(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-18954
(P2013-18954A)
(43)公開日　平成25年1月31日(2013.1.31)

| (51)Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| C08G 73/02 | (2006.01) | C08G | 73/02 | | 4J043 |
| H01M 4/62 | (2006.01) | H01M | 4/62 | Z | 5H018 |
| H01B 1/12 | (2006.01) | H01B | 1/12 | G | 5H050 |
| H01M 4/86 | (2006.01) | H01M | 4/86 | B | |
| H01M 4/60 | (2006.01) | H01M | 4/60 | | |

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 27 頁）

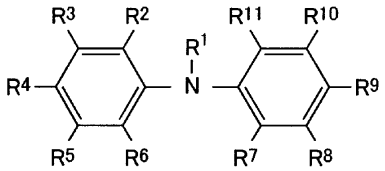
(21)出願番号　特願2011-259203 (P2011-259203)
(22)出願日　平成23年11月28日 (2011.11.28)
(31)優先権主張番号　特願2010-269622 (P2010-269622)
(32)優先日　平成22年12月2日 (2010.12.2)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2011-135213 (P2011-135213)
(32)優先日　平成23年6月17日 (2011.6.17)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108578
弁理士　高橋　詔男
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義
(74)代理人　100107836
弁理士　西　和哉
(72)発明者　岡田　春樹
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ポリマー前駆体、および導電性ポリマー

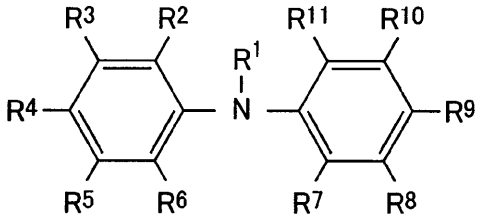
(57)【要約】
【課題】高い導電性を有する導電性ポリマーの前駆体として好適な導電性ポリマー前駆体、およびこの導電性ポリマー前駆体を重合させて得られる導電性ポリマーの提供。
【解決手段】下記一般式（１）で表される導電性ポリマー前駆体、および該導電性ポリマー前駆体を重合させて得られる導電性ポリマー。
［化１］




（１）

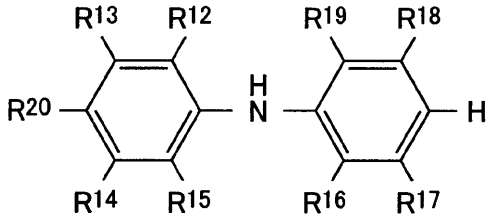
式（１）中、Ｒ$^{1}$は水素原子、または直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、Ｒ$^{1}$が結合する窒素原子は、２級もしくは３級のアミノ基またはその塩を形成してもよく、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$はそれぞれ独立して特定の置換基から選ばれ、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$のうち、少なくとも１つは水素原子であり、少なくとも１つは電子供与性基であり、少なくとも１つはアミノ基またはその塩であり、少なくとも１つは酸性基またはその塩である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表される、導電性ポリマー前駆体。
【化１】



（１）

式（１）中、Ｒ$^{1}$は水素原子、または直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、ここで、Ｒ$^{1}$が結合する窒素原子は、２級もしくは３級のアミノ基またはその塩を形成してもよく、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$はそれぞれ独立して、水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基、アミノ基またはその塩および酸性基またはその塩よりなる群から選ばれ、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$のうち、少なくとも１つは水素原子であり、少なくとも１つは電子供与性基であり、少なくとも１つはアミノ基またはその塩であり、少なくとも１つは酸性基またはその塩である。
【請求項２】
下記一般式（２）で表される、導電性ポリマー前駆体。
【化２】



（２）

式（２）中、Ｒ$^{12}$～Ｒ$^{19}$はそれぞれ独立して、水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基および酸性基またはその塩よりなる群から選ばれ、Ｒ$^{12}$～Ｒ$^{19}$のうち、少なくとも１つは電子供与性基であり、少なくとも１つは酸性基またはその塩であり、Ｒ$^{20}$はアミノ基またはその塩である。
【請求項３】
請求項１または２に記載の導電性ポリマー前駆体を重合させて得られる、導電性ポリマー。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、導電性ポリマーの前駆体として好適な導電性ポリマー前駆体、およびこれを重合させて得られる導電性ポリマーに関する。
【背景技術】
【０００２】
多様な用途で用いられる導電性ポリマーとしては、ポリアニリン系の導電性ポリマーが知られている。
一般的に、導電性ポリマーの導電性（σ）は、キャリアの電荷（ｑ）、キャリアの数（

ｎ）、ならびにキャリアの分子鎖間および分子鎖内の易動度（μ）に依存し、下記式（Ｉ）より導き出される。

σ＝ｑｎμ　　・・・（Ｉ）

【０００３】

ポリアニリン系の導電性ポリマーの場合、キャリアの電荷（ｑ）はキャリアの種類によって決まる固有値となるため、導電性を向上させるためには、キャリアの数（ｎ）、および易動度（μ）を増大させることが重要である。

易動度（μ）を増大させるには、ポリマーの分子量を高くすること等が有効であると考えられている。

一方、キャリアの数（ｎ）を増大させるには、スルホン酸基などの酸性基を導入し、ドープを阻害する塩基を除去すること等が有効であると考えられている。

【０００４】

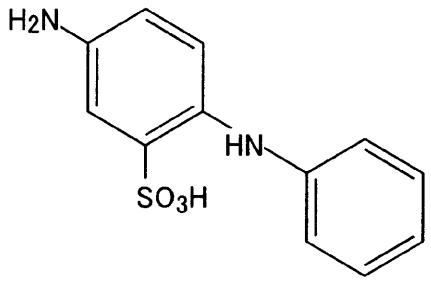
酸性基を導入したポリアニリン系の導電性ポリマーとしては、酸性基を有する自己ドープ型のアニリンと非自己ドープ型のアニリンとの共重合体が提案されている。

例えば非特許文献１には、導電性ポリマーの前駆体（導電性ポリマー前駆体）として、ｐ－アミノジフェニルアミンとｏ－アミノベンゼンスルホン酸を用い、これらを任意の重合比で共重合させた導電性ポリマーが開示されている。

また、非特許文献２には、導電性ポリマー前駆体として下記に示す化合物（１８）：４－アミノジフェニルアミン－２－スルホン酸を用い、これを重合させた導電性ポリマーが開示されている。

【０００５】

【化１】




（１８）

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００６】

【非特許文献１】Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｊｏｕｒｎａｌ　２００１，３３（２），１６５－１７１

【非特許文献２】Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｍｅｔａｌｓ　２００１，１２３，２７３－２７７

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

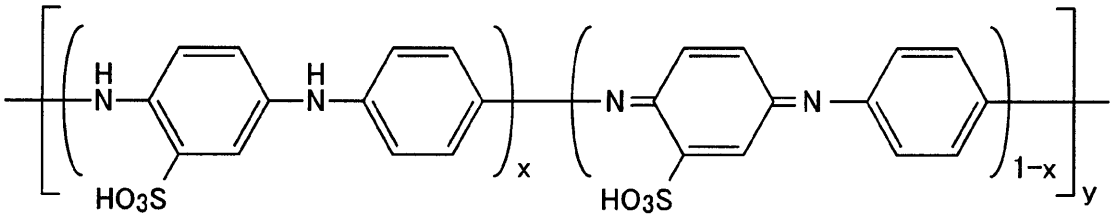
しかしながら、非特許文献１、２に記載の導電性ポリマーは、導電性を十分に満足するものではなかった。

特に、非特許文献１の場合、特定の導電性ポリマー前駆体の組み合わせによって重合比を制御しているため、使用できる導電性ポリマー前駆体の汎用性に欠ける。

【０００８】

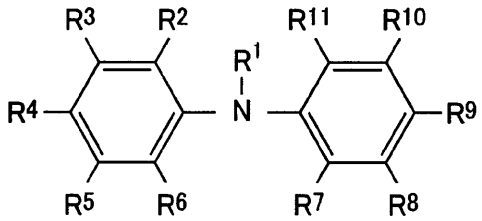
本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、高い導電性を有する導電性ポリマーの前駆体として好適な導電性ポリマー前駆体、およびこの導電性ポリマー前駆体を重合させて得られる導電性ポリマーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは鋭意検討した結果、例えば下記一般式（３）に示すように、直鎖状の導電性ポリマーとすることで、キャリアの数（ｎ）を増やしつつ、導電性を高めることができることを見出した。
【００１０】
【化２】




（３）

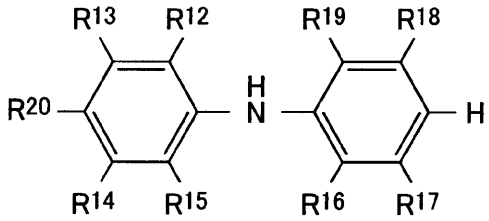
【００１１】
このような直鎖状の導電性ポリマーは、モノマーを出発物質として重合するよりも、例えば化合物（１８）のようなダイマーを出発物質として重合させる方が得られやすい傾向にある。
しかしながら、上述したように、化合物（１８）を重合させた導電性ポリマーは導電性を十分に満足するものではなかった。これは、化合物（１８）の場合、アニリンの重合反応性が低く、重合したときに直鎖状の導電性ポリマーが形成されにくいことが原因である可能性がある。
そこで、本発明者らはさらに検討を重ねた結果、直鎖状の導電性ポリマーを得るには、ダイマーに１つ以上の電子供与性基を導入して、アニリンの重合反応性を向上させればよいとの着想に基づき、本発明を完成するに至った。
【００１２】
すなわち、本発明の導電性ポリマー前駆体は、下記一般式（１）で表されることを特徴とする。
【００１３】
【化３】




（１）

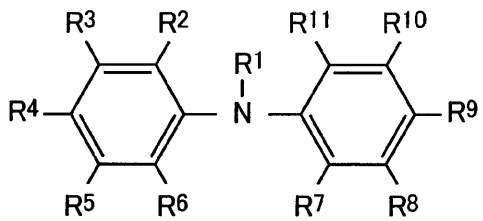
【００１４】
式（１）中、Ｒ$^{1}$は水素原子、または直鎖もしくは分岐のアルキル基であり、ここで、Ｒ$^{1}$が結合する窒素原子は、２級もしくは３級のアミノ基またはその塩を形成してもよく、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$はそれぞれ独立して、水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基、アミノ基またはその塩および酸性基またはその塩よりなる群から選ばれ、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$のうち、少なくとも１つは水素原子であり、少なくとも１つは電子供与性基であり、少なくとも１つはアミノ基またはその塩であり、少なくとも１つは酸性基またはその塩である。

