

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6454367号
(P6454367)

(45) 発行日 平成31年1月16日(2019. 1. 16)

(24) 登録日 平成30年12月21日(2018. 12. 21)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 101/12 (2006.01)	C O 8 L 101/12
C O 8 L 101/02 (2006.01)	C O 8 L 101/02
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12
H O 1 B 1/20 (2006.01)	H O 1 B 1/20 Z
H O 1 B 1/12 (2006.01)	H O 1 B 1/12

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2017-42531 (P2017-42531)	(73) 特許権者	000190116
(22) 出願日	平成29年3月7日(2017. 3. 7)		信越ポリマー株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-500150 (P2015-500150) の分割		東京都千代田区神田須田町一丁目9番地
原出願日	平成26年2月14日(2014. 2. 14)	(73) 特許権者	000226666
(65) 公開番号	特開2017-133022 (P2017-133022A)		日信化学工業株式会社
(43) 公開日	平成29年8月3日(2017. 8. 3)		福井県越前市北府二丁目17番33号
審査請求日	平成29年3月8日(2017. 3. 8)	(74) 代理人	100110973
(31) 優先権主張番号	特願2013-28166 (P2013-28166)		弁理士 長谷川 洋
(32) 優先日	平成25年2月15日(2013. 2. 15)	(72) 発明者	藤木 弘直
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		埼玉県さいたま市北区吉野町1-406-1 信越ポリマー株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 孝則
			福井県越前市北府二丁目17番33号 日信化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) π 共役系導電性高分子と、
 (b) 上記(a) π 共役系導電性高分子にドーブしたポリアニオンと、
 (c) 上記(b) ポリアニオン中のドーブに要した以外のアニオンとオキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物との反応生成物と、
 上記(a)、上記(b)および上記(c)を分散しており、有機溶剤としてメチルエチルケトンおよび／またはトルエンを主として含む溶媒と、を含み、
 前記オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物は、カーボン数が10以上の化合物である導電性組成物。

【請求項2】

前記オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物は、C12，C13混合高級アルコールグリシジルエーテルである請求項1に記載の導電性組成物。

【請求項3】

前記溶媒が、重量比にて有機溶剤：水＝90：10～100：0の範囲であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の導電性組成物。

【請求項4】

前記(a) π 共役系導電性高分子が、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、およびこれらの内の2以上の共重合体からなる群から選択

される少なくとも1種以上の繰り返し単位を有することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の導電性組成物。

【請求項5】

前記(a) π 共役系導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)またはポリピロールであることを特徴とする請求項4に記載の導電性組成物。

【請求項6】

前記(b) ポリアニオンが、スルホン酸基、リン酸基およびカルボキシル基から選択される1種若しくはそれ以上の混合物であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の導電性組成物。

【請求項7】

前記(b) ポリアニオンが、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸アルキレンスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルー1-プロパンスルホン酸)またはそれらの1種以上を共重合構成体として含むものであることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の導電性組成物。

【発明の詳細な説明】

【クロスリファレンス】

【0001】

本出願は、2013年2月15日に日本国において出願された特願2013-028166に基づき優先権を主張し、当該出願に記載された内容は、本明細書に援用する。また、本願において引用した特許、特許出願及び文献に記載された内容は、本明細書に援用する。

【技術分野】

【0002】

本発明は、 π 共役系導電性高分子を含有し、溶媒中に分散可溶化する導電性組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

一般的に、主鎖が π 電子を含む共役系で構成される π 共役系導電性高分子は、電解重合法あるいは化学酸化重合法により合成される。電解重合法では、ドーパントとなる電解質と、 π 共役系導電性高分子を形成するための前駆体モノマーとの混合溶液を用意し、当該溶液中に電極を配置すると共に予め形成した電極材料などの支持体を浸漬しておき、電極間に電圧を印加することによって、 π 共役系導電性高分子が当該支持体表面にフィルム状に形成される。このように、電解重合法は、電解重合用の装置を必要とし、かつバッチ生産となることから、大量生産性に劣る。一方、化学酸化重合法では、上記のような制約は無く、 π 共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーに酸化剤と酸化重合触媒とを添加し、溶液中で大量の π 共役系導電性高分子を製造することができる。

【0004】

しかし、化学酸化重合法では、 π 共役系導電性高分子を構成する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、 π 共役系導電性高分子は、溶媒に不溶の固体粉末で得られる。このため、塗布等の手法によって、プラスチック等の各種基材上に π 共役系導電性高分子の膜を均一な厚みにて形成することは難しい。かかる理由から、 π 共役系導電性高分子に官能基を導入して溶媒に可溶にする方法、バインダ樹脂に π 共役系導電性高分子を分散させて溶媒に可溶化する方法、 π 共役系導電性高分子にアニオン基含有高分子酸を添加して溶媒に可溶化する方法などが試みられている。

【0005】

例えば、 π 共役系導電性高分子の水への溶解性を向上させるため、分子量2,000～500,000のアニオン基含有高分子酸としてのポリスチレンスルホン酸の存在下にて、酸化剤を用いて、3,4-ジアルコキシチオフエンを化学酸化重合し、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフエン)水溶液を製造する方法が知られている(例えば、特許文献1を参照)。また、ポリアクリル酸の存在下で、 π 共役系導電性高分子を形成するための前駆

体モノマーを化学酸化重合し、 π 共役系導電性高分子コロイド水溶液を製造する方法も知られている（例えば、特許文献2を参照）。

【0006】

さらに、有機溶剤に可溶若しくは分散して有機樹脂と混合可能な導電性溶液を製造する方法も提案されている。その一例として、ポリアニリンの有機溶剤溶液およびその製造方法が知られている（例えば、特許文献3を参照）。また、ポリアニオンと真性導電性高分子とを含む水溶液から有機溶剤への転相による溶媒置換法も知られている（例えば、特許文献4、特許文献5、特許文献6および特許文献7を参照）。また、凍結乾燥後の真性導電性高分子を有機溶剤に溶解させる方法も知られている（例えば、特許文献8を参照）。しかし、これらの方法では、ポリアニリンの例のように他の有機樹脂との混合が困難であり、加えて、多量の水を含む溶剤系に限られるという問題がある。水が少量若しくは実質的に水を含まない場合であっても、上記文献（例えば、特許文献4、特許文献5、特許文献6および特許文献7を参照）のように、アミン化合物を用いることに起因して、樹脂と混合した場合の経時的な色調劣化、導電性高分子へのポリアニオンのドーピングがアミンによって徐々に引き抜かれて導電性が経時的に低下するという問題がある。

10

【0007】

また、特徴的な例としてイソシアネート系化合物を用いた樹脂に導電性を付与する場合、アミンによる導電性高分子の凝集が起こるという不具合がある。さらには、付加硬化型シリコーン樹脂に導電性高分子を混合すると、アミンによる硬化阻害が生じ、シリコーン樹脂の硬化が不十分となるという欠点もある。

20

【0008】

上述のように、これまでに、 π 共役系導電性高分子を含む導電性高分子溶液は、水溶液でありながらも、上記先行技術（特許文献1～8開示の技術）により有機溶剤にその一部若しくは全部を置換した導電性溶液が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平7-090060号公報

