

(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
2012年10月26日(26.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/144608 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 79/00 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01) H01B 1/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060741
- (22) 国際出願日: 2012年4月20日(20.04.2012)
- (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 2011-094426 2011年4月20日(20.04.2011) JP
特願 2011-094427 2011年4月20日(20.04.2011) JP
特願 2011-129821 2011年6月10日(10.06.2011) JP
特願 2011-202830 2011年9月16日(16.09.2011) JP
特願 2011-202831 2011年9月16日(16.09.2011) JP
特願 2011-234842 2011年10月26日(26.10.2011) JP
特願 2012-005117 2012年1月13日(13.01.2012) JP

横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内 Kanagawa (JP). 鶴澤 正志(UZAWA Masashi) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内 Kanagawa (JP). 篠田 洋子(SASATA Youko) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜事業所内 Kanagawa (JP). 山崎 明(YAMAZAKI Akira) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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,

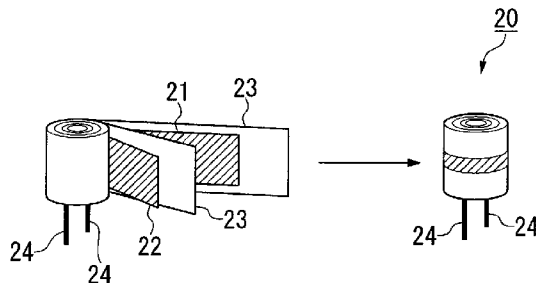
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 耕平 (YAMADA Kohei) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜先端技術研究所内 Kanagawa (JP). 酒井隆宏(SAKAI Takahiro) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITION, CONDUCTOR USING CONDUCTIVE COMPOSITION, AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 導電性組成物及び前記導電性組成物を用いた導電体、並びに固体電解コンデンサ

[図2]



(57) Abstract: The present invention relates to a conductive composition which contains (A) a conductive polymer that has a sulfonic acid group and/or a carboxy group and (B) an alkali metal hydroxide and/or an alkaline earth metal hydroxide. The content of the hydroxide (B) is 0.2-0.65 mole per 1 mole of the repeating unit of the conductive polymer (A), said unit having a sulfonic acid group and/or a carboxy group.

(57) 要約: 本発明は、スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子 (A) 並びにアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物 (B) を含む導電性組成物であり、前記導電性高分子 (A) のスルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する繰返し単位 1 モルに対して、前記水酸化物 (B) の含有量が 0.2 ~ 0.65 モルである導電性組成物に関する。

WO 2012/144608 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (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, 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：

導電性組成物及び前記導電性組成物を用いた導電体、並びに固体電解コンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、導電性組成物及び前記導電性組成物を用いた導電体、並びに固体電解コンデンサに関する。本願は、2011年4月20日に、日本に出願された特願2011-094426号、特願2011-094427号、2011年6月10日に、日本に出願された特願2011-129821号、2011年9月16日に、日本に出願された特願2011-202830号、特願2011-202831号、2011年10月26日に、日本に出願された特願2011-234842号、及び2012年1月13日に、日本に出願された特願2012-005117号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 導電性高分子としては、ポリアニリン系、ポリチオフェン系、ポリパラフェニレンビニレン系等の導電性高分子がよく知られ、多様な用途で使われている。

しかし、これらの導電性高分子は、一部の非プロトン系極性溶媒を除くほとんどの一般溶剤に不溶であり、成形、加工面で問題があった。

また、これらの導電性高分子のうち、ポリチオフェン系、ポリパラフェニレンビニレン系の導電性高分子は、ポリアニリン系の導電性高分子に比べて高い導電性を示すものの、原料が高価、製造工程が煩雑等の問題を有している。

[0003] このような成形、加工面の問題を解決し、高い導電性を発現させる方法として、スルホン酸基置換アニリン又はカルボン酸基置換アニリン等の酸性基置換アニリンを、塩基性化合物を含む溶液中で重合するアニリン系導電性高

分子の製造方法が提案されている（特許文献1、2）。

この方法により得られたアニリン系導電性ポリマー（高分子）は、酸性からアルカリ性の広いpH範囲において、各種溶剤に優れた溶解性を示す。

[0004] 前記アニリン系導電性高分子の導電性や耐熱性向上のため、従来より以下のような手法が提案されている。

[0005] (i) 酸性基置換アニリンを、塩基性化合物を含む溶液中で重合する際に、重合触媒である酸化剤の溶液に前記酸性基置換アニリンと塩基性化合物を含む溶液を滴下することで、発生する不純物を抑制する、高純度かつ高導電性のアニリン系導電性高分子の製造方法（特許文献3）。

[0006] (ii) アニリン系導電性高分子を含む導電性組成物に、塩基性化合物を添加することで、導電性組成物の耐熱性を向上させる方法（特許文献4）。

[0007] また、アニリンとアルキルスルホン酸の混合液に酸化剤を加え化学重合反応させることで、導電性高分子中にアルキルスルホン酸を分散複合化したスルホン酸含有率の高い導電性組成物の製造方法（特許文献5）、導電性高分子に対してナフタレンジオール誘導体を添加することで、製膜後に加熱しなくても導電性を維持できる導電性膜を提供する方法（特許文献6）が提案されている。

[0008] 固体電解コンデンサは、アルミニウム、タンタル、又は、ニオブ等の弁作用金属の金属箔や金属焼結体の表面に多孔質成形体の陽極酸化被膜を形成し、前記陽極酸化被膜を誘電体として構成されるコンデンサである。前記陽極酸化被膜には電解質が接触しており、この電解質が、前記陽極酸化被膜からの電極の引き出しを行う陰極として機能する。

[0009] また、陰極としての電解質は、電解コンデンサの電気特性に大きな影響を及ぼすことから、従来から、様々な種類の電解質が採用された電解コンデンサが提案されている。固体電解コンデンサにおいては、固体電解質として導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）等が広く用いられている。さらに、コンデンサ素子を酸化剤溶液とモノマー溶液との混合溶液に浸漬することによって、コンデンサ素子に酸化剤及びモノマーを

含浸させて、コンデンサ素子における陽極酸化被膜上において、酸化剤とモノマーとの重合反応を促進して固体電解質を形成する方法が知られている。

[0010] また、電解質の導電性能を高める方法として、モノマーに酸化剤及びドーパント（導電補助剤）を加え、モノマーと酸化剤とを陽極酸化皮膜上で直接反応させて導電性高分子層を形成する、化学酸化重合法が用いられている。その製法として、EDOTと酸化剤及びドーパントを有機溶媒に溶解させ、陽極酸化皮膜の上で反応させて導電性高分子層を形成する化学酸化重合法（特許文献7）が提案されている。

[0011] また、等価直列抵抗（以下、ESRと略す）を低減させた電解コンデンサの製造方法として、コンデンサ素子を、ドーピング剤を含む溶液に浸漬した後、乾燥させ、酸化重合により導電性高分子となるモノマーを滴下し、該コンデンサ素子を酸化剤の水溶液に含浸することを順に経ることでコンデンサ素子内に導電性高分子層を形成する方法（特許文献8）や、電気伝導度の高いドーパント剤を含んだ導電性高分子と電解液とを含浸した電解コンデンサ（特許文献9）が提案されている。

[0012] また、導電性高分子の溶液を調製し、その溶液を陽極酸化皮膜に含浸させ、乾燥させて、塗膜化することで導電性高分子層を形成する方法（特許文献10）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開平7-196791号公報
特許文献2：特開平7-324132号公報
特許文献3：特開2000-219739号公報
特許文献4：特開2010-116441号公報
特許文献5：特開平7-179578号公報
特許文献6：特開2011-26590号公報
特許文献7：特開平02-15611号公報
特許文献8：特開2000-223364号公報

特許文献9：特開平11-186110号公報

特許文献10：特開平09-22833号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、特許文献1、2の製造方法では、原料モノマーである酸性基置換アニリンのアゾ化等の副反応が十分に抑制されず、高分子化合物中に含まれる副生成物が導電性向上の妨げとなっていた。

[0015] しかしながら、前記(i)、(ii)の方法によって得られた導電性組成物は、高温雰囲気下における導電性が、未だ不十分である。特に、コンデンサ等へ適用するためには、さらなる導電性、耐熱性の向上が望まれている。

[0016] 本発明は、導電性、耐熱性に優れた導電性組成物及び前記導電性組成物を用いた導電体、並びに固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

[0017] 陽極酸化皮膜上で固体電解質を重合させる前記方法では、陽極酸化皮膜の微細な凹凸部分まで導電性高分子層が十分に形成されにくく、さらに、ドーパント剤を含んだ導電性高分子層は電解液中において導電性高分子層からドーパント剤が抜け出す(脱ドーブ)現象が発生しやすいため、導電性高分子層の電気伝導度が低下し、ESRが次第に高くなるという問題を有している。

一方、ドーパントとなる酸性基を分子内に有する導電性高分子溶液を予め調製し、塗膜化する方法では、陽極酸化皮膜上で重合する方法に比べ簡便な製造方法であるが、導電性高分子の性能が十分とは言えず、同様な問題を有している。

また、高温雰囲気下における導電性が、未だ不十分であり、特にコンデンサ等へ適用するためには、さらなる導電性及び耐熱性の向上が望まれている。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者らは、スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子に特定の化合物を添加することで、得られる組成物の導電性、耐熱性が大

きく向上することを見出した。

[0019] また、本発明者らは、上記導電性高分子が、下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有する可溶性のアニリン系導電性高分子である場合、水、有機溶媒及び含水有機溶媒に対する溶解性が高く、また製膜後のドーピング工程が必要ないためコンデンサの製造方法が簡素化されることを見出した。

固体電解質として下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有する可溶性のアニリン系導電性高分子と、同一分子内に２つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物を添加することで、得られる組成物の導電性が大きく向上し、さらに、上記組成物を用いることで耐熱性に優れ、かつ、静電容量が高い固体電解コンデンサが得られることを見出した。

[0020] すなわち、本発明は以下の態様を有する。

[0021] 本発明の第１の態様は、スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（Ａ）並びにアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物（Ｂ）を含む導電性組成物であり、前記導電性高分子（Ａ）のスルホン酸及び／又はカルボキシ基を有する繰り返し単位に対して、前記水酸化物（Ｂ）の含有量が０．２～０．６５モルである導電性組成物である。

[0022] 本発明の第２の態様は、スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（Ａ）並びにアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩及びハロゲン化物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物（Ｃ）を含む導電性組成物である。

[0023] 本発明の第３の態様は、スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（Ａ）並びに同一分子内に塩基性基と２つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ融点が３０℃以上の化合物（Ｄ）を含む導電性組成物である。

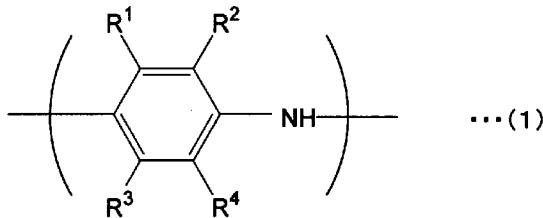
[0024] 本発明の第４の態様は、スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（Ａ）並びに同一分子内に塩基性基及び酸性基を少なくとも各々１種以上含む化合物（Ｅ）を含む導電性組成物である。

[0025] 本発明の第５の態様は、スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（Ａ）並びに同一分子内に２つ以上のカルボン酸又はその塩を有

する化合物（F）を含む導電性組成物である。

[0026] 本発明の第6の態様は、前記導電性高分子（A）が、一般式（1）で表される繰返し単位を有する導電性高分子である、前記第1～5の何れか1つの態様に記載の導電性組成物である。

[0027] [化1]



[0028] (式(1)中、R¹～R⁴は、各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、酸性基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。またR¹～R⁴のうちの少なくとも一つは酸性基又はその塩である。)

[0029] 本発明の第7の態様は、前記導電性高分子が、下記工程（I）～（VI）を含む評価方法にて算出した面積比（X/Y）が1.20以上である、前記第1～6の何れか1つの態様に記載の導電性組成物である。

（I）pHが10以上となるように調製した溶離液に、導電性高分子を固形濃度が0.1質量%となるように溶解させて試験溶液を調製する工程、

（II）前記試験溶液について、ゲル浸透クロマトグラフを備えた高分子材料評価装置を使用して分子量分布を測定し、クロマトグラムを得る工程、

（III）前記工程（II）により得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量（M）へと換算する工程、

（IV）ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量（M）において、分子量（M）が15000Da以上の領域の面積（X）を求める工程、

（V）ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量（M）において、分子量（M）が15000Da未満の領域の面積（Y）を求める工程、

（VI）面積（X）と面積（Y）との面積比（X/Y）を求める工程

[0030] 本発明の第8の態様は、前記第1～7の何れか1つの態様に記載の導電性組成物を用いた導電体である。

[0031] 本発明の第9の態様は、前記第1～7の何れか1つの態様に記載の導電性組成物を用いた固体電解コンデンサである。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、導電性、耐熱性、成膜性に優れた導電性組成物を得ることができる。

また、本発明によれば、静電容量（電気容量）が高く、耐熱性に優れた高導電率の導電性高分子層を備えた固体電解コンデンサを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1は、評価方法の工程（11）において、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られるクロマトグラムの一例である。

[図2]図2は、本発明の固体電解コンデンサの一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明において「可溶性」とは、水、塩基及び塩基性塩を含む水、酸を含む水、又はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の溶媒、又は、それらの混合物10g（液温25℃）に、0.1g以上均一に溶解することを意味する。

また、「導電性」とは、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積抵抗率（ $10^{-9} \text{S} / \text{cm}$ 以上の導電率（電気伝導率））を有する

また、本発明において「分子量（M）」とは、重量平均分子量（Mw）を意味する。

また、本発明において、「酸性基」とは、スルホン酸基又はカルボキシ基である。スルホン酸基及びカルボキシ基は、それぞれ酸の状態（ $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ ）で含まれていてもよく、イオンの状態（ $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ ）

) で含まれていてもよい。

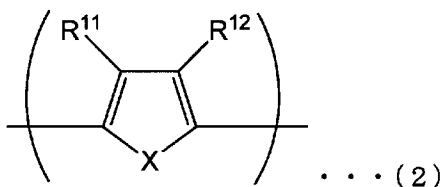
[0035] <導電性高分子 (A)>

本発明の組成成分であるスルホン酸及び／又はカルボキシル基を有する導電性高分子 (A) としては、特に限定されず、公知の導電性高分子を用いることができる。

[0036] 具体的には、無置換又は置換基を有するポリフェニレンビニレン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリイソチアナフテン、ポリフラン、ポリカルバゾール、ポリジアミノアントラキノン及びポリインドールからなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の π 共役系高分子中の骨格又は該高分子中の窒素原子上に、スルホン酸基及び／又はカルボキシル基及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩、あるいはスルホン酸基及び／又はカルボキシル基及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩で置換されたアルキル基又はエーテル結合を含むアルキル基を有している導電性高分子が挙げられる。

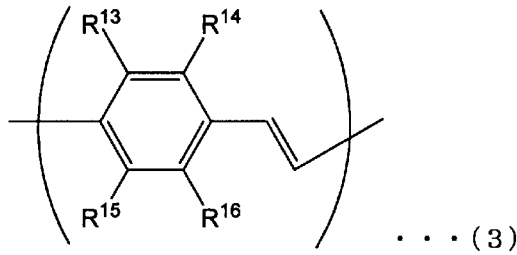
[0037] この中でもポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリイソチアナフテン骨格を含む導電性高分子が好ましい。特に、好ましい導電性高分子は、下記一般式 (2) ~ (4) からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、導電性高分子全体の繰り返し単位の総数中に 20 ~ 100 モル% 含有する導電性高分子である。

