

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039893 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/12, (72) 発明者; および
C08K 3/04, 5/00, C09D 201/00, 7/12 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤 隆司
(SAITOH, Takashi) [JP/JP]; 〒305-0061 茨城県 つくば
市 稲荷前 2-0-7-3-04 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014027
- (22) 国際出願日: 2003年10月31日 (31.10.2003) (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo
(JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (30) 優先権データ:
特願2002-319551 2002年11月1日 (01.11.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
特願2002-319552 2002年11月1日 (01.11.2002) JP CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
特願2003-311926 2003年9月3日 (03.09.2003) JP NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
特願2003-311927 2003年9月3日 (03.09.2003) JP
特願2003-367533
2003年10月28日 (28.10.2003) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (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]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番4 1号
Tokyo (JP).
2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING CARBON NANOTUBES, COMPOSITE HAVING COATING THEREOF AND PROCESS FOR PRODUCING THEM

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法

(57) Abstract: A composition containing carbon nanotubes, which can render carbon nanotubes dispersible or soluble in a solvent without detriment to the properties of carbon nanotubes per se and can be stored for a prolonged period of time without separation or aggregation of carbon nanotubes, and which excels in conductivity, film forming capability and moldability and can be applied to substrates or coat the same in a simple manner, the resultant coating film being excellent in water resistance, weather resistance and hardness; a composite having a coating film prepared therefrom; and a process for producing them. In particular, a carbon nanotube composition comprising conductive polymer (a) or heterocyclic compound trimer (i), solvent (b) and carbon nanotubes (c), optionally together with polymeric compound (d), basic compound (e), surfactant (f), silane coupling agent (g) and colloidal silica (h); a composite having a coating film prepared from the carbon nanotube composition; and a process for producing them.

(57) 要約: 本発明の目的は、カーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブを溶媒に分散化あるいは可溶化することができ、長期保存においてもカーボンナノチューブが分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で基材へ塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法を提供することにある。この目的を達成するために、本発明は、導電性ポリマー(a)または複素環式化合物三量体(i)、溶媒(b)、カーボンナノチューブ(c)を含有し、さらに必要に応じて高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、コロイダルシリカ(h)を含むカーボンナノチューブ含有組成物、該組成物からなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法を提供する。

WO 2004/039893 A1

明細書

カーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法

技術分野

本発明は、カーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

カーボンナノチューブが1991年に飯島等によってはじめて発見されて以来 (S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991))、その物性評価、機能解明が行われており、その応用に関する研究開発も盛んに実施されている。しかしながら、カーボンナノチューブは、絡まった状態で製造されるため、取り扱いが非常に煩雑になるという問題がある。樹脂や溶液に混合した場合は、カーボンナノチューブはさらに凝集し、カーボンナノチューブ本来の特性が発揮できないという問題もある。

この為、カーボンナノチューブを物理的に処理したり、化学的に修飾したりして、溶媒や樹脂に均一に分散又は溶解する試みがなされている。

例えば、単層カーボンナノチューブを強酸中で超音波処理することにより単層カーボンナノチューブを短く切断して分散する方法が提案されている (R. E. Smalley等, Science, 280, 1253 (1998))。しかしながら、強酸中で処理を実施するため、操作が煩雑となり、工業的には適した方法ではなく、その分散化の効果も十分とはいえない。

そこで、上記提案のように切断された単層カーボンナノチューブは、その両末端が開いており、カルボン酸基等の含酸素官能基で終端されていることに着目し、カルボン酸基を酸塩化物にした後、アミン化合物と反応させ長鎖アルキル基を導入し、溶媒に可溶化することが提案されている (J. Chen等, Science, 282, 95 (1998))。しかしながら、本方法では単層カーボンナノチューブに共有結合によって長鎖アルキル基を導入しているため、カーボンナ

ノチューブのグラフェンシート構造の損傷やカーボンナノチューブ自体の特性に影響を与えるなどの問題点が残されている。

他の試みとしては、ピレン分子が強い相互作用によってカーボンナノチューブ表面上に吸着することを利用して、ピレン分子にアンモニウムイオンを含有する置換基を導入し、これを単層カーボンナノチューブとともに水中で超音波処理し、単層カーボンナノチューブに非共有結合的に吸着させることにより水溶性の単層カーボンナノチューブを製造する方法が報告されている（N a k a j i m a 等、Chem. Lett., 638 (2002)）。この方法によれば、非共有結合型の化学修飾のためグラフェンシートの損傷などは抑制されるが、非導電性のピレン化合物が存在するため、カーボンナノチューブの導電性能を低下させるという課題がある。

発明の開示

本発明の目的は、カーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブを水、有機溶剤、含水有機溶媒等の溶媒に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においてもカーボンナノチューブが分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で基材へ塗布、被覆可能で、しかもその塗膜が耐水性、耐候性及び硬度に優れているカーボンナノチューブ含有組成物、これからなる塗膜を有する複合体、及びそれらの製造方法を提供することにある。

本発明者は、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、導電性ポリマーを共存させることにより、カーボンナノチューブが溶媒に分散化あるいは可溶化することを見出して、本発明に到達した。

すなわち、本発明の第1は、導電性ポリマー（a）、溶媒（b）、およびカーボンナノチューブ（c）を含有することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物である。

上記第1の発明であるカーボンナノチューブ含有組成物にあつては、カーボンナノチューブ（c）を導電性ポリマー（a）とともに溶剤（b）に加えているので、カーボンナノチューブ（c）自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチ

ューブ (c) が溶媒 (b) に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においても分離、凝集しない。この理由ははっきりわかっていないが、導電性ポリマー (a) とカーボンナノチューブ (c) とが π 電子による π - π 相互作用によって互いに吸着することにより、カーボンナノチューブ (c) が導電性ポリマー (a) とともに分散化あるいは可溶化しているものと推測される。

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物にあつては、導電性ポリマー (a) とカーボンナノチューブ (c) とを併用しているので、導電性、成膜性、成形性に優れている。

上記カーボンナノチューブ含有組成物は、さらに高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f)、シランカップリング剤 (g) 及び/またはコロイダルシリカ (h) を含有することで、その性能の向上をはかることができる。

また、導電性ポリマー (a) は、水溶性導電性ポリマーであることが望ましく、さらには、スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーであることが望ましい。

さらに、本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究をした結果、複素環式化合物三量体とカーボンナノチューブを含む組成物がこの目的に適することを見出して、本発明に到達した。

すなわち、本発明の第2は、複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c) を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物である。上記第1発明のカーボンナノチューブ含有組成物と同様に、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f) シランカップリング剤 (g) 及び/またはコロイダルシリカ (h) を更に含むことで性能の向上が図れる。

上記本発明の第1及び第2のカーボンナノチューブ含有組成物は、カーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブが水、有機溶剤及び含水有機溶媒に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においても分離、凝集しない。また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物によれば、該組成物を基材に塗工することで、導電性ポリマーまたはスルホン酸基やカルボキシル基を有する複素環式化合物三量体自体及びカーボンナノチューブ自

体の特性を発揮させて、湿度依存性がなく導電性、成膜性に優れた塗膜を得ることができる。しかも、その塗膜は、耐水性、耐候性及び硬度に優れている。

本発明の第3は、導電性ポリマー (a) または複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、およびカーボンナノチューブ (c) を混合し、超音波を照射することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法である。この超音波の処理によって効率よくカーボンナノチューブが溶媒に分散化あるいは可溶化することができる。

本発明の第4は、基材の少なくとも一つの面上に、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物からなる塗膜を有することを特徴とする複合体である。

また、本発明の第5は、基材の少なくとも一つの面上に、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、常温で放置あるいは加熱処理を行って塗膜を形成することを特徴とする複合体の製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

<導電性ポリマー (a)>

導電性ポリマー (a) は、フェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン、カルバゾリレン等を繰り返し単位として含む π 共役系高分子である。

中でも、溶媒への溶解性の点で、いわゆる水溶性導電性ポリマーが本発明では好ましく用いられる。ここで、水溶性導電性ポリマーとは、 π 共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、酸性基、あるいは酸性基で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している導電性ポリマーである。

また、本発明においては、水溶性導電性ポリマーの中でも、溶媒への溶解性、導電性、成膜性の点で、スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが好適に用いられる。

スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーとしては、例えば、特開昭61-197633号公報、特開昭63-399

16号公報、特開平01-301714号公報、特開平05-504153号公報、特開平05-503953号公報、特開平04-32848号公報、特開平04-328181号公報、特開平06-145386号公報、特開平06-56987号公報、特開平05-226238号公報、特開平05-178989号公報、特開平06-293828号公報、特開平07-118524号公報、特開平06-32845号公報、特開平06-87949号公報、特開平06-256516号公報、特開平07-41756号公報、特開平07-48436号公報、特開平04-268331号公報、特開平09-59376号公報、特開2000-172384号公報、特開平06-49183号公報、特開平10-60108号公報に示された水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーとしては、具体的には、無置換及び置換されたフェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン及びカルバゾリレンからなる群より選ばれた少なくとも1種以上を繰り返し単位として含む π 共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方、あるいはスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している水溶性導電性ポリマーが挙げられる。この中でも特にチエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン、フェニレンビニレン、カルバゾリレン、イソチアナフテンを含む骨格を有する水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

