

(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2009-280798

(P2009-280798A)

(43) 公開日 平成21年12月3日(2009.12.3)

(51) Int.Cl.
C08G 61/10 (2006.01)F I
C08G 61/10テーマコード (参考)
4J032

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2009-101791 (P2009-101791)
 (22) 出願日 平成21年4月20日 (2009. 4. 20)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-109976 (P2008-109976)
 (32) 優先日 平成20年4月21日 (2008. 4. 21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72) 発明者 春木 健二
 大阪市此花区春日出中3 丁目1 番9 8 号
 住友化学株式会社内
 Fターム(参考) 4J032 CA04 CB04 CB12 CC01 CD02
 CE03

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 所望の分子量のポリアリーレンを得る製造方法を提供すること。

【解決手段】 遷移金属錯体存在下、芳香族ジハライド化合物を用いるカップリング重合反応で、所望の分子量のポリアリーレンを得る製造方法において、カップリング重合反応開始前に重合制御剤として、カルボキシ基、水酸基又はアミノ基を有する化合物及び水から選ばれる1種以上の化合物を加え、重合制御剤の量と生成するポリアリーレンの分子量との関係を予め求めておき、該関係に基づき、所望の分子量が得られる量の重合制御剤を加えて、芳香族ジハライド化合物を用いてカップリング重合反応させ、所望の分子量のポリアリーレンを得ることを特徴とするポリアリーレンの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

遷移金属錯体存在下、芳香族ジハライド化合物を原料モノマーとして用いるカップリング重合反応で、所望の分子量のポリアリーレンを得る製造方法において、カップリング重合反応開始前に重合制御剤として、カルボキシ基、水酸基又はアミノ基を有する化合物及び水から選ばれる 1 種以上の化合物を加え、重合制御剤の量と生成するポリアリーレンの分子量との関係を予め求めておき、該関係に基づき、所望の分子量が得られる量の重合制御剤を加えて、芳香族ジハライド化合物を用いてカップリング重合反応させ、所望の分子量のポリアリーレンを得ることを特徴とするポリアリーレンの製造方法。

【請求項 2】

芳香族ジハライド化合物が、下記式 (1)



(式中、 Ar^1 は、2 価の芳香族基を表わす。

ここで、2 価の芳香族基にある水素原子は、

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基；

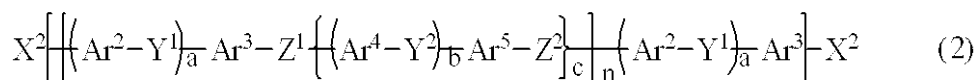
スルホン酸基若しくはその塩又は連結基を介したスルホン酸若しくはその塩；及び、スルホン酸エステル基又は連結基を介したスルホン酸エステル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

X^1 は塩素、臭素又はヨウ素原子を表わす。)

で示される芳香族ジハライド化合物を含む化合物である請求項 1 に記載のポリアリーレンの製造方法。

【請求項 3】

芳香族ジハライド化合物が、請求項 2 に記載の式 (1) で示される化合物と、下記式 (2)



(式中、 a 、 b 及び c は、同一又は相異なって、0 又は 1 を表わし、 n は 5 以上の整数を表わす。 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は、同一又は相異なって、2 価の芳香族基を表わす。

ここで、2 価の芳香族基にある水素原子は、

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有してい

10

20

30

40

50

てもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基；及び

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基

からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

Y^1 及び Y^2 は、同一又は相異なって、単結合、カルボニル基、スルホニル基、2, 2 - イソプロピリデン基、2, 2 - ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン - 9, 9 - ジイル基を表わす。

Z^1 及び Z^2 は、同一又は相異なって、酸素又は硫黄原子を表わす。 X^2 は塩素、臭素又はヨウ素原子を表わす。）

で示される芳香族ジハライド化合物を含む請求項 2 に記載のポリアリーレンの製造方法。

【請求項 4】

遷移金属錯体が、ニッケル化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のポリアリーレンの製造方法。

【請求項 5】

遷移金属錯体が、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)と、含窒素二座配位子から調製されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のポリアリーレンの製造方法。

【請求項 6】

遷移金属錯体が、ハロゲン化ニッケルと含窒素二座配位子から、亜鉛の共存下で調製されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のポリアリーレンの製造方法。

【請求項 7】

重合制御剤が、水である請求項 1 から 6 のいずれかに記載のポリアリーレンの製造方法。

【請求項 8】

重合制御剤が、水酸基を持つ化合物である請求項 1 から 6 のいずれかに記載のポリアリーレンの製造方法。

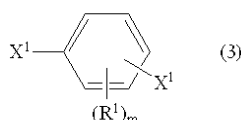
【請求項 9】

重合制御剤の量が、原料モノマー 1 モルに対して 0.01 ~ 5 モルの範囲である請求項 1 から 8 のいずれかに記載のポリアリーレンの製造方法。

【請求項 10】

芳香族ジハライド化合物が、下記式(3)或は下記式(4)で示される化合物である請求項 1 から 9 のいずれかに記載のポリアリーレンの製造方法。

式(3)



(式中、 X^1 は前記と同じ意味を表す。 R^1 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6

10

20

30

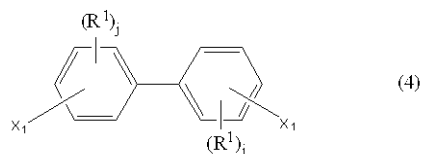
40

50

～ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ～ 20 のアシル基又はシアノ基、スルホン酸若しくはその塩又は連結基を介したスルホン酸若しくはその塩、スルホン酸エステル基又は連結基を介したスルホン酸エステル基を表わす。m は 0 ～ 4 を表わし、m が 2 以上である場合、複数ある R^1 は同じでも異なってもよい。）

で示される化合物；

式 (4)



10

(式中、 X^1 、 R^1 は前記と同一の意味を表わし、j は、それぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表わす。2 つの j の合計が 2 以上である場合、複数ある R^1 は同じでも異なってもよい。)

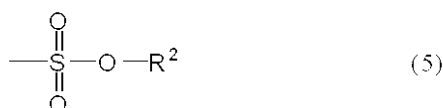
で示される化合物。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の式 (3) で示される化合物又は式 (4) で示される化合物が、それぞれ、下記式 (5) で示される置換基を一つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項 10 に記載のポリアリーレンの製造方法。

20

式 (5)



30

(式中、 R^2 は、水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表わす。ここで、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基は、フッ素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 6 ～ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ～ 20 のアシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリアリーレンの製造方法に関する。さらに詳しくは、特定の重合制御剤を用いることにより、所望の分子量を有するポリアリーレンを製造する製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

芳香環同士を重合したポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリチオフェン等のポリアリーレンの製造方法として、脱離基としてのハロゲン原子を 2 個有する単量体に金属縮合剤としてのゼロ価のニッケル錯体を作用させ、縮合重合させる方法が知られている (特許文献 1、2、非特許文献 1 参照)。

ポリアリーレンは、耐熱性及び機械的性質といった特性に優れることから注目されているが、ポリアリーレンの分子量は、得られたポリアリーレンの特性や製造時の操作性などに影響を与える。

50

従って、事前にポリアリーレンの分子量が、ポリアリーレンの特性や製造時の操作性に与える影響を与えるかを検討し、その検討結果に基づき、所望の分子量のポリアリーレンを得る製造方法の開発が望まれている。

【0003】

さて、芳香族ジハライド化合物を用いるカップリング重合反応において、ポリアリーレンの分子量を調節する方法としては、これまでに重合反応におけるポリアリーレンが目的とする分子量になった時点で重合反応を停止させることで、分子量を調節する方法（特許文献3参照）、金属縮合剤と単量体のモル比及び溶媒種で分子量を調節する方法（特許文献4参照）が知られている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-206826号公報

【特許文献2】特開2005-248143号公報

【特許文献3】特開2007-091788号公報

【特許文献4】特開2005-075913号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Macromolecules 1992, 25, 1214-1223

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献3記載の方法においては、重合溶液が所定の粘度に到達した時点で、重合反応を停止させるが、所定の粘度に達してから停止させる間にも分子量は増大する為、目的とする分子量が得られない場合がある。特に重合反応が早い場合には、この方法では重合制御が難しい。また、特許文献4記載の方法においても、たとえ同一重合条件で製造したとしても、得られたポリアリーレンの分子量に振れがみられる場合があった。

【0007】

本発明の目的は、芳香族ジハライド化合物を用いるカップリング重合反応において、重合速度の影響が無く、これまでの方法よりも正確に、所望の分子量のポリアリーレンを製造することができる製造方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を続け、本発明に至った。

すなわち、本発明は、遷移金属錯体存在下、芳香族ジハライド化合物を原料モノマーとして用いるカップリング重合反応で、所望の分子量のポリアリーレンを得る製造方法において、カップリング重合反応開始前に重合制御剤として、カルボキシ基、水酸基又はアミノ基を有する化合物及び水から選ばれる1種以上の化合物を加え、重合制御剤の量と生成するポリアリーレンの分子量との関係を予め求めておき、該関係に基づき、所望の分子量が得られる量の重合制御剤を加えて、芳香族ジハライド化合物を用いてカップリング重合反応させ、所望の分子量のポリアリーレンを得ることを特徴とするポリアリーレンの製造方法を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、生成するポリアリーレンの分子量を的確に調節することができ、重合反応開始前に添加する重合制御剤の量を調整するという方法であり、実施が容易であることから、所望の分子量のポリアリーレンを得る製造方法として有用である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明に係るポリアリーレンの製造方法について詳細に説明する。

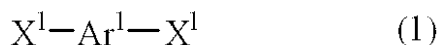
50

本発明は、遷移金属錯体存在下、芳香族ジハライド化合物を原料モノマーとして用いるカップリング重合反応で、所望の分子量のポリアリーレンを得る製造方法において、カップリング重合反応開始前に重合制御剤として、カルボキシ基、水酸基又はアミノ基を有する化合物及び水から選ばれる１種以上の化合物を加え、重合制御剤の量と生成するポリアリーレンの分子量との関係を予め求めておき、該関係に基づき、所望の分子量が得られる量の重合制御剤を加えて、芳香族ジハライド化合物を用いてカップリング重合反応させるポリアリーレンの製造方法であり、当該製造方法によれば所望の分子量のポリアリーレンを得ることができる。

【 0 0 1 1 】

まず、カップリング重合反応に用いる芳香族ジハライド化合物について説明する。

本発明では、例えば、下記式（１）で示される化合物が用いられる。



（式中、 Ar^1 は、２価の芳香族基を表わす。

ここで、２価の芳香族基にある水素原子は、

フッ素原子、シアノ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数６～２０のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数６～２０のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数１～２０のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基及び炭素数６～２０のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数６～２０のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基及び炭素数６～２０のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数６～２０のアリールオキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基及び炭素数６～２０のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数２～２０のアシル基；

スルホン酸基若しくはその塩又は連結基を介したスルホン酸若しくはその塩；及び、スルホン酸エステル基又は連結基を介したスルホン酸エステル基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

X^1 は塩素、臭素又はヨウ素原子を表わす。）

【 0 0 1 2 】

前記式（１）で示される芳香族ジハライド化合物において、 Ar^1 としては、フェニレン、ビフェニリレン、ナフチレン、フルオレンジイルなどの炭化水素系芳香族基、ピリジンジイル、キノキサリンジイル、チオフェンジイルなどのヘテロ芳香族基などが挙げられるが、好ましくは、炭化水素系芳香族基が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