【００１５】
特に、下記一般式（２）で表されることが好ましい。
【００１６】
【化４】




（２）

【００１７】
式（２）中、$R^{12}$～$R^{19}$はそれぞれ独立して、水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基および酸性基またはその塩よりなる群から選ばれ、$R^{12}$～$R^{19}$のうち、少なくとも１つは電子供与性基であり、少なくとも１つは酸性基またはその塩であり、$R^{20}$はアミノ基またはその塩である。
【００１８】
また、本発明の導電性ポリマーは、前記導電性ポリマー前駆体を重合させて得られることを特徴とする。
【発明の効果】
【００１９】
本発明の導電性ポリマー前駆体は、高い導電性を有する導電性ポリマーの前駆体として好適である。
また、本発明の導電性ポリマーは、高い導電性を有する。
【図面の簡単な説明】
【００２０】
【図１】実施例１で得られた化合物（１－２）の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲのスペクトルである。
【発明を実施するための形態】
【００２１】
以下、本発明を詳細に説明する。
［導電性ポリマー前駆体］
本発明の導電性ポリマー前駆体は、下記一般式（１）で表される化合物（以下、「化合物（１）」という。）である。
なお、本発明において「導電性」とは、$10^{9}$Ω・ｃｍ以下の体積抵抗率を有することである。
【００２２】
【化５】

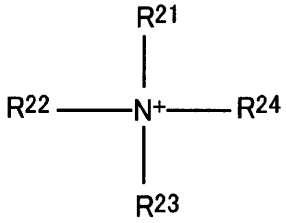



（１）

【００２３】

式（１）中、$R^1$は水素原子、または直鎖もしくは分岐のアルキル基である。
アルキル基としては、炭素数１～８の直鎖もしくは分岐のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基 、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などが挙げられる。
$R^1$としては、高い直線性のポリマーが得られやすい観点から、水素原子が好ましい。
【００２４】
また、$R^1$が結合する窒素原子は、２級もしくは３級のアミノ基またはその塩を形成してもよい。
$R^1$が結合する窒素原子が２級もしくは３級のアミノ基の塩を形成する場合、アミノ基の塩としては２級もしくは３級のアミノ基の有機酸塩および無機酸塩等が挙げられる。具体的には２級もしくは３級のアミノ基の塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、ホウ化フッ素酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、メタンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、カンファスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。
【００２５】
式（１）中、$R^2$～$R^{11}$はそれぞれ独立して、水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基、アミノ基またはその塩および酸性基またはその塩よりなる群から選ばれる。
【００２６】
電子供与性基としては、アルコキシ基、アルキル基などが挙げられる。
アルコキシ基としては、炭素数１～８の直鎖もしくは分岐のアルキル基を有するアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉｓｏ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基などが挙げられるが、特に限定されるものではない。
アルキル基としては、炭素数１～８の直鎖もしくは分岐のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基 、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基などが挙げられるが、特に限定されるものではない。
電子供与性基としては、より高い重合性を示す観点から、アルコキシ基が好ましい。
【００２７】
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。
アルキルカルボニルオキシ基としては、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ｎ－プロピルカルボニルオキシ基、ｉｓｏ－プロピルカルボニルオキシ基、ｎ－ブチルカルボニルオキシ基などが挙げられる。
【００２８】
アミノ基としては、１級のアミノ基が挙げられる。
アミノ基の塩としては、１級のアミノ基の有機酸塩および無機酸塩等が挙げられる。具体的には１級のアミノ基の塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩、炭酸塩、ホウ化フッ素酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、メタンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、カンファスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。
【００２９】
酸性基としては、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基などが挙げられる。これらの中でも、特に水に対する親和性を高めることができ、導電性ポリマーとなったときに、さらに高い導電性を発現できる観点で、スルホン酸基が好ましい。
酸性基の塩としては、酸性基のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩などが挙げられる。
【００３０】
アルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。
アルカリ土類金属としては、例えばマグネシウム、カルシウムなどが挙げられる。
置換アンモニウムとしては、例えば脂式アンモニウム類、環式飽和アンモニウム類、環

式不飽和アンモニウム類などが挙げられる。
前記脂式アンモニウム類としては、下式一般式（４）で表されるアンモニウムが挙げられる。
【００３１】
【化６】




（４）

【００３２】
式（４）中、Ｒ$^{21}$～Ｒ$^{24}$はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数１～４のアルキル基である。
このような脂式アンモニウム類としては、具体的にメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルプロピルアンモニウム、エチルプロピルアンモニウム、メチルイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、エチルブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラメチロールアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラｎ－ブチルアンモニウム、テトラｓｅｃ－ブチルアンモニウム、テトラｔ－ブチルアンモニウムなどを例示することができる。なかでも、溶解性の観点から、Ｒ$^{21}$～Ｒ$^{24}$のうち１つが水素原子、他の３つが炭素数１～４のアルキル基の場合が最も好ましく、次いでＲ$^{21}$～Ｒ$^{24}$のうち２つが水素原子、他の２つが炭素数１～４のアルキル基の場合が好ましい。
【００３３】
環式飽和アンモニウム類としては、例えばピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウムおよびこれらの骨格を有する誘導体などが挙げられる。
環式不飽和アンモニウム類としては、例えばピリジニウム、α－ピコリニウム、β－ピコリニウム、γ－ピコリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが挙げられる。
【００３４】
化合物（１）は、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$のうち、少なくとも１つは水素原子であり、少なくとも１つは電子供与性基であり、少なくとも１つはアミノ基またはその塩であり、少なくとも１つは酸性基またはその塩である。
重合性に優れ、導電性ポリマーとなったときに導電性がより向上する観点から、Ｒ$^{4}$およびＲ$^{9}$のいずれか一方が水素原子であり、他方がアミノ基またはその塩であることが好ましい。
【００３５】
また、残りの置換基（Ｒ$^{2}$、Ｒ$^{3}$、Ｒ$^{5}$～Ｒ$^{8}$、Ｒ$^{10}$、Ｒ$^{11}$）は、水素原子や、アミノ基またはその塩以外の置換基であることが好ましい。特に、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{6}$のうち、少なくとも１つが電子供与性基であり、Ｒ$^{7}$～Ｒ$^{11}$のうち、少なくとも１つが電子供与性基であることが好ましい。
さらに、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$のうち、少なくとも１つが酸性基またはその塩であれば、その位置や数については特に制限されず、例えばＲ$^{2}$～Ｒ$^{6}$とＲ$^{7}$～Ｒ$^{11}$とにそれぞれ１つ以

上でもよいし、$R^2$～$R^6$と$R^7$～$R^{11}$のどちらか一方に１つ以上でもよい。特に、重合性に優れ、導電性ポリマーとなったときに導電性がより向上する観点から、$R^2$～$R^6$と$R^7$～$R^{11}$にそれぞれ１つずつ、または、$R^2$～$R^6$と$R^7$～$R^{11}$のどちらか一方に１つが好ましく、導電性がさらに向上する観点から、$R^2$～$R^6$と$R^7$～$R^{11}$のどちらか一方に１つがより好ましい。すなわち、$R^2$～$R^{11}$のうち、１つが酸性基またはその塩であることがより好ましい。

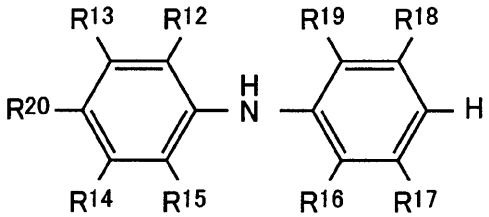
なお、アミノ基またはその塩、ならびに酸性基またはその塩を除く、$R^2$～$R^6$、$R^7$～$R^9$は互いに結合して、脂環または芳香環を形成していてもよい。

【００３６】

化合物（１）の中でも、特に下記一般式（２）で表される化合物（以下、「化合物（２）」という。）が好ましい。

【００３７】

【化７】




（２）

【００３８】

式（２）中、$R^{12}$～$R^{19}$はそれぞれ独立して、水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基および酸性基またはその塩よりなる群から選ばれ、$R^{20}$はアミノ基またはその塩である。

電子供与性基、ハロゲン原子、アルキルカルボニルオキシ基、酸性基は、化合物（１）の説明において先に例示した電子供与性基、ハロゲン原子、アルキルカルボニルオキシ基、酸性基である。

化合物（２）は、$R^{12}$～$R^{19}$のうち、少なくとも１つは電子供与性基であり、少なくとも１つは酸性基またはその塩である。

【００３９】

また、$R^{12}$～$R^{19}$は、水素原子以外の置換基であることが好ましい。特に、$R^{12}$～$R^{15}$のうち、少なくとも１つが電子供与性基であり、$R^{16}$～$R^{19}$のうち、少なくとも１つが電子供与性基であることが好ましい。

また、$R^{12}$～$R^{19}$のうち、少なくとも１つが酸性基またはその塩であれば、その位置や数については特に制限されず、例えば$R^{12}$～$R^{15}$と$R^{16}$～$R^{19}$にそれぞれ１つ以上でもよいし、$R^{12}$～$R^{15}$と$R^{16}$～$R^{19}$のどちらか一方に１つ以上でもよい。特に、重合性に優れ、導電性ポリマーとなったときに導電性がより向上する観点から、$R^{12}$～$R^{15}$と$R^{16}$～$R^{19}$にそれぞれ１つずつ、または、$R^{12}$～$R^{15}$と$R^{16}$～$R^{19}$のどちらか一方に１つが好ましく、導電性がさらに向上する観点から、$R^{12}$～$R^{15}$と$R^{16}$～$R^{19}$のどちらか一方に１つがより好ましい。すなわち、$R^{12}$～$R^{19}$のうち、１つが酸性基またはその塩であることがより好ましい。

なお、アミノ基またはその塩、ならびに酸性基またはその塩を除く、$R^{12}$～$R^{15}$、$R^{16}$～$R^{19}$は互いに結合して、脂環または芳香環を形成していてもよい。

