

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-517244
(P2025-517244A)

(43)公表日 令和7年6月4日(2025.6.4)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 G	65/40 (2006.01)	C 0 8 G	65/40	4 D 0 0 6	
H 0 1 M	8/10 (2016.01)	H 0 1 M	8/10	1 0 1	4 F 0 7 1
H 0 1 M	8/1032(2016.01)	H 0 1 M	8/1032	4 J 0 0 5	
H 0 1 M	8/1027(2016.01)	H 0 1 M	8/1027	5 H 1 2 6	
H 0 1 M	8/103(2016.01)	H 0 1 M	8/103		
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全35頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号	特願2024-552110(P2024-552110)	(71)出願人	508020155
(86)(22)出願日	令和5年2月23日(2023.2.23)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85)翻訳文提出日	令和6年8月30日(2024.8.30)		B A S F S E
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/054578		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウィッヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・ストラッセ 3 8
(87)国際公開番号	WO2023/161355		Car l - B o s c h - S t r a s s e
(87)国際公開日	令和5年8月31日(2023.8.31)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n a m R h e i n , G e r m a n y
(31)優先権主張番号	22159251.2	(74)代理人	100114890
(32)優先日	令和4年2月28日(2022.2.28)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライnhルト
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100098501
(31)優先権主張番号	22215613.5		
(32)優先日	令和4年12月21日(2022.12.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ)		

最終頁に続く

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）の製造方法

(57)【要約】
本発明は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）の製造方法、本発明の方法によって得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）、前記スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）を含むメンブレン（M）、前記メンブレンの製造方法、およびガス混合物からガスを分離するための前記メンブレン（M）の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）の製造方法であって、
i）反応混合物（R_G）を変換する段階を含み、前記反応混合物（R_G）は、
反応混合物（R_G）中での芳香族ジハロゲンスルホン成分（成分（A））の総モル量に
対して、

X¹モル%の少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン（成分（A 1））
、および

X²モル%の少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン（成分（A 2））
）

10

を含み、ここでX¹は25～70の範囲であり、且つX²は30～75の範囲である、X
モルの芳香族ジハロゲンスルホン成分（成分（A））、

Yモルの少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物（成分（B））、

Zモルの少なくとも1つの炭酸塩化合物（成分（C））

を含み、

XのYに対する比は0.95～1.05の範囲であり、且つ

ZはP～Qの範囲であり、

Pは以下の式：

$$P = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.05)$$

によって計算され、且つQは以下の式：

20

$$Q = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.4)$$

によって計算される、

前記方法。

【請求項 2】

前記反応混合物（R_G）がさらに、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒（成分（D））を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

成分（A 1）が、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二カリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二カリウム塩からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

成分（A 2）が、反応混合物（R_G）中の成分（A 2）の全体の質量に対して80質量%以上の、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含む、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 5】

成分（B）が、反応混合物（R_G）中の成分（B）の全体の質量に対して80質量%以上の4, 4'-ジヒドロキシビフェニルを含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

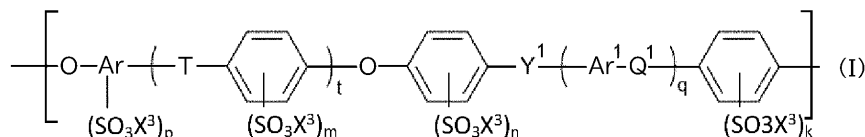
請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法により得られる、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）。

【請求項 7】

前記スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）が、一般式 I：

50

【化 1】



の繰り返し単位を含み、前記式中、

t および q は、各々独立して 0、1、2 または 3 であり、

Q¹、T および Y¹ は、各々独立して化学結合であるか、または -O-、-S-、-SO₂-、-S(=O)-、-C(=O)-、-N=N- および -CR^aR^b- から選択され、R^a および R^b は、各々独立して水素原子、または C₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシまたは C₆~C₁₈-アリール基であり、且つ Q、T および Y の少なくとも 1 つは -SO₂- であり、

10

Ar および Ar¹ は、各々独立して C₆~C₁₈-アリールであり、前記 C₆~C₁₈-アリールは非置換、または C₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシ、C₆~C₁₈-アリール、ハロゲンおよび -SO₃X から選択される少なくとも 1 つの置換基で置換されており、

p、m、n および k は、各々独立して 0、1、2、3 または 4 であり、ただし p、m、n および k の総合計は 1 以上であり、且つ

X³ は水素または 1 カチオン等価体である、

20

請求項 6 に記載のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP)。

【請求項 8】

少なくとも 1 つの -SO₃X^{3a} 基および / または少なくとも 1 つの -SO₃X^{3b} 基を含む繰り返し単位を含有し、ここで、X^{3a} および X^{3b} は各々互いに独立して、水素およびカチオン等価体からなる群から選択される少なくとも 1 つであり、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) 中に含有される X^{3a} および X^{3b} の総量の少なくとも 50 モル% がカリウムカチオンである、請求項 6 または 7 に記載のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP)。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの -SO₃X^{3a} 基および / または少なくとも 1 つの -SO₃X^{3b} 基を含む繰り返し単位を含有し、ここで、X^{3a} および X^{3b} は各々互いに独立して、水素およびカチオン等価体からなる群から選択される少なくとも 1 つであり、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) 中に含有される X^{3a} および X^{3b} の総量の少なくとも 50 モル% がカリウムカチオンである、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP)。

30

【請求項 10】

メンブレン (M) を製造するための、請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項に記載のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) の使用。

【請求項 11】

請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項に記載のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を含むメンブレン (M) の製造方法であって、

40

i) 請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項に記載のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) と少なくとも 1 つの溶媒とを含む溶液 (S) を準備する段階、

ii) 前記少なくとも 1 つの溶媒を溶液 (S) から分離して、メンブレン (M) を得る段階

を含む、前記方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法によって得られるメンブレン (M)。

【請求項 13】

請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項に記載のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマ

50

ー（s P）を含むメンブレン（M）。

【請求項 1 4】

ガス混合物からガスを分離するための、請求項 1 2 または 1 3 に記載のメンブレン（M）の使用。

【請求項 1 5】

電解セル、電気透析および燃料電池における、請求項 1 2 または 1 3 に記載のメンブレン（M）の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）の製造方法、本発明の方法によって得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）、前記スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）を含むメンブレン（M）、前記メンブレンの製造方法、およびガス混合物からガスを分離するための前記メンブレン（M）の使用に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

政治、社会および産業は、産業およびモビリティを脱炭素化することによってCO₂の排出を削減することを目指している。これに関し、グリーン水素は戦略的な役割を果たし、なぜなら、それは化学および産業プロセス、エネルギー変換、およびモビリティ用途における燃料電池の推進のための炭化水素を置き換えることができるからである。再生可能な電力を使用して電解セルを稼働させ、グリーンで持続可能な水素を生成することができる。

【0 0 0 3】

電解セルおよび電気透析セルにおける肝要な構成要素は、いわゆるポリマー電解質メンブレン（PEM）であり、それはいくつかの要件を満たさなければならない。それらはイオン伝導性である必要があるのと同時に、それらはガスの水素と酸素とを分離しなければならない。さらに、メンブレンは、一定の性能での長期の稼働および寿命のために、丈夫且つ安定でなければならない。

【0 0 0 4】

従来技術のメンブレンは主に、スルホン酸側鎖を有するフッ素化ポリマーに基づき（PFSA）、それは例えば商品名Nafion（登録商標）として知られている。PFSAの製造の複雑さゆえに、それらのポリマーは依然として非常に高価である。さらに、フッ素化された化学物質の毒性および残留性は、それらの材料の製造、使用およびリサイクルについてのいくつかの問題をもたらす。従って、科学および産業は、PFSAメンブレンを置き換えるためのより持続可能な解決策を開発しようとしている。

【0 0 0 5】

それらの用途のための1つの有望な材料の類はポリアリーレンスルホンポリマーである。それらは、高い耐熱性、耐化学薬品性、優れた機械的特性、および耐久性を有する高性能ポリマーの群に属する（E. M. Koch, H. -M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146, E. Doering, Kunststoffe 80, (1990) 1149, N. Inchaurondo - Nehm, Kunststoffe 98, (2008) 190）。

【0 0 0 6】

エンジニアリングプラスチックとしての使用の他に、ポリアリーレンスルホンポリマーは水処理のためのメンブレンの材料としても使用される。

【0 0 0 7】

ポリアリーレンスルホンポリマーはとりわけ、ジヒドロキシ成分および水酸化物から塩を最初に形成する水酸化物法を介して、または炭酸塩法を介して形成され得る。

【0 0 0 8】

10

20

30

40

50

水酸化物法によるポリアリーレンスルホンポリマーの形成に関する一般的な情報はとりわけ、R. N. Johnson et al., J. Polym. Sci. A-15 (1967) 2375 内で見出される一方で、炭酸塩法は J. E. McGrath et al., Polymer 25 (1984) 1827 内に記載されている。

【0009】

芳香族ビスハロゲン化合物および芳香族ビスフェノールまたはそれらの塩から、非プロトン性溶媒中で、1つ以上のアルカリ金属またはアンモニウム炭酸塩または重炭酸塩の存在下でポリアリーレンスルホンポリマーを形成する方法は当業者に公知であり、且つ例えば欧州特許出願公開第297363号明細書(EP-A 297363)および欧州特許出願公開第135130号明細書(EP-A 135130)に記載されている。

10

【0010】

高性能熱可塑性樹脂、例えばポリアリーレンスルホンポリマーは、典型的には高い反応温度で、極性の非プロトン性溶媒、例えばDMF（ジメチルホルムアミド）、DMAc（ジメチルアセトアミド）、スルホラン、DMSO（ジメチルスルホキシド）およびNMP（N-メチルピロリドン）中で行われる重縮合反応によって形成される。

【0011】

水の電気分解または燃料電池におけるメンブレン材料として使用するために、ポリマーはイオン伝導性を示さなければならず、それはポリアリーレンスルホンポリマーをスルホン酸基で官能化することによって達成され得る。

【0012】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーは長年知られている。ポリアリーレンスルホンポリマーの直接的なスルホン化は副反応をみちびき、且つスルホン化度の限定的な制御のみを可能にする一方で、ジスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン、例えばスルホン化ジクロロジフェニルスルホン（sDCDPS）のコモノマーとしての使用は、良好に定義されたスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーの合成を可能にする。