[0038] [化2]

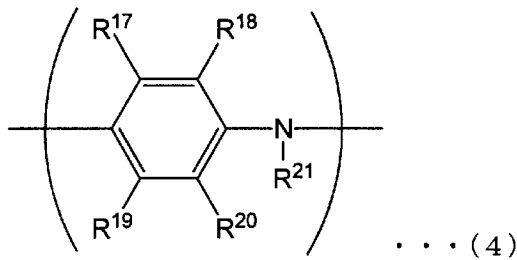


[0039]

[化3]



[0040] [化4]



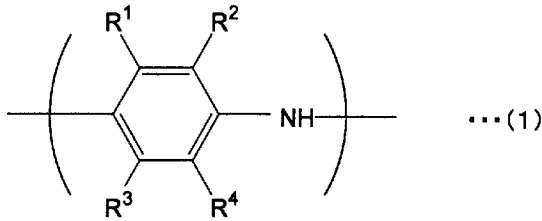
[0041] 前記一般式(2)～(4)において、Xは硫黄原子又は窒素原子を表し、 $R^{11} \sim R^{21}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{61}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{60})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{60}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SR}^{60}$ 、 $-\text{OR}^{60}$ 、 $-\text{OCOR}^{60}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{61}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{60}$ 、 $-\text{COR}^{60}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれた基を表し、ここで、 R^{60} は炭素数1～24のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^{61} はアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。

但し、一般式(2)の $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{12}$ 、一般式(3)の $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 、一般式(4)の $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{21}$ はそれぞれ少なくとも一つは $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{61}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{61}\text{COOH}$ 又はこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた基である。

[0042] 本発明で用いる導電性高分子(A)は、導電性や溶解性の観点から、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0043]

[化5]



[0044] 式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖又は分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子(—F、—Cl、—Br又はI)であり、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つは酸性基又はその塩であり、前記塩を形成している塩基性化合物の含有量は0.1質量%以下である。

ここで、前記塩基性化合物の含有量が0.1質量%以下であれば、高い導電性を有する。

[0045] ここで、「酸性基」とは、スルホン酸基又はカルボキシ基である。スルホン酸基及びカルボキシ基は、それぞれ酸の状態(— SO_3H 、— $COOH$)で含まれていてもよく、イオンの状態(— SO_3^- 、— COO^-)で含まれていてもよい。

また、「塩」とは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩のうち、少なくとも一種を示す。

[0046] 前記一般式(1)で表される繰り返し単位としては、製造が容易な点で、 $R^1 \sim R^4$ のうち、いずれか一つが炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルコキシ基であり、他のいずれか一つがスルホン酸基であり、残りが水素であるものが好ましい。

[0047] 前記導電性高分子は、該導電性高分子を構成する全繰り返し単位(100モル%)のうち、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を10～100モル%含有することが好ましく、50～100モル%含有することがより好ましく、pHに関係なく水及び有機溶剤への溶解性に優れる点で、100モル%含有することが特に好ましい。

[0048] また、前記導電性高分子は、導電性に優れる観点で、前記一般式(1)で

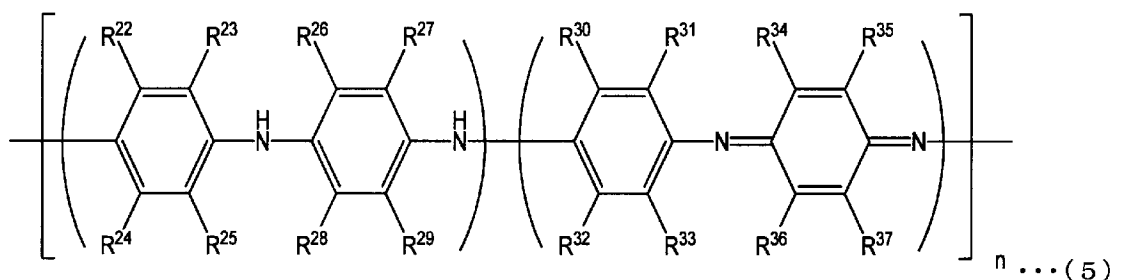
表される繰り返し単位を1分子中に10以上含有することが好ましい。

[0049] 本発明の可溶性アニリン系導電性高分子は、前記一般式(1)の繰り返し単位、すなわち芳香環に対する酸性基の含有率を、可溶性向上の観点から、70%以上含まれるものが好ましく、さらに80%以上含まれるものが好ましく、特に90%以上含まれるもの好ましい。ここで、芳香環に対する酸性基の含有率が70%以下のものは水に対する溶解性が不十分で好ましくない。また、芳香環に対する酸性基の含有率が高くなるほど溶解性は向上しコンデンサ製造に適している。

[0050] また、前記導電性高分子としては、前記一般式(1)で表される以外の構造単位として、可溶性、導電性及び性状に影響を及ぼさない限り、置換又は無置換のアニリン、チオフェン、ピロール、フェニレン、ビニレン、その他二価の不飽和基及び二価の飽和基の少なくとも一種の構造単位を含んでもよい。

[0051] 前記導電性高分子(A)としては、下記一般式(5)で表される構造を有する化合物が好ましい。

[0052] [化6]



[0053] 式(5)中、 $R^{22} \sim R^{37}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数1~4の直鎖又は分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン(-F、-Cl、-Br又はI)であり、 $R^{22} \sim R^{37}$ のうち少なくとも一つは酸性基である。また、 n は重合度を示す。

[0054] 前記一般式(5)で表される構造を有する化合物の中でも、溶解性に優れる点で、ポリ(2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン)が

特に好ましい。

[0055] 導電性高分子の質量平均分子量は、3000～1000000が好ましく、3000～50000がより好ましい。導電性高分子の質量平均分子量が3000以上であれば、導電性、成膜性及び膜強度に優れる。一方、導電性高分子の質量平均分子量が1000000以下であれば、溶媒への溶解性に優れる。

導電性高分子の質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される質量平均分子量（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）である。

[0056] 導電性高分子の質量平均分子量は、導電性、成膜性及び膜強度の観点から、3000～1000000が好ましく、3000～100000がより好ましい。

導電性高分子の質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される質量平均分子量（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）である。

[0057] 導電性高分子の質量平均分子量は、導電性、成膜性及び膜強度の観点から、3000～1000000が好ましく、5000～100000がより好ましい。

ここで、導電性高分子の質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定される質量平均分子量（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算）である。

[0058] 前記アニリン系導電性高分子の重量平均分子量は、導電性、成膜性及び膜強度の観点で、ポリエチレングリコール換算で3000以上のものが、好ましく、重量平均分子量5000以上50万以下のものがさらに好ましい。ここで、重量平均分子量が3000以下の場合、溶解性は優れているが成膜性及び導電性が不足しており、50万以上の場合、溶解性及び多孔質成形体への含浸性が不十分である。

[0059] また、固体電解コンデンサは、導電率がよいものほど周波数特性などの性

能が良いことから、導電率が 0.01 S/cm 以上、好ましくは 0.05 S/cm 以上の可溶性導電性高分子が用いられる。

[0060] 本発明の固体電解コンデンサの実施形態について、図2を用いて説明する。

本発明の固体電解コンデンサは、例えば、誘電体酸化膜が形成された被膜形成金属（陽極）と、グラファイト層および金属層（陰極）との間に、セパレータを設けることができる。陽極と陰極との間にセパレータが設けられた固体電解コンデンサとしては、図2に示すような巻回型の固体電解コンデンサ20が挙げられる。

なお、図2において符号21は「陽極」であり、符号22は「陰極」であり、符号23は「セパレータ」である。

[0061] 巻回型の固体電解コンデンサ20は、陽極21と陰極22との間にセパレータ23を設け、これらを巻き回して巻回体とした後、被膜形成金属上に形成された誘電体酸化膜上に固体電解質層（図示略）を形成し、さらに陽極21と陰極22に外部端子24を接続して外装を施すことで得られる。誘電体酸化膜上に導電性高分子溶液を塗布する際は、ディップコート法が好適である。

また、陽極21と陰極22との間にセパレータ23を設けた後、上述した積層型の固体電解コンデンサと同様にして被膜形成金属上に形成された誘電体酸化膜上に固体電解質層を形成してから、これらを巻き回して巻回体としてもよい。

[0062] 巻回型の固体電解コンデンサ20に使用されるセパレータ23の材質としては、繊維、紙、ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。

また、セパレータ23として、絶縁油を染み込ませたセパレータが用いられることもある。上記絶縁油としては、鉱油、ジアリルエタン油、アルキルベンゼン油、脂肪族エステル油（レイン酸エステル、フマル酸エステルなど）、芳香族エステル油（フタル酸エステルなど）、多環芳香族油、シリコン油等の電気絶縁油またはこれらの混合物などが挙げられる。

[0063] 導電性や耐熱性の観点から、導電性高分子（A）は、下記工程（I）～（VI）を含む評価方法にて算出した面積比（X/Y）が1.20以上である場合が好ましい。

（I）pHが10以上となるように調製した溶離液に、導電性高分子を固形濃度が0.1質量%となるように溶解させて試験溶液を調製する工程。

（II）前記試験溶液について、ゲル浸透クロマトグラフを備えた高分子材料評価装置を使用して分子量分布を測定し、クロマトグラムを得る工程。

（III）前記工程（II）により得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量（M）へと換算する工程。

（IV）ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量（M）において、分子量（M）が15000Da以上の領域の面積（X）を求める工程。

（V）ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量（M）において、分子量（M）が15000Da未満の領域の面積（Y）を求める工程。

（VI）面積（X）と面積（Y）との面積比（X/Y）を求める工程。

[0064] 工程（I）は、導電性高分子を溶離液に溶解させて、試験溶液を調製する工程である。

溶離液は、溶媒に溶質が溶解した液である。溶媒としては、水、アセトニトリル、アルコール（メタノール、エタノールなど）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。

溶質としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、グリシン、水酸化ナトリウム、塩化カリウム、ホウ酸などが挙げられる。

[0065] 工程（I）で用いる溶離液のpHは10以上である。pHが10未満であると、定量値がぶれることがある。pHが10以上の溶離液を用いることで、安定した測定結果が得られる。

pHが10以上の溶離液は、例えば以下のようにして調製することができる。

まず、水（超純水）とメタノールを、容積比が水：メタノール＝８：２となるように混合して、混合溶媒を得る。ついで、得られた混合溶媒に、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを、それぞれの固形分濃度が 20 mmol/L 、 30 mmol/L になるように添加して、溶離液を得る。

このようにして得られる溶離液は 25°C での pH が 10.8 である。

なお、溶離液の pH は、溶離液の温度を 25°C に保持した状態で、 pH メータを用いて測定した値である。

[0066] pH が 10 以上の溶離液の調製方法は上述した方法に限定されず、例えば水とメタノールの混合溶媒（水：メタノール＝ $8:2$ ）を用いて、固形分濃度が 20 mmol/L の炭酸ナトリウムと、固形分濃度が 30 mmol/L の炭酸水素ナトリウムを別々に調製し、これらを混合して溶離液としてもよい。

[0067] 導電性高分子は、溶離液に加えたときの固形分濃度が 0.1 質量%になれば、固体状で溶離液に添加して溶解させてもよいし、予め溶媒に溶解させて導電性高分子溶液とし、この導電性高分子溶液を溶離液に添加してもよい。試験溶液中の導電性高分子の固形分濃度が 0.1 質量%であれば、溶離液の pH 緩衝作用が十分に発揮され、安定した測定結果が得られる。

なお、導電性高分子溶液を用いる場合、溶離液に加えたときに導電性高分子の固形分濃度が 0.1 質量%になれば、導電性高分子溶液の固形分濃度については特に制限されないが、 1.0 質量%以上が好ましい。導電性高分子溶液の固形分濃度が 1.0 質量%未満であると、溶離液に加えたときに溶離液の pH 緩衝作用が十分に働かず、試験溶液の pH が 10 未満となり、定量値がぶれて、安定した測定結果が得られにくくなる。

また、導電性高分子溶液に用いる溶媒としては、後述する導電性高分子が可溶性溶媒が挙げられる。中でも、水が好ましい。

[0068] 工程（ 11 ）は、試験溶液について、高分子材料評価装置を使用して、ゲル浸透クロマトグラフィー（ GPC ）により分子量分布を測定する工程である。

高分子材料評価装置は、ゲル浸透クロマトグラフを備えており、分子量の大きさにより化合物（ポリマー、オリゴマー、モノマー）を分離して分析できる。

ゲル浸透クロマトグラフには、フォトダイオードアレイ検出器、UV検出器などの検出器が接続されている。

[0069] 工程（I I）では、GPCにより例えば図1に示すようなクロマトグラムが得られる。

図1に示すクロマトグラムは、縦軸が吸光度、横軸が保持時間であり、高分子量体は比較的短い保持時間で検出され、低分子量体は比較的長い保持時間で検出される。

[0070] 工程（I I I）は、工程（I I）により得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量（M）へと換算する工程である。

具体的には、ピークトップ分子量が206、1030、4210、13500、33500、78400、158000、2350000のポリスチレンスルホン酸ナトリウムを標準試料として用い、試験溶液と同様にして、各標準試料を固形分濃度が0.05質量%、ただし、ピークトップ分子量が206の標準試料については固形分濃度が25ppmとなるように溶離液に溶解させて、標準溶液を調製する。そして、各標準溶液についてGPCにより保持時間と分子量の関係を求め、検量線を作成する。作成した検量線から、工程（I I）で得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量（M）へと換算する。

[0071] 工程（I V）は、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量（M）において、例えば図1に示すように、分子量（M）が15000Da以上の領域（x）の面積（X）を求める工程である。

また、工程（V）は、分子量（M）が15000Da未満の領域（y）の面積（Y）を求める工程である。

工程（V I）は、面積（X）と面積（Y）との面積比（X/Y）を求める

工程である。

[0072] 本発明の導電性高分子は、上述した評価方法により算出した面積比（ X/Y ）が1.20以上である場合が好ましい。面積比（ X/Y ）が1.20以上であれば、高い導電性を示す。かかる理由は以下のように考えられる。

[0073] 導電性高分子には、その製造過程において副生するオリゴマー、未反応モノマー、不純物などの低分子量体が含まれている場合が多い。これら低分子量体は、導電性低下の原因となると考えられる。

面積（ Y ）は、分子量（ M ）が15000Da未満の領域の面積であり、この領域には主にオリゴマー、モノマー、不純物などの低分子量体が存在する。面積比（ X/Y ）が1.20以上であれば、導電性高分子に含まれる低分子量体の割合が少なく、導電性アニリン系ポリマーの分子量が高いため、高い導電性を示す。

なお、面積比（ X/Y ）の値が大きいほど、導電性高分子に含まれる低分子量体の割合が少ない。従って、面積比（ X/Y ）の値は大きくなるほど好ましく、具体的には1.30以上がより好ましく、1.50以上がさらに好ましい。

[0074] <導電性高分子（A）の製造方法>

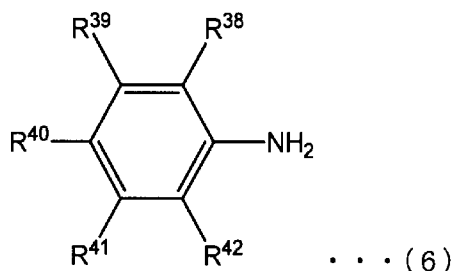
導電性高分子（A）は、アニリン誘導体を、塩基性化合物の存在下、酸化剤を用いて重合することで得られる。