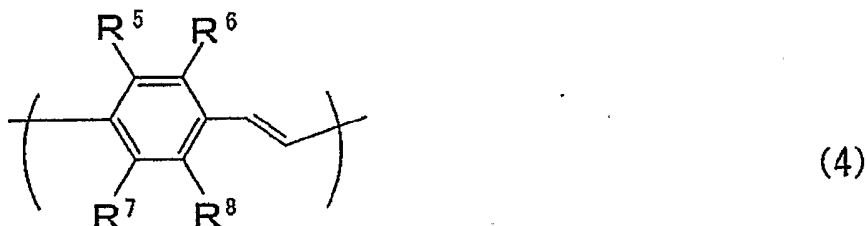
好ましいスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーは、下記式(2)～(10)から選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含有する水溶性導電性ポリマーである。



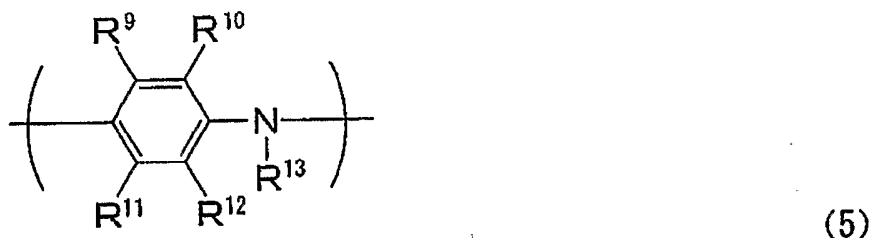
(式 (2) 中、 R^1 、 R^2 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリーールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^1 、 R^2 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)



(式 (3) 中、 R^3 、 R^4 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリーールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^3 、 R^4 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

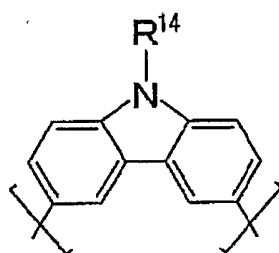


(式(4)中、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)



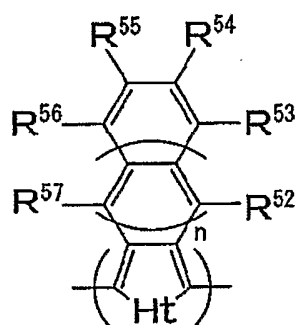
(式(5)中、 $R^9 \sim R^{13}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ば

れた基である。)



(6)

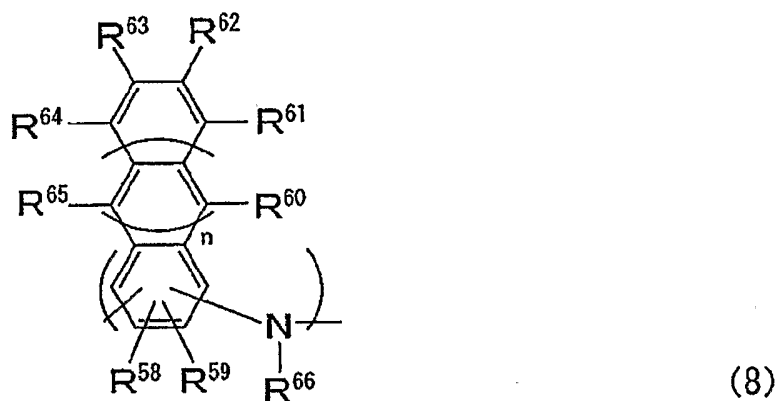
(式 (6) 中、 R^{14} は、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{42}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{42} は炭素数1~24のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)



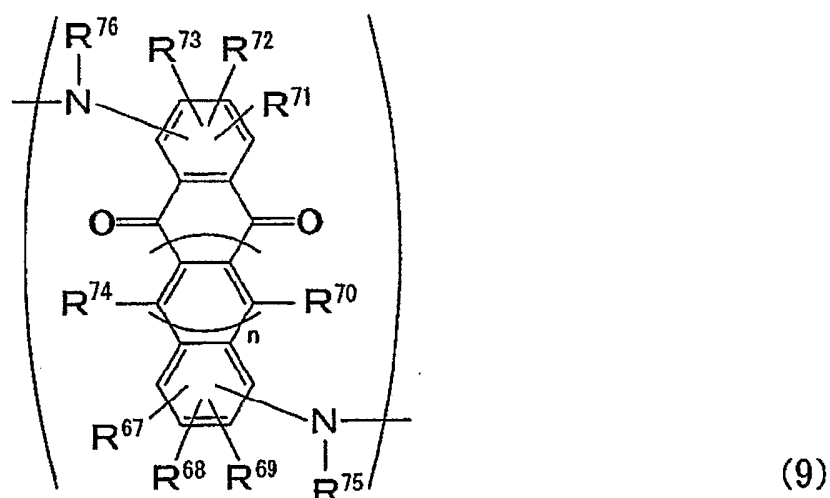
(7)

(式 (7) 中、 $R^{52}\sim R^{57}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{52}\sim R^{57}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基であり、 Ht は、 NR^{82} 、 S 、 O 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基であり、 R^{82} は水素及び炭素数1~24の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表し、 $R^{52}\sim R^{57}$ の炭化水素鎖は互い

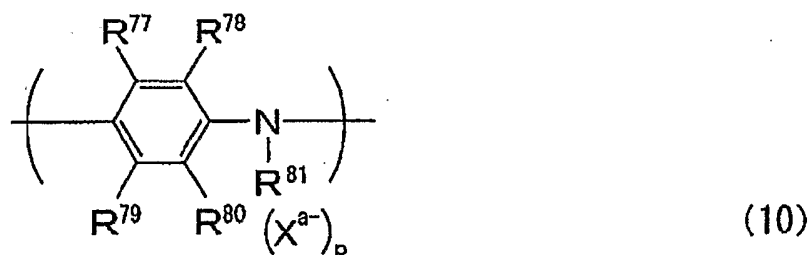
に任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、このように形成される環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよく、nはヘテロ環と置換基 $R^{53} \sim R^{56}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。)



(式(8)中、 $R^{58} \sim R^{66}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{58} \sim R^{66}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、nは置換基 R^{58} 及び R^{59} を有するベンゼン環と置換基 $R^{61} \sim R^{64}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。)



(式(9)中、 $R^{67} \sim R^{76}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{67} \sim R^{76}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 n は置換基 $R^{67} \sim R^{69}$ を有するベンゼン環とベンゾキノノン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1~3の整数である。)

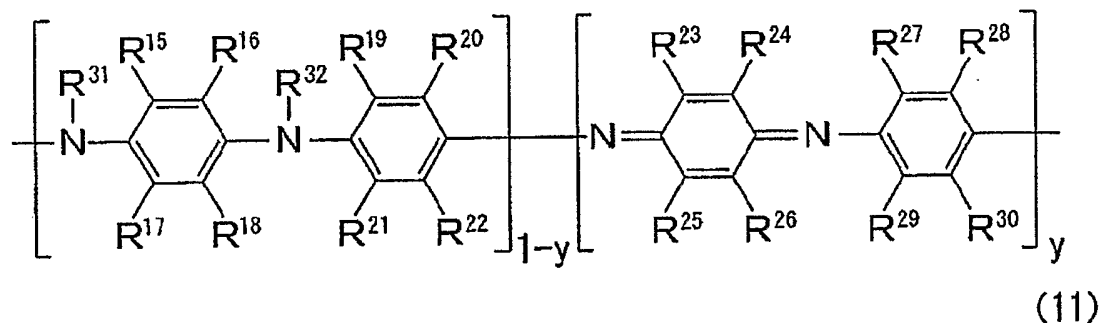


(式(10)中、 $R^{77} \sim R^{81}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-C$

HO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{77} \sim R^{81}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基であり、 X^{a-} は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1~3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1~3の整数であり、 p はドーパ率であり、その値は0.001~1である。)

また、好ましいスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーとして、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフェートも用いられる。この水溶性導電性ポリマーは、導電性ポリマーの骨格にはスルホン酸基は導入されていないが、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸が付与している構造を有している。このポリマーは、3,4-エチレンジオキシチオフェン(バイエル社製 Baytron M)をトルエンスルホン酸鉄(バイエル社製 Baytron C)などの酸化剤で重合することにより製造することが可能である。また、このポリマーは、バイエル社製 Baytron Pとして入手可能である。

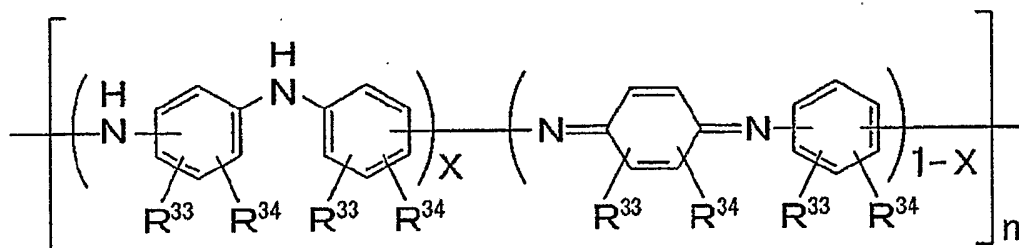
以上のスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーのうち、下記式(11)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20~100%含む水溶性導電性ポリマーが更に好ましく用いられる。