20

【0013】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーは燃料電池における、または電気分解のための、イオン伝導性メンブレンとして使用するためのいくつかの興味深い特性を示すのだが、未だに解決されなければならない大きな問題はその製造方法自体である。1つの問題は、特に大量のジスルホン化モノマーが使用される場合、極めて長い反応時間、および大規模なそのようなコポリマーのワークアップおよび単離である。縮合はスルホン化コポリマー（スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー）と塩とを含有するポリマー懸濁液をみちびく。塩を分離した後、通常はイソプロパノール中での沈殿を行って、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーを単離し、そのことは再処理または廃棄されなければならない膨大な溶媒混合物をもたらす。さらに、生成物の一部は完全に沈殿せず、引き続く分離の間にフィルタの目詰りをみちびきかねない。さらに、メンブレンを製造するために、スルホン化コポリマーを再度溶解しなければならない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】欧州特許出願公開第297363号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第135130号明細書

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】E. M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146

【非特許文献2】E. Doering, Kunststoffe 80, (1990) 1149

【非特許文献3】N. Inchaurredo-Nehm, Kunststoffe 98, (2008) 190

50

【非特許文献4】R. N. Johnson et. al., J. Polym. Sci. A-15 (1967) 2375

【非特許文献5】J. E. McGrath et. al., Polymer 25 (1984) 1827

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、本発明の課題は、従来技術の欠点を有さないか、または低減された形でのみ有する、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の製造方法を提供することである。前記方法は容易に行うことができるべきである。スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、メンブレン、特に水素含有ガス混合物から水素を分離できるメンブレンの製造のために適しているべきである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この課題は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の製造方法であって、

i) 反応混合物（R_G）を変換する段階を含み、前記反応混合物（R_G）は、反応混合物（R_G）中での芳香族ジハロゲンスルホン成分（成分（A））の総モル量に対して、

X¹モル%の少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン（成分（A₁））

、および

X²モル%の少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン（成分（A₂））

を含み、ここでX¹は25～70の範囲であり、且つX²は30～75の範囲である、Xモルの芳香族ジハロゲンスルホン成分（成分（A））、

Yモルの少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物（成分（B））、

Zモルの少なくとも1つの炭酸塩化合物（成分（C））

を含み、

XのYに対する比は0.95～1.05の範囲であり、且つ

ZはP～Qの範囲であり、

Pは以下の式：

$$P = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.05)$$

によって計算され、且つQは以下の式：

$$Q = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.4)$$

によって計算される、

前記方法によって解決される。

【0018】

意外なことに、炭酸塩化合物を本発明による量で使用するによって、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を製造するための縮合時間を著しく短縮できることが判明した。さらには、本発明の方法によって、高い粘度数を有するスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）が得られる。さらには、意外なことに、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を使用して、良好なプロトン伝導性を有するメンブレンを製造できることが判明した。

【0019】

本発明を以下でより詳細に説明する。

【0020】

方法

本発明によるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、好ましくは、芳香族ジハロゲンスルホン成分、少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物、および少なくとも1つの炭酸塩化合物を含む反応混合物（R_G）を変換することによって製造される

。好ましい実施態様において、さらに、反応混合物 (R_G) は少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を含む。

【0021】

芳香族ジハロゲンスルホン成分は成分 (A) とも称される。本発明における芳香族ジハロゲンスルホン成分と成分 (A) との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0022】

少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物は成分 (B) とも称される。本発明における少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物と成分 (B) との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

10

【0023】

少なくとも1つの炭酸塩化合物は成分 (C) とも称される。本発明における少なくとも1つの炭酸塩化合物と成分 (C) との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0024】

少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒は成分 (D) とも称される。本発明における少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒と成分 (D) との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0025】

従って、本発明の他の対象は、反応混合物 (R_G) がさらに、少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒 (成分 (D)) を含む方法である。

20

【0026】

反応混合物 (R_G) は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を形成するために提供される混合物である。従って、ここで反応混合物 (R_G) に関する全ての成分は、重縮合前に存在する混合物に関する。重縮合は、反応混合物 (R_G) を、成分 (A) と (B) との重縮合によって、目標生成物であるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) へと変換するために行われる。

【0027】

段階 i) において、成分 (A) および (B) が重縮合反応に入る。成分 (C) は、成分 (B) のヒドロキシル基を脱プロトン化するための塩基として作用する。成分 (D) は、存在する場合、溶媒として作用する。

30

【0028】

重縮合の後に得られ、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) 目標生成物を含む混合物は、生成混合物 (P_G) とも称される。生成混合物 (P_G) は好ましくはさらに、ハロゲン化合物化合物、および好ましくは少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒 (成分 (D)) を含む。ハロゲン化合物化合物は、反応混合物 (R_G) の変換の間に形成される。変換の間、まず、成分 (C) が成分 (B) と反応して成分 (B) を脱プロトン化する。脱プロトン化された成分 (B) が次に成分 (A) と反応して、ハロゲン化合物化合物が形成される。このプロセスは当業者に公知である。

【0029】

反応混合物 (R_G) の成分は好ましくは同時に反応する。個々の成分を上流の段階で混合し、引き続き反応させることができる。個々の成分を反応器に供給して、そこで混合し、次いで反応させることも可能である。

40

【0030】

本発明による方法において、反応混合物 (R_G) の個々の成分は、好ましくは段階 i) において、好ましくは同時に反応する。この反応は好ましくは一段階で実施される。これは、成分 (B) の脱プロトン化、および成分 (A) と (B) との間の縮合反応も、中間生成物、例えば成分 (B) の脱プロトン化種の単離をすることなく、単独の反応段階で行われることを意味する。

【0031】

50

反応混合物 (R_G) がトルエンまたはモノクロロベンゼンを含まないことがさらに好ましい。反応混合物 (R_G) が水との共沸混合物を形成する物質を含まないことが特に好ましい。

【0032】

成分 (A) と成分 (B) との比は原則的に、塩化水素の理論的な除去と共に進行する重縮合反応の化学量論比から導出され、当業者によって公知の方式で確立される。

【0033】

好ましくは、成分 (A) から誘導されるハロゲン末端基の、成分 (B) から誘導されるフェノール末端基に対する比は、出発化合物としての成分 (A) に対して過剰な成分 (B) を制御して確立することによって調整される。

10

【0034】

より好ましくは、成分 (A) の成分 (B) に対するモル比は 0.95 ~ 1.08、特に 0.98 ~ 1.06、最も好ましくは 0.985 ~ 1.05 である。

【0035】

好ましい実施態様において、X の Y に対する比は 0.95 ~ 1.08、特に 0.98 ~ 1.06、最も好ましくは 0.985 ~ 1.05 である。

【0036】

より好ましくは、成分 (A) の成分 (B) に対するモル比は 0.99 ~ 1.01、特に 0.992 ~ 1.008、最も好ましくは 0.995 ~ 1.005 である。

20

【0037】

好ましい実施態様において、X の Y に対する比は 0.99 ~ 1.01、特に 0.992 ~ 1.008、最も好ましくは 0.995 ~ 1.005 である。

【0038】

好ましくは、重縮合反応における変換率は少なくとも 0.9 である。

【0039】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) を製造するための方法段階 i) は、好ましくはいわゆる「炭酸塩法」の条件下で行われる。これは、反応混合物 (R_G) がいわゆる「炭酸塩法」の条件下で反応することを意味する。重縮合反応は一般に、80 ~ 250 °C の範囲、好ましくは 100 ~ 220 °C の範囲の温度で実施される。温度の上限は、好ましくは、標準圧力 (1013.25 mbar) での少なくとも 1 つの非プロトン性極性溶媒 (成分 (D)) の沸点によって特定される。反応は一般に、標準圧力で行われる。反応は好ましくは 0.5 ~ 14 時間の時間間隔、特に 1 ~ 12 時間の範囲にわたって行われる。

30

【0040】

生成混合物 (P_G) 中で前記方法において得られる、得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) の単離を、例えば水、または水と他の溶媒との混合物中での生成混合物 (P_G) の沈殿によって行うことができる。沈殿したスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (P) を引き続き水で抽出し、次に乾燥させることができる。本発明の 1 つの実施態様において、沈殿物を酸性媒体中に取り込むこともできる。適した酸は、例えば有機酸または無機酸、例えばカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、コハク酸またはクエン酸、および鉱酸、例えば塩酸、硫酸またはリン酸である。

40

【0041】

ハロゲン化合物化合物は段階 i) の後に生成混合物 (P_G) から除去され得る。ハロゲン化合物化合物は、当該技術分野において慣例的に知られている手段、例えばろ過、遠心分離、傾瀉等によって除去され得る。

【0042】

従って、本発明は、前記方法がさらに、

i) 段階 i) において得られた生成混合物 (P_G) をろ過、遠心分離または傾瀉する段階を含む方法も提供する。

50

【0043】

1つの実施態様において、重縮合後に脂肪族有機ハロゲン化合物を用いた変換が実施される。それによって、反応性のヒドロキシル基が末端キャップされ、ポリマーがさらに安定化される。脂肪族有機ハロゲン化合物を用いた変換は、ろ過の前または後に実施される。

【0044】

好ましい脂肪族有機ハロゲン化合物はハロゲン化アルキル、特に、1～10個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基を有する塩化アルキル、特に第一級塩化アルキル、特に好ましくはハロゲン化メチル、特に塩化メチルである。

【0045】

脂肪族有機ハロゲン化合物との反応は、好ましくは90℃～160℃、特に100℃～150℃の温度で行われる。時間は広範に変化することができ、通常は少なくとも5分、特に少なくとも15分である。反応時間は好ましくは15分～8時間、特に30分～4時間である。

【0046】

脂肪族有機ハロゲン化合物の添加のために様々な方法を使用できる。さらに、脂肪族有機ハロゲン化合物の添加量は化学量論比であってもよいし、過剰であってもよく、その過剰は例えば5倍までの過剰であってもよい。1つの好ましい実施態様において、脂肪族有機ハロゲン化合物は、特にガスの流れの形態での連続的な導入を介して、連続的に添加される。

【0047】

成分(A)

成分(A)は芳香族ジハロゲンスルホン成分とも称され、少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンと少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンを含む。

【0048】

少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンは成分(A1)とも称される。本発明における少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンと成分(A1)との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0049】

