

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4776950号
(P4776950)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 101/12 (2006.01) CO8L 101/12

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-68936 (P2005-68936)	(73) 特許権者	000190116
(22) 出願日	平成17年3月11日(2005.3.11)		信越ポリマー株式会社
(65) 公開番号	特開2006-249303 (P2006-249303A)		東京都千代田区神田須田町一丁目9番地
(43) 公開日	平成18年9月21日(2006.9.21)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成19年8月15日(2007.8.15)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子溶液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共役系導電性高分子および可溶化高分子からなる複合体の水溶液に有機溶媒および相間移動触媒を添加し、相間移動触媒の添加により分離した水層を除去することを特徴とする導電性高分子溶液の製造方法。

【請求項 2】

共役系導電性高分子および可溶化高分子からなる複合体の水溶液に相間移動触媒を添加して、共役系導電性高分子と可溶化高分子と相間移動触媒とを含む混合物を沈殿させ、前記混合物に有機溶媒を添加することを特徴とする導電性高分子溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役系導電性高分子を含む導電性高分子溶液およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、主鎖が電子を含む共役系で構成されている共役系導電性高分子は、電解重合法及び化学酸化重合法により合成される。

電解重合法では、ド-パントとなる電解質と共役系導電性高分子を形成する前駆体モ

ノマーとの混合溶液中に、予め形成した電極材料などの支持体を浸漬し、支持体上に 共役系導電性高分子をフィルム状に形成する。そのため、大量に製造することが困難である。

一方、化学酸化重合法では、このような制約がなく、 共役系導電性高分子の前駆体モノマーに酸化剤及び酸化重合触媒を添加し、溶液中で大量の 共役系導電性高分子を製造できる。

しかし、化学酸化重合法では、 共役系導電性高分子主鎖の共役系の成長に伴い、溶媒に対する溶解性が乏しくなるため、不溶の固形粉体で得られるようになる。不溶性のものでは支持体表面上に 共役系導電性高分子膜を均一に形成することが困難になる。

【0003】

そのため、 共役系導電性高分子に官能基を導入して可溶化する方法、バインダ樹脂に分散して可溶化する方法、アニオン基含有高分子酸を添加して可溶化する方法が試みられている。

例えば、水への分散性を向上させるために、分子量が2000～500000の範囲のアニオン基含有高分子酸であるポリスチレンスルホン酸の存在下で、酸化剤を用いて、3,4-ジアルコキシチオフェンを化学酸化重合してポリ(3,4-ジアルコキシチオフェン)水溶液を製造する方法が提案されている(特許文献1参照)。また、ポリアクリル酸の存在下で化学酸化重合して 共役系導電性高分子コロイド水溶液を製造する方法が提案されている(特許文献2参照)。

【特許文献1】特許第2636968号公報

【特許文献2】特開平7-165892号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述したように、これまでに提案されていた 共役系導電性高分子を含む導電性高分子溶液は水溶液であるが、水溶液を塗布して塗膜を形成する場合には乾燥時間が長くなるため、導電性塗膜の生産性が低かった。また、 共役系導電性高分子が水溶性である場合には、ハードコート樹脂などの疎水性樹脂との相溶性が低く、用途展開が制限されていた。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、塗膜形成の乾燥時間を短縮でき、 共役系導電性高分子が疎水性樹脂と相溶しやすい導電性高分子溶液およびその製造方法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】

【0005】

本願請求項1の導電性高分子溶液の製造方法は、 共役系導電性高分子および可溶化高分子からなる複合体の水溶液に有機溶媒および相間移動触媒を添加し、相間移動触媒の添加により分離した水層を除去することを特徴とする。

本願請求項2の導電性高分子溶液の製造方法は、 共役系導電性高分子および可溶化高分子からなる複合体の水溶液に相間移動触媒を添加して、 共役系導電性高分子と可溶化高分子と相間移動触媒とを含む混合物を沈殿させ、前記混合物に有機溶媒を添加することを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明の導電性高分子溶液は、塗膜形成の乾燥時間を短縮でき、 共役系導電性高分子が疎水性樹脂と相溶しやすいものである。

本発明の導電性高分子溶液の製造方法によれば、塗膜形成の乾燥時間を短縮でき、 共役系導電性高分子が疎水性樹脂と相溶しやすい導電性高分子溶液を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

<導電性高分子溶液>

(共役系導電性高分子)

10

20

30

40

50

共役系導電性高分子は、主鎖が共役系で構成されている有機高分子であれば使用できる。例えば、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレン類、ポリフェニレンビニレン類、ポリアニリン類、ポリアセン類、ポリチオフェンビニレン類、及びこれらの共重合体等が挙げられる。重合の容易さ、空気中での安定性の点からは、ポリピロール類、ポリチオフェン類及びポリアニリン類が好ましい。

共役系導電性高分子は無置換のままでも、十分な導電性を得ることができるが、導電性をより高めるためには、アルキル基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基等の官能基を共役系導電性高分子に導入することが好ましい。