【特許文献2】特開平7-165892号公報

【特許文献3】国際公開WO2005/052058

30

【特許文献4】特開2006-249303号公報

【特許文献5】特開2007-254730号公報

【特許文献6】特開2008-045061号公報

【特許文献7】特開2008-045116号公報

【特許文献8】特開2011-032382号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかし、上述した従来の技術では、いずれも、導電性高分子に対してアミン系化合物を用い、水相から有機相に転相するものであるため、アミン系化合物に由来する上記欠点を克服することはできない。

40

【0011】

本発明は、有機溶剤を主とする溶媒に安定的に分散可溶な導電性組成物を用いて、上記のアミン系化合物由来の問題の少ない透明導電膜を形成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明者らは、アミン系化合物を使用せず、オキシラン系あるいはオキセタン系の化合物を使用して水相から有機相への転相を可能にする全く新しい技術を開発して、本発明の完成に至った。具体的な課題解決手段は、以下のとおりである。

50

【0013】

上記目的を達成するための本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、(a) π 共役系導電性高分子と、(b) 上記(a) π 共役系導電性高分子にドーピングしたポリアニオンと、(c) 上記(b) ポリアニオン中のドーピングに要した以外のアニオンと、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物との反応生成物とを含み、有機溶剤を主とする溶媒に分散可溶な組成物である。

【0014】

別の実施の形態に係る導電性組成物は、特に、上述の溶媒を重量比にて有機溶剤：水＝90：10～100：0の範囲とする組成物である。

【0015】

別の実施の形態に係る導電性組成物は、(d) 有機溶剤をさらに添加してなる。

【0016】

別の実施の形態に係る導電性組成物は、有機溶剤に可溶な(e) 樹脂をさらに含む。

【0017】

別の実施の形態に係る導電性組成物は、特に、(a) π 共役系導電性高分子を、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、およびこれらの内の2以上の共重合体からなる群から選択される少なくとも1種以上の繰り返し単位を有するものとする。

【0018】

別の実施の形態に係る導電性組成物は、さらに、(a) π 共役系導電性高分子を、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)またはポリピロールとする。

【0019】

別の実施の形態に係る導電性組成物は、また、(b) ポリアニオンを、スルホン酸基、リン酸基およびカルボキシル基から選択される1種若しくはそれ以上の混合物とする。

【0020】

別の実施の形態に係る導電性組成物は、また、(b) ポリアニオンを、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリル酸アルキレンスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)またはそれらの1種以上を共重構成体として含むものとする。

【0021】

本発明の実施の形態に係る導電性組成物の製造方法は、上述のいずれかの導電性組成物を製造する方法であって、 π 共役系導電性高分子とそれにドーピングしたポリアニオンとの水分散体に、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物を添加し、ポリアニオンとオキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物とを反応させ、少なくとも水分を除去する工程を含む。

【0022】

本発明の実施の形態に係る導電性組成物の製造方法は、上述のいずれかの導電性組成物を製造する方法であって、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物を、 π 共役系導電性高分子とそれにドーピングしたポリアニオンとの水分散体に添加し、ポリアニオンとオキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物とを反応させ、あるいは反応させながら水に不溶の有機溶媒への転相を行い、少なくとも水分を除去する工程を含む。

【0023】

本発明の実施の形態に係る導電性組成物の製造方法は、上述のいずれかの導電性組成物を製造する方法であって、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物を、予め水分を低減した π 共役系導電性高分子とそれにドーピングしたポリアニオンとの乾燥固体に添加し、ポリアニオンとオキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物とを反応させる工程を含む。

【0024】

本発明の実施の形態に係る帯電防止樹脂組成物は、上述のいずれかの導電性組成物と、有機溶剤に溶解した樹脂溶液とを混合してなる。

【0025】

本発明の実施の形態に係る帯電防止樹脂皮膜は、上述の帯電防止樹脂組成物から有機溶剤を低減せしめ硬化して成る。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、有機溶剤を主とする溶媒に安定的に分散可溶な導電性組成物を用いて、アミン系化合物由来の問題の少ない透明導電膜を形成することができる。

【発明を実施するための形態】

10

【0027】

以下、本発明に係る導電性組成物およびその製造方法、その導電性組成物を含む帯電防止樹脂組成物ならびに帯電防止樹脂皮膜の各実施の形態について説明する。

【0028】

< A 導電性組成物およびその製造方法の実施の形態 >

1. 導電性組成物

本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、(a) π 共役系導電性高分子と、(b) 上記(a) π 共役系導電性高分子にドーパしたポリアニオンと、(c) ポリアニオン中のアニオンとオキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物との反応生成物とを含み、有機溶剤を主とする溶媒中に分散可溶化して成る。本願で用いられるポリアニオンをドーパントとしている真性導電性高分子は、およそ数十ナノメートルの粒子径を持つ微粒子から形成される。かかる微粒子は、界面活性剤の作用をもつポリアニオンの存在によって可視光領域において透明であって、溶媒中に微粒子が溶解しているように見える。実際には、当該微粒子は溶媒中に分散しているが、本願では、この状態を「分散可溶化」の状態と称している。溶媒は、有機溶剤を主とする溶媒である。ここで、「有機溶剤を主とする」とは、溶媒中に占める有機溶剤が50%を超えることを意味する。特に、溶媒は、重量比にて有機溶剤：水＝90：10～100：0の範囲であるのが好ましい。

20

【0029】

1. 1 製造方法

この実施の形態に係る導電性組成物は、一例として、以下の方法によって製造することができる。

30

(1) 導電性高分子／ポリアニオン錯体水分散体の溶液からの製造方法

導電性高分子／ポリアニオン錯体水分散体は、導電性高分子用のモノマーとドーパントとが共存した水溶液または水分散体の状態に、酸化剤の存在下で重合を行う。ただし、このようなモノマーからの重合のみならず、市販の導電性高分子／ドーパント水分散体を用いても良い。市販の導電性高分子／ドーパント水分散体としては、例えば、Heraeus社のPEDOT／PSS水分散体（商品名：Clevios）、アグファ社のPEDOT／PSS水分散体（商品名：Orgacon）などを挙げることができる。

【0030】

導電性組成物は、上記水分散体に、オキシラン基若しくはオキセタン基含有化合物を溶剤と共に添加後、アニオンとオキシラン基若しくはオキセタン基とを反応させて、その後、反応液を濃縮、濾別あるいは乾固して得られる。その後、好適には、得られた濃縮物あるいは固体を、有機溶剤を主とする溶媒中に可溶若しくは分散させて、塗料の形態で使用する。また、上記水分散体に、オキシラン基若しくはオキセタン基含有化合物を溶剤と共に添加後、アニオンとオキシラン基若しくはオキセタン基とを反応させている間若しくは反応後に、水に不溶の有機溶剤を加えて、水不溶の溶剤相（有機相ともいう）に導電性組成物を転相させ、必要に応じて脱水などの工程を経た後に、導電性組成物を、有機溶剤を主とする溶媒中に可溶若しくは分散させても良い。

