

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月5日(05.02.2015)



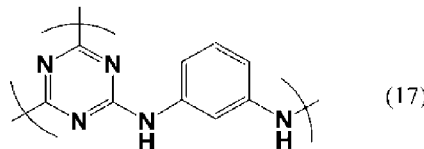
(10) 国際公開番号
WO 2015/016316 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 79/04 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C09D 179/04 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070228
- (22) 国際出願日: 2014年7月31日(31.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-158964 2013年7月31日(31.07.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鹿内 康史(SHIKAUCHI Yasufumi); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 西村 直也(NISHIMURA Naoya); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司, 外(KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

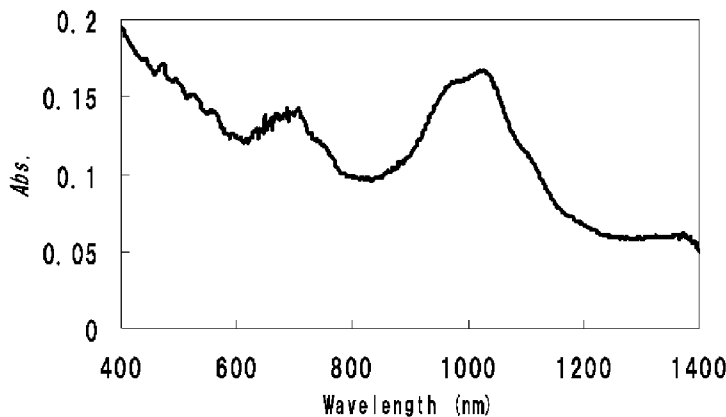
[続葉有]

(54) Title: CARBON MATERIAL DISPERSED FILM FORMATION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 炭素材料分散膜形成用組成物



[図3]



(57) Abstract: A carbon material dispersed film formation composition including: a polymer that includes a triazine ring-containing repeating unit structure, such as that represented by formula (17) for example; a cross-linking agent; and a carbon material. The carbon material is well dispersed in the composition, and therefore by using this composition, a cured film in which the carbon material is well dispersed can be produced.

(57) 要約: 例えば、下記式(17)で表されるような、トリアジン環を有する繰り返し単位構造を含む重合体と、架橋剤と、炭素材料とを含む炭素材料分散膜形成用組成物は、その中で炭素材料が良好に分散しているため、この組成物を用いることで、炭素材料が良好に分散した状態の硬化膜を作製することができる。

WO 2015/016316 A1

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：炭素材料分散膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、炭素材料分散膜形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ（以下、CNTと略記する場合もある）は、ナノテクノロジーの有用な素材として、広範な分野での応用の可能性が検討されている。

その用途としては、トランジスタや、顕微鏡用プローブなどのように単独のCNTそのものを使用する方法と、電子放出電極や燃料電池用電極、またはCNTを分散させた導電性複合体、インク、塗料などのように、多数のCNTをまとめてバルクとして使用する方法とに大別される。

[0003] 単独のCNTを使用する場合、CNTを溶媒中に加えてこれに超音波を照射した後、電気泳動等で単一に分散しているCNTのみを取り出す方法などが用いられている。

一方、バルクで用いる導電性複合体では、マトリックス材となる重合体などの中にCNTを良好に分散させる必要がある。

しかし、CNTは、一般的に分散し難いものであり、通常分散手段により得られた複合体ではその分散が不完全な状態となる。このためCNTの表面改質や、表面化学修飾などの種々の手法によってその分散性を高める検討がなされている。

[0004] 例えば、CNTを分散させる方法の1つとして、コイル状構造を持つポリ（*m*-フェニレンビニレン）-*c o*-（ジオクトキシ-*p*-フェニレンビニレン）をCNT表面に付着させる方法（特許文献1）が提案されている。

この文献では、有機溶媒中にCNTを孤立に分散させることが可能であり、CNT1本にポリマーが付着している様子が示されているものの、この文

献の手法は、一旦ある程度まで分散させた後に凝集・沈殿させてCNTを捕集するものであり、CNTを長期に亘って孤立溶解状態で保存できるものではない。

[0005] 一方、CNTの分散剤として高分岐ポリマーに着目した方法（特許文献2）も提案されている。高分岐ポリマーとは、スターポリマー、デンドリティック（樹枝状）ポリマーとして分類されるデンドリマーや、ハイパーブランチポリマーなどのように、骨格内に分岐を有するポリマーである。

これらの高分岐ポリマーは、積極的に分岐を導入しているため比較的疎な内部空間や粒子性を有するという特異な形状を有するとともに、各種官能基の導入により修飾可能な多数の末端を有しており、これらの特徴を利用することで、紐状の直鎖ポリマーと比較してCNTを高度に分散できる可能性がある。

[0006] しかし、前述の高分岐ポリマーを分散剤として用いた特許文献2の技術では、長期的にCNTの孤立分散状態を保つために機械的処理のほかに熱処理をも必要としており、CNTの分散能はそれほど高いものではなかった。

[0007] 一方、トリアジン環および芳香環を有する繰り返し単位を含むハイパーブランチポリマーは、カーボンナノチューブの分散・溶解能に優れ、この高分岐ポリマーをカーボンナノチューブの分散・可溶化剤として用いた場合に、カーボンナノチューブ（の少なくとも一部）を、その単独サイズまで孤立溶解させ得ることが可能となっている（特許文献3）。

また、トリアリールアミン化合物と、アルデヒド化合物および／またはケトン化合物からなる高分岐ポリマーは、カーボンナノチューブの分散・可溶化剤として用いた場合に、カーボンナノチューブ（の少なくとも一部）を、その単独サイズまで孤立溶解させることが可能であり、これら分散液とウリル系架橋剤を用いることで、CNTを均一に分散した熱硬化膜が得られている（特許文献4）。

[0008] ところで、近年、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、タッチパネル、光半導体（LED）素子、固体撮像素子

、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜トランジスタ（TFET）、レンズ、プリズム、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置等を作製する際の一部材など、電子デバイスや光学材料の分野において、硬化可能な膜形成用組成物が要求されるようになってきているが、トリアジン環および芳香環を有する繰り返し単位を含むハイパーブランチポリマーでは、その点に関してこれまで検討されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2000-44216号公報
特許文献2：国際公開第2008/139839号
特許文献3：国際公開第2010/128660号
特許文献4：国際公開第2011/065395号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その中で炭素材料が良好に分散しているとともに、炭素材料が良好に分散した状態の硬化膜を与え得る炭素材料分散膜形成用組成物を提供することを目的とする。

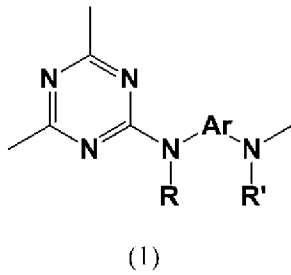
課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、所定のトリアジン環含有重合体、架橋剤および炭素材料を含む膜形成用組成物が、組成物中で炭素材料が良好に分散するのみならず、膜形成後も炭素材料が良好に分散した硬化膜を与えることを見出し、本発明を完成した。

- [0012] すなわち、本発明は、

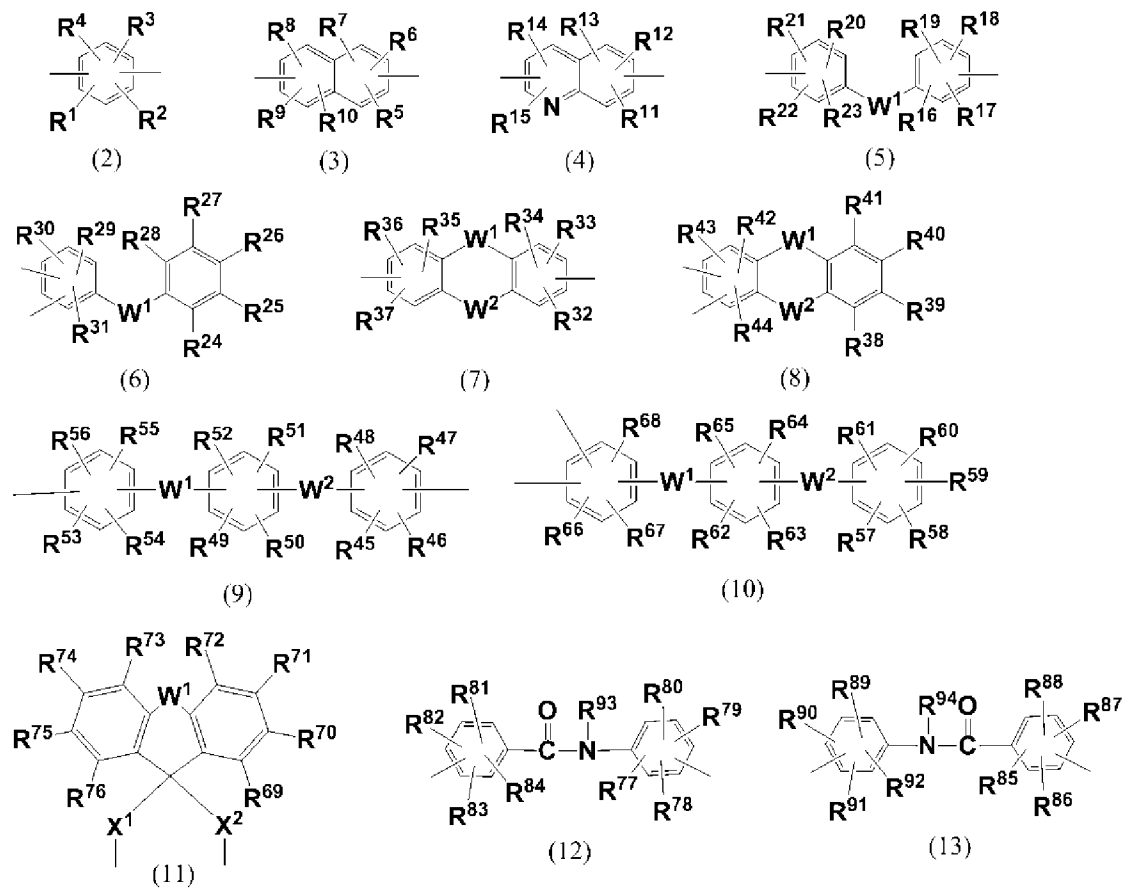
1. 下記式（1）で表される繰り返し単位構造を含むトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、炭素材料とを含むことを特徴とする炭素材料分散膜形成用組成物、

[化1]



{式中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基を表し、Arは、式(2)～(13)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す。}

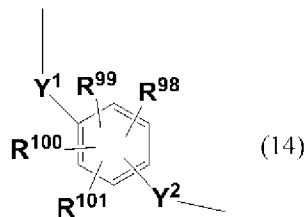
[化2]



{式中、R¹～R⁹²は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表し、R⁹³およびR⁹⁴は、水素原子または炭素数1～10の分岐構造を有していて

もよいアルキル基を表し、 W^1 および W^2 は、互いに独立して、単結合、 CR^{95}
 R^{96} (R^{95} および R^{96} は、互いに独立して、水素原子または炭素数1～10の分
 岐構造を有していてもよいアルキル基（ただし、これらは一緒になって環を
 形成していてもよい。）を表す。)、 $C=O$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、または
 NR^{97} (R^{97} は、水素原子または炭素数1～10の分岐構造を有していてもよ
 いアルキル基を表す。)を表し、 X^1 および X^2 は、互いに独立して、単結合、
 炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキレン基、または式(1
 4)

[化3]



(式中、 $R^{98} \sim R^{101}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキ
 シル基、スルホ基、炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキル
 基、または炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表
 し、 Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、単結合または炭素数1～10の分岐構
 造を有していてもよいアルキレン基を表す。)で示される基を表す。] }

2. 前記炭素材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラ
 ーレン、グラフェン、カーボンブラック、ケッチェンブラック、グラファイ
 ト、およびカーボンファイバーから選ばれる少なくとも1種を含む1の炭素
 材料分散膜形成用組成物、

3. 前記炭素材料が、カーボンナノチューブを含み、このカーボンナノチ
 ューブが単独サイズまで孤立分散している1の炭素材料分散膜形成用組成物
 、

4. 前記炭素材料が、カーボンブラックである1の炭素材料分散膜形成用
 組成物、

5. 前記架橋剤が、光および/または熱硬化可能な化合物である1～4の

いずれかの炭素材料分散膜形成用組成物、

6. 前記架橋剤が、多官能（メタ）アクリル化合物、多官能エポキシ化合物および多官能イソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種である1～4のいずれかの炭素材料分散膜形成用組成物、

7. 1～6のいずれかの炭素材料分散膜形成用組成物を硬化させて得られる硬化膜、

8. 基材と、この基材上に形成された7の硬化膜とを備える電子デバイス、

9. 基材と、この基材上に形成された7の硬化膜とを備える光学材料を提供する。

発明の効果

[0013] 本発明の炭素材料分散膜形成用組成物は、所定のトリアジン環含有重合体（ハイパーブランチポリマー）を含んでいるから、組成物中でCNTをはじめとした炭素材料が良好に分散し、特に、CNTの場合は、その単独サイズまで孤立溶解（分散）している。

本発明の炭素材料分散膜形成用組成物は、上記のようなトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、炭素材料とを含んでいるから、これを用いることで、膜形成後も炭素材料が良好に分散した硬化膜を形成できる。特に、本発明で用いるトリアジン環含有重合体は、CNT等の炭素材料の分散剤およびバインダーの両性能を併せ持っているため、炭素材料の分散性を低下させることなくハイブリッド化できることから、炭素材料を多く含みながらも高分散（CNTの場合は孤立分散）させた均一な硬化膜を作製することができる。

この硬化膜は、架橋されたトリアジン環含有重合体と炭素材料とを含んでいるため、架橋されたトリアジン環含有重合体による、高耐熱性、高屈折率、低体積収縮という特性を発揮し得るとともに、炭素材料による導電性、遮光性という特性、内面反射防止、透過率制御などの機能を発揮するため、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、タッチパネル、光半導体（LED）素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、

色素増感太陽電池、有機薄膜トランジスタ（TFET）、レンズ、プリズム、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置等を作製する際の一部材など、電子デバイスや光学材料の分野や、各種部材表面などの加飾用塗料やインキの分野に好適に利用できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]合成例1で得られた高分子化合物[3]の¹H-NMRスペクトル図である。

[図2]合成例1で得られた高分子化合物[3]のTG-DTA測定結果を示す図である。

[図3]製造例4で得られたSWCNT分散液1の紫外可視近赤外吸収スペクトル図である。

[図4]製造例5で得られたSWCNT分散液2の紫外可視近赤外吸収スペクトル図である。

[図5]実施例2で得られた光硬化膜1の紫外可視近赤外吸収スペクトル図である。

[図6]実施例2で得られた光硬化膜1のCHN/水に5分間浸漬後の紫外可視近赤外吸収スペクトル図である。

[図7]比較例2で得られた光硬化膜2の紫外可視近赤外吸収スペクトル図である。

[図8]比較例2で得られた光硬化膜2のCHN/水に5分間浸漬後の紫外可視近赤外吸収スペクトル図である。

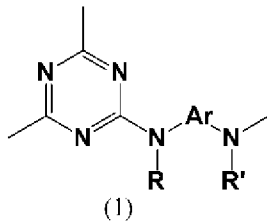
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る炭素材料分散膜形成用組成物は、下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、炭素材料とを含むものである。