【0008】

このような共役系導電性高分子の具体例としては、ポリピロール、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルピロール)、ポリ(3-エチルピロール)、ポリ(3-n-プロピルピロール)、ポリ(3-ブチルピロール)、ポリ(3-オクチルピロール)、ポリ(3-デシルピロール)、ポリ(3-ドデシルピロール)、ポリ(3,4-ジメチルピロール)、ポリ(3,4-ジブチルピロール)、ポリ(3-カルボキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシエチルピロール)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシブチルピロール)、ポリ(3-ヒドロキシピロール)、ポリ(3-メトキシピロール)、ポリ(3-エトキシピロール)、ポリ(3-プトキシピロール)、ポリ(3-ヘキシルオキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-ヘキシルオキシピロール)、ポリ(3-メチル-4-ヘキシルオキシピロール)、ポリチオフェン、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ(3-エチルチオフェン)、ポリ(3-プロピルチオフェン)、ポリ(3-ブチルチオフェン)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、ポリ(3-ヘプチルチオフェン)、ポリ(3-オクチルチオフェン)、ポリ(3-デシルチオフェン)、ポリ(3-ドデシルチオフェン)、ポリ(3-オクタデシルチオフェン)、ポリ(3-プロモチオフェン)、ポリ(3-クロロチオフェン)、ポリ(3-ヨードチオフェン)、ポリ(3-シアノチオフェン)、ポリ(3-フェニルチオフェン)、ポリ(3,4-ジメチルチオフェン)、ポリ(3,4-ジブチルチオフェン)、ポリ(3-ヒドロキシチオフェン)、ポリ(3-メトキシチオフェン)、ポリ(3-エトキシチオフェン)、ポリ(3-プトキシチオフェン)、ポリ(3-ヘキシルオキシチオフェン)、ポリ(3-ヘプチルオキシチオフェン)、ポリ(3-オクチルオキシチオフェン)、ポリ(3-デシルオキシチオフェン)、ポリ(3-ドデシルオキシチオフェン)、ポリ(3-オクタデシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジヒドロキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジメトキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジエトキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジプロポキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジプトキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジヘキシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジヘプチルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジオクチルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジデシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ジドデシルオキシチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリ(3,4-プロピレンジオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ブテレンジオキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-メトキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-エトキシチオフェン)、ポリ(3-カルボキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシエチルチオフェン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシブチルチオフェン)、ポリアニリン、ポリ(2-メチルアニリン)、ポリ(3-イソブチルアニリン)、ポリ(2-アニリンスルホン酸)、ポリ(3-アニリンスルホン酸)等が挙げられる。

【0009】

中でも、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリ(3-メトキシチオフェン)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)から選ばれる1種又は2種からなる(共)重合体が抵抗値、反応性の点から好適に用いられる。さらには、ポリピロール、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)は、導電性がより高い上に、耐熱性が向上する点から、より好ましい。

また、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルチオフェン)のようなアルキル

10

20

30

40

50

置換化合物は溶媒溶解性や、疎水性樹脂を添加した場合の相溶性および分散性がより向上することからより好ましい。また、アルキル置換化合物のアルキル基の中では、導電性の低下を防ぐことから、メチル基が好ましい。

【 0 0 1 0 】

上記 共役系導電性高分子は、溶媒中、共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーを、適切な酸化剤と後述のアニオン基を有する高分子の存在下で化学酸化重合することによって容易に製造できる。

前駆体モノマーは、分子内に共役系を有し、適切な酸化剤の作用によって高分子化した際にもその主鎖に共役系が形成されるものである。例えば、ピロール類及びその誘導体、チオフェン類及びその誘導体、アニリン類及びその誘導体等が挙げられる。

前駆体モノマーの具体例としては、ピロール、N - メチルピロール、3 - メチルピロール、3 - エチルピロール、3 - n - プロピルピロール、3 - ブチルピロール、3 - オクチルピロール、3 - デシルピロール、3 - ドデシルピロール、3 , 4 - ジメチルピロール、3 , 4 - ジブチルピロール、3 - カルボキシルピロール、3 - メチル - 4 - カルボキシルピロール、3 - メチル - 4 - カルボキシエチルピロール、3 - メチル - 4 - カルボキシブチルピロール、3 - ヒドロキシピロール、3 - メトキシピロール、3 - エトキシピロール、3 - ブトキシピロール、3 - ヘキシルオキシピロール、3 - メチル - 4 - ヘキシルオキシピロール、3 - メチル - 4 - ヘキシルオキシピロール、チオフェン、3 - メチルチオフェン、3 - エチルチオフェン、3 - プロピルチオフェン、3 - ブチルチオフェン、3 - ヘキシルチオフェン、3 - ヘプチルチオフェン、3 - オクチルチオフェン、3 - デシルチオフェン、3 - ドデシルチオフェン、3 - オクタデシルチオフェン、3 - プロモチオフェン、3 - クロロチオフェン、3 - ヨードチオフェン、3 - シアノチオフェン、3 - フェニルチオフェン、3 , 4 - ジメチルチオフェン、3 , 4 - ジブチルチオフェン、3 - ヒドロキシチオフェン、3 - メトキシチオフェン、3 - エトキシチオフェン、3 - ブトキシチオフェン、3 - ヘキシルオキシチオフェン、3 - ヘプチルオキシチオフェン、3 - オクチルオキシチオフェン、3 - デシルオキシチオフェン、3 - ドデシルオキシチオフェン、3 - オクタデシルオキシチオフェン、3 , 4 - ジヒドロキシチオフェン、3 , 4 - ジメトキシチオフェン、3 , 4 - ジエトキシチオフェン、3 , 4 - ジプロポキシチオフェン、3 , 4 - ジブトキシチオフェン、3 , 4 - ジヘキシルオキシチオフェン、3 , 4 - ジヘプチルオキシチオフェン、3 , 4 - ジオクチルオキシチオフェン、3 , 4 - ジデシルオキシチオフェン、3 , 4 - ジドデシルオキシチオフェン、3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン、3 , 4 - プロピレンジオキシチオフェン、3 , 4 - ブテレンジオキシチオフェン、3 - メチル - 4 - メトキシチオフェン、3 - メチル - 4 - エトキシチオフェン、3 - カルボキシチオフェン、3 - メチル - 4 - カルボキシチオフェン、3 - メチル - 4 - カルボキシエチルチオフェン、3 - メチル - 4 - カルボキシブチルチオフェン、アニリン、2 - メチルアニリン、3 - イソブチルアニリン、2 - アニリンスルホン酸、3 - アニリンスルホン酸等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

