

20

続いて前記有機溶媒を除去することによりビシクロ置換ピロールポリマー、ドーパントによりドーブされたビシクロ置換ピロールポリマー等をフィルムの形状として得ることができる。

【0061】

前記有機溶媒としては、先に説明した、前記ビシクロ置換ピロールポリマーを有機溶媒に溶解させて有機溶液を得る場合と同様の有機溶媒を使用することができる。

【0062】

また、前記基材としては、例えば、ガラス等の無機基材、銅箔、アルミ箔等の金属基材、ポリイミドフィルム等の有機基材等を挙げることができる。

【0063】

30

また前記基材に前記有機溶液を塗布する方法に限定はなく、例えば、ロールを用いて塗布する方法、刷毛を用いて塗布する方法、前記有機溶液を散布して塗布する方法、スピニングにより塗布する方法等を挙げることができる。

これらの方法は一種もしくは二種以上を行うことができる。

【0064】

前記有機溶媒を除去する方法としては、例えば、前記有機溶液を塗布した後の基材を通風オープン、減圧オープン等のオープンにより加熱する方法、加熱プレスにより加熱する方法、赤外線を照射する方法等が挙げられる。

これらの方法は一種もしくは二種以上を行うことができる。

【0065】

40

前記有機溶媒を除去する温度は、通常50～150℃の範囲である。

前記有機溶媒を除去する時間は、通常、5分～24時間、好ましくは30分～5時間の範囲である。

【0066】

上記の操作によりビシクロ置換ピロールポリマー、ドーパントによりドーブされたビシクロ置換ピロールポリマー等を得ることができる。

【0067】

次に前記ビシクロ置換ピロールポリマーを用いてイソインドールポリマーを製造する方法について説明する。

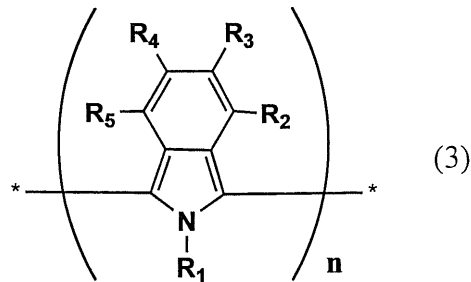
前記ビシクロ置換ピロールポリマーを加熱する方法、前記ビシクロ置換ピロールポリマ

50

ーに対し光を照射する方法等により、一般式（３）により表されるイソインドールポリマーを得ることができる。

【００６８】

【化１７】



10

なお、 $R_1 \sim R_5$ および n については、先に説明した一般式（１）のビスクロ置換ピロールポリマーの場合と同様である。

【００６９】

上記方法は一種もしくは二種以上を行うことができる。

【００７０】

前記加熱する方法としては、例えば、通風オーブン、減圧オーブン等のオーブンにより加熱する方法、加熱プレスにより加熱する方法、赤外線を照射する方法等が挙げられる。

また前記光を照射する方法としては、例えば、水銀灯等の光源を使用して光を照射する方法等が挙げられる。

【００７１】

前記加熱する際の温度は、通常は $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲である。前記温度は、 $200 \sim 260^\circ\text{C}$ の範囲であれば好ましい。

前記加熱する際の時間は、通常、５分～２４時間、好ましくは３０分～５時間の範囲である。

また前記光を照射する際の時間は、通常、５分～２４時間、好ましくは３０分～５時間の範囲である。

前記光を照射する際の光源としては、例えば水銀ランプ等を挙げることができる。

【００７２】

また、前記ビスクロ置換ピロールポリマーを有機溶媒に溶解させた有機溶液を準備しておき、この有機溶液を基材に塗布したのに対して、前記ビスクロ置換ピロールポリマーを単離することなく、前記加熱する方法、前記光を照射する方法等の一種もしくは二種以上の方法を行うことにより前記イソインドールポリマーを得ることもできる。

【００７３】

ドーパントによりドーブされたイソインドールポリマーを製造する方法についても全く同様である。

前記前記ビスクロ置換ピロールポリマーに替えて、前記ドーパントによりドーブされたビスクロ置換ピロールポリマーを使用することにより、前記ドーパントによりドーブされたイソインドールポリマーを製造することができる。