[0016]

[化4]



[0017] 上記式中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーール基、またはアラルキル基を表す。

本発明において、アルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、1~20が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、炭素数1~10がより好ましく、1~3がより一層好ましい。また、その構造は、鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0018] アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロブチル、1-メチル-シクロプロピル、2-メチル-シクロプロピル、n-ペンチル、1-メチル-n-ブチル、2-メチル-n-ブチル、3-メチル-n-ブチル、1,1-ジメチル-n-プロピル、1,2-ジメチル-n-プロピル、2,2-ジメチル-n-プロピル、1-エチル-n-プロピル、シクロペンチル、1-メチル-シクロブチル、2-メチル-シクロブチル、3-メチル-シクロブチル、1,2-ジメチル-シクロプロピル、2,3-ジメチル-シクロプロピル、1-エチル-シクロプロピル、2-エチル-シクロプロピル、n-ヘキシル、1-メチル-n-ペンチル、2-メチル-n-ペンチル、3-メチル-n-ペンチル、4-メチル-n-ペンチル、1,1-ジメチル-n-ブチル、1,2-ジメチル-n-ブチル、1,3-ジメチル-n-ブチル、2,2-ジメチル-n-ブチル、2,3-ジメチル-n-ブチル、3,3-ジメチル-n-ブチル、1-エチル-n-ブチル、2-エチル-n-ブチル、1,1,2-トリメチル-n-プロピル、1,2,2-トリメチル-n-プロピル、1-エチル-1-メチル-n-プロピル、1-エチル-2-メチル-n-プロピル、シクロヘキシル、1-メチ

ルーシクロペンチル、2-メチルルーシクロペンチル、3-メチルルーシクロペンチル、1-エチルルーシクロブチル、2-エチルルーシクロブチル、3-エチルルーシクロブチル、1, 2-ジメチルルーシクロブチル、1, 3-ジメチルルーシクロブチル、2, 2-ジメチルルーシクロブチル、2, 3-ジメチルルーシクロブチル、2, 4-ジメチルルーシクロブチル、3, 3-ジメチルルーシクロブチル、1-n-プロピルルーシクロプロピル、2-n-プロピルルーシクロプロピル、1-イソプロピルルーシクロプロピル、2-イソプロピルルーシクロプロピル、1, 2, 2-トリメチルルーシクロプロピル、1, 2, 3-トリメチルルーシクロプロピル、2, 2, 3-トリメチルルーシクロプロピル、1-エチル-2-メチルルーシクロプロピル、2-エチル-1-メチルルーシクロプロピル、2-エチル-2-メチルルーシクロプロピル、2-エチル-3-メチルルーシクロプロピル基等が挙げられる。

[0019] 上記アルコキシ基の炭素数としては特に限定されるものではないが、1~20が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、炭素数1~10がより好ましく、1~3がより一層好ましい。また、そのアルキル部分の構造は、鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0020] アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペントキシ、1-メチル-n-ブトキシ、2-メチル-n-ブトキシ、3-メチル-n-ブトキシ、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ、1-エチル-n-プロポキシ、n-ヘキシルオキシ、1-メチル-n-ペンチルオキシ、2-メチル-n-ペンチルオキシ、3-メチル-n-ペンチルオキシ、4-メチル-n-ペンチルオキシ、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ、1-エチル-n-ブトキシ、2-エチル-n-ブトキシ、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ、1, 2, 2-トリメチル

ル-n-プロポキシ、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ、1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基等が挙げられる。

[0021] 上記アリアル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、6~40が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、炭素数6~16がより好ましく、6~13がより一層好ましい。

アリアル基の具体例としては、フェニル、o-クロルフェニル、m-クロルフェニル、p-クロルフェニル、o-フルオロフェニル、p-フルオロフェニル、o-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、p-ニトロフェニル、p-シアノフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、o-ビフェニリル、m-ビフェニリル、p-ビフェニリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等が挙げられる。

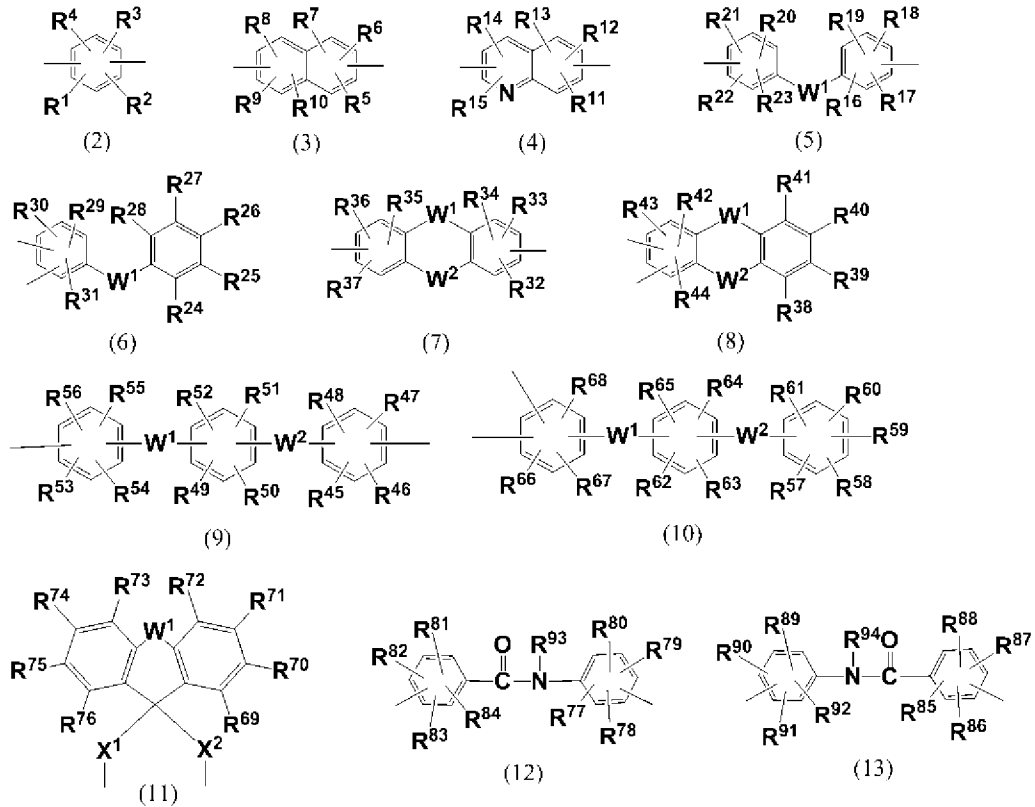
[0022] アラルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、炭素数7~20が好ましく、そのアルキル部分は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

その具体例としては、ベンジル、p-メチルフェニルメチル、m-メチルフェニルメチル、o-エチルフェニルメチル、m-エチルフェニルメチル、p-エチルフェニルメチル、2-プロピルフェニルメチル、4-イソプロピルフェニルメチル、4-イソブチルフェニルメチル、 α -ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0023] 上記Arは、式(2)~(13)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す。

[0024]

[化5]



[0025] 上記R¹～R⁹²は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、炭素数1～10の分岐構造を有してもよいアルキル基、または炭素数1～10の分岐構造を有してもよいアルコキシ基を表し、W¹およびW²は、互いに独立して、単結合、C R⁹⁵ R⁹⁶ (R⁹⁵およびR⁹⁶は、互いに独立して、水素原子または炭素数1～10の分岐構造を有してもよいアルキル基 (ただし、これらは一緒になって環を形成してもよい。) を表す。) 、C=O、O、S、SO、SO₂、またはN R⁹⁷ (R⁹⁷は、水素原子または炭素数1～10の分岐構造を有してもよいアルキル基を表す。) を表し、R⁹³およびR⁹⁴は、水素原子または炭素数1～10の分岐構造を有してもよいアルキル基を表す。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

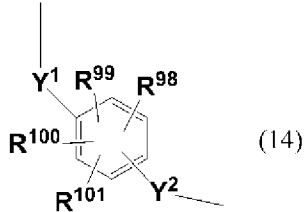
なお、アルキル基、アルコキシ基としては上記と同様のものが挙げられる。

。

また、 X^1 および X^2 は、互いに独立して、単結合、炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキレン基、または式(14)で示される基を表す。

。

[0026] [化6]



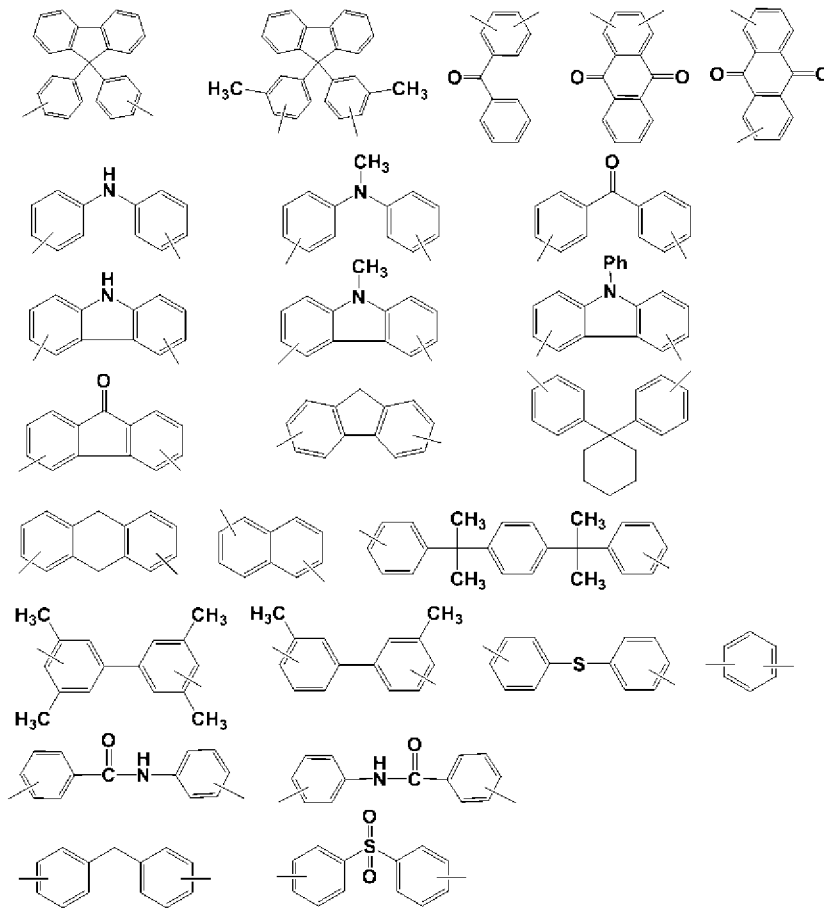
[0027] 上記 $R^{98} \sim R^{101}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表し、 Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、単結合または炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキレン基を表す。これらハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基としては上記と同様のものが挙げられる。

炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン基等が挙げられる。

[0028] 特に、 A_r としては、式(2)、(5)～(13)で示される少なくとも1種が好ましく、式(2)、(5)、(7)、(8)、(11)～(13)で示される少なくとも1種がより好ましい。上記式(2)～(13)で表されるアリール基の具体例としては、下記式で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0029]

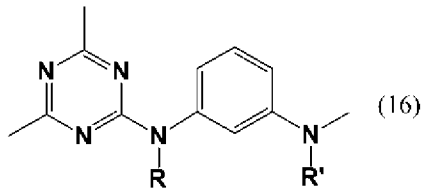
[化7]



[0030] これらの中でも、より高い屈折率のポリマーが得られることから、下記式で示されるアリール基がより好ましい。

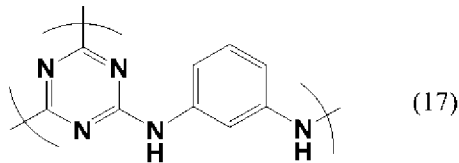
[0031]

[化10]



(式中、RおよびR' は、上記と同じ意味を表す。)

[0036] [化11]



[0037] 本発明における重合体の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、500~500,000が好ましく、さらに500~100,000が好ましく、より耐熱性を向上させるとともに、収縮率を低くするという点から、2,000以上が好ましく、より溶解性を高め、得られた溶液の粘度を低下させるという点から、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、さらに10,000以下が好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCという）分析による標準ポリスチレン換算で得られる平均分子量である。

[0038] 本発明のトリアジン環含有重合体は、上述した特許文献3に開示された手法によって製造することができる。

例えば、下記スキーム1に示されるように、繰り返し構造(17')を有する高分岐重合体（ハイパーブランチポリマー）は、ハロゲン化シアヌル(18)およびm-フェレンジアミン化合物(19)を適当な有機溶媒中で反応させて得ることができる。

[0039]

[化12]

スキーム1

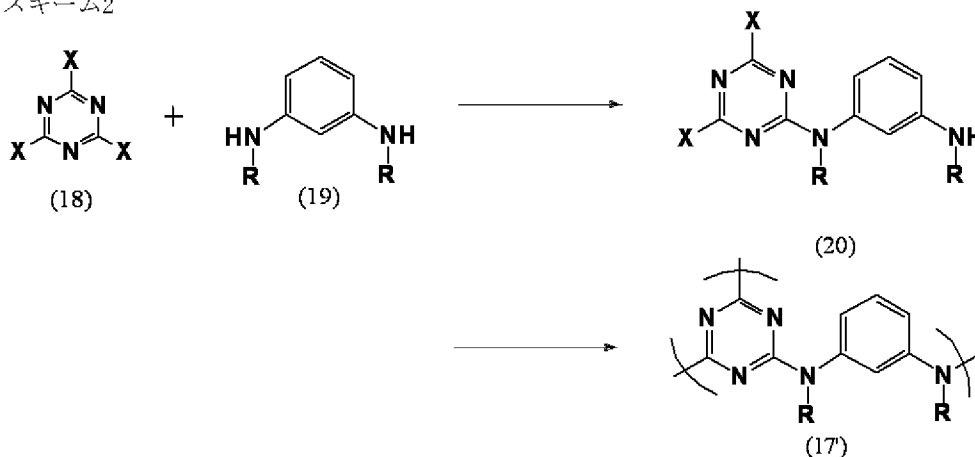


(式中、Xは、互いに独立してハロゲン原子を表す。Rは上記と同じ意味を表す。)

[0040] 下記スキーム2に示されるように、繰り返し構造(17')を有する高岐重合体(ハイパーブランチポリマー)は、ハロゲン化シアヌル(18)およびm-フェニレンジアミン化合物(19)を適当な有機溶媒中で等量用いて反応させて得られる化合物(20)より合成することもできる。

[0041] [化13]

スキーム2



(式中、Xは、互いに独立してハロゲン原子を表す。Rは上記と同じ意味を表す。)