本発明で用いるアニリン誘導体は、スルホン基及び／又はカルボキシ基を有し、このような酸性基置換アニリン誘導体としては、酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、及び置換アンモニウム塩よりなる群から選ばれる化合物が好ましい。

また、酸性基置換アニリンとしては、優れた導電性を発現し、且つ水溶性を向上させるという点を考慮すると、下記一般式（6）で表される化合物が好ましい。

[0075]

[化7]



[0076] 式(6)中、 $R^{38} \sim R^{42}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～24の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖又は分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子(−F、−Cl、−Br又はI)であり、 $R^{38} \sim R^{42}$ のうちの少なくとも一つは酸性基又はその塩である。

[0077] 前記一般式(6)で表される化合物の代表的なものは、スルホン基置換アニリン又はカルボキシ基置換アニリンであり、中でも、得られる導電性高分子の導電性や溶解性等の観点から、アミノ基に対して酸性基がo-位又はm-位に結合している化合物が好ましい。

[0078] スルホン基置換アニリンとして代表的なものは、アミノベンゼンスルホン酸類であり、具体的にはo-, m-, p-アミノベンゼンスルホン酸、アニリン-2, 6-ジスルホン酸、アニリン-2, 5-ジスルホン酸、アニリン-3, 5-ジスルホン酸、アニリン-2, 4-ジスルホン酸、アニリン-3, 4-ジスルホン酸などが好ましく用いられる。

[0079] アミノベンゼンスルホン酸類以外のスルホン基置換アニリンとしては、例えば、メチルアミノベンゼンスルホン酸、エチルアミノベンゼンスルホン酸、n-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、iso-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、n-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、sec-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、t-ブチルアミノベンゼンスルホン酸等のアルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸類；メトキシアミノベンゼンスルホン酸、エトキシアミノベンゼンスルホン酸、プロポキシアミノベンゼンスルホン酸等のアルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類；ヒドロキシ基置換アミ

ノベンゼンスルホン酸類；ニトロ基置換アミノベンゼンスルホン酸類；フルオロアミノベンゼンスルホン酸、クロロアミノベンゼンスルホン酸、ブロムアミノベンゼンスルホン酸等のハロゲン置換アミノベンゼンスルホン酸類などを挙げるができる。

これらの中では、導電性や溶解性に特に優れる導電性高分子が得られる点で、アルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸類、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、ヒドロキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、又は、ハロゲン置換アミノベンゼンスルホン酸類が好ましい。

これらのスルホン酸基置換アニリンはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0080] カルボキシ基置換アニリンとして代表的なものはアミノベンゼンカルボン酸類であり、具体的には *o*-, *m*-, *p*-アミノベンゼンカルボン酸、アニリン-2, 6-ジカルボン酸、アニリン-2, 5-ジカルボン酸、アニリン-3, 5-ジカルボン酸、アニリン-2, 4-ジカルボン酸、アニリン-3, 4-ジカルボン酸などが好ましく用いられる。

[0081] アミノベンゼンカルボン酸類以外のカルボキシ基置換アニリンとしては、例えば、メチルアミノベンゼンカルボン酸、エチルアミノベンゼンカルボン酸、*n*-プロピルアミノベンゼンカルボン酸、*i*s*o*-プロピルアミノベンゼンカルボン酸、*n*-ブチルアミノベンゼンカルボン酸、*sec*-ブチルアミノベンゼンカルボン酸、*t*-ブチルアミノベンゼンカルボン酸等のアルキル基置換アミノベンゼンカルボン酸類；メトキシアミノベンゼンカルボン酸、エトキシアミノベンゼンカルボン酸、プロポキシアミノベンゼンカルボン酸等のアルコキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類；ヒドロキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類；ニトロ基置換アミノベンゼンカルボン酸類；フルオロアミノベンゼンカルボン酸、クロロアミノベンゼンカルボン酸、ブロムアミノベンゼンカルボン酸等のハロゲン基置換アミノベンゼンカルボン酸類などが挙げられる。その他のカルボキシ基置換アニリンの中では、導電性や溶解性に特に優れる導電性高分子が得られる点で、アルキル基置換アミノ

ベンゼンカルボン酸類、アルコキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類又はハロゲン基置換アミノベンゼンスルホン酸類が実用上好ましい。

これらのカルボキシ基置換アニリンはそれぞれ1種単独で用いてもよいし、2種（異性体を含む。）以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

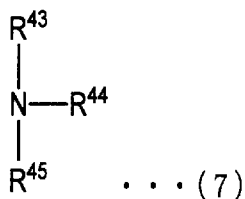
これら一般式（6）で表される酸性基置換アニリンの中でも、製造が容易な点で、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が特に好ましい。

[0082] 塩基性化合物としては、無機塩基、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類などが用いられる。

[0083] 無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの水酸化物の塩などが挙げられる。特に、得られるポリマーの導電性や溶解性等の観点から、水酸化ナトリウムを用いることが実用上好ましい。

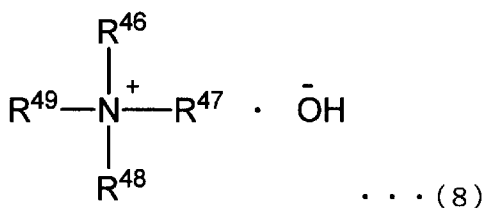
[0084] 脂式アミン類としては、下記一般式（7）で表される化合物、又は下記一般式（8）で表されるアンモニウムヒドロキシド化合物などが挙げられる。

[0085] [化8]



[0086] 式（7）中、 $R^{43} \sim R^{45}$ は、各々独立に、炭素数1～4のアルキル基である。

[0087] [化9]



[0088] 式(8)中、 $R^{46} \sim R^{49}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。

[0089] 環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体、並びにこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが挙げられる。

[0090] 環式不飽和アミン類としては、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体、並びにこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが挙げられる。

[0091] 塩基性化合物としては、無機塩基が好ましい。また、無機塩基以外の塩基性化合物の中では、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチルメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン等が好ましく用いられる。

無機塩類やこれらの塩基性化合物を用いれば、高導電性で、かつ高純度な導電性高分子を得ることができる。

これらの塩基性化合物はそれぞれ1種単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0092] 塩基性化合物の濃度は、反応性や導電性の観点から、 0.1 mol/L 以上が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 10.0 \text{ mol/L}$ であり、特に好ましくは $0.2 \sim 8.0 \text{ mol/L}$ である。

[0093] 前記酸性基置換アニリン誘導体(モノマー)と塩基性化合物の質量比は、反応性や導電性の観点から、モノマー：塩基性化合物=1：100~100：1であることが好ましく、10：100~100：10であることがより好ましく、10：90~90：10であることがさらに好ましく、10：20~10：5であることが特に好ましい。

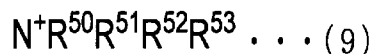
[0094] 酸性基置換アニリンと塩を形成できるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属とし

ては、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどが挙げられる。

[0095] 酸性基置換アニリンと塩を形成できる置換アンモニウムとしては、脂式アンモニウム類、環式飽和アンモニウム類、環式不飽和アンモニウム類などが挙げられる。

[0096] 前記脂式アンモニウム類としては、下記一般式（9）で表される。

[0097] [化10]



[0098] 式中、 $R^{50} \sim R^{53}$ は、水素、及び炭素数1～4のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれる基である。

[0099] 前記脂式アンモニウム類としては、具体的には、例えば、メチルアンモニウムなどの第一級アルキルアンモニウム、ジメチルアンモニウムなどの第二級アルキルアンモニウム、トリメチルアルキルアンモニウムなどの第三級アルキルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムなどの第四級アルキルアンモニウムなどを例示することができる。なかでも、溶解性の観点から、 $R^{33} \sim R^{36}$ の炭素数1～4の第三級アルキルアンモニウムの場合が最も好ましく、次いで $R^{33} \sim R^{36}$ の炭素数1～4の第二級アルキルアンモニウムの場合が好ましい。

[0100] 環式飽和アンモニウム類としては、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

環式不飽和アンモニウム類としては、ピリジニウム、 α -ピコリニウム、 β -ピコリニウム、 γ -ピコリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

[0101] 酸化剤としては、標準電極電位が0.6V以上である酸化剤であれば限定はないが、例えばペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム等のペルオキシ二硫酸類；過酸化水素等を用いることが好ましい。

これらの酸化剤は、それぞれ1種単独で用いてもよいし、2種以上を任意

の割合で混合して用いてもよい。

- [0102] 酸化剤の使用量は、前記モノマー 1 モルに対して 1～5 モルが好ましく、より好ましくは 1～3 モルである。

本発明においては、モノマーに対して酸化剤がモル比で等モル以上存在している系にて重合を行うことが重要である。また、触媒として、鉄、銅などの遷移金属化合物を酸化剤と併用することも有効である。

- [0103] 重合の方法としては、例えば、酸化剤溶液中にモノマーと塩基性化合物の混合溶液を滴下する方法、モノマーと塩基性化合物の混合溶液に酸化剤溶液を滴下する方法、反応容器等にモノマーと塩基性化合物の混合溶液と、酸化剤溶液を同時に滴下する方法などが挙げられる。

- [0104] 重合に使用する溶媒としては、水、又は水と水溶性有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶媒としては、水と混合するものであれば限定されず、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、3-ブタノール、*t*-ブタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブチノール、ベンジルアルコール、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等のアルコール類；エチ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エチルエーテル、メトキシメトキシエタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、グリセリルモノアセテート等の多価アルコール誘導体；アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

なお、溶媒として混合溶媒を用いる場合、水と水溶性有機溶媒との混合比は任意であるが、水：水溶性有機溶媒＝1：100～100：1が好ましい。

- [0105] 重合後は、通常、遠心分離器等の濾過器により溶媒を濾別する。さらに、必要に応じて濾過物を洗浄液により洗浄した後、乾燥させて、重合体（導電性高分子）を得る。

洗浄液としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、3-ブタノール、*t*-ブタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブチノール、ベンジルアルコール、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等のアルコール類；エチ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エチルエーテル、メトキシメトキシエタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、グリセリルモノアセテート等の多価アルコール誘導体；アセトン、アセトニトリル、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等が、高純度のものが得られるため好ましい。特にメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリルが効果的である。

[0106] 前記製造方法により得られる（可溶性アニリン系）導電性高分子（A）中の塩を形成している塩基性化合物の含有量が0.1質量%を超える場合には、後述するような精製等を行うことにより、前記塩基性化合物（塩）の含有量を0.1質量%以下にすることができる。導電性及び耐熱性の観点から、前記塩基性化合物の含有量は、0.1質量%以下が好ましい。

[0107] （精製工程）

前記製造方法により得られる導電性高分子（A）は未反応モノマー、低分子量物質及び不純物質などを含んでいる場合があり、導電性を阻害する要因となっていることから、これら不純物質などを除去することが望ましい。

未反応モノマーや低分子量物質などの不純物質を除去するには、前記導電性高分子の分散液又は溶解液を膜濾過する方法が好ましい。膜濾過する際に用いる溶媒としては、水、塩基性塩を含む水、酸を含む水、アルコールを含む水等の溶媒やそれらの混合物などを用いることができる。膜濾過に用いる分離膜としては、未反応モノマー、低分子量物質及び不純物質の除去効率を考慮すると、限外濾過膜が好ましい。

分離膜の材質としてはセルロース、セルロースアセテート、ポリスルホン

、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン等の高分子を用いた有機膜やセラミックスに代表される無機材料を用いた無機膜を用いることができ、通常、限外濾過膜の材質として使用するものであれば、特に制限はない。

さらに、前記製造方法により得られる導電性高分子（A）は酸化剤由来などの陽イオンと塩を形成しており、導電性を阻害する要因となっている。これら陽イオンを除去することで導電性を向上させることができる。

陽イオンなどの不純物を除去するには、導電性高分子の分散液又は溶解液を陽イオン交換樹脂に接触させる方法が好ましい。

陽イオン交換樹脂により不純物除去する場合、導電性高分子（A）を溶媒に分散又は溶解させた状態で用いる。

溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類；乳酸メチル、乳酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類、及びこれらを混合したものが好ましい。

[0108] 前記導電性高分子を前記溶媒に分散又は溶解させる際の濃度としては、工業性や精製効率の観点から、0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

[0109] 陽イオン交換樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、オルガノ株式会社製の「アンバーライト」などの強酸型の陽イオン交換樹脂が好ま

しい。

陽イオン交換樹脂の形態については特に限定されることなく、種々の形態のものを使用でき、例えば球状細粒、膜状や繊維状などが挙げられる。

導電性高分子に対する陽イオン交換樹脂の量は、導電性高分子100質量部に対して100～2000質量部が好ましく、500～1500質量部がより好ましい。陽イオン交換樹脂の量が1質量部未満であると、陽イオンなどの不純物が十分に除去されにくい。一方、陽イオン交換樹脂の量が1500質量部を超えると、導電性高分子の分散液又は溶解液に対し過剰量となるため、陽イオン交換樹脂に接触させて陽イオン交換処理した後の、分離液又は溶離液の回収が困難となる。

[0110] 導電性高分子の分散液又は溶解液と、陽イオン交換樹脂の接触方法としては、容器に導電性高分子の分散液又は溶解液と陽イオン交換樹脂を入れ、攪拌又は回転させることで、陽イオン交換樹脂と接触させる方法が挙げられる。

また、陽イオン交換樹脂をカラムに充填し、導電性高分子の分散液又は溶解液を、好ましくは $SV = 0.01 \sim 20$ 、より好ましくは $0.2 \sim 10$ の流量で通過させて、陽イオン交換処理を行う方法でもよい。

ここで、空間速度 $SV (1/h r) = \text{流量} (m^3/h r) / \text{濾材量} (\text{体積} : m^3)$ である。

[0111] 導電性高分子の分散液又は溶解液と、陽イオン交換樹脂を接触させる時間は、精製効率の観点から、0.1時間以上が好ましく、0.5時間以上がより好ましい。

なお、接触時間の上限値については特に制限されず、導電性高分子の分散液又は溶離液の濃度、陽イオン交換樹脂の量、後述する接触温度などの条件に併せて、適宜設定すればよい。

[0112] 導電性高分子の分散液又は溶解液と、陽イオン交換樹脂を接触させる際の温度は、工業的観点から、 $10 \sim 50^\circ C$ が好ましく、 $10 \sim 30^\circ C$ がより好ましい。

[0113] このようにして精製された導電性高分子は、オリゴマーやモノマーなどの低分子量体や、陽イオンなどの不純物が十分に除去されているので、より優れた導電性を示す。

[0114] <アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物（B）>

陽イオン交換樹脂への接触により精製された導電性高分子（A）にアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物（B）を添加することで加熱処理後の導電性の低下を抑制する。これは、導電性高分子（A）の側鎖が加熱によって熱分解するのをアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンが抑制するためと考えられる。

[0115] 前記アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物（B）としては、アルカリ金属水酸化物として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が、アルカリ土類金属水酸化物として、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等が挙げられる。

これらの水酸化物は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

[0116] アルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物（B）の含有量は、耐熱性や導電性の観点から、導電性高分子（A）のスルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する繰り返し単位（モノマーユニット）1モルに対して、0.2～0.65モルが好ましく、0.3～0.6モルがより好ましい。

[0117] <アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩及びハロゲン化物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物（C）>

精製して得られた前記導電性高分子（A）に前記化合物（C）を添加することで加熱処理後の導電性の低下を抑制することができる。

その理由として、導電性高分子（A）の側鎖が加熱によって脱離するのを、前記化合物（C）の金属イオンが抑制するためと考えられる。

[0118] 前記化合物（C）とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、

セシウム等のアルカリ金属類及び／又はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属類の酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩又はハロゲン化物である。