40

【0031】

(2) 凍結乾燥された導電性高分子／ポリアニオン錯体固形物からの製造方法

50

既に固体となっている π 共役系導電性高分子にドーブしたポリアニオンの状態の導電性組成物に、水および／またはオキシラン基若しくはオキセタン基含有化合物が溶解する溶剤を適量添加後、アニオンとオキシラン基若しくはオキセタン基とを反応させる。その後、反応液を濃縮、濾別あるいは乾固して、導電性組成物を得る。その後、好適には、得られた濃縮物あるいは固体を、有機溶剤を主とする溶媒中に可溶若しくは分散させて、塗料の形態で使用する。また、上記製造において、アニオンとオキシラン基若しくはオキセタン基とを反応させた後、水に不溶の有機溶剤を加えて、水不溶の溶剤相に導電性組成物を転相させ、必要に応じて脱水などの工程を経た後に、導電性組成物を、有機溶剤を主とする溶媒中に可溶若しくは分散させても良い。このように、(2)の方法では、凍結乾燥された導電性組成物の固体を原料として用いているので、特に、濃縮する工程の時間を短縮できる。

10

【0032】

1. 2 導電性組成物用の原料

(a) π 共役系導電性高分子

π 共役系導電性高分子は、主鎖が π 共役系で構成されている有機高分子であれば、何らの限定もなく用いることができる。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、およびこれらの内の2以上の共重合体を好適に挙げるることができる。重合の容易性、空気中における安定性の観点では、特に、ポリピロール類、ポリチオフェン類あるいはポリアニリン類を好適に用いることができる。 π 共役系導電性高分子は、無置換のままでも、十分に高い導電性およびバインダへの相溶性を示すが、導電性、バインダへの分散性若しくは溶解性をより高めるためには、アルキル基、アルケニル基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基などの官能基が導入されても良い。

20

【0033】

上記の π 共役系導電性高分子の好適な例としては、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-ブトキシピロール)、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-ブromo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-ブトキシチオフェン)、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-ジブトキシチオフェン)、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

30

40

50

ージデシルオキシチオフエン)、ポリ(3, 4-ジドデシルオキシチオフエン)、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)、ポリ(3, 4-プロピレンジオキシチオフエン)、ポリ(3, 4-ブテンジオキシチオフエン)、ポリ(3-メチル-4-メトキシチオフエン)、ポリ(3-メチル-4-エトキシチオフエン)、ポリ(3-カルボキシチオフエン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシチオフエン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシエチルチオフエン)、ポリ(3-メチル-4-カルボキシブチルチオフエン)、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。

【0034】

上記の π 共役系導電性高分子の例において、抵抗値あるいは反応性を考慮すると、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メトキシチオフエン)、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)から選択される1種若しくは2種以上からなる共重合体を、特に好適に用いることができる。高導電性および高耐熱性の面では、さらに、ポリピロール、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)を好適に用いることができる。また、ポリ(N-メチルピロール)、ポリ(3-メチルチオフエン)のようなアルキル置換化合物は、有機溶剤を主とする溶媒への溶解性、疎水性樹脂を添加したときの相溶性および分散性を向上させるために、より好適に用いることができる。アルキル基の中でも、メチル基は、導電性に悪影響を与えることが少ないので、より好ましい。

【0035】

(b) ポリアニオン

ポリアニオンは、アニオン性化合物であれば、特に制約無く用いることができる。アニオン性化合物とは、分子中に、(a) π 共役系導電性高分子への化学酸化ドーピングが起こりうるアニオン基を有する化合物である。アニオン基としては、製造の容易さおよび高い安定性の観点から、硫酸エステル基、リン酸エステル基、リン酸基、カルボキシル基、スルホン基、などが好ましい。これらのアニオン基の内、(a) π 共役系導電性高分子へのドーブ効果に優れる理由から、スルホン基、硫酸エステル基、カルボキシル基がより好ましい。

【0036】

ポリアニオンとしては、例えば、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化剤によりスルホ化等を行ってポリマー内にアニオン基を導入したポリマーの他、アニオン基含有重合性モノマーを重合して得られたポリマーを挙げることができる。通常、ポリアニオンは、製造の容易さの観点から、好ましくは、アニオン基含有重合性モノマーを重合して得る。かかる製造方法としては、例えば、溶媒中、アニオン基含有重合性モノマーを、酸化剤および／または重合触媒の存在下、酸化重合またはラジカル重合させて得る方法を例示できる。より具体的には、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持し、そこに、予め溶媒に所定量の酸化剤および／または重合触媒を溶解しておいた溶液を添加して、所定時間で反応させる。当該反応により得られたポリマーは、触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ることもできる。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および／または酸化触媒、溶媒は、(a) π 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。

【0037】

アニオン基含有重合性モノマーは、分子内にアニオン基と重合可能な官能基を有するモノマーであり、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及びその塩類、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、 α -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- γ -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 ($\text{CH}_2\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$) 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 ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその塩類、アリル酸-*t*-ブチルスルホン酸 ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその塩類、4-ペンテン酸エチルスルホン酸 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその塩類、4-ペンテン酸プロピルスルホン酸 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその塩類、4-ペンテン酸-*n*-ブチルスルホン酸 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその塩類、4-ペンテン酸-*t*-ブチルスルホン酸 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその塩類、4-ペンテン酸フェニレンスルホン酸 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$) 及びその塩類、4-ペンテン酸ナフタレンスルホン酸 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{C}_{10}\text{H}_8-\text{SO}_3\text{H}$) 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 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$) 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。

【0038】

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、*α*-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、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸イソオクチル、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、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸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*-ジー-*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。

【0039】

こうして得られるポリアニオンの重合度は、特に限定されるものではないが、通常、モノマーの単位が10～100, 000程度であり、溶媒可溶化、分散性および導電性を良好にする観点から、50～10, 000程度とするのがより好ましい。

10

【0040】

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、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)を好適に挙げることができる。

【0041】

得られたアニオン性化合物がアニオン塩である場合には、アニオン酸に変質させるのが好ましい。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、限外ろ過法などを挙げることができる。これらの方法の中でも、作業容易性の観点から、限外ろ過法が好ましい。ただし、金属イオン濃度を低減することを要する場合には、イオン交換法を用いる。

20

【0042】

(a) π 共役系導電性高分子と(b)ポリアニオンとの組み合わせとしては、(a)および(b)の各グループから選択されたものを使用できるが、化学的安定性、導電性、保存安定性、入手容易性などの観点から、(a) π 共役系導電性高分子の一例であるポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)と、(b)ポリアニオンの一例であるポリスチレンスルホン酸との組み合わせが好ましい。ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸とは、前述のように、導電性高分子用のモノマーとドーパントが共存した水溶液または水分散液の状態で酸化剤の存在下にて重合を行い、合成しても良い。また、市販の導電性高分子/ドーパント水分散体を使用しても良い。

30

【0043】

ポリアニオンの含有量は、好ましくは π 共役系導電性高分子1モルに対して0.1～10モルの範囲、より好ましくは1～7モルの範囲である。ポリアニオンの含有量を0.1モル以上とすることにより、 π 共役系導電性高分子へのドーピング効果を高め、導電性を高めることができる。加えて、溶媒への溶解性が高くなり、均一分散形態の導電性高分子の溶液を得やすくなる。一方、ポリアニオンの含有量を10モル以下にすると、 π 共役系導電性高分子の含有割合を相対的に多くすることができ、より高い導電性を発揮させることができる。

【0044】

40

(c) ポリアニオン中のドーパに要した以外のアニオンと、オキシラン基および/またはオキセタン基含有有機化合物との反応生成物

ポリアニオン中のドーパに要した以外のアニオンと、オキシラン基および/またはオキセタン基含有有機化合物との反応生成物は、前述の(a) π 共役系導電性高分子、(b) ポリアニオンに、オキシラン基および/またはオキセタン基含有有機化合物を添加して反応させることにより得られる。