共役系導電性高分子の製造で使用する溶媒としては特に制限されず、前記前駆体モノマーを溶解又は分散しうる溶媒であり、酸化剤の酸化力を維持させることができるものであればよい。例えば、水、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、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホルトリアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル等の極性溶媒、クレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ギ酸、酢酸等のカルボン酸、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン等の複素環化合物、アセトニ

10

20

30

40

50

トリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上の混合物としてもよいし、他の有機溶媒との混合物としてもよい。

【0012】

酸化剤としては、前記前駆体モノマーを酸化させて共役系導電性高分子を得ることができるものであればよく、例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム等のペルオキシ二硫酸塩、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、塩化第二銅等の遷移金属化合物、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウムなどの金属ハロゲン化合物、酸化銀、酸化セシウム等の金属酸化物、過酸化水素、オゾン等の過酸化物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、酸素等が挙げられる。

10

【0013】

(可溶化高分子)

可溶化高分子とは、共役系導電性高分子を可溶化する高分子であり、可溶化高分子としては、アニオン基及び/又は電子吸引基を有する高分子が挙げられる。

【0014】

[アニオン基を有する高分子]

アニオン基を有する高分子(以下、ポリアニオンという。)は、置換若しくは未置換のポリアルキレン、置換若しくは未置換のポリアルケニレン、置換若しくは未置換のポリイミド、置換若しくは未置換のポリアミド、置換若しくは未置換のポリエステル及びこれらの共重合体であって、アニオン基を有する構成単位とアニオン基を有さない構成単位とからなるものである。

20

このポリアニオンのアニオン基は、共役系導電性高分子に対するドーパントとして機能して、共役系導電性高分子の導電性と耐熱性を向上させる。

【0015】

ポリアルキレンとは、主鎖がメチレンの繰り返しで構成されているポリマーである。ポリアルキレンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリ3,3,3-トリフルオロプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリスチレン等が挙げられる。

【0016】

ポリアルケニレンとは、主鎖に不飽和結合(ビニル基)が1個以上含まれる構成単位からなるポリマーである。ポリアルケニレンの具体例としては、プロペニレン、1-メチルプロペニレン、1-ブチルプロペニレン、1-デシルプロペニレン、1-シアノプロペニレン、1-フェニルプロペニレン、1-ヒドロキシプロペニレン、1-ブテニレン、1-メチル-1-ブテニレン、1-エチル-1-ブテニレン、1-オクチル-1-ブテニレン、1-ペンタデシル-1-ブテニレン、2-メチル-1-ブテニレン、2-エチル-1-ブテニレン、2-ブチル-1-ブテニレン、2-ヘキシル-1-ブテニレン、2-オクチル-1-ブテニレン、2-デシル-1-ブテニレン、2-ドデシル-1-ブテニレン、2-フェニル-1-ブテニレン、2-ブテニレン、1-メチル-2-ブテニレン、1-エチル-2-ブテニレン、1-オクチル-2-ブテニレン、1-ペンタデシル-2-ブテニレン、2-メチル-2-ブテニレン、2-エチル-2-ブテニレン、2-ブチル-2-ブテニレン、2-ヘキシル-2-ブテニレン、2-オクチル-2-ブテニレン、2-デシル-2-ブテニレン、2-ドデシル-2-ブテニレン、2-フェニル-2-ブテニレン、2-プロピレンフェニル-2-ブテニレン、3-メチル-2-ブテニレン、3-エチル-2-ブテニレン、3-ブチル-2-ブテニレン、3-ヘキシル-2-ブテニレン、3-オクチル-2-ブテニレン、3-デシル-2-ブテニレン、3-ドデシル-2-ブテニレン、3-フェニル-2-ブテニレン、3-プロピレンフェニル-2-ブテニレン、2-ペンテニレン、4-プロピル-2-ペンテニレン、4-ブチル-2-ペンテニレン、4-ヘキシル-2-ペンテニレン、4-シアノ-2-ペンテニレン、3-メチル-2-ペンテニレン、4-エチル-2-ペンテニレン、3-フェニル-2-ペンテニレン、4-ヒドロキシ-2-

30

40

50

- ペンテニレン、ヘキセニレン等から選ばれる 1 種以上の構成単位を含む重合体が挙げられる。

これらの中でも、不飽和結合と 共役系導電性高分子との相互作用があること、置換若しくは未置換のブタジエンを出発物質として合成しやすいことから、置換若しくは未置換のブテニレンが好ましい。

【 0 0 1 7 】

ポリイミドとしては、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2, 3, 3 - テトラカルボキシジフェニルエーテル二無水物、2, 2 - [4, 4' - ジ (ジカルボキシフェニルオキシ) フェニル] プロパン二無水物等の無水物とオキシジアニン、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン等のジアミンとからのポリイミドが挙げられる。

10

ポリアミドとしては、ポリアミド 6、ポリアミド 6, 6、ポリアミド 6, 10 等が挙げられる。

ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

ポリアニオンが置換基を有する場合、その置換基としては、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、フェニル基、フェノール基、エステル基、アルコキシ基等が挙げられる。溶媒への溶解性、耐熱性及び樹脂への相溶性等を考慮すると、アルキル基、ヒドロキシ基、フェノール基、エステル基が好ましい。

20

アルキル基は、極性溶媒又は非極性溶媒への溶解性及び分散性、樹脂への相溶性及び分散性等を高くすることができ、ヒドロキシ基は、他の水素原子等との水素結合を形成しやすくでき、有機溶媒への溶解性、樹脂への相溶性、分散性、接着性を高くすることができる。また、シアノ基及びヒドロキシフェニル基は、極性樹脂への相溶性、溶解性を高くすることができ、しかも、耐熱性も高くすることができる。

上記置換基の中では、アルキル基、ヒドロキシ基、エステル基、シアノ基が好ましい。

【 0 0 1 9 】

前記アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、t - ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル等の鎖状アルキル基、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基が挙げられる。有機溶剤への溶解性、樹脂への分散性、立体障害等を考慮すると、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基がより好ましい。

