

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-169253

(P2016-169253A)

(43) 公開日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 C	4J002
C09D 187/00 (2006.01)	C09D 187/00	4J011
C09D 5/24 (2006.01)	C09D 5/24	4J038
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	
C09D 4/00 (2006.01)	C09D 4/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-48058 (P2015-48058)	(71) 出願人	000190116
(22) 出願日	平成27年3月11日 (2015.3.11)		信越ポリマー株式会社
			東京都千代田区神田須田町一丁目9番地
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(72) 発明者	吉田 一義
			埼玉県さいたま市北区吉野町1丁目406
			番地1 信越ポリマー株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 AC13X BC12X BG01X BG07X BM00W
			CE00W CM01W EH10G EP02G FD20G
			GH01 HA03
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子分散液及び導電性塗膜

(57) 【要約】

【課題】膜強度（特に耐水性）及び導電性が共に優れた導電性塗膜を容易に形成でき、また、容易に水系化できる導電性高分子分散液を提供する。

【解決手段】本発明の導電性高分子分散液は、 π 共役系導電性高分子（A1）及びポリアニオン（A2）を含む導電性複合体と、アクリルアミド基を2個以上有する多官能ビニル系化合物（B）と、分散媒（C）とを含有する。

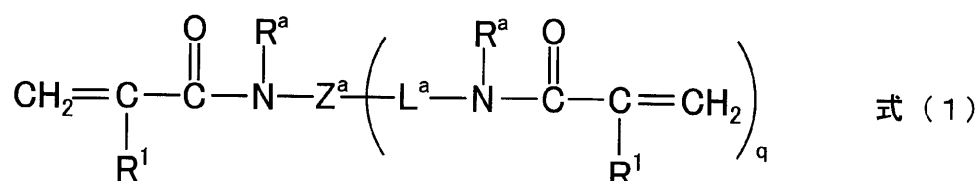
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

π 共役系導電性高分子（A 1）及びポリアニオン（A 2）を含む導電性複合体と、下記式（1）～（3）のいずれかで表される多官能ビニル系化合物（B）と、分散媒（C）とを含有する、導電性高分子分散液。

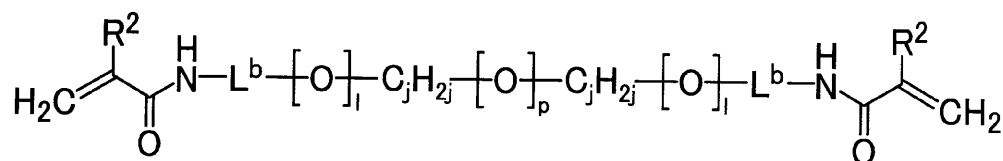
【化 1】



10

（式（1）中、 R^1 は各々独立して水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、 R^a は各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基である。 L^a は 2 価の連結基であり、 Z^a は $q+1$ 価の有機基を示し、 q は 1～6 の整数である。）

【化 2】

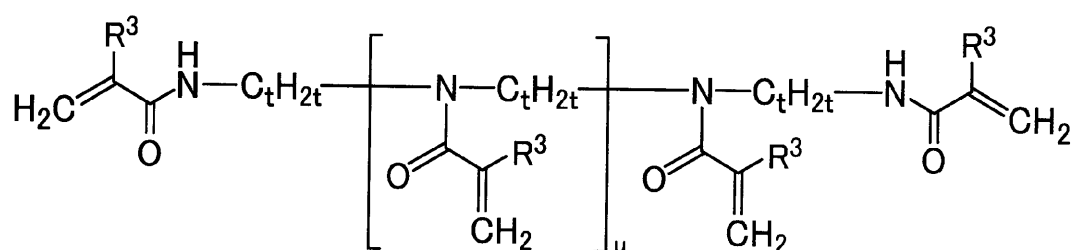


20

式（2）

（式（2）中、 R^2 は各々独立して水素原子又はメチル基である。 L^b は各々独立して炭素数 1～8 のアルキレン基である。 l 及び p は 0 又は 1 であり、 j は 0～8 の整数である。）

【化 3】



30

式（3）

40

（式（3）中、 R^3 は各々独立して水素原子又はメチル基である。 t は 1～8 の整数であり、 u は 0～5 の整数である。）

【請求項 2】

前記多官能ビニル系化合物（B）の質量平均分子量が 250 以上である、請求項 1 に記載の導電性高分子分散液。

【請求項 3】

ビニル基を 1 つ有する単官能ビニル系化合物（D）をさらに含有する、請求項 1 又は 2 に記載の導電性高分子分散液。

【請求項 4】

重合開始剤（E）をさらに含有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の導電性高分子分散液。

50

子分散液。

【請求項 5】

前記分散媒（C）の少なくとも一部が水である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の導電性高分子分散液。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の導電性高分子分散液が塗布されて形成された導電性塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 π 共役系導電性高分子を含有する導電性高分子分散液及び導電性塗膜に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ等の画像表示装置やタッチパネル等の入力装置は透明電極を備えており、その透明電極としては、インジウムドープ酸化スズ（ITO）からなる透明導電層が広く使用されている。しかし、インジウムは高価な金属である上、資源の枯渇が懸念されている。

ITOを使用しない透明導電層として、導電性高分子を用いたものが知られ、例えば、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）等の π 共役系導電性高分子と、ポリスチレンスルホン酸等のポリアニオンとを含有するものが知られている。

しかし、 π 共役系導電性高分子とポリアニオンとからなる層は、通常、耐水性が低く、膜強度が不十分となる。

そこで、特許文献 1 では、単官能アクリルアミド化合物を含む導電性高分子分散液が提案され、特許文献 2 では、多官能アクリルアミド化合物を含む導電性高分子分散液が提案されている。単官能アクリルアミド化合物及び多官能アクリルアミド化合物は、各々、塗膜形成時に重合し、硬化して、膜強度を向上させるものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2007-211215 号公報

【特許文献 2】特開 2008-133322 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献 1 に記載の、単官能のアクリルアミド化合物を含む導電性高分子分散液では、硬化後の導電性塗膜の耐水性が充分でなかった。また、アクリルアミド化合物が揮発するため、利用効率が低く、膜強度を十分に向上させることができなかった。

特許文献 2 に記載のように、導電性高分子分散液に多官能アクリルアミド化合物を含有させた場合には、多官能アクリルアミド化合物が水に難溶であるため、水系分散液への適用が困難であった。また、多官能アクリルアミド化合物を水に含有させるとしても、少量となるので、膜強度を向上させることができないことがあった。

本発明は、膜強度（特に耐水性）及び導電性が共に優れた導電性塗膜を容易に形成でき、また、容易に水系化できる導電性高分子分散液を提供することを目的とする。また、本発明は、膜強度及び導電性が共に優れた導電性塗膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の導電性高分子分散液は、 π 共役系導電性高分子（A1）及びポリアニオン（A2）を含む導電性複合体と、下記式（1）～（3）のいずれかで表される多官能ビニル系化合物（B）と、分散媒（C）とを含有する。