(式(11)中、 y は $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)

ここで、ポリマーの繰り返し単位の総数に対するスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する繰り返し単位の含有量が50%以上の水溶性導電性ポリマーは、水、含水有機溶媒等の溶媒への溶解性が非常に良好なため、好ましく用いられる。スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する繰り返し単位の含有量は、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。

また、芳香環に付加する置換基は、導電性及び溶解性の面からアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等が好ましく、特にアルコキシ基を有する水溶性導電性ポリマーが最も好ましい。これらの組み合わせの中で最も好ましい水溶性導電性ポリマーを下記式(12)に示す。



(12)

(式(12)中、 R^{33} は、スルホン酸基、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からなる群より選ばれた1つの基であり、 R^{34} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。)

ここで、 R^{33} は、少なくともその一部が、遊離酸型のスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方であることが導電性向上の点から好ましい。

本発明における水溶性導電性ポリマーとしては、化学重合または電解重合などの各種合成法によって得られるポリマーを用いることができる。例えば、本発明者らが提案した特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報に記載の合成方法が適用される。すなわち、下記式(13)で表される酸性基置換アニリン、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の少なくとも一方を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーである。



(式(13)中、 $R^{36} \sim R^{41}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R^{36} \sim R^{41}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

特に好ましい水溶性導電性ポリマーとしては、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、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の少なくとも一種を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーが用いられる。

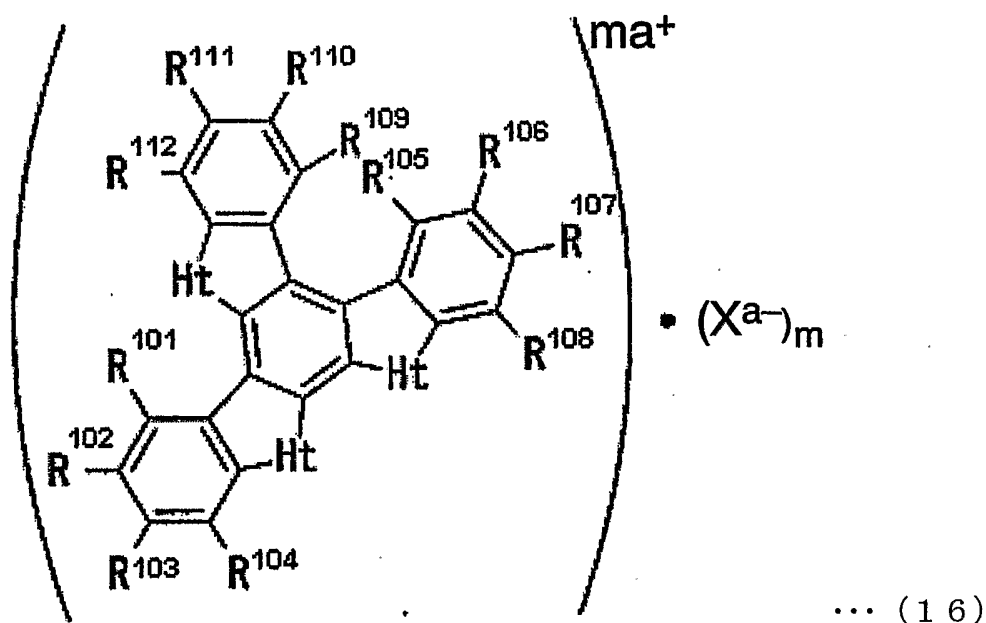
本発明における水溶性導電性ポリマーに含有される酸性基は、導電性向上の観点から少なくともその一部が遊離酸型であることが望ましい。また、本発明における水溶性導電性ポリマーとしては、その質量平均分子量が、GPCのポリエチレングリコール換算で、2000以上、300万以下のものが導電性、成膜性及び膜強度に優れており好ましく用いられ、質量平均分子量3000以上、100万以下のものがより好ましく、5000以上、50万以下のものが最も好ましい。

導電性ポリマー(a)はこのままでも使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものをを用いることができる。例えば、酸性溶液中に、導電性ポリマー(a)を含む導電体を浸漬

させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸；ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

<複素環式化合物三量体 (i) >

複素環式化合物三量体 (i) としては、複素環式化合物が非対称に結合している式 (16) で示される非対称型複素環式化合物三量体が例示される。



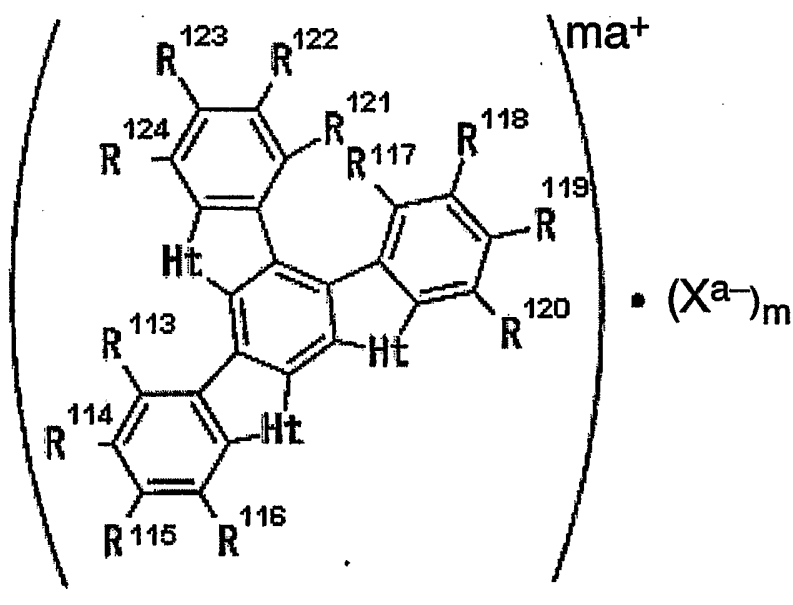
(式 (16) 中、 $R^{101} \sim R^{112}$ は、水素、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数 2 ~ 24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル (炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐のアルキル基) オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基

及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーパ率であり、その値は0～3.0である。)

好ましくは、式(17)で示される複素環式化合物三量体である。



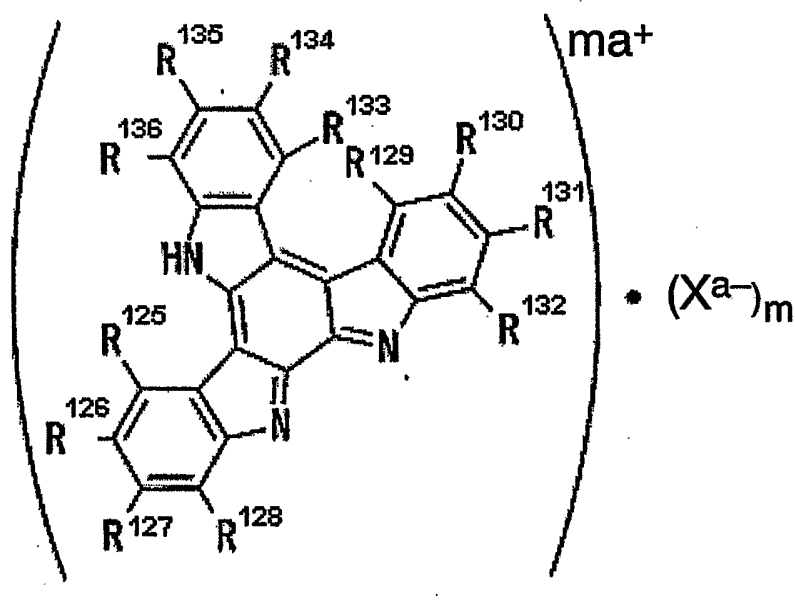
(式(17)中、 $\text{R}^{113} \sim \text{R}^{124}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基

及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、 $R^{13} \sim R^{24}$ のうち少なくとも1つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシル基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。(mはドーパ率であり、その値は0～3.0である。)