30

前記ヒドロキシ基としては、ポリアニオンの主鎖に直接結合したヒドロキシ基又は他の官能基を介在して結合したヒドロキシ基が挙げられる。他の官能基としては、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアルケニル基、アミド基、イミド基等が挙げられる。ヒドロキシ基はこれらの官能基の末端又は中に置換されている。これらの中では樹脂への相溶及び有機溶剤への溶解性から、主鎖に結合した炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の末端に結合したヒドロキシ基がより好ましい。

前記アミノ基としては、ポリアニオンの主鎖に直接結合したアミノ基又は他の官能基を介在して結合したアミノ基が挙げられる。他の官能基としては、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアルケニル基、アミド基、イミド基等が挙げられる。アミノ基はこれらの官能基の末端又は中に置換されている。

40

前記フェノール基としては、ポリアニオンの主鎖に直接結合したフェノール基又は他の官能基を介在して結合したフェノール基が挙げられる。他の官能基としては、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 のアルケニル基、アミド基、イミド基等が挙げられる。フェノール基はこれらの官能基の末端又は中に置換されている。

前記エステル基としては、ポリアニオンの主鎖に直接結合したアルキル系エステル基、芳香族系エステル基、他の官能基を介在してなるアルキル系エステル基又は芳香族系エステル基が挙げられる。

50

シアノ基としては、ポリアニオンの主鎖に直接結合したシアノ基、ポリアニオンの主鎖に結合した炭素数 1 ~ 7 のアルキル基の末端に結合したシアノ基、ポリアニオンの主鎖に結合した炭素数 2 ~ 7 のアルケニル基の末端に結合したシアノ基等を挙げることができる。

【 0 0 2 0 】

ポリアニオンのアニオン基としては、共役系導電性高分子への化学酸化ドーブが起こりうる官能基であればよいが、中でも、製造の容易さ及び安定性の観点からは、一置換硫酸エステル基、一置換リン酸エステル基、リン酸基、カルボキシ基、スルホ基等が好ましい。さらに、官能基の共役系導電性高分子へのドーブ効果の観点より、スルホ基、一置換硫酸エステル基、カルボキシ基がより好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

ポリアニオンの具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸、ポリアクリル酸スルホン酸、ポリメタクリルスルホン酸、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリスチレンカルボン酸、ポリアリルカルボン酸、ポリアクリルカルボン酸、ポリメタクリルカルボン酸、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンカルボン酸、ポリイソプレンカルボン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。これらの単独重合体であってもよい、2 種以上の共重合体であってもよい。

これらのうち、ポリスチレンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸が好ましい。これらのポリアニオンは、共役系導電性高分子の熱分解を緩和することができる。

20

【 0 0 2 2 】

ポリアニオンの重合度は、モノマー単位が 1 0 ~ 1 0 0 0 0 0 個の範囲であることが好ましく、溶媒溶解性及び導電性の点からは、5 0 ~ 1 0 0 0 0 個の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 3 】

ポリアニオンの製造方法としては、例えば、酸を用いてアニオン基を有さないポリマーにアニオン基を直接導入する方法、アニオン基を有さないポリマーをスルホ化剤によりスルホン酸化する方法、アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法が挙げられる。

30

アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法は、溶媒中、アニオン基含有重合性モノマーを、酸化剤及び/又は重合触媒の存在下で、酸化重合又はラジカル重合によって製造する方法が挙げられる。具体的には、所定量のアニオン基含有重合性モノマーを溶媒に溶解させ、これを一定温度に保ち、それに予め溶媒に所定量の酸化剤及び/又は重合触媒を溶解した溶液を添加し、所定時間で反応させる。その反応により得られたポリマーは溶媒によって一定の濃度に調整される。この製造方法において、アニオン基含有重合性モノマーにアニオン基を有さない重合性モノマーを共重合させてもよい。

アニオン基含有重合性モノマーの重合に際して使用する酸化剤、溶媒は、共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーを重合する際に使用するものと同様である。

得られたポリマーがポリアニオン塩である場合には、ポリアニオン酸に変質させることが好ましい。アニオン酸に変質させる方法としては、イオン交換樹脂を用いたイオン交換法、透析法、限外ろ過法等が挙げられ、これらの中でも、作業が容易な点から限外ろ過法が好ましい。

40

【 0 0 2 4 】

アニオン基含有重合性モノマーは、モノマーの一部が一置換硫酸エステル基、カルボキシ基、スルホ基等で置換されたものであり、例えば、置換若しくは未置換のエチレンスルホン酸化合物、置換若しくは未置換のスチレンスルホン酸化合物、置換若しくは未置換のアクリレートスルホン酸化合物、置換若しくは未置換のメタクリレートスルホン酸化合物、置換若しくは未置換のアクリルアミドスルホン酸化合物、置換若しくは未置換のシクロピニレンスルホン酸化合物、置換若しくは未置換のブタジエンスルホン酸化合物、置換若

50

しくは未置換のビニル芳香族スルホン酸化合物が挙げられる。

具体的には、ビニルスルホン酸及びその塩類、アリルスルホン酸及びその塩類、メタリルスルホン酸及びその塩類、スチレンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩類、アリルオキシベンゼンスルホン酸及びその塩類、*n*-メチルスチレンスルホン酸及びその塩類、アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸及びその塩類、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩類、シクロブテン-3-スルホン酸及びその塩類、イソプレンスルホン酸及びその塩類、1,3-ブタジエン-1-スルホン酸及びその塩類、1-メチル-1,3-ブタジエン-2-スルホン酸及びその塩類、1-メチル-1,3-ブタジエン-4-スルホン酸及びその塩類、アクリル酸エチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、アクリル酸プロピルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、アクリル酸-*t*-ブチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、アクリル酸-*n*-ブチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、アリル酸エチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、アリル酸-*t*-ブチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、4-ペンテン酸エチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、4-ペンテン酸プロピルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、4-ペンテン酸-*n*-ブチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、4-ペンテン酸-*t*-ブチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、4-ペンテン酸フェニレンスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、4-ペンテン酸ナフタレンスルホン酸($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、メタクリル酸エチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、メタクリル酸プロピルスルホン酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、メタクリル酸-*t*-ブチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、メタクリル酸-*n*-ブチルスルホン酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、メタクリル酸フェニレンスルホン酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、メタクリル酸ナフタレンスルホン酸($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{SO}_3\text{H})$)及びその塩類、ポリビニルカルボン酸、ポリスチレンカルボン酸、ポリアリルカルボン酸、ポリアクリルカルボン酸、ポリメタクリルカルボン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、ポリイソプレレンカルボン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。また、これらを2種以上含む共重合体であってもよい。