Ar^1 は、重合に関与しない置換基を有していてもよく、その例としては、フッ素原子、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数６～２０のアリールオキシ基、炭素数２～２０のアシル基又はシアノ基、スルホン酸若しくはその塩又は連結基を介したスルホン酸若しくはその塩、スルホン酸エステル基又は連結基を介したスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、上述のように、これらのアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基又はアシル基は上述したような置換基を有していてもよい。

【 0 0 1 4 】

ここで、炭素数１～２０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基

10

20

30

40

50

、*n*-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基等の直鎖状、分枝鎖状若しくは環状の炭素数1~20のアルキル基が挙げられる。

【0015】

炭素数1~20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-イコシルオキシ基等の直鎖状、分枝鎖状若しくは環状の炭素数1~20のアルコキシ基が挙げられる。

10

【0016】

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

20

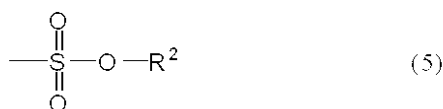
【0017】

炭素数2~20のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基等の炭素数2~20の脂肪族若しくは芳香族アシル基が挙げられる。

【0018】

スルホン酸若しくはその塩、スルホン酸エステル基は、例えば、式(5)

30



(式中、 R^2 は、水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基を表わす。ここで、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基は、フッ素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数2~20のアシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい。)

40

で示される置換基が挙げられる。なお、 R^2 がイオンである場合は、 $-\text{SO}_3^-$ とイオン結合により結合している。

【0019】

アルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられる。アルカリ土類金属イオンとしては、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等が挙げられる。アンモニウムイオンとしては、メチルアンモニウムイオン等があげられる。なお、 R^2 がアルカリ土類金属イオンのような2価のカチオンである場合は、電氣的に中性になるように、 $-\text{SO}_3^-$ とイオン結合している。

50

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

炭素数 6 ~ 20 のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基、2-アントリル基等が挙げられる。

10

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

また、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる基を置換基として有してもよい。

【0020】

連結基を介したスルホン酸若しくはその塩としては、例えば炭素数 1 ~ 20 のアルキレン；炭素数 1 ~ 20 のオキシアルキレン；フェニレン、ナフチレンなどのアリーレン；メチレンフェニレン；ジメチレンフェニレン；炭素数 7 ~ 20 のカルボニルアリーレン等の連結基を介したスルホン酸若しくはその塩が挙げられる。

20

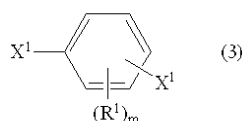
【0021】

連結基を介したスルホン酸エステルとしては、例えば炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、炭素数 1 ~ 20 のオキシアルキレン、フェニレン、ナフチレンなどのアリーレン、メチレンフェニレン、ジメチレンフェニレン、炭素数 7 ~ 20 のカルボニルアリーレン等の連結基を介したスルホン酸エステル基が挙げられる。

【0022】

式(1)で示される芳香族ジハライド化合物の好ましい例としては、例えば下記式(3)で示される化合物又は式(4)で示される化合物が挙げられる。

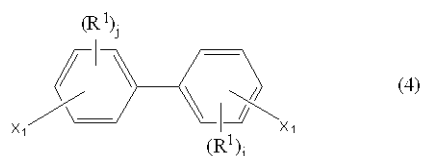
30



(式中、 X^1 は前記と同じ意味を表す。 R^1 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアシル基又はシアノ基、スルホン酸若しくはその塩又は連結基を介したスルホン酸若しくはその塩、スルホン酸エステル基又は連結基を介したスルホン酸エステル基を表わす。 m は 0 ~ 4 を表わし、 m が 2 以上である場合、複数ある R^1 は同じでも異なってもよい。)

で示される化合物；

40



(式中、 X^1 、 R^1 は前記と同一の意味を表わし、 j は、それぞれ独立に0～4の整数を表わす。2つの j の合計が2以上である場合、複数ある R^1 は同じでも異なってもよい。)

10

【0023】

ここで、 X^1 の具体例としては、前記と同じものが挙げられる。また R^1 における、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～20のアシル基又はシアノ基、スルホン酸若しくはその塩又は連結基を介したスルホン酸若しくはその塩、スルホン酸エステル基又は連結基を介したスルホン酸エステル基についても前記と同じものが挙げられる。

【0024】

式(3)で示される化合物の代表例としては、例えば、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1,3-ジブロモベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、1,3-ジヨードベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、2,4-ジブロモトルエン、2,5-ジブロモトルエン、3,5-ジブロモトルエン、2,4-ジヨードトルエン、2,5-ジヨードトルエン、3,5-ジヨードトルエン、1,3-ジクロロ-4-メトキシベンゼン、1,4-ジクロロ-3-メトキシベンゼン、1,3-ジブロモ-4-メトキシベンゼン、1,4-ジブロモ-3-メトキシベンゼン、1,3-ジヨード-4-メトキシベンゼン、1,4-ジヨード-3-メトキシベンゼン、1,3-ジクロロ-4-アセトキシベンゼン、1,4-ジクロロ-3-アセトキシベンゼン、1,3-ジブロモ-4-アセトキシベンゼン、1,4-ジブロモ-3-アセトキシベンゼン、1,3-ジヨード-4-アセトキシベンゼン、1,4-ジヨード-3-アセトキシベンゼン、2,5-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジブロモベンゾフェノン、2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2,5-ジブロモ-4'-フェノキシベンゾフェノン、

20

30

【0025】

2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウム、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸リチウム、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソプロピル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 n -オクチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 n -ペンタデシル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 n -イコシル、 N,N -ジエチル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、 N,N -ジイソプロピル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、 N -(2,2-ジメチルプロピル)-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、 N - n -ドデシル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、 N - n -イコシル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソプロピル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 n -オクチル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 n -ペンタデシル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 n -イコシル、

40

【0026】

2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸、2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸ナトリウム、2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸カリウム、2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸

50

10

20

30

40

50

4 - (2 , 5 - ジクロロベンゾイル) ベンゼンスルホン酸 (2 , 2 - ジメチルプロピル)
、 4 - (2 , 5 - ジブロモベンゾイル) ベンゼンスルホン酸 (2 , 2 - ジメチルプロピル)
、 4 - (2 , 5 - ジヨードベンゾイル) ベンゼンスルホン酸 (2 , 2 - ジメチルプロピル)
、 3 - (2 , 5 - ジクロロベンゾイル) ベンゼンスルホン酸 (2 , 2 - ジメチルプロピル)
、 3 - (2 , 5 - ジブロモベンゾイル) ベンゼンスルホン酸 (2 , 2 - ジメチルプロ

ロピル)、3-(2,5-ジヨードベンゾイル)ベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)等が挙げられる。

【0030】

かかるジハロベンゼン化合物は、市販品として入手できるものを用いてもよいし、例えば、特開2007-284653号公報に記載の方法に準じて製造してもよい。

【0031】

式(4)で示される化合物の代表例としては、例えば、2,2'-ジクロロビフェニル、2,2'-ジブロモビフェニル、2,2'-ジヨードビフェニル、3,3'-ジクロロビフェニル、3,3'-ジブロモビフェニル、3,3'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジブロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、

10

【0032】

4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸カリウム、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸リチウム、4,4'-ジクロロビフェニル-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジクロロビフェニル-3,3'-ジスルホン酸ナトリウム、4,4'-ジクロロビフェニル-3,3'-ジスルホン酸カリウム、4,4'-ジクロロビフェニル-3,3'-ジスルホン酸リチウム、

【0033】

4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸カリウム、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸リチウム、4,4'-ジブロモビフェニル-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジブロモビフェニル-3,3'-ジスルホン酸ナトリウム、4,4'-ジブロモビフェニル-3,3'-ジスルホン酸カリウム、4,4'-ジブロモビフェニル-3,3'-ジスルホン酸リチウム、

20

【0034】

4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジメチル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジエチル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-プロピル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソプロピル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-ブチル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソブチル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジシクロヘキシル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-オクチル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-ペンタデシル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-イコシル)、

30

【0035】

4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジメチル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジエチル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-プロピル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソプロピル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-ブチル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソブチル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジシクロヘキシル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-オクチル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-ペンタデシル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-イコシル)、

40

【0036】

4,4'-ジクロロビフェニル-3,3'-ジスルホン酸ジメチル、4,4'-ジクロロ

50

ビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジエチル、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - プロピル)、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジイソプロピル、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - ブチル)、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジイソブチル、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (2, 2 - ジメチルプロピル)、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジシクロヘキシル、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - オクチル)、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - ペンタデシル)、4, 4' - ジクロロビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - イコシル)、

【0037】

10

4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジメチル、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジエチル、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - プロピル)、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジイソプロピル、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - ブチル)、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジイソブチル、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (2, 2 - ジメチルプロピル)、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジシクロヘキシル、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - オクチル)、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - ペンタデシル)、4, 4' - ジブromoビフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸ジ (n - イコシル) が挙げられる。かかるジハロビフェニル化合物は、市販品として入手できるものを用いてもよいし、例えば、特開 2007 - 270118 号公報に記載の方法に準じて製造してもよい。

20

【0038】

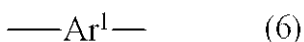
式 (1) で示される化合物を含む芳香族ジハライド化合物をカップリング重合反応させることにより、ポリアリーレンを製造することができる。また、式 (1) で示される化合物のみをカップリング重合反応させることにより、ポリアリーレンを製造することもできる。

【0039】

以下、かかるポリアリーレン及びその製造方法について説明する。

かかるポリアリーレンの具体例としては、式 (6)

30

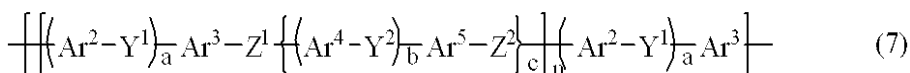


(式中、Ar¹ は前記と同一の意味を表わす。)

で示される繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 (6) と略記する。) を含むポリアリーレン;

上記繰り返し単位 (6) のみからなるポリアリーレン;

前記繰り返し単位 (6) と式 (7)



40

(式中、a、b 及び c は、同一又は相異なって、0 又は 1 を表わし、n は 5 以上の整数を表わす。Ar²、Ar³、Ar⁴ 及び Ar⁵ は、同一又は相異なって、2 価の芳香族基を表わす。

ここで、2 価の芳香族基にある水素原子は、

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基;

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有してい

50

てもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基；及び

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる基を置換基として有していてもよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基

からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

Y¹ 及び Y² は、同一又は相異なって、単結合、カルボニル基、スルホニル基、2, 2 - イソプロピリデン基、2, 2 - ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン - 9, 9 - ジイル基を表わす。

Z¹ 及び Z² は、同一又は相異なって、酸素又は硫黄原子を表わす。X² は塩素、臭素又はヨウ素原子を表わす。）

で示されるセグメント（以下、セグメント（7）と略記する。）と、を含むポリアリーレン等が挙げられる。

【0040】

かかる繰り返し単位（6）を含むポリアリーレンは、通常該繰り返し単位（6）が少なくとも 2 個連続している。

繰り返し単位（6）を含むポリアリーレンは、繰り返し単位（6）以外の繰り返し単位やセグメントを含んでいてもよい。

【0041】

繰り返し単位（6）とセグメント（7）とを含むポリアリーレンは、繰り返し単位（6）とセグメント（7）のみからなるポリアリーレンであってもよいし、繰り返し単位（6）とセグメント（7）に加えて、繰り返し単位（6）とセグメント（7）以外の繰り返し単位やセグメントを含んでいてもよい。