【００７４】

前記ビスクロ置換ピロールポリマーにドーパントをドーブさせてなる導電性高分子は導電性を示すことから帯電防止用途、導電性コーティング材料用途に好適に使用することができる。

例えば、前記導電性高分子を $0.01 \sim 50$ 重量％、好ましくは $0.5 \sim 30$ 重量％、さらに好ましくは $1 \sim 20$ 重量％含む樹脂組成物は、帯電防止用樹脂組成物や導電性コーティング用樹脂組成物として好適に使用することができる。

50

【0075】

また前記導電性高分子を有機溶媒に溶解した有機溶液、例えば、前記導電性高分子を0.01～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは1～10重量%含む有機溶液からなる樹脂組成物は、帯電防止用樹脂組成物や導電性コーティング用樹脂組成物として好適に使用することができる。

前記有機溶媒としては、先に説明したビスクロ置換ピロールポリマーを有機溶媒に溶解させる場合に使用する有機溶液と同様のものを挙げることができる。

【0076】

前記導電性コーティング用樹脂組成物の応用例としては、例えば、前記導電性コーティング用樹脂組成物を用いて導電性薄膜とする場合等を挙げることができる。

10

具体的には、前記導電性コーティング用樹脂組成物を基板上に付着させる工程と、前記導電性コーティング用樹脂組成物が付着した基板に対し、加熱及び／又は光照射を行う工程と、

を有する製造方法により前記導電性薄膜を製造することができる。

この製造方法に使用する基板や加熱の条件、光照射の条件等は、先に説明したビスクロ置換ピロールポリマー、ドーパントによりドーパされたビスクロ置換ピロールポリマー等をフィルム形状に加工する場合と同様である。

【0077】

前記ビスクロ置換ピロールポリマーにドーパントをドーパさせてなる導電性高分子、およびこの導電性高分子により得られたイソインドールポリマーを含む導電性高分子は、それぞれ固体電解コンデンサの材料や帯電防止剤として好適に使用することができる。

20

【0078】

これらの導電性高分子を固体電解コンデンサに応用する具体例としては、例えば、前記導電性コーティング用樹脂組成物を誘電体と組み合わせて使用する場合等を挙げることができる。

具体的には、前記導電性コーティング用樹脂組成物を誘電体に付着させる工程と、

前記導電性コーティング用樹脂組成物が付着した誘電体に対し、加熱及び／又は光照射を行う工程と、

を有する製造方法により固体電解コンデンサを製造することができる。

なお、固体電解コンデンサを製造する方法については公知であり、その方法については特に制限はない。

30

この製造方法に使用する基板や加熱の条件、光照射の条件等は、先に説明したビスクロ置換ピロールポリマー、ドーパントによりドーパされたビスクロ置換ピロールポリマー等をフィルム形状に加工する場合と同様である。

【0079】

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

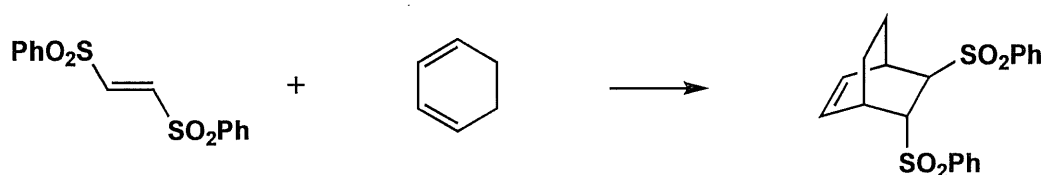
【0080】

[参考例1]

【0081】

40

【化18】



(14)

50

還流冷却器を取り付けた300mLのナス型フラスコに、trans-1,2-ビス(フェニルスルフォニル)エチレン 25g (81.0mmol、東京化成工業社製)、1,3-シクロヘキサジエン 10.0mL (105mmol、東京化成工業社製)およびトルエン150mLを加え、加熱によりトルエンを還流させながら、マグネティックスターラーを用いて一晩撹拌した。