また、非対称型の複素環式化合物三量体(i)として、一般式(18)で示されるインドール誘導体三量体酸化体が例示される。

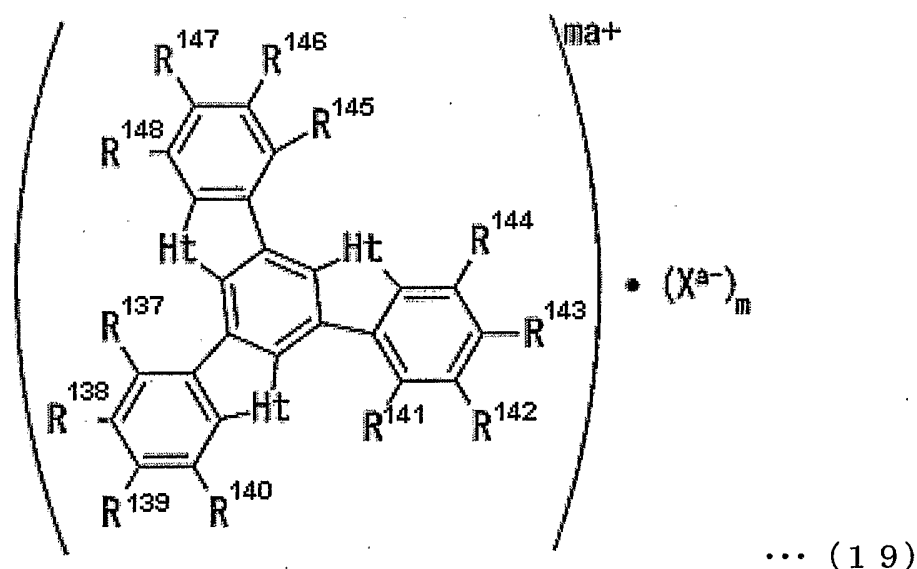


(式(18)中、 $R^{125} \sim R^{136}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数2～24の直鎖また

は分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーブ率であり、その値は0～3.0である。）

一方、本発明で用いる複素環式化合物三量体(i)としては、複素環式化合物が対称に結合している一般式(19)で示される対称型複素環式化合物三量体が例示される。



(式(19)中、 $R^{137} \sim R^{148}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2～2

4の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル（炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基）オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

H tは、NR¹⁵⁴、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。R¹⁵⁴は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^aは、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3個の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1～3の整数である。mはドーブ率であり、その値は0～3.0である。）

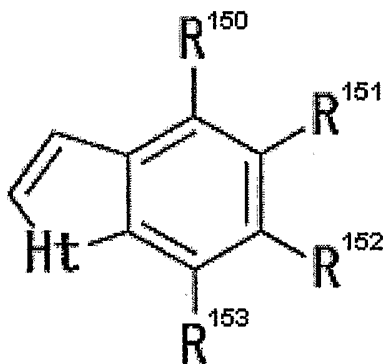
これらの複素環式化合物三量体（i）のうち、カルボキシル基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体、シアノ基置換複素環式化合物三量体、ニトロ基置換複素環式化合物三量体、アミド基置換複素環式化合物三量体、ハロゲン基置換複素環式化合物三量体などが実用上好ましい。特に、カルボキシル基置換複素環式化合物三量体、スルホン酸基置換複素環式化合物三量体などの酸性基を有する三量体は、水溶性のため溶媒として水を使用できるため、人体及び環境への安全性の面からも好ましく用いることができる。

また、これらの複素環式化合物三量体（i）の中では、特に複素環式化合物がインドール誘導体（すなわちH tがNR¹⁵⁴で示される化合物）であるインドール誘導体三量体が高導電性、高溶解性なので更に好ましく用いられる。

本発明で用いられる複素環式化合物三量体（i）は、化学的合成及び電気化学的合成などの各種合成法によって得られる複素環式化合物三量体（i）を用いることができる。

本発明では、特に、下記一般式（20）で示される少なくとも一種の複素環式

化合物を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られる複素環式化合物三量体が高導電性、高溶解性なので好ましく用いられる。



… (20)

(式(20)中、R¹⁵⁰~R¹⁵³は、水素、炭素数1~24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2~24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数2~24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1~24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1~8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、NR¹⁵⁴、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R¹⁵⁴は水素及び炭素数1~24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。)

前記の複素環式化合物三量体(i)の合成法で用いられる一般式(20)で示される最も代表的なインドール誘導体類の具体例としては、インドール-4-カルボン酸、インドール-5-カルボン酸、インドール-6-カルボン酸、インドール-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、インドール-4-スルホン酸、インドール-5-スルホン酸、インドール-6-スルホン酸、インドール-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換インドール類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルインドール、5-メチル

インドール、6-メチルインドール、7-メチルインドール、4-エチルインドール、5-エチルインドール、6-エチルインドール、7-エチルインドール、4-n-プロピルインドール、5-n-プロピルインドール、6-n-プロピルインドール、7-n-プロピルインドール、4-iso-プロピルインドール、5-iso-プロピルインドール、6-iso-プロピルインドール、7-iso-プロピルインドール、4-n-ブチルインドール、5-n-ブチルインドール、6-n-ブチルインドール、7-n-ブチルインドール、4-sec-ブチルインドール、5-sec-ブチルインドール、6-sec-ブチルインドール、7-sec-ブチルインドール、4-t-ブチルインドール、5-t-ブチルインドール、6-t-ブチルインドール、7-t-ブチルインドールなどのアルキル基置換インドール類、4-メトキシインドール、5-メトキシインドール、6-メトキシインドール、7-メトキシインドール、4-エトキシインドール、5-エトキシインドール、6-エトキシインドール、7-エトキシインドール、4-n-プロポキシインドール、5-n-プロポキシインドール、6-n-プロポキシインドール、7-n-プロポキシインドール、4-iso-プロポキシインドール、5-iso-プロポキシインドール、6-iso-プロポキシインドール、7-iso-プロポキシインドール、4-n-ブトキシインドール、5-n-ブトキシインドール、6-n-ブトキシインドール、7-n-ブトキシインドール、4-sec-ブトキシインドール、5-sec-ブトキシインドール、6-sec-ブトキシインドール、7-sec-ブトキシインドール、4-t-ブトキシインドール、5-t-ブトキシインドール、6-t-ブトキシインドール、7-t-ブトキシインドールなどのアルコキシ基置換インドール類、4-アセチルインドール、5-アセチルインドール、6-アセチルインドール、7-アセチルインドールなどのアシル基置換インドール類、インドール-4-カルバルデヒド、インドール-5-カルバルデヒド、インドール-6-カルバルデヒド、インドール-7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換インドール類、インドール-4-カルボン酸メチル、インドール-5-カルボン酸メチル、インドール-6-カルボン酸メチル、インドール-7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換インドール類、インドール-4-スルホン酸メチル、インドール

ー5ースルホン酸メチル、インドールー6ースルホン酸メチル、インドールー7ースルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換インドール類、インドールー4ーカルボニトリル、インドールー5ーカルボニトリル、インドールー6ーカルボニトリル、インドールー7ーカルボニトリルなどのシアノ基置換インドール類、4ーヒドロキシインドール、5ーヒドロキシインドール、6ーヒドロキシインドール、7ーヒドロキシインドールなどのヒドロキシ基置換インドール類、4ーニトロインドール、5ーニトロインドール、6ーニトロインドール、7ーニトロインドールなどのニトロ基置換インドール類、4ーアミノインドール、5ーアミノインドール、6ーアミノインドール、7ーアミノインドールなどのアミノ基置換インドール類、4ーカルバモイルインドール、5ーカルバモイルインドール、6ーカルバモイルインドール、7ーカルバモイルインドールなどのアミド基置換インドール類、4ーフルオロインドール、5ーフルオロインドール、6ーフルオロインドール、7ーフルオロインドール、4ークロロインドール、5ークロロインドール、6ークロロインドール、7ークロロインドール、4ーブロモインドール、5ーブロモインドール、6ーブロモインドール、7ーブロモインドール、4ーヨードインドール、5ーヨードインドール、6ーヨードインドール、7ーヨードインドールなどのハロゲン基置換インドール類、4ージシアノビニルインドール、5ージシアノビニルインドール、6ージシアノビニルインドール、7ージシアノビニルインドールなどのジシアノビニル基置換インドール類、Nーメチルインドール、Nーエチルインドール、Nーnープロピルインドール、Nーi s oープロピルインドール、Nーnーブチルインドール、Nーs e cーブチルインドール、NーtーブチルインドールなどのNーアルキル基置換インドール類、などを挙げる事ができる。

一般式(20)で示される最も代表的なベンゾ[b]フラン類の具体例としては、ベンゾ[b]フランー4ーカルボン酸、ベンゾ[b]フランー5ーカルボン酸、ベンゾ[b]フランー6ーカルボン酸、ベンゾ[b]フランー7ーカルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ[b]フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ[b]フランー4ースルホン酸、ベンゾ[b]フランー5ースルホン酸、ベンゾ[b]フランー6ースルホン酸