【0025】

アニオン基を有さない重合性モノマーとしては、エチレン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-ブチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*n*-メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、6-メチル-2-ビニルナフタレン、1-ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルアセテート、アクリルアルデヒド、アクリルニトリル、*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニルイミダゾール、アクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸*i*-オクチル、アクリル酸イソノニルブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸アリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸イソボニル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸エチルカルビトール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタク

10

20

30

40

50

リル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、アクリロイルモルホリン、ビニルアミン、N, N - ジメチルビニルアミン、N, N - ジエチルビニルアミン、N, N - ジブチルビニルアミン、N, N - ジ - t - ブチルビニルアミン、N, N - ジフェニルビニルアミン、N - ビニルカルバゾール、ビニルアルコール、塩化ビニル、フッ化ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、2 - メチルシクロヘキセン、ビニルフェノール、1, 3 - ブタジエン、1 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 4 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 2 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1 - オクチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - オクチル - 1, 3 - ブタジエン、1 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、2 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、1 - ヒドロキシ - 1, 3 - ブタジエン、2 - ヒドロキシ - 1, 3 - ブタジエン等が挙げられる。

10

これらアニオン基を有さない重合性モノマーを共重合することで溶媒溶解性をコントロールすることができる。

【 0 0 2 6 】

[電子吸引基を有する高分子]

電子吸引基を有する高分子は、電子吸引基として、例えば、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、カルボニル基、アセチル基から選ばれる少なくとも 1 種を有する化合物を構成単位とした高分子が挙げられる。これらの中でも、シアノ基は極性が高く、共役系導電性高分子をより可溶化できることから好ましい。

20

電子吸引性基を有する高分子の具体例としては、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル - スチレン樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂や、水酸基あるいはアミノ基含有樹脂をシアノエチル化した樹脂（例えば、シアノエチルセルロース）、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリビニルピロリドン、ニトロセルロースなどが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

可溶化高分子の含有量は、共役系導電性高分子 1 モルに対して 0 . 1 ~ 1 0 モルの範囲であることが好ましく、1 ~ 7 モルの範囲であることがより好ましい。可溶化高分子の含有量が 0 . 1 モルより少なくなると、共役系導電性高分子へのドーピング効果が弱くなる傾向にあり、導電性が不足することがある。また、可溶化高分子の含有量が 1 0 モルより多くなると、共役系導電性高分子の含有割合が少なくなり、やはり十分な導電性が得られにくい。

30

【 0 0 2 8 】

可溶化高分子には、耐衝撃性を改良するための合成ゴムや、耐環境特性を向上させるための老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤が添加されていてもよい。ただし、アミン化合物系の酸化防止剤は上記導電性高分子を重合させる際に用いる酸化剤の働きを阻害することがあるので、酸化防止剤にはフェノール系のものを用いたり、重合後に混合したりするなどの対策が必要である。

40

【 0 0 2 9 】

上記 共役系導電性高分子と可溶化高分子とは化学的結合により複合体を形成することが多い。その複合体の中でも、ポリスチレンスルホン酸をドーブしたポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフェン)(PSS - PEDOT)は、熱安定性が高く、重合度が低いために塗膜形成後の透明性を高くしやすい点で好ましい。

【 0 0 3 0 】

(ドーパント)

導電性高分子溶液において、ポリアニオンは 共役系導電性高分子のドーパントとして機能するが、導電性高分子溶液にはポリアニオン以外のドーパント(以下、他のドーパントという。)が含まれていてもよい。

50

他のドーパントとしては、共役系導電性高分子を酸化還元させることができればドナー性のものであってもよく、アクセプタ性のものであってもよい。

【0031】

[ドナー性ドーパント]

ドナー性ドーパントとしては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等の4級アミン化合物等が挙げられる。

【0032】

[アクセプタ性ドーパント]

アクセプタ性ドーパントとしては、例えば、ハロゲン化合物、ルイス酸、プロトン酸、有機シアノ化合物、有機金属化合物、フラーレン、水素化フラーレン、水酸化フラーレン、カルボン酸化フラーレン、スルホン酸化フラーレン等を使用できる。

さらに、ハロゲン化合物としては、例えば、塩素(Cl_2)、臭素(Br_2)、ヨウ素(I_2)、塩化ヨウ素(ICl)、臭化ヨウ素(IBr)、フッ化ヨウ素(IF)等が挙げられる。

ルイス酸としては、例えば、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_5 、 BCl_5 、 BBr_5 、 SO_3 等が挙げられる。

有機シアノ化合物としては、共役結合に二つ以上のシアノ基を含む化合物が使用できる。例えば、テトラシアノエチレン、テトラシアノエチレンオキサイド、テトラシアノベンゼン、ジクロロジシアノベンゾキノン(DDQ)、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノアザナフタレン等が挙げられる。

【0033】

プロトン酸としては、無機酸、有機酸が挙げられる。さらに、無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、過塩素酸等が挙げられる。また、有機酸としては、有機カルボン酸、フェノール類、有機スルホン酸等が挙げられる。