次に反応混合物を室温まで冷却した後、トルエンを減圧下に留去し、油状の粗生成物を得た。

この油状の粗生成物にジエチルエーテルを加えて結晶化させた。得られた結晶をジエチルエーテルにより洗浄して、一般式(14)により表される無色結晶のビスフェニルスルフォニル化合物を30.5g (78.7mmol、収率97%)得た。

10

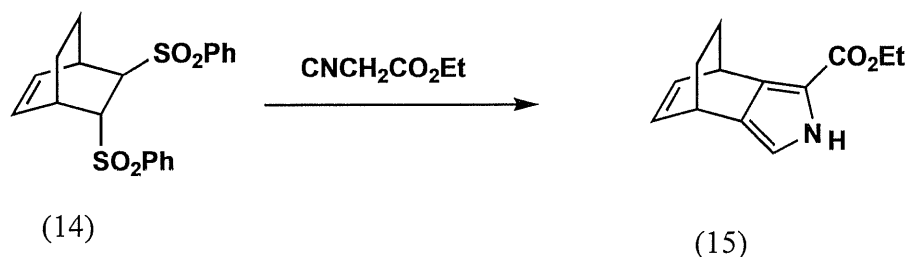
なお、前記ビスフェニルスルフォニル化合物の合成に際しては文献(J. Org. Chem., 1984, 49, 596)を参照した。

【0082】

[参考例2]

【0083】

【化19】



20

500mLのナス型フラスコに、前記ビスフェニルスルフォニル化合物〔2-exo,3-endo-ビス(フェニルスルフォニル)ビスシクロ[2.2.2]オクト-5-エン〕11.6g (30.0mmol)、エチルイソシアノアセテート(東京化成工業社製) 3.60mL (33.0mmol)を入れた。

30

次に反応容器内の空気を窒素により置換し、乾燥させたテトラヒドロフラン130mLを入れた。

反応容器を-10℃に冷却した後、マグネティックスターラーを用いて反応混合物を撹拌しながらt-BuOK溶液(72.0mL、72.0mmol、1.0Mテトラヒドロフラン溶液)をゆっくり滴下した。前記滴下操作終了後、反応混合物の温度を室温に戻しながらさらに一晩前記マグネティックスターラーにより撹拌した。

1N塩酸水溶液を加えて加水分解操作を実施後、減圧下にテトラヒドロフランを回収し、反応混合物の体積を約半分とした。続いて反応混合物にクロロホルムを加えて抽出操作を行った。

40

有機層を分離した後、前記有機層を水、飽和重曹水、水および飽和食塩水の順番により洗浄した。

続いて前記有機層を分液後、得られた前記有機層を無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。

乾燥操作終了後、前記無水硫酸ナトリウムを濾過により濾別し、有機層を減圧下に濃縮した。

得られた粗生成物を、クロロホルムを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、得られた精製物をクロロホルムとヘキサンとの混合溶媒を用いて再結晶した。

上記操作により、一般式(15)により表される無色結晶のエチルエステル体を5.32g (24.5mmol、収率81%)得た。

50

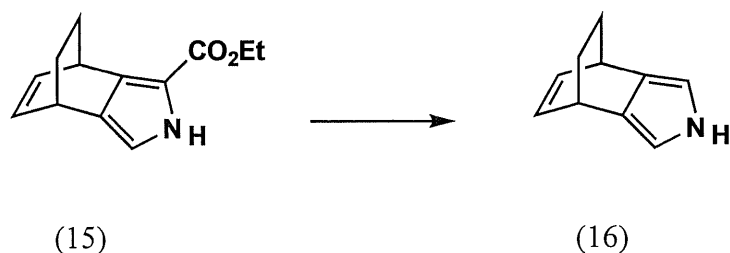
なお、前記エチルエステル体の合成に際しては文献 (J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1997, 3161) を参照した。

【0084】

[参考例3]

【0085】

【化20】



10

200 mL のナス型フラスコに前記エチルエステル体〔エチル 4, 7-ジヒドロ-4, 7-エタノ-2H-イソインドール-1-カルボキシレート〕2.17 g (10.0 mmol)、NaOH 2.80 g (42.0 mmol) およびエチレングリコール 100 mL を入れた。