【0042】

これらポリアリーレンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常 1,000 ~ 1,000,000 である。

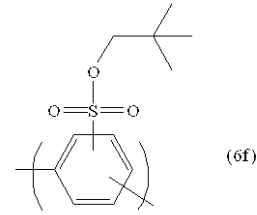
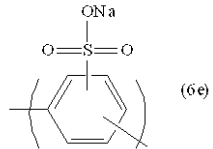
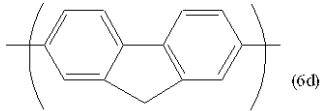
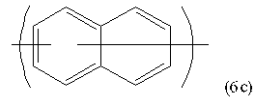
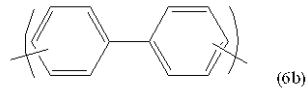
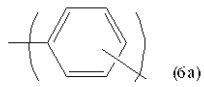
【0043】

繰り返し単位（6）の具体例としては、例えば、下記式（6a）~（6i）で示される繰り返し単位が挙げられる。

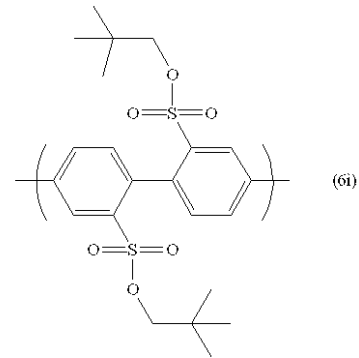
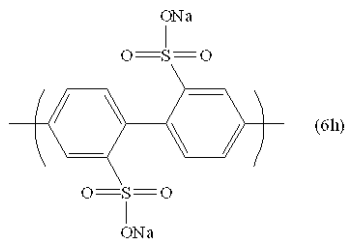
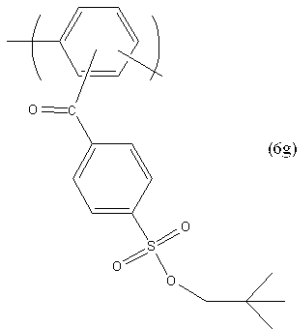
10

20

30



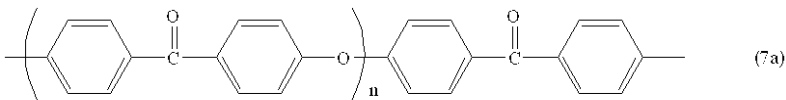
10



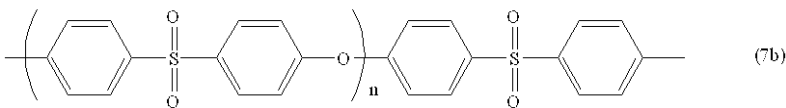
20

【 0 0 4 4 】

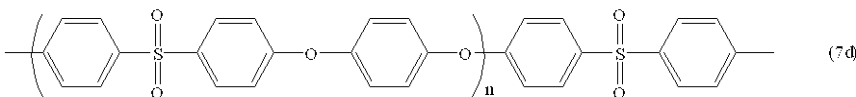
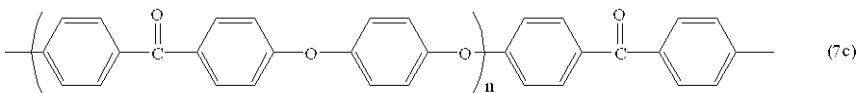
セグメント (7) の具体例としては、下記式 (7 a) ~ (7 x) で示されるセグメントが挙げられる。なお、下記式中、 n は上記と同一の意味を表わし、 n は 5 以上が好ましく、より好ましくは 10 以上である。かかるセグメント (7) のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常 2 , 0 0 0 以上であり、好ましくは 3 , 0 0 0 以上である。



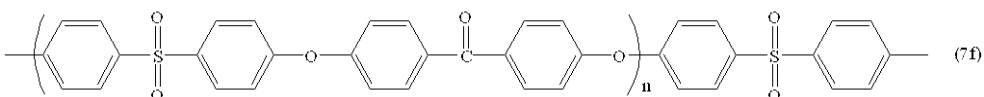
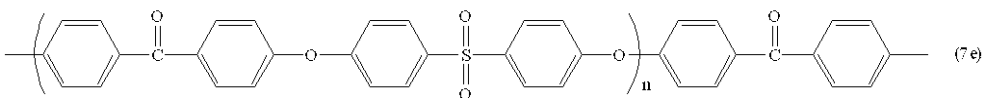
30



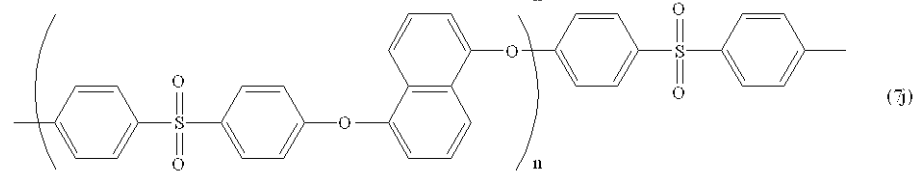
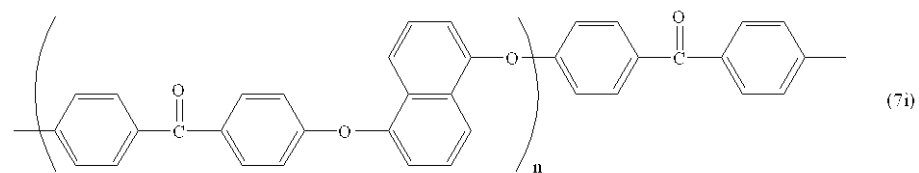
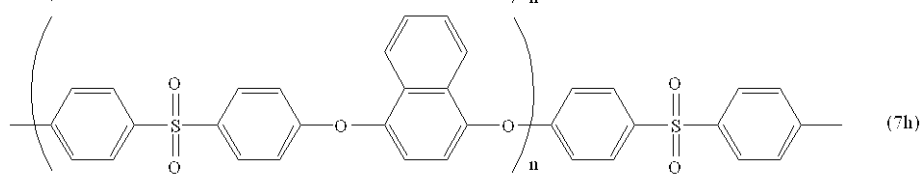
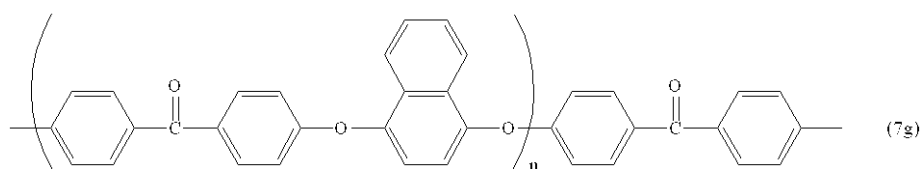
【 0 0 4 5 】



40



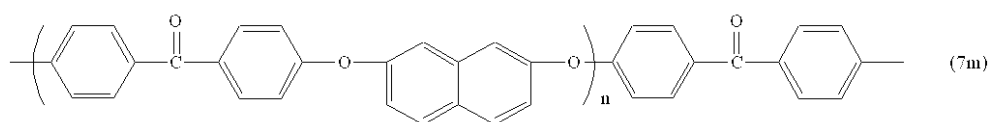
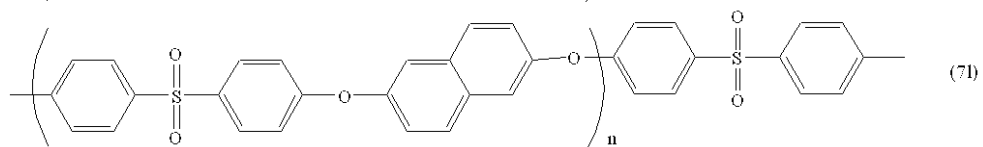
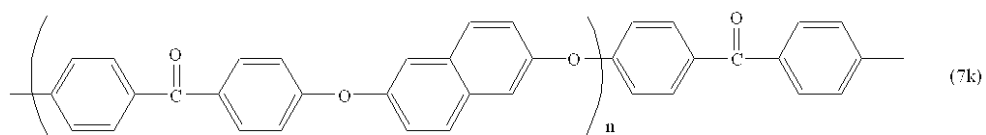
【 0 0 4 6 】



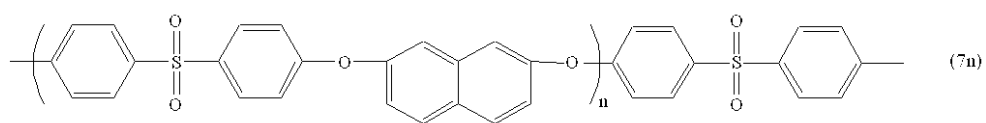
10

【 0 0 4 7 】

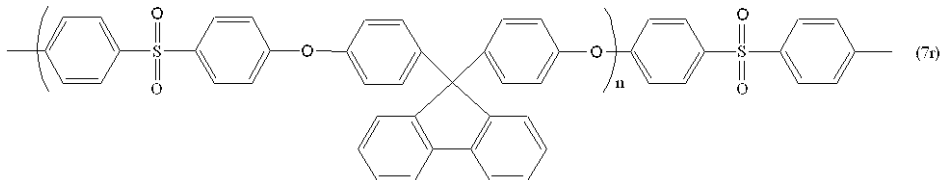
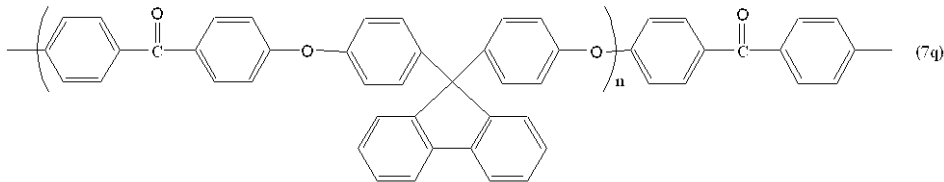
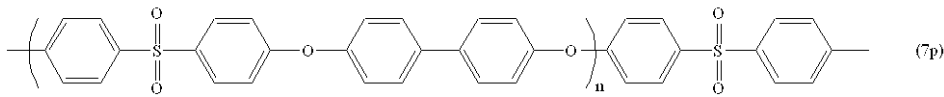
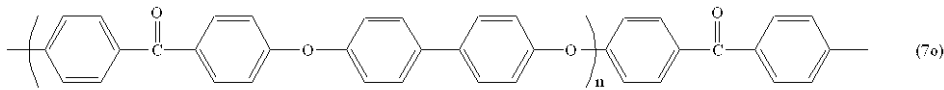
20



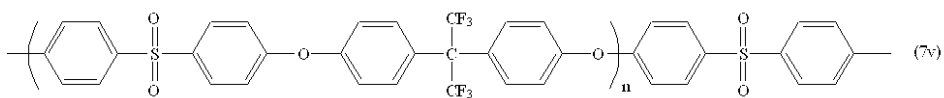
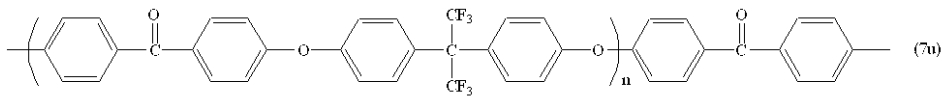
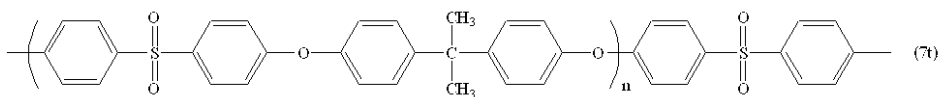
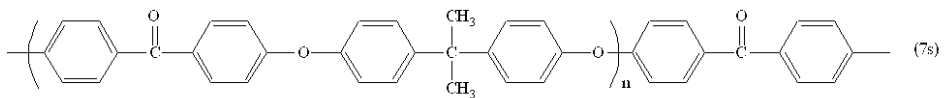
30