【0034】

有機カルボン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にカルボキシ基を一つ又は二つ以上を含むものを使用できる。例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸等が挙げられる。

【0035】

有機スルホン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にスルホ基を一つ又は二つ以上含むもの、又は、スルホ基を含む高分子を使用できる。

スルホ基を一つ含むものとして、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、1-テトラデカンスルホン酸、1-ペンタデカンスルホン酸、2-プロモエタンスルホン酸、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、コリスチンメタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベ

10

20

30

40

50

ンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-5-メトキシ-2-メチルベンゼンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、5-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アセトアミド-3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸、8-クロロナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン重縮合物、アントラキノンスルホン酸、ピレンスルホン酸等が挙げられる。また、これらの金属塩も使用できる。

10

【0036】

スルホ基を二つ以上含むものとしては、例えば、エタンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、o-ベンゼンジスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸、p-ベンゼンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、キシレンジスルホン酸、クロロベンゼンジスルホン酸、フルオロベンゼンジスルホン酸、ジメチルベンゼンジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、メチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、ペンタデシルナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-5-ヒドロキシ-2,7-ナフタレンジスルホン酸、1-アセトアミド-8-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジスルホン酸、2-アミノ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、1-アミノ-3,8-ナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-1,5-ナフタレンジスルホン酸、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、4-アミノ-5-ナフトール-2,7-ジスルホン酸、4-アセトアミド-4'-イソチオシアノトスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4-アセトアミド-4'-イソチオシアノトスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4-アセトアミド-4'-マレイミジルスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、ジナフチルメタンジスルホン酸、アントラキノンジスルホン酸、アントラセンスルホン酸等が挙げられる。また、これらの金属塩も使用できる。

20

30

【0037】

(相間移動触媒)

相間移動触媒としては、可溶化高分子のアニオン基または電子吸引基に配位するものであれば特に制限されない。ここで、配位とは、可溶化高分子と相間移動触媒とが電子を互いに供与/受容することにより、それらの分子間距離が短くなる結合形態のことである。

相間移動触媒としては、分子内にカチオンを有する化合物、分子内にカチオンおよびアニオンを有する化合物などが挙げられる。具体的には、アンモニウム誘導体類、イミニウム類、ジアゾニウム類、非環式窒素骨格のカチオン類、含窒素環式骨格のカチオン類、含窒素共鳴安定化カチオン類、有機ホスホニウム塩類等が挙げられる。

40

より具体的には、メチルトリヘキシルアンモニウムクロライド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、メチルトリデシルアンモニウムクロライド、メチルトリドデシルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ジデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド、テトラヘキシルアンモニウムブロマイド、テトラオクチルアンモニウムブロマイド、テトラデシルアンモニウムブロマイド、テトラドデシルアンモニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラオクチルホスホニウムブロマイド、2-トリメチルシリルエチル-トリフェニルホスホニウムクロライド、1-ドデシル-2-エチル-3-エチルイミダゾ

50

リウムクロライド、1 - テトラデシル - 2 - エチル - 3 - エチルイミダゾリウムクロライド、1 - ヘキサデシル - 2 - エチル - 3 - エチルイミダゾリウムクロライド、1 - ドデシル - 2 - メチル - 3 - ベンジルイミダゾリウムクロライド、1 - テトラデシル - 2 - メチル - 3 - ベンジルイミダゾリウムクロライド、1 - ヘキサデシル - 2 - メチル - 3 - ベンジルイミダゾリウムクロライド、1 - オクタデシル - 2 - メチル - 3 - ベンジルイミダゾリウムクロライド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、メチルピリジニウムクロライド、エチルピリジニウムクロライド、プロピルピリジニウムクロライド、ブチルピリジニウムクロライド、ヘキシルピリジニウムクロライド、オクチルピリジニウムクロライド、デシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムクロライド、ヘキサドデシルピリジニウムクロライドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0038】

相間移動触媒の含有量は、共役系導電性高分子のドーブに寄与していない可溶化高分子のアニオン基および電子吸引基に対して0.1～10モル当量であることが好ましく、0.5～2.0当量であることがより好ましく、0.85～1.25当量であることが特に好ましい。相間移動触媒の含有量が前記下限値以上であれば、相間移動触媒が可溶化高分子のアニオン基や電子吸引基の殆どに配位するため、有機溶媒への溶解性がより高くなる。また、前記上限値以下であれば、余剰な相間移動触媒が導電性高分子溶液中に含まれないから、導電性等の性能低下を防止できる。

20

【0039】

(有機溶媒)

導電性高分子溶液に含まれる有機溶媒としては、水以外の溶媒であれば特に制限されず、例えば、メタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等が挙げられる。有機溶媒は1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

30

【0040】

(バインダ樹脂)

導電性高分子溶液には、塗膜の耐傷性や表面硬度が高くなり、基材との密着性が向上することから、バインダ樹脂を含むことが好ましい。

バインダ樹脂としては、熱硬化性樹脂であってもよいし、熱可塑性樹脂であってもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド；ポリアミド6、ポリアミド6,6、ポリアミド12、ポリアミド11等のポリアミド；ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂；ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等のビニル樹脂；エポキシ樹脂；オキシタン樹脂；キシレン樹脂；アラミド樹脂；ポリイミドシリコーン；ポリウレタン；ポリウレア；メラミン樹脂；フェノール樹脂；ポリエーテル；アクリル樹脂及びこれらの共重合体等が挙げられる。

40

これらバインダ樹脂は、有機溶媒に溶解されていてもよいし、スルホ基やカルボキシ基などの官能基が付与されて水溶液化されていてもよいし、乳化など水に分散されていてもよい。

【0041】

バインダ樹脂の中でも、容易に混合できることから、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミドシリコーン、メラミン樹脂のいずれか1種以上が好ましい。