これらの中でも、反応性や経済性の面からリチウム、ナトリウム、マグネシウム又はカルシウムとの酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩又はハロゲン化物が好ましい。

また、取り扱い性の観点から、前記化合物の中でも、酢酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物が好ましい。

なお、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩及びハロゲン化物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物を、単に、アルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩（C）ということがある。

また、上記酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩又はハロゲン化物以外に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の硝酸塩であってもよい。

[0119] また、前記化合物（C）の添加量は、前記導電性高分子（A）のモノマー繰返し単位（モノマーユニット）1モルに対して、導電性や耐熱性の観点から、0.01～2.0モルが好ましく、0.1～1.5モルがより好ましく、0.2～1.0モルが特に好ましい。

[0120] <同一分子内に塩基性基及び2つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ、融点が30℃以上の化合物（D）>

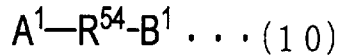
精製して得られた前記導電性高分子（A）に同一分子内に塩基性基及び2つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ、融点が30℃以上の化合物（D）を添加することで加熱処理後の導電性の低下を抑制することができる。

その理由として、導電性高分子（A）の側鎖が加熱によって脱離するのを、前記化合物（D）に含まれる塩基性基が抑制する、及び／又は、導電性高分子（A）に対して前記化合物（D）に含まれるヒドロキシ基がドーパ剤として働き導電性を向上するためと考えられる。

[0121] ここで、前記化合物（D）は、下記一般式（10）で表される化学構造を

有する。

[0122] [化11]



[0123] 式(10)中、 A^1 は、ヒドロキシ基であり、 B^1 は塩基性基であり、 R^{54} は有機基である。

[0124] ヒドロキシ基としては、ヒドロキシ基の状態であっても保護基で保護された状態であっても良い。保護基としては、例えば、アセチル基、トリメチルシリル基や t -ブチルジメチルシリル基等のシリル基、アセタール型保護基(例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基等)、ベンゾイル基等が挙げられる。また、アルコキシド基であっても良い。

[0125] 塩基性基としては、例えば、アレニウス塩基、ブレンステッド塩基、ルイス塩基、等で定義される塩基性基が挙げられる。

有機基としては、例えば、脂肪族、脂環式、芳香族、直鎖若しくは分岐鎖、飽和及び／又は不飽和の有機基が挙げられる。

[0126] 同一分子内に塩基性基と2つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ、融点が30°C以上の化合物(D)としては、例えば、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、3-アミノ-1,2-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン、3-[N-トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-2-アミノエタンスルホン酸、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸、N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-3-アミノプロパンスルホン酸、等が挙げられる。

また、一部の前記化合物(D)には、L体とD体の幾何異性体が存在する

が、L体とD体のどちらか一方を用いてもよく、L体とD体の種々の比率の混合物として用いてもよい。

また、一部の前記化合物(D)には、o-位とm-位とp-位の置換基位置異性体が存在するが、o-位とm-位とp-位のどちらか一方を用いてもよく、種々の比率の混合物として用いてもよい。

中でも、導電性や耐熱性の観点から、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-[N-トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル-2-アミノエタンスルホン酸がより好ましい。これらの化合物(D)は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

また、前記化合物(D)の含有量は、前記導電性高分子(A)のスルホン酸基及び/又はカルボキシ基を有する繰返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、導電性や耐熱性の観点から、0.01~0.65モルが好ましく、特に、0.05~0.45モルが好ましい。

[0127] 前記化合物(D)の融点は、日本工業規格「JIS K 0064」記載の「化学製品の融点及び溶融範囲測定方法」による測定方法で行うことが望ましい。又は、文献「ACROS ORGANICS (2004, vol. 4)」、「Aldrich (2005-2006, JAPAN)」、「The MERCK INDEX (TWELFTH EDITION)」若しくは「化学便覧 基礎編 日本化学会編(丸善出版)」に記載の融点である。

また、同一分子内に基性基及び2つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ、融点が30℃以上の化合物であって、上記測定方法以外の測定方法により測定した融点が30℃未満であっても、上記測定方法によれば、融点が30℃以上であれば、本発明の導電性組成物を構成する化合物(D)に含まれる。

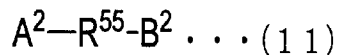
[0128] <同一分子内に酸性基及び塩基性基を少なくとも各々1種以上含む化合物(E)>

前記導電性高分子（A）に同一分子内に酸性基及び塩基性基を少なくとも1種以上含む化合物（E）を添加することで加熱処理後の導電性の低下を抑制することができる。

その理由として、導電性高分子（A）の側鎖が加熱によって脱離するのを、前記化合物（E）に含まれる塩基性基が抑制する、及び／又は、導電性高分子（A）に対して前記化合物（E）に含まれる酸性基がドーパ剤として働き導電性を向上するためと考えられる。

[0129] ここで、前記化合物（E）は、下記一般式（11）で表される化学構造を有する。

[0130] [化12]



[0131] 式（11）中、 A^2 は、酸性基であり、 B^2 は塩基性基であり、 R^{55} は有機基である。

[0132] 酸性基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基の有機酸基、リン酸、ホウ酸、クロム酸などの無機酸基等が挙げられる。

塩基性基としては、例えば、アレニウス塩基、ブレンステッド塩基、ルイス塩基、等で定義される塩基性基が挙げられる。

有機基としては、例えば、脂肪族、脂環式、芳香族、直鎖若しくは分岐鎖、飽和及び／又は不飽和の有機基が挙げられる。

同一分子内に酸性基及び塩基性基を少なくとも各々1種以上含む化合物（E）としては、例えば、グリシン、L-アラニン、 β -アラニン、4-アミノ酪酸、2-アミノメタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、2-アミノプロパンスルホン酸、サルコシン、4-ピペリジンカルボン酸、プロリン、2-ベンズイミダゾールプロピオン酸、ノルバリン、セリン、トレオニン、2-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン、チロシン、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-アラニン、イソセリン、4-アミノ-3-ヒドロキシ酪酸、ホモセリン、ヒスチジン、アスパラギン酸、システイン、システイン酸、リジン、アルギニ

ン、イミノ二酢酸、グルタミン酸、2-アミノアジピン酸、2,6-ジアミノピメリン酸、グアニジノ酢酸、チアゾリジン-2,4-ジカルボン酸、シスチン等が挙げられる。

また、一部の前記化合物(E)には、L体とD体の立体異性体や対掌体(エナンチオマー)が存在するが、L体とD体のどちらか一方を用いてもよく、L体とD体の種々の比率の混合物として用いてもよい。

中でも、導電性や耐熱性の観点から、2-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、イソセリン、セリン、システイン酸、アスパラギン酸、2-アミノエタンスルホン酸、グリシン、アラニン、ホモセリン、トレオニンが好ましく、2-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、イソセリン、セリン、システイン酸、アスパラギン酸、2-アミノエタンスルホン酸、グリシン、アラニン、ホモセリン、トレオニンがより好ましい。これらの化合物(E)は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

また、前記化合物(E)の含有量は、前記導電性高分子(A)のスルホン酸基及び/又はカルボキシ基を有する繰返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、耐熱性及び導電性の観点から、0.1~0.65モルが好ましく、特に、0.15~0.45モルが好ましい。

[0133] <同一分子内に2つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物(F)>

前記導電性高分子(A)に同一分子内に2つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物(F)を添加することで、加熱処理後の導電性の低下を抑制することができる。

その理由として、導電性高分子(A)の側鎖の酸性基が加熱によって脱離し、脱ドーパ状態となるのを、前記化合物(F)に含まれるジカルボン酸がドーパントとして働き導電性の低下を抑制するためと考えられる。

また、前記カルボン酸が塩を形成していた場合でも、ドーパントとして働くことから、塩を形成していない場合と同様の効果が得られると推測できる。

前記ジカルボン酸塩を添加することで、導電性高分子の側鎖の酸性基と塩

を形成し、熱脱離が抑制されるため、耐熱性の観点からは、塩を形成していることが好ましい。

[0134] 前記導電性組成物に用いられる分子内に2つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物（F）としては、脂肪族、脂環式、芳香族、直鎖若しくは分岐鎖、飽和及び不飽和のジカルボン酸、ヘテロ原子を含むジカルボン酸、ならびにポリカルボン酸から選択される。

[0135] 脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、オクタデカン二酸、エイコサン二酸などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

[0136] 脂環式ジカルボン酸としては、例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸などの脂環構造の炭素数が3～10である脂環式ジカルボン酸が挙げられる。

[0137] 芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの無置換又は種々の置換基で置換された炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

[0138] ヘテロ原子を含むジカルボン酸としては、例えば、ジグリコール酸、メチレンビス（グリコール酸）、エポキシコハク酸などのアルキルエーテルジカルボン酸、イミノ二酢酸などのイミンを含むジカルボン酸、2,2'-チオグリコール酸、3,3'-チオプロピレン酸、メチレンビス（チオグリコール酸）などのスルフィドを含むジカルボン酸などが挙げられる。

[0139] ポリカルボン酸としては、例えば、クエン酸などが挙げられる。

[0140] 前記ジカルボン酸は、無置換でも置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、フ

エノキシ基、アルキル基、アリール基、アセチル基、チオール基、ハロゲン基、シリル基、並びにナトリウム塩などのその塩などが挙げられる。

[0141] 脂肪族ジカルボン酸のアミノ基置換ジカルボン酸としては、例えば、2-メチルマロン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、2-アミノアジピン酸、2,6-ジアミノピメリン酸などが挙げられる。

[0142] また、一部のジカルボン酸には、トランス体とシス体の幾何異性体が存在するが、トランス体とシス体のどちらか一方を用いても良く、トランス体とシス体の種々の比率の混合物として用いても良い。

[0143] 前記導電性組成物に用いられる前記化合物(F)の含有量は、前記導電性高分子(A)のスルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する繰り返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、0.05~2.0モルが好ましく、0.1~1.5モルがより好ましく、0.1~1.0モルがさらに好ましく、0.1~0.75モルが特に好ましい。

[0144] 前記化合物(B)~(F)は、それぞれ一種で用いても良いし、導電性や耐熱性の観点から、目的の用途に合わせて2種以上を組み合わせて用いても良い。

[0145] また、上記導電性高分子(A)と、前記化合物(B)~(F)からなる各組成物は、製膜性の観点から、以下の溶剤(G)を含んでいることが好ましい。

[0146] <溶剤(G)>

溶剤(G)としては、導電性高分子(A)と前記化合物(B)、導電性高分子(A)と前記化合物(C)、導電性高分子(A)と前記化合物(D)、導電性高分子(A)と前記化合物(E)、又は導電性高分子(A)と前記化合物(F)を溶解するものであればよく、例えば、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。

混合溶媒を用いる場合、水と水溶性有機溶剤との混合比は特に限定されないが、水：水溶性有機溶剤=1：100~100：1の混合溶媒が好ましい。

水溶性有機溶剤は、水と混合するものであれば特に限定はない。水溶性有機溶剤として、具体的には、アセトニトリルやメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；*N*-メチルピロリドン、*N*-エチルピロリドン等のピロリドン類；*N*-メチルピロリドン、*N*-エチルピロリドン等のピロリドン類；乳酸メチル、乳酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類などが挙げられる。

これらの中でも、溶解性の観点から、アルコール類、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が好ましく、特にアルコール類が好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が好ましい。

[0147] 溶剤（G）としては、溶解性及び成膜性の観点から、水又は水とアセトニトリル、水とアルコール類との混合溶媒が好ましく、水又は水とアルコール類との混合溶媒がより好ましい。また、該混合溶媒は、水を50質量%以上含有することが好ましい。

[0148] なお、前記陽イオン交換後の導電性高分子は、水などの溶媒に分散又は溶解した状態であるので、エバポレータなどで溶媒を除去すれば固体状の導電性高分子が得られるが、溶媒に分散又は溶解した状態のまま用いてもよい。

導電性組成物中、成分（A）の含有量は、導電性や加工性の観点から、溶剤（G）100質量部に対して0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。濃度が高いほど十

分な膜厚の導電性高分子層を形成することができる。一方、濃度が低いほど溶液中の導電性高分子及び化合物が凝集するのを抑制でき、高粘度化しにくくなり、陽極酸化皮膜の微細な凹凸の内部に含浸しやすくなる。

[0149] <導電体製造>

本発明においては、前記導電性組成物を基材に塗布して塗膜を形成する工程と、必要であれば前記塗膜に対し、加熱処理を行う工程とを順次行うことにより導電体を製造することができる。

導電性組成物を塗工する基材としては、特に限定されず、高分子化合物、木材、紙材、金属、金属酸化物、セラミックス及びそれらフィルム又はガラス板などが用いられる。例えば、高分子化合物からなる基材としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート等のいずれか1種又は2種以上を含有する高分子フィルムなどが挙げられる。

[0150] これらの高分子フィルムは、少なくともその一つの面上に、前記導電性組成物からなる導電膜を形成させるため、該導電膜の密着性を向上させる目的で前記フィルム表面にコロナ表面処理又はプラズマ処理、あるいは紫外線オゾン処理が施されていることが好ましい。

[0151] 導電性組成物の塗工方法としては、一般に塗料の塗工に用いられる方法が利用できる。例えば、グラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、スプレーコーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

[0152] <導電性高分子層>

本発明において、導電性高分子層は、可溶性アニリン系導電性高分子と、分子内に2つ以上のカルボン酸もしくはその塩を有する化合物と、溶剤とを混合して得られた導電性組成物から形成される。

[0153] 導電性高分子層の形成方法としては、ディップコート法、刷毛塗り法、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、スプレーコート法、フローコート法、スクリーン法印刷、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法などが挙げられる。中でも、操作が容易である点で、ディップコート法が好ましい。

ディップコート法により導電性組成物を塗布する場合、作業性の観点から、導電性組成物への浸漬時間は、1～30分が好ましい。また、ディップコートする際に、減圧時にディップさせて常圧に戻す、あるいは、ディップ時に加圧するなどの方法も有効である。

[0154] 導電性高分子層を形成した後の乾燥方法としては、加熱乾燥が好ましいが、例えば、風乾や、スピンさせて物理的に乾燥させる方法などを用いてもよい。

また、乾燥条件は、前記導電性高分子(A)や前記化合物(B)～(F)、前記溶剤(G)の種類により決定されるが、通常、乾燥温度は乾燥性の観点から50℃～190℃が好ましく、乾燥時間は1～120分が好ましい。

[0155] 前記導電体はコンデンサ用途にも用いることができる。適用できるコンデンサには、アルミ電解コンデンサ、タンタルコンデンサ、固体電解コンデンサ等がある。例えば、固体電解コンデンサ用の固体電解質として導電性高分子を用いる巻回形コンデンサを製造する場合について説明する。

[0156] まず、誘電体酸化皮膜層を形成した陽極箔とエッチング処理あるいはエッチング後化成処理された陰極箔とをその間にセパレーターを介在させて巻回することによりコンデンサ素子を形成する。その後、この素子に前記導電性高分子からなる導電性高分子層を形成する。

導電性高分子層を形成する方法としては、導電性高分子の分散水溶液を陽極箔に又はコンデンサ素子に含浸させる方法が挙げられる。

次に、導電性高分子層上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層上にカーボン層を形成する。さらに、カーボン層上に銀ペーストを塗布し、所定の温度で乾燥させることによりカーボン層上に銀ペイント層を形成する。銀ペイント層に導電性接着剤を介して陰極端子を接続する。また、陽極箔に陽極端子を接続する。