【００４０】

＜化合物（１）の製造方法＞

化合物（１）は、例えば以下に示す（ａ）～（ｅ）工程を経て製造する。ただし、以下に示す方法は、一般式（１）中、$R^1$が水素原子、$R^2$～$R^{11}$はそれぞれ独立して、水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基、アミ

ノ基またはその塩および酸性基またはその塩よりなる群から選ばれ、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{6}$のうち１つがアミノ基、Ｒ$^{7}$～Ｒ$^{11}$のうち１つが酸性基、である化合物（以下、「化合物（１－１）」という。）を製造する方法である。

なお、以下に示す反応式中、Ｘはハロゲン原子であり、Ｐは保護基であり、Ｒ$^{25}$～Ｒ$^{32}$は水素原子、電子供与性基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルキルカルボニルオキシ基、よりなる群から選ばれ、Ｒ$^{25}$～Ｒ$^{32}$のうち、少なくとも１つは水素原子であり、少なくとも１つは電子供与性基である。

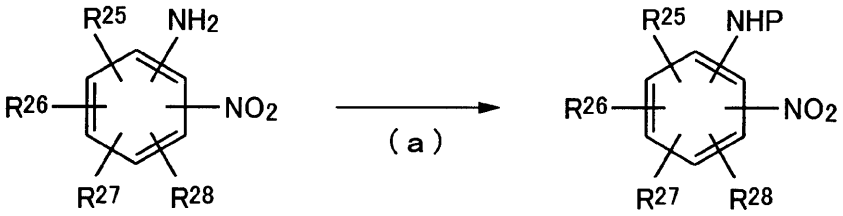
【００４１】

（ａ）工程：

（ａ）工程は、化合物（５）中のアミノ基を保護基（Ｐ）にて保護して、化合物（６）を得る保護工程である。

【００４２】

【化８】




（５）　　（６）

【００４３】

保護基（Ｐ）としては、アミノ基に対する一般的な保護基を用いることができる。具体的には、ｔ－ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、９－フルオレニルメチルオキシカルボニル基、２，２，２－トリクロロエトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基などが挙げられる。

また、保護工程で用いる試薬についても、アミノ基に対する一般的な試薬を用いることができ、酸無水物や酸クロライドなど特に限定されるものではない。

保護工程における反応条件は、アミノ基に対する一般的な反応条件であれば、特に限定されない。

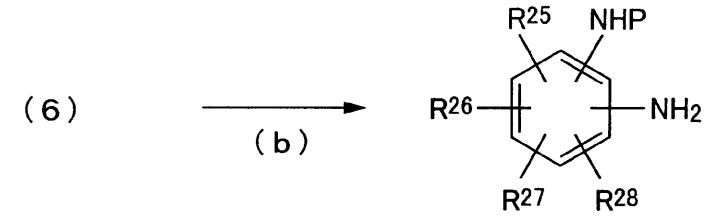
【００４４】

（ｂ）工程：

（ｂ）工程は、化合物（６）を還元して、化合物（７）を得る還元工程である。

【００４５】

【化９】




（７）

【００４６】

還元工程における反応条件は、ニトロ基に対する一般的な還元条件であれば、特に限定されない。具体的には、酸性条件下、亜鉛粉やスズ等の還元剤の使用や、白金、パラジウム、ニッケル等の触媒存在下での接触水素化などが挙げられる。ただし、（ａ）工程でア

ミノ基を保護した保護基の種類によっては、用いる還元剤やその反応条件に注意を要する。

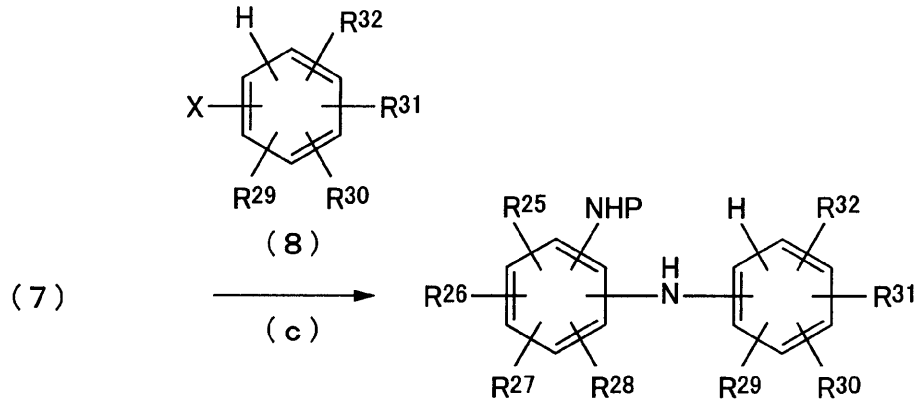
【００４７】

（ｃ）工程：

（ｃ）工程は、化合物（７）と化合物（８）をカップリングして、化合物（９）を得るカップリング工程である。

【００４８】

【化１０】




（９）

【００４９】

カップリング工程における反応は、２級もしくは３級アミン類を合成する一般的なカップリング反応であれば、特に限定されない。具体的には、パラジウム触媒を用いたＢｕｃｈｗａｒｄ－Ｈａｒｔｗｉｇクロスカップリング反応などが挙げられる。

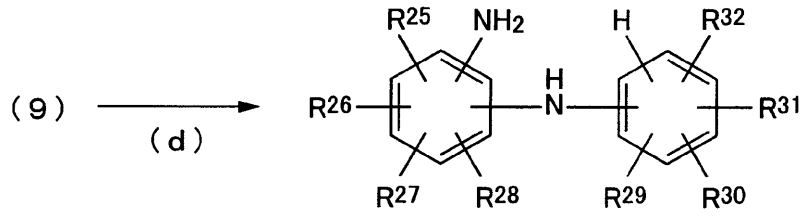
【００５０】

（ｄ）工程：

（ｄ）工程は、化合物（９）中のアミノ基の保護基（Ｐ）を脱保護して、化合物（１０）を得る脱保護工程である。

【００５１】

【化１１】




（１０）

【００５２】

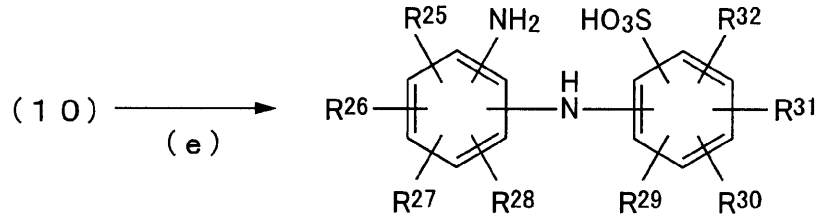
脱保護工程における反応は、一般的な脱保護反応を用いることができ、保護基（Ｐ）に応じて条件を選定すればよい。

【００５３】

（ｅ）工程：

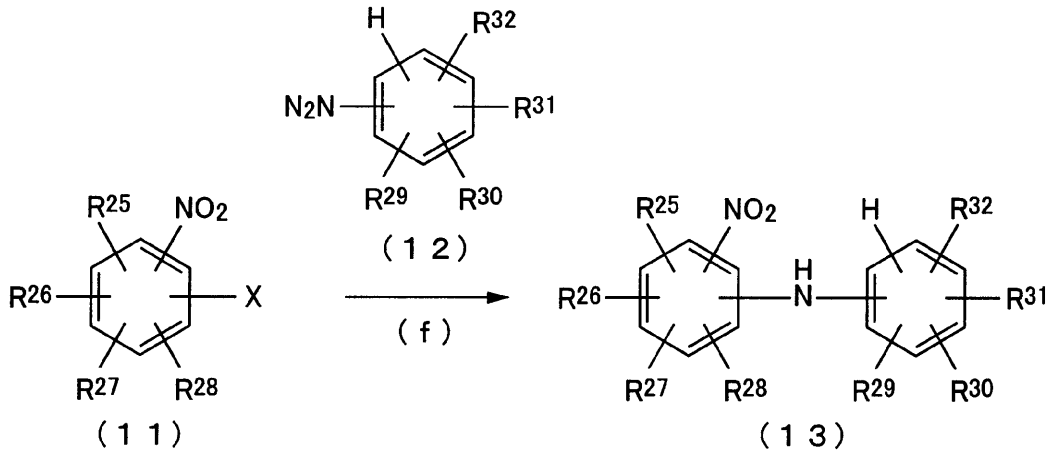
（ｅ）工程は、化合物（１０）をスルホン化して、化合物（１－１）を得るスルホン化工程である。

【００５４】
【化１２】



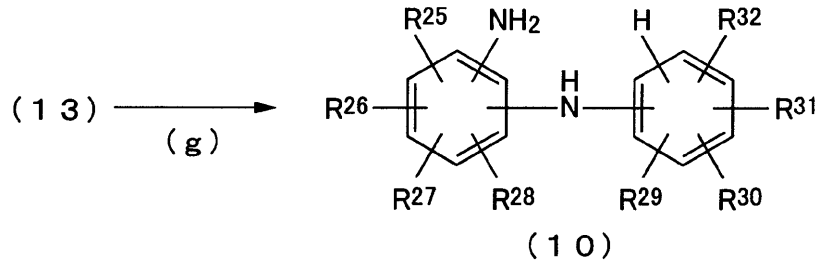

（１－１）

【００５５】
スルホン化工程で用いる試薬は、芳香環に対するスルホン化において一般的に用いられている試薬であれば、特に限定せずに使用することができる。具体的には、硫酸や発煙硫酸などが挙げられる。
スルホン化反応条件は、芳香環に対する一般的な反応条件であれば、特に限定されない。
【００５６】
＜他の実施形態＞
化合物（１－１）は、例えば以下に示す（ｆ）～（ｉ）工程を経て製造することもできる。
【００５７】
（ｆ）工程：
（ｆ）工程は、化合物（１１）と化合物（１２）をカップリングして、化合物（１３）を得るカップリング工程である。
【００５８】
【化１３】




【００５９】
カップリング工程における反応は、２級もしくは３級アミン類を合成する一般的なカップリング反応であれば、特に限定されない。具体的には、パラジウム触媒を用いたＢｕｃｈｗａｒｄ－Ｈａｒｔｗｉｇクロスカップリング反応などが挙げられる。
【００６０】
（ｇ）工程：
（ｇ）工程は、化合物（１３）を還元して、化合物（１０）を得る還元工程である。
【００６１】