50

【 0 0 4 2 】

また、バインダ樹脂は、熱エネルギー及び/又は光エネルギーによって硬化する液状重合体を含むことが好ましい。

ここで、熱エネルギーにより硬化する液状重合体としては、反応型重合体及び自己架橋型重合体が挙げられる。

反応型重合体は、置換基を有する単量体が重合した重合体であり、置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、酸無水物、オキセタン系、グリシジル基、アミノ基などが挙げられる。具体的な単量体としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等の多官能アルコール、マロン酸、コハク酸、グルタミン酸、ピメリン酸、アスコルビン酸、フタル酸、アセチルサルチル酸、アジピン酸、イソフタル酸、安息香酸、*m*-トルイル酸等のカルボン酸化合物、無水マレイン酸、無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸、ジクロル無水マレイン酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ピメリット酸等の酸無水物、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、アジドメチルメチルオキセタン等のオキセタン化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジル-p-アミノフェノールグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル(すなわち、2,2-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン)等のグリシジルエーテル化合物、N,N-ジグリシジリアニン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N,N,N,N-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、トリグリシジルイソシアヌレート、N,N-ジグリシジル-5,5-ジアルキルヒダントイン等のグリシジリアミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、DHP30-トリ(2-エチルヘクソエート)、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、三フッ化ホウ素、モノエチルアミン、メタンジアミン、キシリレンジアミン、エチルメチルイミダゾール等のアミン化合物、1分子中に2個以上のオキシラン環を含む化合物のうち、ビスフェノールAのエピクロロヒドリンによるグリシジル化合物、あるいはその類似物が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

反応型重合体においては、少なくとも2官能以上の架橋剤を使用する。その架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、金属酸化物などが挙げられる。金属酸化物としては、塩基性金属化合物の $Al(OH)_3$ 、 $Al(OOC \cdot CH_3)_2(OCH)$ 、 $Al(OOC \cdot CH_3)_2$ 、 $ZrO(OCH_3)$ 、 $Mg(OOC \cdot CH_3)$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_3$ 等を適宜使用できる。

【 0 0 4 4 】

自己架橋型重合体は、加熱により官能基同士で自己架橋するものであり、例えば、グリシジル基とカルボキシ基を含むもの、あるいは、N-メチロールとカルボキシ基の両方を含むものなどが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

光エネルギーによって硬化する液状重合体としては、例えば、ポリエステル、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ポリアクリル、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドシリコン等のオリゴマー又はプレポリマーが挙げられる。

光エネルギーによって硬化する液状重合体を構成する単量体単位としては、例えば、ビスフェノールA・エチレンオキサイド変性ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(ペンタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

プロピルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート等のアクリレート類、テトラエチレングリコールジメタクリレート、アルキルメタクリレート、アリルメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート類、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、高級アルコールグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、ダイアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルホルムアミド、N-メチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、アクリロイルピペリジン、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド等のアクリル(メタクリル)アミド類、2-クロロエチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル等のビニルエーテル類、酪酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類の単官能モノマー並びに多官能モノマーが挙げられる。

10

20

【0046】

光エネルギーによって硬化する液状重合体は、光重合開始剤によって硬化する。その光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類などが挙げられる。さらに、光増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を混合できる。

30

また、カチオン重合開始剤としては、アリールジアゾニウム塩類、ジアリールハロニウム塩類、トリフェニルスルホニウム塩類、シラノール/アルミニウムキレート、 α -スルホニルオキシケトン類等が挙げられる。

【0047】

上述した導電性高分子溶液では、相間移動触媒が可溶化高分子のアニオン基や電子吸引基に配位し、可溶化高分子の油溶性が高くなるため、可溶化高分子と複合体を形成した共役系導電性高分子が有機溶媒に溶解している。また、共役系導電性高分子が油溶性であるため、疎水性樹脂と相溶しやすくなっている。

そして、この導電性高分子溶液を各種基材等に塗布することにより導電性塗膜を形成できるが、その際、有機溶媒として沸点の低いものを用いることにより、乾燥速度を速くすることができ、導電性塗膜の生産性を高くできる。しかもこの導電性高分子溶液から形成された導電性塗膜は導電性が十分に確保されている。

40

【0048】

<導電性高分子溶液の製造方法>

本発明の導電性高分子溶液の製造方法の第1の方法は、共役系導電性高分子および可溶化高分子を水に溶解した高分子水溶液に有機溶媒を添加した後、相間移動触媒を添加する液-液抽出法である。その一例では、まず、共役系導電性高分子と可溶化高分子との複合体の水溶液に有機溶媒を添加し、次いで、相間移動触媒を添加し、攪拌または振とうする。その後、しばらく静置して水層と有機溶媒層とに分離させ、水層を除去することにより、共役系導電性高分子と可溶化高分子との複合体が有機溶媒に溶解した導電性高分子

50

子溶液を得る。

その際、高分子水溶液を調製する方法としては、例えば、まず、可溶化高分子を、これを溶解する溶媒に溶解し、共役系導電性高分子の前駆体モノマーと必要に応じてドーパントとを添加して添加し、十分に攪拌混合する。次いで、これにより得られた混合物に酸化剤を滴下して重合を進行させて、共役系導電性高分子と可溶化高分子との複合体を得た後、その複合体から、酸化剤、残留モノマー、副生成物を除去、精製する方法などが採られる。

【0049】

本発明の導電性高分子溶液の製造方法の第2の方法は、共役系導電性高分子および可溶化高分子を水に溶解した高分子水溶液に相間移動触媒を添加して、共役系導電性高分子と可溶化高分子と相間移動触媒とを含む混合物を水から分離し、前記混合物に有機溶媒を添加する方法である。この方法の一例では、まず、共役系導電性高分子と可溶化高分子との複合体の水溶液に相間移動触媒を添加して、共役系導電性高分子と可溶化高分子と相間移動触媒とを含む混合物を沈殿させ、捕集する。次いで、その混合物を有機溶媒に溶解させて、共役系導電性高分子と可溶化高分子との複合体が有機溶媒に溶解した導電性高分子溶液を得る。