【0045】

オキシラン基および/またはオキセタン基含有有機化合物としては、ポリアニオンのアニオン基または電子吸引基に配位あるいは結合するものであれば、特に限定されない。1分子中に1個以下のオキシラン基若しくはオキセタン基を含有する化合物を用いると、凝

50

集やゲル化を低減できる点でより好ましい。オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物の分子量は、有機溶剤への易溶解性を考慮すると、好ましくは50～2,000の範囲である。

【0046】

オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物の量は、好ましくは、 π 共役系導電性高分子のポリアニオン中のアニオン基あるいは電子吸引基に対して、重量比で0.1～50であり、より好ましくは1.0～30.0である。オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物の量を上記重量比で0.1以上とすると、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物を、ポリアニオンのアニオン基が溶剤に溶解する程度に変性することが出来る。一方、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物の量を上記重量比で50以下とすると、余剰のオキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物が導電性高分子溶液中に析出しにくいので、得られる導電性塗膜の導電率および機械的物性の低下を防止しやすい。

10

【0047】

オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物としては、オキシラン基若しくはオキセタン基を分子中に有していればどのような分子構造を持つ化合物でも良い。ただし、極性の低い有機溶剤に可溶化するには、カーボン数の多い化合物が有効である。好適にはカーボン数が10以上の化合物が使用される。また、製造工程中において水を多用する場合には、加水分解や水と反応する官能基を有するアルコキシシリル基を含有する化合物は、なるべく使用しないのが好ましい。一方、凍結乾燥を経由の製造方法の場合には、アルコキシシリル基を含有する化合物もまた、その特徴を維持したまま溶剤に分散あるいは可溶するので、使用しても良い。従来から、導電性向上剤或いは架橋剤としてオキシラン基或いはオキセタン基を有する化合物を、導電性ポリマー水溶液に添加されることが行われている。それら公知の技術と本願との差異は、1) 導電性高分子のドーパント兼分散剤であるポリアニオンとオキシラン基或いはオキセタン基含有化合物とを反応させた反応物を得ていること、2) 水分を除去若しくは低減していること、にある。これら1)および2)の要件を達成することによって、水分の少ない状態で有機溶剤への可溶化が達成され、有機樹脂との混合も可能であるという効果を発現できる。

20

【0048】

以下、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物を例示する。

30

【0049】

(オキシラン基含有化合物)

単官能オキシラン基含有化合物としては、プロピレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイド、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシデカン、1,3-ブタジエンモノオキサイド、1,2-エポキシテトラデカン、グリシジルメチルエーテル、1,2-エポキシオクタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、エチルグリシジルエーテル、グリシジルイソプロピルエーテル、tert-ブチルグリシジルエーテル、1,2-エポキシエイコサン、2-(クロロメチル)-1,2-エポキシプロパン、グリシドール、エピクロルヒドリン、エピブromoヒドリン、ブチルグリシジルエーテル、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシ-9-デカン、2-(クロロメチル)-1,2-エポキシブタン、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-1H,1H,2H,2H,3H,3H-トリフルオロブタン、アリルグリシジルエーテル、テトラシアノエチレンオキサイド、グリシジルブチレート、1,2-エポキシシクロオクタン、グリシジルメタクリレート、1,2-エポキシシクロドデカン、1-メチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタデカン、1,2-エポキシシクロペンタン、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシ-1H,1H,2H,2H,3H,3H-ヘプタデカフルオロブタン、3,4-エポキシテトラヒドロフラン、グリシジルステアレート、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、エポキシ琥珀酸、グリシジルフェニルエーテル、イソホロン

40

50

オキサイド、 α -ピネンオキサイド、2, 3-エポキシノルボルネン、ベンジルグリシジルエーテル、ジエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)メチルシラン、3-[2-(パーフルオロヘキシル)エトキシ]-1, 2-エポキシプロパン、1, 1, 1, 3, 5, 5-ヘプタメチル-3-(3-グリシジルオキシプロピル)トリシロキサン、9, 10-エポキシ-1, 5-シクロデカジエン、4-tert-ブチル安息香酸グリシジル、2, 2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、2-tert-ブチル-2-[2-(4-クロロフェニル)]エチルオキシラン、スチレンオキサイド、グリシジルトリチルエーテル、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-フェニルプリピレンオキサイド、コレステロール-5 α , 6 α -エポキシド、スチルベンオキサイド、p-トルエンスルホン酸グリシジル、3-メチル-3-フェニルグリシッド酸エチル、N-プロピル-N-(2, 3-エポキシプロピル)ペルフルオロ-n-オクチルスルホンアミド、(2S, 3S)-1, 2-エポキシ-3-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-4-フェニルブタン、3-ニトロベンゼンスルホン酸(R)-グリシジル、3-ニトロベンゼンスルホン酸-グリシジル、パルテノリド、N-グリシジルフタルイミド、エンドリン、デイルドリン、4-グリシジルオキシカルバゾール、7, 7-ジメチルオクタン酸[オキシラニルメチル]などを例示できる。

【0050】

多官能オキシラン基含有化合物としては、1, 7-オクタジエンジエポキシド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 2:3, 4-ジエポキシブタン、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジル、イソシアヌル酸トリグリシジルネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 2:3, 4-ジエポキシブタン、ポリエチレングリコール#200ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリ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などを例示できる。

【0051】

(オキセタン基含有化合物)

単官能オキセタン基含有化合物としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(=オキセタンアルコール)、2-エチルヘキシルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メタアクリレートなどを例示できる。

【0052】

多官能オキセタン基含有化合物としては、キシリレンビスオキセタン、3-エチル-3-{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタン、1, 4-ベンゼンジカルボン酸、ビス{[3-エチル-3-オキセタニル]メチル}エステルなどを例示できる。

【0053】

以上のような導電性組成物は、ポリアニオンのアニオン基にオキシラン基若しくはオキセタン基が反応しているため、ポリアニオンの親水性が失われ、親油性を呈する。したがって、この導電性組成物は、有機溶剤に高濃度に可溶化あるいは分散可能である。

【0054】

(d) 有機溶剤

有機溶剤は、上記(a)~(c)の各成分と異なり、この実施の形態に係る導電性組成物に含めても、あるいは含めなくても良い。導電性組成物を可溶化若しくは分散させる溶媒に用いられる有機溶剤としては、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ニウムトリアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル等に代表される極性溶媒； クレ

10

20

30

40

50

ゾール、フェノール、キシレノール等に代表されるフェノール類； メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等に代表されるアルコール類； アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等に代表されるケトン類； 酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等に代表されるエステル類； ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等に代表される炭化水素類； ギ酸、酢酸等に代表されるカルボン酸； エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等に代表されるカーボネート化合物； ジオキサン、ジエチルエーテル等に代表されるエーテル化合物； 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に代表される鎖状エーテル類； 3-メチル-2-オキサゾリジノン等に代表される複素環化合物； アセトニトリル、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、ベンゾニトリル等に代表されるニトリル化合物などを好適に例示できる。これらの有機溶剤は、単独で用いても良く、あるいは2種以上を混合して用いても良い。これらの有機溶剤の内、種々の有機物との易混合性の観点から、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類をより好適に用いることができる。導電性組成物を用いて塗膜を形成する場合、固形の導電性組成物を有機溶剤に分散可溶化させて塗料を製造し、それを基材に塗布して有機溶剤の一部若しくは全部を除去する。したがって、有機溶剤としては、沸点の低いものを好適に選択する。これにより、塗膜形成時の乾燥時間を短縮でき、もって塗膜の生産性を高めることができる。