その後、陽極端子及び陰極端子の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂を形成する。

以上の方法により、固体電解コンデンサが作製される。

[0157] <巻回型固体電解コンデンサの製造方法>

本発明の実施の形態において、巻回型固体電解コンデンサは、導電性高分子層の形成工程の他、公知の技術により製造される。

例えば、アルミニウム箔の表層近傍をエッチングにより多孔質体化した後、陽極酸化により陽極酸化皮膜を形成し、本実施の形態による導電性高分子層を含む固体電荷質を形成した後、陰極部を形成し、陽極部及び陰極部には外部端子を接続し外装を施して、本実施の形態にかかる巻回型固体電解コンデンサを得ることが出来る。

前記陽極酸化皮膜は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、ニッケル等の金属材料（皮膜形成金属）からなる電極（弁作用金属体）を陽極酸化して形成されたものである。多孔質の弁作用金属体を陽極酸化して形成される陽極酸化皮膜は、弁作用金属体の表面状態を反映し、表面が微細な凹凸構造と成っている。この凹凸の周期は弁作用金属体の種類などに依存するが、通常、200nm以下程度である。

また、凹凸を形成する凹部（細孔部）の深さは、弁作用金属体の種類などに特に依存しやすいので一概には決められないが、例えば、アルミニウムを用いる場合、凹部の深さは数十nm～1μm程度である。

[0158] <積層型固体電解コンデンサの製造方法>

本発明の実施の形態において、積層型固体電解コンデンサは、導電性高分子層の形成工程の他、公知の技術により製造される。

例えば、アルミニウム箔などの弁作用金属体の表層近傍をエッチングにより多孔質体化した後、陽極酸化により陽極酸化皮膜を形成する。ついで、陽極酸化皮膜上に導電性高分子層を形成した後、これをグラファイト液に浸漬させて、又はグラファイト液を塗布して導電性高分子層上にグラファイト層を形成し、さらにグラファイト層上に金属層を形成する。さらに、陰極部及び陽極部に外部端子を接続して外装することで、本実施の形態にかかる積層型固体電解コンデンサを得ることが出来る。

実施例

[0159] 以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例及び比較例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における評価方法は以下の通りである。

[0160] 面積比 (X/Y) の算出

まず、水 (超純水) とメタノールを、容積比が水 : メタノール = 8 : 2 となるように混合した混合溶媒に、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを、それぞれの固形分濃度が 20 mmol/L 、 30 mmol/L になるように添加して、溶離液を調製した。得られた溶離液は、 25°C での pH が 10.8 であった。

この溶離液に、導電性高分子溶液を固形分濃度が 0.1 質量% となるように溶解させ、試験溶液を調製した (工程 (I))。

得られた試験溶液について、フォトダイオードアレイ (PDA) 検出器が接続されたゲル浸透クロマトグラフを備えた高分子材料評価装置 (Waters 社製、「Waters Alliance 2695、2414 (屈折率計)、2996 (PDA)」) で、カラム (TSK-GEL ALPHA-M 7.8 × 300 mm 2本; 東ソー株式会社製) を用いて分子量分布を測定し、クロマトグラムを得た (工程 (II))。また、測定は、流速 0.6 mL/min 、カラム温度 40°C で行った。

ついで、得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量 (M) へと換算した (工程 (I I I))。具体的には、ピークトップ分子量が 206、1030、4210、13500、33500、78400、158000、2350000 のポリスチレンスルホン酸ナトリウムを標準試料として用い、試験溶液と同様にして、各標準試料を固形分濃度が 0.05 質量%、ただし、ピークトップ分子量が 206 の標準試料については固形して、各標準溶液について GPC により保持時間と分子量の関係を求め、検量線を作成した。作成した検量線から、工程 (I I) で得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量 (M) へと換算した。

そして、分子量 (M) が 15000 Da 以上の領域の面積 (X) と、15000 Da 未満の領域の面積 (Y) をそれぞれ求めた (工程 (I V)、(V))。

これら面積 (X) と面積 (Y) との面積比 (X/Y) を求めた (工程 (V I))。

[0161] 導電性高分子中の塩の含有量

導電性高分子中の塩を形成している塩基性化合物の含有量は、陽イオンクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。濃度は、検出されたピーク面積と既知濃度のトリエチルアミン及びアンモニア溶液のピーク面積とを比較して計算された。

カラム：TSK gel IC-Cation I/I カラム (東ソー製)

溶離液：1.0 mmol/L の硝酸溶液と 10 質量% のアセトニトリル溶液との混合溶液

導電性高分子濃度：1000 質量 ppm

流速：0.5 mL/min

注入量 30 μ L

温度 40 $^{\circ}$ C

[0162] 静電容量 (電気容量) 測定・等価直列抵抗測定

静電容量及び等価直列抵抗は、LCRメータ（アジレント・テクノロジー株式会社製E4980A プレシジョンLCRメータ）を用いて周波数120 Hzにて静電容量、100 kHzにて等価直列抵抗を測定した。

[0163] 導電性高分子の繰り返し単位（モノマーユニット）[mol]

導電性高分子の粉末に対し、粉末の重量を高分子の繰り返し単位の分子量で除して、導電性高分子の繰り返し単位（モノマーユニット）[mol]を求めた。

導電性高分子の分散液又は溶解液の場合、溶解液又は分散液を100℃で1時間乾燥し、残存した固形分を導電性高分子の粉末として、同様に導電性高分子の繰り返し単位（モノマーユニット）[mol]を求めた。

[0164] 体積抵抗率・導電率の評価

導電性組成物をマニュアルスピナーASC-4000 (Actes inc. 製)によりガラス基板上に塗布し、ホットプレート上で120℃、5分間乾燥し、更に180℃、60分間加熱乾燥し、膜厚が0.1 μm程度の導電体（塗膜）を作製した。

得られた導電体の表面抵抗値を、抵抗率計ロレスタGP（三菱化学社製）に直列四探針プローブを装着して、室温で測定した。膜厚はナノスケールハイブリッド顕微鏡VN-8000（キーエンス製）を用いて測定し、これに表面抵抗値を乗じて体積抵抗率を求めた。

また、この体積抵抗率の逆数を計算し、導電率を求めた。

[0165] 塗膜の性状の評価

導電性組成物2.5 mlを直径75 mmの時計皿に入れ、オーブンの中で150℃30分間乾燥することで、塗膜を作製した。

前記塗膜の性状を観察し、塗膜に割れや剥がれの有無を目視にて評価した。

[0166] 導電性組成物の調製

以下、実施例及び比較例における導電性組成物は、溶剤として水を用いて、導電性高分子（A）の濃度が、3～5質量%になるように調製した。

[0167] 融点 (°C)

以下、実施例及び比較例における化合物の融点 (°C) は、ACROS ORGANICS (2004, vol. 4)、Aldrich (2005-2006, JAPAN)、The MERCK INDEX (TWELFTH EDITION)

記載の値である。

[0168] [製造例 A 1 ; 導電性高分子 (A 1) の製造]

2-アミノアニソール-4-スルホン酸 1 mol を 0°C で、4 mol/L のトリエチルアミン水溶液 (水 : アセトニトリル = 3 : 7) 300 ml に溶解し、モノマー溶液を得た。

別途、ペルオキソ二硫酸アンモニウム 1 mol を水 / アセトニトリル = 3 : 7 の溶液 1 L に溶解し、酸化剤溶液を得た。

続いて、酸化剤溶液を 5°C に冷却しながら、酸化剤溶液中にモノマー溶液を滴下した。滴下終了後、25°C で 12 時間さらに攪拌した後、反応生成物を遠心濾過器にて濾別した。

さらに、反応生成物をメタノールにて洗浄した後、乾燥させ、前記式 (1) で表される繰り返し単位 (式 (1) 中、R¹ がスルホン酸基であり、R² ~ R³ が水素原子であり、R⁴ がメトキシ基である。) を有する導電性高分子の粉末 185 g を得た。

得られた導電性高分子中に含まれる塩を形成している塩基性化合物 (トリエチルアミン及びアンモニア) の含有量は 16.7 質量%であった。

[0169] 得られた導電性高分子 5 質量部を水 98 質量部に室温で溶解させ、導電性高分子 (A 1') 溶液を得た。

なお、「室温」とは、25°C のことである。

得られた導電性高分子 (A 1') 溶液 100 質量部に対して、50 質量部となるように酸性陽イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、「アンバーライト」) をカラムに充填し、該カラムに導電性高分子 (A 1') 溶液を SV = 8 の流量で通過させて陽イオン交換処理を行い、精製された導電性高分子 (

A 1) 溶液を得た。

得られた導電性高分子 (A 1) 溶液において、導電性高分子の割合は 4.5 質量%であった。また導電性高分子 (A 1) 溶液中に含まれる塩を形成している塩基性化合物 (トリエチルアミン及びアンモニア) の含有量は 0.1 質量%以下であった。

また、分子量 (M) は、24300 であり、 $X/Y = 0.98$ であった。

[0170] [製造例 B 1 ; 導電性高分子 (A 2) の製造]

水/アセトニトリル (体積比 1/1) 混合液 150 ml にペルオキシ二硫酸アンモニウム 200 mmol と硫酸 1.0 g を溶解させた溶液をエチレングリコールを用いたバスで 0°C に冷却し、攪拌動力 0.7 kW/m³ 下、2-アミノアニソール-4-スルホン酸 200 mmol とトリエチルアミン 200 mmol を水/アセトニトリル (体積比 1/1) 混合液 150 ml に溶解させた溶液を 200 mmol/hr で滴下した。

滴下終了後、攪拌下 2 時間冷却を保持したのち、反応生成物を冷却下で減圧濾過装置にて濾別し、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、導電性高分子の粗ポリマーを得た。

得られた粗ポリマー 20 g を 400 ml の水で溶解し、酸性陽イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、「アンバーライト」) 100 ml をカラムに充填し、該カラムに前記粗ポリマー溶液を $SV = 0.3$ の流量で通過させて陽イオン交換処理を行い、精製された導電性高分子 (A 2) 溶液を得た。

得られた導電性高分子 (A 2) 溶液において、導電性高分子 (A 2) の割合は 4.5 質量%であった。また、得られた導電性高分子中に含まれる塩を形成している塩基性化合物の含有量は 0.1 質量%以下であった。

また、分子量 (M) は、34900 であり、 $X/Y = 1.24$ であった。

[0171] [製造例 C 1 ; 導電性高分子 (A 3) の製造]

水/アセトニトリル (体積比 1/1) 混合液 150 ml にペルオキシ二硫酸アンモニウム 200 mmol と硫酸 1.0 g を溶解させた溶液を、エチレングリコールを用いたバスで 0°C に冷却し、攪拌動力 0.7 kW/m³ 下、2-

アミノアニソール-4-スルホン酸 200 mmol と トリエチルアミン 200 mmol を水/アセトニトリル (体積比 1/1) 混合液 150 ml に溶解させた溶液を 200 mmol/hr で滴下した。

滴下終了後、攪拌下 2 時間冷却を保持したのち、反応生成物を冷却下で減圧濾過装置にて濾別し、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、導電性高分子の粗ポリマーを得た。

得られた粗ポリマー 20 g を 400 ml の水で溶解し、酸性陽イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、「アンバーライト」) 100 ml をカラムに充填し、該カラムに前記粗ポリマー溶液を SV=0.3 の流量で通過させて陽イオン交換処理を行い、精製された導電性高分子 (A3) 溶液を得た。

また、分子量 (M) は、36800 であり、X/Y=1.28 であった。

[0172] [製造例 D1 ; 導電性高分子 (A4) の製造]

水/アセトニトリル (体積比 1/1) 混合液 150 ml にペルオキシ二硫酸アンモニウム 200 mmol と硫酸 1.0 g を溶解させた溶液をエチレングリコールを用いたバスで内温 0°C に冷却し、攪拌動力 0.7 kw/m³ 下、2-アミノアニソール-4-スルホン酸 200 mmol と トリエチルアミン 200 mmol を水/アセトニトリル (体積比 1/1) 混合液 150 ml に溶解させた溶液を 200 mmol/hr で滴下した。

滴下終了後、攪拌下 2 時間冷却を保持したのち、反応生成物を冷却下で減圧濾過装置にて濾別し、メチルアルコールにて洗浄後乾燥し、導電性高分子の粗ポリマーを得た。

得られた粗ポリマー 20 g を 10 L の水で溶解し、固形分濃度が 0.2 質量% のポリマー溶液を調製した後、限外濾過ユニットを用い、固形分濃度が 3 質量% となるまで処理した。酸性陽イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、「アンバーライト」) 100 ml をカラムに充填し、該カラムに前記処理溶液を SV=0.3 の流量で通過させて陽イオン交換処理を行い、精製された導電性高分子 (A4) 溶液を得た。

また、分子量 (M) は、43600 であり、X/Y=1.51 であった。

[0173] [製造例 E 1 ; 導電性高分子 (A 5) の製造]

上記製造例 A 1 と同様の方法により、前記式 (1) で表される繰り返し単位 (式 (1) 中、 R^1 がスルホン酸基であり、 $R^2 \sim R^3$ が水素原子であり、 R^4 がメトキシ基である。) を有する導電性高分子 (A) の粉末 185 g を得た。

得られた導電性高分子中に含まれる塩を形成している塩基性化合物 (トリエチルアミン及びアンモニア) の含有量は 16.7 質量%であった

得られた導電性高分子 5 質量部を水 95 質量部に室温で溶解させ、導電性高分子 (A 5') を得た。

なお、「室温」とは、25°C のことである。

得られた導電性高分子 (A 5') 溶液 100 質量部に対して、50 質量部となるように酸性陽イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、「アンバーライト」) をカラムに充填し、該カラムに導電性高分子 (A 5') 溶液を $SV = 8$ の流量で通過させて陽イオン交換処理を行い、精製された導電性高分子 (A 5) 溶液を得た。

得られた導電性高分子 (A 5) 溶液において、導電性高分子の割合は 4.5 質量%であった。また導電性高分子 (A 5) 中に含まれる塩を形成している塩基性化合物 (トリエチルアミン及びアンモニア) の含有量は 0.1 質量%以下であった。

また、分子量 (M) は、21600 であり、 $X/Y = 0.89$ であった。

[0174] [製造例 F 1 ; 導電性高分子 (A 6) の製造]

2-アミノアニソール-4-スルホン酸 1 mol を 0°C で、4 mol/L のトリエチルアミン水溶液 (水 : アセトニトリル = 3 : 7) 300 ml に溶解し、モノマー溶液を得た。

別途、ペルオキソ二硫酸アンモニウム 1 mol を水 / アセトニトリル = 3 : 7 の溶液 1 L に溶解し、酸化剤溶液を得た。

続いて、酸化剤溶液を 5°C に冷却しながら、酸化剤溶液中にモノマー溶液を滴下した。滴下終了後、25°C で 12 時間さらに攪拌した後、反応生成物

を遠心濾過器にて濾別した。

さらに、反応生成物をメタノールにて洗浄した後、乾燥させ、前記式（1）で表される繰り返し単位（式（1）中、 R^1 がスルホン酸基であり、 $R^2 \sim R^3$ が水素原子であり、 R^4 がメトキシ基である。）を有する導電性高分子の粉末185gを得た。

得られた導電性高分子中に含まれる塩を形成している塩基性化合物（トリエチルアミン及びアンモニア）の含有量は16.7質量%であった。

得られた導電性高分子5質量部を水95質量部に室温で溶解させ、導電性高分子（A6'）溶液を得た。

なお、「室温」とは、25℃のことである。

得られた導電性高分子（A6'）溶液100質量部に対して、50質量部となるように酸性陽イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製、「アンバーライト」）をカラムに充填し、該カラムに導電性高分子（A6'）溶液を $SV=8$ の流量で通過させて陽イオン交換処理を行い、精製された導電性高分子（A6）溶液を得た。