、ベンゾ [b] フラン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] フラン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] フラン、5-メチルベンゾ [b] フラン、6-メチルベンゾ [b] フラン、7-メチルベンゾ [b] フラン、4-エチルベンゾ [b] フラン、5-エチルベンゾ [b] フラン、6-エチルベンゾ [b] フラン、7-エチルベンゾ [b] フラン、4-n-プロピルベンゾ [b] フラン、5-n-プロピルベンゾ [b] フラン、6-n-プロピルベンゾ [b] フラン、7-n-プロピルベンゾ [b] フラン、4-iso-プロピルベンゾ [b] フラン、5-iso-プロピルベンゾ [b] フラン、6-iso-プロピルベンゾ [b] フラン、7-iso-プロピルベンゾ [b] フラン、4-n-ブチルベンゾ [b] フラン、5-n-ブチルベンゾ [b] フラン、6-n-ブチルベンゾ [b] フラン、7-n-ブチルベンゾ [b] フラン、4-sec-ブチルベンゾ [b] フラン、5-sec-ブチルベンゾ [b] フラン、6-sec-ブチルベンゾ [b] フラン、7-sec-ブチルベンゾ [b] フラン、4-t-ブチルベンゾ [b] フラン、5-t-ブチルベンゾ [b] フラン、6-t-ブチルベンゾ [b] フラン、7-t-ブチルベンゾ [b] フランなどのアルキル基置換ベンゾ [b] フラン類、4-メトキシベンゾ [b] フラン、5-メトキシベンゾ [b] フラン、6-メトキシベンゾ [b] フラン、7-メトキシベンゾ [b] フラン、4-エトキシベンゾ [b] フラン、5-エトキシベンゾ [b] フラン、6-エトキシベンゾ [b] フラン、7-エトキシベンゾ [b] フラン、4-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、5-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、6-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、7-n-プロポキシベンゾ [b] フラン、4-iso-プロポキシベンゾ [b] フラン、5-iso-プロポキシベンゾ [b] フラン、6-iso-プロポキシベンゾ [b] フラン、7-iso-プロポキシベンゾ [b] フラン、4-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、5-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、6-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、7-n-ブトキシベンゾ [b] フラン、4-sec-ブトキシベンゾ [b] フラン、5-sec-ブトキシベンゾ [b] フラン、6-sec-ブトキシベンゾ [b] フラン、7-sec-ブトキシベンゾ [b] フラン、4-t-ブトキシベンゾ [b] フラン、5-t-ブトキシベンゾ

[b] フラン、6-tert-ブトキシベンゾ [b] フラン、7-tert-ブトキシベンゾ
[b] フランなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] フラン類、4-アセチルベン
ゾ [b] フラン、5-アセチルベンゾ [b] フラン、6-アセチルベンゾ [b]
フラン、7-アセチルベンゾ [b] フランなどのアシル基置換ベンゾ [b] フラ
ン類、ベンゾ [b] フラン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] フラン5-カルバ
ルデヒド、ベンゾ [b] フラン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] フラン7-カ
ルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] フラン類、ベンゾ [b] フラ
ン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] フラン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b]
フラン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] フラン7-カルボン酸メチルな
どのカルボン酸エステル基置換ベンゾ [b] フラン類、ベンゾ [b] フラン4-
スルホン酸メチル、ベンゾ [b] フラン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] フ
ラン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] フラン7-スルホン酸メチルなどのス
ルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] フラン類、ベンゾ [b] フラン4-カルボ
ニトリル、ベンゾ [b] フラン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] フラン6-カ
ルボニトリル、ベンゾ [b] フラン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベン
ゾ [b] フラン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] フラン、5-ヒドロキシベンゾ
[b] フラン、6-ヒドロキシベンゾ [b] フラン、7-ヒドロキシベンゾ [b]
フランなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] フラン類、4-ニトロベンゾ [b]
フラン、5-ニトロベンゾ [b] フラン、6-ニトロベンゾ [b] フラン、7
-ニトロベンゾ [b] フランなどのニトロ基置換ベンゾ [b] フラン類、4-ア
ミノベンゾ [b] フラン、5-アミノベンゾ [b] フラン、6-アミノベンゾ [b]
フラン、7-アミノベンゾ [b] フランなどのアミノ基置換ベンゾ [b] フ
ラン類、4-カルバモイルベンゾ [b] フラン、5-カルバモイルベンゾ [b]
フラン、6-カルバモイルベンゾ [b] フラン、7-カルバモイルベンゾ [b]
フランなどのアミド基置換ベンゾ [b] フラン類、4-フルオロベンゾ [b] フ
ラン、5-フルオロベンゾ [b] フラン、6-フルオロベンゾ [b] フラン、7
-フルオロベンゾ [b] フラン、4-クロロベンゾ [b] フラン、5-クロロベ
ンゾ [b] フラン、6-クロロベンゾ [b] フラン、7-クロロベンゾ [b] フ
ラン、4-ブロモベンゾ [b] フラン、5-ブロモベンゾ [b] フラン、6-ブ

ロモベンゾ [b] フラン、7-プロモベンゾ [b] フラン、4-ヨードベンゾ [b] フラン、5-ヨードベンゾ [b] フラン、6-ヨードベンゾ [b] フラン、7-ヨードベンゾ [b] フランなどのハロゲン基置換ベンゾ [b] フラン類、4-ジシアノビニルベンゾ [b] フラン、5-ジシアノビニルベンゾ [b] フラン、6-ジシアノビニルベンゾ [b] フラン、7-ジシアノビニルベンゾ [b] フランなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] フラン類、N-メチルベンゾ [b] フラン、N-エチルベンゾ [b] フラン、N-n-プロピルベンゾ [b] フラン、N-i s o-プロピルベンゾ [b] フラン、N-n-ブチルベンゾ [b] フラン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] フラン、N-t-ブチルベンゾ [b] フランなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] フラン類、などを挙げるができる。

一般式(20)で示される最も代表的なベンゾ [b] チオフェン類の具体例としては、ベンゾ [b] チオフェン-4-カルボン酸、ベンゾ [b] チオフェン-5-カルボン酸、ベンゾ [b] チオフェン-6-カルボン酸、ベンゾ [b] チオフェン-7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ [b] チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ [b] チオフェン-4-スルホン酸、ベンゾ [b] チオフェン-5-スルホン酸、ベンゾ [b] チオフェン-6-スルホン酸、ベンゾ [b] チオフェン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] チオフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] チオフェン、5-メチルベンゾ [b] チオフェン、6-メチルベンゾ [b] チオフェン、7-メチルベンゾ [b] チオフェン、4-エチルベンゾ [b] チオフェン、5-エチルベンゾ [b] チオフェン、6-エチルベンゾ [b] チオフェン、7-エチルベンゾ [b] チオフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] チオフ

エン、6-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、4-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、6-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-sec-ブチルベンゾ [b] チオフェン、4-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、5-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、6-t-ブチルベンゾ [b] チオフェン、7-t-ブチルベンゾ [b] チオフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-メトキシベンゾ [b] チオフェン、5-メトキシベンゾ [b] チオフェン、6-メトキシベンゾ [b] チオフェン、7-メトキシベンゾ [b] チオフェン、4-エトキシベンゾ [b] チオフェン、5-エトキシベンゾ [b] チオフェン、6-エトキシベンゾ [b] チオフェン、7-エトキシベンゾ [b] チオフェン、4-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、5-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、6-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、7-n-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、4-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、5-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、6-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、7-iso-プロポキシベンゾ [b] チオフェン、4-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-n-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、4-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-sec-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、4-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、5-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、6-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェン、7-t-ブトキシベンゾ [b] チオフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-アセチルベンゾ [b] チオフェン、5-アセチルベンゾ [b] チオフェン、6-アセチルベンゾ [b] チオフェン、7-アセチルベンゾ [b] チオフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、ベンゾ [b] チオフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] チオフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ [b] チオフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] チオフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] チオフェン類、ベンゾ [b] チオフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] チオ

フェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] チオフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] チオフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、ベンゾ [b] チオフェン4-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] チオフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] チオフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] チオフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、ベンゾ [b] チオフェン4-カルボニトリル、ベンゾ [b] チオフェン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] チオフェン6-カルボニトリル、ベンゾ [b] チオフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] チオフェン、5-ヒドロキシベンゾ [b] チオフェン、6-ヒドロキシベンゾ [b] チオフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] チオフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-ニトロベンゾ [b] チオフェン、5-ニトロベンゾ [b] チオフェン、6-ニトロベンゾ [b] チオフェン、7-ニトロベンゾ [b] チオフェンなどのニトロ基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-アミノベンゾ [b] チオフェン、5-アミノベンゾ [b] チオフェン、6-アミノベンゾ [b] チオフェン、7-アミノベンゾ [b] チオフェンなどのアミノ基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-カルバモイルベンゾ [b] チオフェン、5-カルバモイルベンゾ [b] チオフェン、6-カルバモイルベンゾ [b] チオフェン、7-カルバモイルベンゾ [b] チオフェンなどのアミド基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-フルオロベンゾ [b] チオフェン、5-フルオロベンゾ [b] チオフェン、6-フルオロベンゾ [b] チオフェン、7-フルオロベンゾ [b] チオフェン、4-クロロベンゾ [b] チオフェン、5-クロロベンゾ [b] チオフェン、6-クロロベンゾ [b] チオフェン、7-クロロベンゾ [b] チオフェン、4-ブロモベンゾ [b] チオフェン、5-ブロモベンゾ [b] チオフェン、6-ブロモベンゾ [b] チオフェン、7-ブロモベンゾ [b] チオフェン、4-ヨードベンゾ [b] チオフェン、5-ヨードベンゾ [b] チオフェン、6-ヨードベンゾ [b] チオフェン、7-ヨードベンゾ [b] チオフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ [b] チオフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ [b] チオフェン、5-ジシアノビニルベンゾ [b] チオフェン、6-ジシアノビニルベンゾ [b] チオフェン、