10

【0055】

20

(e) 樹脂 (バインダ)

導電性組成物は、導電性塗膜の耐傷性や硬度を高くし、塗膜と基材との密着性を向上させる観点から、好適には、バインダの機能を持つ樹脂 (バインダ、あるいはバインダ樹脂とも称する) を含む。バインダ樹脂は、上記 (a) ~ (c) の各成分と異なり、この実施の形態に係る導電性組成物に含めても、あるいは含めなくても良い。バインダ樹脂としては、熱硬化性樹脂の他、熱可塑性樹脂であっても良い。 π 共役系導電性高分子は、親水性ではなく、親油性であるため、特に疎水性樹脂と相溶しやすい。バインダ樹脂としては、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； 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； 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； シリコーン樹脂； ウレタン樹脂； およびこれらの共重合体や混合物などを好適に例示できる。

30

【0056】

上記のバインダ樹脂は、有機溶剤に溶解されていても良く、スルホン酸基やカルボン酸基などの官能基が付与されて水溶液化されていても良く、あるいは乳化の形態で水に分散されていても良い。バインダ樹脂の中でも、溶剤に可能な樹脂若しくは液状であって容易に導電性組成物と混合可能なものとして、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、シリコーン樹脂のいずれか1種以上を用いるのが好ましい。アクリル樹脂は、高硬度で透明性に優れるため、光学フィルタの用途において特に適している。

40

【0057】**(f) その他**

導電性組成物を可溶あるいは分散させた溶媒への添加剤として、例えば、導電性を向上させるものを挙げることができる。

(導電性向上剤)

50

導電性向上剤としては、グリシジル化合物、極性溶媒、多価脂肪族アルコール、窒素含有芳香族性環式化合物、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物、2個以上のカルボキシ基を有する化合物、1個以上のヒドロキシ基と1個以上のカルボキシ基を有する化合物、ラクタム化合物等が挙げられる。これらのなかでも、剥離性成分の硬化を阻害しにくいものが好ましい。剥離性成分の硬化を阻害しにくければ、該帯電防止性剥離剤から得た剥離剤層に、粘着シートの粘着剤層を重ねた後、粘着剤層に剥離剤が転写することを防ぐことができる。剥離性成分の硬化を阻害しにくい導電性向上剤としては、グリシジル化合物、極性溶媒、多価脂肪族アルコールが挙げられる。また、導電性向上剤は、25℃で液状であることが好ましい。液状であれば、該帯電防止性剥離剤から形成した剥離剤層の透明性を向上させることができ、剥離剤層に貼り合わされる粘着剤層への異物の転写を防ぐことができる。

10

【0058】

グリシジル化合物の具体例としては、エチルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、グリシジルフェニルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル等が挙げられる。極性溶媒の具体例としては、N-メチルホルムアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチルー2-ピロリドン、N-メチルアセトアミド、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トリアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル等が挙げられる。多価脂肪族アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、イソプレングリコール、ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、チオジエタノール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

20

30

【0059】

導電性向上剤の含有量は、導電性成分100質量部に対して10～10000質量部であることが好ましく、30～5000質量部であることがより好ましい。導電性向上剤の含有量が前記下限値以上であれば、帯電防止性をより向上させることができる。一方、前記上限値以下であれば、剥離性をより向上できる。

【0060】

< B 帯電防止樹脂組成物ならびに帯電防止樹脂皮膜の実施の形態 >

1. 帯電防止樹脂組成物

本発明の実施の形態に係る帯電防止樹脂組成物は、上述の導電性組成物と、有機溶剤に溶解した樹脂溶液とを混合してなる。当該樹脂溶液は、上述の(d)有機溶剤と(e)樹脂とを含む。したがって、帯電防止樹脂組成物は、上述の(a)～(e)の成分を含む。

40

【0061】

2. 帯電防止樹脂皮膜

本発明の実施の形態に係る帯電防止樹脂皮膜は、上述の帯電防止樹脂組成物から有機溶剤を低減せしめ硬化して成る膜である。導電性組成物が固形の場合には、それを、有機溶剤を主とする溶媒中に可溶若しくは分散させた溶液から帯電防止樹脂組成物(塗料)を用意する。また、導電性組成物が既に有機溶剤を主とする溶媒中に可溶若しくは分散させた状態の溶液である場合にはそのまま若しくは有機溶剤でさらに希釈して帯電防止樹脂組成物(塗料)を用意する。塗料は、紙、プラスチック、鉄、セラミックス、ガラスに代表さ

50

れる基体上に供給される。供給方法としては、刷毛やバーコーターを使う塗布法、塗料中に基体を浸漬するディップ法、塗料を基体上に滴下して基体を回転させて塗料を拡げるスピコート法などの種々の手法を例示できる。基体上の塗料の硬化法は、加熱により有機溶剤を除去する方法の他、紫外線などの光や電子線を照射して硬化する方法などを例示できる。

【0062】

以上のように、この実施の形態に係る導電性組成物は、ポリアニオン中のドーブに要した以外のアニオンと、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物との反応生成物を含むため、種々な有機溶剤を主とする溶媒中に分散、可溶なものである。また、上述の導電性組成物は、種々の有機樹脂あるいは有機樹脂組成物溶液にも可溶であり、それぞれの組成物において抵抗値を減ずるあるいは通電できるという利点を有する。また、導電性組成物は、従来から知られているアミン系化合物、相間移動触媒を用いた導電性高分子水分散液におけるポリアニオン残渣との反応によって溶剤置換する方法に比べて、保存安定性、電気抵抗値の安定性に優れると共に、アミンなどが反応の障害になる分野にも適用可能である。

10

【実施例】

【0063】

次に、本発明の製造例および実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0064】

20

<製造例>

(製造例1)・・・ポリスチレンスルホン酸の製造

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℃にて攪拌しながら、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、その溶液を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の溶液を除去した。上記の限外ろ過操作を3回繰り返した。さらに、得られたろ液に約2000mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いて約2000mlの溶液を除去した。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。得られたポリスチレンスルホン酸についてGPC（ゲル濾過クロマトグラフィー）カラムを用いたHPLC（高速液体クロマトグラフィー）システムを用いて、昭和電工製ブルランを標準物質として重量平均分子量を測定した結果、分子量は30万であった。

30

【0065】

(製造例2)・・・PEDOT-PSS水溶液の製造

14.2gの3,4-エチレンジオキシチオフエンと、製造例1で得た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℃に保ち攪拌を行いながら、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液とをゆっくりと添加し、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。次に、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の溶液を除去した。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1.2質量%の青色のPEDOT-PSSの水溶液を得た。