少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンは成分(A2)とも称される。本発明における少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンと成分(A2)との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0050】

ここで、「少なくとも1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン」とは、正確に1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホン、および2つ以上のスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンの混合物も意味する。好ましくは正確に1つのスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンが使用される。

【0051】

ここで、「少なくとも1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン」とは、正確に1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン、および2つ以上の非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンの混合物も意味する。好ましくは正確に1つの非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホンが使用される。

【0052】

「X」は好ましくは反応混合物(R_G)中の成分(A)のモル量を意味する。ここで「X」は好ましくは反応混合物(R_G)中の芳香族ジハロゲンスルホン成分(成分(A))の総モル量を意味する。換言すれば、「X」は好ましくは成分(A)中に含有される、好ましくは反応混合物(R_G)中に含有される、成分(A1)と成分(A2)との合計のモル量を意味する。反応混合物(R_G)中の成分(A)の総モル量に対して、ここで「X¹」は成分(A1)のモル%でのモル量を意味し、且つここで「X²」は成分(A2)のモ

10

20

30

40

50

ル%でのモル量を意味する。

【0053】

X^1 は一般に、各々反応混合物 (R_G) 中での芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A)) の総モル量に対して、25～70モル%の範囲、好ましくは27.5～65モル%の範囲、より好ましくは30～60モル%の範囲、および最も好ましくは32.5～57.5モル%の範囲である。

【0054】

X^2 は一般に、各々反応混合物 (R_G) 中での芳香族ジハロゲンスルホン成分 (成分 (A)) の総モル量に対して、30～75モル%の範囲、好ましくは35～72.5モル%の範囲、より好ましくは40～70モル%の範囲、および最も好ましくは42.5～67.5モル%の範囲である。

10

【0055】

X^1 および X^2 の量は一般に、合計で100モル%になる。

【0056】

成分 (A1)

成分 (A1) はスルホン化芳香族ジハロゲンスルホンとも称され、好ましくは少なくとも1つの $-SO_3X^3$ 基を含む。

【0057】

成分 (A1) は好ましくは少なくとも1つの $-SO_3X^3$ 基を含む。ここで、「少なくとも1つの $-SO_3X^3$ 基」は、成分 (A1) が正確に1つの $-SO_3X^3$ 基、および2つ以上の $-SO_3X^3$ 基も含み得ることを意味する。成分 (A1) はより好ましくは2つの $-SO_3X^3$ 基を含む。

20

【0058】

一般式 $-SO_3X^3$ は、スルホン酸官能基、およびスルホン酸官能基の誘導体、例えばスルホネートも含む。(単数または複数の) $-SO_3X^3$ 基において、 X^3 は水素および／または1カチオン等価体であってよい。

【0059】

本発明に関して、「1カチオン等価体」は、単一の正電荷の1つのカチオン、または2つ以上の正電荷を有するカチオンの1電荷等価体、例えばLi、Na、K、Mg、Ca、 NH_4 、好ましくはNa、Kを意味する。NaまたはKが特に好ましい。

30

【0060】

成分 (A1) は好ましくは4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、および4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、およびそれらの誘導体からなる群から選択される。

【0061】

本発明に関する「スルホン酸」および「 $-SO_3X^3$ 基」との用語は同義的に使用され且つ同じ意味を有する。従って、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸および4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸における「スルホン酸」との用語は、「 $-SO_3X^3$ 基」を意味し、ここで X^3 は水素またはカチオン等価体である。

40

【0062】

1つの実施態様において、成分 (A1) は好ましくはカチオン等価体を有する $-SO_3X^3$ 基を含む。特に好ましくは、成分 (A1) は4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩からなる群から選択される。

【0063】

50

従って、本発明の他の対象は、成分（A 1）が 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および 4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含む方法である。

【0064】

1 つの実施態様において、成分（A 1）は、反応混合物（R_G）中の成分（A 1）の全体の質量に対して、70 質量%以上、好ましくは 90 質量%以上、およびより好ましくは 98 質量%以上の、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および 4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩からなる群から選択される、少なくとも 1 つの -SO₃X³ 基を含む少なくとも 1 つの芳香族ジハロゲンスルホン成分を含む。

【0065】

さらに特に好ましい実施態様において、成分（A 1）は本質的に、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および 4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩からなる群から選択される、少なくとも 1 つの -SO₃X³ 基を含む少なくとも 1 つの芳香族ジハロゲンスルホンからなる。ここで、「本質的に～からなる」とは、成分（A 2）が、全て反応混合物（R_G）中の成分（A 2）の全体の質量に対して、97 質量%を上回る、好ましくは 98 質量%を上回る、およびより好ましくは 99 質量%を上回る、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩、および 4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩からなる群から選択される、少なくとも 1 つの -SO₃X³ 基を含む少なくとも 1 つの芳香族ジハロゲンスルホンを含むことを意味する。

【0066】

それらの実施態様において、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩および 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩が成分（A 1）として使用するために特に好ましい。

【0067】

さらに特に好ましい実施態様において、成分（A 1）は、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩または 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二ナトリウム塩からなる。

【0068】

成分（A 2）

成分（A 2）は非スルホン化芳香族ジハロゲンスルホン成分とも称され、好ましくは -SO₃X³ 基を含まない。

【0069】

好ましくは、成分（A 2）は、反応混合物（R_G）中の成分（A 2）の全体の質量に対して、80 質量%以上、好ましくは 90 質量%以上、およびより好ましくは 98 質量%以

上の、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含む。ここで、成分(A 2)に関する質量パーセンテージはさらに、使用される4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンと、使用される4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンとの総合計に関する。

【0070】

従って、本発明の他の対象は、成分(A 2)が、反応混合物(R_G)中の成分(A 2)の全体の質量に対して、80質量%以上の、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含む方法である。

10

【0071】

さらに特に好ましい実施態様において、成分(A 2)は本質的に、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンからなる。ここで、「本質的に~からなる」とは、成分(A 2)が、全て反応混合物(R_G)中の成分(A 2)の全体の質量に対して、99質量%を上回る、好ましくは99.5質量%を上回る、およびより好ましくは99.9質量%を上回る、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される少なくとも1つの芳香族ジハロゲンスルホンを含むことを意味する。それらの実施態様において、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンが成分(A 2)として使用するために特に好ましい。

20

【0072】

さらに特に好ましい実施態様において、成分(A 2)は本質的に4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンからなる。ここで、「本質的に~からなる」とは、成分(A 2)が、99質量%を上回る、好ましくは99.5質量%を上回る、およびより好ましくは99.9質量%を上回る4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを含むことを意味する。さらに特に好ましい実施態様において、成分(A 2)は4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンからなる。

【0073】

好ましくは、成分(A 2)は、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンからなる群から選択される。

30

【0074】

成分(B)

成分(B)は芳香族ジヒドロキシ化合物とも称され、一般に2つのヒドロキシ基を含む。

【0075】

ここで、「少なくとも1つの芳香族ジヒドロキシ化合物」とは、正確に1つの芳香族ジヒドロキシ化合物、および2つ以上の芳香族ジヒドロキシ化合物の混合物も意味する。好ましくは正確に1つの芳香族ジヒドロキシ化合物が使用される。

【0076】

「Y」は好ましくは反応混合物(R_G)中の成分(B)のモル量を意味する。ここで「Y」は好ましくは反応混合物(R_G)中の芳香族ジヒドロキシ化合物(成分(B))の総モル量を意味する。

40

【0077】

好ましくは、成分(B)は、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールA(2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、およびヒドロキノンからなる群から選択される。上述の芳香族ジヒドロキシ成分の中で、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、およびビスフェノールAが好ましい一方で、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルが特に好ましい。

【0078】

50

従って、本発明は、成分（Ｂ）が４，４'-ジヒドロキシビフェニル、４，４'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールＡ、４，４'-ジヒドロキシベンゾフェノン、およびヒドロキノンからなる群から選択される方法も提供する。

【００７９】

好ましくは、成分（Ｂ）は、反応混合物（ R_G ）中の成分（Ｂ）の全体の質量に対して、８０質量％以上、好ましくは９０質量％以上、およびより好ましくは９８質量％以上の４，４'-ジヒドロキシビフェニルを含む。

【００８０】

従って、本発明のさらなる対象は、成分（Ｂ）が、反応混合物（ R_G ）中の成分（Ｂ）の全体の質量に対して、８０質量％以上の４，４'-ジヒドロキシビフェニルを含む方法である。

10

【００８１】

ここで、成分（Ｂ）に関する質量パーセンテージはさらに、使用される４，４'-ジヒドロキシビフェニル、４，４'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールＡ（２，２-ビス（４-ヒドロキシフェニル）プロパン）、４，４'-ジヒドロキシベンゾフェノンおよびヒドロキノンの総合計に関する。

【００８２】

さらに特に好ましい実施態様において、成分（Ｂ）は本質的に、４，４'-ジヒドロキシビフェニル、４，４'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールＡ（２，２-ビス（４-ヒドロキシフェニル）プロパン）、４，４'-ジヒドロキシベンゾフェノン、およびヒドロキノンからなる群から選択される少なくとも１つの芳香族ジヒドロキシ成分からなる。ここで、「本質的に～からなる」とは、成分（Ｂ）が、全て反応混合物（ R_G ）中の成分（Ｂ）の全体の質量に対して、９８質量％を上回る、好ましくは９９．０質量％を上回る、およびより好ましくは９９．５質量％を上回る、４，４'-ジヒドロキシビフェニル、４，４'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビスフェノールＡ（２，２-ビス（４-ヒドロキシフェニル）プロパン）、４，４'-ジヒドロキシベンゾフェノン、およびヒドロキノンからなる群から選択される、少なくとも１つの芳香族ジヒドロキシ成分を含むことを意味する。それらの実施態様において、４，４'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールＡ、および４，４'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが成分（Ｂ）として使用するために特に好ましい一方で、４，４'-ジヒドロキシビフェニルが最も好ましい。

20

30

【００８３】

成分（Ｃ）

反応混合物（ R_G ）は少なくとも１つの炭酸塩化合物を成分（Ｃ）として含む。この場合、「少なくとも１つの炭酸塩化合物」との用語は、正確に１つの炭酸塩化合物、および２つ以上の炭酸塩化合物の混合物も意味すると理解される。少なくとも１つの炭酸塩化合物は、好ましくは少なくとも１つの金属炭酸塩である。金属炭酸塩は好ましくは無水である。この場合、「少なくとも１つの炭酸塩化合物」および「成分（Ｃ）」との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【００８４】