得られた導電性高分子（A6）溶液において、導電性高分子の割合は4.5質量%であった（溶剤100質量部に対して、4.7質量部）。また導電性高分子（A6）中に含まれる塩を形成している塩基性化合物（トリエチルアミン及びアンモニア）の含有量は0.1質量%以下であった。

また、分子量（M）は、21800であり、 $X/Y=1.11$ であった。

[0175] <前記導電性高分子（A）と前記化合物（B）を含有する導電性組成物>

[実施例1-1～1-9]

製造例B1で得た導電性高分子（A2）溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、表1に示す配合量で塩基性化合物としてアルカリ金属水酸化物（B）（[実施例1-1～1-8]）、アルカリ土類金属水酸化物（B）[実施例1-9]を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃、5分間乾燥し、更に180℃、60分間

加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の体積抵抗値及び導電率を表 1 に併せて示す。

[0176] [比較例 1-1~1-3]

導電性高分子 (A 2) 溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット 1 つに対して、表 1 に示す配合量でアルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物以外の塩基性化合物を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で 120°C、5 分間乾燥し、更に 180°C、60 分間加熱乾燥し、導電体を形成した。得られた導電体の体積抵抗値及び導電率を表 1 に併せて示す。

[0177] [表 1]

	化合物 (B)	化合物 (B) の添加量 (対導電性高分子 の繰り返し単位 mol) [mol]	体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		導電率 [S/cm]	耐熱性 評価
			120°C × 5min	180°C × 60min		
実施例 1-1	水酸化リチウム LiOH	0.2	0.08	11.1	0.09	B
実施例 1-2	水酸化リチウム LiOH	0.5	0.19	0.9	0.95	A
実施例 1-3	水酸化ナトリウム NaOH	0.2	0.07	9.1	0.11	B
実施例 1-4	水酸化ナトリウム NaOH	0.5	0.21	1.5	0.69	A
実施例 1-5	水酸化カリウム KOH	0.2	0.07	9.9	0.10	B
実施例 1-6	水酸化カリウム KOH	0.5	0.19	1.6	0.61	A
実施例 1-7	水酸化セシウム CsOH	0.2	0.08	12.5	0.08	B
実施例 1-8	水酸化セシウム CsOH	0.5	0.21	1.8	0.57	A
実施例 1-9	水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$	0.25	0.24	2.4	0.41	A
比較例 1-1	-	0	0.05	156.3	0.01	C
比較例 1-2	トリエチルアミン	0.5	0.14	43.5	0.02	C
比較例 1-3	アンモニア水溶液	0.5	0.12	81.3	0.01	C

[0178] 表 1 中の耐熱性の評価は、下記基準 1 及び 2 で行った。

(耐熱性評価基準 1)

A : 120℃×5分間加熱乾燥した時の体積抵抗率に比べ、更に180℃×60分間加熱乾燥した時の体積抵抗率の増加が、100倍未満である。

B : 120℃×5分間加熱乾燥した時の体積抵抗率に比べ、更に180℃×60分間加熱乾燥した時の体積抵抗率の増加が、100以上かつ250倍未満である。

C : 120℃×5分間加熱乾燥した時の体積抵抗率に比べ、更に180℃×60分間加熱乾燥した時の体積抵抗率の増加が、250倍以上である。

[0179] (耐熱性評価基準2)

A : 基準となる [比較例1-1] の導電率に比べ、導電率が20倍以上である。

B : 基準となる [比較例1-1] の導電率に比べ、導電率が3倍以上かつ20倍未満である。

C : 基準となる [比較例1-1] の導電率に比べ、導電率が3倍未満である。

[0180] 評価基準1及び2に基づく、耐熱性評価は、表1に示すように、いずれも同じ結果となった。

表1より、アルカリ金属水酸化物を添加した実施例1-1~1-8と、アルカリ土類金属水酸化物を添加した実施例1-9では、加熱しても導電率の低下が抑制され、加熱後の導電体でも優れた導電性及び耐熱性を示した。

一方、塩基性化合物無添加の比較例1-1、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物以外の塩基性化合物を用いた比較例1-2及び1-3は、加熱により導電率が低下し、加熱後の導電体では、実施例と比較して、導電性も耐熱性も悪かった。

[0181] また、導電性組成物における化合物(B)の含有量と、得られた導電体の体積抵抗値及び導電率との関係を表2に示す。化合物(B)の代表例として、水酸化リチウムを用いた。

導電性組成物溶液の調製、及び導電体の形成は、実施例1-1~1-9と同様の方法、条件で行った。

[0182] [表2]

	水酸化リチウム(LiOH) の添加量 (対導電性高分子 の繰り返し単位mol) [mol]	体積抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		導電率 [S/cm]
		120°C×5min	180°C×60min	
実施例1-1	0.2	0.08	11.1	0.09
実施例1-10	0.3	0.13	5.62	0.18
実施例1-11	0.4	0.16	1.64	0.52
実施例1-2	0.5	0.19	0.9	0.95
実施例1-12	0.6	0.26	0.59	1.48
比較例1-4	0.0	0.05	156.3	0.01
比較例1-5	0.7	0.32	6.48	0.05
比較例1-6	1.0	935	1205	0.001

[0183] 表2より、0.2~0.6molの水酸化リチウムを含有する導電性組成物を用いた、実施例1-1、1-2、1-10、1-11、及び1-12は、加熱しても導電率の低下が抑制された。

一方、水酸化リチウムを添加していない比較例1-4、0.7mol~1.0molの水酸化リチウムを含有する導電性組成物を用いた、比較例1-5及び1-6は、加熱により導電率が低下した。

[0184] [実施例1-13、1-14]

製造例A1で得た導電性高分子(A1)溶液と製造例B1で得た導電性高分子(A2)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、下記表3に示す配合量で、アルカリ金属水酸化物の代表例として、水酸化リチウムを添加し、導電性組成物を調整した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120°C、5分間乾燥し、更に180°C、60分間加熱乾燥し、導電体を形成した。得られた導電体の体積抵抗値及び導電率を表3に併せて示す。

[0185]

[表3]

	導電性高分子 (X/Y)	添加化合物(B)	添加量 (対導電性高 分子の繰り返 し単位1mol) [mol]	導電率 (180°C×60min 加熱後) [S/cm]
実施例1-1	1.24	水酸化リチウム	0.2	0.09
実施例1-2	1.24	水酸化リチウム	0.5	0.95
実施例1-13	0.98	水酸化リチウム	0.2	0.07
実施例1-14	0.98	水酸化リチウム	0.5	0.85

[0186] 表3より、導電性高分子(A)をGPC測定した場合の上記面積比(X/Y)が、X/Y比1.20以上の導電性高分子(A2)を用いた実施例1-1及び1-2は、X/Y比1.20以下の導電性高分子(A1)を用いた実施例1-13及び1-14よりも、加熱後の導電性が高かった。

[0187] <前記導電性高分子(A)と前記化合物(C)を含有する導電性組成物>
[実施例2-1~2-14]

製造例B1で得た導電性高分子(A2)溶液を用い、導電性高分子の繰り返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、表4に示す量のアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩(C)を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピコートターを用いて塗布し、ホットプレート上で、120°Cで10分間乾燥した後、180°Cで60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表4に示す。

[0188] [比較例2-1]

導電性高分子(A2)溶液をガラス基板上にスピコートターを用いて塗布し、ホットプレート上で、120°Cで10分間乾燥した後、180°Cで60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表4に示す。

[0189] [比較例2-2~2-3]

導電性高分子（A2）溶液を用い、導電性高分子の繰り返し単位（モノマーユニット）1モルに対して、表4に示す量の塩基性化合物としてトリエチルアミン、アンモニア水を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で、120℃で10分間乾燥した後、180℃で60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表4に示す。

[0190] [表4]

	添加化合物 (C)	添加量 (対導電性高分子の繰り返し単位1mol)[mol]	導電率 (180℃×60min加熱後) [S/cm]	耐熱性 評価
実施例2-1	酢酸リチウム	0.25	0.17	B
実施例2-2	酢酸リチウム	0.5	1.06	A
実施例2-3	酢酸ナトリウム	0.25	0.19	B
実施例2-4	酢酸ナトリウム	0.5	0.83	A
実施例2-5	酢酸カリウム	0.25	0.13	B
実施例2-6	酢酸カリウム	0.5	0.47	A
実施例2-7	炭酸リチウム	0.25	1.04	A
実施例2-8	炭酸ナトリウム	0.25	0.80	A
実施例2-9	炭酸カリウム	0.25	0.21	A
実施例2-10	三リン酸五ナトリウム	0.3	0.32	A
実施例2-11	臭化リチウム	0.25	0.20	A
実施例2-12	臭化リチウム	0.5	0.49	A
実施例2-13	臭化リチウム	0.75	0.98	A
実施例2-14	臭化リチウム	2	0.10	B
比較例2-1	—	—	0.01	C
比較例2-2	トリエチルアミン	0.5	0.02	C
比較例2-3	アンモニア水溶液	0.5	0.01	C

[0191] 表4中の耐熱性の評価は、下記基準で行った。なお、導電率評価において

、導電性高分子（A）及び溶剤（G）のみ含む組成物（比較例2-1）を基準とする相対的な評価を行った。

A：基準となる〔比較例2-1〕の導電率に比べ、導電率が20倍以上である。

B：基準となる〔比較例2-1〕の導電率に比べ、導電率が3倍以上かつ20倍未満である。

C：基準となる〔比較例2-1〕の導電率に比べ、導電率が3倍未満である。

[0192] 表4より、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩及びハロゲン化物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物（C）を添加した実施例2-1～2-14では、180℃で60分間加熱した場合でも、高い導電率を維持することができ、導電性、耐熱性に優れることが示された。

一方、化合物（C）無添加の比較例2-1、化合物（C）の代わりにトリエチルアミンやアンモニアを添加した比較例2-2、2-3は、180℃で60分間加熱すると、実施例と比べて導電率が低く、耐熱性が低いことが示された。

[0193] [実施例2-1～2-4、実施例2-15～18]

製造例A1で得た導電性高分子（A1）溶液と製造例B1で得た導電性高分子（A2）溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、下記表3に示す配合量で、前記化合物（C）の代表例として、酢酸リチウム、酢酸ナトリウムを添加し、導電性組成物を調整した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃、5分間乾燥し、更に180℃、60分間加熱乾燥し、導電体を形成した。得られた導電体の体積抵抗値及び導電率を表3に併せて示す。

[0194]

[表5]

	導電性高分子 (X/Y)	添加化合物(C)	添加量 (対導電性高分子の 繰り返し単位1mol) [mol]	導電率 (180°C× 60min加熱後) [S/cm]
実施例2-1	1.24	酢酸リチウム	0.25	0.17
実施例2-2	1.24	酢酸リチウム	0.5	1.06
実施例2-3	1.24	酢酸ナトリウム	0.25	0.19
実施例2-4	1.24	酢酸ナトリウム	0.5	0.83
実施例2-15	0.98	酢酸リチウム	0.25	0.14
実施例2-16	0.98	酢酸リチウム	0.5	0.90
実施例2-17	0.98	酢酸ナトリウム	0.25	0.16
実施例2-18	0.98	酢酸ナトリウム	0.5	0.73

[0195] 表5より、導電性高分子(A)をGPC測定した場合の上記面積比(X/Y)が、X/Y比1.20以上の導電性高分子(A2)を用いた実施例2-1~2-4は、X/Y比1.20以下の導電性高分子(A1)を用いた実施例2-15~2-18よりも、加熱後の導電性が高かった。

[0196] <前記導電性高分子(A)と前記化合物(D)を含有する導電性組成物>
[実施例3-1~3-17]

製造例F1で得た導電性高分子(A6)溶液を用い、導電性高分子の繰り返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、表F1に示す量の同一分子内に塩基性基と2つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ融点30°C以上の化合物(D)を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で、120°Cで10分間乾燥した後、160°Cで60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表6に示す。

[0197] また、表6中の実施例3-2で得られた前記導電性組成物溶液2.5mlを直径75mmの時計皿に入れ、オーブンの中で150°C30分間乾燥することで、塗膜を作製した。この塗膜の性状を観察した時の割れや剥がれの有

無を表6に示す。

[0198] [比較例3-1]

導電性高分子(A6)溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で、120℃で10分間乾燥した後、160℃で60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表6に示す。

また、前記導電性高分子(A6)溶液2.5mlを直径75mmの時計皿に入れ、オープンの中で150℃30分間乾燥することで、塗膜を作製した。この塗膜の性状を観察した時の割れや剥がれの有無を表7に示す。

[0199] [比較例3-2~3-4]

導電性高分子(A6)溶液を用い、導電性高分子の繰り返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、表6に示す量の塩基性基のみを持つ化合物としてアンモニア水、トリエチルアミン、ヒドロキシ基のみを持つ化合物として2-メトキシエタノールを添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で、120℃で10分間乾燥した後、160℃で60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表6に示す。

[0200]

[表6]

	添加化合物	添加量 (対導電性 高分子 の繰り返し 単位1mol)	導電率 [S/cm]	耐熱性 評価	融点 (°C)
実施例3-1	2-アミノ-1,3-プロパンジオール	0.3	1.20	A	52-56
実施例3-2	トリス(ヒドロキシメチル)アミン <Tris-base>	0.3	1.26	A	167-172
実施例3-3	トリス(ヒドロキシメチル)アミン <Tris-base>	0.5	0.94	A	167-172
実施例3-4	2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール	0.3	0.88	A	100-110
実施例3-5	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	0.3	0.74	A	100-110
実施例3-6	N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)グリシン	0.3	0.31	B	190
実施例3-7	3-[N-トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミノ]- 2-ヒドロキシプロパンスルホン酸	0.3	1.16	A	224-229
実施例3-8	N-トリス(ヒドロキシメチル)メチル -2-アミノエタンスルホン酸	0.3	0.57	A	220
比較例3-1	—	0	0.06	C	—
比較例3-2	トリエチルアミン	0.5	0.06	C	-115
比較例3-3	NH ₃ aq	0.5	0.09	C	-77.7
比較例3-4	2-メキシタノール	0.5	0.10	C	-85

[0201] 表6中の耐熱性の評価は、下記基準で行った。なお、導電率評価において、導電性高分子(A)及び溶剤(G)のみを含む組成物(比較例3-1)を基準とする相対的な評価を行った。

A: 基準となる[比較例3-1]の導電率に比べ、導電率が10倍以上である。

B: 基準となる[比較例3-1]の導電率に比べ、導電率が2倍以上かつ10倍未満である。

C: 基準となる[比較例3-1]の導電率に比べ、導電率が2倍未満である。

[0202] 表6より、同一分子内に塩基性基と2つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ融点30°C以上の化合物(D)を添加した実施例3-1~3-8では、16

0℃で60分間加熱した場合でも、高い導電率を維持することができ、導電性、耐熱性に優れることが確認された。

一方、前記化合物(D)無添加の比較例3-1、塩基性基のみを持つ化合物を添加した比較例3-2~3-3、ヒドロキシ基のみを持つ化合物を添加した比較例3-4は、160℃で60分間加熱した後では、実施例と比較して、導電性も耐熱性も悪かった。

[0203] [表7]

	添加化合物	添加量 (対導電性 高分子 の繰り返し 単位1mol)	塗膜の割 れ	塗膜の剥 がれ
実施例3-9	トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	0.3	無	無
比較例3-6	—	0	有	有