40

【0066】

(製造例3)・・・ポリスルホエチルメタクリレートの合成

50

1000mlのイオン交換水に216gのスルホエチルメタクリレート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、その溶液を12時間攪拌した。得られたスルホエチルメタクリレート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ルホエチルメタクリレート含有溶液の1000ml溶液を除去し、残液に1000mlのイオン交換水を加え、限外ろ過法を用いて約1000mlの溶液を除去した。上記の限外ろ過操作を3回繰り返した。さらに、得られたろ液に1000mlのイオン交換水を添加し、限外ろ過法を用いて約1000mlの溶液を除去した。この限外ろ過操作を3回繰り返して、無色の固形物を得た。得られたポリスルホエチルメタクリレートについてGPC（ゲル濾過クロマトグラフィー）カラムを用いたHPLC（高速液体クロマトグラフィー）システムを用いて、昭和電工製プルランを標準物質として重量平均分子量を測定した結果、分子量は30万であった。

10

【0067】

（製造例4）・・・PEDOT-ポリスルホエチルメタクリレートの分散した水溶液の製造

製造例2のポリスチレンスルホン酸をポリスルホエチルメタクリレートに変えた以外、製造例2と同一条件にて約1.2質量%の青色のポリスルホエチルメタクリレートがドーブしたPEDOTの水溶液（PEDOT-ポリスルホエチルメタクリレートの水溶液）を得た。

【0068】

20

<導電性組成物の製造>

（実施例1）

400gのメタノールと50gのC12、C13混合高級アルコールグリシジルエーテル（共栄社化学株式会社製、エポライトM-1230）とを混合した。次に、その混合液に、製造例2で得られた100gのPEDOT-PSSの水溶液を加え、室温で攪拌して紺色の析出物を得た。この析出物を濾過回収し、メチルエチルケトンに分散させ、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

（実施例2）

実施例1の紺色の析出物を濾過回収した後に、80℃の雰囲気下で12時間乾燥した。乾燥によって得られた固形物をメチルエチルケトンに分散させ、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

30

（実施例3）

実施例1のC12、C13混合高級アルコールグリシジルエーテルを50gから25gに変えた以外、実施例1と同じ条件にて、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

（実施例4）

実施例1の紺色の析出物を濾過回収した後に、そこに100gのイオン交換水および100gのトルエンを加え、攪拌後に静置し、溶液を有機相と水相に分離した。次に、水相を抜き取り、約1質量%のPEDOT-PSS分散のトルエン主体の溶液を得た。

（実施例5）

40

実施例1のC12、C13混合高級アルコールグリシジルエーテルを1,2-エポキシヘキサデカンに変えた以外、実施例1と同じ条件にて、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

（実施例6）

100gのメタノールと製造例2で得た100gのPEDOT-PSSの水溶液とを混合し、50℃で攪拌しながら、100gのメタノールと9gのC12、C13混合高級アルコールグリシジルエーテルとの混合液を60分間滴下して、紺色の析出物を得た。この析出物を濾過回収し、メチルエチルケトンに分散させ、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

（実施例7）

50

100 g のメタノールを200 g に変え、かつ9 g のC12、C13混合高級アルコールグリシジルエーテルを12.5 g に変えた以外、実施例6と同じ条件にて、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

(実施例8)

実施例1のPEDOT-PSSを、製造例4のポリスルホメタクリレートがドーブしたPEDOTの水溶液に変えた以外、実施例1と同じ条件にて、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

(実施例9)

実施例1のC12、C13混合高級アルコールグリシジルエーテルをグリシジルメタクリレートに変えた以外、実施例1と同じ条件にて、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

(実施例10)

400 g のメタノールと35 g の3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランとを混合した。次に、その混合液に予め凍結乾燥されたPEDOT-PSS固体(アグファ社製、オルガコンドライ)を0.12 g 添加し60℃で2時間攪拌を行った。PEDOT-PSS固体はメタノールに可溶化し青色メタノール溶液となった。

(実施例11)

製造例2で得た100 g のPEDOT-PSSの水溶液を80℃で攪拌しながら25 g の2-エチルヘキシルオキセタンを60分間滴下し、次いで8時間攪拌し紺色の析出物を得た。この析出物を濾過回収し、メタノールに分散させ、約1質量%のPEDOT-PSS分散のメタノール溶液を得た。

(比較例1)

400 g のメタノールに予め凍結乾燥されたPEDOT-PSS固体(アグファ社製、オルガコンドライ)を0.12 g 添加し60℃で二時間攪拌を行った。PEDOT-PSS固体はメタノールに可溶化せず、沈降物が多く認められた。

(比較例2)

100 g のメタノールと100 g の水を混合し、この混合液に予め凍結乾燥されたPEDOT-PSS固体(アグファ社製、オルガコンドライ)0.12 g を添加した。この溶液は均一に可溶化し青色になった。この溶液をPETフィルム(東レ株式会社製、ルミラー(登録商標)T60)上に#4バーコーターで塗布した後、熱風乾燥機を用いて100℃×1分間の条件で乾燥した。得られたフィルムの表面抵抗値は、ハイレスタ(三菱化学アナリテック社製: ハイレスタGP MCP-HT450)を用いて、印加電圧10Vの条件で測定した。

【0069】

<実施例1～109及び比較例1, 2の導電性組成物とそれらを用いて形成した皮膚の評価方法>

(1) 表面抵抗率

各1%溶液をメチルエチルケトンにて倍量に希釈し、PETフィルム(東レ株式会社製、ルミラー(登録商標)T60)上に#4バーコーターで上記希釈した液を塗布した後、熱風乾燥機を用いて100℃×1分間の条件で乾燥した。得られたフィルムの表面抵抗値は、ハイレスタ(三菱化学アナリテック社製: ハイレスタGP MCP-HT450)を用いて、印加電圧10Vの条件で測定した。

(2) 透過率

表面抵抗値の測定に用いたフィルムの透過率を、ヘイズメーターNDH5000(日本電色社製)を用いて測定した。

(3) 密着性

表面抵抗値の測定に用いたフィルムにセロハンテープ(3M製 610-1PK)を用いて基盤目剥離試験を行い、判定は100マスの内、剥離しないマス目の数で評価した。

(4) 溶液安定性

各1%溶液を23℃の環境下で24時間静置後、沈降の有無で評価した。

(5) 水分含有量

水分含有量は、有機溶剤、水、PEDOT-PPSの他、オキシラン化合物若しくはオキセタン化合物が存在する場合には当該化合物も含めて100質量%としたときの水の重量%で評価した。水分含有量は、電量法カールフィッシャー水分計CA-100型 自動水分気化装置VA-124S（いずれも三菱化学アナリティック社製）を用いて測定した。

【0070】

<評価結果>

表1に、各実施例および各比較例にて得られた溶液およびそれを用いて形成した皮膜の評価を示す。また、表2に、各実施例および各比較例で得られた析出物の各種溶媒への分散性（溶液安定性）を示す。表1中の水分（%）は、全溶液中の水の重量%を意味する。表1中、「安定」とは、沈降物等が無く溶液中で分散安定化している状態を、「沈降」とは、沈降物が存在しており溶液中で分散安定化していない状態を、それぞれ意味する。