10

【0050】

以上の導電性高分子溶液の製造方法では、共役系導電性高分子および可溶化高分子を一旦水溶液化してから、その水溶液に相間移動触媒を添加するため、有機溶媒に不溶であった共役系導電性高分子を油溶性にすることができる。したがって、有機溶媒を含有させることにより、共役系導電性高分子が有機溶媒に溶解した導電性高分子溶液を得ることができる。

20

【0051】

<導電性樹脂>

本発明の導電性樹脂は、上述した導電性高分子溶液から有機溶媒が除去されて得られるものである。有機溶媒の除去方法としては特に制限されず、熱乾燥法、真空乾燥法などが挙げられる。

導電性樹脂には、耐傷付き性の点から、バインダ樹脂が含まれることが好ましい。すなわち、導電性樹脂は、バインダ樹脂を含有する導電性高分子溶液から得ることが好ましい。バインダ樹脂を含めば、導電性樹脂の鉛筆硬度(J I S K 5400)をHB以上にしやすい。

30

【実施例】

【0052】

(製造例1) ポリスチレンスルホン酸の合成

1000mlのイオン交換水に206gのスチレンスルホン酸ナトリウムを溶解し、80で攪拌しながら、予め10mlの水に溶解した1.14gの過硫酸アンモニウム酸化剤溶液を20分間滴下し、この溶液を12時間攪拌した。

得られたスチレンスルホン酸ナトリウム含有溶液に10質量%に希釈した硫酸を1000ml添加し、限外ろ過法を用いてポリスチレンスルホン酸含有溶液の約1000ml溶液を除去し、残液に2000mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約2000ml溶液を除去した。上記の限外ろ過操作を3回繰り返した。

40

さらに、得られたる液に約2000mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いて約2000ml溶液を除去した。この限外ろ過操作を3回繰り返した。

得られた溶液中の水を減圧除去して、無色の固形物を得た。

【0053】

(製造例2)

14.2gの3,4-エチレンジオキシチオフエンと、36.7gのポリスチレンスルホン酸を2000mlのイオン交換水に溶かした溶液とを20で混合した。

これにより得られた混合溶液を20に保ち、掻き混ぜながら、200mlのイオン交換水に溶かした29.64gの過硫酸アンモニウムと8.0gの硫酸第二鉄の酸化触媒溶

50

液とをゆっくり添加し、3時間攪拌して反応させた。

得られた反応液に2000mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いて約2000ml溶液を除去した。この操作を3回繰り返した。

そして、得られた溶液に200mlの10質量%に希釈した硫酸と2000mlのイオン交換水とを加え、限外ろ過法を用いて約2000mlの溶液を除去し、これに2000mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約2000mlの液を除去した。この操作を3回繰り返した。

さらに、得られた溶液に2000mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約2000mlの溶液を除去した。この操作を5回繰り返し、約1.5質量%の青色のポリスチレンスルホン酸ドーブポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PSS-PEDOT)の水溶液を得た。

10

【0054】

(実施例1)トルエンを含む導電性高分子溶液

製造例2のPSS-PEDOT水溶液200mlにアセトン200mlおよびトルエン200mlを添加した混合液に、自社にて合成した1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド(相間移動触媒)3.2gを加えて激しく振とうした。その後、静置して、上層の有機溶媒層と下層の水層とに分離し、水層を分離除去し、ナノマイザー処理して、導電性高分子溶液であるPSS-PEDOTのトルエン溶液を得た。

【0055】

(実施例2)クロロホルムを含む導電性高分子溶液

製造例2のPSS-PEDOT水溶液10mlにクロロホルム10mlを添加した混合液に、相間移動触媒であるセチルピリジニウムクロライド200mgを加えて激しく振とうした。その後、静置して、上層の水層と下層の有機溶媒層とに分離し、水層を分離除去し、ナノマイザー処理して、導電性高分子溶液であるPSS-PEDOTのクロロホルム溶液を得た。

20

【0056】

(実施例3)ジメチルアセトアミドを含む導電性高分子溶液

製造例2のPSS-PEDOT水溶液にキュアゾールSFZ160mgを添加し、激しく振とうした後、ろ過して固体成分を回収した。次いで、その固体成分を20mlのジメチルアセトアミド中に添加し、超音波洗浄機中にて分散溶解後、ナノマイザー処理して、導電性高分子溶液であるPSS-PEDOTのジメチルアセトアミド溶液を得た。

30

【0057】

実施例1~3の導電性高分子溶液をガラス基板上にディップコートして導電性高分子溶液の塗布膜を得た。得られた塗布膜の表面抵抗値をダイヤインスツルメンツ製ハイレスタにより測定した。その結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
有機溶媒	トルエン	クロロホルム	ジメチルアセトアミド
表面抵抗値(Ω)	2×10^4	5×10^4	8×10^5

40

【0059】

以上のように、PSS-PEDOT水溶液に相間移動触媒を添加することにより、PSS-PEDOTの有機溶媒溶液を調製できた。このPSS-PEDOTの有機溶媒溶液は塗膜を形成する際の乾燥速度が速い。しかも、導電性は十分に確保されている。

フロントページの続き

- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 樋口 泰
東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号 信越ポリマー株式会社内
- (72)発明者 吉田 一義
東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号 信越ポリマー株式会社内
- (72)発明者 寧 太陸
東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号 信越ポリマー株式会社内
- (72)発明者 政広 泰
東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号 信越ポリマー株式会社内
- (72)発明者 阿部 利香
東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号 信越ポリマー株式会社内

審査官 一宮 里枝

- (56)参考文献 特開2002-206022(JP,A)
特開2003-213148(JP,A)
特開2006-045383(JP,A)
国際公開第2005/035626(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08