[0042] スキーム1および2の方法において、各原料の仕込み量としては、目的とする重合体が得られる限りにおいて任意であるが、ハロゲン化シアヌル(18)1当量に対し、ジアミン化合物(19)0.01~10当量が好ましい。

特に、スキーム1の方法の場合、ハロゲン化シアヌル(18)2当量に対

して、ジアミノ化合物（19）を3当量用いることを避けることが好ましい。官能基の当量をずらすことで、ゲル化物の生成を防ぐことができる。

種々の分子量のトリアジン環末端を多く有する高分岐重合体（ハイパーブランチポリマー）を得るために、ハロゲン化シアヌル（18）2当量に対して、ジアミノ化合物（19）を3当量未満の量で用いることが好ましい。

一方、種々の分子量のアミン末端を多く有する高分岐重合体（ハイパーブランチポリマー）を得るために、ジアミノ化合物（19）3当量に対して、ハロゲン化シアヌル（18）を2当量未満の量で用いることが好ましい。

例えば、薄膜を作製した場合に、優れた透明性や耐光性を有するという点では、トリアジン環末端を多く有する高分岐重合体（ハイパーブランチポリマー）が好ましい。

[0043] 上記有機溶媒としては、この種の反応において通常用いられる種々の溶媒を用いることができ、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピペリドン、N，N-ジメチルエチレン尿素、N，N，N'，N'-テトラメチルマロン酸アミド、N-メチルカプロラクタム、N-アセチルピロリジン、N，N-ジエチルアセトアミド、N-エチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルプロピオン酸アミド、N，N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルホルムアミド、N，N'-ジメチルプロピレン尿素等のアミド系溶媒、およびそれらの混合溶媒が挙げられる。

中でもN，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合系が好ましく、特に、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好適である。

[0044] スキーム1およびスキーム2の第2段階の反応において、反応温度は、用いる溶媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、特に、0～150℃程度が好ましく、60～100℃がより好ましい。

特にスキーム1の反応では、リニア性を抑え、分岐度を高めるという点から、反応温度は60～150℃が好ましく、80～150℃がより好ましく、80～120℃がより一層好ましい。

スキーム2の第1段階の反応において、反応温度は、用いる溶媒の融点から溶媒の沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、特に、-50～50℃程度が好ましく、-20～50℃程度がより好ましく、-10～50℃程度がより一層好ましく、-10～10℃がさらに好ましい。

特にスキーム2の方法では、-50～50℃で反応させる第1工程と、この工程に続いて60～150℃で反応させる第2工程とからなる2段階工程を採用することが好ましい。

[0045] 上記各反応において、各成分の配合順序は任意であるが、スキーム1の反応においては、ハロゲン化シアヌル(18)またはジアミノ化合物(19)および有機溶媒を含む溶液を60～150℃、好ましくは80～150℃に加熱し、この温度で、当該溶液中に、ジアミノ化合物(19)またはハロゲン化シアヌル(18)を加える方法が最適である。

この場合、あらかじめ溶媒に溶かしておく成分および後から加える成分はどちらでもよいが、ジアミノ化合物(19)の加熱溶液中に、ハロゲン化シアヌル(18)を添加する手法が好ましい。

また、スキーム2の反応において、あらかじめ溶媒に溶かしておく成分および後から加える成分はどちらでもよいが、ハロゲン化シアヌル(18)の冷却溶液中に、ジアミノ化合物(19)を添加する手法が好ましい。

後から加える成分は、ニートで加えても、上述したような有機溶媒に溶かした溶液で加えてもよいが、操作の容易さや反応のコントロールのし易さなどを考慮すると、後者の手法が好適である。

また、添加は、滴下等によって徐々に加えても、全量一括して加えてもよい。

スキーム1において、加熱した状態で両化合物を混合した後は、(段階的に温度を上げることなく)一段階で反応させた場合でも、ゲル化することな

く、目的とするトリアジン環含有高分岐重合体（ハイパーブランチポリマー）を得ることができる。

[0046] また、上記スキーム1およびスキーム2の第2段階の反応では、重合時または重合後に通常用いられる種々の塩基を添加してもよい。

この塩基の具体例としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムエトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化セシウム、酸化アルミニウム、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-N-メチルピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。

塩基の添加量は、ハロゲン化シアヌル(18)1当量に対して1~100当量が好ましく、1~10当量がより好ましい。なお、これらの塩基は水溶液にして用いてもよい。

いずれのスキームの方法においても、反応終了後、生成物は再沈法等によって容易に精製できる。

[0047] なお、本発明においては、少なくとも1つの末端トリアジン環のハロゲン原子の一部を、アルキル、アラルキル、アリール、アルキルアミノ、アルコキシシリル基含有アルキルアミノ、アラルキルアミノ、アリールアミノ、アルコキシ、アラルキルオキシ、アリールオキシ、エステル基等でキャップしてもよい。

これらの中でも、アルキルアミノ、アルコキシシリル基含有アルキルアミノ、アラルキルアミノ、アリールアミノ基が好ましく、アルキルアミノ、アリールアミノ基がより好ましく、アリールアミノ基がさらに好ましい。

上記アルキル基、アルコキシ基としては上記と同様のものが挙げられる。

[0048] エステル基の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル

基等が挙げられる。

アリアル基の具体例としては、フェニル、*o*-クロルフェニル、*m*-クロルフェニル、*p*-クロルフェニル、*o*-フルオロフェニル、*p*-フルオロフェニル、*o*-メトキシフェニル、*p*-メトキシフェニル、*p*-ニトロフェニル、*p*-シアノフェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、*o*-ビフェニリル、*m*-ビフェニリル、*p*-ビフェニリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等が挙げられる。

アラルキル基の具体例としては、ベンジル、*p*-メチルフェニルメチル、*m*-メチルフェニルメチル、*o*-エチルフェニルメチル、*m*-エチルフェニルメチル、*p*-エチルフェニルメチル、2-プロピルフェニルメチル、4-イソプロピルフェニルメチル、4-イソブチルフェニルメチル、 α -ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0049] アルキルアミノ基の具体例としては、メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*s*-ブチルアミノ、*t*-ブチルアミノ、*n*-ペンチルアミノ、1-メチル-*n*-ブチルアミノ、2-メチル-*n*-ブチルアミノ、3-メチル-*n*-ブチルアミノ、1, 1-ジメチル-*n*-プロピルアミノ、1, 2-ジメチル-*n*-プロピルアミノ、2, 2-ジメチル-*n*-プロピルアミノ、1-エチル-*n*-プロピルアミノ、*n*-ヘキシルアミノ、1-メチル-*n*-ペンチルアミノ、2-メチル-*n*-ペンチルアミノ、3-メチル-*n*-ペンチルアミノ、4-メチル-*n*-ペンチルアミノ、1, 1-ジメチル-*n*-ブチルアミノ、1, 2-ジメチル-*n*-ブチルアミノ、1, 3-ジメチル-*n*-ブチルアミノ、2, 2-ジメチル-*n*-ブチルアミノ、2, 3-ジメチル-*n*-ブチルアミノ、3, 3-ジメチル-*n*-ブチルアミノ、1-エチル-*n*-ブチルアミノ、2-エチル-*n*-ブチルアミノ、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピルアミノ、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピルアミノ、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピルアミノ、1-エチル-2-メチル-*n*-プロ

ピルアミノ基等が挙げられる。

[0050] アラルキルアミノ基の具体例としては、ベンジルアミノ、メトキシカルボニルフェニルメチルアミノ、エトキシカルボニルフェニルメチルアミノ、p-メチルフェニルメチルアミノ、m-メチルフェニルメチルアミノ、o-エチルフェニルメチルアミノ、m-エチルフェニルメチルアミノ、p-エチルフェニルメチルアミノ、2-プロピルフェニルメチルアミノ、4-イソプロピルフェニルメチルアミノ、4-イソブチルフェニルメチルアミノ、ナフチルメチルアミノ、メトキシカルボニルナフチルメチルアミノ、エトキシカルボニルナフチルメチルアミノ基等が挙げられる。

アリアルアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ、メトキシカルボニルフェニルアミノ、エトキシカルボニルフェニルアミノ、ナフチルアミノ、メトキシカルボニルナフチルアミノ、エトキシカルボニルナフチルアミノ、アントラニルアミノ、ピレニルアミノ、ビフェニルアミノ、ターフェニルアミノ、フルオレニルアミノ基等が挙げられる。

[0051] アルコキシシリル基含有アルキルアミノ基としては、モノアルコキシシリル基含有アルキルアミノ、ジアルコキシシリル基含有アルキルアミノ、トリアルコキシシリル基含有アルキルアミノ基のいずれでもよく、その具体例としては、3-トリメトキシシリルプロピルアミノ、3-トリエトキシシリルプロピルアミノ、3-ジメチルエトキシシリルプロピルアミノ、3-メチルジエトキシシリルプロピルアミノ、N-(2-アミノエチル)-3-ジメチルメトキシシリルプロピルアミノ、N-(2-アミノエチル)-3-メチルジメトキシシリルプロピルアミノ、N-(2-アミノエチル)-3-トリメトキシシリルプロピルアミノ基等が挙げられる。

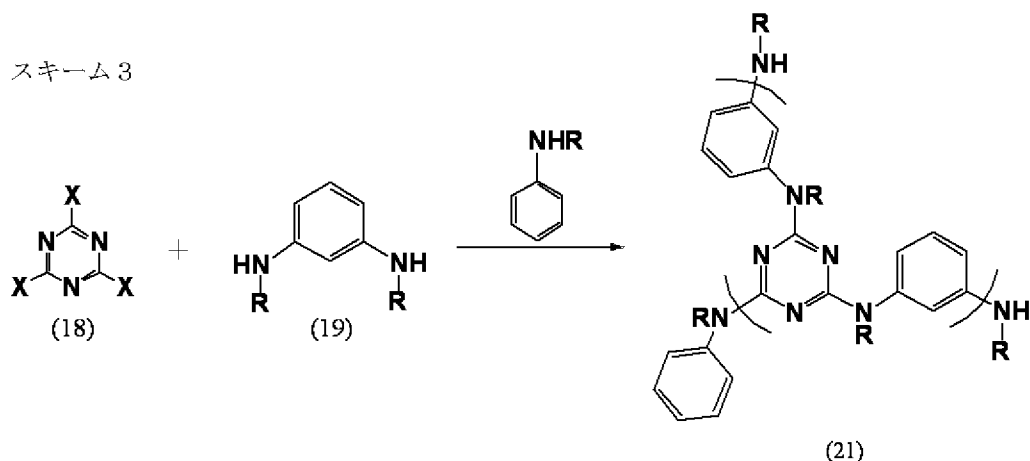
[0052] アリアルオキシ基の具体例としては、フェノキシ、ナフトキシ、アントラニルオキシ、ピレニルオキシ、ビフェニルオキシ、ターフェニルオキシ、フルオレニルオキシ基等が挙げられる。

アラルキルオキシ基の具体例としては、ベンジルオキシ、p-メチルフェニルメチルオキシ、m-メチルフェニルメチルオキシ、o-エチルフェニル

メチルオキシ、*m*-エチルフェニルメチルオキシ、*p*-エチルフェニルメチルオキシ、2-プロピルフェニルメチルオキシ、4-イソプロピルフェニルメチルオキシ、4-イソブチルフェニルメチルオキシ、 α -ナフチルメチルオキシ基等が挙げられる。

[0053] これらの基は、トリアジン環上のハロゲン原子を対応する置換基を与える化合物で置換することで容易に導入することができ、例えば、下記式スキーム3に示されるように、アニリン誘導体を加えて反応させることで、少なくとも1つの末端にフェニルアミノ基を有する高分岐重合体(21)が得られる。

[0054] [化14]



(式中、XおよびRは上記と同じ意味を表す。)

[0055] この際、有機モノアミンの同時仕込みを行う、すなわち、有機モノアミンの存在下で、ハロゲン化シアヌル化合物と、ジアミノアリアル化合物とを反応させることで、ハイパーブランチポリマーの剛直性が緩和された、分岐度の低い柔らかいハイパーブランチポリマーを得ることができる。

この手法によって得られたハイパーブランチポリマーは、溶剤への溶解性(凝集抑制)や、架橋剤との架橋性に優れたものとなる。

ここで、有機モノアミンとしては、アルキルモノアミン、アラルキルモノアミン、アリアルモノアミンのいずれを用いることもできる。

[0056] アルキルモノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピ

ルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*s*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、1-メチル-*n*-ブチルアミン、2-メチル-*n*-ブチルアミン、3-メチル-*n*-ブチルアミン、1, 1-ジメチル-*n*-プロピルアミン、1, 2-ジメチル-*n*-プロピルアミン、2, 2-ジメチル-*n*-プロピルアミン、1-エチル-*n*-プロピルアミン、*n*-ヘキシルアミン、1-メチル-*n*-ペンチルアミン、2-メチル-*n*-ペンチルアミン、3-メチル-*n*-ペンチルアミン、4-メチル-*n*-ペンチルアミン、1, 1-ジメチル-*n*-ブチルアミン、1, 2-ジメチル-*n*-ブチルアミン、1, 3-ジメチル-*n*-ブチルアミン、2, 2-ジメチル-*n*-ブチルアミン、2, 3-ジメチル-*n*-ブチルアミン、3, 3-ジメチル-*n*-ブチルアミン、1-エチル-*n*-ブチルアミン、2-エチル-*n*-ブチルアミン、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピルアミン、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピルアミン、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピルアミン、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン等が挙げられる。

[0057] アラルキルモノアミンの具体例としては、ベンジルアミン、*p*-メトキシカルボニルベンジルアミン、*p*-エトキシカルボニルフェニルベンジル、*p*-メチルベンジルアミン、*m*-メチルベンジルアミン、*o*-メトキシベンジルアミン等が挙げられる。

アリールモノアミンの具体例としては、アニリン、*p*-メトキシカルボニルアニリン、*p*-エトキシカルボニルアニリン、*p*-メトキシアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アントラニルアミン、1-アミノピレン、4-ビフェニルアミン、*o*-フェニルアニリン、4-アミノ-*p*-ターフェニル、2-アミノフルオレン等が挙げられる。

[0058] この場合、有機モノアミンの使用量は、ハロゲン化シアヌル化合物に対して、0.05~500当量とすることが好ましく、0.05~120当量がより好ましく、0.05~50当量がより一層好ましい。

この場合の反応温度も、リニア性を抑え、分岐度を高めるという点から、

反応温度は60～150℃が好ましく、80～150℃がより好ましく、80～120℃がより一層好ましい。

ただし、有機モノアミン、ハロゲン化シアヌル化合物、ジアミノアリアル化合物の3成分の混合は、低温下で行ってもよく、その場合の温度としては、-50～50℃程度が好ましく、-20～50℃程度がより好ましく、-20～10℃がさらに好ましい。低温仕込み後は、重合させる温度まで一気に（一段階で）昇温して反応を行うことが好ましい。