アルカリ金属炭酸塩および／またはアルカリ土類金属炭酸塩が金属炭酸塩として好ましい。炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも１つの金属炭酸塩が、金属炭酸塩として特に好ましい。炭酸カリウムが最も好ましい。

40

【００８５】

例えば、成分（Ｃ）は、反応混合物（ R_G ）中の少なくとも１つの炭酸塩成分の総質量に対して、５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、および最も好ましくは９０質量％以上の炭酸カリウムを含む。

【００８６】

従って、本発明の他の対象は、成分（Ｃ）が、反応混合物（ R_G ）中の成分（Ｃ）の総

50

質量に対して、50質量%以上の炭酸カリウムを含む方法である。

【0087】

好ましい実施態様において、成分(C)は炭酸カリウムからなる。体積加重平均粒子サイズ200μm未満、より好ましくは100μm未満、さらにより好ましくは70μm未満、および最も好ましくは50μm未満を有する炭酸カリウムが、炭酸カリウムとして好ましい。炭酸カリウムの体積加重平均粒子サイズは、粒子サイズ分析装置を使用して、クロロベンゼン／スルホラン（質量比60／40）の混合物中の炭酸カリウムの懸濁液中で特定される。

【0088】

「Z」は好ましくは反応混合物(R_G)中の成分(C)のモル量を意味する。ここで「Z」は好ましくは反応混合物(R_G)中の少なくとも1つの炭酸塩成分(成分(C))の総モル量を意味する。

10

【0089】

ZはP～Qの範囲である。

【0090】

「P」は以下の式：

$$P = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.05)$$

に従って計算される。

【0091】

この式において、Yは反応混合物(R_G)中の成分(B)のモル量の値であり、X¹は反応混合物(R_G)中の成分(A1)のモル%の値である。

20

【0092】

「Q」は以下の式：

$$Q = Y \times (1.05 + X^1 / 100 \times 1.4)$$

に従って計算される。

【0093】

この式においても、Yは反応混合物(R_G)中の成分(B)のモル量の値であり、X¹は反応混合物(R_G)中の成分(A1)のモル%の値である。

【0094】

本発明の例3で使用される組成物について、Pは2.82である一方で、Qは3.06である。従って、Zの範囲は2.82～3.06であり、2.9モルが使用される。

30

【0095】

成分(D)

反応混合物(R_G)は、好ましくは少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒を成分(D)として含む。本発明によれば、「少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒」とは、正確に1つの非プロトン性極性溶媒、および2つ以上の非プロトン性極性溶媒の混合物も意味すると理解される。この場合、「少なくとも1つの非プロトン性極性溶媒」および「成分(D)」との用語は同義的に使用され、従って同じ意味を有する。

【0096】

適した非プロトン性極性溶媒は、例えばアニソール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、およびN-ジメチルアセトアミドからなる群から選択される。

40

【0097】

好ましくは、成分(D)はN-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される。N-メチルピロリドンが成分(D)として特に好ましい。

【0098】

成分(D)が、反応混合物(R_G)中の成分(D)の総質量に対して、50質量%以上、好ましくは70質量%以上、およびより好ましくは90質量%以上の、N-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドが

50

らなる群から選択される少なくとも1つの溶媒を含むことが好ましい。N-メチルピロリドンが成分(D)として特に好ましい。

【0099】

従って、本発明の他の対象は、成分(D)が、反応混合物(R_G)中の成分(D)の総質量に対して、50質量%以上の、N-メチルピロリドン、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択される少なくとも1つの溶媒を含む方法である。

【0100】

好ましい実施態様において、成分(D)はN-メチルピロリドンからなる。N-メチルピロリドンはNMPまたはN-メチル-2-ピロリドンとも称される。

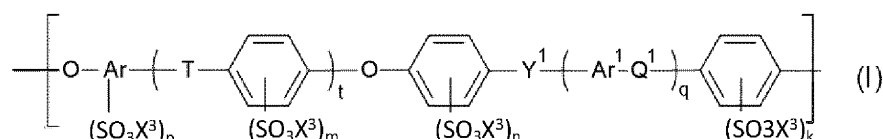
10

【0101】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)は当業者に公知のポリマーの類である。原則的に、当業者に公知であり且つ／または公知の方法によって製造され得る任意のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)を使用することが可能である。スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)を製造するための適した方法は後の段階で説明する。好ましいスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)は、一般式I:

【化1】



20

の繰り返し単位を含み、前記式中、

tおよびqは、各々独立して0、1、2または3であり、

Q¹、TおよびY¹は、各々独立して化学結合であるか、または-O-、-S-、-SO₂-、S(=O)-、-C(=O)-、-N=N-および-CR^aR^b-から選択され、R^aおよびR^bは、各々独立して水素原子、またはC₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシまたはC₆~C₁₈-アリール基であり、且つQ、TおよびYの少なくとも1つは-SO₂-であり、

30

ArおよびAr¹は、各々独立してC₆~C₁₈-アリールであり、前記C₆~C₁₈-アリールは非置換、またはC₁~C₁₂-アルキル、C₁~C₁₂-アルコキシ、C₆~C₁₈-アリール、ハロゲンおよび-SO₃Xから選択される少なくとも1つの置換基で置換されており、

p、m、nおよびkは、各々独立して0、1、2、3または4であり、ただしp、m、nおよびkの総合計は1以上であり、且つ

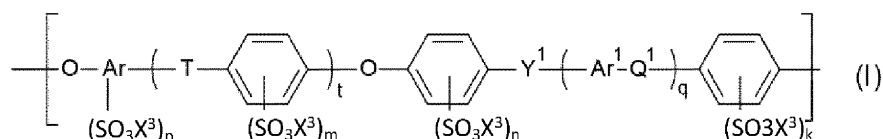
X³は水素または1カチオン等価体である。

【0102】

従って、本発明の他の対象は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー(sP)が、一般式I:

40

【化2】



の繰り返し単位を含み、前記式中、

tおよびqは、各々独立して0、1、2または3であり、

Q¹、TおよびY¹は、各々独立して化学結合であるか、または-O-、-S-、-S

50

O_2- 、 $-S(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N=N-$ および $-CR^aR^b-$ から選択され、 R^a および R^b は、各々独立して水素原子、または $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシまたは $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基であり、且つ Q 、 T および Y の少なくとも 1 つは $-SO_2-$ であり、

Ar および Ar^1 は、各々独立して $C_6 \sim C_{18}$ -アリールであり、前記 $C_6 \sim C_{18}$ -アリールは非置換、または $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール、ハロゲンおよび $-SO_3X$ から選択される少なくとも 1 つの置換基で置換されており、

p 、 m 、 n および k は、各々独立して 0、1、2、3 または 4 であり、ただし p 、 m 、 n および k の総合計は 1 以上であり、且つ

X^3 は水素または 1 カチオン等価体である、

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) である。

【0103】

好ましい実施態様において、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) は、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) の総質量に対して、少なくとも 80 質量%の一般式 (I) の繰り返し単位を含む。

【0104】

上述の前提条件で、 Q^1 、 T または Y^1 が化学結合である場合、これは左側の隣接基と右側の隣接基とが、化学結合によって互いに直接結合していることを意味する。

【0105】

R^a および R^b は各々独立して水素または $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルである。

【0106】

好ましい $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基は、直鎖および分枝の、1～12 個の炭素原子の飽和アルキル基を含む。以下の部分が特に適している： $C_1 \sim C_6$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、2-または 3-メチルペンチル、または比較的長鎖の部分、例えば非分枝のヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ラウリル、およびそれらの分枝類似体。

【0107】

使用される $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ基中のアルキル部分は、1～12 個の炭素原子の上記で定義されたアルキル基を含む。好ましく使用されるシクロアルキル部分は、特に $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキル部分、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピル、シクロブチルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、-プロピル、-ブチル、-ペンチル、-ヘキシル、-シクロヘキシルメチル、-ジメチル、-トリメチルを含む。

【0108】

Ar および Ar^1 は各々独立して $C_6 \sim C_{18}$ -アリールである。下記の出発材料から出発して、 Ar は好ましくは、求電子性の攻撃を非常に受けやすい、電子を多く含む芳香族物質から誘導され、好ましくはスルホン化または非スルホン化ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、特に 2,7-ジヒドロキシナフタレン、および 4,4'-ビスフェノールからなる群から選択される。 Ar^1 は好ましくは非置換の C_6 または C_{12} -アリーレン基である。

【0109】

式 (I) の好ましい実施態様における Ar および Ar^1 は、各々好ましくは独立して、スルホン化または非スルホン化 1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、ナフチレン、特に 2,7-ジヒドロキシナフタレンおよび 4,4'-ビスフェニレンから選択される。

【0110】

以下の構造単位 (Ia) ～ (Io)：

10

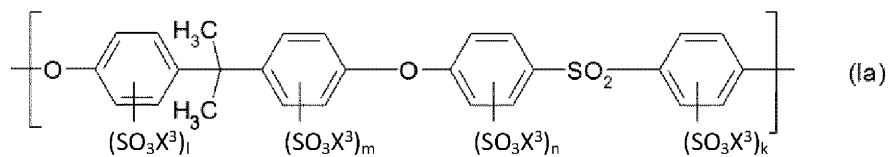
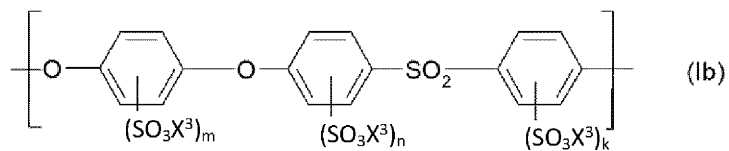
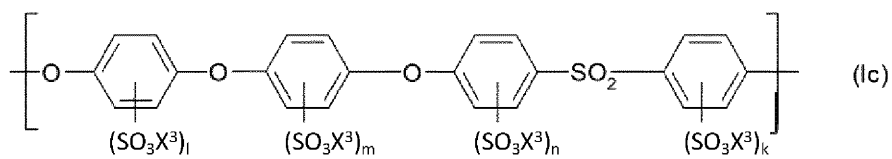
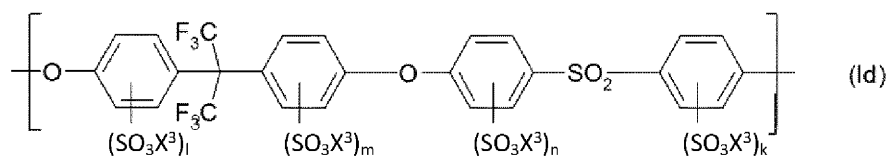
20