【化１４】




（１０）

【００６２】

還元工程における反応条件は、ニトロ基に対する一般的な還元条件であれば、特に限定されない。具体的には、酸性条件下、亜鉛粉やスズ等の還元剤の使用や、白金、パラジウム、ニッケル等の触媒存在下での接触水素化などが挙げられる。

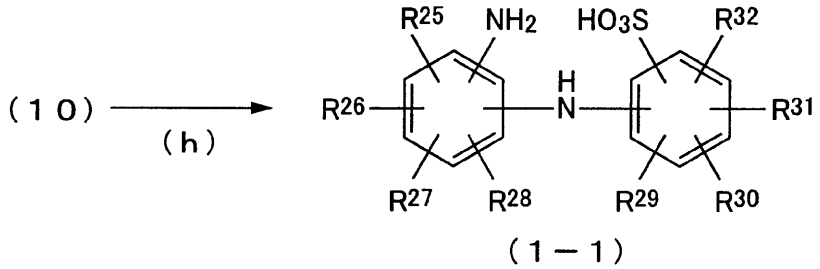
【００６３】

（ｈ）工程：

（ｈ）工程は、化合物（１０）をスルホン化して、化合物（１－１）を得るスルホン化工程である。

【００６４】

【化１５】




（１－１）

【００６５】

スルホン化工程で用いる試薬は、芳香環に対するスルホン化において一般的に用いられている試薬であれば、特に限定せずに使用することができる。具体的には、硫酸や発煙硫酸などが挙げられる。

スルホン化反応条件は、芳香環に対する一般的な反応条件であれば、特に限定されない。

【００６６】

また、化合物（１－１）において、$R^{25}$～$R^{28}$のうち少なくとも１つが電子供与性基である場合は、以下に示す（ｉ）工程により得られる化合物（１１’）を（ｆ）工程に供してもよい。この方法は、ニトロ基に対してオルト位およびパラ位、またはそのどちらかの位置にアルコキシ基が存在する化合物を製造する場合において特に有効である。

なお、（ｉ）工程中、$-OR^{25'}$はアルコキシ基であり、Ｘ’はフッ素原子を除くハロゲン原子であり、Ｍはアルカリ金属である。

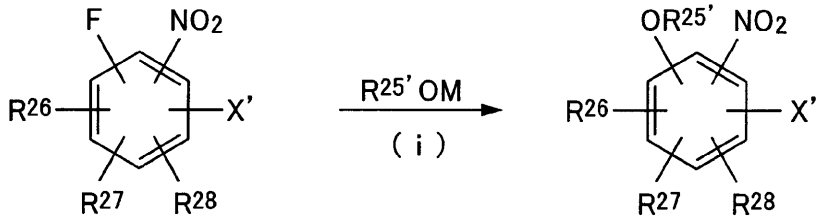
【００６７】

（ｉ）工程：

（ｉ）工程は、化合物（１４）中のフッ素をアルコキシ基に置換して、化合物（１１’）を得る工程である。

【００６８】

【化１６】




（１４） （１１’）

【００６９】

置換反応は、アルカリ金属アルコキシド（Ｒ$^{25'}$ＯＭ）の存在下で行われる。アルカリ金属アルコキシドとしては、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウムブトキシド、ナトリウムｔ－ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムブトキシド、カリウムｔ－ブトキシドなどが挙げられる。

置換反応は公知の方法を採用できるので、その条件は特に限定されないが、例えば反応溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒が好ましい。また、反応温度は－１０℃～５０℃であることが好ましい。

【００７０】

＜作用効果＞

以上説明した、本発明の導電性ポリマー前駆体は、分子内に１つ以上のアミノ基またはその塩と、１つ以上の酸性基またはその塩に加え、１つ以上の電子供与性基を有する。すなわち、電子供与性基によって置換された芳香環は電子リッチな状態になるため、アニリンの重合反応性が良好となる。また、酸性基をはじめとする電子吸引性基に結合された芳香環の電子不足を補う点で有効である。特に、電子供与性基の中でもアルコキシ基は電子供与性が強いので、アルコキシ基によって置換された芳香環は電子リッチな状態になりやすく、アニリンの重合反応性がより良好なものとなる。さらに、２つの芳香環がそれぞれ電子供与性基（特にアルコキシ基）によって置換されていれば、アニリンの重合反応性が特に良好なものとなる。

【００７１】

従って、本発明の導電性ポリマー前駆体を重合すると、直鎖状の導電性ポリマーが得られ、高い導電性を発現すると考えられる。特に、分子内に１つの酸性基またはその塩を有する導電性ポリマー前駆体であれば（すなわち、上記一般式（１）中、Ｒ$^{2}$～Ｒ$^{11}$のうち、１つが酸性基またはその塩であれば）、詳しくは後述するが、直鎖状で、かつ、アニリン単位を基準としたときに１つ置きに酸性基が導入された導電性ポリマーが得られ、該導電性ポリマーは、より高い導電性を発現すると考えられる。

よって、本発明の導電性ポリマー前駆体は、高い導電性を有する導電性ポリマーの前駆体（原料）として好適である。

【００７２】

［導電性ポリマー］

本発明の導電性ポリマーは、本発明の導電性ポリマー前駆体を重合させて得られる。

本発明の導電性ポリマーの製造方法としては特に限定されず、化学重合や電解重合などの各種合成法を適用できる。

以下、本発明の導電性ポリマーを化学重合により製造する方法の一例について、具体的に説明する。

【００７３】

本発明の導電性ポリマーは、例えば塩基性化合物の存在下、本発明の導電性ポリマー前駆体を酸化剤により重合させて得られる。

なお、導電性ポリマー前駆体は、１種単独で用いてもよく、一般式（１）に該当する範

囲で異なる２種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【００７４】

＜塩基性化合物＞

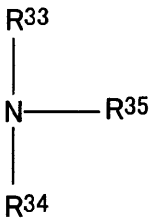
塩基性化合物としては、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類、無機塩基などが用いられる。特に、入手の容易性から、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類が好ましい。

【００７５】

脂式アミン類としては、下記一般式（１５）で表される化合物、または下記一般式（１６）で表されるアンモニウムヒドロキシド化合物などが挙げられる。

【００７６】

【化１７】



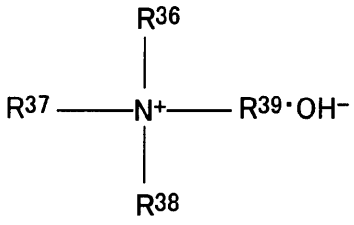
（１５）

【００７７】

式（１５）中、Ｒ$^{33}$～Ｒ$^{35}$は、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基である。

【００７８】

【化１８】



（１６）

【００７９】

式（１６）中、Ｒ$^{36}$～Ｒ$^{39}$は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数１～４のアルキル基である。

【００８０】

環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、ピペラジンおよびこれらの骨格を有する誘導体、ならびにこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが、溶解性の観点から好ましく用いられる。

環式不飽和アミン類としては、ピリジン、α－ピコリン、β－ピコリン、γ－ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリンおよびこれらの骨格を有する誘導体、ならびにこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが、溶解性の観点から好ましく用いられる。

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物の塩などが挙げられる。

【００８１】

これら塩基性化合物の中でも、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチルメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ピリジン、α－ピコリン、β－ピコリン、γ－ピコリン

等が特に好ましく用いられる。これら塩基性化合物を用いた場合、特に高導電性、かつ高純度な導電性ポリマーを得ることができる。

これら塩基性化合物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【００８２】

塩基性化合物の濃度は０．１ｍｏｌ／Ｌ以上が好ましく、より好ましくは０．１～１０．０ｍｏｌ／Ｌであり、特に好ましくは０．２～８．０ｍｏｌ／Ｌである。塩基性化合物の濃度が０．１ｍｏｌ／Ｌ以上であれば、導電性ポリマーを高収率で得ることができる。一方、塩基性化合物の濃度が１０．０ｍｏｌ／Ｌ以下であれば、得られる導電性ポリマーの導電性が向上する傾向にある。

【００８３】

導電性ポリマー前駆体と塩基性化合物のモル比は、導電性ポリマー前駆体：塩基性化合物＝１：０．５～１：２であることが好ましく、より好ましくは１：０．７５～１：１．２である。ここで、塩基性化合物の割合が低いと、溶媒に対する溶解度が低くなり、反応性が低下したり、得られる導電性ポリマーの導電性が低下したりすることがある。一方、塩基性化合物の割合が高いと、得られる導電性ポリマー中の酸性基と塩基性化合物が塩を形成する割合が高くなり、導電性ポリマーの導電性が低下することがある。

【００８４】

＜酸化剤＞

酸化剤としては、標準電極電位が０．６Ｖ以上である酸化剤であれば限定はないが、例えばペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二硫酸カリウム等のペルオキソ二硫酸類；過酸化水素等を用いることが好ましい。

これら酸化剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

【００８５】

酸化剤の使用量は、導電性ポリマー前駆体１モルに対して１～５モルが好ましく、より好ましくは１～３モルである。酸化剤の使用量が上記範囲内であれば、導電性ポリマーの高分子量化や、主鎖の酸化を十分に行うことができる。

なお、触媒として、鉄、銅などの遷移金属化合物を酸化剤と併用することも有効である。

【００８６】

＜重合工程＞

上述した導電性ポリマー前駆体を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により化学酸化重合することで、導電性ポリマーを得る（重合工程）。

具体的には、酸化剤溶液中に導電性ポリマー前駆体と塩基性化合物の混合溶液を滴下する方法、導電性ポリマー前駆体と塩基性化合物の混合溶液に酸化剤溶液を滴下する方法、反応容器等に導電性ポリマー前駆体と塩基性化合物の混合溶液と、酸化剤溶液を同時に滴下する方法、反応容器等に導電性ポリマー前駆体と塩基性化合物の混合溶液と、酸化剤溶液を連続的に供給し、押し出し流れで重合させるなどの方法によって、導電性ポリマーを得る。特に、副反応抑制の観点から、酸化剤溶液中に導電性ポリマー前駆体と塩基性化合物の混合溶液を滴下する方法が好ましい。