【0071】

【表1】

	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	水分 (%)	透過率 (%)	密着性	溶液安定性
実施例1	2×10^7	0.5	90	100/100	安定
実施例2	3×10^7	0	90	100/100	安定
実施例3	8×10^6	0.4	89	100/100	安定
実施例4	1×10^7	2	89	100/100	安定
実施例5	5×10^6	0.2	90	20/100	安定
実施例6	5×10^6	1.6	89	5/100	安定
実施例7	8×10^6	1.2	90	16/100	安定
実施例8	8×10^6	1.2	89	100/100	安定
実施例9	1.2×10^6	0.6	89	100/100	沈降
実施例10	2×10^7	1.5	89	100/100	安定
実施例11	3×10^7	0.8	89	100/100	安定
比較例1	測定不能	0.8	測定不能	測定不能	沈降
比較例2	2×10^7	49.4	89	0/100	安定

【0072】

【表 2】

	メタノール	MEK	トルエン
実施例 1	分散せず	分散	分散
実施例 2	分散せず	分散	分散
実施例 3	分散せず	分散	分散
実施例 4	分散せず	分散	分散
実施例 5	分散せず	分散	分散
実施例 6	分散	分散	分散せず
実施例 7	分散せず	分散	分散
実施例 8	分散せず	分散	分散
実施例 9	分散せず	分散	分散せず
実施例 10	分散	分散せず	分散せず
実施例 11	分散	分散せず	分散せず
比較例 1	分散せず	分散せず	分散せず
*比較例 2	分散	分散	分散せず

*水がある場合

【0073】

<塗膜の作製>

(実施例 12)

実施例 3 にて得られた PEDOT-PSS 溶液 5 g に、メチルエチルケトン 4 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート 1 g、イルガキュア 127 を 0.02 g 添加し、塗料を作製した。得られた塗料を、#16 のバーコーターを用いて PET フィルム上に塗布して、100℃にて約 1 分間乾燥後、高圧水銀灯にて 400 mJ の UV 照射を行い、塗膜を形成した。

【0074】

<評価結果>

実施例 12 にて作製した塗膜は、透明性に優れ、かつ $5 \times 10^8 \Omega/\square$ の表面抵抗値を示した。

【0075】

<導電性組成物の製造>

(実施例 13)

製造例 2 で得られた 100 g の PEDOT-PSS の水溶液に 2 g のアリルグリシジルエーテルを添加し室温で 4 時間攪拌した。次いで 200 g のメタノールを添加し 50℃に温め、予め 100 g のメタノールに 5 g の C12、C13 混合高級アルコールグリシジルエーテルを混合した溶液を 4 時間滴下して、紺色の析出物を得た。この析出物を濾過回収し、メチルエチルケトンに分散させ、約 1 質量%の PEDOT-PSS 分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

(実施例 14)

実施例 13 のアリルグリシジルエーテルを 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランに変えた以外、実施例 13 と同じ条件にて、約 1 質量%の PEDOT-PSS 分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

(実施例 15)

製造例 2 で得られた 100 g の PEDOT- PSS の水溶液に 100 g のメタノールを添加し 50 °C に温め、予め 50 g のメタノールに 2 g のプロピレンオキシドを混合した溶液を 4 時間滴下した。その後、予め 50 g のメタノールに 5 g の C12、C13 混合高級アルコールグリシジルエーテルを混合した溶液を 4 時間滴下して、紺色の析出物を得た。この析出物を濾過回収し、メチルエチルケトンに分散させ、約 1 質量% の PEDOT- PSS 分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

(実施例 16)

実施例 15 のプロピレンオキシドを下記表 3 及び表 4 の品に変えた以外、実施例 13 と同じ条件にて、それぞれ約 1 質量% の PEDOT- PSS 分散のメチルエチルケトン溶液を得た。

【0076】

【表 3】

実施例 No.	使用した品
16	2, 3-ブチレンオキシド
17	イソブチレンオキシド
18	1, 2-ブチレンオキシド
19	1, 2-エポキシヘキサン
20	1, 2-エポキシヘプタン
21	1, 2-エポキシペンタン
22	1, 2-エポキシオクタン
23	1, 2-エポキシデカン
24	1, 3-ブタジエンモノオキシド
25	1, 2-エポキシテトラデカン
26	グリシジルメチルエーテル
27	1, 2-エポキシオクタデカン
28	1, 2-エポキシヘキサデカン
29	エチルグリシジルエーテル
30	グリシジリソプロピルエーテル
31	tert-ブチルグリシジルエーテル
32	1, 2-エポキシエイコサン
33	2-(クロロメチル)-1, 2-エポキシプロパン
34	グリシドール
35	エピクロロヒドリン
36	エピブromoヒドリン
37	ブチルグリシジルエーテル
38	1, 2-エポキシ-9-デカン
39	2-(クロロメチル)-1, 2-エポキシブタン
40	2-エチルヘキシルグリシジルエーテル
41	1, 2-エポキシ-1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H-トリフルオロブタン
42	テトラシアノエチレンオキシド
43	グリシジルブチレート
44	1, 2-エポキシシクロオクタン
45	グリシジルメタクリレート
46	1, 2-エポキシシクロドデカン
47	1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン
48	1, 2-エポキシシクロペンタデカン
49	1, 2-エポキシシクロペンタン
50	1, 2-エポキシシクロヘキサン
51	1, 2-エポキシ-1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H-ヘプタデカフルオロブタン
52	3, 4-エポキシテトラヒドロフラン
53	グリシジルスチレート
54	エポキシ琥珀酸
55	グリシジルフェニルエーテル
56	イソホロンオキシド
57	α -ピネンオキシド
58	2, 3-エポキシノルボルネン
59	ベンジルグリシジルエーテル
60	ジエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)メチルシラン
61	3-[2-(パーフルオロヘキシル)エトキシ]-1, 2-エポキシプロパン
62	1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチル-3-(3-グリシジルオキシプロピル)トリシクロヘキサン

【0077】

【表 4】

実施例No.	使用した品
63	9, 10-エポキシ-1, 5-シクロドデカジエン
64	4-tert-ブチル安息香酸グリシジル
65	2, 2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン
66	2-tert-ブチル-2-[2-(4-クロロフェニル)]エチルオキシラン
67	スチレンオキサイド
68	グリシジルトリチルエーテル
69	2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン
70	2-フェニルブレンオキサイド
71	コレステロール-5 α , 6 α -エポキシド
72	スチルベンオキサイド
73	p-トルエンスルホン酸グリシジル
74	3-メチル-3-フェニルグリシド酸エチル
75	N-プロピル-N-(2, 3-エポキシプロピル)ペルフルオロ-n-オクチルスルホンアミド
76	(2S, 3S)-1, 2-エポキシ-3-(tert-ブトキシカルボニルアミノ)-4-フェニルブタン
77	3-ニトロベンゼンスルホン酸(R)-グリシジル
78	3-ニトロベンゼンスルホン酸-グリシジル
79	パルテノリド
80	N-グリシジルフタルイミド
81	エンドリン
82	デイルドリン
83	4-グリシジルオキシカルバゾール
84	7, 7-ジメチルオクタン酸[オキシラニルメチル]
85	1, 7-オクタジエンジエポキシド
86	ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル
87	4-ブタンジオールジグリシジルエーテル
88	1, 2:3, 4-ジエポキシブタン
89	1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジル
90	イソシアヌル酸トリグリシジルネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル
91	1, 2:3, 4-ジエポキシブタン
92	ポリエチレングリコール#200ジグリシジルエーテル
93	エチレングリコールジグリシジルエーテル
94	ジエチレングリコールジグリシジルエーテル
95	プロピレングリコールジグリシジルエーテル
96	トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル
97	ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル
98	ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル
99	1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル
100	グリセリンジグリシジルエーテル
101	トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル
102	水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル
103	3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン
104	2-エチルヘキシルオキセタン
105	(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート
106	(3-エチル-3-オキセタニル)メタアクリレート
107	キシリレンビスオキセタン
108	3-エチル-3-{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタン
109	1, 4-ベンゼンジカルボン酸, ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メチル]エステル