20

次に反応容器内の空気を窒素により置換し、反応容器を遮光した後、反応混合物の温度を 160 °C として、マグネティックスターラーにより 2 時間攪拌した。

反応容器を室温まで冷却した後、反応混合物を水 300 mL 中に注ぎ、続いて酢酸エチルを加えて抽出操作を行った。

有機層を分離した後、前記有機層を水および飽和食塩水の順番により洗浄した。

続いて前記有機層を分液後、得られた前記有機層を無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。

乾燥操作終了後、前記無水硫酸ナトリウムを濾過により濾別し、有機層を減圧下に濃縮した。

得られた粗生成物を、クロロホルムを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、一般式 (16) により表される無色結晶のビスクロ置換ピロールを 1.21 g (8.33 mmol、収率 83%) 得た。

30

なお、前記ビスクロ置換ピロールの合成に際しては文献 (Heterocycles, 2000, 52, 399) を参照した。

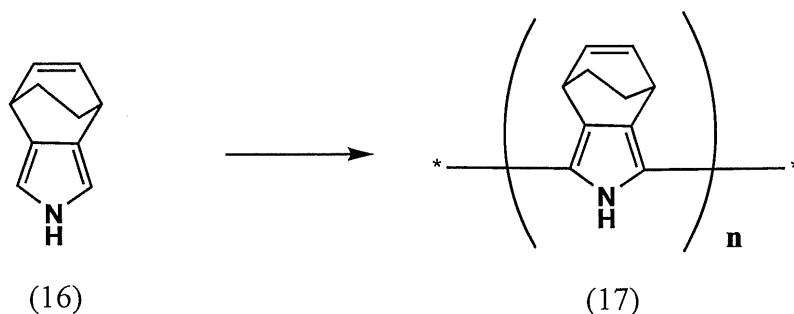
【実施例1】

【0086】

[電気化学的重合法]

【0087】

【化21】



40

参考例3により得た一般式 (16) により表されるビスクロ置換ピロール 24 mg (50

0.04 M)、トリエチルアミン-p-トルエンスルホン酸塩 59 mg (0.04 M) をアセトニトリル 5 mL に溶解した。

次に、参照電極を Ag/Ag⁺、作用電極を Pt、走査速度を 50 mV/s および走査回数を 3 回として前記ビシクロ置換ピロールに対し CV 測定を行った。

前記 CV 測定の結果を図 1 に示す。

前記作用電極の Pt に、一般式 (17) により表される黒色膜のビシクロ置換ピロールポリマーが生成した。

【実施例 2】

【0088】

〔酸化重合法〕

p-トルエンスルホン酸-鉄 (III) 塩を 40 wt % 含むブタノール溶液 1.2 g に対し、参考例 3 により得たビシクロ置換ピロール 0.17 g を含むブタノール溶液 6 mL を滴下し、攪拌した。

室温にて一日反応を行い、反応終了後、析出物を濾過により除いた。

次に濾液に水を加えたところ、一般式 (17) により表されるビシクロ置換ピロールポリマーが得られた。得られたビシクロ置換ピロールポリマーを水により洗浄後、減圧下に乾燥を行い、紫色粉末のビシクロ置換ピロールポリマー (ポリマー 1) を 0.15 g 得た。

前記ビシクロ置換ピロールポリマーの IR チャートを図 2 に示す。

【0089】

前記ビシクロ置換ピロールポリマーの赤外線吸収スペクトルは次の通りであった。

・ IR (KBr) $\nu_{\max}$: 568 cm⁻¹、683 cm⁻¹、815 cm⁻¹、1010 cm⁻¹、1034 cm⁻¹、1181 cm⁻¹、1219 cm⁻¹、2870 cm⁻¹、2943 cm⁻¹、3049 cm⁻¹、3433 cm⁻¹

【0090】

また、前記ビシクロ置換ピロールポリマーの ¹H-NMR の測定結果は次の通りであった。

・ ¹H-NMR (DMSO-d₆、300 MHz)