10

20

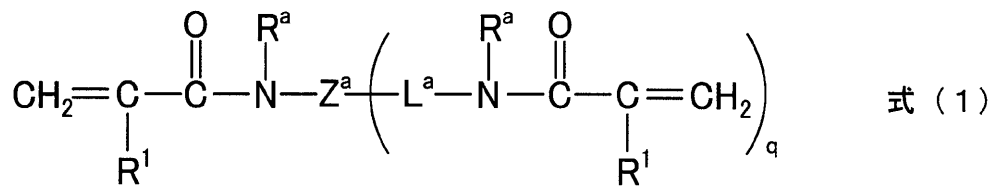
30

40

50

【0006】

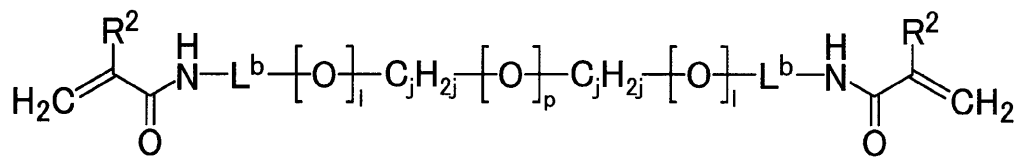
【化1】



(式(1)中、 R^1 は各々独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 R^a は各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基である。 L^a は2価の連結基であり、 Z^a は $q+1$ 価の有機基を示し、 q は1～6の整数である。)

【0007】

【化2】

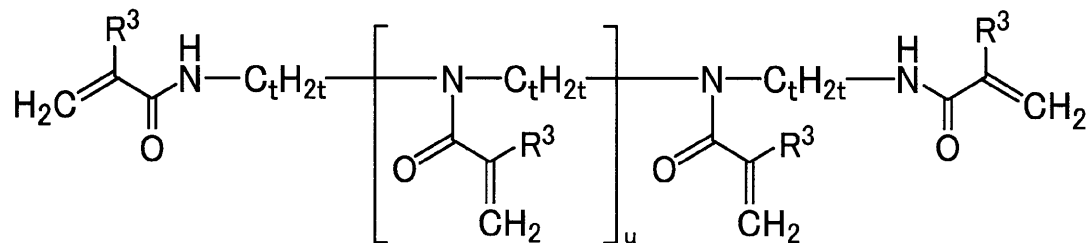


式(2)

(式(2)中、 R^2 は各々独立して水素原子又はメチル基である。 L^b は各々独立して炭素数1～8のアルキレン基である。 l 及び p は0又は1であり、 j は0～8の整数である。)

【0008】

【化3】



式(3)

(式(3)中、 R^3 は各々独立して水素原子又はメチル基である。 t は1～8の整数であり、 u は0～5の整数である。)

【0009】

本発明の導電性高分子分散液においては、前記多官能ビニル系化合物(B)の質量平均分子量が250以上であることが好ましい。

本発明の導電性高分子分散液においては、ビニル基を1つ有する単官能ビニル系化合物(D)をさらに含有することが好ましい。

本発明の導電性高分子分散液においては、重合開始剤(E)をさらに含有することが好ましい。

本発明の導電性高分子分散液においては、前記分散媒(C)の少なくとも一部が水であることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の導電性高分子分散液は、膜強度(特に耐水性)及び導電性が共に優れた導電性

10

20

30

40

50

塗膜を容易に形成でき、また、容易に水系化できる。

本発明の導電性塗膜は、膜強度及び導電性が共に優れている。

【発明を実施するための形態】

【0011】

＜導電性高分子分散液＞

本発明の導電性高分子分散液は、 π 共役系導電性高分子（A1）及びポリアニオン（A2）を含む導電性複合体（A）と多官能ビニル系化合物（B）と分散媒（C）とを含有する。

【0012】

（導電性複合体（A））

[π 共役系導電性高分子（A1）]

π 共役系導電性高分子（A1）としては、主鎖が π 共役系で構成されている有機高分子であれば特に制限されず、例えば、ポリピロール系導電性高分子、ポリチオフェン系導電性高分子、ポリアセチレン系導電性高分子、ポリフェニレン系導電性高分子、ポリフェニレンビニレン系導電性高分子、ポリアニリン系導電性高分子、ポリアセン系導電性高分子、ポリチオフェンビニレン系導電性高分子、及びこれらの共重合体等が挙げられる。空気中での安定性の点からは、ポリピロール系導電性高分子、ポリチオフェン類及びポリアニリン系導電性高分子が好ましく、透明性の面から、ポリチオフェン系導電性高分子がより好ましい。

【0013】

ポリチオフェン系導電性高分子としては、ポリチオフェン、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリ（3-エチルチオフェン）、ポリ（3-プロピルチオフェン）、ポリ（3-ブチルチオフェン）、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）、ポリ（3-ヘプチルチオフェン）、ポリ（3-オクチルチオフェン）、ポリ（3-デシルチオフェン）、ポリ（3-ドデシルチオフェン）、ポリ（3-オクタデシルチオフェン）、ポリ（3-プロモチオフェン）、ポリ（3-クロロチオフェン）、ポリ（3-ヨードチオフェン）、ポリ（3-シアノチオフェン）、ポリ（3-フェニルチオフェン）、ポリ（3,4-ジメチルチオフェン）、ポリ（3,4-ジブチルチオフェン）、ポリ（3-ヒドロキシチオフェン）、ポリ（3-メトキシチオフェン）、ポリ（3-エトキシチオフェン）、ポリ（3-ブトキシチオフェン）、ポリ（3-ヘキシルオキシチオフェン）、ポリ（3-ヘプチルオキシチオフェン）、ポリ（3-オクチルオキシチオフェン）、ポリ（3-デシルオキシチオフェン）、ポリ（3-ドデシルオキシチオフェン）、ポリ（3-オクタデシルオキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジヒドロキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジメトキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジエトキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジプロポキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジブトキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジヘキシルオキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジヘプチルオキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジオクチルオキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジデシルオキシチオフェン）、ポリ（3,4-ジドデシルオキシチオフェン）、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）、ポリ（3,4-プロピレンジオキシチオフェン）、ポリ（3,4-ブテンジオキシチオフェン）、ポリ（3-メチル-4-メトキシチオフェン）、ポリ（3-メチル-4-エトキシチオフェン）、ポリ（3-カルボキシチオフェン）、ポリ（3-メチル-4-カルボキシチオフェン）、ポリ（3-メチル-4-カルボキシエチルチオフェン）、ポリ（3-メチル-4-カルボキシブチルチオフェン）が挙げられる。

ポリピロール系導電性高分子としては、ポリピロール、ポリ（N-メチルピロール）、ポリ（3-メチルピロール）、ポリ（3-エチルピロール）、ポリ（3-n-プロピルピロール）、ポリ（3-ブチルピロール）、ポリ（3-オクチルピロール）、ポリ（3-デシルピロール）、ポリ（3-ドデシルピロール）、ポリ（3,4-ジメチルピロール）、ポリ（3,4-ジブチルピロール）、ポリ（3-カルボキシピロール）、ポリ（3-メチル-4-カルボキシピロール）、ポリ（3-メチル-4-カルボキシエチルピロール）、ポリ（3-メチル-4-カルボキシブチルピロール）、ポリ（3-ヒドロキシピロール）