また、ハロゲン化シアヌル化合物とジアミノアリアル化合物の2成分の混合を低温下で行ってもよく、その場合の温度としては、-50～50℃程度が好ましく、-20～50℃程度がより好ましく、-20～10℃がさらに好ましい。低温仕込み後、有機モノアミンを加え、重合させる温度まで一気に（一段階で）昇温して反応を行うことが好ましい。

また、このような有機モノアミンの存在下で、ハロゲン化シアヌル化合物と、ジアミノアリアル化合物とを反応させる反応は、上述と同様の有機溶媒を用いて行ってもよい。

[0059] 本発明の炭素材料分散膜形成用組成物に用いられる架橋剤としては、上述したトリアジン環含有重合体と反応し得る置換基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。

そのような化合物としては、メチロール基、メトキシメチル基などの架橋形成置換基を有するメラミン系化合物、置換尿素系化合物、エポキシ基またはオキセタン基などの架橋形成置換基を含有する化合物、イソシアネート基を有する化合物、ブロック化イソシアネートを含有する化合物、酸無水物を有する化合物、（メタ）アクリル基を有する化合物、フェノプラスト化合物等が挙げられるが、耐熱性や保存安定性の観点からエポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、（メタ）アクリル基を含有する化合物が好ましく、特に、イソシアネート基を有する化合物や、開始剤を用いなくとも光硬化可能な組成物を与える多官能エポキシ化合物および／または多官能（メタ）アクリル化合物が好ましい。

なお、これらの化合物は、重合体の末端処理に用いる場合は少なくとも1個の架橋形成置換基を有していればよく、重合体同士の架橋処理に用いる場合は少なくとも2個の架橋形成置換基を有する必要がある。

[0060] 多官能エポキシ化合物としては、エポキシ基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されるものではない。

その具体例としては、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキサン、グリセロールトリ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、2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1,1,3-トリス[p-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジリアニリン)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0061] また、市販品として、少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂である、YH-434、YH434L(東都化成(株)製)、シクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂である、エポリードGT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、セロキサイド2021、同3000(ダイセル化学工業(株)製)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、エピコート(現、jER)1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂である、エピコート(現、jER)807(ジャパンエポキシレジン(株)製)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂である、エピコート(現、jER)152、同154(以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)、EPPN201、同202(以上、日本化薬(株)製)、クレゾールノボラック型エポキ

シ樹脂である、EOCN-102、同103S、同104S、同1020、同1025、同1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコート（現、jER）180S75（ジャパンエポキシレジン（株）製）、脂環式エポキシ樹脂である、デナコールEX-252（ナガセケムテックス（株）製）、CY175、CY177、CY179（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、エピクロン200、同400（以上、DIC（株）製）、エピコート（現、jER）871、同872（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、ED-5661、ED-5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）、脂肪族ポリグリシジルエーテルである、デナコールEX-611、同EX-612、同EX-614、同EX-622、同EX-411、同EX-512、同EX-522、同EX-421、同EX-313、同EX-314、同EX-321（ナガセケムテックス（株）製）等を用いることもできる。

[0062] 多官能（メタ）アクリル化合物としては、（メタ）アクリル基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されるものではない。

その具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化グリセリントリメタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリグリセリンモノエチレンオキサイドポリアクリレート、ポリグリセリンポリエチレングリコールポリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレ

ート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ
リアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロー
ルプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート
、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメ
タノールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,
6-ヘキサンジオールジメタクリレート等が挙げられる。

[0063] また、多官能(メタ)アクリル化合物は、市販品として入手が可能であり
、その具体例としては、NKエステルA-200、同A-400、同A-6
00、同A-1000、同A-9300(イソシアヌル酸トリス(2-アク
リロイルオキシエチル))、同A-9300-1CL、同A-TMPT、同
UA-53H、同1G、同2G、同3G、同4G、同9G、同14G、同2
3G、同ABE-300、同A-BPE-4、同A-BPE-6、同A-B
PE-10、同A-BPE-20、同A-BPE-30、同BPE-80N
、同BPE-100N、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-
900、同BPE-1300N、同A-GLY-3E、同A-GLY-9E
、同A-GLY-20E、同A-TMPT-3EO、同A-TMPT-9E
O、同AT-20E、同ATM-4E、同ATM-35E(以上、新中村化
学工業(株)製)、KAYARAD(登録商標)DPEA-12、同PEG
400DA、同THE-330、同RP-1040(以上、日本化薬(株)
製)、M-210、M-350(以上、東亜合成(株)製)、KAYARA
D(登録商標)DPHA、同NPGDA、同PET30(以上、日本化薬(
株)製)、NKエステルA-DPH、同A-TMPT、同A-DCP、同
A-HD-N、同TMPT、同DCP、同NPG、同HD-N(以上、新中
村化学工業(株)製)、NKオリゴU-15HA(新中村化学工業(株)
製)、NKポリマーバナレジンGH-1203(新中村化学工業(株)製
)等が挙げられる。

[0064] 酸無水物化合物としては、2分子のカルボン酸を脱水縮合させたカルボン
酸無水物であれば、特に限定されるものではなく、その具体例としては、無

水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、オクチル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸等の分子内に1個の酸無水物基を有するもの；1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビスクロ[3. 3. 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の分子内に2個の酸無水物基を有するもの等が挙げられる。

[0065] イソシアネート基を有する化合物としては、イソシアネート基を一分子中2個以上有し、熱硬化の際の高温に曝されると、イソシアネート基が樹脂との間で架橋反応を起こすものであれば特に限定されるものではなく、例えば、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネートや、これらの二量体、三量体、および、これらとジオール類、トリオール類、ジアミン類、またはトリアミン類との反応物などが挙げられる。

また、イソシアネート化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、ミリオネートMT、MT-F、NM、NM100、MP-100、MR-200、MR-400、MTL、コロネート1130、1050、1057、1108、1120、1316、MX、1021、1025、T-80、T65、T100、L、L-55E、L-45E、2067

、2030、2031、2037、2050、2071、2232、2233、342、2014、2041、2222、HX、HXR、HXLV、HK、2715、2770、HX-T、HL、AP-M、BI-301、2507、3015E、3030E、3060、ニッポラン3109、2304、3114、3124、3230、3004、アクアネート105、110、140、210、ウドロック、ウッドキュア220、300（以上、日本ポリウレタン工業（株）製）、バーノックD-750、D-800、DN-902S、DN-950、DN-955、DN-980、DN-981、DN-990、DN-992（以上、DIC（株）製）デュラネート（登録商標）24A-100、22A-75P、21S-75E、TPA-100、TKA-100、MFA-75B、MHG-80B、TLA-100、TSA-100、TSS-100、TSE-100、P301-75E、E402-80B、E405-70B、AE700-100、D101、D201、A201H（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）等が挙げられる。

[0066] さらに、イソシアネート基を有する化合物を架橋剤として用いる場合、ポリオール化合物を併用し、末端にイソシアネート基を有するポリウレタン架橋剤としてもよい。

ポリオール化合物としては、例えば、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエーテルポリオール樹脂、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等の低分子のポリオール成分や、熱可塑性ウレタン樹脂などが挙げられ、これらは1種単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、硬化反応を制御するため、ウレタン樹脂に通常使用される有機錫化合物などの触媒を添加してもよい。

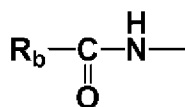
[0067] ポリオール化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、ニッポラン121E、125E、179P、131、800、1100、4002、4040、4009、4010、3027、164、4073、136、152、1004、141、4042、163、5018、5

035、981、980R、982R、963、964、PC-61（以上、日本ポリウレタン工業（株）製）、アクリディックA-801-P、A-817、A-837、A-848-RN、A-814、57-773、A-829、55-129、49-394-IM、A-875-55、A-870、A-871、A-859-B、52-666-BA、52-668-BA、WZU-591、WXU-880、BL-616、CL-100、CL-408、バーノック11-408、D-210-80、D-161、J-517、D-128-65BA、D-144-65BA、D-145-55BA、ポリライトRX-4800、OD-X-2251、OD-X-2523、OD-X-2547、OD-X-2555、OD-X-2420、OD-X-2692、OD-X-2586、OD-X-102、OD-X-668、OD-X-2420、OD-X-2068、OD-X-2108、OD-X-688、OD-X-2155、OD-X-640、OD-X-2722、（以上、DIC（株）製）、アデカポリエーテルPシリーズ、BPXシリーズ、Gシリーズ、Tシリーズ、EDPシリーズ、SC、SPシリーズ、AMシリーズ、BMシリーズ、CMシリーズ、PRシリーズ、GRシリーズ、FC-450、アデカニューエースNS-2400、YT-101、F7-67、#50、F-1212-29、YG-108、V-14-90、Y-65-55（以上、（株）ADEKA製）、PTMG650、850、1000、1300、1500、1800、2000、3000（以上、三菱化学（株）製）、プラクセルCD205PL、CD210、220、220PL（以上、ダイセル化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0068] ブロック化イソシアネートを含有する化合物は、イソシアネート基（-NCO）が適当な保護基によりブロックされたブロック化イソシアネート基を一分子中2個以上有し、熱硬化の際の高温に曝されると、保護基（ブロック部分）が熱解離して外れ、生じたイソシアネート基が樹脂との間で架橋反応を起こすものであれば特に限定されるものではなく、例えば、下記式で示される基を一分子中2個以上（なお、これらの基は同一のものでも、また各々

異なっているものでもよい) 有する化合物が挙げられる。

[0069] [化15]



(式中、R_bはブロック部の有機基を表す。)

[0070] このような化合物は、例えば、上述した一分子中2個以上のイソシアネート基を有する化合物に対して適当なブロック剤を反応させて得ることができる。

ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N,N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*、*m*-または*p*-クレゾール等のフェノール類；ε-カプロラクタム等のラクタム類、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等のピラゾール類；ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類などが挙げられる。

[0071] ブロック化イソシアネートを含有する化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、B-830、B-815N、B-842N、B-870N、B-874N、B-882N、B-7005、B-7030、B-7075、B-5010（以上、三井化学ポリウレタン（株）製）、デュラネート（登録商標）17B-60PX、同TPA-B80E、同MF-B60X、同MF-K60X、同E402-B80T（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、カレンズMOI-BM（登録商標）（以上、昭和電工（株）製）等が挙げられる。

[0072] アミノプラスト化合物としては、メトキシメチレン基を一分子中2個以上有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、ヘキサメトキ

シメチルメラミン CYMEL（登録商標）303、テトラブトキシメチルグリコールウリル 同1170、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン 同1123（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）等のサイメルシリーズ、メチル化メラミン樹脂であるニカラック（登録商標）MW-30HM、同MW-390、同MW-100LM、同MX-750LM、メチル化尿素樹脂である同MX-270、同MX-280同MX-290（以上、（株）三和ケミカル製）等のニカラックシリーズ等のメラミン系化合物が挙げられる。

オキセタン化合物としては、オキセタニル基を一分子中2個以上有するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、オキセタン基を含有するOX-T-221、OX-SQ-H、OX-SC（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

[0073] フェノプラスト化合物は、ヒドロキシメチレン基を一分子中2個以上有し、そして熱硬化の際の高温に曝されると、本発明の重合体との間で脱水縮合反応により架橋反応が進行するものである。

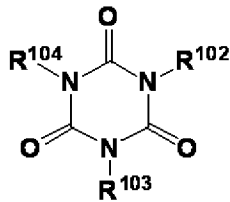
フェノプラスト化合物としては、例えば、2,6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、2,4-ジヒドロキシメチル-6-メチルフェノール、ビス（2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル）プロパン、ビス（3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル）ホルミルメタン、 α , α -ビス（4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル）-4-ホルミルトルエン等が挙げられる。

フェノプラスト化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、26DMPC、46DMOC、DM-BIPC-F、DM-BIOC-F、TM-BIP-A、BISA-F、BI25X-DF、BI25X-TPA（以上、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。

[0074] これらの中でも、架橋剤配合による屈折率低下を抑制し得るとともに、硬化反応が速やかに進行するという点から、多官能（メタ）アクリル化合物が好適であり、その中でも、トリアジン環含有重合体との相溶性に優れていることから、下記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物がより好ましい。

このような骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば、NKエステルA-9300、同A-9300-1CL（いずれも、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。

[0075] [化16]



（式中、R¹⁰²～R¹⁰⁴は、互いに独立して、末端に少なくとも1つの（メタ）アクリル基を有する一価の有機基である。）

[0076] また、硬化速度をより向上させるとともに、得られる硬化膜の耐溶剤性および耐酸性、耐アルカリ性を高めるという観点から、25℃で液体であり、かつ、その粘度が5000 mPa・s以下、好ましくは1～3000 mPa・s、より好ましくは1～1000 mPa・s、より一層好ましくは1～500 mPa・sの多官能（メタ）アクリル化合物（以下、低粘度架橋剤という）を、単独もしくは2種以上組み合わせて、または、上記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物と組み合わせて用いることが好適である。

このような低粘度架橋剤も市販品として入手可能であり、例えば、上述した多官能（メタ）アクリル化合物のうち、NKエステルA-GLY-3E（85 mPa・s, 25℃）、同A-GLY-9E（95 mPa・s, 25℃）、同A-GLY-20E（200 mPa・s, 25℃）、同A-TMPT-3EO（60 mPa・s, 25℃）、同A-TMPT-9EO、同ATM

−4 E (150 mPa · s, 25°C)、同 ATM−35 E (350 mPa · s, 25°C) (以上、新中村化学工業 (株) 製) 等の、(メタ) アクリル基間の鎖長が比較的長い架橋剤が挙げられる。

[0077] さらに、得られる硬化膜の耐アルカリ性をも向上させることを考慮すると、NKエステル A−GLY−20 E (新中村化学工業 (株) 製)、および同 ATM−35 E (新中村化学工業 (株) 製) の少なくとも一方と、上記イソシアヌル酸骨格を有する多官能 (メタ) アクリル化合物と組み合わせて用いることが好適である。

[0078] 上述した架橋剤は単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。架橋剤の使用量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して、1〜100質量部が好ましいが、溶剤耐性を考慮すると、その下限は、好ましくは2質量部、より好ましくは5質量部であり、さらには、屈折率をコントロールすることを考慮すると、その上限は好ましくは20質量部、より好ましくは15質量部である。

加飾用の塗料やインキの用途では、架橋剤の使用量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して、1〜1000質量部が好ましいが、溶剤耐性を考慮すると、その下限は、好ましくは2質量部、より好ましくは5質量部であり、さらには、炭素材料の分散性をコントロールすることを考慮すると、その上限は好ましくは300質量部、より好ましくは100質量部である。

[0079] 本発明の炭素材料分散膜形成用組成物には、それぞれの架橋剤に応じた開始剤を配合することもできる。なお、上述のとおり、架橋剤として多官能エポキシ化合物および／または多官能 (メタ) アクリル化合物を用いる場合、開始剤を使用せずとも光硬化が進行して硬化膜を与えるものであるが、その場合に開始剤を使用しても差し支えない。