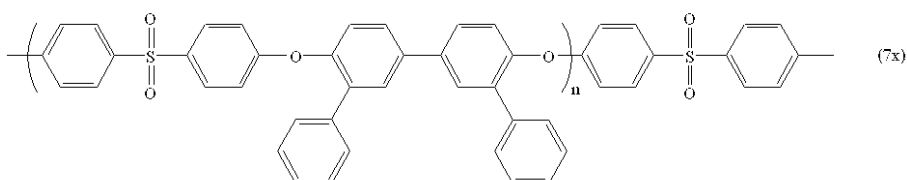
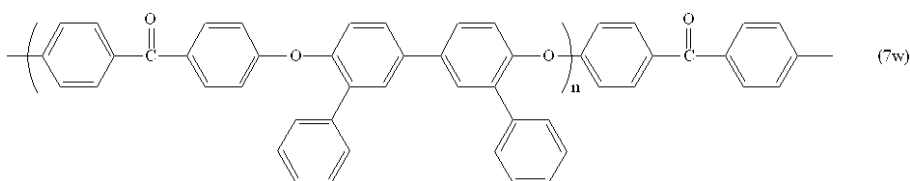
【 0 0 4 8 】



【 0 0 4 9 】



【 0 0 5 0 】



【 0 0 5 1 】

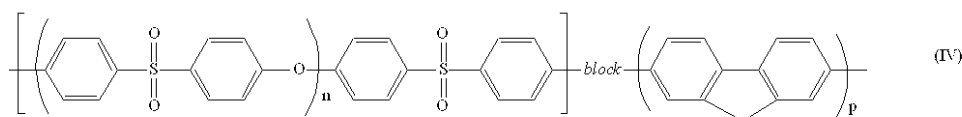
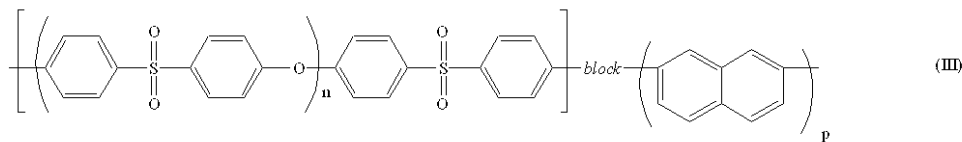
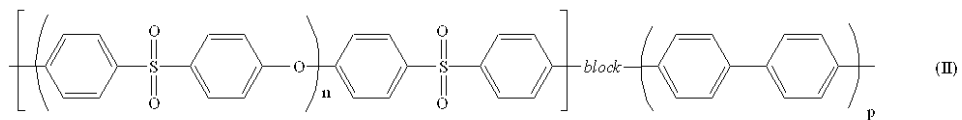
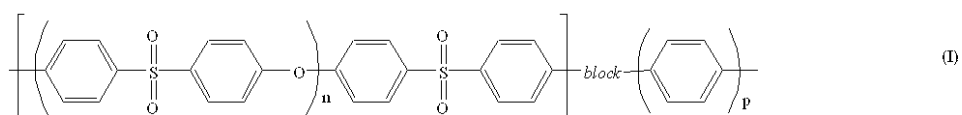
繰り返し単位 (6) とセグメント (7) とを含むポリアリーレンとしては、例えば、前記式 (6 a) ~ (6 i) で示される繰り返し単位のうちのいずれか一つの繰り返し単位と前記式 (7 a) ~ (7 x) で示されるセグメントのうちのいずれか一つのセグメントとを含むポリアリーレンが挙げられる。具体的には、例えば、下記式 (I) ~ (X) で示されるポリアリーレンが挙げられる。ここで、下記式中、n は前記と同一の意味を表わし、p は 2 以上の整数を表わす。

10

20

30

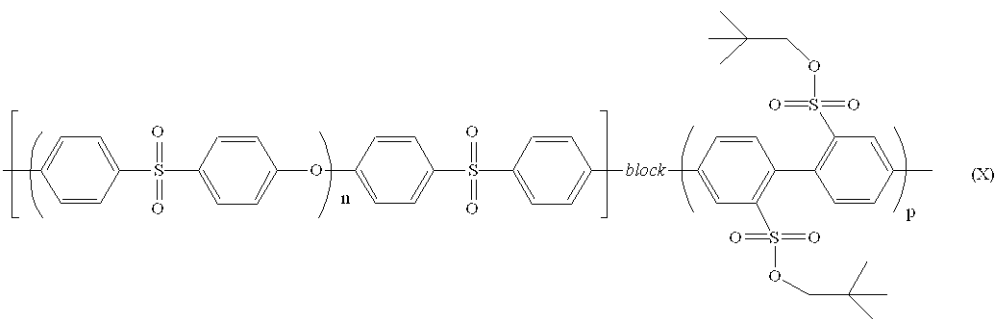
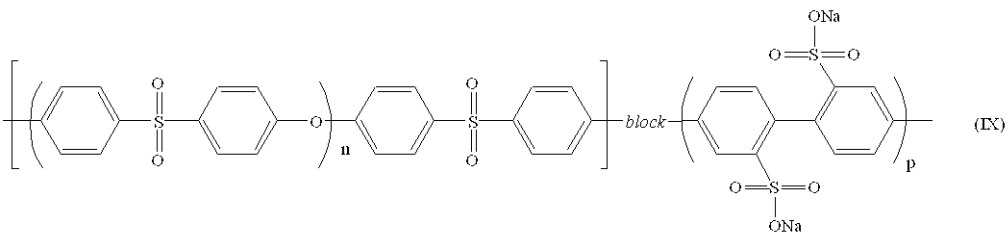
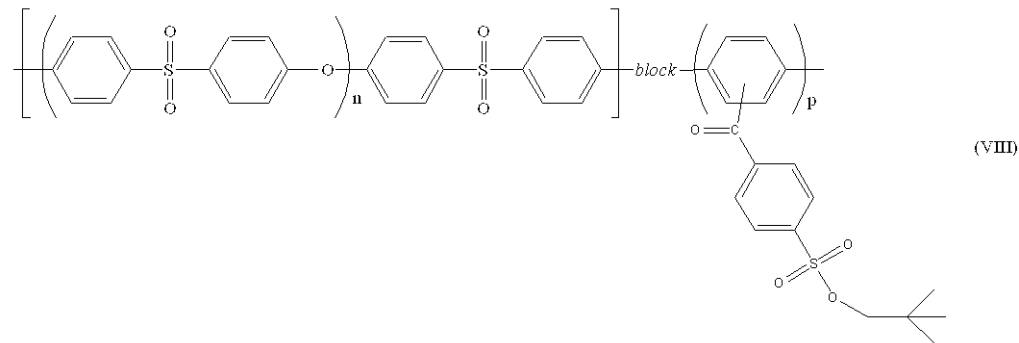
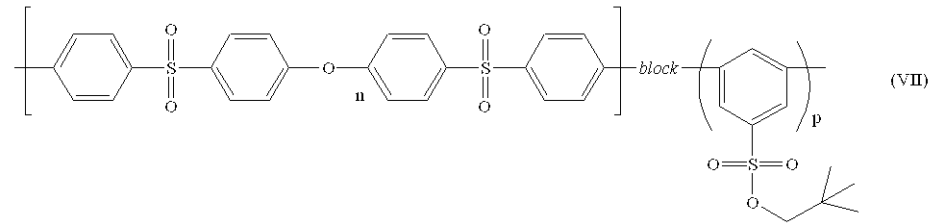
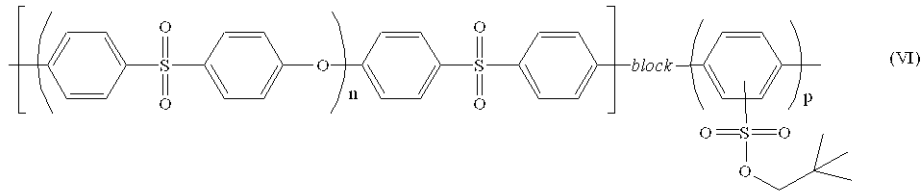
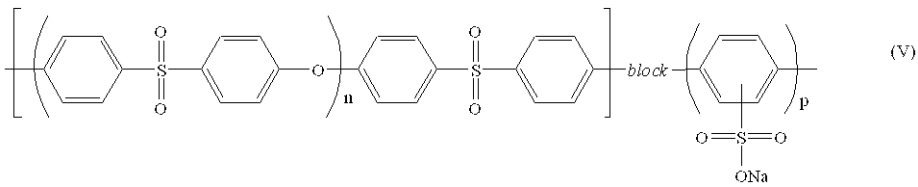
40



10

20

【 0 0 5 2 】



10

20

30

40

【0053】

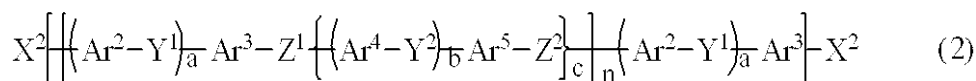
繰り返し単位(6)とセグメント(7)とを含むポリアリーレン中の繰り返し単位(6)の含有量は、当該ポリアリーレンの総重量を基準として、5重量%以上、95重量%以下が好ましく、30重量%以上、90重量%以下がより好ましい。繰り返し単位(6)とセグメント(7)とを含むポリアリーレン中のセグメント(7)の含有量は、当該ポリアリーレンの総重量を基準として、5重量%以上、95重量%以下が好ましく、10重量%以上、70重量%以下がより好ましい。

【0054】

50

繰返し単位(6)を含むポリアリーレンは、式(1)で示される化合物を含む芳香族ジハライド化合物を、遷移金属錯体の共存下にカップリング重合させることにより製造することができる。

繰返し単位(6)のみからなるポリアリーレンは、式(1)で示される化合物のみを、遷移金属錯体の存在下にカップリング重合させることにより製造することができる。繰返し単位(6)とセグメント(7)とを含むポリアリーレンは、式(1)で示される化合物と式(2)



10

(式中、a、b、c、n、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Y¹、Y²、Z¹及びZ²は前記と同一の意味を表わす。X²は塩素、臭素又はヨウ素原子を表わす。)