7-ジシアノビニルベンゾ [b] チオフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、N-メチルベンゾ [b] チオフェン、N-エチルベンゾ [b] チオフェン、N-n-プロピルベンゾ [b] チオフェン、N-i s o-プロピルベンゾ [b] チオフェン、N-n-ブチルベンゾ [b] チオフェン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] チオフェン、N-t-ブチルベンゾ [b] チオフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] チオフェン類、などを挙げるができる。

一般式(20)で示される最も代表的なベンゾ [b] セレノフェン類の具体例としては、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルボン酸、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルボン酸、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボン酸、ベンゾ [b] -セレノフェン7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ [b] セレノフェン4-スルホン酸、ベンゾ [b] セレノフェン5-スルホン酸、ベンゾ [b] セレノフェン6-スルホン酸、ベンゾ [b] セレノフェン7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] セレノフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] セレノフェン、5-メチルベンゾ [b] セレノフェン、6-メチルベンゾ [b] セレノフェン、7-メチルベンゾ [b] セレノフェン、4-エチルベンゾ [b] セレノフェン、5-エチルベンゾ [b] セレノフェン、6-エチルベンゾ [b] セレノフェン、7-エチルベンゾ [b] セレノフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-s e c-ブチルベンゾ [

b) セレノフェン、4-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、5-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、6-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、7-*t*-ブチルベンゾ [b] セレノフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-メトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-エトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*n*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*n*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、4-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、5-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、6-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェン、7-*t*-ブトキシベンゾ [b] セレノフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、5-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、6-アセチルベンゾ [b] セレノフェン、7-アセチルベンゾ [b] セレノフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] セレノフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステ

ル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] セレノフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、ベンゾ [b] セレノフェン4-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン6-カルボニトリル、ベンゾ [b] セレノフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、5-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、6-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] セレノフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ニトロベンゾ [b] セレノフェン、5-ニトロベンゾ [b] セレノフェン、6-ニトロベンゾ [b] セレノフェン、7-ニトロベンゾ [b] セレノフェンなどのニトロ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-アミノベンゾ [b] セレノフェン、5-アミノベンゾ [b] セレノフェン、6-アミノベンゾ [b] セレノフェン、7-アミノベンゾ [b] セレノフェンなどのアミノ基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、5-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、6-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェン、7-カルバモイルベンゾ [b] セレノフェンなどのアミド基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、5-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、6-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、7-フルオロベンゾ [b] セレノフェン、4-クロロベンゾ [b] セレノフェン、5-クロロベンゾ [b] セレノフェン、6-クロロベンゾ [b] セレノフェン、7-クロロベンゾ [b] セレノフェン、4-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、5-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、6-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、7-ブロモベンゾ [b] セレノフェン、4-ヨードベンゾ [b] セレノフェン、5-ヨードベンゾ [b] セレノフェン、6-ヨードベンゾ [b] セレノフェン、7-ヨードベンゾ [b] セレノフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ [b] セレノフェン、5-ジシアノビニルベンゾ [b] セレノフェン、6-ジシアノビニルベンゾ [b] セレノフェン、7-ジシアノビニルベンゾ [b] セレ

ノフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、N-メチルベンゾ [b] セレノフェン、N-エチルベンゾ [b] セレノフェン、N-n-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、N-i s o-プロピルベンゾ [b] セレノフェン、N-n-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] セレノフェン、N-t-ブチルベンゾ [b] セレノフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] セレノフェン類、などを挙げるができる。

一般式(20)で示される最も代表的なベンゾ [b] テルロフェン類の具体例としては、ベンゾ [b] テルロフェン-4-カルボン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-5-カルボン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-6-カルボン酸、ベンゾ [b] -テルロフェン7-カルボン酸などのカルボキシル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、ベンゾ [b] テルロフェン-4-スルホン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-5-スルホン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-6-スルホン酸、ベンゾ [b] テルロフェン-7-スルホン酸などのスルホン酸基置換ベンゾ [b] テルロフェン類及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、4-メチルベンゾ [b] テルロフェン、5-メチルベンゾ [b] テルロフェン、6-メチルベンゾ [b] テルロフェン、7-メチルベンゾ [b] テルロフェン、4-エチルベンゾ [b] テルロフェン、5-エチルベンゾ [b] テルロフェン、6-エチルベンゾ [b] テルロフェン、7-エチルベンゾ [b] テルロフェン、4-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、5-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、6-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、7-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、4-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、5-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、6-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、7-i s o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、4-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、5-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、4-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、5-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、4-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、

5-*t*-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、6-*t*-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、7-*t*-ブチルベンゾ [b] テルロフェンなどのアルキル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-メトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-エトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*n*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*i s o*-プロポキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*n*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*s e c*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、4-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、5-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、6-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェン、7-*t*-ブトキシベンゾ [b] テルロフェンなどのアルコキシ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、5-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、6-アセチルベンゾ [b] テルロフェン、7-アセチルベンゾ [b] テルロフェンなどのアシル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルバルデヒド、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルバルデヒドなどのアルデヒド基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルボン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルボン酸メチルなどのカルボン酸エステル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェ

ン4-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン5-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン6-スルホン酸メチル、ベンゾ [b] テルロフェン7-スルホン酸メチルなどのスルホン酸エステル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、ベンゾ [b] テルロフェン4-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン5-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン6-カルボニトリル、ベンゾ [b] テルロフェン7-カルボニトリルなどのシアノ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、5-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、6-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェン、7-ヒドロキシベンゾ [b] テルロフェンなどのヒドロキシ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、5-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、6-ニトロベンゾ [b] テルロフェン、7-ニトロベンゾ [b] テルロフェンなどのニトロ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-アミノベンゾ [b] テルロフェン、5-アミノベンゾ [b] テルロフェン、6-アミノベンゾ [b] テルロフェン、7-アミノベンゾ [b] テルロフェンなどのアミノ基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、5-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、6-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェン、7-カルバモイルベンゾ [b] テルロフェンなどのアミド基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、5-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、6-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、7-フルオロベンゾ [b] テルロフェン、4-クロロベンゾ [b] テルロフェン、5-クロロベンゾ [b] テルロフェン、6-クロロベンゾ [b] テルロフェン、7-クロロベンゾ [b] テルロフェン、4-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、5-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、6-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、7-ブロモベンゾ [b] テルロフェン、4-ヨードベンゾ [b] テルロフェン、5-ヨードベンゾ [b] テルロフェン、6-ヨードベンゾ [b] テルロフェン、7-ヨードベンゾ [b] テルロフェンなどのハロゲン基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、4-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェン、5-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェン、6-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェン、7-ジシアノビニルベンゾ [b] テルロフェンなどのジシアノビニル基置換ベンゾ [b] テルロフェン

類、N-メチルベンゾ [b] テルロフェン、N-エチルベンゾ [b] テルロフェン、N-n-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、N-i s o o-プロピルベンゾ [b] テルロフェン、N-n-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、N-s e c-ブチルベンゾ [b] テルロフェン、N-t-ブチルベンゾ [b] テルロフェンなどのN-アルキル基置換ベンゾ [b] テルロフェン類、などを挙げるができる。

このなかでカルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物、シアノ基置換複素環式化合物、ニトロ基置換複素環式化合物、アミド基置換複素環式化合物、ハロゲン基置換複素環式化合物などが実用上好ましく、カルボキシル基置換複素環式化合物、スルホン酸基置換複素環式化合物が特に好ましい。

このなかで複素環式化合物としては、インドール誘導体類が好ましく用いられる。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法で用いる酸化剤は、特に限定されないが、例えば塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄、硝酸第二鉄9水和物、硫酸第二鉄n水和物、硫酸第二鉄アンモニウム12水和物、過塩素酸第二鉄n水和物、テトラフルオロホウ酸第二鉄、塩化第二銅、硝酸第二銅、硫酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過沃素酸カリウムなどを挙げるができる。このなかで塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄、塩化第二銅、テトラフルオロホウ酸第二銅、過硫酸アンモニウムが実用上好ましく、その中でも塩化第二鉄6水和物、無水塩化第二鉄が最も実用上好ましい。なお、これらの酸化剤はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で併用して用いてもよい。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法で用いる複素環式化合物と、酸化剤とのモル比は、複素環式化合物：酸化剤=1：0.5～100、好ましくは1：1～50で用いられる。ここで、酸化剤の割合が低いと反応性が低下して原料が残存し、逆にその割合があまり高いと生成した三量体を過酸化して、生成物の劣化を引き起こすことがある。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法で用いる溶媒は、水、有機溶媒が使用できる。有機溶媒は特に限定されないが、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、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、γ-ブチラクトン、プロピレンカーボネート、スルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどが用いられる。なお、これらの溶媒はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。これら溶媒のなかでは、アセトン、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、γ-ブチラクトン、N,N-ジメチルホルムアミドなどが好ましく、とくにアセトニトリルが実用上もっとも好ましい。