【0078】

<評価結果>

表5及び表6に、実施例13～109にて得られた溶液およびそれを用いて形成した皮膜の評価を示す。

【0079】

10

20

30

40

【表 5】

実施例 No	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	水分 (%)	透過率 (%)	密着性	溶液安定性
13	1×10^6	0.6	89	100/100	安定
14	1×10^6	0.5	90	100/100	安定
15	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
16	2×10^6	0.6	89	100/100	安定
17	2×10^6	0.5	90	100/100	安定
18	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
19	3×10^7	0.5	89	100/100	安定
20	3×10^7	0.5	90	100/100	安定
21	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
22	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
23	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
24	5×10^7	0.5	90	100/100	安定
25	2×10^7	0.4	90	100/100	安定
26	2×10^7	0.5	90	100/100	安定
27	2×10^7	0.5	88	100/100	安定
28	1×10^7	0.7	88	100/100	安定
29	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
30	5×10^6	0.5	90	100/100	安定
31	1×10^7	0.2	90	100/100	安定
32	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
33	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
34	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
35	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
36	4×10^7	0.5	89	100/100	安定
37	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
38	2×10^7	0.5	90	100/100	安定
39	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
40	8×10^6	0.5	89	100/100	安定
41	8×10^6	0.5	88	100/100	安定
42	4×10^6	0.5	89	100/100	安定
43	4×10^6	0.7	89	100/100	安定
44	6×10^6	0.5	88	100/100	安定
45	2×10^6	0.8	89	100/100	安定
46	6×10^6	0.2	89	100/100	安定
47	6×10^6	0.4	89	100/100	安定
48	4×10^6	0.4	89	100/100	安定
49	4×10^6	0.5	89	100/100	安定
50	4×10^6	0.7	89	100/100	安定
51	7×10^6	0.2	89	100/100	安定
52	6×10^6	0.6	89	100/100	安定
53	7×10^6	0.6	88	100/100	安定
54	2×10^7	0.6	89	100/100	安定
55	1×10^7	0.6	89	100/100	安定
56	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
57	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
58	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
59	7×10^6	0.6	90	100/100	安定
60	2×10^7	0.6	89	100/100	安定
61	8×10^6	0.6	89	100/100	安定
62	9×10^6	0.6	90	100/100	安定

【0080】

【表 6】

実施例 No	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	水分 (%)	透過率 (%)	密着性	溶液安定性
63	2×10^7	0.6	89	100/100	安定
64	9×10^6	0.6	89	100/100	安定
65	8×10^6	0.5	90	100/100	安定
66	9×10^6	0.5	89	100/100	安定
67	6×10^6	0.3	89	100/100	安定
68	4×10^6	0.4	89	100/100	安定
69	2×10^7	0.2	89	100/100	安定
70	1×10^7	0.6	89	100/100	安定
71	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
72	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
73	1×10^7	0.6	88	100/100	安定
74	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
75	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
76	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
77	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
78	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
79	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
80	2×10^7	0.5	90	100/100	安定
81	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
82	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
83	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
84	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
85	1×10^7	0.7	89	100/100	安定
86	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
87	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
88	1×10^7	0.2	89	100/100	安定
89	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
90	1×10^7	0.4	89	100/100	安定
91	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
92	3×10^7	0.5	89	100/100	安定
93	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
94	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
95	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
96	1×10^7	0.5	89	100/100	安定
97	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
98	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
99	5×10^7	0.5	89	100/100	安定
100	3×10^7	0.5	89	100/100	安定
101	4×10^7	0.5	89	100/100	安定
102	4×10^7	0.4	89	100/100	安定
103	4×10^7	0.4	89	100/100	安定
104	6×10^7	0.7	89	100/100	安定
105	7×10^7	0.6	88	100/100	安定
106	3×10^7	0.5	89	100/100	安定
107	2×10^7	0.5	89	100/100	安定
108	1×10^7	0.5	90	100/100	安定
109	1×10^7	0.5	90	100/100	安定

実施例 1 で得られた水不溶の反応物（沈降物）はメチルエチルケトンに溶解し、そのコーティング物は、 $2 \times 10^7 \Omega/\square$ という抵抗値を有していた。また、この沈降物を MEK に溶解させた約 1 質量 % の PEDOT- PSS 分散液を、倍量の蒸留水にて希釈し、簡易 PH メーター AS-212（堀場製作所社製）にて測定したところ、PH は 6.1 であった。一方、製造例 2 で得られた 1.2 質量 % の PEDOT- PSS 分散液に倍量の蒸留水を加え、同様に測定したところ、PH は 1.8 であった。このことから、上記沈降物は、少なくともポリアニオンとエポキシ化合物が反応して得られたものと解される。実施例 13～109 については、全て、メタノール及びメチルエチルケトンに分散したが、トルエンには分散しなかった。実施例 2～11 及び実施例 13～109 で得られた沈降物も、先の測定と同様の測定から、アニオンと、オキシラン基および／またはオキセタン基含有有機化合物との反応に由来する生成物であることがわかった。

10

【0082】

表 1～6 から、本発明において得られた導電性組成物は、水分の少ない場合にもグリシジル基に繋がった置換基を変化させることでメチルエチルケトンをはじめとする有機溶剤に従来の水分散体に比して導電性や透明性などの性能を維持しながら、容易に分散可能であることを見出した。また、本実施例において得られた導電性組成物は、水分含有量が少ない或いは実用上含まないレベルである事で疎水性樹脂との混和性を持たせる事が可能となった。

【産業上の利用可能性】**【0083】**

20

本発明は、例えば、剥離紙、帯電防止フィルム、導電性塗料、タッチスクリーン、有機 LED、有機 EL、リチウム二次電池、有機薄膜太陽電池、導電性高分子繊維などに有効に利用できる。

フロントページの続き

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開2011-048359 (JP, A)
特開2006-028439 (JP, A)
特開2010-095580 (JP, A)
国際公開第2006/033388 (WO, A1)
国際公開第2014/125827 (WO, A1)
国際公開第2014/125826 (WO, A1)
特開2016-017114 (JP, A)
特開2016-017115 (JP, A)
特開2016-023202 (JP, A)
特開2016-023287 (JP, A)
特開2016-023288 (JP, A)
特開2016-145302 (JP, A)
特開2017-025262 (JP, A)
特開2012-097227 (JP, A)
特開2010-070723 (JP, A)
特開2010-077186 (JP, A)
特開2010-159365 (JP, A)
特開2008-133415 (JP, A)
特表2004-502004 (JP, A)
特開2011-001396 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

I P C	C 0 8 K	3 / 0 0 -	1 3 / 0 8
	C 0 8 L	1 / 0 0 -	1 0 1 / 1 4
	C 0 8 G	2 / 0 0 -	2 / 3 8
		6 1 / 0 0 -	6 1 / 1 2