[0204] 表7より、同一分子内に塩基性基と2つ以上のヒドロキシ基を含み、かつ融点30℃以上の化合物(D)を添加した実施例3-9では、150℃で30分間加熱乾燥しても塗膜の性状は良好で、優れた塗膜性を示した。

一方、前記化合物(D)無添加の比較例3-6は、150℃30分間加熱乾燥により、塗膜の性状に割れや剥がれが観察され、実施例と比較して、塗膜性は悪かった。

以上より、本発明により、耐熱性だけでなく、成膜性にも優れた導電体を得ることができる。

[0205] [実施例3-10~3-12]

製造例D1で得た導電性高分子(A4)溶液と製造例F1で得た導電性高分子(A6)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、下記表8に示す配合量で、前記化合物(D)の代表例として、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールを添加し、導電性組成物を調整した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布

し、ホットプレート上で120℃、5分間乾燥し、更に180℃、60分間加熱乾燥し、導電体を形成した。得られた導電体の体積抵抗値及び導電率を表8に併せて示す。

[0206] [表8]

	導電性高分子 (X/Y)	添加化合物(C)	添加量 (対導電性高分子の 繰り返し単位1mol) [mol]	導電率 (180℃× 60min加熱後) [S/cm]
実施例3-10	1.51	トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	0.3	1.51
実施例3-11	1.51	トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	0.5	1.22
実施例3-12	1.51	2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール	0.3	1.14
実施例3-2	1.11	トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	0.3	1.26
実施例3-3	1.11	トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	0.5	0.94
実施例3-4	1.11	2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール	0.3	0.88

[0207] 表8より、導電性高分子(A)をGPC測定した場合の上記面積比(X/Y)が、X/Y比1.20以上の導電性高分子(A4)を用いた実施例3-10~3-12は、X/Y比1.20以下の導電性高分子(A6)を用いた実施例3-2~3-4よりも、加熱後の導電性が高かった。

[0208] <前記導電性高分子(A)と前記化合物(E)を含有する導電性組成物>
[実施例4-1~4-22]

製造例E1で得た導電性高分子(A5)溶液を用い、導電性高分子の繰り返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、表9に示す量の同一分子内に酸性基及び塩基性基を少なくとも各々1種以上含む化合物(E)を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃、10分間乾燥した後、160℃、60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表9に示す。

[0209] [比較例4-1]

導電性高分子(A5)溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃、10分間乾燥した後、160℃、60分

間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表9に示す。

[0210] [比較例4-2~4-5]

導電性高分子(A5)溶液を用い、導電性高分子の繰り返し単位(モノマーユニット)1モルに対して、表9に示す量の塩基性基のみを有する化合物としてアンモニア水、トリエチルアミン、酸性基のみを持つ化合物として酢酸、p-トルエンスルホン酸を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃、10分間乾燥した後、160℃、60分間加熱処理し、導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表9に示す。

[0211]

[表9]

	添加化合物	添加量 (対導電性高 分子の繰り返 し単位1mol) [mol]	導電率 [S/cm]	耐熱性 評価
実施例4-1	L-システイン酸	0.3	0.45	A
実施例4-2	L-システイン酸	0.6	0.58	A
実施例4-3	L-セリン	0.3	0.66	A
実施例4-4	L-セリン	0.6	0.20	B
実施例4-5	L-アスパラギン酸	0.3	0.29	A
実施例4-6	L-アスパラギン酸	0.6	0.17	B
実施例4-7	β -アラニン	0.3	0.23	B
実施例4-8	2-アミノエタンカルボン酸	0.3	0.25	A
実施例4-9	グリシン	0.3	0.29	A
実施例4-10	L-アラニン	0.3	0.28	A
実施例4-11	4-アミノ酪酸	0.3	0.16	B
実施例4-12	L-リジン	0.1	0.15	B
実施例4-13	L-アルギニン	0.1	0.17	B
実施例4-14	L-ヒスチジン	0.1	0.14	B
実施例4-15	L-ホモセリン	0.3	0.33	A
実施例4-16	サルコシン	0.3	0.21	B
実施例4-17	イミノ酢酸	0.3	0.18	B
実施例4-18	2-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン	0.3	0.22	B
実施例4-19	L-トレオニン	0.3	0.39	A
実施例4-20	L-イソセリン	0.3	0.38	A
実施例4-21	L-プロリノール	0.3	0.65	A
実施例4-22	チラミン	0.3	0.42	B
比較例4-1	—	0	0.05	C
比較例4-2	トリエチルアミン	0.5	0.05	C
比較例4-3	NH ₃ aq	0.5	0.09	C
比較例4-4	酢酸	0.5	0.07	C
比較例4-5	p-トルエンカルボン酸	0.5	0.02	C

[0212] 表9中の耐熱性の評価は、下記基準で行った。

A：基準となる[比較例4-1]の導電率に比べ、導電率が5倍以上であ

る。

B：基準となる〔比較例4-1〕の導電率に比べ、導電率が2倍以上かつ5倍未満である。

C：基準となる〔比較例4-1〕の導電率に比べ、導電率が2倍未満である。

[0213] 表9より、同一分子内に酸性基及び塩基性基を少なくとも各々1種以上含む化合物(E)を添加した実施例4-1~4-22では、160℃で60分間加熱しても導電率は高く、優れた導電性及び耐熱性を示した。

一方、同一分子内に酸性基及び塩基性基を少なくとも各々1種以上含む化合物(E)無添加の比較例4-1、塩基性基のみを有する化合物を添加した比較例4-2及び4-3、酸性基のみを有する化合物を添加した比較例4-4及び4-5は、160℃で60分間加熱により導電率が低下し、実施例と比較して、導電性も耐熱性も悪かった。

[0214] [実施例4-1~4-4、実施例4-23~4-26]

製造例D1で得た導電性高分子(A4)溶液と製造例E1で得た導電性高分子(A5)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、下記表10に示す配合量で、前記化合物(E)の代表例として、L-システイン酸、L-セリンを添加し、導電性組成物を調整した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃、5分間乾燥し、更に180℃、60分間加熱乾燥し、導電体を形成した。得られた導電体の体積抵抗値及び導電率を表10に併せて示す。

[0215]

[表10]

	導電性高分子 (X/Y)	添加化合物(C)	添加量 (対導電性高分子の 繰り返し単位1mol) [mol]	導電率 (180°C× 60min加熱後) [S/cm]
実施例4-23	1.51	L-システイン酸	0.3	1.88
実施例4-24	1.51	L-システイン酸	0.6	2.24
実施例4-25	1.51	L-セリン	0.3	1.37
実施例4-26	1.51	L-セリン	0.6	0.80
実施例4-1	0.89	L-システイン酸	0.3	0.45
実施例4-2	0.89	L-システイン酸	0.6	0.58
実施例4-3	0.89	L-セリン	0.3	0.66
実施例4-4	0.89	L-セリン	0.6	0.20

[0216] 表10より、導電性高分子(A)をGPC測定した場合の上記面積比(X/Y)が、X/Y比1.20以上の導電性高分子(A4)を用いた実施例4-23~4-26は、X/Y比1.20以下の導電性高分子(A5)を用いた実施例4-1~4-4よりも、加熱後の導電性が高かった。

[0217] <前記導電性高分子(A)と又は前記化合物(F)を含有する導電性組成物>

[実施例5-1~5-17]

製造例D1で得た導電性高分子(A4)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1モルに対して、表11に示す配合量で、同一分子内に2つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物(F)を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

[0218] 前記の通り調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120°C×10分間、又は180°C×60分間加熱乾燥し導電体を形成した。得られた導電体の導電率を表11又は表12に併せて示す。

[0219] [比較例5-1~5-4]

導電性高分子(A4)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1モ

ルに対して、表 1 1 又は表 1 2 に示す配合量で酸性化合物を添加した以外は、実施例と同様に行った。

得られた導電体の導電率を表 1 1 又は表 1 2 に併せて示す。

[0220] [表11]

	添加化合物	添加量 (対導電性高分子の繰 り返し単位1mol)[mol]	導電率 [S/cm]	耐熱性 評価
			120°C × 10min	
実施例5-1	シュウ酸	0.2	28.12	A
実施例5-2	シュウ酸	0.5	28.2	A
実施例5-3	シュウ酸	0.75	17.43	B
実施例5-4	シュウ酸	1	17.15	B
実施例5-5	マロン酸	0.2	16.56	B
実施例5-6	コハク酸	0.2	22.15	A
実施例5-7	マレイン酸	0.2	16.27	B
実施例5-8	グリコール酸	0.2	18.11	B
比較例5-1	—	—	7.15	C
比較例5-2	酢酸	0.2	8.9	C
比較例5-3	p-トルエンスルホン酸	0.2	膜不形成	C

[0221] 表 1 1 中の耐熱性の評価は、下記基準で行った。

A : 1 2 0 ° C × 1 0 分間加熱乾燥した時の導電率が 2 0 S / c m 以上である。

B : 1 2 0 ° C × 1 0 分間加熱乾燥した時の導電率が 1 0 S / c m 以上かつ 2 0 S / c m 未満である。

C : 1 2 0 ° C × 1 0 分間加熱乾燥した時の導電率が 1 0 S / c m 未満である。

[0222] 表 1 1 より、同一分子内に 2 つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物 (F) を含む導電性組成物を用いた実施例 5 - 1 ~ 5 - 8 は、 1 2 0 ° C × 1 0 分間加熱しても 1 0 S / c m 以上の導電率を有し、耐熱性及び導電性に

優れていた。

一方、前記化合物（F）を添加していない比較例5-1、同一分子内に1つのカルボン酸を有する化合物を添加した比較例5-2及び5-3は、120°Cで10分間加熱後の導電率が10 S/cm未満であり、耐熱性及び導電性が低かった。

[0223] [表12]

	添加化合物	添加量 (対導電性高分子の 繰り返し単位1mol) [mol]	導電率 [S/cm]	耐熱性 評価(1)	耐熱性 評価(2)
			180°C x 60min		
実施例5-9	シュウ酸	0.2	0.049	C	B
実施例5-10	シュウ酸	0.5	0.054	C	B
実施例5-11	シュウ酸	0.75	0.042	C	B
実施例5-12	シュウ酸二ナトリウム	0.2	0.35	B	A
実施例5-13	シュウ酸二ナトリウム	0.5	0.33	B	A
実施例5-14	シュウ酸二ナトリウム	0.75	0.26	B	A
実施例5-15	マレイン酸二ナトリウム	0.2	0.58	A	A
実施例5-16	マレイン酸二ナトリウム	0.5	0.66	A	A
実施例5-17	マレイン酸二ナトリウム	0.75	0.42	B	A
比較例5-4	—	—	0.005	D	C

[0224] 表12中の耐熱性評価(1)は、下記基準で行った。

A : 180°C×60分間加熱乾燥した時の導電率が0.5 S/cm以上である。

B : 180°C×60分間加熱乾燥した時の導電率が0.1 S/cm以上かつ0.5 S/cm未満である。

C : 180°C×60分間加熱乾燥した時の導電率が0.01 S/cm以上かつ0.1 S/cm未満である。

D : 180°C×60分間加熱乾燥した時の導電率が0.01 S/cm未満である。

[0225] 表12より、180℃で60分間加熱しても、前記化合物(F)を添加した実施例5-9~5-17は、無添加の比較例5-4と比較して、導電性が高かった。

特に、前記化合物(F)としてカルボン酸塩を用いた実施例5-12~5-17は、180℃で60分間加熱しても、比較例5-4と比較して、より導電性が高かった。

以上より、前記化合物(F)を含む導電性組成物は、高温下でも無添加の比較例5-1及び比較例5-4、前記化合物(F)以外の化合物を添加した比較例5-2及び5-3と比較して、高温下で加熱した後の導電性が高かった。

特に、前記化合物(F)としてカルボン酸塩を用いた場合、より高い温度で加熱しても、無添加の場合と比較して導電性は高かった。

[0226] また、実施例5-9~5-17、及び比較例5-4の以下の基準に基づく耐熱性評価(2)は、表12の通りであった。

表12中の耐熱性の評価は、下記基準で行った。

A: 基準となる180℃×60分間加熱乾燥した時の[比較例5-1]の導電率に比べ、180℃×60分間加熱乾燥した時の導電率が20倍以上である。

B: 基準となる180℃×60分間加熱乾燥した時の[比較例5-1]の導電率に比べ、180℃×60分間加熱乾燥した時の導電率が3倍以上かつ20倍未満である。

C: 基準となる180℃×60分間加熱乾燥した時の[比較例5-1]の導電率に比べ、180℃×60分間加熱乾燥した時の導電率が3倍未満である。

[0227] [実施例5-1~5-2、実施例5-18~5-19]

製造例A1で得た導電性高分子(A1)溶液と製造例D1で得た導電性高分子(A4)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、下記表13に示す配合量で、前記化合物(F)の代表例として、シュウ酸を

添加し、導電性組成物を調整した。

調製した導電性組成物溶液をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で120℃、5分間乾燥し、更に180℃、60分間加熱乾燥し、導電体を形成した。得られた導電体の体積抵抗値及び導電率を表13に併せて示す。

[0228] [表13]

	導電性高分子 (X/Y)	添加化合物(F)	添加量 (対導電性高分子の 繰り返し単位1mol) [mol]	導電率 (180℃× 60min加熱後) [S/cm]
実施例5-1	1.51	シュウ酸	0.2	0.049
実施例5-2	1.51	シュウ酸	0.5	0.054
実施例5-18	0.98	シュウ酸	0.2	0.039
実施例5-19	0.98	シュウ酸	0.5	0.03

[0229] 表13より、導電性高分子(A)をGPC測定した場合の上記面積比(X/Y)が、X/Y比1.20以上の導電性高分子(A4)を用いた実施例5-1~5-2は、X/Y比1.20以下の導電性高分子(A1)を用いた実施例5-18~5-19よりも、加熱後の導電性が高かった。

[0230] <固体電解コンデンサ評価>

固体電解コンデンサの評価1

[実施例6-1~6-6]

製造例C1で得た導電性高分子(A3)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、表14に示す配合量で、分子内に2つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物(F)として、アルキルジカルボン酸(シュウ酸)[実施例6-1~6-3]又は置換アルキルジカルボン酸(L-アスパラギン酸)[実施例6-4~6-6]を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

アルミコンデンサの陽極酸化被膜に導電性組成物溶液を2分間浸漬させた後、熱風乾燥機により120℃、30分間乾燥させ、更に180℃、120

分間加熱処理を行い、陽極酸化被膜上に導電性高分子層を形成させた。得られた巻回型固体電解コンデンサの静電容量と等価直列抵抗を表14に併せて示す。

[0231] [比較例B1～B3]

導電性高分子(A3)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、表14に示す配合量で酸性化合物を添加した以外は、実施例と同様に行った。

得られた固体電解コンデンサの静電容量と等価直列抵抗を表14に併せて示す。

[0232] [表14]

	添加化合物	添加量 (対導電性高分子の繰り返し単位1mol) [mol]	静電容量 [μ F]		等価直列抵抗 [m Ω]		耐熱性 評価
			120°C ×30min	180°C ×120min	120°C ×30min	180°C ×120min	
実施例6-1	シュウ酸	0.1	4.55	2.56	316	705	B
実施例6-2	シュウ酸	0.25	5.03	2.82	267	828	B
実施例6-3	シュウ酸	0.5	4.69	2.58	144	1004	B
実施例6-4	L-アスパラギン酸	0.1	3.05	2.75	340	306	A
実施例6-5	L-アスパラギン酸	0.25	3.16	2.86	351	294	A
実施例6-6	L-アスパラギン酸	0.5	3.23	3.14	336	249	A
比較例6-1	—	—	2.94	2.73	158	2330	C
比較例6-2	酢酸	0.5	3.15	2.69	126	2874	C
比較例6-3	p-トルエンスルホン酸	0.5	2.88	1.79	190	2609	C