また、前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法では水と有機溶媒を共存させて反応させることが特に好ましい。前記複素環式化合物と、水との使用モル比は、複素環式化合物：水=1：1000～1000：1、好ましくは1：100～100：1で用いられる。ただし、酸化剤が結晶水を持っている場合は、その結晶水量も水として換算する。ここで、水の割合が低いと反応が暴走して三量体を過酸化して構造劣化すると同時に、三量体に対してドーパントとなる X^{a-} が効率良くドーブできない場合があり、導電率が低下することがある。逆にその割合が高すぎると酸化反応の進行を妨げて反応収率が低下することがある。

前記の複素環式化合物三量体 (i) の合成法では、反応時の複素環式化合物の濃度は、溶媒に対して0.01質量%以上、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは1～30質量%の範囲である。

本発明で用いられる一般式(16)～(19)で示される複素環式化合物三量体 (i) 中の X^{a-} はドーパントであり、重合中の酸化剤等に由来するプロトン酸の陰イオンである。具体的には、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロ

メタンスルホン酸イオン等の1～3価の陰イオンであり、好ましくは塩素イオン、硫酸イオン、ホウフッ化イオンなどの1～2価の陰イオンである。最も好ましいのは塩素イオンなどの1価の陰イオンである。例えば、酸化剤として無水塩化第二鉄を選んで重合を行った場合、インドール誘導体三量体中のドーパント X^{a-} は塩素イオンとなり、トリフルオロ酢酸第二銅を用いて重合を行った場合は、ドーパント X^{a-} はトリフルオロ酢酸イオンとなる。

前記の複素環式化合物三量体(i)の合成法で得られる複素環式化合物三量体(i)は、酸化剤として過酸化水素やオゾンを用いる場合以外はドーブ型の複素環式化合物三量体(i)であり、その繰り返し単位に対するドーパント X^{a-} のモル比(ドーブ率)mは0.001～0.5である。酸化剤として過酸化水素またはオゾンを用いると $m=0$ となる。

複素環式化合物三量体(i)は、溶媒(b)への溶解性をより向上する目的で脱ドーブ処理をしたものを用いることができる。脱ドーブの処理方法としては特に限定されるものではないが、例えば従来から各種導電性ポリマー、電荷移動錯体の脱ドーブ工程として公知の方法が用いられる。すなわちアンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ性溶液中にインドール誘導体三量体(I)を懸濁させてドーパント X^{a-} を除去する方法、または還元処理により脱ドーブ型のインドール誘導体三量体(すなわち、ドーブ率 $m=0$)を得る方法が挙げられる。

複素環式化合物三量体(i)は、積層構造を有することにより、より導電性能が優れる場合がある。層間隔は0.1～5.0 nmである積層構造を有していることが好ましく、0.1～2.0 nmが更に好ましく、特に0.1～1.0 nmが好ましい。このような超微細積層構造をもつ化合物は、剛性、強度、耐熱性などの物性が良好である。層間隔が0.1 nm以上で積層構造がより安定となる傾向にあり、また2.0 nm以下で三量体相互間での電子ホッピング伝導がより容易になり、導電性が向上する傾向がある。

なお、複素環式化合物三量体(i)は、このままでも使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものを用いることができる。例えば酸性溶液中に複素環式化合物三量体を浸漬さ

せるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

また、非対称型の複素環式化合物三量体(i)である一般式(18)で示されるインドール誘導体三量体酸化体の製造方法としては、非対称型のインドール誘導体三量体を、溶媒中で公知の酸化剤によって酸化処理することによって得ることができるが、外部ドーパント X^{a-} がドーピングされたインドール誘導体三量体を、単にドーピング型から脱酸処理または還元処理によって脱ドーピング型にすることにより酸化剤を用いることなく酸化反応がより効率的に進行し、インドール誘導体三量体酸化体を得られる場合があり、工業的に非常に適した製造方法である。

一方、対称型の複素環式化合物三量体(i)である一般式(19)で示される複素環式化合物酸化体の製造方法としては、公知の方法によって得ることができる。例えば、特開2001-261680号公報に記載された方法によって対称型のインドール誘導体三量体が製造することができる。

これらの複素環式化合物三量体(i)は、合成後、再結晶、再沈精製、昇華精製等の精製方法を用いて高純度化をして用いると性能が向上する場合がある。

本発明では、この複素環式化合物三量体を含有することにより、導電性、成膜性、成形性が向上する。

<溶媒(b)>

本発明の必須構成成分である溶媒(b)は、導電性ポリマー(a)または複素環式化合物三量体(i)、カーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、及びコロイダルシリカ(h)を溶解または分散するものであれば特に限定されない。溶媒(b)としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プ

ロピルアルコール、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；ジメチルスルオキシド、 γ -ブチロラクトン、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等；アニリン、*N*-メチルアニリン等のアニリン類が好ましく用いられる。

導電性ポリマー (a) として水溶性導電性ポリマーを用いる場合には、水溶性導電性ポリマーの溶解性、カーボンナノチューブ (c) の分散性の点で、溶剤 (b) としては、水または含水有機溶剤が好ましく用いられる。

<カーボンナノチューブ (c) >

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物の必須構成成分であるカーボンナノチューブ (c) は、特に限定されるものではなく、カーボンナノチューブ (c) としては、単層カーボンナノチューブ、何層かが同心円状に重なった多層カーボンナノチューブ、これらがコイル状になったものを用いることができる。

カーボンナノチューブ (c) について更に詳しく説明すると、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子構造になったものであり、nmオーダーの外径が極めて微小な物質が例示される。また、カーボンナノチューブの片側が閉じた形をしたカーボンナノホーンやその頭部に穴があいたコップ型のナノカーボン物質なども用いることができる。

本発明におけるカーボンナノチューブ (c) の製造方法は、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、気相成長法、一酸化炭素を高温高压化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法等が挙げられる。

以上の製造方法によって得られるカーボンナノチューブ (c) としては、好ま

しくは単層カーボンナノチューブであり、更に洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現することから、好ましく用いられる。

また、カーボンナノチューブ (c) としては、ボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置等を用いて粉碎しているものや、化学的、物理的处理によって短く切断されているものも用いることができる。

<高分子化合物 (d) >

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物において、高分子化合物 (d) を用いることにより塗膜の基材密着性、強度は更に向上する。

本発明における高分子化合物 (d) としては、本発明に用いる溶媒 (b) に溶解または分散 (エマルジョン形成) 可能であれば特に限定されるものではなく、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類; ポリアクリルアミド、ポリ (N-tert-ブチルアクリルアミド)、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸などのポリアクリルアミド類; ポリビニルピロリドン類、ポリスチレンスルホン酸及びそのソーダ塩類、セルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、スチレン樹脂、アクリル/スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン/マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが用いられる。また、これらの高分子化合物 (d) は2種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

これら高分子化合物 (d) の中でも、水溶性高分子化合物または水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が、溶媒への溶解性、組成物の安定性、導電性の点で、好ましく用いられ、特に好ましくはアニオン基を有する高分子化合物が用いられる。また、その中でも、水系アクリル樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系ウレタン樹脂および水系塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの1種または2種以上

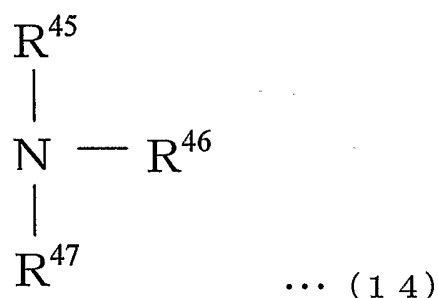
を混合して使用することが好ましい。

<塩基性化合物 (e)>

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物を構成する塩基性化合物 (e) は、カーボンナノチューブ含有組成物中に添加することにより水溶性導電性ポリマーや複素環式化合物三量体を脱ドーブし、溶媒 (b) への溶解性をより向上させる効果がある。また、スルホン酸基及びカルボキシル基と塩を形成することにより水への溶解性が特段に向上するとともに、カーボンナノチューブ (c) の溶媒 (b) への可溶化あるいは分散化が促進される。

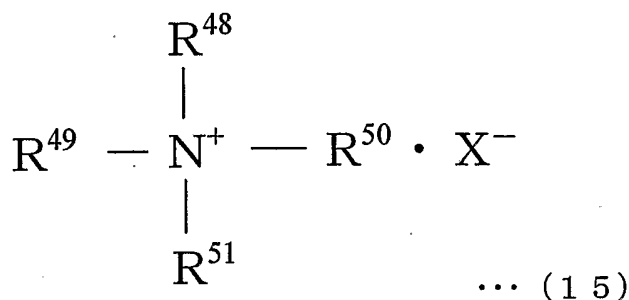
塩基性化合物 (e) としては、特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類やアンモニウム塩類、無機塩基などが好ましく用いられる。

塩基性化合物 (e) として用いられるアミン類の構造式を下記式 (14) に示す。



(式 (14) 中、 $\text{R}^{45} \sim \text{R}^{47}$ は各々互いに独立に、水素、炭素数 1~4 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$) のアルキル基、 CH_2OH 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CONH_2 または NH_2 を表す。)