30

40

50

【化 3 - 1】



【 0 1 1 1 】

10

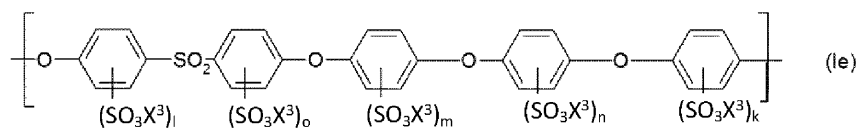
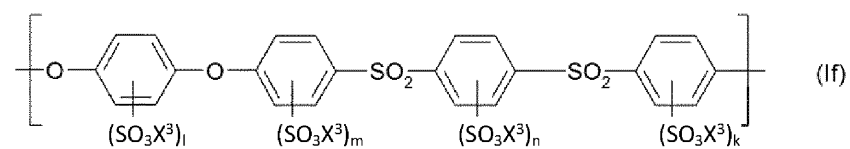
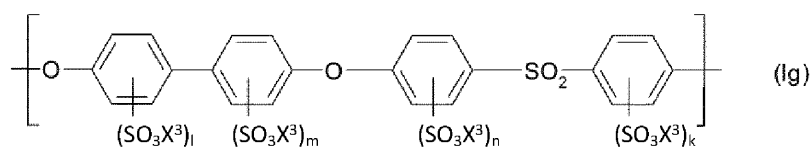
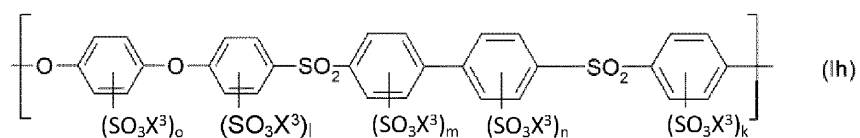
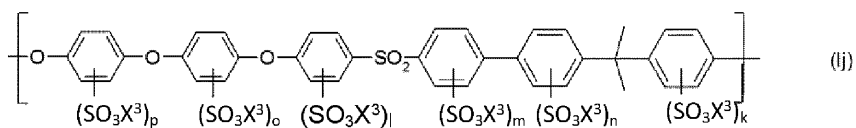
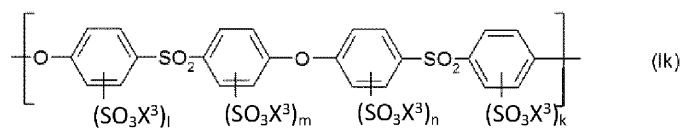
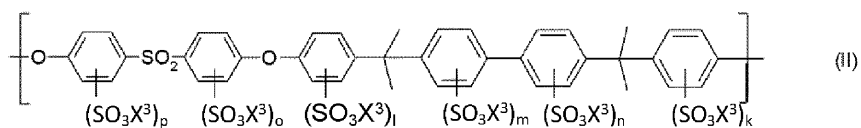
20

30

40

50

【化 3 - 2】



【 0 1 1 2】

10

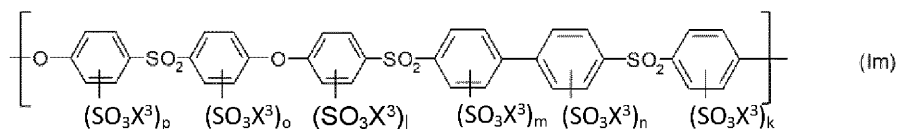
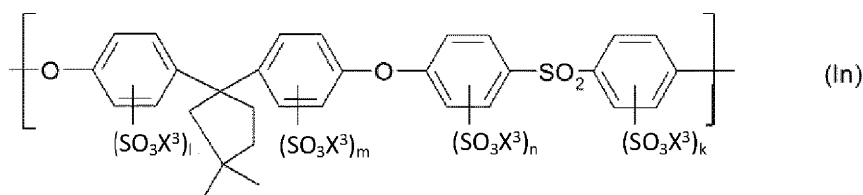
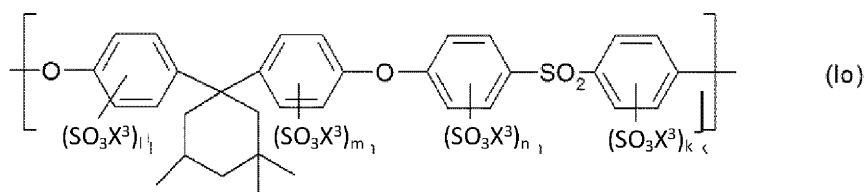
20

30

40

50

【化 3 - 3】



10

20

の 1 つ以上を有するスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) が好ましく、前記式中、

l、k、m、n、o、p は各々独立して 0、1、2、3 または 4 であり、ただし l、k、m、n、o および p の総合計は ≥ 1 であり、且つ

X³ は水素または 1 カチオン等価体である。

【0113】

本発明に関して、「1 カチオン等価体」は、単一の正電荷の 1 つのカチオン、または 2 つ以上の正電荷を有するカチオンの 1 電荷等価体、例えば Li、Na、K、Mg、Ca、NH₄、好ましくは Na、K を意味する。

【0114】

好ましいビルディングブロック (Ia) ~ (Io) に加えて、1 つ以上のスルホン化または非スルホン化 1, 4-ジヒドロキシフェニル単位がレゾルシノールまたはジヒドロキシナフタレンによって置き換えられている構造単位も好ましい。

【0115】

様々な構造単位の組み合わせ、またはスルホン化および非スルホン化構造単位で構成されるコポリマーも有用である。

【0116】

構造単位 (Ia)、(Ib)、(Ig) および (Ik) またはそれらのコポリマーが、一般式 (I) の繰り返し単位として特に好ましく使用される。

【0117】

1 つの特に好ましい実施態様において、Ar は 1, 4-フェニレンであり、t は 1 であり、T は化学結合であり、Y¹ は -SO₂- であり、q は 0 であり、p は 0 であり、m は 0 であり、n は 1 であり、且つ k は 1 である。この挙げられた構造の繰り返し単位で構成されるスルホン化ポリフェニルスルホンは sPPSU と表される。

【0118】

特に好ましい実施態様において、Ar は 1, 4-フェニレンであり、t は 0 であり、Y は -SO₂- であり、q は 0 であり、n は 0 であり、且つ k は 0 である。この挙げられた構造の繰り返し単位で構成されるポリアリーレンスルホンは、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン (sPEES) と表される。

【0119】

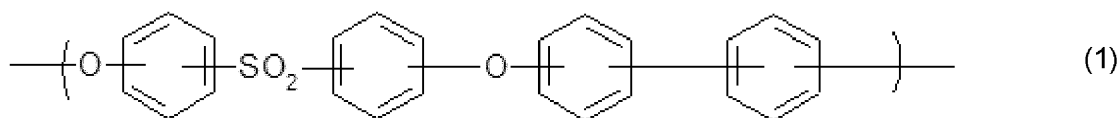
30

40

50

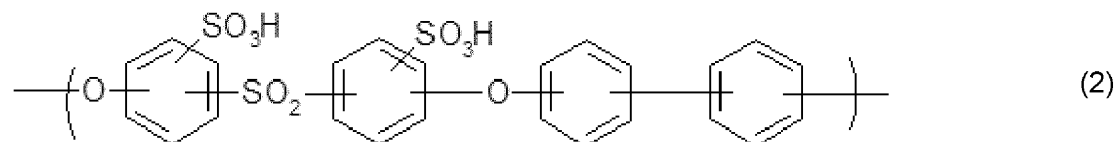
1つの有利な実施態様において、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、式（1）

【化4】



の非スルホン化繰返し単位、および式（2）

【化5】



のスルホン化繰返し単位を含む。

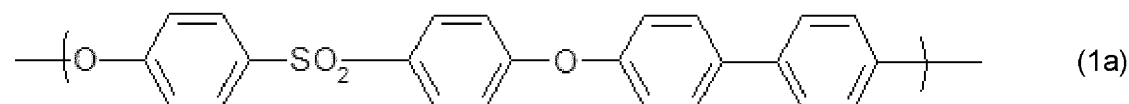
【0120】

特に、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、式（1）の非スルホン化繰返し単位および式（2）のスルホン化繰返し単位のみからなる。

【0121】

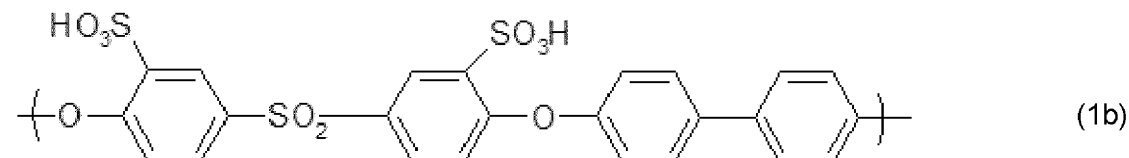
非常に有利な実施態様において、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、式（1a）

【化6】



の非スルホン化繰返し単位、および式（1b）

【化7】



のスルホン化繰返し単位を含む。

【0122】

特に、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、式（1a）の非スルホン化繰返し単位および式（1b）のスルホン化繰返し単位のみからなる。

【0123】

本発明によって使用されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、好ましくは粘度数20ml/g～250ml/g、好ましくは50ml/g～200ml/gを有する。この粘度数は、DIN EN ISO 1628-1に準拠して、N-メチルピロリドン（NMP）の1%溶液中、25℃で定量化される。測定は、より低いポリマー濃度、例えば0.5%で行うこともできる。

【0124】

本発明の方法において使用されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の質量平均分子量（M_w）は一般に、10000～250000g/molの範囲、好ましくは15000～200000g/molの範囲、およびより好ましくは18000～150000g/molの範囲。

10

20

30

40

50

0000 g / モルの範囲である。質量平均分子量 (M_w) はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を使用して測定される。測定において、ジメチルアセトアミド (DMAc) が溶媒として使用され、且つ狭い分布のポリメチルメタクリレートが標準として使用された。