[0080] 多官能エポキシ化合物を架橋剤として用いる場合には、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることができる。

光酸発生剤としては、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば

、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩やヨードニウム塩などのオニウム塩誘導体を用いることができる。

その具体例としては、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4,4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、4,4'-ビス[ジ(β -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス[ジ(β -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

[0081] これらのオニウム塩は市販品を用いてもよく、その具体例としては、サンエイドSI-60、SI-80、SI-100、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-L145、SI-L150、SI-L160、SI-L110、SI-L147(以上、三新化学工業(株)製)、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990、U

V I - 6 9 9 2 (以上、ユニオンカーバイド社製)、C P I - 1 0 0 P、C P I - 1 0 0 A、C P I - 2 0 0 K、C P I - 2 0 0 S (以上、サンアプロ(株)製)、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171 (以上、旭電化工業(株)製)、イルガキュア 261 (BASF社製)、C I - 2 4 8 1、C I - 2 6 2 4、C I - 2 6 3 9、C I - 2 0 6 4 (以上、日本曹達(株)製)、C D - 1 0 1 0、C D - 1 0 1 1、C D - 1 0 1 2 (以上、サートマー社製)、D S - 1 0 0、D S - 1 0 1、D A M - 1 0 1、D A M - 1 0 2、D A M - 1 0 5、D A M - 2 0 1、D S M - 3 0 1、N A I - 1 0 0、N A I - 1 0 1、N A I - 1 0 5、N A I - 1 0 6、S I - 1 0 0、S I - 1 0 1、S I - 1 0 5、S I - 1 0 6、P I - 1 0 5、N D I - 1 0 5、B E N Z O I N T O S Y L A T E、M B Z - 1 0 1、M B Z - 3 0 1、P Y R - 1 0 0、P Y R - 2 0 0、D N B - 1 0 1、N B - 1 0 1、N B - 2 0 1、B B I - 1 0 1、B B I - 1 0 2、B B I - 1 0 3、B B I - 1 0 9 (以上、ミドリ化学(株)製)、P C I - 0 6 1 T、P C I - 0 6 2 T、P C I - 0 2 0 T、P C I - 0 2 2 T (以上、日本化薬(株)製)、I B P F、I B C F (三和ケミカル(株)製)等が挙げられる。

[0082] 一方、光塩基発生剤としても、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、C o - アミン錯体系、オキシムカルボン酸エステル系、カルバミン酸エステル系、四級アンモニウム塩系光塩基発生剤などを用いることができる。

その具体例としては、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、トリフェニルメタノール、O-カルバモイルヒドロキシルアミド、O-カルバモイルオキシム、[[(2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[(2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサン1, 6-ジアミン、4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチル-1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボ

ニル) ピロリジン、ヘキサアンミンコバルト(111) トリス(トリフェニルメチルボレート)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、2,6-ジメチル-3,5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン、2,6-ジメチル-3,5-ジアセチル-4-(2',4'-ジニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン等が挙げられる。

また、光塩基発生剤は市販品を用いてもよく、その具体例としては、TPS-OH、NBC-101、ANC-101(いずれも製品名、みどり化学(株)製)等が挙げられる。

[0083] 光酸または塩基発生剤を用いる場合、多官能エポキシ化合物100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。

なお、必要に応じてエポキシ樹脂硬化剤を、多官能エポキシ化合物100質量部に対して、1~100質量部の量で配合してもよい。

[0084] 一方、多官能(メタ)アクリル化合物を用いる場合には、光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

光ラジカル重合開始剤としても、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、アミロキシムエステル、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(159頁、発行人:高薄一弘、発行所:(株)技術情報協会、1991年発行)に記載されている。

市販の光ラジカル重合開始剤としては、例えば、BASF社製 商品名:イルガキュア 127、184、369、379、379EG、651、500、754、819、903、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、OXE01、OXE02、ダロキュア 1116、1173、MBF、BASF社製 商品名

: ルシリン TPO、UCB社製 商品名: ユベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製 商品名: エザキュアー KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B等が挙げられる。

光ラジカル重合開始剤を用いる場合、多官能(メタ)アクリレート化合物100質量部に対して、0.1~200質量部の範囲で使用することが好ましく、1~150質量部の範囲で使用することがより好ましい。

[0085] 本発明の炭素材料分散膜形成用組成物に使用される炭素材料は、得られる硬化膜の導電性、摺動性、遮光性を高めるために配合されるものであり、公知のものから適宜選択して用いることができる。炭素材料の具体例としては、CNT、カーボンナノホーン、フラーレン、グラフェン、カーボンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト、カーボンファイバー等が挙げられ、CNTまたはカーボンブラックが好ましい。本発明においては、これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

[0086] カーボンナノチューブは、アーク放電法、化学気相成長法(CVD法)、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、本発明に使用されるCNTはいずれの方法によって得られたものであってもよい。また、CNTには1枚の炭素膜(グラフェン・シート)が円筒状に巻かれた単層CNT(以下、SWCNTと記載)と、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT(以下、DWCNTと記載)と、複数のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNT(以下、MWCNTと記載)等が存在するが、本発明ではいずれのCNTを用いてもよい。

[0087] 具体的には、以下の市販品等を用いることができる。

KH SWCNT ED、EP、HP、(以上、KH Chemicals社製)。

ASA-100F、AST-100F、ASP-100F、CMP 310F、320F、330F、340F、1340F、CM 95、100、PE-100(以上、Hanwha Nanotech社製)。

SWNT 1、2、DWNT 1、2、L、B-MWNTs 10、10 A、Aligned-MWNT、HBNT Herrin-bone、MWNTs (以上、Shenzhen Nanotech社製)。

SWNT FH-A、FH-P、APJ、SO、MWNT (以上、名城ナノカーボン社製)。

Nanocyl 7000 (Nanocyl社製)。

Baytube C 150P、70P (以上、Bayer社製)。

AMC (UBE社製)。

VGCF-H (昭和電工(株)製)。

MWNT-7 (保土ヶ谷化学工業(株)製)。

C tube 100 (CNT社製)。

FloTube 9000、7000、2000 (以上、CNano Technology社製)。

SWNTs 99wt%、OHFunctionalized、COOH Functionalized、NH₂Functionalized、90wt%、COOH、60wt%、Short SWNTs 90wt%、OH、COOH、60wt%、DWNTs、MWNTs 99wt% < 20 nm、95wt% < 8 nmOD、8-15 nmOD、10-20 nmOD、20-30 nmOD、30-50 nm、> 50 nmOD、TWNTs (以上、Cheap Tubes社製)。

[0088] カーボンブラックは、ファーネス法、チャンネル法、アセチレン法、サーマル法等によって作製されるが、本発明に使用されるカーボンブラックはいずれの方法によって得られたものであってもよい。

[0089] 具体的には、以下の市販品等を用いることができる。

Raven 5000UltraIII、5000UltraII、7000、3500、2500Ultra、1500、1255、1200、1170、1100Ultra、1060Ultra、1040、1035、1020、L、1000、890、850、460、450、420、410、2

2、16、14、H2O、Conductex 975Ultra (以上、コロンビヤン カーボン社製)。

#2650、#2600、#2350、#2300、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、MA600、#750B、#650B、#52、#47、#45、#45L、#44、#40、#33、#32、#30、#25、#20、#10、#5、#95、#85、#260、MA77、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA100S、MA230、MA220、MA14、#4000B、#3030B、#3050B、#3230B、#3400B (以上、三菱化学(株)製)。

Printex 95、90、85、80、75、60、60-A、55、45、40、35、30、25、12、alpha、A、L6、L、P、140U、140V、U、V、XE2-B、XE2、ES34、ES23、ES22、F85、F80、Falpha、FP、L6SQ、LSQ、alphaSQ、300、200、G、Color Black FW200、FW2、FW2V、FW285、FW1、FW18、S170、S160、Special Black 550、350、250、100、6、5、4、4A、Hiblack 970LB、930L、890、600L、40B2、40L、45LB、30L、30、20L、200L、20、10、5L、NIPex 180IQ、170IQ、160IQ、150、90、70、60、35、NEROX 600、605、510、505、305、5600、3500、2500、1000、LampBlack 101、Arospere 15、XPB235 (ORION ENGINEERED CARBONS社(旧デグサ社)製)。

旭 #8、#15、#22K、#35、#15HS、#50HG、#50U、#51、#52、#60HN、#60U、#66、#70L、AX-015、F-200、アサヒサーマル、SUNBLACK 900、910、935、960、300、320、700、710、720、805、20

0、210、220、230、240、250、260、270、280、400、410、600、X15、X25、X45、X55、X65（旭カーボン（株）製）。

トーカイブラック #8500/F、#8300/F、#7550SB/F、#7400、#7360SB、#7350/F、#7270SB、#7100F、#7050、#5500、#4500、#4400、#4300、#3855、#3845、#3800、通常カーボンブラック、Aqua-Black 162、001（東海カーボン（株）製）。

Monarch 120、280、460、700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、2000、4630、Regal 99、99R、415、415R、250、250R、330、330R、400R、550R、660R、Valcan XC-72R、Black Pearls 480、Pearls 130、Elfex-8、Mogul L（キャボット社製）。

[0090] これらカーボンブラックの一次粒子径は、特に限定されるものではないが、3～500nmが好ましく、10～100nmがより好ましく、カーボンブラックの黒色度をより高めることを考慮すると、10～50nmがより一層好ましい。

[0091] 溶媒としては、炭素材料が分散した組成物が形成できるものであれば任意であり、例えば、水、トルエン、p-キシレン、o-キシレン、m-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジ

エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、1-オクタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリメチレングリコール、1-メトキシ-2-ブタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルノーマルブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノーマルプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ノーマルブチル、乳酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、アリルアルコール、ノーマルプロパノール、2-メチル-2-ブタノール、イソブタノール、ノーマルブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチルヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N-シクロヘキシル-2-ピロリジノン等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

[0092] 炭素材料分散膜形成用組成物中の、炭素材料の固形分濃度は、特に限定されるものではなく、本発明の組成物においては、0.0001~50質量%程度とすることができるが、0.0001~20質量%程度が好ましい。

炭素材料の分散処理法としては、特に限定されるものではなく、超音波処理、湿式ジェットミル、ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、バ

スケットミル、ダイノームル、ウルトラビスコムル、アニユラー型分散機等を用いることができる。また、これらにより得られた炭素材料分散膜形成用組成物は必要に応じて公知のろ過機や分離機を用いてさらに処理してもよい。

[0093] 本発明の組成物における、トリアジン環含有重合体と炭素材料との混合比率は、特に限定されるものではなく、質量比で1000:1~1:100程度とすることができる。

また、有機溶媒を使用した組成物中におけるトリアジン環含有重合体の濃度は、炭素材料を有機溶媒に可溶化させ得る濃度であれば特に限定されるものではないが、本発明においては、組成物中に0.001~50質量%程度とすることが好ましく、0.005~20質量%程度とすることがより好ましい。

[0094] 本発明の炭素材料分散膜形成用組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、トリアジン環含有重合体、架橋剤、炭素材料および溶剤以外のその他の成分、例えば、レベリング剤、界面活性剤、顔料、染料、シランカップリング剤などの添加剤が含まれていてもよい。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリ

ステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製（旧（株）ジェムコ製）、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30、R-40、F-553、F-554、RS-75、RS-72-K（DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、BYK-302、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-370、BYK-375、BYK-378（ビックケミー・ジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0095] これらの界面活性剤は、単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。界面活性剤の使用量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して0.0001～5質量部が好ましく、0.001～1質量部がより好ましく、0.01～0.5質量部がより一層好ましい。

なお、上記その他の成分は、本発明の組成物を調製する際の任意の工程で添加することができる。

[0096] 顔料としては、例えば、コールタール、コールタールピッチ等の炭素系顔料、チタンブラック等の酸化チタン系顔料、酸化鉄系顔料、酸化銅等の黒色無機顔料などが挙げられる。染料としては、例えば、黒色染料、赤色染料、黄色染料、青色染料等が挙げられる。

[0097] 具体的には以下の市販品等を用いることができる。

チタンブラック：12S、13M、13M-C（三菱マテリアル（株）製）。

黒色染料：VALIFAST BLACK 1807、1821、3804、3810、3820、2830、2840、3866、3870、Oil Black 803、830、860、BS、HBB、NO5（オリエント化

学工業（株）製）、Aizen Spilon Black MHS-Liquid（保土ヶ谷化学工業（株）製）。

赤色染料：VALIFAST RED 1308、1320、1355、1360、1364、1388、2320、3108、3304、3306、3311、3312、3320、OIL RED 330、5B、OG、RR（オリエント化学工業（株）製）、アイゼンスピロンレッド BEHS-リキッド（保土ヶ谷化学工業（株）製）。

黄色染料：VALIFAST YELLOW 1101、1108、1109、1151、1171、3108、3120、3150、3170、3180、4120、4121、OIL YELLOW 107、129、136、3G、GG-S（オリエント化学工業（株）製）、Aizen Spilon Yellow RHS-Liquid（保土ヶ谷化学工業（株）製）。

青色染料：VALIFAST BLUE 1063、1605、1621、2606、2620、2650、2670、OIL BLUE 2N、613、630、650M（オリエント化学工業（株）製）。

[0098] これらの顔料や染料は、単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。顔料や染料の使用量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して0.001～20質量%が好ましく、0.005～10質量%程度とすることがより好ましい。

なお、上記その他の成分は、本発明の組成物を調製する際の任意の工程で添加することができる。

[0099] 本発明の炭素材料分散膜形成用組成物は、基材に塗布し、その後、必要に応じて加熱して溶剤を蒸発させた後、加熱または光照射して所望の硬化膜とすることができる。

組成物の塗布方法は任意であり、例えば、スピンコート法、ディップ法、フローコート法、インクジェット法、ジェットディスペンサー法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、スリットコート法、ロールコート法、転写印刷法、刷毛塗り、ブレードコート法、エアナイフコート法等の方

法を採用できる。

[0100] また、基材としては、シリコン、インジウム錫酸化物（ITO）が成膜されたガラス、インジウム亜鉛酸化物（IZO）が成膜されたガラス、ポリエチレンテレフタレート（PET）、プラスチック、ガラス、石英、セラミックス等からなる基材等が挙げられ、可撓性を有するフレキシブル基材を用いることもできる。

焼成温度は、溶媒を蒸発させる目的では特に限定されず、例えば40～400℃で行うことができる。

焼成方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオーブンを用いて、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等の適切な雰囲気下で蒸発させればよい。

焼成温度および焼成時間は、目的とする電子デバイスのプロセス工程に適した条件を選択すればよく、得られる膜の物性値が電子デバイスの要求特性に適合するような焼成条件を選択すればよい。