[0233] 表14中の耐熱性の評価は、下記基準で行った。

A : 120°C×30分間加熱乾燥した時の静電容量値に比べ、更に180°C×120分間加熱処理した時の静電容量値の減少が、10%未満、且つ、120°C×30分間加熱乾燥した時の等価直列抵抗値に比べ、更に180°C×120分間加熱処理した時の等価直列抵抗値の増加が、10倍未満である。

B : 120°C×30分間加熱乾燥した時の静電容量値に比べ、更に180°C×120分間加熱処理した時の静電容量値の減少が、50%未満、且つ、120°C×30分間加熱乾燥した時の等価直列抵抗値に比べ、更に180°C×120分間加熱処理した時の等価直列抵抗値の増加が、10倍未満である。

C : 120°C×30分間加熱乾燥した時の静電容量値に比べ、更に180°C×120分間加熱処理した時の静電容量値の減少が、50%未満、且つ、120°C×30分間加熱乾燥した時の等価直列抵抗値に比べ、更に180°C×120分間加熱処理した時の等価直列抵抗値の増加が、10倍以上である。

[0234] 表14より、ジカルボン酸を添加した実施例6-1~6-6では、加熱処理しても静電容量の低下が抑制され、且つ、等価直列抵抗の増加が抑制され、加熱処理後に優れた耐熱性を示した。

一方、ジカルボン酸無添加の比較例6-1、ジカルボン酸以外の有機酸を用いた比較例6-2及び6-3は、加熱により等価直列抵抗が著しく増加し、加熱処理後は耐熱性が悪かった。

[0235] 固体電解コンデンサの評価2

製造例D1で得た導電性高分子(A4)溶液を用い、導電性高分子のモノマーユニット1つに対して、表15に示す配合量で、実施例7-1~7-13として、前記化合物(B)に含まれる水酸化リチウム、前記化合物(C)に含まれる酢酸リチウム、前記化合物(D)に含まれるトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、前記化合物(F)に含まれるシュウ酸、前記化合物(E)及び(F)に含まれるL-アスパラギン酸を添加し、また、比較例7-1~7-4として、無添加、トリエチルアミン、酢酸、p-トルエンスルホン酸を添加し、導電性組成物溶液を調製した。

アルミコンデンサの陽極酸化被膜に導電性組成物溶液を2分間浸漬させた後、熱風乾燥機により120°C、30分間乾燥させ、更に180°C、60分間加熱処理を行い、陽極酸化被膜上に導電性高分子層を形成させた。得られ

た巻回型固体電解コンデンサの静電容量と等価直列抵抗を表15に併せて示す。

[0236] [表15]

	添加化合物	添加量 (対導電性高分子の繰り返し単位1mol) [mol]	静電容量 [μF]		等価直列抵抗 [$\text{m}\Omega$]		耐熱性 評価
			120°C × 30min	180°C × 60min	120°C × 30min	180°C × 60min	
実施例7-1	トリス(ヒドロキシメチル)アミン <Tris-base>	0.3	2.91	2.61	207	373	A
実施例7-2	トリス(ヒドロキシメチル)アミン <Tris-base>	0.4	2.90	2.69	219	318	A
実施例7-3	トリス(ヒドロキシメチル)アミン <Tris-base>	0.5	2.88	2.75	225	309	A
実施例7-4	シュウ酸	0.1	3.21	2.17	338	458	B
実施例7-5	シュウ酸	0.25	3.66	2.39	286	538	B
実施例7-6	シュウ酸	0.5	3.34	2.18	254	653	B
実施例7-7	L-アスパラギン酸	0.1	2.82	2.33	199	364	A
実施例7-8	L-アスパラギン酸	0.25	2.92	2.42	191	375	A
実施例7-9	L-アスパラギン酸	0.5	2.99	2.66	162	359	B
実施例7-10	水酸化ナトリウム	0.25	3.10	2.58	166	372	A
実施例7-11	水酸化ナトリウム	0.5	3.31	2.91	208	331	A
実施例7-12	酢酸ナトリウム	0.25	3.33	2.54	239	444	B
実施例7-13	酢酸ナトリウム	0.5	3.15	2.95	182	346	A
比較例7-1	—	—	2.72	2.31	308	1320	C
比較例7-2	Et_3N	0.5	2.75	2.33	257	1293	C
比較例7-3	酢酸	0.5	2.92	2.28	135	1869	C
比較例7-4	p-トルエンスルホン酸	0.5	2.67	1.52	203	1696	C

[0237] 表15中の耐熱性の評価は、下記基準で行った。

A : 120°C×30分間加熱乾燥した時の静電容量値に比べ、更に180°C×60分間加熱処理した時の静電容量値の減少が、20%未満、且つ、120°C×30分間加熱乾燥した時の等価直列抵抗値に比べ、更に180°C×

60分間加熱処理した時の等価直列抵抗値の増加が、2倍未満である。

B：120℃×30分間加熱乾燥した時の静電容量値に比べ、更に180℃×60分間加熱処理した時の静電容量値の減少が、40%未満、且つ、120℃×30分間加熱乾燥した時の等価直列抵抗値に比べ、更に180℃×60分間加熱処理した時の等価直列抵抗値の増加が、3倍未満である。

C：120℃×30分間加熱乾燥した時の静電容量値に比べ、更に180℃×60分間加熱処理した時の静電容量値の減少が、40%以上、又は、120℃×30分間加熱乾燥した時の等価直列抵抗値に比べ、更に180℃×60分間加熱処理した時の等価直列抵抗値の増加が、3倍以上である。

[0238] 表15より、化合物(B)～(F)を各々添加した実施例7-1～7-13は、加熱処理しても静電容量の低下が抑制され、且つ、等価直列抵抗の増加が抑制され、加熱処理後に優れた耐熱性を示した。

一方、化合物(B)～(F)無添加の比較例7-1、化合物(B)～(F)以外の化合物を用いた比較例7-2～7-4は、加熱により等価直列抵抗が著しく増加し、加熱処理後は耐熱性が悪かった。

産業上の利用可能性

[0239] 本発明の導電性組成物は、導電性、耐熱性に優れているため、特に固体電解コンデンサの作製等に有用である。

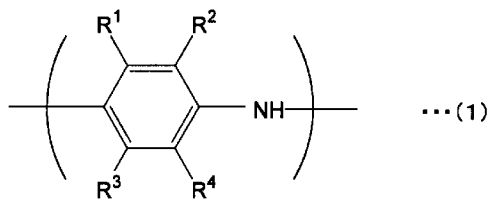
符号の説明

- [0240] x 領域(x)
y 領域(y)
20 固体電解コンデンサ
21 陽極
22 陰極
23 セパレータ
24 外部端子

請求の範囲

- [請求項1] スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（A）並びにアルカリ金属水酸化物及び／又はアルカリ土類金属水酸化物（B）を含む導電性組成物であり、前記導電性高分子（A）のスルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する繰り返し単位1モルに対して、前記水酸化物（B）の含有量が0.2～0.65モルである導電性組成物。
- [請求項2] スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（A）並びにアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩及びハロゲン化物より選択される少なくとも一種の化合物（C）を含む導電性組成物。
- [請求項3] スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（A）並びに同一分子内に塩基性基と2つ以上のヒドロキシ基を含み且つ融点30度以上の化合物（D）を含む導電性組成物。
- [請求項4] スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（A）並びに同一分子内に塩基性基及び酸性基を少なくとも各々1種以上含む化合物（E）を含む導電性組成物。
- [請求項5] スルホン酸基及び／又はカルボキシ基を有する導電性高分子（A）並びに同一分子内に2つ以上のカルボン酸又はその塩を有する化合物（F）を含む導電性組成物。
- [請求項6] 前記導電性高分子（A）が下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する導電性高分子である請求項1～5の何れか1項に記載の導電性組成物。

[化1]



式(1)中、R1～R4は、各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐のアルコキシ基、酸性基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。またR1～R4のうちの少なくとも一つは酸性基又はその塩である。

[請求項7]

前記導電性高分子(A)が、下記工程(1)～(VI)を含む評価方法にて算出した面積比(X/Y)が1.20以上である、請求項1～5の何れか一項に記載の導電性組成物。

(1) pHが10以上となるように調製した溶離液に、導電性高分子を固形濃度が0.1質量%となるように溶解させて試験溶液を調製する工程。

(11) 前記試験溶液について、ゲル浸透クロマトグラフを備えた高分子材料評価装置を使用して分子量分布を測定し、クロマトグラムを得る工程。

(111) 前記工程(11)により得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量(M)へと換算する工程。

(1V) ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量(M)において、分子量(M)が15000Da以上の領域の面積(X)を求める工程。

(V) ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量(M)において、分子量(M)が15000Da未満の領域の面積(Y)を求める工程。

(VI) 面積(X)と面積(Y)との面積比(X/Y)を求める工程。

[請求項8]

前記導電性高分子(A)が、下記工程(1)～(VI)を含む評価方法にて算出した面積比(X/Y)が1.20以上である、請求項6に記載の導電性組成物。

(I) pHが10以上となるように調製した溶離液に、導電性高分子を固形濃度が0.1質量%となるように溶解させて試験溶液を調製する工程。

(II) 前記試験溶液について、ゲル浸透クロマトグラフを備えた高分子材料評価装置を使用して分子量分布を測定し、クロマトグラムを得る工程。

(III) 前記工程(II)により得られたクロマトグラムについて、保持時間をポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算の分子量(M)へと換算する工程。

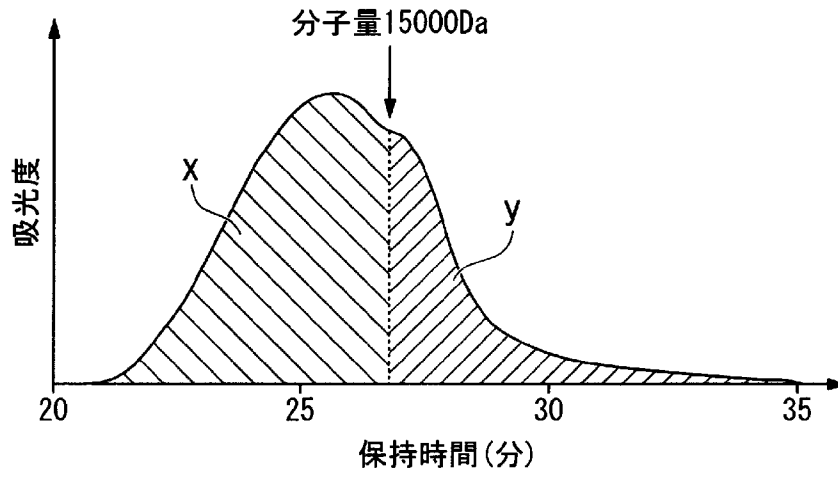
(IV) ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量(M)において、分子量(M)が15000Da以上の領域の面積(X)を求める工程。

(V) ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算した分子量(M)において、分子量(M)が15000Da未満の領域の面積(Y)を求める工程。

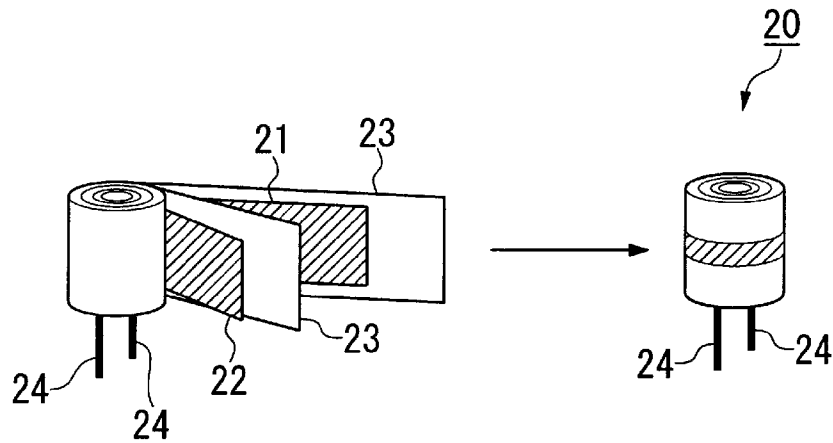
(VI) 面積(X)と面積(Y)との面積比(X/Y)を求める工程。

- [請求項9] 請求項1～5の何れか一項に記載の導電性組成物を用いた導電体。
- [請求項10] 請求項6に記載の導電性組成物を用いた導電体。
- [請求項11] 請求項7に記載の導電性組成物を用いた導電体。
- [請求項12] 請求項8に記載の導電性組成物を用いた導電体。
- [請求項13] 請求項1～5の何れか一項に記載の導電性組成物を用いた固体電解コンデンサ。
- [請求項14] 請求項6に記載の導電性組成物を用いた固体電解コンデンサ。
- [請求項15] 請求項7に記載の導電性組成物を用いた固体電解コンデンサ。
- [請求項16] 請求項8に記載の導電性組成物を用いた固体電解コンデンサ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L79/00(2006.01)i, C08K3/20(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, H01B1/12(2006.01)i, H01B1/20(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)

C08L79/00, C08K3/20, C08K3/28, C08K5/17, H01B1/12, H01B1/20

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-116441 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims; paragraphs [0024], [0025], [0045], [0046]; examples (Family: none)	1, 9, 13 2-8, 10-12, 14-16
A	JP 2010-202836 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; paragraphs [0030], [0072], [0073]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 11-186110 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 July 1999 (09.07.1999), scope of claims; claim 2; entire text (Family: none)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2012 (30.05.12)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060741

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 2010-020976 A (Japan Carlit Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims; paragraphs [0054], [0060] to [0069]; examples (Family: none)	1-16
A	WO 2011/024830 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraph [0047]; examples	1-16
P,A	JP 2011-116967 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), claims; paragraph [0048]; entire text (Family: none)	1-16
E,A	WO 2012/057114 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 May 2012 (03.05.2012), claims; examples; entire text (Family: none)	1-16
P,A	WO 2011/118611 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; examples; entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L79/00(2006.01)i, C08K3/20(2006.01)i, C08K3/28(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, H01B1/12(2006.01)i, H01B1/20(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. C08L79/00, C08K3/20, C08K3/28, C08K5/17, H01B1/12, H01B1/20

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

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
X A	JP 2010-116441 A (三菱レイヨン株式会社) 2010.05.27, 特許請求の範囲、段落番号【0024】、【0025】、【0045】、 【0046】、実施例 (ファミリーなし)	1, 9, 13 2-8, 10-12, 14-16
A	JP 2010-202836 A (三菱レイヨン株式会社) 2010.09.16, 特許請求の範囲、段落番号【0030】、【0072】、【0073】、 実施例 (ファミリーなし)	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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

の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

30.05.2012

国際調査報告の発送日

12.06.2012

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)

松岡 弘子

4 J

3346

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 11-186110 A (三洋電機株式会社) 1999. 07. 09, 特許請求の範囲、請求項 2 及び全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2010-020976 A (日本カーリット株式会社) 2010. 01. 28, 特許請求の範囲、段落番号【0054】、【0060】～【0069】、 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2011/024830 A1 (日産化学工業株式会社) 2011. 03. 03, 特許請求の範囲、段落番号【0047】、実施例	1-16
P, A	JP 2011-116967 A (三菱レイヨン株式会社) 2011. 06. 16, 特許請求の範囲、段落番号【0048】及び全文 (ファミリーなし)	1-16
E, A	WO 2012/057114 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2012. 05. 03, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-16
P, A	WO 2011/118611 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2011. 09. 29, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-16