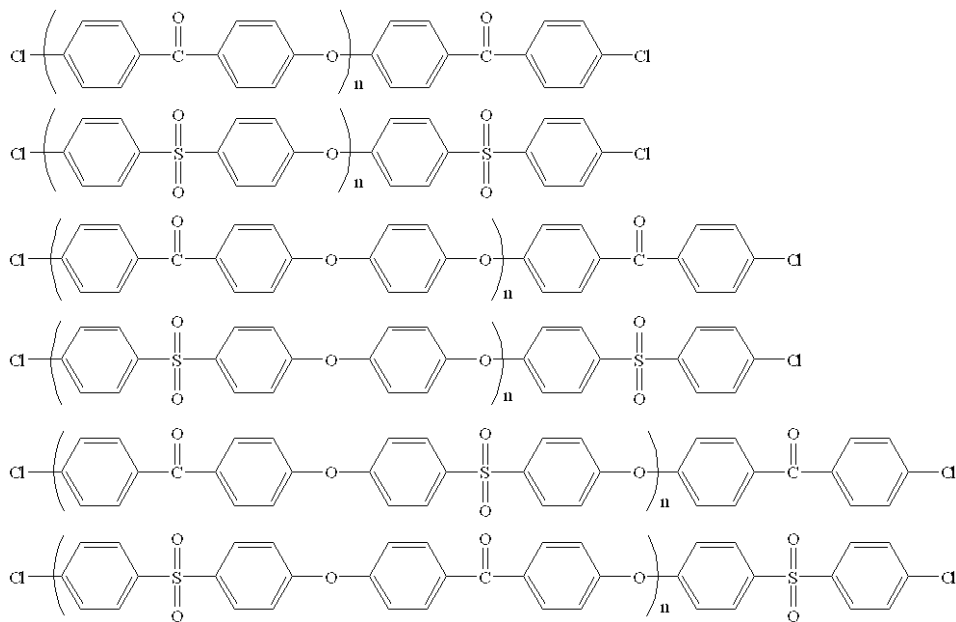
で示される化合物(以下、化合物(2)と略記する。)と、を含む芳香族ジハライド化合物を、遷移金属錯体の共存下にカップリング重合させることにより製造することができる。

また、式(1)で示される芳香族ジハライド化合物のみを遷移金属錯体の共存下にカップリング重合させた後、化合物(2)を加えてさらに重合反応を行うことにより、繰返し単位(6)とセグメント(7)とを含むポリアリーレンを製造することもできる。

【0055】

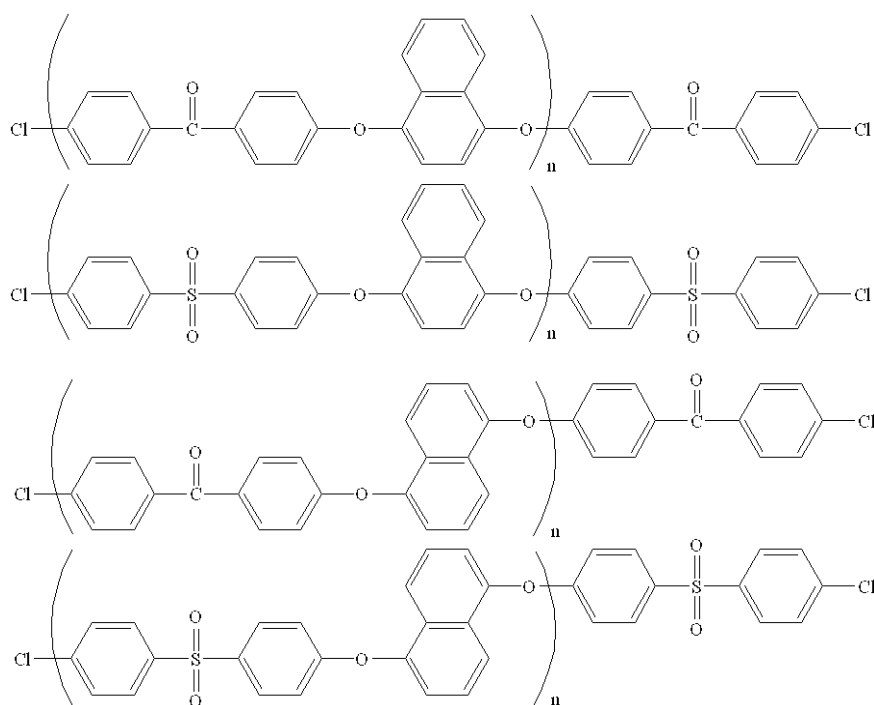
20

化合物(2)としては、例えば、下記に示す化合物及び下記に示す化合物の両末端の塩素原子が臭素原子に代わった化合物等が挙げられる。



30

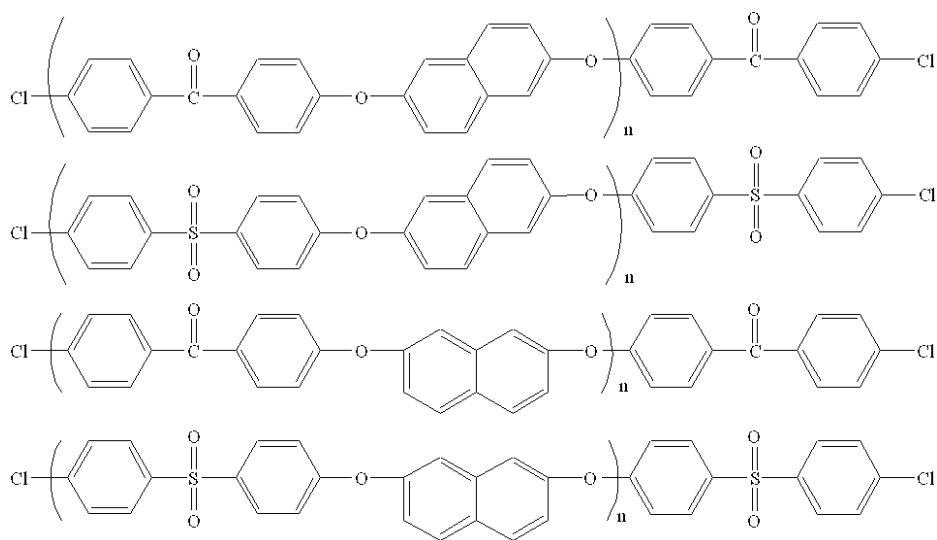
【0056】



10

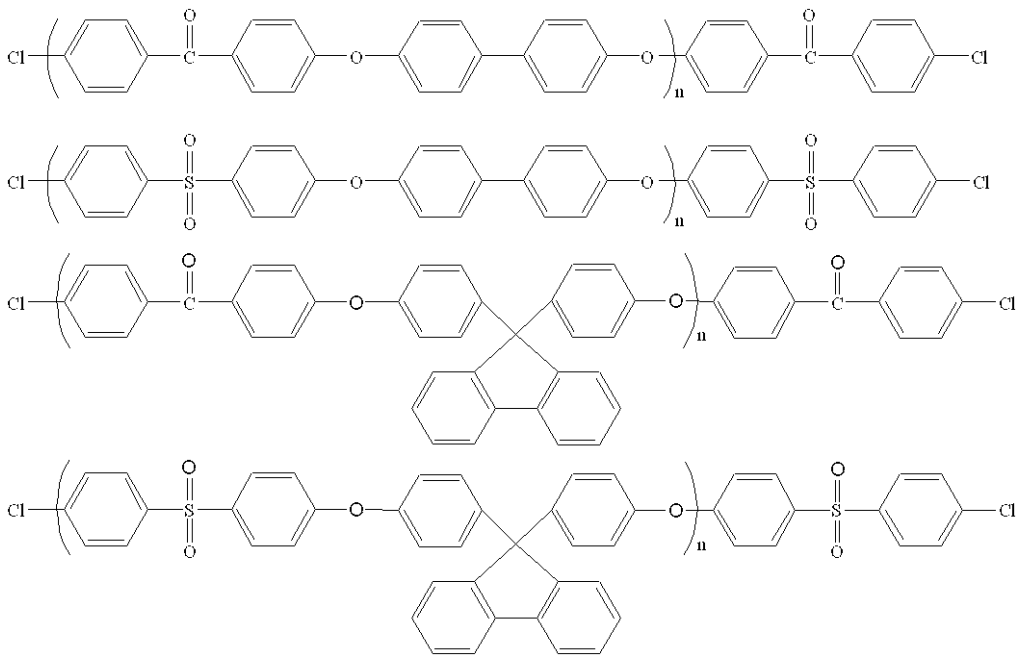
【 0 0 5 7 】

20



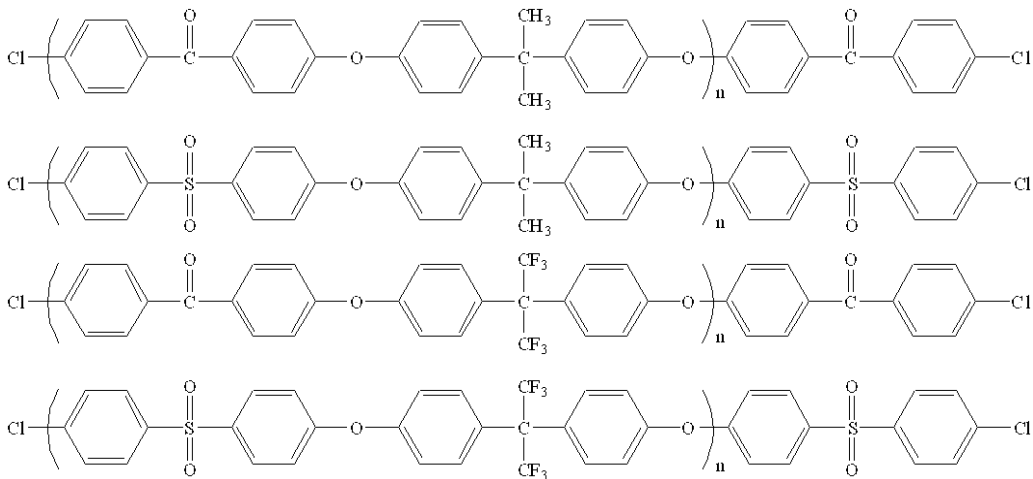
30

【 0 0 5 8 】



10

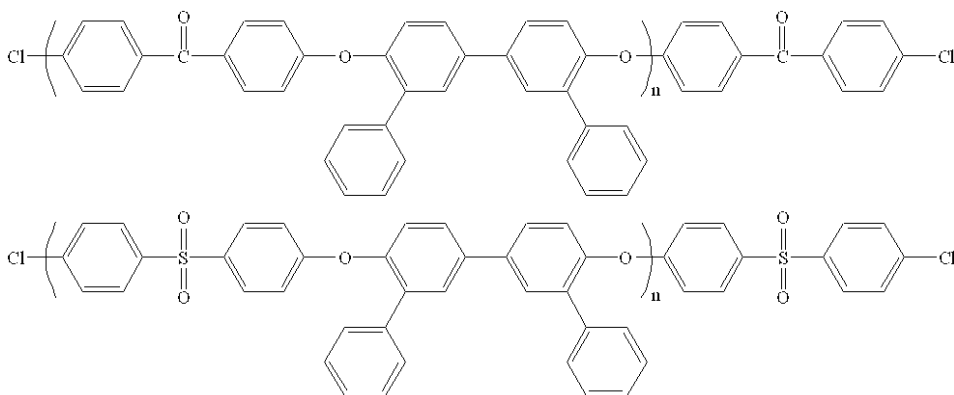
【 0 0 5 9 】



20

30

【 0 0 6 0 】



40

かかる化合物(2)は、例えば、日本特許第2745727号明細書等に記載の公知の方法に準じて製造したものを用いてもよいし、市販されているものを用いてもよい。市販されているものとしては、例えば、住友化学株式会社製スミカエクセルPES等が挙げられる。

化合物(2)としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量が2,000以上のものを用いることが好ましく、3,000以上であるものがより好ましい。

【 0 0 6 1 】

50

式(1)で示される化合物の含量を適宜調整することにより、得られるポリアリーレン中の繰り返し単位(6)の含量を調整することができる。

【0062】

本発明で用いられる遷移金属錯体としては、例えば、ニッケル錯体、パラジウム錯体、白金錯体、銅錯体等が挙げられる。また、これら遷移金属錯体としては、中心金属がゼロ価の遷移金属錯体が好ましく、ゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体のようなゼロ価遷移金属錯体が好ましく用いられ、ゼロ価ニッケル錯体がより好ましい。