、ポリ（３－メトキシピロール）、ポリ（３－エトキシピロール）、ポリ（３－ブトキシピロール）、ポリ（３－ヘキシルオキシピロール）、ポリ（３－メチル－４－ヘキシルオキシピロール）、ポリ（３－メチル－４－ヘキシルオキシピロール）が挙げられる。

ポリアニリン系導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリ（２－メチルアニリン）、ポリ（３－イソブチルアニリン）、ポリ（２－アニリンスルホン酸）、ポリ（３－アニリンスルホン酸）が挙げられる。

上記 π 共役系導電性高分子（Ａ１）の中でも、導電性、透明性、耐熱性の点から、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）が特に好ましい。

前記 π 共役系導電性高分子（Ａ１）は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

10

【００１４】

[ポリアニオン（Ａ２）]

ポリアニオン（Ａ２）とは、アニオン基を有するモノマー単位を、分子内に２つ以上有する重合体である。このポリアニオンのアニオン基は、 π 共役系導電性高分子に対するドーパントとして機能して、 π 共役系導電性高分子（Ａ１）の導電性を向上させる。

ポリアニオン（Ａ２）のアニオン基としては、スルホ基、またはカルボキシ基であることが好ましい。

このようなポリアニオン（Ａ２）の具体例としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリルスルホン酸、ポリメタクリルスルホン酸、ポリ（２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸）、ポリイソプレンスルホン酸、ポリスルホエチルメタクリレート、ポリ（４－スルホブチルメタクリレート）、ポリメタクリルオキシベンゼンスルホン酸等のスルホン酸基を有する高分子や、ポリビニルカルボン酸、ポリスチレンカルボン酸、ポリアリルカルボン酸、ポリアクリルカルボン酸、ポリメタクリルカルボン酸、ポリ（２－アクリルアミド－２－メチルプロパンカルボン酸）、ポリイソプレンカルボン酸、ポリアクリル酸等のカルボン酸基を有する高分子が挙げられる。これらの単独重合体であってもよいし、２種以上の共重合体であってもよい。

20

これらポリアニオン（Ａ２）のなかでも、導電性をより高くできることから、スルホン酸基を有する高分子が好ましく、ポリスチレンスルホン酸がより好ましい。

前記ポリアニオン（Ａ２）は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

30

ポリアニオン（Ａ２）の質量平均分子量は２万～１００万であることが好ましく、１０万～５０万であることがより好ましい。

【００１５】

導電性複合体（Ａ）中の、ポリアニオン（Ａ２）の含有割合は、 π 共役系導電性高分子（Ａ１）１００質量部に対して１～１０００質量部の範囲であることが好ましく、１０～７００質量部であることがより好ましく、１００～５００質量部の範囲であることがさらに好ましい。ポリアニオン（Ａ２）の含有割合が前記下限値未満であると、 π 共役系導電性高分子（Ａ１）へのドーピング効果が弱くなる傾向にあり、導電性が不足することがあり、また、導電性複合体（Ａ）の水分散性が低くなる。一方、ポリアニオン（Ａ２）の含有量が前記上限値を超えると、 π 共役系導電性高分子（Ａ１）の含有量が少なくなり、やはり十分な導電性が得られにくい。

40

【００１６】

ポリアニオン（Ａ２）が、 π 共役系導電性高分子（Ａ１）に配位することによって導電性複合体（Ａ）を形成する。

ただし、ポリアニオン（Ａ２）においては、全てのアニオン基が π 共役系導電性高分子（Ａ１）にドーブせず、余剰のアニオン基を有している。この余剰のアニオン基は親水基であるため、導電性複合体（Ａ）は水分散性を有する。

【００１７】

（多官能ビニル系化合物（Ｂ））

50

本発明における多官能ビニル系化合物 (B) は、上記式 (1) ~ (3) のいずれかで表される化合物である。該多官能ビニル系化合物 (B) は、ビニル基を 2 個以上有するから、塗膜形成時には架橋するため、塗膜の強度を向上させることができる。多官能ビニル系化合物 (B) のビニル基が 3 個以上であれば、三次元網目構造を形成でき、塗膜の強度をより向上させることができる。

また、多官能ビニル系化合物 (B) は導電性を向上させる機能も有する。

多官能ビニル系化合物 (B) は、容易に得られる点では、分子量が 250 以上であることが好ましい。

【0018】

式 (1) 中、 R^1 は各々独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 R^a は各々独立して水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基である。 L^a は 2 価の連結基であり、 Z^a は $q + 1$ 価の有機基であり、 q は 1 ~ 6 の整数である。

10

【0019】

R^1 は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

R^a は水素原子又はアルキル基であることが好ましく、より好ましくは水素原子又は無置換のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子である。

R^a がアルキル基である場合、その炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましい。当該アルキル基は直鎖であっても分岐していてもよい。当該アルキル基として、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、2-エチルヘキシルが挙げられる。

R^a がアリール基である場合、その炭素数は 6 ~ 14 であることが好ましい。当該アリール基として、例えば、フェニル、ナフチルが挙げられる。

20

R^a が複素環基である場合、当該複素環は芳香族複素環でも非芳香族複素環でもよい。また、単環でも縮合環でもよい。好ましくは環構成原子に酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含むことが好ましく、5 員環又は 6 員環であることが好ましい。当該複素環として、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、トリアジン環、インドール環、チオフェン環、フラン環、ピペラジン環、ピペリジン環、モルホリン環が挙げられる。

【0020】

L^a は、アルキレン基、エチニレン基、アリーレン基、2 価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^a)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又はこれらを組み合わせた基 (例えば、 $-アルキレン-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-N(R^a)-$ 、 $-N(R^a)-C(=O)-$ 、 $-SO_2-N(R^a)-$ 、 $-N(R^a)-SO_2-$ など) が好ましく、 $-O-$ 、アルキレン基又はこれらの基を組み合わせた基を少なくとも部分構造に有する連結基がより好ましく、 $-O-$ 、アルキレン基又はこれらの基を組み合わせた基のみからなる場合がより好ましい。

30

これらの基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基が好ましい。

【0021】

上記のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレンが挙げられる。

40

上記のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレンが挙げられる。

【0022】

上記の 2 価の複素環基における複素環としては、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよく、単環であっても縮合環であってもよい。好ましくは、環構成原子が酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を含むものが好ましく、また 5 員環もしくは 6 員環の複素環が好ましい。このような複素環として具体的には、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、シンノリン環、フタラジン環、キノキサリン環、ピロール環、インドール環、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、ベンズ

50

オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、ベンズイソチアゾール環、チアジアゾール環、イソオキサゾール環、ベンズイソオキサゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、イミダゾリジン環、チアゾリン環などが挙げられる。なお、上記具体例では、2つの結合位置を省略した複素環の形で例示したが、2つの結合位置は限定されるものではなく、例えばピリジン環であれば、2～6位のいずれか2つであり、例えば、ピリジン-2, 4-ジイル、ピリジン-2, 6-ジイルとなる。3位、4位で置換することが可能である。

【0023】

2価の複素環基のうち、2価の芳香族複素環基が好ましく、2価の芳香族複素環基の複素環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、ベンズイソチアゾール環、チアジアゾール環が好ましい。これらの複素環は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0024】