【0125】

本発明によるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) は、好ましくは粘度数 80 ml / g 以上、好ましくは 85 ml / g 以上、および特に好ましくは 90 ml / g 以上を有する。この粘度数は、DIN EN ISO 1628-1 に準拠して、N-メチルピロリドン (NMP) の 0.5% 溶液中、25℃ で定量化される。

【0126】

本発明によるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) は、好ましくは粘度数 80 ml / g ~ 150 ml / g、好ましくは 85 ml / g ~ 140 ml / g を有する。この粘度数は、DIN EN ISO 1628-1 に準拠して、N-メチルピロリドン (NMP) の 0.5% 溶液中、25℃ で定量化される。

【0127】

本発明の方法において使用されるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) の質量平均分子量 (M_w) は一般に、40000 ~ 250000 g / モルの範囲、好ましくは 50000 ~ 200000 g / モルの範囲、およびより好ましくは 60000 ~ 150000 g / モルの範囲である。質量平均分子量 (M_w) はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を使用して測定される。測定において、ジメチルアセトアミド (DMAc) が溶媒として使用され、且つ狭い分布のポリメチルメタクリレートが標準として使用された。

【0128】

従って、本発明の他の対象は、本発明の方法によって得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) である。

【0129】

従って、本発明の他の対象は、一般式 (I) の繰り返し単位を含むスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) である。

【0130】

他の実施態様において、 X^3 は X^{3a} または X^{3b} である。

【0131】

本発明の他の対象は、少なくとも 1 つの $-SO_3X^{3a}$ 基および / または少なくとも 1 つの $-SO_3X^{3b}$ 基を含む繰り返し単位を含有し、ここで、 X^{3a} および X^{3b} は各々互いに独立して、水素およびカチオン等価体からなる群から選択される少なくとも 1 つであり、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) 中に含有される X^{3a} および X^{3b} の総量の少なくとも 50 モル % がカリウムカチオンである、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) である。

【0132】

意外なことに、本発明のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) から、良好なプロトン伝導性を有するメンブレンを製造できることが判明した。メンブレン (M) はさらに意外なことに、従来技術において公知のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマーから製造されたメンブレンに比して少ない水の膨潤および少ないサイズ変化を示す。

【0133】

本発明によるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) は、少なくとも 1 つの $-SO_3X^{3a}$ 基および / または少なくとも 1 つの $-SO_3X^{3b}$ 基を含む繰り返し単位を含有する。この場合、少なくとも 1 つの $-SO_3X^{3a}$ 基および / または少なくとも 1 つの $-SO_3X^{3b}$ 基を含む繰り返し単位を含有する繰り返し単位は、スルホン化繰り返し単位とも称される。

【0134】

本発明によるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (sP) は、スルホン化繰り

10

20

30

40

50

返し単位と非スルホン化繰返し単位とを含有し得る。非スルホン化繰返し単位は、 $-\text{SO}_3\text{X}^{3a}$ および $-\text{SO}_3\text{X}^{3b}$ 基を含有しない繰返し単位を意味すると理解される。

【0135】

好ましい実施態様において、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、各々、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の総モル量に対して、25～70モル%の範囲、好ましくは27.5～65モル%の範囲、より好ましくは30～60モル%の範囲、および最も好ましくは32.5～57.5モル%の範囲のスルホン化繰返し単位を含有する。

【0136】

好ましい実施態様において、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）は、各々、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の総モル量に対して、30～75モル%の範囲、好ましくは35～72.5モル%の範囲、より好ましくは40～70モル%の範囲、および最も好ましくは42.5～67.5モル%の範囲の非スルホン化繰返し単位を含有する。

【0137】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）中のスルホン化繰返し単位と非スルホン化繰返し単位との量は一般に合計で100モル%になる。

【0138】

この場合、「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3a}$ 基」および「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3b}$ 基」との用語は、「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基」との用語に包含される。「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基」との用語は、「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3a}$ 基」および／または「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3b}$ 基」を意味し得る。

【0139】

ここで、「 X^{3a} 」および「 X^{3b} 」は「 X^3 」に包含される。「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基」との用語は、「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3a}$ 基」および／または「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3b}$ 基」を意味し得る。

【0140】

「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基」に鑑みた全ての説明は、「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3a}$ 基」および「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^{3b}$ 基」についても該当する。

【0141】

さらには、「 X^3 」に鑑みた全ての説明は、「 X^{3a} 」および「 X^{3b} 」についても該当する。

【0142】

この場合、「少なくとも1つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基」との用語は、正確に1つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基、および2つ、3つまたは4つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基も意味すると理解される。好ましい実施態様において、スルホン化繰返し単位は、1～4つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基、より好ましくは1～3つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基、および特に好ましくは1～2つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基を含有する。特に好ましい実施態様において、スルホン化繰返し単位は、2つの $-\text{SO}_3\text{X}^3$ 基を含有する。

【0143】

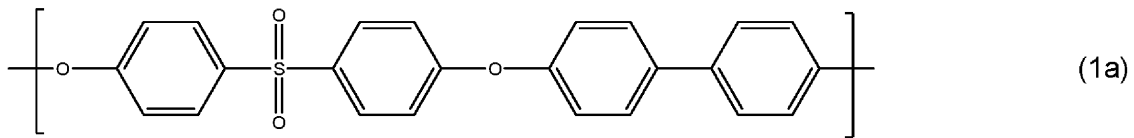
X^{3a} および X^{3b} は各々互いに独立して、水素およびカチオン等価体からなる群から選択される少なくとも1つである。本発明に関する「カチオン等価体」との用語は、単一の正電荷の1つのカチオン、または2つ以上の正電荷を有するカチオンの1電荷等価体を意味し、例えばLi、Na、K、Mg、Ca、 NH_4 、好ましくはNa、Kであり、ただし、各々、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）中に含有される X^{3a} および X^{3b} の総量の少なくとも50モル%、より好ましくは少なくとも55モル%、さらにより好ましくは60～80モル%、および特に好ましくは62.5～77.5モル%がカリウムカチオンである。

【0144】

非常に有利な実施態様において、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）

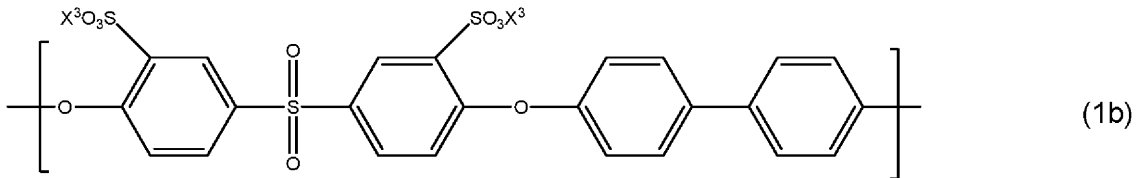
は、式 (1 a)

【化 8】



の非スルホン化繰り返し単位、および式 (1 b)

【化 9】



のスルホン化繰り返し単位を含む。

【0145】

特に、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) は、式 (1 a) の非スルホン化繰り返し単位および式 (1 b) のスルホン化繰り返し単位のみからなる。

【0146】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) はメンブレン (M) の製造のために適している。本発明の方法によって得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) をメンブレン (M) において使用できる。

【0147】

従って、本発明の他の対象は、本発明の方法によって得ることができるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) のメンブレン (M) における使用でもある。

【0148】

メンブレン (M) は、本発明によるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) から、当業者に公知の任意の方法によって製造され得る。

【0149】

好ましくは、本発明の方法によって得ることができるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) を含むメンブレン (M) は、

i) スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) と少なくとも 1 つの溶媒とを含む溶液 (S) を準備する段階、

ii) 前記少なくとも 1 つの溶媒を溶液 (S) から分離して、メンブレン (M) を得る段階

を含む方法によって製造される。

【0150】

従って、本発明の他の対象は、本発明の方法によって得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) を含むメンブレン (M) の製造方法であって、

i) 本発明の方法により得られるスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) と少なくとも 1 つの溶媒とを含む溶液 (S) を準備する段階、

ii) 前記少なくとも 1 つの溶媒を溶液 (S) から分離して、メンブレン (M) を得る段階

を含む、前記方法である。

【0151】

本発明のさらなる対象は、上述の方法によって得ることができる、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー (s P) を含むメンブレン (M) である。

【0152】

本発明の他の対象は、本発明の方法によって得られるスルホン化ポリアリーレンスルホ

10

20

30

40

50

ンポリマー（sP）を含むメンブレン（M）である。

【0153】

メンブレン（M）は好ましくは、メンブレン（M）の総質量に対して、少なくとも50質量%のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）、より好ましくは少なくとも70質量%、および最も好ましくは少なくとも90質量%のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を含む。

【0154】

メンブレン（M）はガス混合物からガスを分離するために、特に水素含有ガス混合物から水素を分離するために適している。

【0155】

従って、本発明の他の対象は、ガス混合物からガスを分離するための、本発明の方法により得られるメンブレン（M）の使用である。

【0156】

本発明は以下の実施例によってさらに具体的に説明されるが、それに限定されるわけではない。

【実施例】

【0157】

使用成分：

DCDPS 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン

sDCDPS 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸二
ナトリウム塩

BP 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル

K₂CO₃ 炭酸カリウム、無水、平均粒子サイズ32.6 μm

NMP N-メチルピロリドン、無水。

【0158】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の粘度数VNは、DIN ISO 1628-1に準拠して0.5質量%のNMP溶液中で測定された。

【0159】

sDCDPSの組み込み割合（組み込み率）は、¹H-NMRによってCDCl₃中で特定された。さらに、ろ過後のポリマー溶液のポリマー含有率も¹H-NMRによってCDCl₃中で定量化された。

【0160】

対イオンの含有率は原子分光法によって特定された。

【0161】

スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の単離は、特段示されない限り、スルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）のNMP溶液をイソプロパノール中に室温で滴下することによって行われた。滴下高さは0.5 mである。スループットは1時間あたり約2.5 lであった。得られる沈殿物を次いで85℃で20時間、水で抽出した（水のスループット 160 l/時間）。次いで、その材料を、ガラス転移温度T_gより低い温度で、残留湿分含有率2質量%未満まで乾燥させた。