【００８７】

重合の際には、水、または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を用いることができる。水溶性有機溶媒としては、水と混合するものであれば限定されないが、安価で入手が容易である観点から、例えばメタノール、エタノール、ｉｓｏ－プロパノール、アセトン、アセトニトリル等が好ましく用いられる。

なお、混合溶媒を用いる場合、水の割合は混合溶媒１００体積％中、３０体積％以上であることが好ましい。水の割合が３０体積％以上であれば、酸化剤の析出を抑制できる。

【００８８】

また、重合時は、重合反応系内のｐＨが７以下となるように調整することが好ましく、より好ましくはｐＨが６以下である。ここで、重合反応系内のｐＨが７以下であれば、副反応の進行を抑制でき、その結果、不純物やオリゴマー（但し、ダイマーを除く）成分の生成を低減でき、得られるポリマーの導電性、成膜性、純度等が向上する。

【００８９】

重合時の反応系内のｐＨは、プロトン酸の添加により調整できる。

プロトン酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、ホウ化フッ素酸等の鉱酸類、トリフルオロメタンスルホン酸等の超強酸類、メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸等の有機スルホン酸類、およびポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ－２－メチルプロパン－２－アクリルアミドスルホン酸等の高分子酸類などが挙げられる。これらの中でも、安価で入手が容易である観点から、塩酸、硝酸、硫酸、ｐ－トルエンスルホン酸等が好ましい。

【００９０】

プロトン酸の添加量は、酸化剤の析出がない範囲であれば特に限定されないが、モル比でプロトン酸：酸化剤＝０．０１：１００～５０：１００が好ましく、０．０１：１００～４５：１００がより好ましい。ここで、プロトン酸の添加量が上記範囲内であれば、反応進行の妨げとなりにくく、ダイマーの析出を抑制できる。その結果、不純物やオリゴマー成分の生成が抑制され、得られる導電性ポリマーの導電性、成膜性、純度等が向上する。

【００９１】

重合反応の内温は５０℃以下が好ましく、より好ましくは－１５～５０℃、さらに好ましくは－１０～２０℃、最も好ましくは－５～１５℃の範囲が適用される。特に、２０℃以下であれば、副反応の進行や、主鎖の酸化還元構造の変化による導電性の低下を抑止できる。また、－１５℃以上では十分な反応速度を維持でき、反応時間を短縮できる。

【００９２】

＜精製工程＞

導電性ポリマーは、溶媒に溶解または分散したポリマー溶液の状態で得られる。導電性ポリマーは、溶媒を除去した後、そのまま各種用途に用いてもよいが、ポリマー溶液には未反応のダイマー、オリゴマー、不純物などが含まれる場合がある。従って、導電性ポリマーを精製してから用いるのが好ましい（精製工程）。

以下、精製前の導電性ポリマーを「未精製の導電性ポリマー」という。

【００９３】

未精製の導電性ポリマーを精製する方法としては、膜濾過法、陽イオン交換法などが挙げられる。中でも、精製効率に優れる観点から、膜濾過法が好ましい。

膜濾過の方式としては、クロスフロー方式、加圧濾過方式などの濾過方式が挙げられる。

未精製の導電性ポリマーを上述した方法で精製する場合は、ポリマー溶液をそのまま精製に用いることができる。

【００９４】

＜脱塩工程＞

導電性ポリマーは、上述したように、塩基性化合物の存在下、導電性ポリマー前駆体を重合することで得られる。そのため、導電性ポリマー中の酸性基の一部が、塩基性化合物と塩を形成し、導電性がすることがある。酸性基と塩基性化合物が塩を形成すると、導電性が低下する場合がある。

【００９５】

塩基性化合物は、未精製の導電性ポリマーを精製する際に、低分子量体や不純物と共に概ね除去されるが、塩基性化合物をより除去する目的で、精製工程の後に、さらに脱塩処理を行ってもよい（脱塩工程）。なお、脱塩処理を行う際は、精製工程後の試料液をそのまま用いることができる。

脱塩処理の方法としてはイオン交換法が挙げられ、具体的には、陽イオン交換樹脂を用

いたイオン交換法、電気透析法などである。

【００９６】

脱塩処理により、導電性ポリマーから塩基性化合物を効果的に除去することができ、導電性ポリマーの導電性がより向上する。

なお、精製工程や脱塩処理を行った後の導電性ポリマーは、水などの溶媒に溶解した状態であるので、エバポレータなどで溶媒を除去すれば固体状の導電性ポリマーが得られるが、溶媒に溶解した状態のものを導電性ポリマー溶液としてそのまま用いてもよい。

【００９７】

＜他の実施形態＞

導電性ポリマーの製造方法は、上述した方法に限定されない。上述した製造方法は、化学重合により導電性ポリマーを製造する方法であるが、例えば電解重合により導電性ポリマーを製造してもよい。

電解重合により導電性ポリマーを製造する場合、例えば本発明の導電性ポリマー前駆体、電解質、塩基性化合物を含む電解重合溶液を調製し、該電解重合溶液中に作用極、対極、参照極を浸漬させる。この状態で、作用極と対極との間に電圧を印加して、作用極上に導電性ポリマーからなるフィルムを形成し、該フィルムを作用極から剥がして導電性ポリマーを得る。得られた導電性ポリマーは、必要に応じて精製してもよい。

電解重合に用いる電解質としては、通常の電解重合に用いられる電解質を使用できるが、例えば無水硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

また、塩基性化合物としては、化学重合の説明において先に例示した塩基性化合物が挙げられる。

精製の方法としては、化学重合の説明において先に例示した精製方法（精製工程）が挙げられる。

【００９８】

＜作用効果＞

このようにして得られる導電性ポリマーは、本発明の導電性ポリマー前駆体を重合して得られる。本発明の導電性ポリマー前駆体は、上述したように、分子内に１つ以上の電子供与性基を有するダイマーである。従って、本発明の導電性ポリマーは、直鎖状の構造を有しており、高い導電性を示すと考えられる。

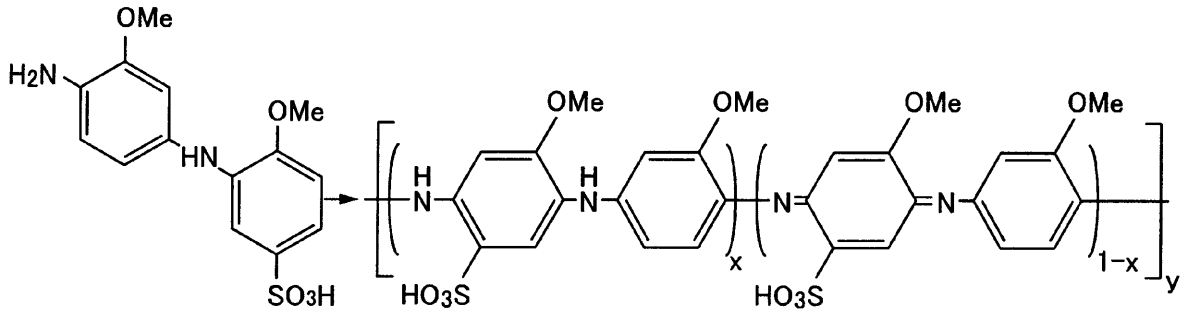
【００９９】

特に、分子内に１つの酸性基またはその塩を有する導電性ポリマー前駆体を重合して得られる導電性ポリマーは、例えば下記化合物（１７）のように、直鎖状で、かつ、アニリン単位を基準としたときに１つ置きに酸性基が導入された構造を有していると考えられるため、より高い導電性を示すと考えられる。

なお、化合物（１７）は、導電性ポリマー前駆体として、一般式（１）中、$R^1$、$R^2$、$R^5$～$R^7$、$R^9$、$R^{10}$が水素原子であり、$R^3$、$R^{11}$がメトキシ基（電子供与性基）であり、$R^4$がアミノ基であり、$R^8$がスルホン酸基（酸性基）である、下記化合物（１－２）を重合して得られるポリマーである。

【０１００】

【化１９】




（１－２）　　（１７）

【０１０１】

化合物（１７）中のｙは重合度を示す。

この化合物（１７）は、フェニレンジアミン構造（還元型）とキノジイミン構造（酸化型）を有していると考えられ、フェニレンジアミン構造（還元型）とキノジイミン構造（酸化型）は、酸化もしくは還元により任意の比率で可逆的に変換させることが可能である。フェニレンジアミン構造とキノジイミン構造の比率（ｘ）は、０．１≦ｘ≦０．９の範囲が導電性および溶解性の面から好ましく、０．２≦ｘ≦０．８がより好ましく、０．３≦ｘ≦０．７がさらに好ましい。

【０１０２】

なお、本発明の導電性ポリマーは、単なる水、塩基および塩基性塩を含む水、酸を含む水、またはメタノール、エタノール、ｉｓｏ－プロパノール等の溶媒、またはそれらの混合物に溶解することができ、加工性にも優れる。

【０１０３】

本発明においては、上記方法で得られた導電性ポリマーをそのまま使用してもよいし、外部ドーパントを添加してもよい。外部ドーパントとしては特に限定されないが、ハロゲン原子（例えばヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子類）、プロトン酸（例えば塩酸、硫酸、過塩素酸、硝酸、ホウフッ化水素酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリ（スチレンスルホン酸）等）、錯イオン（例えばヘキサシアノ鉄（ＩＩ）イオン、テトラクロロ白金（ＩＩ）イオン等）などが挙げられる。また、これらの外部ドーパントは、１種単独で用いてもよく、２種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

外部ドーパントを添加する場合、その添加量は導電性ポリマーの窒素原子１モルに対して、導電性や成膜性の観点から、０．１～１．０モルが好ましい。

【０１０４】

本発明の導電性ポリマーは、スプレーコート法、デイップコート法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、エアーナイフコート法、カーテンコート法等の簡便な手法で導電体を形成することができる。

また、導電性ポリマーを主成分とする組成物は、各種帯電防止剤、コンデンサー、電池、ＥＭＩシールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食、接着剤、繊維、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗装の下地、電気防食、電池の蓄電能力向上等に適応可能である。

【実施例】

【０１０５】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における測定・評価方法は、以下の通りである。