ゼロ価遷移金属錯体は、市販品や別途合成したものを重合反応系に供してもよいし、重合反応系中で還元剤の作用で、系中で遷移金属化合物から発生させてもよい。後者の場合、具体的には、遷移金属化合物を、還元剤の作用で、ゼロ価遷移金属錯体とする方法がある。

10

いずれの場合でも、該遷移金属錯体の配位子となり得る化合物(以下、配位子化合物という)を添加することが、収率向上の観点から好ましい。

【0063】

ここで、ゼロ価ニッケル錯体としては、例えば、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)、ニッケル(0)(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)、ニッケル(0)テトラキス(トリフェニルホスフィン)等のゼロ価ニッケル化合物が挙げられ、中でも、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)が好ましい。

【0064】

また、還元剤の作用で、遷移金属化合物からゼロ価遷移金属錯体を発生させる場合において、使用される遷移金属化合物としては、通常、2価の遷移金属化合物が用いられるが0価のものも用いることができる。なかでも、ニッケル化合物が好ましく、2価ニッケル化合物が好ましい。2価ニッケル化合物としては、ハロゲン化ニッケル(例えば、フッ化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル等)、ニッケルカルボン酸塩(例えば、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル等)、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、(ジメトキシエタン)塩化ニッケル等の2価ニッケル化合物が挙げられ、ハロゲン化ニッケルが好ましい。

20

【0065】

ニッケル化合物の使用量が少ないと、分子量の小さいポリアリーレンが得られやすく、また、使用量が多いと、分子量の大きいポリアリーレンが得られやすいため、目的とするポリアリーレンの分子量に応じて、ニッケル化合物の使用量を決めればよい。ニッケル化合物の使用量は、通常、原料モノマー1モルに対して、0.01~5モルである。

30

ここで、原料モノマーとは、芳香族ジハライド化合物(1)等のカップリング重合反応に関与する化合物を意味する。

【0066】

配位子化合物として、含窒素二座配位子を添加してカップリング重合反応を実施することが好ましい。含窒素二座配位子としては、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられ、2,2'-ビピリジンが好ましい。含窒素二座配位子を用いる場合のその使用量は、ニッケル化合物1モルに対して、通常0.2~2モル、好ましくは1~1.5モルである。

40

【0067】

還元剤としては、亜鉛、マグネシウム、水素化ナトリウム、リチウムアルミニウムヒドライドなどが挙げられ、亜鉛が好ましい。亜鉛は、通常粉末状のものが用いられる。亜鉛を用いる場合のその使用量は、原料モノマー1モルに対して、通常1モル以上であり、その上限は特に制限されないが、多すぎると、カップリング重合反応後の後処理が面倒になり、また経済的にも不利になるため、実用的には10モル以下、好ましくは5モル以下である。

【0068】

また、遷移金属錯体として、ゼロ価ニッケル化合物を用いる場合であって、ゼロ価ニッケ

50

ル化合物の使用量が、原料モノマー 1 モルに対して、1 モル未満であるときは、亜鉛の共存下に重合反応が実施される。亜鉛は、通常粉末状のものが用いられる。亜鉛を用いる場合のその使用量は、原料モノマー 1 モルに対して、通常 1 モル以上であり、その上限は特に制限されないが、多すぎると、重合反応後の後処理が面倒になり、また経済的にも不利になるため、実用的には 10 モル以下、好ましくは 5 モル以下である。

【0069】

カップリング重合反応は、通常溶媒の存在下を実施される。溶媒としては、原料モノマー及び生成するポリアリーレンが溶解し得る溶媒であればよい。かかる溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン等のエーテル溶媒；ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。かかる溶媒は、単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。なかでも、エーテル溶媒及び非プロトン性極性溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン及び N, N - ジメチルアセトアミドがより好ましい。溶媒の使用量は、多すぎると、分子量の小さなポリアリーレンが得られやすく、少なすぎると、反応混合物の性状が悪くなりやすいため、原料モノマーに対して、通常 1 ~ 200 重量倍、好ましくは 5 ~ 100 重量倍である。

10

【0070】

カップリング重合反応は、通常、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で実施される。重合温度は、通常 0 ~ 250 であり、好ましくは 0 ~ 100 である。重合時間は、通常 0.5 ~ 48 時間である。

20

【0071】

このようにして、前記式(1)で示される化合物を重合させることにより、ポリアリーレンを含む重合溶液が得られる。目的とする分子量のポリアリーレンを得るためには、重合制御剤の量と分子量の関係を予め求めておき、目的とする分子量となる量の重合制御剤を加えて重合を開始させることで、目的とする分子量のポリアリーレンを的確に得ることができる。

【0072】

本発明では、重合制御剤として、カルボキシル基、水酸基又はアミノ基を有する化合物から選ばれる 1 種以上の化合物及び水が用いられる。

30

本発明において用いることができる重合制御剤の例として下記の化合物を挙げることができる。

蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、メタクリル酸、イソ酪酸、イタコン酸、オクチル酸、オレイン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコンン酸、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、フルオロ酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸等のカルボキシル基を有する化合物；

メタノール、エタノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の水酸基を有する化合物；

40

グリコール酸、乳酸、2 - ヒドロキシ酪酸、乳酸エチル、グリセリン酸、ヒドロキシマロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸類などのカルボキシル基及び水酸基を有する化合物；

メチルアミン、アリルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、t - ブチルアミン、3 - メトキシプロピルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエレントリアミン等のアミン化合物などのアミノ基を有する化合物；

水などが好適に使用できる。

50

【 0 0 7 3 】

上記に例示した水以外の重合制御剤は水分を含有している場合があり、さらにその水分含有量がロット毎に異なることがある。この場合、ロット毎に、カルボキシル基、水酸基又はアミノ基を有する化合物の含有量と、水の含有量とをそれぞれ分析し、求められた含有量から重合制御剤の使用量を調整することになる。このような煩雑な操作により重合制御剤の使用量を決定することなく、使用量を調整することができる点で、該重合制御剤としては水が好ましい。

【 0 0 7 4 】

重合反応終了後、例えば、生成したポリアリーレンが溶解しない溶媒若しくは溶解しにくい溶媒と反応混合物を混合してポリアリーレンを析出させ、析出したポリアリーレンを濾過により、反応混合物から分離することにより、ポリアリーレンを取り出すことができる。

また、生成したポリアリーレンが溶解しない溶媒若しくは溶解しにくい溶媒と反応混合物を混合した後、塩酸等の酸の水溶液を加え、析出したポリアリーレンを濾過により、反応混合物から分離してもよい。

得られたポリアリーレンの分子量や構造は、ゲル浸透クロマトグラフィ、NMR等の通常の分析手段により分析することができる。生成したポリアリーレンを溶解しない溶媒若しくは溶解しにくい溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル等が挙げられ、水及びメタノールが好ましい。

【 0 0 7 5 】

このようなポリアリーレンの製造方法において、重合制御剤の量と生成するポリアリーレンの分子量との関係を予め求めておくことに関して説明する。

まず、上述したように、使用する原料モノマーの種類、当該原料モノマー1モルに対する遷移金属錯体の使用量、配位子化合物を使用する場合は遷移金属錯体の使用量を基準として求められる使用量、使用する溶媒の種類及びその量（原料モノマーに対する重量比により算出）を決めておく。そして、重合制御剤の使用量を変更したカップリング重合反応の予備実験を実施する。なお、該予備実験における重合制御剤の使用量は、原料モノマー1モルに対して、0.001～20モルの範囲で数点選択する。重合制御剤の使用量は、原料モノマー1モルに対して、0.01～5モルの範囲から数点選択することが好ましい。重合制御剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。2種以上組み合わせて用いた場合には、合計量が上記範囲となる量とする。さらに、この複数の予備実験においては、それぞれ重合温度及び重合時間を同じにしておく。このようにして、予備実験を行い、得られたポリアリーレンの分子量を求める。分子量はゲル浸透クロマトグラフィを用いて求めればよい。このようにして複数の予備実験を行い、原料モノマー1モルに対する重合制御剤の使用量と、得られたポリアリーレンの分子量の結果から、重合制御剤使用量及びポリアリーレン分子量の関係を求める。通常、該重合制御剤使用量が多くなるにしたがって、ポリアリーレン分子量は低下する傾向が認められ、該重合制御剤使用量をx軸に、ポリアリーレン分子量をy軸にプロットしたグラフを作成すれば、これらは負の相関を示すものとなる。このようにして求められた関係を用いて、すなわちグラフから所望の分子量のポリアリーレンが得られる重合制御剤使用量を求めておいてから、この重合制御剤使用量をカップリング重合条件に組み入れたポリアリーレンの製造（本製造）を実施する。通常、本実験は予備実験よりも、使用する原料モノマーの使用量が大になるが、遷移金属錯体及び配位子化合物の使用量は、原料モノマー1モルを基準にした比例計算により算出できる。本製造においては、上記予備実験により求められた関係により求められた分子量と同じになるので、所望のポリアリーレンを製造することが可能となる。

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。得られたポリアリーレンを、ゲル浸透クロマトグラフィにより分析し、分析結果からポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）を

算出した。

< 分析条件 >

測定装置：HLC-8220GPC（東ソー株式会社製）

カラム：TSK-GEL（東ソー株式会社製）

カラム温度：40

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

流量：0.5 mL/分

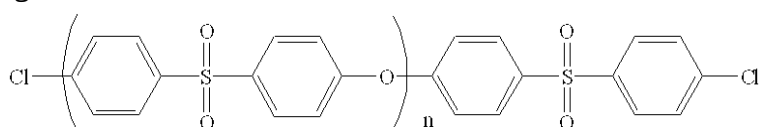
検出波長：300 nm

【0077】

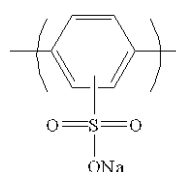
10

[先行実験 1]

窒素置換した反応容器を使用し、共沸蒸留装置を備えたフラスコに、ジメチルスルホキシド142 g、トルエン56 g、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム5.52 g、下記式

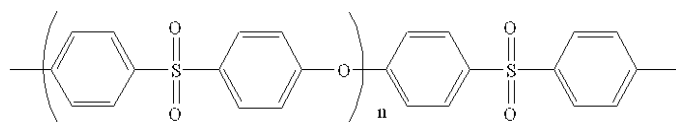


で示されるスミカエクセルPES 5200P（住友化学株式会社製；Mw = 63,000、Mn = 30,000；上記分析条件で測定）2.10 g、2,2'-ビピリジン9.32 gを入れて攪拌した。その後釜内を4~10 kPaに減圧し、バス温を100℃まで昇温してトルエンを加熱留去することで系内の水分を共沸脱水した後、65℃に冷却した。留去した溶媒量は116 gとなった。得られた溶液にジメチルスルホキシド60 gを入れ、水分測定を実施し、溶液の水分量が100~500 ppmになるように、上記の混合液中に水を添加し水分調整を実施した。水分調整後、これにビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）15.41 gを加え、次いで75℃に昇温して5時間重合反応を行うことで、下記式