【0162】

生成混合物（P_G）のろ過を、加熱された金属圧力フィルタにおいて、5 μmの孔径を有するフィルタおよび3 barのN₂圧力を使用して行った。フィルタを60℃に加熱して、反応混合物の粘度を低下させた。

【0163】

沈殿後のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）の収率を重量測定により特定した。

【0164】

比較例1：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた4リットルのガラス

10

20

30

40

50

反応器内で、384.794 g (1.34 モル) の DCDPS、343.875 g (0.7 モル) の sDCDPS、372.42 g (2.00 モル) の BP、および 304.052 g (2.20 モル) の、体積平均粒子サイズ 32.6 μm を有する炭酸カリウムを、1250 ml の NMP 中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0165】

その混合物を 1 時間以内に 190°C に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が 190°C で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去した。

【0166】

16 時間の反応時間後、1750 ml の NMP を添加することによって反応を停止し、室温に冷却した (1 時間以内で)。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。得られるポリマー溶液を次いでイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマー沈殿物を分離し、次いで熱水 (85°C) で 20 時間抽出した。次いで、その材料を 120°C で 24 時間、減圧 (<100 mbar) 下で乾燥させた。

【0167】

比較例 2

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた 4 リットルのガラス反応器内で、384.794 g (1.34 モル) の DCDPS、343.875 g (0.7 モル) の sDCDPS、372.42 g (2.00 モル) の BP、および 345.525 g (2.50 モル) の、体積平均粒子サイズ 32.6 μm を有する炭酸カリウムを、1250 ml の NMP 中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0168】

その混合物を 1 時間以内に 190°C に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が 190°C で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去した。

【0169】

16 時間の反応時間後、1750 ml の NMP を添加することによって反応を停止し、室温に冷却した (1 時間以内で)。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。得られるポリマー溶液を次いでイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマー沈殿物を分離し、次いで熱水 (85°C) で 20 時間抽出した。次いで、その材料を 120°C で 24 時間、減圧 (<100 mbar) 下で乾燥させた。

【0170】

例 3 :

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた 4 リットルのガラス反応器内で、384.794 g (1.34 モル) の DCDPS、343.875 g (0.7 モル) の sDCDPS、372.42 g (2.00 モル) の BP、および 400.809 g (2.90 モル) の、体積平均粒子サイズ 32.6 μm を有する炭酸カリウムを、1250 ml の NMP 中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0171】

その混合物を 1 時間以内に 190°C に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が 190°C で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去した。

【0172】

8.5 時間の反応時間後、1750 ml の NMP を添加することによって反応を停止し、室温に冷却した (1 時間以内で)。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。得られるポリマー溶液を次いでイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマー沈殿物を分離し、次いで熱水 (85°C) で 20 時間抽出した。次いで、その材料を 120°C で 24 時間、減圧 (<100 mbar) 下で乾燥させた。

【0173】

実施例 4 :

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた４リットルのガラス反応器内で２５８．４４４ｇ（０．９００モル）のＤＣＤＰＳ、３０９．４８７ｇ（０．６３モル）のｓＤＣＤＰＳ、２７９．３１５ｇ（１．５０モル）のＢＰ、および３２１．３３８ｇ（２．３２５モル）の、体積平均粒子サイズ３２．６μｍを有する炭酸カリウムを、９３８ｍｌのＮＭＰ中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【０１７４】

その混合物を１時間以内に１９０℃に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が１９０℃で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去した。

【０１７５】

８．５時間の反応時間後、２３１２ｍｌのＮＭＰを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した（１時間以内で）。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。得られるポリマー溶液を次いでイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマー沈殿物を分離し、次いで熱水（８５℃）で２０時間抽出した。次いで、その材料を１２０℃で２４時間、減圧（＜１００ｍｂａｒ）下で乾燥させた。

【０１７６】

例５：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた４リットルのガラス反応器内で２２３．９８５ｇ（０．７８モル）のＤＣＤＰＳ、３６８．３２７ｇ（０．７５モル）のｓＤＣＤＰＳ、２７９．３１５ｇ（１．５０モル）のＢＰ、および３４５．５２５ｇ（２．５モル）の、体積平均粒子サイズ３２．６μｍを有する炭酸カリウムを、９３８ｍｌのＮＭＰ中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【０１７７】

その混合物を１時間以内に１９０℃に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が１９０℃で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去した。

【０１７８】

８．５時間の反応時間後、２３１２ｍｌのＮＭＰを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した（１時間以内で）。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。得られるポリマー溶液を次いでイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマー沈殿物を分離し、次いで熱水（８５℃）で２０時間抽出した。次いで、その材料を１２０℃で２４時間、減圧（＜１００ｍｂａｒ）下で乾燥させた。

【０１７９】

比較例６

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた４リットルのガラス反応器内で２２３．９８５ｇ（０．７８モル）のＤＣＤＰＳ、３６８．３２７ｇ（０．７５モル）のｓＤＣＤＰＳ、２７９．３１５ｇ（１．５０モル）のＢＰ、および４１４．６３ｇ（３モル）の、体積平均粒子サイズ３２．６μｍを有する炭酸カリウムを、９３８ｍｌのＮＭＰ中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【０１８０】

その混合物を１時間以内に１９０℃に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が１９０℃で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去した。

【０１８１】

８．５時間の反応時間後、２３１２ｍｌのＮＭＰを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した（１時間以内で）。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。得られるポリマー溶液を次いでイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマー沈殿物を分離し、次いで熱水（８５℃）で２０時間抽出した。次いで、その材料を１２０℃で２４時間、減圧（＜１００ｍｂａｒ）下で乾燥させた。

【０１８２】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1:

	C1	C2	3	4	5	C6
縮合時間[時間]	16	16	8.5	8.5	8.5	8.5
R _G 中の sDCDPS 含有率[モル%]	34.3	34.3	34.3	41.2	49.0	49.0
R _G 中の DCDPS 含有率[モル%]	65.7	65.7	65.7	58.8	51.0	51.0
V.N. [ml/g]	37.8	45.2	70.8	72.0	69.9	61.0
sP 中の sDCDPS 含有率[モル%]	30.5	30.6	32.5	38.8	46.9	44.8
ろ過時間[時間]	11	14	16	15	17	>24
収率[質量%]	68	72	88	81	80	72
Z[モル] K ₂ CO ₃	2.2	2.5	2.9	2.325	2.5	3

10

20

【0183】

本発明の量の炭酸カリウムを使用することによって、多量の sDCDPS が組み込まれた高分子量のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）を製造することができる。意外なことに、本発明の方法により得られる高分子量のスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（sP）のろ過時間は、より高過剰の炭酸カリウムを用いて得られる高分子量生成物について観察されるよりも短い。

30

【0184】

比較例 7（C7）：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた 4 リットルのガラス反応器内で 288.606 g（1.005 モル）の DCDPS、257.90 g（0.525 モル）の sDCDPS、279.315 g（1.5000 モル）の BP、および 248.778（1.80 モル）の、体積平均粒子サイズ 32.6 μm を有する炭酸カリウムを、938 ml の NMP 中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0185】

その混合物を 1 時間以内に 190℃ に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が 190℃ で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMP の損失を補充した。

40

【0186】

8 時間の反応時間後、1312 ml の NMP を添加することによって反応を停止し、室温に冷却した（1 時間以内で）。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。次いで、得られたポリマー溶液を 2 等分した。1 つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水（85℃）で 20 時間抽出した。次いで、ビーズを 120℃ で 24 時間、減圧（<100 mbar）下で乾燥させた。

【0187】

比較例 8（C8）：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた 4 リットルのガラス反応器内で 288.606 g（1.005 モル）の DCDPS、257.90 g（0.5

50

250モル)のsDCDPS、279.315g(1.50モル)のBP、および310.97g(2.25モル)の、体積平均粒子サイズ32.6μmを有する炭酸カリウムを、938mlのNMP中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0188】

その混合物を1時間以内に190℃に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が190℃で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMPの損失を補充した。

【0189】

6.5時間の反応時間後、トルクがプラトーに達したので、1312mlのNMPを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した(1時間以内で)。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。次いで、得られたポリマー溶液を2等分した。1つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水(85℃)で20時間抽出した。次いで、ビーズを120℃で24時間、減圧(<100mbar)下で乾燥させた。

10

【0190】

比較例9(C9)：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた4リットルのガラス反応器内で288.60g(1.005モル)のDCDPS、257.90g(0.525モル)のsDCDPS、279.315g(1.50モル)のBP、および248.778g(1.80モル)の、体積平均粒子サイズ32.6μmを有する炭酸カリウムを、938mlのNMP中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

20

【0191】

その混合物を1時間以内に190℃に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が190℃で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMPの損失を補充した。

【0192】

8時間の反応時間後、1312mlのNMPを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した(1時間以内で)。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。次いで、得られたポリマー溶液を2等分した。1つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水(85℃)で20時間抽出した。次いで、ビーズを120℃で24時間、減圧(<100mbar)下で乾燥させた。

30

【0193】

例10：

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた4リットルのガラス反応器内で281.273g(0.9795モル)のDCDPS、257.90g(0.525モル)のsDCDPS、279.315g(1.500モル)のBP、および310.973g(2.25モル)の、体積平均粒子サイズ32.6μmを有する炭酸カリウムを、938mlのNMP中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0194】

その混合物を1時間以内に190℃に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が190℃で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMPの損失を補充した。

40

【0195】

5.7時間の反応時間後、1312mlのNMPを添加することによって反応を停止し、室温に冷却した(1時間以内で)。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。次いで、得られたポリマー溶液を2等分した。1つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水(85℃)で20時間抽出した。次いで、ビーズを120℃で24時間、減圧(<100mbar)下で乾燥させた。

【0196】

50

例 11 :

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた 4 リットルのガラス反応器内で 279.981 g (0.975 モル) の DCDPS、257.90 g (0.525 モル) の sDCDPS、279.315 g (1.500 モル) の BP、および 310.973 g (2.25 モル) の、体積平均粒子サイズ 32.6 μm を有する炭酸カリウムを、938 ml の NMP 中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0197】

その混合物を 1 時間以内に 190℃ に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が 190℃ で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMP の損失を補充した。

【0198】

5.4 時間の反応時間後、1312 ml の NMP を添加することによって反応を停止し、室温に冷却した (1 時間以内で)。反応において形成された塩化カリウムをろ過によって除去した。次いで、得られたポリマー溶液を 2 等分した。1 つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水 (85℃) で 20 時間抽出した。次いで、ビーズを 120℃ で 24 時間、減圧 (<100 mbar) 下で乾燥させた。