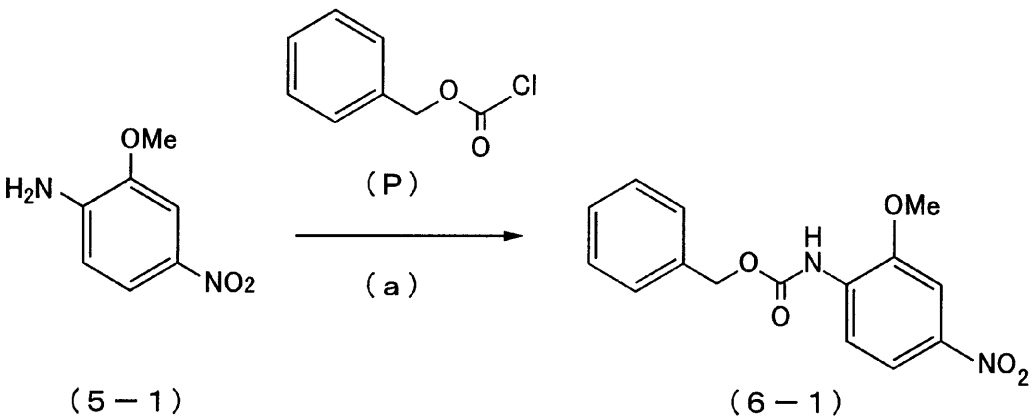
【０１０６】

（導電性ポリマー前駆体の同定）
$^1$Ｈ－ＮＭＲスペクトルの測定により導電性ポリマー前駆体の同定を行った。この測定は、ＦＴ－ＮＭＲ（日本電子株式会社製、「ＪＮＭ－ＧＸ２７０」）を用いて、重水素化ジメチルスルホキシドと水酸化ナトリウムの重水溶液の混合液に、濃度が約５質量％になるように導電性ポリマー前駆体を溶解したものを、直径５ｍｍΦの試験管に入れ、測定温度２５℃、測定周波数２７０ＭＨｚ、シングルパルスモードにて６４回の積算回数で行った。

【０１０７】
（表面抵抗値の測定）
５ｃｍ×５ｃｍのガラス基板上に、導電性ポリマー溶液をスピンコート塗布（３００ｒｐｍ×５ｓｅｃ、続いて２０００ｒｐｍ×３０ｓｅｃ）し、ホットプレート上で１２０℃×１０分間加熱して、厚さ０．１μｍの塗膜がガラス基板上に形成された試験片を得た。
得られた試験片の表面抵抗値（初期値）を、抵抗率計（株式会社三菱アナリテック製、「ロレスタＧＰ」）に直列四探針プローブを装着して測定した。

【０１０８】
［実施例１］
＜導電性ポリマー前駆体の合成＞
（ａ）工程：
２－メトキシ－４－ニトロアニリン（５－１）２５ｇ（１４９ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）２００ｍＬに溶解した。これに、４Ｍの水酸化ナトリウム水溶液４５ｍＬ（１８０ｍｍｏｌ）を添加した後、氷冷しながらクロロ蟻酸ベンジル（Ｐ）２８．５ｇ（１６７ｍｍｏｌ）添加し、室温まで昇温して２時間撹拌した。さらに水酸化ナトリウム水溶液およびクロロ蟻酸ベンジル（Ｐ）の添加、室温での２時間撹拌の作業を２度繰り返して実施した。
その後、２Ｎの塩酸にて反応液を中性に調製して、室温にて撹拌した。続いて、トルエン３００ｍＬで３回反応液を抽出して、得られた有機相を塩化ナトリウム水溶液１００ｍＬで２回洗浄した。その後、減圧下、溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ｎ－ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒）にて精製し、化合物（６－１）３９．８ｇを得た（収率８９％）。

【０１０９】
【化２０】



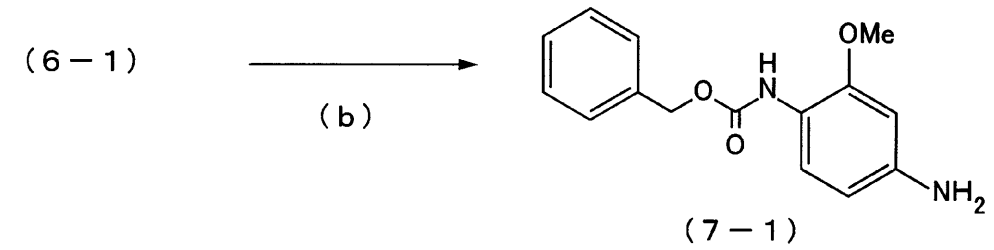

（５－１）　　（６－１）

【０１１０】
（ｂ）工程：
（ｂ）工程の前に、まず、亜鉛粉末の前処理を実施した。１Ｎの塩酸１５０ｍＬに亜鉛粉末６０．０８ｇを加えて、室温にて１０分程度撹拌した。吸引濾過した後、水でリンスを行い、そのまま吸引濾過して湿粉として取得した。
ついで、化合物（６－１）３１．８ｇ（１０５ｍｍｏｌ）をトルエン３２０ｍＬに溶解

した。さらに酢酸８８ｍＬを添加した後に、氷冷しながら前処理を実施した亜鉛粉末を徐々に加えた。室温まで昇温して２時間撹拌した後、濾過により固形分を除去し、トルエン２００ｍＬで固形分を洗浄して有機相を得た。有機相に水５０ｍＬを加えた後に、水酸化ナトリウム水溶液にて中和を行った。その後、有機相を分離して、水相を酢酸エチル１００ｍＬで２回抽出を行った。得られた有機相を合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で水相が中性になるまで洗浄した。その後、減圧下、溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ｎ－ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒）にて精製し、化合物（７－１）２１．９ｇを得た（収率７６％）。

【０１１１】

【化２１】




【０１１２】

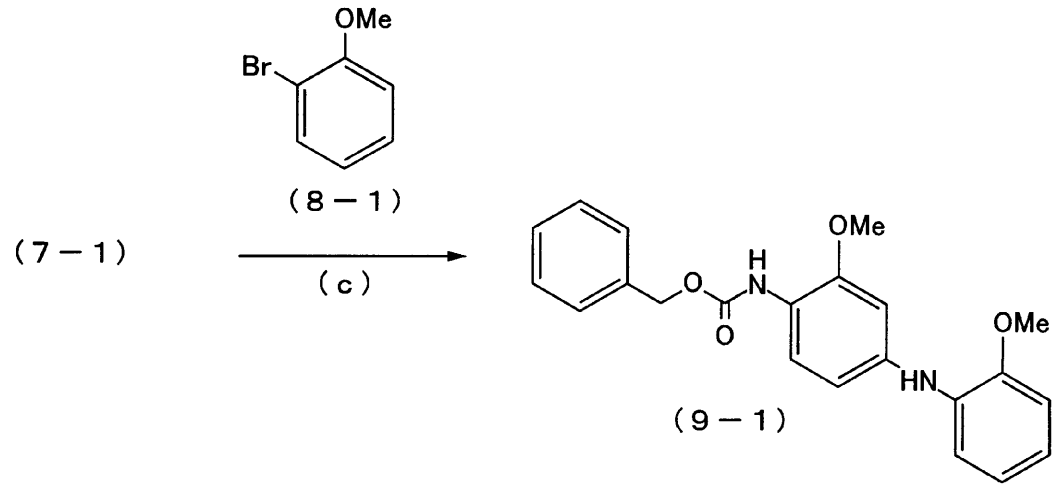
（ｃ）工程：

フラスコに酢酸パラジウム０．１８ｇ（０．８ｍｍｏｌ）、および（±）－２，２’－ビス（ジフェニルホスフィノ）－１，１’－ビナフチル０．７５ｇ（１．２ｍｍｏｌ）を量りとり、フラスコ内を窒素置換した後に、トルエン２０ｍＬおよびトリエチルアミン２０ｍＬを添加した。５０℃で１時間撹拌した後に、２－ブロモアニソール（８－１）９．３７ｇ（５０ｍｍｏｌ）を添加して３０分撹拌した。

続いて、化合物（７－１）１０．４ｇ（３８ｍｍｏｌ）をトルエン６０ｍＬに溶解させて添加し、さらにナトリウムｔ－ブトキシド（ｔＢｕＯＮａ）５．４５ｇ（５７ｍｍｏｌ）を添加した。９０℃まで昇温して５時間撹拌した後に、室温まで冷却し、反応液を吸引濾過して固形分を除去した。固形分はトルエンで洗浄した。得られた有機相を水２０ｍＬで２回洗浄した。減圧下、溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ｎ－ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒）にて精製し、化合物（９－１）３．３ｇを得た（収率２３％）。

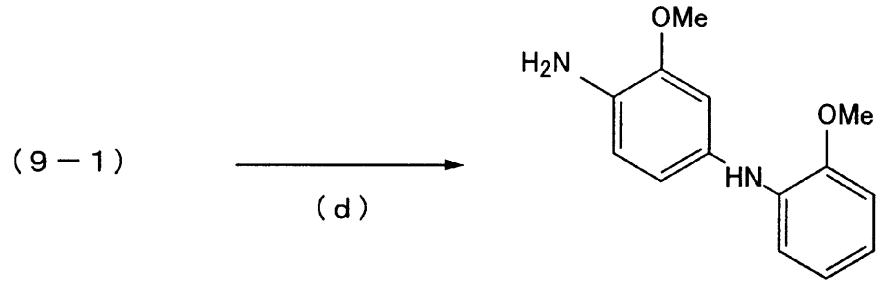
【０１１３】

【化２２】



【０１１４】
（ｄ）工程：
フラスコに化合物（９－１）３．２４ｇ（８．６ｍｍｏｌ）を量りとり、これにメタノール３０ｍＬ、酢酸３０ｍＬ、水１０ｍＬ、５％パラジウム炭素（Ｐｄ－Ｃ）０．１６ｇ（５質量％）を添加した。フラスコ内を水素置換した後、室温（２５℃）にて４時間撹拌した。反応液の濾過を行い、固形分をメタノールで洗浄した。得られた液を水酸化ナトリウム水溶液で中和して、水相をトルエン８０ｍＬで３回抽出した。得られた有機相を合わせて塩化ナトリウム水溶液２０ｍＬで洗浄した。減圧下、溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ｎ－ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒）にて精製し、化合物（１０－１）１．０７ｇを得た（収率５１％）。