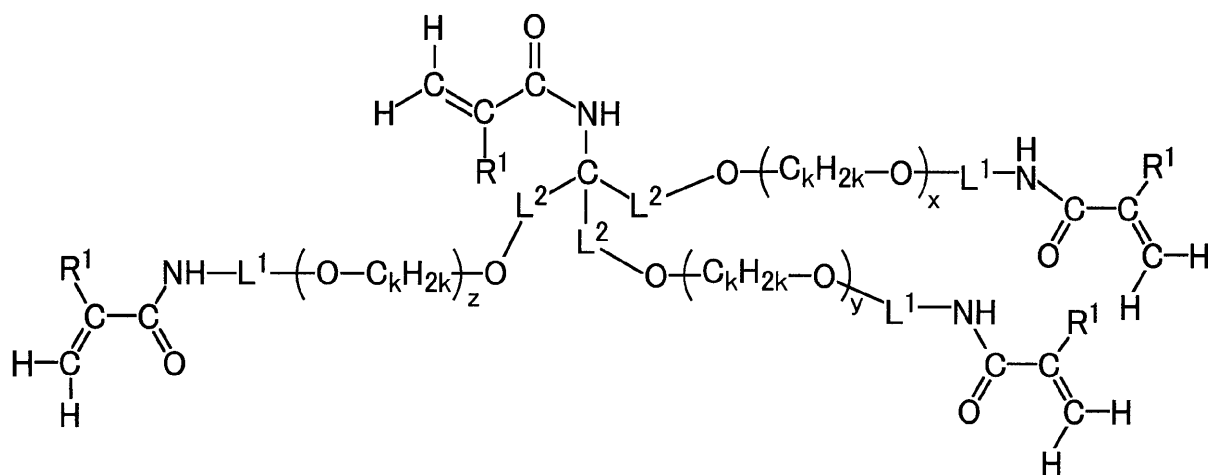
Z^a は $q+1$ 価の脂肪族基が好ましく、 $q+1$ 価のアルキル基がより好ましい。 Z^a の炭素数は1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1が特に好ましい。

【0025】

式(1)で表される化合物は、下記式(1-1)で表される化合物がより好ましい。

【0026】

【化4】



式(1-1)

【0027】

式(1-1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基である。 L^1 は2価の連結基である。 L^2 は、少なくとも2つの炭素原子を介して連結する、炭素数2～4の直鎖又は分岐のアルキレン基である。 k は2又は3であり、 x 、 y 及び z は0～6の整数である。

【0028】

L^1 における2価の連結基としては、前記 L^a における2価の連結基が好ましい。

L^1 がアルキレン基であるとき、その炭素数は1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

L^1 がアリーレン基であるとき、その炭素数が、6～14であることが好ましく、6～10であることがより好ましく、6であることが特に好ましい。当該アリーレン基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる

。

L^1 はアルキレン基であることが好ましい。

【0029】

式(1-1)において、 k は2又は3である。複数の k は同一であることが好ましい。
また、 $C_k H_{2k}$ は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。

【0030】

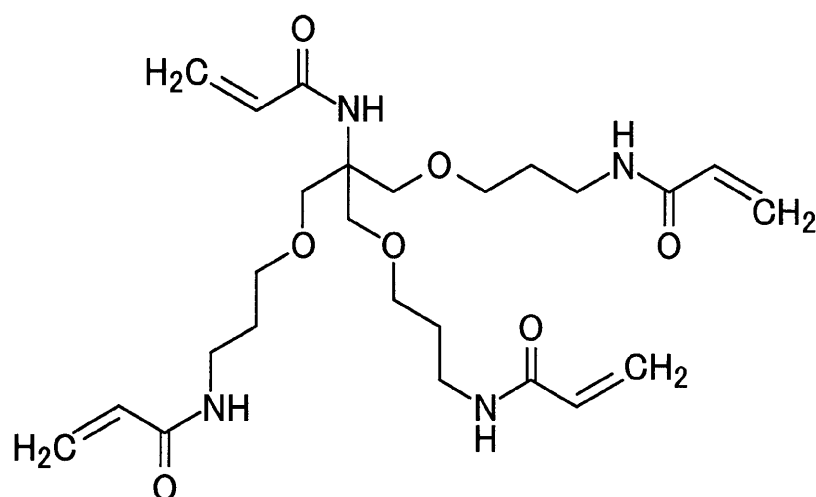
式(1-1)において、 x 、 y 及び z は0～5の整数であることが好ましく、0～3の整数であることがより好ましい。 $x+y+z$ の総数は0～18の整数であることが好ましく、より好ましくは0～15、さらに好ましくは0～9である。

【0031】

式(1-1)で表される化合物のなかでも、下記式(1-1-a)で表される化合物、すなわち、N-[トリス(3-アクリルアミドプロポキシメチル)メチル]アクリルアミドは入手容易で有用である。

【0032】

【化5】



式(1-1-a)

【0033】

前記式(1)で表される多官能ビニル系化合物は、例えば、下記スキーム1またはスキーム2に従って製造することができる。

【0034】

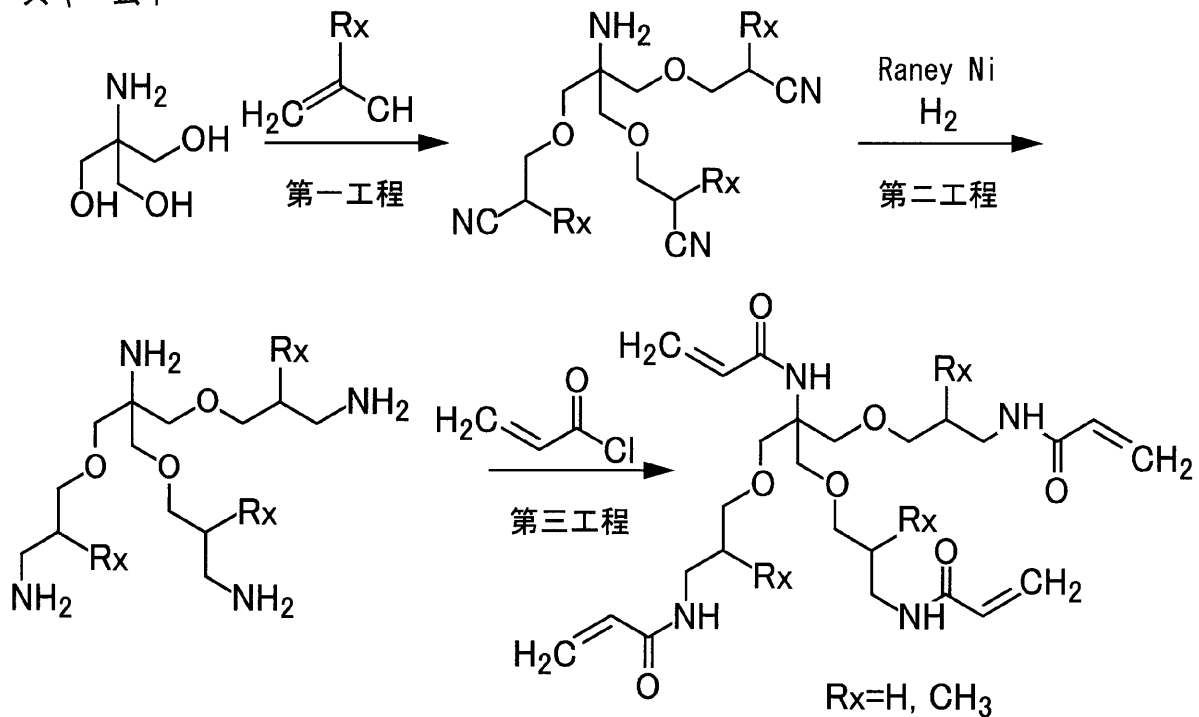
10

20

30

【化 6】

スキーム 1



10

20

【0035】

スキーム 1

（第一工程）アクリロニトリルとトリスヒドロキシメチルアミノメタンとの反応によりポリシアノ化合物を得る工程。この工程の反応は、3～60℃で、2～8時間行なうことが好ましい。