30

で示される繰り返し単位と下記式



で示されるセグメントを含むポリアリーレンを得た。

40

水分量113 ppmの場合、得られたポリアリーレンのMwは281,000であった。

水分量210 ppmの場合、得られたポリアリーレンのMwは212,000であった。

水分量296 ppmの場合、得られたポリアリーレンのMwは189,000であった。

【0078】

[実施例 1]

先行実験1の結果より得られた水分量とMwの検量線より、Mw270,000狙いで、水分量132 ppmとした以外は、先行実験1と同様に実施したところ、得られたポリアリーレンのMwは272,000であった。表1及びグラフ1に結果をまとめた。

【0079】

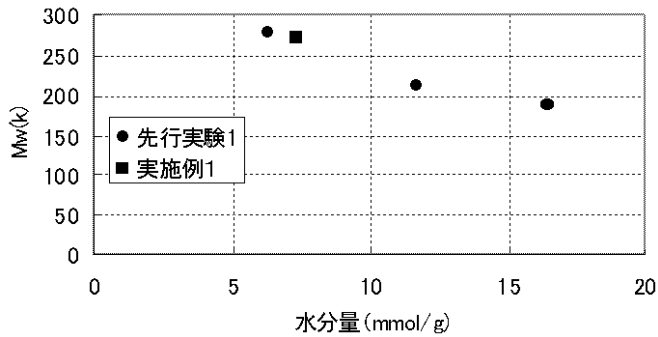
【表 1】

	先行実験1			実施例1
水分量(ppm)	113	210	296	132
水分量(mmol/g)	6.3	11.7	16.4	7.3
水分量(vsモノマー)	4.57mol%	8.50mol%	11.98mol%	5.34mol%
Mw	281k	212k	189k	272k

水分量 (v s モノマー) は、仕込んだ原料モノマーに対する水分量である。

【 0 0 8 0 】

[グラフ 1]



10

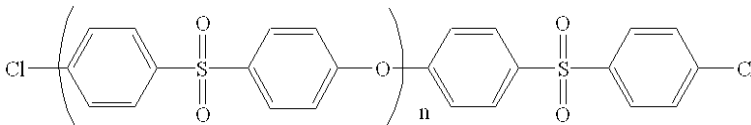
【 0 0 8 1 】

20

[先行実験 2]

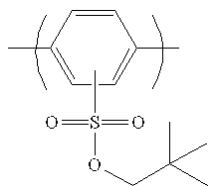
窒素置換した反応容器を使用し、無水塩化ニッケル 10.97 g とジメチルスルホキシド 110 g とを混合し、内温 70 に昇温し、1 時間攪拌した。これを 50 に冷却し、2, 2' - ピピリジン 14.54 g を加え、同温度で 10 分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

別途、窒素置換した反応容器を使用し、下記式



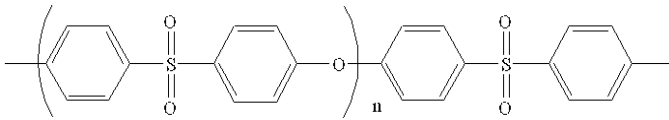
30

で示されるスミカエクスル PES 5200P (住友化学株式会社製; Mw = 63,000、Mn = 30,000: 上記分析条件で測定) 4.94 g と 2, 5 - ジクロロベンゼンスルホン酸 (2, 2 - ジメチルプロピル) 10.00 g とジメチルスルホキシド 150 g を混合後、50 に昇温し、1 時間攪拌した。得られた溶液に、亜鉛粉末 8.30 g を加えた。得られた混合溶液及び前記ニッケル含有溶液の水分測定を実施し、2 つの溶液を混合した溶液の水分量が 800 ~ 1800 ppm になるように、前記ニッケル含有溶液中に水分を添加し水分調整を実施した。水分調整後、混合溶液に前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、ついで 75 に昇温して 2 時間重合反応を行うことで、下記式



40

で示される繰り返し単位と下記式



で示されるセグメントを含むポリアリーレンを得た。

水分量 873 ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 305,000 であった。

水分量 1004 ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 276,000 であった。

水分量 1200 ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 250,000 であった。

水分量 1494 ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 208,000 であった。

【0082】

[実施例 2]

先行実験 2 の結果より得られた水分量と Mw の検量線より、Mw 260,000 狙いで、水分量 1077 ppm とした以外は、先行実験にと同様に実施したところ、得られたポリアリーレンの Mw は 260,000 であった。

表 2 及びグラフ 2 に結果をまとめた。

【0083】

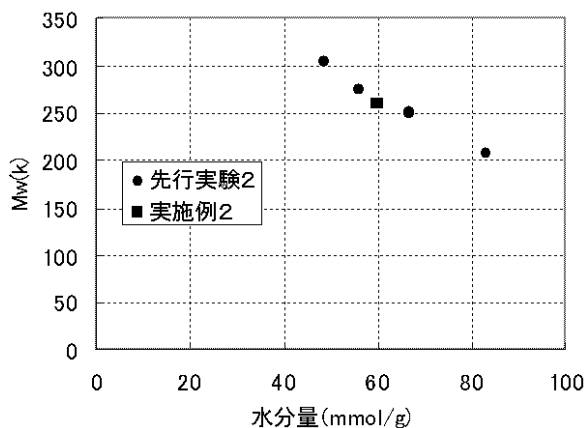
【表 2】

	先行実験 2				実施例 2
水分量(ppm)	873	1004	1200	1494	1077
水分量 (mmol/g)	48.5	55.8	66.7	83.0	59.8
水分量(vsモノマー)	44.07mol%	50.68mol%	60.58mol%	75.42mol%	54.37mol%
Mw	305k	276k	250k	208k	260k

水分量 (vs モノマー) は、仕込んだ原料モノマーに対する水分量である。

【0084】

[グラフ 2]

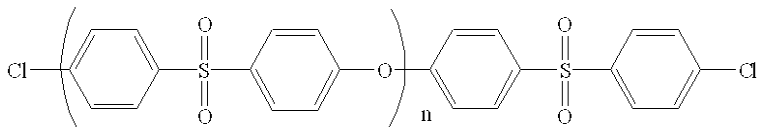


【0085】

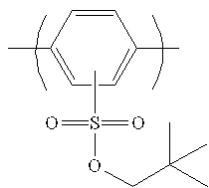
[先行実験 3]

窒素置換した反応容器を使用し、無水塩化ニッケル 10.97 g とジメチルスルホキシド 140 g とを混合し、内温 70 に昇温し、1 時間攪拌した。これを 50 に冷却し、2, 2'-ピピリジン 14.54 g を加え、同温度で 10 分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

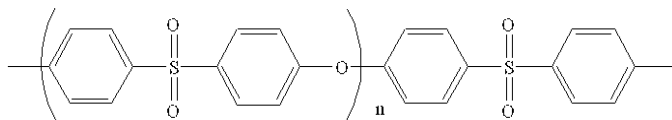
窒素置換した反応容器を使用し、下記式



で示されるスミカエクスル P E S 5 2 0 0 P (住友化学株式会社製 ; $M_w = 63,000$ 、 $M_n = 30,000$: 上記分析条件で測定) 4.94 g と 2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 (2,2-ジメチルプロピル) 10.00 g とジメチルスルホキシド 120 g を混合後、50 に昇温し、1 時間攪拌した。得られた溶液に、亜鉛粉末 8.30 g を加えた。得られた混合溶液及び前記ニッケル含有溶液の水分測定を実施し、2 つ混合した溶液の水分量が 700 ~ 900 ppm になるように、前記ニッケル含有溶液中に水分を添加し水分調整を実施した。続いて前記ニッケル含有溶液に、ニッケル溶液中のメタノール含量が 500 ~ 10000 ppm になるように、メタノールを添加した。メタノール含量調整後、混合溶液に前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、ついで 75 に昇温して 2 時間重合反応を行うことで、下記式



で示される繰り返し単位と下記式



で示されるセグメントを含むポリアリーレンを得た。

水分量 745 ppm、メタノール 500 ppm の場合、得られたポリアリーレンの M_w は 285,000 であった。

水分量 886 ppm、メタノール 2000 ppm の場合、得られたポリアリーレンの M_w は 182,000 であった。

水分量 765 ppm、メタノール 10000 ppm の場合、得られたポリアリーレンの M_w は 63,000 であった。

【 0 0 8 6 】

[実施例 3]

先行実験 3 の結果より得られた水分量・メタノール量と M_w の検量線より、 M_w 180,000 狙いで水分量 767 ppm、メタノール 1600 ppm で実施したところ、得られたポリアリーレンの M_w は 155,000 であった。

表 3 及びグラフ 3 に結果をまとめた。

【 0 0 8 7 】

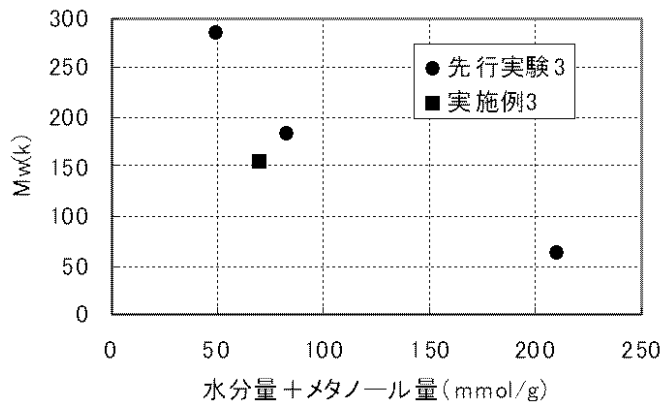
【 表 3 】

	先行実験 3			実施例 3
水分量(ppm)	745	886	765	767
メタノール量(ppm)	500	2000	10000	1600
水分量+メタノール量(mmol/g)	49.78	82.80	210.38	69.47
水分量+メタノール量(vsモノマー)	45.24mol%	75.24mol%	191.17mol%	63.13mol%
M_w	285k	182k	63k	155k

水分量 + メタノール量 (v s モノマー) は、仕込んだ原料モノマーに対する水分量とメタノール量の和で表される量である。

【 0 0 8 8 】

[グラフ 3]



10

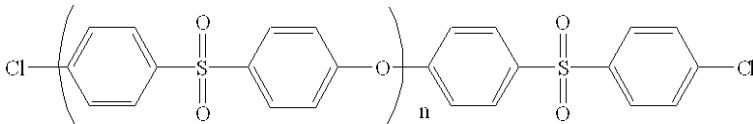
【 0 0 8 9 】

[先行実験 4]

窒素置換した反応容器を使用し、無水塩化ニッケル 10.97 g とジメチルスルホキシド 140 g とを混合し、内温 70 に昇温し、1 時間攪拌した。これを 50 に冷却し、2, 2'-ビピリジン 14.54 g を加え、同温度で 10 分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

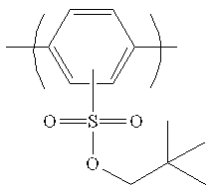
20

窒素置換した反応容器を使用し、下記式



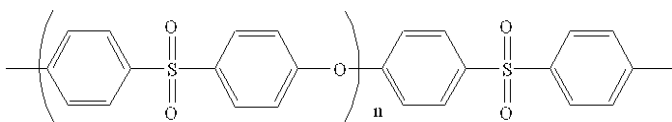
で示されるスミカエクスル PES 5200P (住友化学株式会社製; $M_w = 63,000$ 、 $M_n = 30,000$; 上記分析条件で測定) 4.94 g と 2,5-ジクロロベンzenesulfonic acid (2,2-ジメチルプロピル) 10.00 g とジメチルスルホキシド 120 g を混合後、50 に昇温し、1 時間攪拌した。得られた溶液に、亜鉛粉末 8.30 g を加えた。得られた混合溶液及び前記ニッケル含有溶液の水分測定を実施し、2 つ混合した溶液の水分量が 700 ~ 900 ppm、になるように、前記ニッケル含有溶液中に水分を添加し水分調整を実施した。続いて前記ニッケル含有溶液に、ニッケル溶液中のジエチルアミン含量が 100 ~ 2000 ppm になるように、ジエチルアミンを添加した。ジエチルアミン含量調整後、混合溶液に前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、ついで 75 に昇温して 2 時間重合反応を行うことで、下記式