δ = 1.23 (br s、4 H)、2.23 (s、3 H)、3.64 (br s、2 H)、6.50 (br s、2 H)、7.10 (d、2 H、J = 7.7 Hz)、7.46 (d、2 H、J = 7.5 Hz)

【0091】

前記 NMR、IR の測定の結果、前記ビシクロ置換ピロールポリマー中にドーパントである p-トルエンスルホン酸が含有していることが示唆され、前記ビシクロ置換ピロールユニット三分子に対して、p-トルエンスルホン酸イオン一分子がドーピングされていることが判明した。

また、前記ビシクロ置換ピロールポリマーの分子量を MS (TOF-MS) により測定したところ、m/z = 1038 の分子量に相当するフラグメントが観察された。

【実施例 3】

【0092】

実施例 2 の場合で反応温度を 60 °C、反応時間を 2 時間とした他は、全く実施例 2 と同じ操作を行い、茶褐色粉末のビシクロ置換ピロールポリマー (ポリマー 2) を 0.11 g 得た。

【実施例 4】

【0093】

実施例 2 により得られたビシクロ置換ピロールポリマー (ポリマー 1)、実施例 2 の反応終了後に得られた析出物 (析出物 1)、実施例 3 により得られたビシクロ置換ピロールポリマー (ポリマー 2) および実施例 3 の反応終了後に得られた析出物 (析出物 2) を用いて溶解性試験を実施した。

前記溶解性試験には N-メチルピロリドン (NMP)、メチルエチルケトン (MEK)

10

20

30

40

50

およびエタノール（EtOH）を用いた。

結果を表 1 に示す。

【0094】

【表 1】

		反応条件	収量	溶解度		
				NMP	MEK	EtOH
実施例 2	ポリマー 1	室温 1 日	1.5 g	○	○	○
	析出物 1		0.65 g	△	×	×
実施例 3	ポリマー 2	60℃ 2 時間	1.1 g	○	△	○
	析出物 2		0.9 g	△	×	×

10

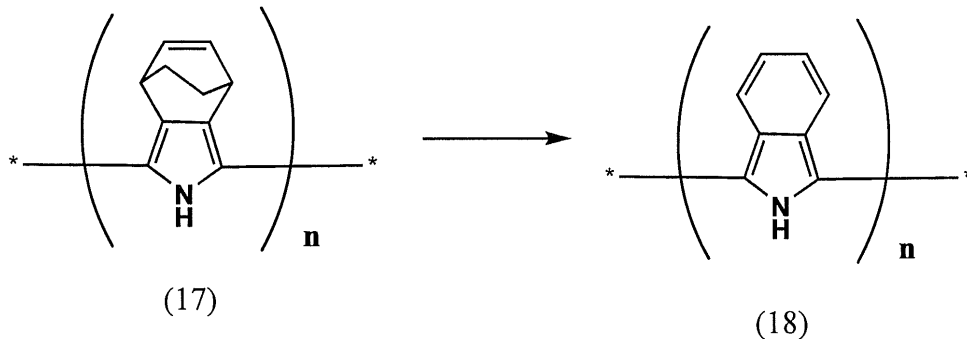
上記表 1 中、○印は溶解度が 1 重量%以上であることを示し、△印は溶解度が 0.01～1 重量%の範囲であることを示し、×は溶解度が 0.01 重量%未満であることを示す。

【実施例 5】

【0095】

【化 2 2】

20



30

実施例 2 により得られた一般式 (17) により表されるビスクロ置換ピロールポリマー（ポリマー 1）を TG/DTA 装置により分析したところ、200℃付近から減量ピークが観察された。

前記ビスクロ置換ピロールポリマーを 240℃1 時間の条件で加熱したところ、有機溶媒に不溶である一般式 (18) により表されるイソインドールポリマーが得られた。

図 3 に、前記イソインドールポリマーの赤外線吸収スペクトルチャートを示す。

【実施例 6】

【0096】

前記ポリマー 1 およびポリマー 2 をエタノールに溶解したエタノール溶液をそれぞれ準備し、10 秒間 2000 回転の条件によりスピンコート操作を実施し成膜を行った。