（第二工程）ポリシアノ化合物を、触媒存在下で水素と反応させ、還元反応によりポリアミン化合物を得る工程。この工程の反応は、20～60℃で、5～16時間行なうことが好ましい。

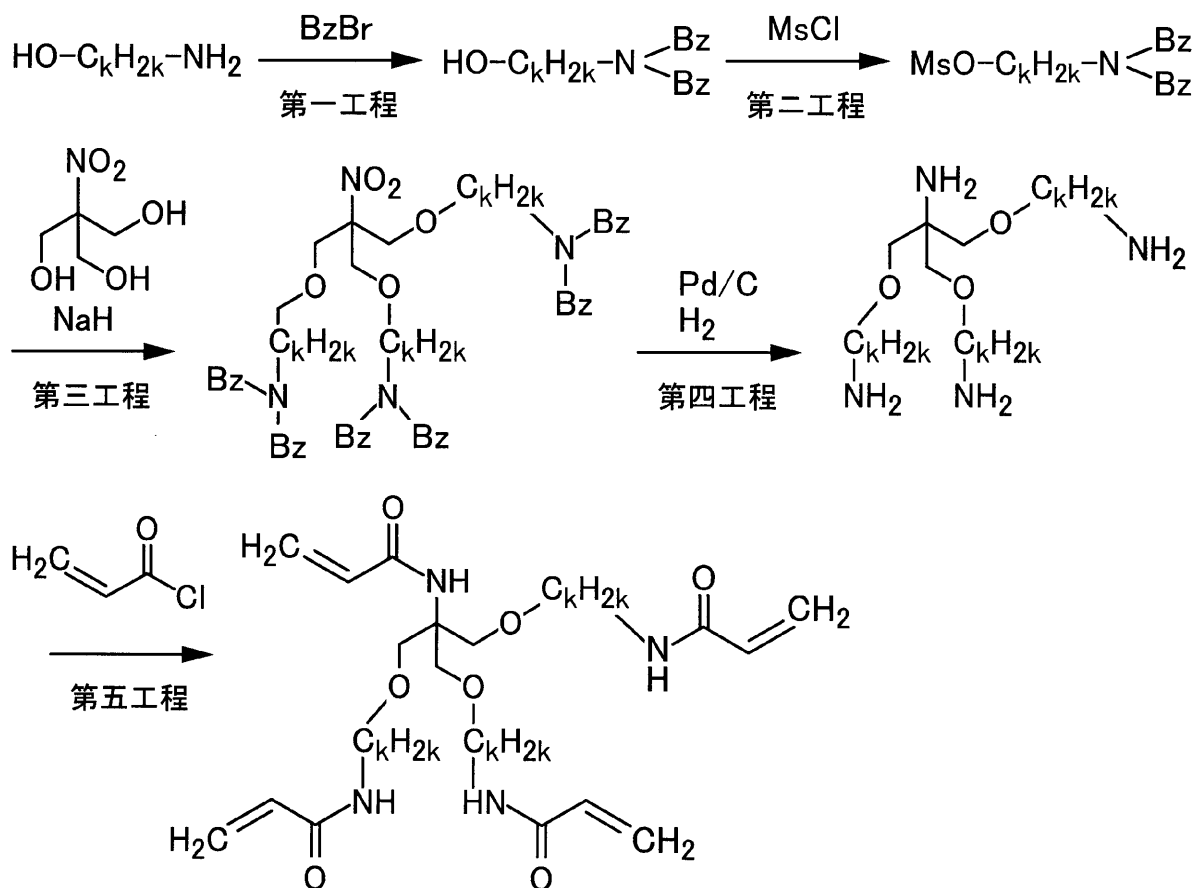
（第三工程）ポリアミン化合物とアクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドとのアシル化反応により多官能アクリルアミド化合物を得る工程。この工程の反応は、3～25℃で、1～5時間行なうことが好ましい。なお、アシル化剤は、酸クロリドに換えてジアクリル酸無水物またはジメタクリル酸無水物を用いてもよい。なお、アシル化工程で、アクリル酸クロリドとメタクリル酸クロリドの両方を用いることで、最終生成物として同一分子内にアクリルアミド基とメタクリルアミド基とを有する化合物を得ることができる。

30

【0036】

【化 7】

スキーム 2



10

20

【0037】

スキーム 2

(第一工程) アミノアルコールの窒素原子に、ベンジル基(上記スキームのBz)、ベンジルオキシカルボニル基等による保護基導入反応により窒素保護アミノアルコール化合物を得る工程。この工程の反応は、3～25℃で、3～5時間行なうことが好ましい。

30

(第二工程) 窒素保護アミノアルコール化合物のOH基に、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等の脱離基を導入し、スルホニル化合物を得る工程。この工程の反応は、3～25℃で、2～5時間行なうことが好ましい。

(第三工程) スルホニル化合物とトリシヒドロキシメチルニトロメタンとのS_N2反応により、アミノアルコール付加化合物を得る工程。この工程の反応は、3～70℃で、5～10時間行なうことが好ましい。

(第四工程) アミノアルコール付加化合物を、触媒存在下で水素と反応させ、水素添加反応によりポリアミン化合物を得る工程。この工程の反応は、20～60℃で、5～16時間行なうことが好ましい。

40

(第五工程) ポリアミン化合物とアクリル酸クロリド又はメタクリル酸クロリドとのアシル化反応により多官能アクリルアミド化合物を得る工程。この工程の反応は、3～25℃で、1～5時間行なうことが好ましい。なお、アシル化剤は、酸クロリドに換えてジアクリル酸無水物又はジメタクリル酸無水物を用いてもよい。なお、アシル化工程で、アクリル酸クロリドとメタクリル酸クロリドの両方を用いることで、最終生成物として同一分子内にアクリルアミド基とメタクリルアミド基とを有する化合物を得ることができる。

【0038】

上記工程により得られた化合物は、反応生成液から常法により精製できる。例えば、有機溶媒を用いた分液抽出、貧溶媒を用いた晶析、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラ

50

フィーなどによって精製できる。

【0039】

式(2)中、 R^2 は各々独立して水素原子又はメチル基を示す。 L^b は各々独立して炭素数1～8のアルキレン基を示す。

1及びpは0又は1を示す。jは0～8の整数を示す。

R^2 は好ましくは水素原子である。 L^b は直鎖であっても分岐を有してもよい。 L^b の炭素数は2～5であることが好ましく、3～4であることがさらに好ましい。

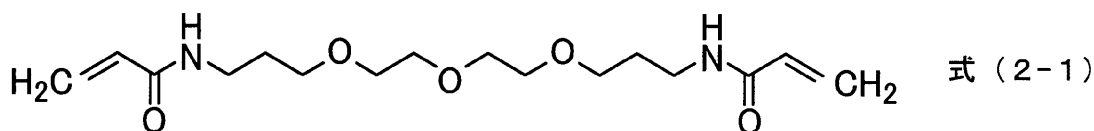
1及びpは1であることが好ましい。jは2～6の整数であることが好ましく、より好ましくは2～4の整数である。

【0040】

式(2)で表される化合物のなかでも、下記式(2-1)で表される化合物は入手容易で有用である。

【0041】

【化8】

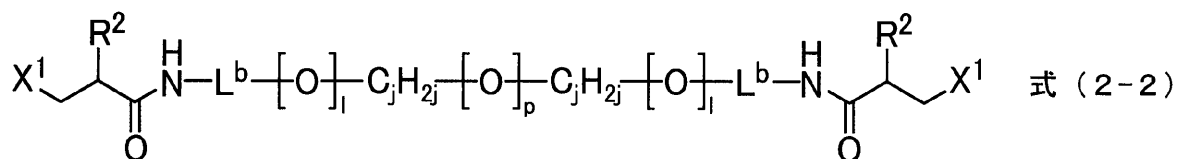


【0042】

式(2)で表される多官能ビニル系化合物は、例えば、下記式(2-2)で表される化合物に対して塩基を作用させ、当該化合物中の X^1 と、 R^2 が連結している炭素原子に結合する水素原子との脱離反応によって、末端に炭素-炭素二重結合を形成させることができる。

【0043】

【化9】



【0044】

式(2-2)中、 R^2 、 L^b 、1、j、pはそれぞれ、式(2)における R^2 、 L^b 、1、j、pと同じである。 X^1 はハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子である。

【0045】

前記式(2)で表される多官能ビニル系化合物は、例えば、アミン化合物を出発原料として下記合成方法1～3のように常法により合成することができる。

・合成方法1

アミン化合物と酸ハライド化合物とを、塩基存在下で反応させる方法。

・合成方法2

アミン化合物カルボン酸化合物及び縮合剤を、塩基存在下で反応させる方法。

・合成方法3

アミン化合物とエステル化合物とを加熱し、エステル・アミド交換反応により合成する方法。

これらの反応は、新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応(V)11.6 アミノ基の保護 p. 2555～2569に記載されている。また、出発原料とするアミン化合物として市販品を用いてもよい。

【0046】

10

20

30

40

50

式(3)中、 R^3 は各々独立して水素原子又はメチル基である。 t は1～8の整数であり、 u は0～5の整数である。

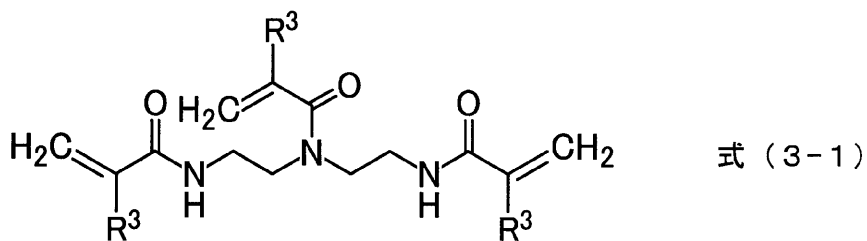
R^3 は好ましくは水素原子である。また、 t は1～5の整数であることが好ましく、2～4の整数であることがより好ましい。 $C_t H_{2t}$ で表される炭素鎖は直鎖でも分岐鎖でもよいが、直鎖であることがより好ましい。

u は0～3の整数であることが好ましく、より好ましくは0～2の整数であり、特に好ましくは0又は1である。

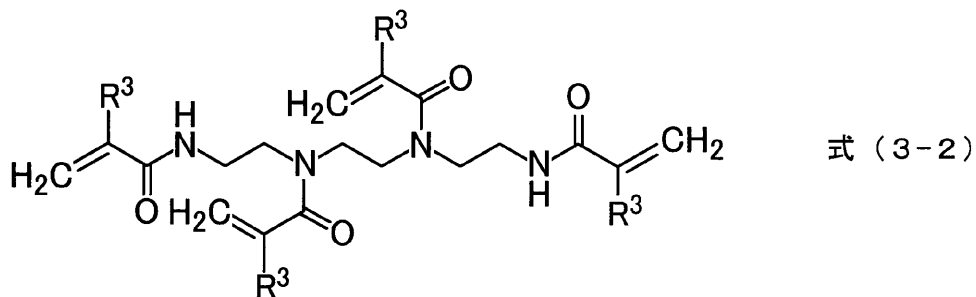
【0047】

式(3)で表される化合物は、下記式(3-1)又は下記式(3-2)で表される化合物が好ましい。さらに、式(3-1)で表される化合物は下記式(3-1-a)で表される化合物がより好ましく、式(3-2)で表される化合物は下記式(3-2-a)で表される化合物がより好ましい。

10



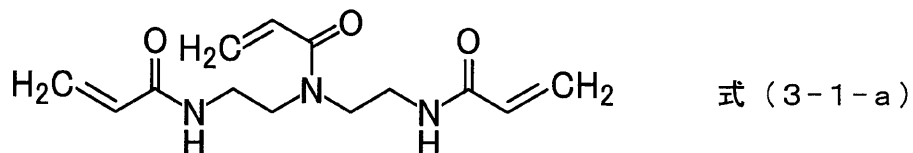
20



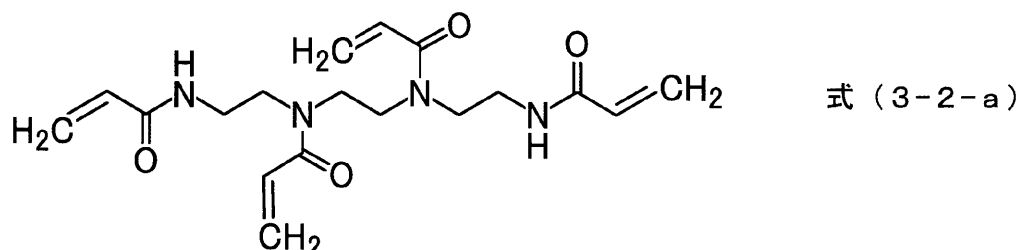
30

【0049】

【化11】



40



50

【0050】

式(3)で表される多官能ビニル系化合物は、上述の式(1)又は式(2)の多官能ビニル系化合物の合成方法に準じて合成することができる。

【0051】

多官能ビニル系化合物(B)の含有割合は、導電性複合体100質量部に対して10～10000質量部であることが好ましく、100～2000質量部であることがより好ましい。多官能ビニル系化合物(B)の含有割合が前記範囲であると、導電性及び膜強度の両方を十分に向上させることができる。