30



40

で示される繰り返し単位と下記式



で示されるセグメントを含むポリアリーレンを得た。

水分量 1211 ppm、ジエチルアミン 100 ppm の場合、得られたポリアリーレンの

50

Mwは131,000であった。

水分量1208ppm、ジエチルアミン500ppmの場合、得られたポリアリーレンのMwは76,000であった。

水分量1215ppm、ジエチルアミン2000ppmの場合、得られたポリアリーレンのMwは42,000であった。

【0090】

[実施例4]

先行実験4の結果より得られた水分量・ジエチルアミン量とMwの検量線より、Mw72,000狙いで水分量767ppm、ジエチルアミン600ppmで実施したところ、得られたポリアリーレンのMwは74,000であった。

表4及びグラフ4に結果をまとめた。

【0091】

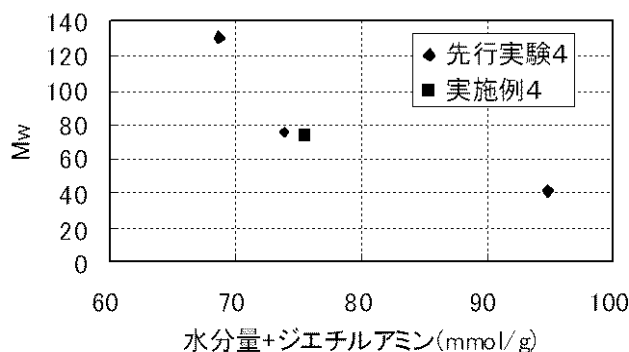
【表4】

	先行実験4			実施例4
水分量(ppm)	1211	1208	1215	1213
ジエチルアミン量(ppm)	100	500	2000	600
水分量+ジエチルアミン量(mmol/g)	68.64	73.92	94.75	75.56
水分量+ジエチルアミン量(vsモノマー)	62.37mol%	67.17mol%	86.10mol%	68.66mol%
Mw	131k	76k	42k	74k

水分量+ジエチルアミン量(vsモノマー)は、仕込んだ原料モノマーに対する水分量とジエチルアミン量の和で表される量である。

【0092】

[グラフ4]

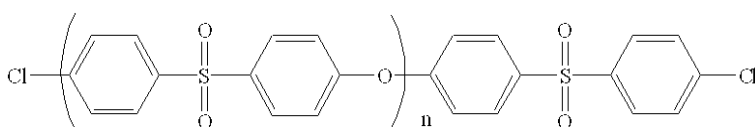


【0093】

[先行実験5]

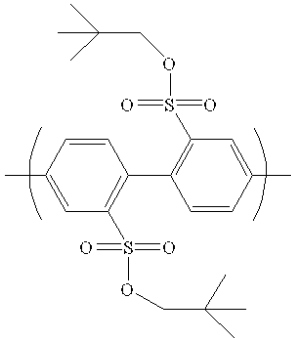
窒素置換した反応容器を使用し、臭化ニッケル1.45gと2,2'-ビピリジン1.5gとN-メチル-2-ピロリドン129.2gとを混合し、65℃で2時間攪拌後、20℃に冷却し、ニッケル含有溶液を調製した。

別途、窒素置換した反応容器を使用し、下記式



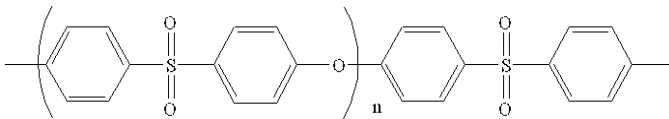
で示されるスミカエクセルPES 3600P(住友化学株式会社製; Mw=37,000、Mn=22,000:上記分析条件で測定)10.68g、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)19.00g、亜鉛粉末3.25gとN-メチルピロリドン126.1gとを混合し、40℃で2時間攪拌した

。得られた溶液に、メタンスルホン酸 38mg と N - メチル - 2 - ピロリドン 2.5g から成る溶液を加え、40℃で3時間攪拌し、20℃に冷却した。得られた混合溶液及び前記ニッケル含有溶液の水分測定を実施し、2つ混合した溶液の水分量が900～2100ppmになるように、前記ニッケル含有溶液中に水分を添加し水分調整を実施した。水分調整後、混合溶液に前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、13時間重合反応を行うことで、下記式



10

で示される繰り返し単位と下記式



20

で示されるセグメントを含むポリアリーレンを得た。

水分量 1920ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 375,000 であった。

水分量 2432ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 323,000 であった。

水分量 3496ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 246,000 であった。

【0094】

30

[実施例 5]

先行実験 5 の結果より得られた水分量と Mw の検量線より、Mw 280,000 狙いで、水分量 2958ppm とした以外は、先行実験にと同様に実施したところ、得られたポリアリーレンの Mw は 284,000 であった。

表 5 及びグラフ 5 に結果をまとめた。

【0095】

【表 5】

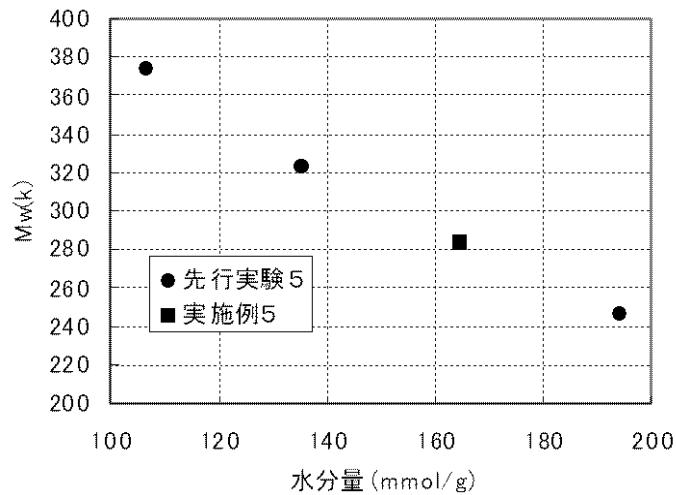
	先行実験5			実施例5
水分量(ppm)	1920	2432	3496	2958
水分量 (mmol/g)	106.7	135.1	194.2	164.3
水分量(vsモノマー)	92.54mol%	117.22mol%	168.50mol%	142.57mol%
Mw	375k	323k	246k	284k

40

水分量 (vs モノマー) は、仕込んだ原料モノマーに対する水分量である。

【0096】

[グラフ 5]



10

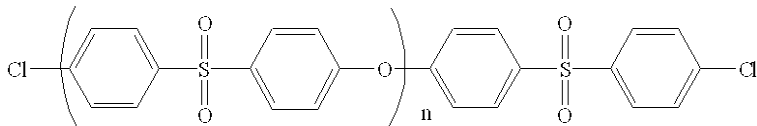
【 0 0 9 7 】

[先行実験 6]

窒素置換した反応容器を使用し、無水塩化ニッケル 2 . 4 3 g とジメチルスルホキシド 3 . 1 g とを混合し、内温 7 0 に昇温し、1 時間攪拌した。これを 5 0 に冷却し、2 , 2 ' - ビピリジン 3 . 2 2 g を加え、同温度で 1 0 分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

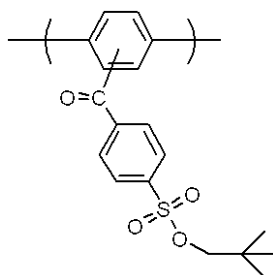
20

窒素置換した反応容器を使用し、下記式



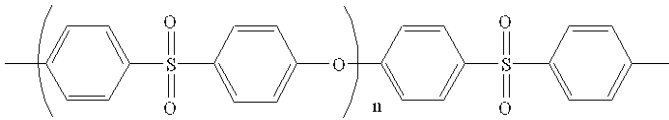
で示されるスミカエクスル P E S 3 6 0 0 P (住友化学株式会社製 ; $M_w = 37,000$ 、 $M_n = 22,000$: 上記分析条件で測定) 0 . 3 2 g とジメチルスルホキシド 4 5 . 0 g を混合後、5 0 に昇温し、1 時間攪拌し、メタンスルホン酸 3 . 9 m g とジメチルスルホキシド 1 2 9 m g から成る溶液を加えた。得られた溶液に、亜鉛粉末 1 . 8 4 g 、4 - (2 , 5 - ジクロロベンゾイル) ベンゼンスルホン酸 (2 , 2 - ジメチルプロピル) 3 . 0 0 g とを加えた。得られた混合溶液及び前記ニッケル含有溶液の水分測定を実施し、2 つ混合した溶液の水分量が 7 0 0 ~ 1 7 0 0 p p m、になるように、前記ニッケル含有溶液中に水分を添加し水分調整を実施した。水分調整後、混合溶液に前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、ついで 7 5 に昇温して 2 時間重合反応を行うことで、下記式

30



40

で示される繰り返し単位と下記式



で示されるセグメントを含むポリアリーレンを得た。

水分量 731 ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 54,000 であった。

水分量 1208 ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 48,000 であった。

水分量 1630 ppm の場合、得られたポリアリーレンの Mw は 41,000 であった。

【0098】

[実施例 6]

先行実験 6 の結果より得られた水分量と Mw の検量線より、Mw 48,000 狙いで、水分量 1194 ppm とした以外は、先行実験にと同様に実施したところ、得られたポリアリーレンの Mw は 47,000 であった。

表 6 及びグラフ 6 に結果をまとめた。

【0099】

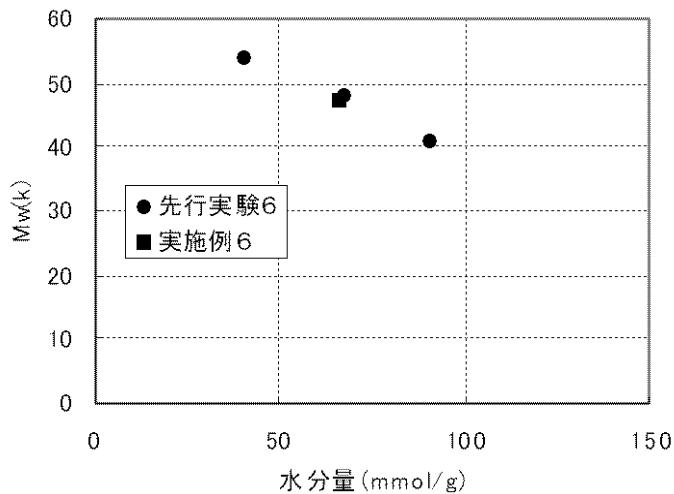
【表 6】

	先行実験 6			実施例 6
水分量(ppm)	731	1208	1630	1194
水分量 (mmol/g)	40.6	67.1	90.6	66.3
水分量(vsモノマー)	48.17mol%	79.61mol%	107.42mol%	78.68mol%
Mw	54k	48k	41k	47k

水分量 (v s モノマー) は、仕込んだ原料モノマーに対する水分量である。

【0100】

[グラフ 6]



10

20

30