光照射する場合の条件も特に限定されるものではなく、用いるトリアジン環含有重合体および架橋剤に応じて、適宜な照射エネルギーおよび時間を採用すればよい。

[0101] このようにして得られた本発明の硬化膜は、高耐熱性、高屈折率、および低体積収縮を達成できるため、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、タッチパネル、光半導体（LED）素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜トランジスタ（TFET）、レンズ、プリズムカメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置などを作製する際の一部材など、電子デバイスや光学材料分野や、各種部材表面などの加飾用塗料やインキの分野に好適に利用できる。なかでも、カメラ等のレンズの内面反射用途に好適に使用できる。

なお、得られた硬化膜の平坦性、炭素材料の物理的脱落を防ぐため、上述した炭素材料分散膜形成用組成物から、炭素材料を除いた組成物を平坦化材料とし、これを用いて上記硬化膜（炭素材料分散膜）の上に平坦化膜をさら

に積層してもよい。

この平坦化材料において、トリアジン環含有重合体や架橋剤等の具体例や、それらの配合量、および膜形成方法は、上述のとおりである。

実施例

[0102] 以下、合成例および実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いた各測定装置は以下のとおりである。

[¹H-NMR]

装置：Varian NMR System 400NB (400MHz)

JEOL-ECA700 (700MHz)

測定溶媒：DMSO-d₆

基準物質：テトラメチルシラン (TMS) (δ 0.0 ppm)

[GPC]

装置：東ソー (株) 製 HLC-8200 GPC

カラム：Shodex KF-804L+KF-805L

カラム温度：40°C

溶媒：テトラヒドロフラン (以下、THF)

検出器：UV (254 nm)

検量線：標準ポリスチレン

[エリプソメーター]

装置：ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製 多入射角分光エリプソメーター VASE

[示差熱天秤 (TG-DTA)]

装置：(株)リガク製 TG-8120

昇温速度：10°C/分

測定温度：25°C-750°C

[濁色計]

装置：日本電色（株）製 NDH5000

[紫外可視近赤外吸収スペクトル]

装置：（株）島津製作所製 UV-3600

[粒度分布計]

装置：日機装（株）製 Microtrac UPA-EX

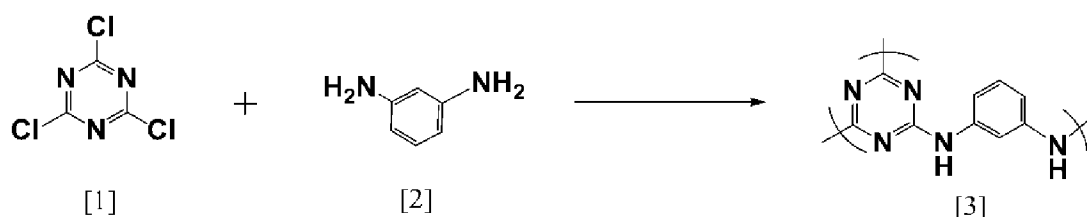
[粘度計]

装置：東機産業（株）製 VISCOMETER TV-22

[0103] [1] トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの合成

[合成例1] HB-TmDAの合成

[化17]



[0104] 窒素下、1000mL四口フラスコにDMAc 456.02gを加え、アセトンドライアイス浴により-10℃まで冷却し、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン [1] (84.83g、0.460mol、エポニックデグザ社製)を加えて溶解した。その後、DMAc 304.01gに溶解したm-フェニレンジアミン [2] (62.18g、0.575mol)、およびアニリン (14.57g、0.156mol)を滴下した。滴下後30分攪拌し、この反応溶液を、2000mL四口フラスコにDMAc 621.85gを加え、あらかじめオイルバスで85℃に加熱してある槽へ送液ポンプにより1時間かけて滴下し、1時間攪拌して重合した。

その後、アニリン (113.95g、1.224mol)を加え、1時間攪拌後、反応を終了した。氷浴により室温まで冷却後、トリエチルアミン (116.36g、1.15mol)を滴下し、30分攪拌して塩酸をクエンチした。その後、析出した塩酸塩をろ過除去した。ろ過した反応溶液を28%アンモニア水溶液 (279.29g)とイオン交換水 (8820g)との

混合溶液に再沈殿させた。沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で150℃、8時間乾燥後、THF（833.1g）に再溶解させ、イオン交換水（6665g）に再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で150℃、25時間乾燥し、目的とする高分子化合物〔3〕（以下、HB-TmDA40と略す）118.0gを得た。

HB-TmDA40の¹H-NMRスペクトルの測定結果を図1に示す。得られたHB-TmDA40は式（1）で表される構造単位を有する化合物である。HB-TmDA40のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,300、多分散度Mw/Mnは3.44であった。

[0105] （1）耐熱性試験

合成例1で得られたHB-TmDA40について、TG-DTA測定を行ったところ、5%重量減少は419℃であった。その結果を図2に示す

（2）屈折率測定

合成例1で得られたHB-TmDA40 0.5gを、シクロヘキサノン4.5gに溶解し、薄黄色透明溶液を得た。得られたポリマーワニスをガラス基板上にスピコーターを用いて200rpmで5秒間、2000rpmで30秒間スピコートし、150℃で1分、250℃で5分間加熱して溶媒を除去し、被膜を得た。得られた被膜の屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.790であった。

[0106] [製造例1]

合成例1で得られたHB-TmDA40 40gをシクロヘキサノン153.6g、イオン交換水6.4gに溶解させ、20質量%の溶液を調製した（以下、HB-TmDA40V）という。

[0107] [製造例2]

エトキシ化グリセリントリアクリレート（以下、NKエステルA-GLY-20E、新中村化学工業（株）製）1.0g、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（以下、NKエステルATM-35E、新中村化学工業（株）製）0.3gをシクロヘキサノン5.0g、イオン交換水0.

2 g に溶解させ、20 質量%の溶液を調製した（以下、20E-35EV）という。

[0108] [製造例3]

シクロヘキサノン480.0 g、イオン交換水20.0 gを混合し、シクロヘキサノン/イオン交換水の混合溶媒を調製した（以下、CHN/水）という。

[0109] [製造例4] SWCNT分散液1の作製

製造例1で得られたHB-TmDA40V0.1 gとCHN/水39.9 gを混合し、ここにSWCNT（Hanwha Nanotech社製、ASP-100F）0.01 gを添加した。バス型超音波照射装置（東京硝子器械（株）製、Fine FU-6H型）を用いて室温で1時間超音波処理し、さらに10,000Gで1時間（室温）遠心分離（小型高速冷却遠心機、（株）トミー精工製 SRX-201）し、上澄み液として黒色透明なSWCNT分散液1を得た。

得られたSWCNT分散液1の紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、半導体性 S_{11} バンド（1,300~850 nm）、 S_{22} バンド（850~600 nm）、および金属性バンド（600~450 nm）の吸収が明確に観察され、SWCNTが孤立溶解していることが確認された（図3参照）。

[0110] [製造例5] SWCNT分散液2の作製

20E-35EV0.1 gを用いた以外は実施例1と同様にしてSWCNT分散液2を調製し、紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、上記各バンドの吸収が観察できず、SWCNTの分散性が低いことが確認された（図4参照）。

[0111] [実施例1] 光硬化性組成物1の調製

製造例4で調製したSWCNT分散液1 20.0 g、60質量%A-GLY-20ECHN/水溶液2 mg、60質量%ATM-35ECHN/水溶液1 mg、および20質量%光ラジカル開始剤イルガキュアOXE-02（

BASF社製) CHN/水溶液0.01gを加え、総固形分濃度0.1質量%のワニスを調製した(以下、HB-TmDA40VF1という)。

[0112] [比較例1] 光硬化性組成物2の調製

製造例5で調製したSWCNT分散液2を用いた以外は、実施例1と同様にして総固形分濃度0.1質量%のワニスを調製した(以下、20E-35EVF1という)。

[0113] [実施例2] 光硬化膜1

実施例1で調製したHB-TmDA40VF1をソーダライムシリカガラス基板上にスピコート用いて100rpmで5秒間、200rpmで30秒間スピコートし、ホットプレートを用いて130℃で3分間焼成した。その後、高圧水銀ランプにより、積算露光量400mJ/cm²で硬化させて光硬化膜1を得た。

得られた被膜の紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、半導体性S₁₁バンド(1, 300~850nm)、S₂₂バンド(850~600nm)、および金属性バンド(600~450nm)の吸収が明確に観察され、SWCNTが孤立分散していることが確認された(図5参照)。

また、被膜をCHN/水に5分間浸漬した後、乾燥し、再度、紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、SWCNT由来の吸収スペクトルが確認され、膜が硬化していることが確認された(図6参照)。

[0114] [比較例2] 光硬化膜2

比較例1で調製した20E-35EVF1を用いた以外は、実施例2と同様にして光硬化膜2を得た。

得られた被膜の紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したところ、上記各バンドの吸収は観察されず、SWCNTの分散性が低いことが確認された(図7参照)。

また、被膜をCHN/水に5分間浸漬した後、乾燥し、再度、紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定したが、同様に上記各バンドの吸収は確認されなかった(図8参照)。

[0115] [製造例6] CB分散液1の作製

製造例1で得られたHB-TmDA40V185、1g、カーボンブラック [Printex 95 (ORION ENGINEERED CARBONS社製、一次粒子径：15nm、比表面積：BET-240m²/g)] 37.0g、シクロヘキサノン74.8g、イオン交換水3.1gを、ジルコニア [ニッカトー社製、YTZボール、φ1.0mm] 1160.0gを充填したビーズミル [アイメックス製 RBM-08、容器容量：800ml] を用い、200rpmで5分、1500rpmで3時間の条件で分散し、黒色の分散液を得た（以下、CB分散液1という）。

[0116] [製造例7] CB分散液2の作製

製造例1で得られたHB-TmDA40V144、4g、カーボンブラック [Printex 95 (ORION ENGINEERED CARBONS社製、一次粒子径：15nm、比表面積：BET-240m²/g)] 28.9g、シクロヘキサノン121.6g、イオン交換水5.1gを用いた以外は、製造例6と同様にして分散液を得た（以下、CB分散液2という）。

[0117] [製造例8]

合成例1で得られたHB-TmDA40 40.0gをシクロペンタノン153.6g、イオン交換水6.4gに溶解させ、20質量%の溶液を調製した（以下、HB-TmDA40V2）という。

[0118] [製造例9] CB分散液3の作製

製造例8で得られたHB-TmDA40V2150.0g、カーボンブラック [NIPex 90 (ORION ENGINEERED CARBONS社製、一次粒子径：14nm、比表面積：BET-350m²/g)] 30.0g、シクロペンタノン115.2g、イオン交換水4.8gを用いた以外は、製造例6と同様にして分散液を得た（以下、CB分散液3という）。

[0119] [製造例10] CB分散液4の作製

製造例8で得られたHB-TmDA40V2 150.0g、カーボンブラック [NIPex 35 (ORION ENGINEERED CARBONS社製、一次粒子径：31nm、比表面積：BET-60m²/g)] 30.0g、シクロペンタノン115.2g、イオン交換水4.8gを用いた以外は、製造例6と同様にして分散液を得た（以下、CB分散液4という）。

[0120] [製造例11] CB分散液5の作製

製造例8で得られたHB-TmDA40V2 187.5g、カーボンブラック [NIPex 35 (ORION ENGINEERED CARBONS社製、一次粒子径：31nm、比表面積：BET-60m²/g)] 37.5g、シクロペンタノン81.0g、イオン交換水3.4gを用いた以外は、製造例6と同様にして分散液を得た（以下、CB分散液5という）。

[0121] [製造例12] CB分散液6の作製

HB-TmDA40V2の代わりにATM-35E40.0g、シクロペンタノン（以下、CPN）153.6g、イオン交換水6.4gを混合して得られた20質量%ATM-35CPN/水溶液150.0gを用いた以外は、製造例9と同様にして分散液を得た（以下、CB分散液6という）であった。

[0122] 上記製造例6, 7, 9~12で得られたCB分散液1~6の平均粒子径および粘度を、粒度分析計および粘度計を用いてそれぞれ測定した。分散液の保存安定性は目視でゲル化の有無を確認し、ゲル化なし：○、ゲル化あり：×の基準で評価した。結果を表1に示す。

[0123] [表1]

| カーボンブラック分散液 | カーボンブラック一次粒子径 (nm) | 分散剤 | 主溶媒 | 分散液の平均粒子径 (D50) | 分散液の平均粒子径 (D90) | 粘度 (mP·s) | 保存安定性 |
|-------------|--------------------|---------|-----|-----------------|-----------------|--------------|-------|
| 製造例6 | 15 | HB-TmDA | CHN | 0.20 | 0.50 | 70 (5.0rpm) | ○ |
| 製造例7 | 15 | HB-TmDA | CHN | 0.38 | 0.79 | 29 (10rpm) | ○ |
| 製造例9 | 14 | HB-TmDA | CPN | 0.32 | 0.45 | 55 (10rpm) | ○ |
| 製造例10 | 31 | HB-TmDA | CPN | 0.26 | 0.48 | 51 (10rpm) | ○ |
| 製造例11 | 31 | HB-TmDA | CPN | 0.58 | 1.16 | 22 (10rpm) | ○ |
| 製造例12 | 14 | ATM-35E | CPN | 2.02 | 2.24 | 260 (1.0rpm) | × |

[0124] 表1に示されるように、分散剤にHB-TmDAを用いた場合、カーボンブラックが効率よく分散していることが確認された。

[0125] [製造例 13]

シクロペンタノン 192.0 g、イオン交換水 8.0 g を混合し、シクロペンタノン/イオン交換水の混合溶媒を調製した（以下、CPN/水）という。

[0126] [実施例 3] 光硬化性組成物の調製 3

1 質量%界面活性剤メガファック R-40 (DIC (株) 製) CHN/水溶液 1.2 g、60 質量% A-GLY-20ECHN/水溶液 4.0 g、60 質量% ATM-35ECHN/水溶液 1.2 g、製造例 6 で調製した CB 分散液 1195.5 g、および 20 質量% 光ラジカル開始剤イルガキュア OXE-02 (BASF 社製) CHN/水溶液 18.0 g を加え、総固形分濃度 25 質量% の組成物を調製し、得られた分散液をシリンジフィルター [マイレクス AP (商品名)、孔径: 2.0 μm、MILLIPORE 社製] でろ過した（以下、この分散液を光硬化性組成物 3 という）。

[0127] [実施例 4] 光硬化性組成物の調製 4

1 質量%界面活性剤メガファック R-40 (DIC (株) 製) CHN/水溶液 1.0 g、60 質量% A-GLY-20ECHN/水溶液 3.4 g、60 質量% ATM-35ECHN/水溶液 1.0 g、製造例 7 で調製した CB 分散液 2209.5 g、および 20 質量% 光ラジカル開始剤イルガキュア OXE-02 (BASF 社製) CHN/水溶液 15.2 g を加え、総固形分濃度 20 質量% にした以外は実施例 3 と同様に分散液を調製した（以下、この分散液を光硬化性組成物 4 という）。