【0052】

多官能ビニル系化合物(B)は水溶性が高いことが好ましく、具体的には、25℃の蒸留水に1質量%以上溶解することが好ましく、5質量%以上溶解することがより好ましく、10質量%以上溶解することが好ましい。

【0053】

(分散媒(C))

分散媒(C)は、水系分散媒又は有機溶剤系分散媒のいずれであってもよいが、前記多官能ビニル系化合物(B)は水溶性を有するため、水系分散媒とすることが好ましい。

水系分散媒は、少なくとも一部が水であり、具体的には、水、又は、水と水溶性有機溶媒との混合物である。水系分散媒における水の含有割合は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

水溶性有機溶媒としては、溶解度パラメータが10以上の溶剤が挙げられ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホトリアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等の窒素原子含有極性溶媒、クレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール溶媒、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、イソプレングリコール、ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール等の多価脂肪族アルコール溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート溶媒、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒、ジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル溶媒、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、アセトニトリル、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上の混合物としてもよい。このうち、安定性の観点から、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びジメチルスルホキシドからなる群より選択される少なくとも1つが好ましい。

【0054】

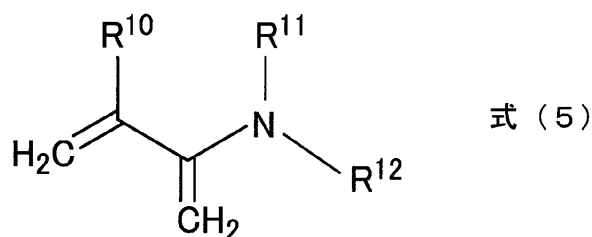
(単官能ビニル系化合物(D))

本発明の導電性高分子分散液は、塗膜の形成性を向上させるために、単官能ビニル系化合物(D)を含有してもよい。本発明における単官能ビニル系化合物(D)は、ビニル基を1つ有する化合物である。

単官能ビニル系化合物(D)としては、(メタ)アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系化合物、スチレン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、前記多官能ビニル系化合物(B)との反応性の点から、(メタ)アクリルアミド系化合物が好ましく、式(5)で表される化合物がより好ましい。

【0055】

【化 1 2】



【0056】

10

式(5)中、 R^{10} は水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は水素原子、メチル基又はエチル基であり、 R^{12} は置換又は無置換のアルキル基である。 R^{11} と R^{12} は互いに結合して5～8員環を形成してもよく、当該5～8員環はさらに—O—、—S—及び—N— R^{13} —から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。 R^{13} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。

【0057】

式(5)で表される(メタ)アクリルアミド系化合物の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどが挙げられる。これらの中でも、ヒドロキシ基を有するものが好ましく、特に、2-ヒドロキシエチルアクリルアミドがより好ましい。2-ヒドロキシエチルアクリルアミドを用いると、導電性塗膜の導電性をより高くしながらも、膜強度を向上させることができる。

20

【0058】

本発明の導電性高分子分散液が単官能ビニル系化合物(D)を含有する場合、単官能ビニル系化合物(D)と多官能ビニル系化合物(B)との質量比率は、(B):(D)=1:99～90:10であることが好ましく、10:90～80:20であることがより好ましい。

30

単官能ビニル系化合物(D)の含有割合は、導電性複合体(A)100質量部に対して10～10000質量部であることが好ましく、100～2000質量部であることがより好ましい。単官能ビニル系化合物(D)の含有割合が前記下限値以上であれば、導電性塗膜をより形成しやすくなる。しかし、単官能ビニル系化合物(D)の含有割合が前記上限値を超えると、導電性塗膜の耐水性が低下するおそれがある。

【0059】

(重合開始剤(E))

重合開始剤(E)は、加熱又は光照射によってラジカルを生成して、ビニル系化合物をラジカル重合させることが可能なラジカル重合開始剤である。

重合開始剤(E)としては、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤であってもよいが、前記多官能ビニル系化合物(B)の重合に対してはアゾ系重合開始剤が適しており、特に水溶性アゾ系重合開始剤が好ましい。

40

水溶性アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミド]n-ハイドレート、2,2'-アゾビス[2-メチルプロピオンアミド]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジサルフェートジハイドレート、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド等が挙げられる。これら水溶性アゾ系重合開始剤の中でも、水溶性及び反応性の点から、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-

50

(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]が好ましい。

【0060】

過酸化物系重合開始剤としては、有機過酸化物、過硫酸塩過が挙げられる。

有機過酸化物としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-ヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 4, 4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、2, 4, 4-トリメチルペンチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート等が挙げられる。

10

過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。

【0061】

光ラジカル重合開始剤としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (Irgacure 651)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (Irgacure 184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (Darocure 1173)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (Irgacure 2959)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン (Irgacure 127)、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン (Irgacure 907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 (Irgacure 369)等のアルキルフェノン系、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド (Lucirin TPO)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド (Irgacure 819)等のアシルフォスフィンオキシド系などが挙げられるが、水溶性及び利便性から Irgacure 2959 や、Irgacure 819 の水分散体である Irgacure 819 DW が好ましい。

20

【0062】

重合開始剤 (E) の含有割合は、多官能ビニル系化合物 (B) と単官能ビニル系化合物 (D) の合計を 100 質量部とした際の 0.1~50 質量部であることが好ましく、0.5~20 質量部であることがより好ましい。重合開始剤 (E) の含有割合が前記下限値以上であれば、膜強度を十分に向上させることができ、前記上限値以下であれば、重合開始に寄与しない無駄な重合開始剤の量を減らすことができる。

30

【0063】

(添加剤)

導電性高分子分散液には、公知の添加剤が含まれてもよい。

添加剤としては、本発明の効果を有する限り特に制限されず、例えば、界面活性剤、無機導電剤、消泡剤、カップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを使用できる。ただし、添加剤は、ポリアニオン (A2)、多官能ビニル系化合物 (B)、分散媒 (C)、単官能ビニル系化合物 (D) 及び重合開始剤 (E) 以外の化合物からなる。

40

界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の界面活性剤が挙げられるが、保存安定性の面からノニオン系が好ましい。また、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのポリマー系界面活性剤を添加してもよいが、これらは導電性低下を招くことがあるから、添加しないことが好ましい。

無機導電剤としては、金属イオン類、導電性カーボン等が挙げられる。なお、金属イオンは、金属塩を水に溶解させることにより生成させることができる。

消泡剤としては、シリコーン樹脂、ポリジメチルシロキサン、シリコーンレジン等が挙げられる。

カップリング剤としては、ビニル基、アミノ基、エポキシ基等を有するシランカップリ

50

ング剤等が挙げられる。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、糖類、ビタミン類等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキサニリド系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0064】

(導電性高分子分散液の製造方法)

上記導電性高分子分散液は、例えば、下記方法で製造される。

まず、ポリアニオン(A2)と分散媒の存在下で π 共役系導電性高分子(A1)の前駆体モノマーを化学酸化重合して、 π 共役系導電性高分子(A1)がポリアニオン(A2)によって分散媒に可溶化した導電性高分子含有液を得る。その導電性高分子含有液に多官能ビニル系化合物(B)、必要に応じて、単官能ビニル系化合物(D)、重合開始剤(E)、その他添加物を添加して、導電性高分子分散液を得る。