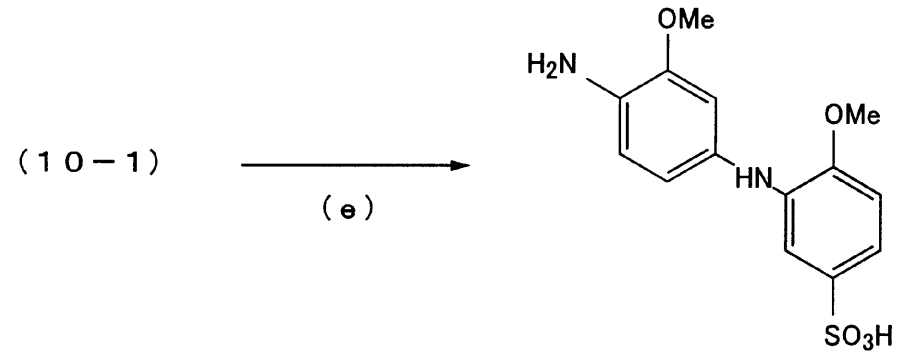
【０１１５】
【化２３】




（１０－１）

【０１１６】
（ｅ）工程：
フラスコに化合物（１０－１）０．６５ｇ（２．７ｍｍｏｌ）を量りとり、濃硫酸２８ｇに添加して室温（２５℃）にて撹拌した。薄層クロマトグラフィーにより化合物（１０－１）の消費を確認した後で、１０質量％の塩化ナトリウム水溶液３００ｇに反応液を滴下して、約５℃で冷却した。生成した沈殿物を濾過し、水でリンスを行った。その後、４０℃に加熱しながら減圧下で乾燥を行い、化合物（１－２）０．７８ｇを得た（収率９０％）。

【０１１７】
【化２４】




（１－２）

【０１１８】
化合物（１－２）の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に示すとともに、ＮＭＲスペクトルの帰属を下記に示す。
$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ　ｉｎ　ＤＭＳＯ／Ｄ$_{2}$Ｏ）：δ７．１８（ｓ，１Ｈ）、

δ６．９７（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝８．２Ｈｚ）、δ６．８３（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）、δ６．６２（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝８．１Ｈｚ）、δ６．６０（ｓ，１Ｈ）、δ６．５２（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝８．１Ｈｚ）、δ３．７０（ｓ，３Ｈ）、δ３．６７（ｓ，３Ｈ）．

【０１１９】

＜導電性ポリマー（Ｐ－１）の製造＞

導電性ポリマー前駆体（化合物（１－２））５０ｍｍｏｌとトリエチルアミン５０ｍｍｏｌを、水：アセトニトリル＝１：１（体積比）の混合溶媒２６ｇに溶解した。

別途、過硫酸アンモニウム５０ｍｍｏｌと９８質量％硫酸０．２５ｇを、水：アセトニトリル＝１：１（体積比）の混合溶媒５２ｇに溶解した溶液を、氷浴で冷却した。これに対して導電性ポリマー前駆体（化合物（１－２））とトリエチルアミンの溶液を１時間かけて滴下した。この時の撹拌速度は２００ｒｐｍであった。

滴下終了後、１時間冷却を保持した後、内温２５℃に戻して１時間更に撹拌し、ポリマーのスラリーを得た。

【０１２０】

ついで、得られたポリマーのスラリー３５ｇを、超純水（ミリポア）で８倍に希釈し、２８０ｇの水溶液を得た。

分画分子量が１００００Ｄａの加圧式限外濾過膜（アドバンテック株式会社製、「ウルトラフィルターＱ０１００」）を備えた加圧式限外濾過ユニット（アドバンテック株式会社製、「撹拌型ウルトラホルダー」）に、得られた水溶液をセットし、スラリーが３０ｇになるまで０．３５ＭＰａの圧力で加圧しながら濾過した。その後、圧力を解除し、濃縮されたスラリーに超純水（ミリポア）を２５０ｇ加え、再度加圧しながら濾過した。この操作を３回繰り返して未精製の導電性ポリマーを精製し、濾残を凍結乾燥して導電性ポリマーとして回収した。

【０１２１】

ついで、凍結乾燥した導電性ポリマー０．５ｇに１Ｍピリジン溶液１０ｍＬを加えて溶解させ、これを限外濾過器にて濾別した。さらに１５ｍＬの０．１Ｍ塩酸水溶液と１５ｍＬのエタノールを加え、限外濾過器にて濾別する操作を３回繰り返した。引き続いて３０ｍＬの１Ｍピリジン水溶液で３回限外濾過器にて濾別した後、３０ｍＬの超純水（ミリポア）で限外濾過器にて３回濾別し、得られたスラリーを凍結乾燥してイオン交換した導電性ポリマー（Ｐ－１）０．３７３ｇを得た（イオン交換処理）。

イオン交換処理した後の導電性ポリマー（Ｐ－１）０．２ｇをメタノール１０ｍＬに溶解させて導電性ポリマー（Ｐ－１）溶液とし、表面抵抗値を測定した。結果を表１に示す。

【０１２２】

［実施例２］

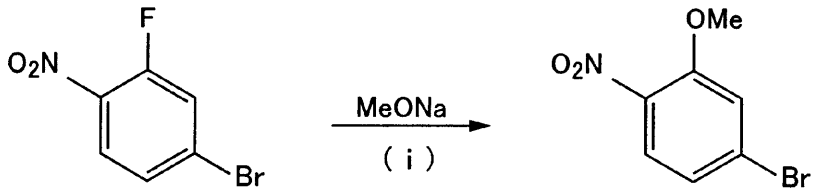
＜導電性ポリマー前駆体の合成＞

（ｉ）工程：

４－ブロモ－２－フルオロ－１－ニトロベンゼン（１４－１）２５ｇ（１１４ｍｍｏｌ）をメタノール５００ｍＬに溶解した。これに、２８質量％ナトリウムメトキシド（ＭｅＯＮａ）のメタノール溶液２６ｇ（１３６ｍｍｏｌ）を内温２０～２５℃の範囲で３０分かけて滴下し、２時間撹拌した。反応液を濃縮し、酢酸エチル２５０ｍＬで２回抽出した後、純水３００ｍＬで洗浄した。その後、減圧下、溶媒を留去し、４－ブロモ－２－メトキシ－１－ニトロベンゼン（化合物（１１’－１））２４．６ｇを得た（収率９３％）。

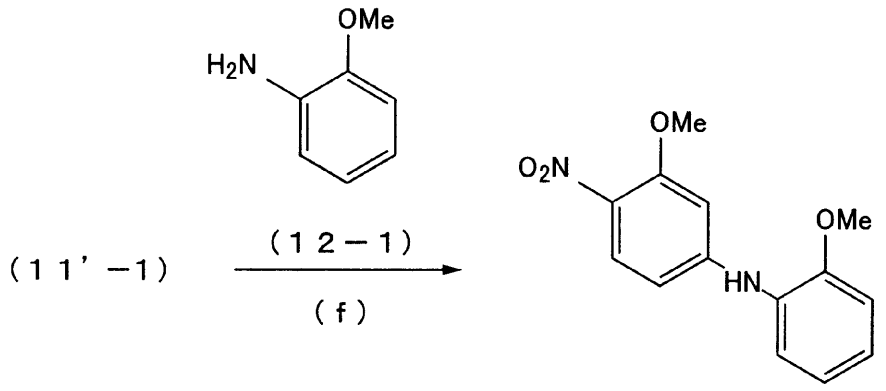
【０１２３】

【化２５】




（１４－１）　　（１１’－１）

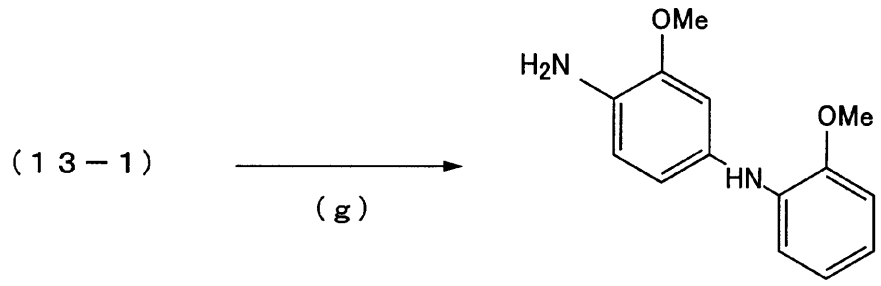
【０１２４】
（ｆ）工程：
フラスコに酢酸パラジウム０．３５ｇ（１．６ｍｍｏｌ）、および（±）－２，２’－ビス（ジフェニルホスフィノ）－１，１’－ビナフチル１．５５ｇ（２．５ｍｍｏｌ）を量りとり、フラスコ内を窒素置換した後に、トルエン３６ｍＬおよびトリエチルアミン１８ｍＬを添加した。５０℃で１時間撹拌した後に、化合物（１１’－１）１８．０ｇ（７７．６ｍｍｏｌ）を添加して３０分撹拌した。
続いて、ｏ－アニシジン（化合物（１２－１））９．６ｇ（７７．６ｍｍｏｌ）をトルエン４５ｍＬに溶解させて添加し、さらにナトリウムｔ－ブトキシド（ｔＢｕＯＮａ）１１．２ｇ（１１６．３ｍｍｏｌ）を添加した。８０℃まで昇温して５時間撹拌した後に、室温まで冷却し、反応液を吸引濾過して固形分を除去した。固形分はトルエンで洗浄した。得られた有機相を水２０ｍＬで２回洗浄した。減圧下、溶媒を留去した後、２－プロパノールで結晶化を行い、化合物（１３－１）１５．３ｇを得た（収率７２％）。
【０１２５】
【化２６】