40

なお、前記エタノール溶液は 2 重量%のものと、5 重量%のものを使用した。

得られた薄膜には析出物は認められず、平滑な薄膜を得ることができた。

前記ポリマー 1 から得られた薄膜は紫色、前記ポリマー 2 から得られた薄膜は褐色であった。また、それぞれの前記薄膜は TG/DTA 分析により 200℃付近に減量ピークが観察された。

次にそれぞれの前記薄膜について減圧下に 240℃の温度で 1 時間加熱し、前記イソインドールポリマー構造を含む薄膜を得た。

前記加熱前後のそれぞれの前記薄膜について、ハイレスターにて印加電圧 500 V の条件にて表面抵抗を測定した。

50

結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 7 】

【 表 2 】

	表 面 抵 抗 (単 位 : $\Omega / \square$)			
	エタノール 2wt% 溶液		エタノール 5wt% 溶液	
	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後
ポ リ マ ー 1	3.16×10^{13}	2.86×10^{13}	4.40×10^{13}	3.71×10^{13}
ポ リ マ ー 2	9.57×10^{12}	1.52×10^{13}	4.53×10^{13}	3.61×10^{11}

10

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

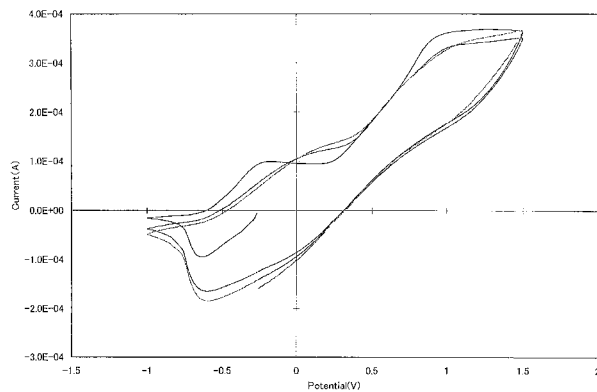
【 0 0 9 8 】

【 図 1 】 ビシクロ置換ピロールの C V 測定チャートである（実施例 1）。

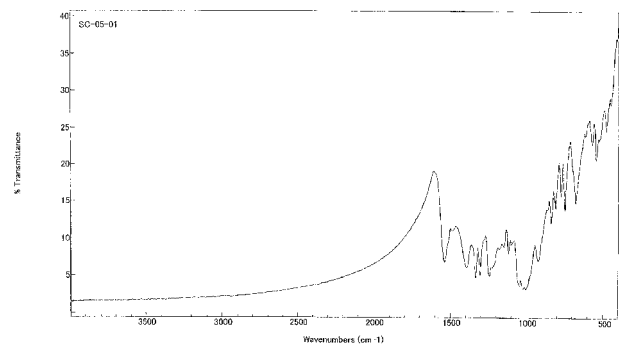
【 図 2 】 ビシクロ置換ピロールポリマーの I R チャートである（実施例 2）。

【 図 3 】 イソインドールポリマーの I R チャートである（実施例 3）。

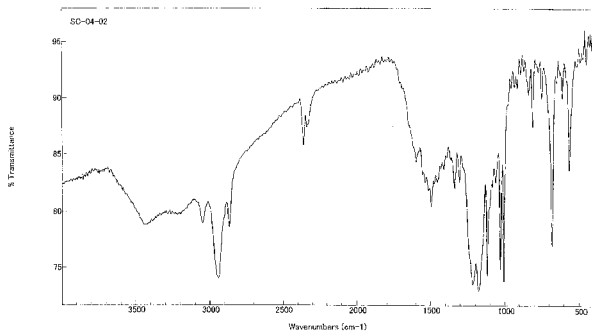
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 山口 容史
群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリット株式会社研究開発本部R&Dセンター内
- (72)発明者 小野 昇
愛媛県松山市文京町2番5号 国立大学法人愛媛大学理学部内
- (72)発明者 山田 容子
愛媛県松山市文京町2番5号 国立大学法人愛媛大学理学部内
- Fターム(参考) 4J032 BA13 BA14 BB01 BC21 BC24 BC25 BC32 BD02 BD03 CG01
CG06