[0128] [実施例 5] 光硬化性組成物の調製 5

1 質量%界面活性剤メガファック R-40 (DIC (株) 製) CPN/水溶液 1.1 g、60 質量% ATM-35ECPN/水溶液 14.0 g、製造例 13 で調製した CPN/水 114.5 g、製造例 9 で調製した CB 分散液 3210.0 g、および 20 質量% 光ラジカル開始剤イルガキュア OXE-02 (BASF 社製) CPN/水溶液 10.5 g を加え、総固形分濃度 15 質量% にした以外は、実施例 3 と同様に分散液を調製した（以下、この分散

液を光硬化性組成物5という)。

[0129] [実施例6] 光硬化性組成物の調製6

1質量%界面活性剤メガファックR-40(DIC(株)製)CPN/水溶液0.9g、60質量%ATM-35ECPN/水溶液12.0g、製造例13で調製したCPN/水98.2g、製造例10で調製したCB分散液4180.0g、および20質量%光ラジカル開始剤イルガキュアOXE-02(BASF社製)CPN/水溶液9.0gを加え、総固形分濃度15質量%にした以外は実施例3と同様に分散液を調製した(以下、この分散液を光硬化性組成物6という)。

[0130] [実施例7] 光硬化性組成物の調製7

1質量%界面活性剤メガファックR-40(DIC(株)製)CPN/水溶液1.0g、60質量%ATM-35ECPN/水溶液13.4g、製造例13で調製したCPN/水15.7g、製造例11で調製したCB分散液5160.0g、および20質量%光ラジカル開始剤イルガキュアOXE-02(BASF社製)CPN/水溶液10.1gを加え、総固形分濃度25質量%にした以外は実施例3と同様に分散液を調製した(以下、この分散液を光硬化性組成物7という)。

[0131] [比較例3] 光硬化性組成物の調製8

製造例12で調製したCB分散液6を用いた以外は、実施例5と同様にして総固形分濃度20質量%の分散液の調製を試みたが、シリンジフィルター[マイレクス AP(商品名)、孔径:2.0 μ m、MILLIPORE社製]にろ過詰まりしたため、以下、ろ過していない分散液を用いた(以下、この分散液を光硬化性組成物8という)。

[0132] [実施例8] 熱硬化性組成物の調製1

1質量%界面活性剤メガファックR-40(DIC(株)製)CPN/水溶液0.6g、50質量%アクリディックA-817(DIC(株)製)CPN/水溶液1.32g、製造例13で調製したCPN/水39.0g、製造例9で調製したCB分散液3109.2gを加え、総固形分濃度15質量

%の分散液を調製し、得られた分散液をシリンジフィルター [マイレクス AP (商品名)、孔径：2.0 μm 、MILLIPORE社製] でろ過した (以下、この分散液をCB分散液7という)。

続いて、コロネート2770 (日本ポリウレタン工業 (株) 製) 22.5 g、およびシクロペンタノン127.5 gを加え、シリンジフィルター [マイレクス AP (商品名)、孔径：2.0 μm 、MILLIPORE社製] でろ過した溶液1.4 gに、先に調製したCB分散液7 7.0 g加え、総固形分濃度15質量%の熱硬化性組成物を得た (以下、この分散液を熱硬化性組成物1という)。

[0133] 上記実施例3～8、比較例3で得られた光硬化性組成物3～8、熱硬化性組成物1の粘度を粘度計にて測定した。結果を表2に示す。

[0134] [表2]

| 組成物 | カーボンブラック分散液 | 架橋剤1 | 架橋剤2 | 固形分 (質量%) | 粘度 (mP·s) | ろ過性 |
|------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----|
| 実施例3 | 製造例6 | ATM-35E | A-GLY-20E | 25 | 38 (10rpm) | ○ |
| 実施例4 | 製造例7 | ATM-35E | A-GLY-20E | 20 | 20 (10rpm) | ○ |
| 実施例5 | 製造例9 | ATM-35E | - | 15 | 14 (20rpm) | ○ |
| 実施例6 | 製造例10 | ATM-35E | - | 15 | 5 (20rpm) | ○ |
| 実施例7 | 製造例11 | ATM-35E | - | 25 | 16 (10rpm) | ○ |
| 実施例8 | 製造例9 | コロネート2770 | A-817 | 15 | 7 (10rpm) | ○ |
| 比較例3 | 製造例12 | ATM-35E | - | 20 | - | × |

[0135] [実施例9] 光硬化膜3

実施例3で調製した光硬化性組成物3を、無アルカリガラス基板上にスピコーターを用いて200rpmで5秒間、700rpmで30秒間スピコートし、ホットプレートを用いて130°Cで3分間焼成した。その後、高圧水銀ランプにより、積算露光量400mJ/cm²で硬化させて光硬化膜3を作製した。

[0136] [実施例10] 光硬化膜4

実施例4で調製した光硬化性組成物4を用いた以外は、実施例9と同様に光硬化膜4を作製した。

[0137] [実施例11] 光硬化膜5

実施例5で調製した光硬化性組成物5を用いた以外は、実施例9と同様に光硬化膜5を作製した。

[0138] [実施例 1 2] 光硬化膜 6

実施例 6 で調製した光硬化性組成物 6 を用いた以外は、実施例 9 と同様に光硬化膜 6 を作製した。

[0139] [実施例 1 3] 光硬化膜 7

実施例 7 で調製した光硬化性組成物 7 を用いた以外は、実施例 9 と同様に光硬化膜 7 を作製した。

[0140] [比較例 4] 光硬化膜 9

比較例 3 で調製した光硬化性組成物 8 を用いた以外は、実施例 9 と同様に光硬化膜 9 を作製した。

[0141] [実施例 1 4] 熱硬化膜 1

実施例 8 で調製した熱硬化性組成物 1 を用いて 200 rpm で 5 秒間、700 rpm で 30 秒間スピコートし、ホットプレートを用いて 120℃ で 60 分間焼成して熱硬化膜 1 を作製した。

[0142] 上記実施例 9～14、比較例 4 で得られた光硬化膜 3～9 および熱硬化膜 1 の全光線透過率を濁度計にて測定した。さらに製膜後、および、CHNへ 3 分間浸漬させた後の膜厚を膜厚計にて測定し、残膜率を CHN の浸漬後の測定値から求めた。結果を表 3 に示す。

[0143] [表 3]

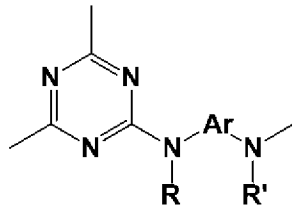
| 硬化膜 | 組成物 | 全光線透過率 (%) | 製膜後膜厚 (μm) | CHN 浸漬後膜厚 (μm) | 残膜率 (%) | 硬化性 |
|--------|-------|------------|------------|----------------|---------|-----|
| 実施例 9 | 実施例 3 | 0.00 | 3.29 | 3.08 | 94 | ○ |
| 実施例 10 | 実施例 4 | 0.00 | 1.76 | 1.7 | 97 | ○ |
| 実施例 11 | 実施例 5 | 0.00 | 1.98 | 1.95 | 98 | ○ |
| 実施例 12 | 実施例 6 | 0.12 | 1.14 | 1.13 | 100 | ○ |
| 実施例 13 | 実施例 7 | 0.00 | 2.73 | 2.76 | 101 | ○ |
| 実施例 14 | 実施例 8 | 0.09 | 1.23 | 1.22 | 99 | ○ |
| 比較例 4 | 比較例 3 | - | - | - | - | × |

[0144] 上記実施例 9～14 で得られた被膜は、全光線透過率が 0.1% 以下 (0.00% は検出限界) と遮光性が高く均一な薄膜を得た。さらに、CHN 浸漬前後で残膜率が 94% 以上であり、膜が硬化していることが確認された。一方、比較例 4 は放射状の膜ムラが発生し、表面はベタついた被膜であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、炭素材料とを含むことを特徴とする炭素材料分散膜形成用組成物。

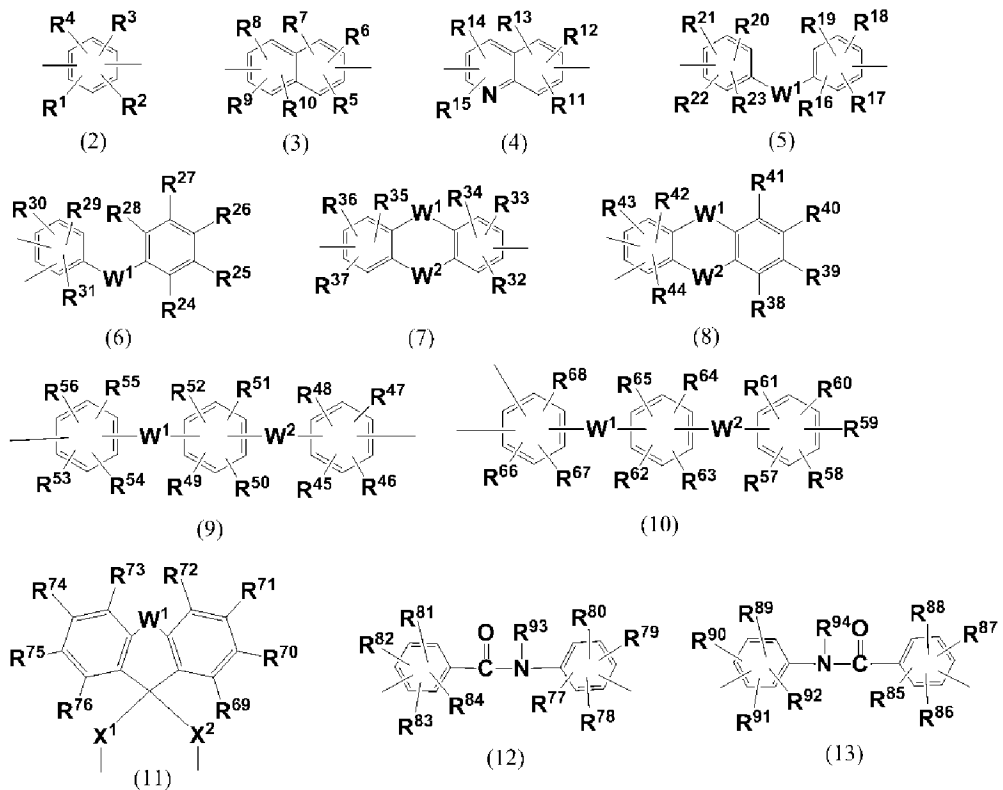
[化1]



(1)

{式中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基を表し、Arは、式(2)~(13)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す。

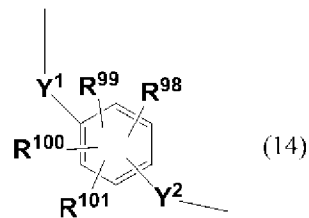
[化2]



[式中、R¹~R⁹²は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カ

ルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表し、 R^{93} および R^{94} は、水素原子または炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基を表し、 W^1 および W^2 は、互いに独立して、単結合、 $CR^{95}R^{96}$ (R^{95} および R^{96} は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基 (ただし、これらは一緒になって環を形成していてもよい。)) を表す。)、 $C=O$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、または NR^{97} (R^{97} は、水素原子または炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基を表す。)) を表し、 X^1 および X^2 は、互いに独立して、単結合、炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルキレン基、または式 (14)

[化3]



(式中、 $R^{98} \sim R^{101}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表し、 Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、単結合または炭素数 1～10 の分岐構造を有していてもよいアルキレン基を表す。) で示される基を表す。] }

[請求項2] 前記炭素材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン、グラフェン、カーボンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト、およびカーボンファイバーから選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 記載の炭素材料分散膜形成用組成物。

[請求項3] 前記炭素材料が、カーボンナノチューブを含み、このカーボンナノ

チューブが単独サイズまで孤立分散している請求項 1 記載の炭素材料分散膜形成用組成物。

[請求項4] 前記炭素材料が、カーボンブラックである請求項 1 記載の炭素材料分散膜形成用組成物。

[請求項5] 前記架橋剤が、光および／または熱硬化可能な化合物である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の炭素材料分散膜形成用組成物。

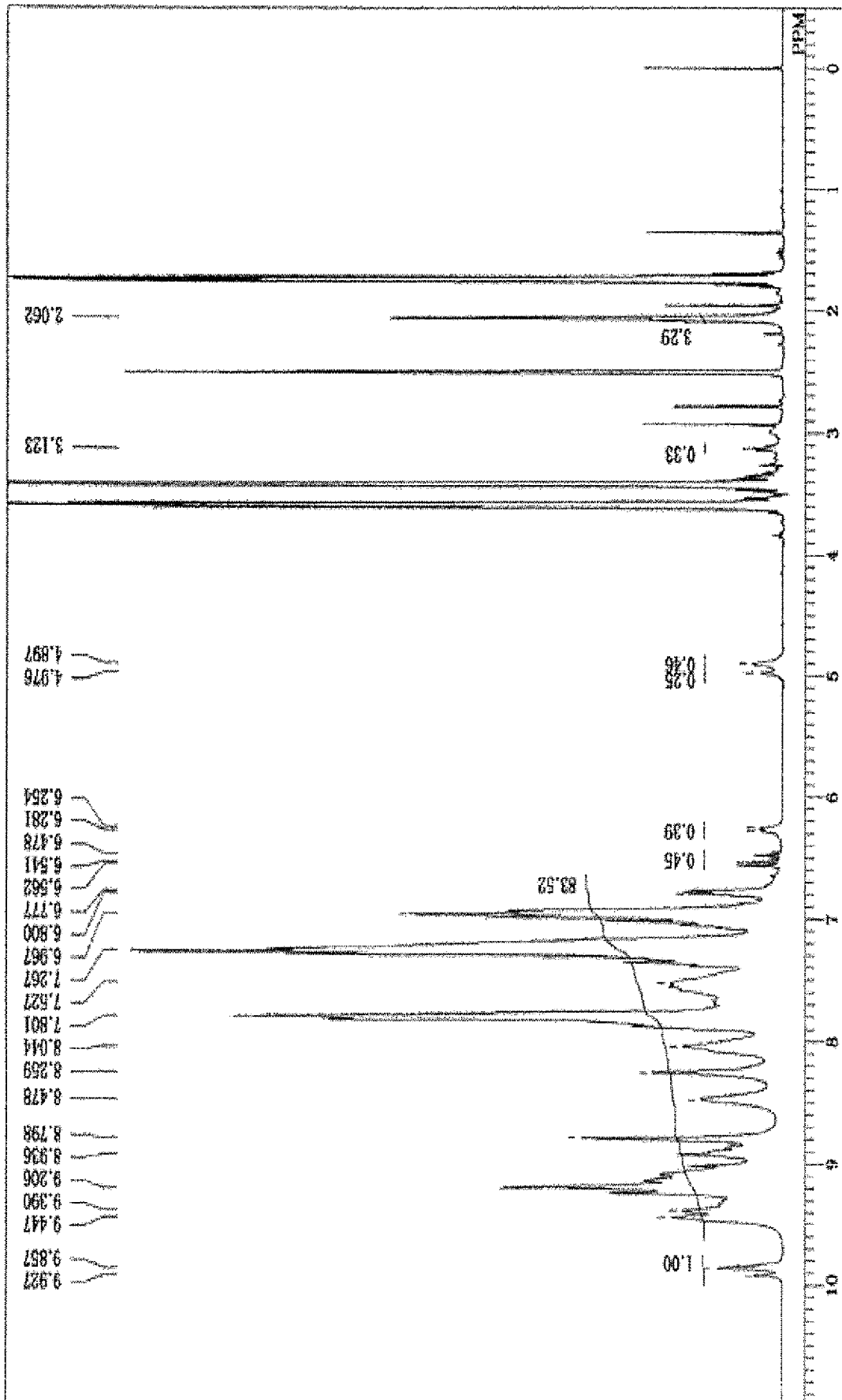
[請求項6] 前記架橋剤が、多官能（メタ）アクリル化合物、多官能エポキシ化合物および多官能イソシアネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の炭素材料分散膜形成用組成物。