（１３－１）

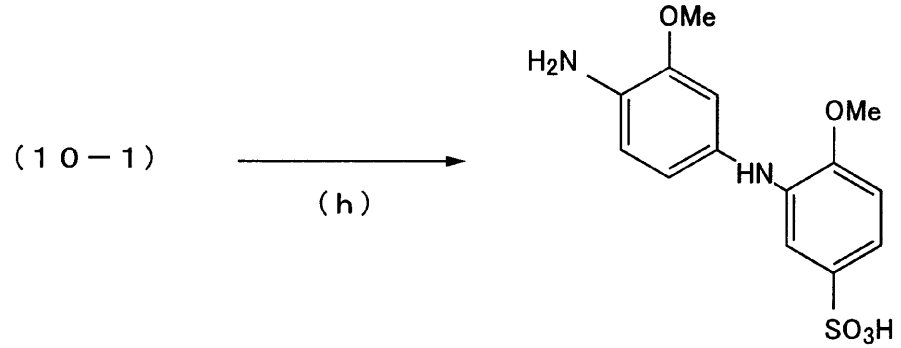
【０１２６】
（ｇ）工程：
フラスコに化合物（１３－１）６．０ｇ（２１．９ｍｍｏｌ）を量りとり、これにメタノール１２０ｍＬ、５質量％パラジウム炭素（Ｐｄ－Ｃ）０．６ｇ（１０質量％）を添加した。フラスコ内を０．４ＭＰａまで水素加圧した後、４０～４５℃にて８時間撹拌した。その後、室温まで冷却し、反応液の濾過を行い、固形分をメタノールで洗浄した。得られた濾液を減圧下、溶媒を留去し、化合物（１０－１）５．０ｇを得た（収率９３％）。
【０１２７】

【化２７】




（１０－１）

【０１２８】
（ｈ）工程：
実施例１の（ｅ）工程と同様にして、化合物（１０－１）をスルホン化し、化合物（１－２）０．７８ｇを得た（収率９０％）。
【０１２９】
【化２８】




（１－２）

【０１３０】
実施例２で得られた化合物（１－２）の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルは、実施例１で得られた化合物（１－２）と同じであった。
【０１３１】
＜導電性ポリマー（Ｐ－２）の製造＞
実施例２で得られた導電性ポリマー前駆体（化合物（１－２））５０ｍｍｏｌとピリジン５０ｍｍｏｌを水８０ｇに溶解した溶液を、氷浴で冷却した。これに対して過硫酸アンモニウム５０ｍｍｏｌを水５０ｇに溶解した溶液を、５時間かけて滴下した。この時の撹拌速度は２００ｒｐｍであった。
滴下終了後、４８時間冷却を保持し、ポリマーのスラリーを得た。
【０１３２】
ついで、得られたポリマーのスラリーを遠心分離して、青緑色のゲル状沈殿を得た。
得られたゲル状沈殿を水１００ｇに再分散させ、分画分子量が１００００Ｄａの加圧式限外濾過膜（アドバンテック株式会社製、「ウルトラフィルターＱ０１００」）を備えた加圧式限外濾過ユニット（アドバンテック株式会社製、「撹拌型ウルトラホルダー」）にセットし、スラリーが３０ｇになるまで０．３５ＭＰａの圧力で加圧しながら濾過した。その後、圧力を解除し、濃縮されたスラリーに超純水（ミリポア）を２５０ｇ加え、再度加圧しながら濾過した。
この操作を３回繰り返して未精製の導電性ポリマーを精製し、濾残を凍結乾燥して導電

性ポリマー（Ｐ－２）として回収した。

【０１３３】

ついで、凍結乾燥した導電性ポリマー（Ｐ－２）０．２ｇをメタノール１０ｍＬに溶解させて導電性ポリマー（Ｐ－２）溶液とし、表面抵抗値を測定した。結果を表１に示す。

【０１３４】

［実施例３］

＜導電性ポリマー（Ｐ－３）の製造＞

実施例２と同様にして、実施例２で得られた導電性ポリマー前駆体（化合物（１－２））を用いてポリマーのスラリーを調製し、遠心分離により得られたゲル状沈殿物を精製し、残渣を凍結乾燥して導電性ポリマー（Ｐ－２）として回収した。

ついで、凍結乾燥した導電性ポリマー（Ｐ－２）０．２ｇとドデシルベンゼンスルホン酸０．０５ｇとをメタノール１０ｍＬに溶解させて導電性ポリマー（Ｐ－３）溶液とし、表面抵抗値を測定した。結果を表１に示す。

【０１３５】

［実施例４］

＜導電性ポリマー（Ｐ－４）の製造＞

実施例２で得られた導電性ポリマー前駆体（化合物（１－２））０．１２８１ｇと、モルホリン０．１３０７ｇと、無水硫酸ナトリウム０．４２６１ｇとを超純水１５ｍＬに溶解させて電解重合溶液を調製した。

電解重合の作用極、対極としては、いずれも１ｃｍ×２ｃｍの白金板（北斗電工株式会社製）を用いた。また、参照極としては銀／塩化銀電極（３ＭのＮａＣｌ水溶液）（ビー・エー・エス株式会社製）を用いた。

電解重合溶液に作用極、対極、参照極を浸漬させ、作用極と対極との間に１．４Ｖの定電圧を印加して３０分間電解重合を行い、作用極上に導電性ポリマーからなるフィルムを形成した。

得られたフィルムを超純水で洗浄することにより作用極から剥離し、これを分画分子量が１００００ＭＷＣＯの限外濾過ユニット（アドバンテック東洋株式会社製の「ＵＳＹ－１」）を用いて、溶液がなくなるまで濾過した。さらに、濾過物に超純水を２ｍＬ添加し、濾過・洗浄する作業を３回繰り返し、導電性ポリマー（Ｐ－４）を得た。

得られた導電性ポリマー（Ｐ－４）をメタノール０．３ｍＬに溶解させて導電性ポリマー（Ｐ－４）溶液とし、表面抵抗値を測定した。結果を表１に示す。

【０１３６】

［比較例１］

＜導電性ポリマー（Ｐ－５）の製造＞

過硫酸アンモニウム０．５６ｇを３Ｍ塩酸水溶液９８．０ｍＬに溶解した溶液を、氷浴で冷却した。

別途、４－アミノジフェニルアミン－２－スルホン酸２．００ｇを１Ｍ水酸化ナトリウム水溶液２９．４ｍＬと超純水（ミリポア）２９４ｍＬに溶解し、氷浴で冷却した。これに対して過硫酸アンモニウムの溶液を５分間かけて滴下し、マグネチックスターラーで撹拌した。

滴下終了後、２時間冷却を保持した後、内温２５℃に戻した。

【０１３７】

ついで、得られた溶液を分画分子量が１００００Ｄａの加圧式限外濾過膜（アドバンテック株式会社製、「ウルトラフィルターＱ０１００」）を備えた加圧式限外濾過ユニット（アドバンテック株式会社製、「撹拌型ウルトラホルダー」）にセットし、スラリーが３０ｇになるまで０．３５ＭＰａの圧力で加圧しながら濾過した。その後、圧力を解除し、濃縮されたスラリーに超純水（ミリポア）を２５０ｇ加え、再度加圧しながら濾過した。この操作を３回繰り返して未精製の導電性ポリマーを精製し、濾残を凍結乾燥して０．８６ｇの導電性ポリマー（Ｐ－５）を回収した。

得られた導電性ポリマー（Ｐ－５）０．２ｇをメタノール１０ｍＬに溶解させて導電性

ポリマー（Ｐ－５）溶液とし、表面抵抗値を測定した。結果を表１に示す。

【０１３８】

【表１】

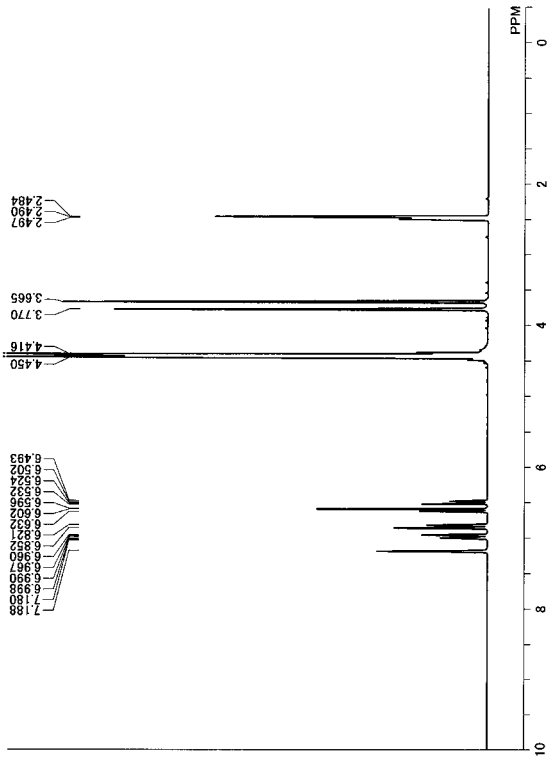
| | 導電性ポリマー | 表面抵抗値（Ω／□） |
|---|---|---|
| 実施例１ | Ｐ－１ | $3.1\times10^{7}$ |
| 実施例２ | Ｐ－２ | $2.0\times10^{7}$ |
| 実施例３ | Ｐ－３ | $2.0\times10^{6}$ |
| 実施例４ | Ｐ－４ | $8.0\times10^{6}$ |
| 比較例１ | Ｐ－５ | 測定不能 |

【０１３９】

表１から明らかなように、実施例１～４で得られた導電性ポリマー（Ｐ－１）～（Ｐ－４）は、表面抵抗値が３．１×１０$^{7}$Ω／□以下であり、高い導電性を示していた。特に、外部ドーパントとしてドデシルベンゼンスルホン酸を添加した導電性ポリマー（Ｐ－３）や電解重合で得られた導電性ポリマー（Ｐ－４）は、高い導電性を示していた。

一方、比較例１で得られた導電性ポリマー（Ｐ－５）は、抵抗が大きすぎたため、表面抵抗値を測定することができなかった。すなわち、比較例１の導電性ポリマー（Ｐ－５）は、実施例１～４の導電性ポリマー（Ｐ－１）～（Ｐ－４）に比べて導電性が不十分であることが示された。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　鵜澤　正志
神奈川県横浜市鶴見区大黒町１０番１号　三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内
(72)発明者　高木　珠衣
神奈川県横浜市鶴見区大黒町１０番１号　三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内
(72)発明者　蜂谷　有希子
神奈川県横浜市鶴見区大黒町１０番１号　三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内
(72)発明者　篠田　洋子
神奈川県横浜市鶴見区大黒町１０番１号　三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内
(72)発明者　斉藤　隆幸
神奈川県横浜市鶴見区大黒町１０番１号　三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内

Ｆターム(参考) 4J043 PA02 QB02 RA03 RA08 SA05 SA72 SA82 UA131 UB241 XA12
XA21 ZA44 ZB49
5H018 AA01 EE17
5H050 AA12 AA19 BA15 CA22 CB22 DA10 EA23 HA02