また、導電性高分子含有液は市販のものを使用しても構わない。

【0065】

(作用効果)

塗膜の膜強度を向上させるために導電性高分子分散液に添加した硬化性化合物は非導電性化合物であるから、硬化性化合物の添加によって導電性を低下させる傾向にある。

しかし、前記多官能ビニル系化合物(B)を含む導電性高分子分散液は、導電性を損ねずに、膜強度(特に耐水性)に優れた導電性塗膜を容易に形成できる。

また、前記多官能ビニル系化合物(B)は水溶性の化合物であり、水と分離しにくいいため、容易に水系化できる。有機溶剤を含まない又は有機溶剤の含有量が少量の水系分散液は、有機溶剤を使用しにくい環境下でも使用できる。

【0066】

<導電性塗膜>

本発明の導電性塗膜は、上記導電性高分子分散液が塗布されて形成された塗膜である。したがって、導電性塗膜は、少なくとも、導電性複合体(A)と、多官能ビニル系化合物(B)が硬化した硬化物を含有する。導電性高分子分散液が単官能ビニル系化合物(D)を含有する場合には、導電層は、単官能ビニル系化合物の硬化物、あるいは、多官能ビニル系化合物(B)と単官能ビニル系化合物(D)とが共重合して硬化した硬化物を含有する。導電性高分子分散液が重合開始剤(E)を含有する場合には、導電層は、重合開始剤(E)の残渣を含有し、導電性高分子分散液が添加剤を含有する場合には、導電層は、添加剤を含有する。

【0067】

導電性塗膜は、通常、基材上に塗布されて形成される。ここで、基材としては特に制限されないが、導電性塗膜は透明性を有するため、基材も透明であることが好ましい。

透明基材を構成する材料としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等が挙げられる。透明基材としては、ガラスも使用できる。

また、基材として、上質紙、クラフト紙、コート紙等の紙を用いることができる。

【0068】

導電性高分子分散液の塗布方法として、例えば、バーコーティング、コンマコーティング、リバースコーティング、リップコーティング、スプレーコーティング、フレキソ印刷、グラビア印刷などが適用される。

導電性高分子分散液の塗布後には、硬化処理を施すことが好ましい。

硬化方法としては、重合開始剤(E)が熱によりラジカルを発生する場合には、加熱が

10

20

30

40

50

適用され、重合開始剤（E）が光によりラジカルを発生する場合には、光照射が適用される。加熱方法としては、例えば、熱風加熱や赤外線加熱などの通常の方法を採用できる。また、光照射により硬化する場合には、例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプなどの光源から紫外光を照射する方法を採用できる。

紫外光照射における照度は $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上が好ましい。照度が $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 未満であると、十分に架橋しないことがある。また、積算光量は $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましい。積算光量が $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満であると、十分に架橋しないことがある。なお、本発明における照度、積算光量は、トプコン社製UVR-T1（工業用UVチェッカー、受光器；UD-T36、測定波長範囲； $300\sim390\text{ nm}$ 、ピーク感度波長；約 355 nm ）を用いて測定した値である。

10

【0069】

導電性塗膜の厚さ（平均値）は $0.001\sim10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01\sim1\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。導電性塗膜の厚みが前記下限値以上であれば、十分な導電性を確保でき、前記上限値以下であれば、十分な可撓性を確保できる。

【実施例】

【0070】

（実施例1～6）

ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフエン）及びポリスチレンスルホン酸の複合体を含む導電性高分子含有液 100 g （ヘレウス社製クレビオスPH1000、固形分濃度1.2質量％）に、前記式（1-1-a）で表される多官能ビニル系化合物B1（和光純薬工業社製、40質量％水溶液）と、水溶性アゾ系重合開始剤である2，2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド〕（和光純薬工業社製）とを表1に示す量（固形分の量）で添加し、さらに、メタノールを添加して固形分濃度が2倍になるように希釈して、導電性高分子分散液を得た。

20

この導電性高分子分散液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡製A4300）に#8のバーコーターで塗布し、 120°C 、10分間、加熱して、導電性塗膜を形成した。

【0071】

（比較例1）

多官能ビニル系化合物B1を添加せず、その代わりに、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド 3 g を添加した以外は実施例3と同様にして、導電性高分子分散液を得た後、導電性塗膜を形成した。

30

【0072】

（比較例2）

多官能ビニル系化合物B1を添加せず、その代わりに、N，N'-（1，2-ジヒドロキシエチレン）ビスアクリルアミド（表中では「ジアクリルアミド」と表記する。） 3 g を添加した以外は実施例3と同様にして、導電性高分子分散液を得ようとしたが、N，N'-（1，2-ジヒドロキシエチレン）ビスアクリルアミドが沈殿し、分散液を得ることができなかった。そのため、後述の評価をおこなうことはできなかった。

40

【0073】

〔評価〕

得られた導電性塗膜の表面抵抗値及び耐水性を、以下のように評価した。評価結果を表1に示す。

【0074】

〔表面抵抗値〕

得られた導電性塗膜の表面抵抗値（ Ω ）を、三菱化学社製ロレスタMCP-T600を用い、JIS K7194に準じて測定した。

【0075】

〔耐水性〕

50

水を染み込ませた布（エリエールプロワイプ コットンRクロス M100）に $10\text{ g} / \text{cm}^2$ の荷重をかけながら、導電性塗膜の表面を10往復拭いた後、目視で評価を行った。

【0076】

【表 1】

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
導電性高分子含有液(g)	100	100	100	100	100	100	100	100
多官能ビニル系化合物B1(g)	1	2	3	5	7.5	10	—	—
ヒドロキシエチルアクリルアミド(g)	—	—	—	—	—	—	3	—
ジアクリルアミド(g)	—	—	—	—	—	—	—	3
水溶性重合開始剤(g)	0.10	0.20	0.30	0.50	0.75	1.00	0.30	0.30
表面抵抗値($\Omega/\square$)	9.50×10^4	2.66×10^3	843	757	1724	4614	178	—
耐水性	○	○	○	○	○	○	×	—

【0077】

多官能ビニル系化合物 B 1 を含む導電性高分子分散液より形成した実施例 1 ～ 6 の導電性塗膜は、導電性及び耐水性に優れていた。

多官能ビニル系化合物 B 1 を含まず、2-ヒドロキシエチルアクリルアミドを含む導電性高分子分散液より形成した比較例 1 の導電性塗膜は、耐水性が低かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 133/26	(2006.01)	C O 9 D 133/26	
C O 9 D 7/12	(2006.01)	C O 9 D 7/12	
C O 8 L 101/00	(2006.01)	C O 8 L 101/00	

Fターム(参考) 4J011 PA30 PA37 PA54 PA65 PA69 PA70 PA97 PA98 PB30 PC07
PC08
4J038 CC031 CG171 CK021 DJ011 FA091 FA291 JC13 KA04 MA08 MA10
MA14 NA20 PB09 PC03 PC08 PC10