[請求項7] 請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の炭素材料分散膜形成用組成物を硬化させて得られる硬化膜。

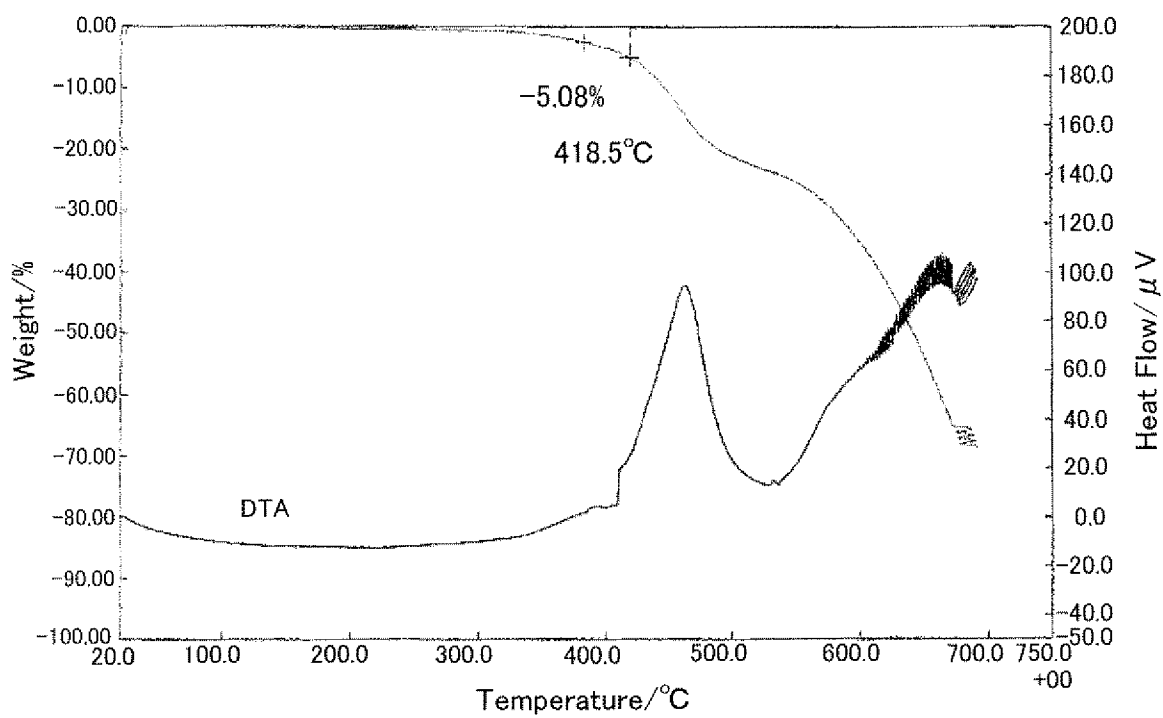
[請求項8] 基材と、この基材上に形成された請求項 7 記載の硬化膜とを備える電子デバイス。

[請求項9] 基材と、この基材上に形成された請求項 7 記載の硬化膜とを備える光学材料。

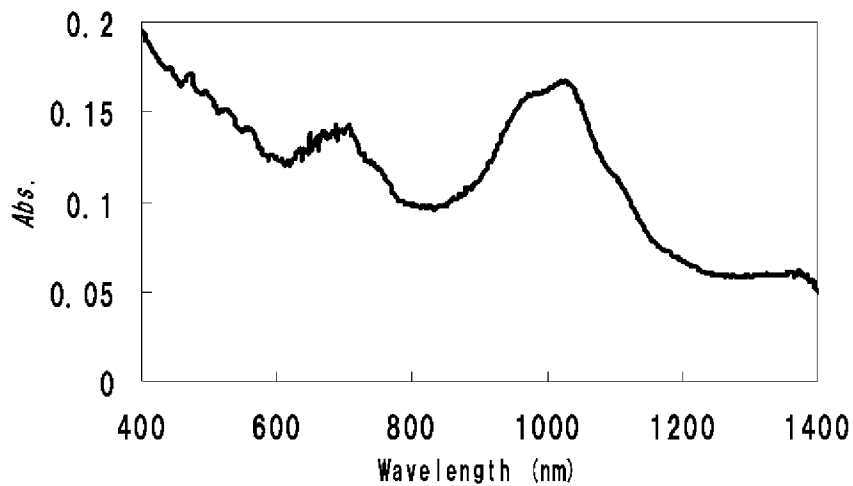
[1]



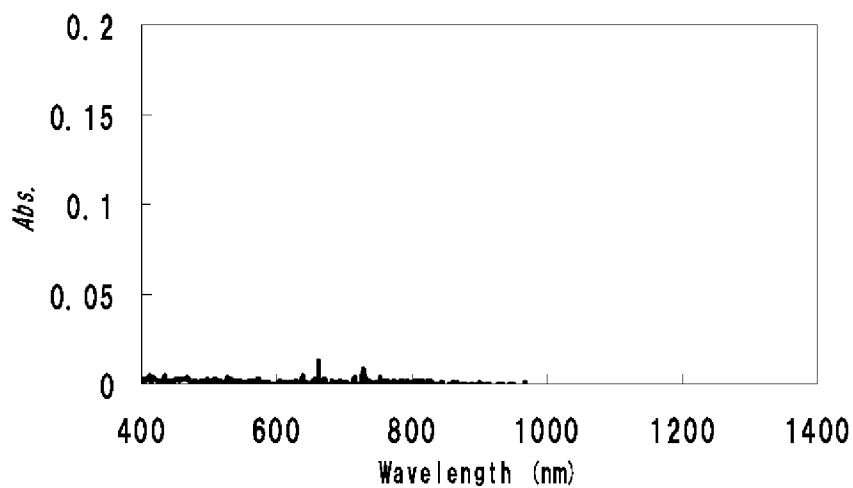
[圖2]



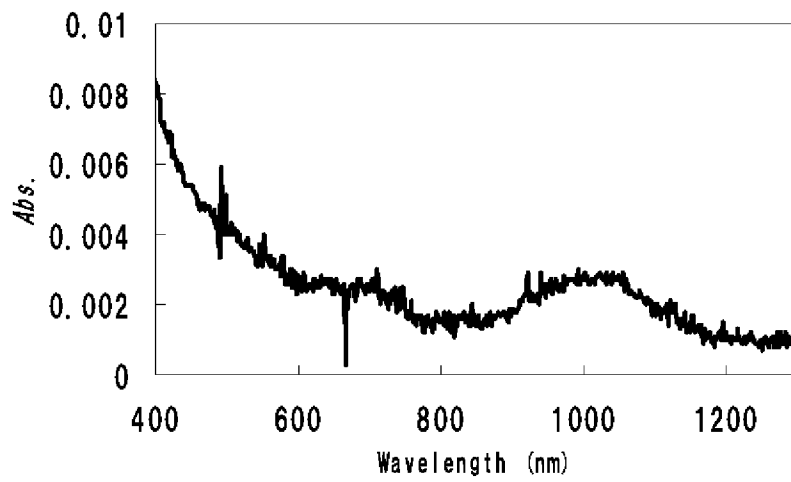
[圖3]



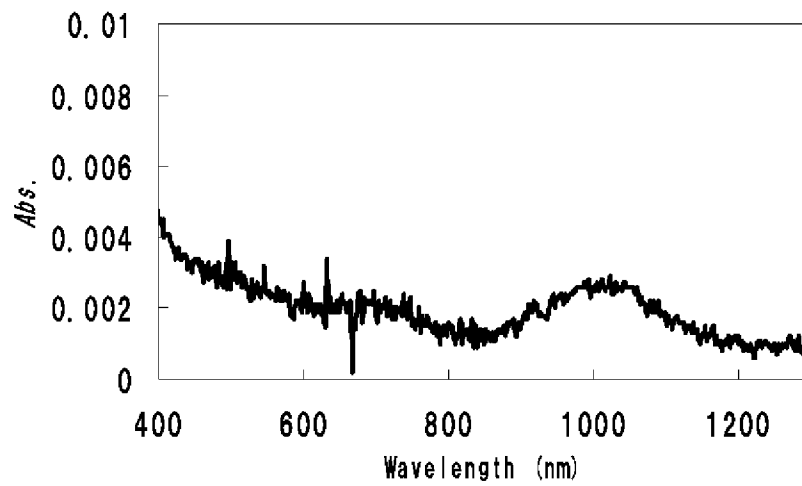
[圖4]



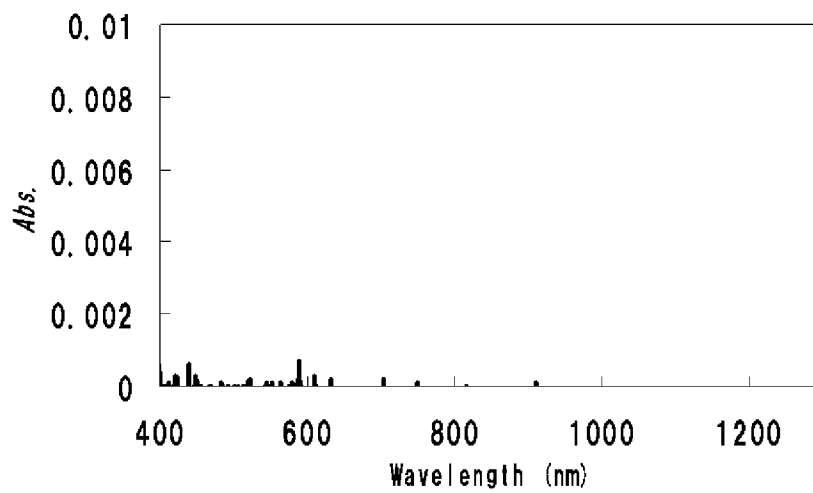
[図5]



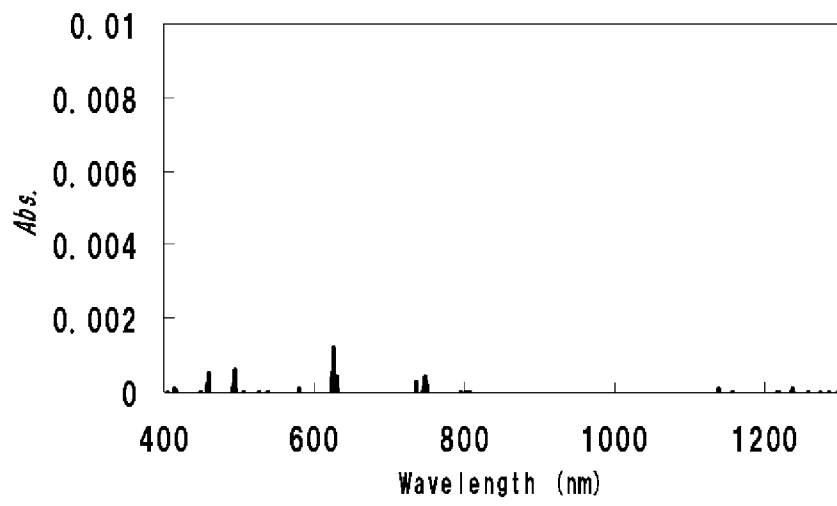
[図6]



[図7]



[8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/070228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L79/04(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D179/04(2006.01)i

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)
C08L79/04, C08K3/04, C08K5/04, C09D7/12, C09D179/04

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2010/128660 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; examples & TW 201107373 A | 1-9 |
| A | WO 2013/094663 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims; examples & TW 201341426 A | 1-9 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 16 October, 2014 (16.10.14) | Date of mailing of the international search report 28 October, 2014 (28.10.14) |
|--|---|

| | |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2011-527715 A (Chemtura Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), entire text & US 2010/0010122 A1 & US 2012/0248378 A1 & EP 2297241 A1 & WO 2010/005631 A1 & AT 530600 T & ES 2375444 T | 1-9 |
| A | JP 2002-139822 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 May 2002 (17.05.2002), entire text & US 2002/0055071 A1 & US 2004/0009439 A1 & EP 1182501 A2 & DE 60121683 D & DE 60121683 T & AT 334428 T & CN 1339720 A | 1-9 |
| A | JP 1-104058 A (Uniroyal Chemical Co., Inc.), 21 April 1989 (21.04.1989), entire text & US 4794135 A & EP 305190 A2 & DE 3888760 D & AU 2156088 A & ES 2052734 T & BR 8804367 A & CA 1340206 A & DK 477588 A & IL 87542 A & ZA 8806295 A & RU 2058984 C & AR 244214 A & KR 10-1996-0009423 B & CN 1050871 A | 1-9 |

| | | |
|--|---|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L79/04(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/04(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D179/04(2006.01)i | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L79/04, C08K3/04, C08K5/04, C09D7/12, C09D179/04 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | WO 2010/128660 A1 (日産化学工業株式会社) 2010. 11. 11, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201107373 A | 1-9 |
| A | WO 2013/094663 A1 (日産化学工業株式会社) 2013. 06. 27, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201341426 A | 1-9 |
| A | JP 2011-527715 A (ケムチュア コーポレーション) 2011. 11. 04, 全文 & US 2010/0010122 A1 & US 2012/0248378 A1 & EP 2297241 A1 & WO 2010/005631 A1 & AT 530600 T & ES 2375444 T | 1-9 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 16. 10. 2014 | 国際調査報告の発送日 28. 10. 2014 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 久保 道弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J 4514 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2002-139822 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 05. 17, 全文 & US 2002/0055071 A1 & US 2004/0009439 A1 & EP 1182501 A2 & DE 60121683 D & DE 60121683 T & AT 334428 T & CN 1339720 A | 1 - 9 |
| A | JP 1-104058 A (ユニロイヤル ケミカル カンパニー インコーポレーテッド) 1989. 04. 21, 全文 & US 4794135 A & EP 305190 A2 & DE 3888760 D & AU 2156088 A & ES 2052734 T & BR 8804367 A & CA 1340206 A & DK 477588 A & IL 87542 A & ZA 8806295 A & RU 2058984 C & AR 244214 A & KR 10-1996-0009423 B & CN 1050871 A | 1 - 9 |