【0199】

比較例 12 (C12) :

温度計、ガス入口管およびディーン・スターク・トラップを備えた 4 リットルのガラス反応器内で 255.52 g (1.005 モル) の DFDPs、257.90 g (0.525 モル) の sDCDPS、279.315 g (1.5000 モル) の BP、および 248.778 (1.80 モル) の、体積平均粒子サイズ 32.6 μm を有する炭酸カリウムを、938 ml の NMP 中に窒素雰囲気下で懸濁させた。

【0200】

その混合物を 1 時間以内に 190℃ に加熱した。以下において、反応時間は、その時間の間、反応混合物が 190℃ で保持された時間であると理解されるべきである。反応において形成された水を、蒸留により連続的に除去し、NMP の損失を補充した。

【0201】

5 時間の反応時間後、1312 ml の NMP を添加することによって反応を停止し、室温に冷却した (1 時間以内で)。反応において形成されたフッ化カリウムをろ過によって除去した。次いで、得られたポリマー溶液を 2 等分した。1 つの部分をイソプロパノール中で沈殿させ、生じるポリマービーズを分離し、次いで熱水 (85℃) で 20 時間抽出した。次いで、ビーズを 120℃ で 24 時間、減圧 (<100 mbar) 下で乾燥させた。

【0202】

【表 2】

表 2:

	C7	C8	C9	10	11	C12
縮合時間[時間]	8	6.5	8	5.7	5.4	5
V.N.[ml/g]	45.1	69.6	52.1	86.1	92.3	74.0
sP 中の sDCDPS 含有率[モル%]	30.2	33.0	31.3	33.2	33.4	33.6
K ⁺ のモル/Na ⁺ のモル	1/7	1/3	1/6	3.1/1	3.3/1	1/13

【0203】

フィルムの評価

比較例 C 9 および C 1 2、および本発明の例 1 0 および 1 1 からのスルホン化ポリアリーレンスルホンポリマー（s P）を、NMP（20 質量％）中に溶解し、その溶液を厚さ 300 μm を有するガラス支持体上にドクターブレードで塗布した。その湿ったフィルムを真空中で、まず室温で乾燥させ、次いで温度を 140℃ に上げて 12 時間乾燥させた。得られたフィルム（FC9、F10、F11 および FC12）を引き続き、ガラスプレートから分離し、熱水（85℃）で 4 時間抽出し、次いで再度真空オーブン中で乾燥させた。H-NMR によって、フィルムの NMP 含有率が 0.1 質量％未満であることが確認された。次いで、質量 0.1 g を有する各々のフィルムの 2 つの片を脱イオン水中で、水の吸収がもはや変化しなくなるまで保管し、フィルムの含水率（％）が重力測定により特定された。

【0204】

【表 3】

フィルム	FC9	F10	F11	FC12
水の吸収[質量％]	27	16	15	29

【0205】

意外なことに、より高いカリウム対イオン含有率を有するフィルムは、より少ない低い水の膨潤およびより良好な三次元安定性を示し、それは技術的な使用のために好ましい。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/054578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. **C08G65/40 C08G75/23 C08L71/00**
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106 279 693 A (UNIV ZHEJIANG TECHNOLOGY) 4 January 2017 (2017-01-04) paragraph [0001] - paragraph [0037]; claims 1-9; examples -----	1-15
X	EP 1 561 768 A1 (TOYO BOSEKI [JP]) 10 August 2005 (2005-08-10) paragraph [0001] - paragraph [0134]; claims 1-39; examples -----	1-15
X	WO 2004/086584 A2 (VIRGINIA TECH INTELL PROP [US]; MCGRATH JAMES [US] ET AL.) 7 October 2004 (2004-10-07) paragraph [0001] - paragraph [0030]; claims 1-19; examples ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2023

Date of mailing of the international search report

30/05/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/054578

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 2009 0125516 A (KWANGJU INST SCI & TECH [KR]) 7 December 2009 (2009-12-07) paragraph [0001] - paragraph [0063]; claims 1-24; examples -----	1-15
X	US 2002/091225 A1 (MCGRATH JAMES E [US] ET AL) 11 July 2002 (2002-07-11) paragraph [0003] - paragraph [0066]; claims 1-35; examples -----	1-15
X	WO 2019/016082 A1 (BASF SE [DE]) 24 January 2019 (2019-01-24) page 1, line 5 - page 24, line 2; claims 1-15; examples -----	1-15
Y	WO 2017/220363 A1 (BASF SE [DE]) 28 December 2017 (2017-12-28) page 1, line 3 - page 17, line 38; claims 1-15; examples -----	1-15
X	WO 02/25764 A1 (VIRGINIA TECH INTELL PROP [US]) 28 March 2002 (2002-03-28) page 1, line 3 - page 18, line 2; claims 1-35; examples -----	1-15
X	WO 2020/053077 A1 (BASF SE [DE]) 19 March 2020 (2020-03-19) page 1, line 5 - page 25, line 41; claims 1-16; examples -----	1-15
Y	WO 2014/095973 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 26 June 2014 (2014-06-26) page 1, line 6 - page 19, line 9; claims 1-15; examples -----	1-15
Y	WO 2019/219368 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 21 November 2019 (2019-11-21) paragraph [0002] - paragraph [0143]; claims 1-12; examples -----	1-15
X	KR 101 756 343 B1 (KOREA INST SCI & TECH [KR]) 11 July 2017 (2017-07-11) paragraph [0001] - paragraph [0067]; claims 1-10; examples -----	1-15
X	KR 2020 0060109 A (KONKUK UNIV GLOBAL IND ACADEMIC COLLABORATION FOUND [KR]) 29 May 2020 (2020-05-29) paragraph [0001] - paragraph [0060]; claims 1-10; examples -----	1-15

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

page 2 of 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2023/054578

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 106279693	A	04-01-2017	NONE	
EP 1561768	A1	10-08-2005	AT 444328 T	15-10-2009
			AU 2003268784 A1	04-05-2004
			DK 1561768 T3	01-02-2010
			EP 1561768 A1	10-08-2005
			ES 2333859 T3	02-03-2010
			US 2006166048 A1	27-07-2006
			WO 2004033534 A1	22-04-2004
WO 2004086584	A2	07-10-2004	AT 409202 T	15-10-2008
			CA 2519017 A1	07-10-2004
			EP 1611182 A2	04-01-2006
			JP 2006523258 A	12-10-2006
			US 2006258836 A1	16-11-2006
			WO 2004086584 A2	07-10-2004
KR 20090125516	A	07-12-2009	NONE	
US 2002091225	A1	11-07-2002	US 2002091225 A1	11-07-2002
			US 2008275146 A1	06-11-2008
			US 2011223521 A1	15-09-2011
WO 2019016082	A1	24-01-2019	CN 110914336 A	24-03-2020
			EP 3655461 A1	27-05-2020
			JP 2020528095 A	17-09-2020
			KR 20200034760 A	31-03-2020
			US 2020157285 A1	21-05-2020
			WO 2019016082 A1	24-01-2019
WO 2017220363	A1	28-12-2017	NONE	
WO 0225764	A1	28-03-2002	AT 487534 T	15-11-2010
			AU 9280401 A	02-04-2002
			CA 2421627 A1	28-03-2002
			EP 1327278 A1	16-07-2003
			JP 4234422 B2	04-03-2009
			JP 2004509224 A	25-03-2004
			WO 0225764 A1	28-03-2002
WO 2020053077	A1	19-03-2020	CN 112673052 A	16-04-2021
			EP 3850033 A1	21-07-2021
			JP 2022500524 A	04-01-2022
			KR 20210056415 A	18-05-2021
			US 2022056216 A1	24-02-2022
			WO 2020053077 A1	19-03-2020
WO 2014095973	A1	26-06-2014	CN 104968710 A	07-10-2015
			CN 111253747 A	09-06-2020
			EP 2935405 A1	28-10-2015
			JP 6549487 B2	24-07-2019
			JP 2016511770 A	21-04-2016
			US 2015315341 A1	05-11-2015
			US 2018298147 A1	18-10-2018
			WO 2014095973 A1	26-06-2014
WO 2019219368	A1	21-11-2019	CN 112135879 A	25-12-2020
			EP 3794074 A1	24-03-2021

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			
Information on patent family members			International application No PCT/EP2023/054578
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2021524508 A	13-09-2021
		US 2021070996 A1	11-03-2021
		WO 2019219368 A1	21-11-2019

KR 101756343	B1	11-07-2017	NONE

KR 20200060109	A	29-05-2020	NONE

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 8/1039(2016.01)
H 0 1 M 8/1081(2016.01)
C 0 8 J 5/22 (2006.01)
B 0 1 D 71/68 (2006.01)
B 0 1 D 53/22 (2006.01)
B 0 1 D 61/46 (2006.01)
C 2 5 B 13/08 (2006.01)

H 0 1 M 8/1039
H 0 1 M 8/1081
C 0 8 J 5/22 1 0 1
C 0 8 J 5/22 C E Z
B 0 1 D 71/68
B 0 1 D 53/22
B 0 1 D 61/46 5 0 0
C 2 5 B 13/08 3 0 1

,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,D
 E,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,S
 M,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,
 AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,
 ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,L
 A,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL
 ,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC
 ,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100210099

弁理士 遠藤 太介

(72)発明者 マーティン ヴェーバー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 ダニエル マルコ

ドイツ連邦共和国 ハノーファー ゼーリヒマンアレー 1

(72)発明者 ベンヤミン シュミッターハンスベアク

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 カーステン ヘンシェル

ドイツ連邦共和国 ハノーファー ゼーリヒマンアレー 1

(72)発明者 オリヴァー グローンヴァルト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

(72)発明者 イェルク ベラック

ドイツ連邦共和国 ハノーファー ゼーリヒマンアレー 1

(72)発明者 ヨアヒム シュトラオホ

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カーラーボッシューシュトラッセ 3 8

F ターム (参考) 4D006 GA17 GA41 MA03 MB11 MB15 MB16 MC62 PA01 PB62 PB66

4F071 AA64 AG34 AH15 BA02 BB02 FA05

4J005 AA24 BB01 BB02

5H126 AA05 BB06 GG18 JJ05