塩基性化合物 (e) として用いられるアンモニウム塩類の構造式を下記式 (15) に示す。



(式 (15) 中、 $\text{R}^{48} \sim \text{R}^{51}$ は各々互いに独立に、水素、炭素数 1~4 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)

) のアルキル基、 CH_2OH 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CONH_2 または NH_2 を表し、 X^- は OH^- 、 $1/2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $1/2 \text{CO}_3^{2-}$ 、 HCO_3^- 、 $1/2 \cdot (\text{COO})_2^{2-}$ 、または $\text{R}' \text{COO}^-$ を表し、 R' は炭素数 1~3 ($\text{C}_1 \sim \text{C}_3$) のアルキル基である。)

環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モリホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

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及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物塩が好ましく用いられる。

塩基性化合物 (e) は 2 種以上を混合して用いても良い。例えば、アミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{NH}_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などが挙げられる。またこれらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類/アンモニウム塩類 = 1/10~10/0 が好ましい。

<界面活性剤 (f) >

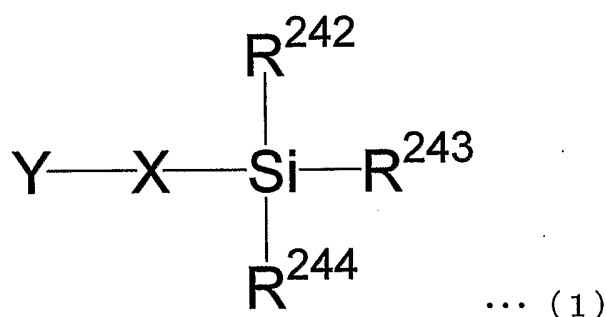
本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、前記導電性ポリマー (a) または複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d) 及び塩基性化合物 (e) のみでもカーボンナノチューブ (c) が可溶化あるいは分散化して、長期保存においても分離や凝集せず、性能の良い膜を形成することが可能であるが、界面活性剤 (f) を加えると更に可溶化あるいは分散化が促進するとともに、平坦性、塗布性及び導電性などが向上する。

界面活性剤 (f) の具体例としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、 α -スルホン化脂肪酸、N-メチ

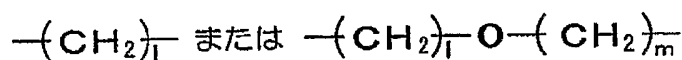
ルーN-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などのアニオン系界面活性剤；第一～第三脂肪アミン、四級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N, N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などのカチオン系界面活性剤；N, N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N, N, N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N, N-ジアルキル-N, N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N, N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミンオキサイドなどの非イオン系界面活性剤；およびフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。ここで、アルキル基は炭素数1～24が好ましく、炭素数3～18がより好ましい。なお、界面活性剤は二種以上用いても何らさしつかえない。

< シランカップリング剤 (g) >

本発明においては、導電性ポリマー (a) または複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f) の成分を含むカーボンナノチューブ含有組成物に、更にシランカップリング剤 (g) を併用することができる。シランカップリング剤 (g) を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる塗膜の耐水性は著しく向上する。シランカップリング剤 (g) としては、下記式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) が用いられる。



(式 (1) 中、 R^{242} 、 R^{243} 、 R^{244} は各々独立に、水素、炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基であり、X は、



を示し、 l 及び m は 0~6 までの数であり、Y は、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基及びエポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)

具体的に、エポキシ基を持つものとしては、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アミノ基を持つものとしては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 β -

アミノエチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロポキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

チオール基を持つものとしては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 β -メルカプトエチルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

水酸基を持つものとしては β -ヒドロキシエトキシエチルトリエトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

エポキシシクロヘキシル基を持つものとしては、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

<コロイダルシリカ (h) >

本発明においては、導電性ポリマー (a) または複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e)、界面活性剤 (f)、シランカップリング剤 (g) の成分を含む架橋性カーボンナノチューブ含有組成物に、更にコロイダルシリカ (h) を併用することができる。コロイダルシリカ (h) を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる塗膜は、表面硬度や耐候性が著しく向上する。

本発明におけるコロイダルシリカ (h) は、特に限定されないが、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶媒に分散されているものが好ましく用いられる。有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペン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等が好ましく用いられる。

また、コロイダルシリカ (h) としては、粒子径が1 nm~300 nmのものが用いられ、好ましくは1 nm~150 nm、更に好ましくは1 nm~50 nmの範囲のものが用いられる。ここで粒子径が大きすぎると硬度が不足し、またコ

ロイダルシリカ自体の溶液安定性も低下してしまう。

<カーボンナノチューブ含有組成物>

前記導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) と溶媒 (b) との使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対して、導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) が0.001~50質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~30質量部である。導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) が0.001質量部未満では、導電性が劣ったり、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。一方、50質量部を超えると導電性はピークに達して大きく増加しないし、高粘度化して、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。

前記カーボンナノチューブ (c) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対してカーボンナノチューブ (c) が0.0001~2.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.001~1.0質量部である。カーボンナノチューブ (c) が0.0001質量部未満では、導電性等のカーボンナノチューブ (c) による性能が低下する。一方、2.0質量部を超えると、カーボンナノチューブ (c) の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

前記高分子化合物 (d) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対して高分子化合物 (d) が0.1~400質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~300質量部である。高分子化合物 (d) が0.1質量部以上であれば成膜性、成形性、強度がより向上し、一方、400質量部以下の時、水溶性導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) やカーボンナノチューブ (c) の溶解性の低下が少なく、高い導電性が維持される。

前記塩基性化合物 (e) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に対して塩基性化合物 (e) が0.1~1.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~0.5質量部である。塩基性化合物 (e) がこの範囲にあるとき、水溶性導電性ポリマーの溶解性が良くなり、カーボンナノチューブ (c) の溶媒 (b) への可溶化あるいは分散化が促進され、導電性が向上する。

前記界面活性剤 (f) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100質量部に

対して界面活性剤（f）が0.0001～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01～5質量部である。界面活性剤（f）が10質量部を超えると、塗布性は向上するが、導電性が劣るなどの現象が生じるとともに、カーボンナノチューブ（c）の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

前記シランカップリング剤（g）と溶媒（b）の使用割合は、溶媒（b）100質量部に対してシランカップリング剤（g）が0.001～20質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01～15質量部である。シランカップリング剤（g）0.001質量部未満では、耐水性及び耐溶剤性の少なくとも一方の向上幅が比較的小さく、一方、20質量部を超えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

前記コロイダルシリカ（h）と溶媒（b）の使用割合は、溶媒（b）100質量部に対してコロイダルシリカ（h）が0.001～100質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01～50質量部である。コロイダルシリカ（h）が0.001質量部以上であれば、耐水性、耐侯性及び硬度の向上幅が大きくなる。一方、100質量部を超えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

更に本発明のカーボンナノチューブ含有組成物には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、増粘剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。

また、本発明のカーボンナノチューブ含有組成物には、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、炭素繊維、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属が挙げられる

<カーボンナノチューブ含有組成物の製造方法>

これらの構成成分を混合する際、超音波、ホモジナイザー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパーサー、ハイブリットミキサーなどの攪拌又は混練装置が用いられる。特に、導電性ポリマー（a）または前記複素環式化合物三量体（i）、溶媒（b）、カーボンナノチューブ（c）、および他の成分を混合し、これに超音波を照射することが好ましく、この際、超音波照射とホモ

ジナイザーを併用（超音波ホモジナイザー）して処理をすることが好ましい。

超音波照射処理の条件は、特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブ（c）を溶媒（b）中に均一に分散あるいは溶解させるだけの十分な超音波の強度と処理時間があればよい。例えば、超音波発振機における定格出力は、超音波発振機の単位底面積当たり0.1～2.0ワット/cm²が好ましく、より好ましくは0.3～1.5ワット/cm²の範囲であり、発振周波数は、10～200KHzが好ましく、より好ましくは20～100KHzの範囲である。また、超音波照射処理の時間は、1分～48時間が好ましく、より好ましくは5分から48時間である。この後、更にボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置を用いて分散あるいは溶解を徹底化することが望ましい。

<複合体>

本発明において、カーボンナノチューブ含有組成物を塗工し塗膜を形成する基材としては、高分子化合物、プラスチック、木材、紙材、セラミックス、繊維、不織布、炭素繊維、炭素繊維紙、及びこれらのフィルム、発泡体、多孔質膜、エラストマー、そしてガラス板などが用いられる。

例えば、高分子化合物、プラスチック及びフィルムとしては、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、ポリエステル、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、ポリウレタン、これらのフィルム、発泡体及びエラストマーなどが挙げられる。これらのフィルムは、少なくともその一つの面上に塗膜を形成させるため、該塗膜の密着性を向上させる目的で、その表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

本発明における塗膜は、一般の塗工に用いられる方法によって基材の表面に形成される。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、エアスプレー、エアレススプレー等の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。

基材の表面にカーボンナノチューブ含有組成物を塗工した後は、常温で放置することもできるが、塗膜を加熱処理することもできる。加熱処理によりカーボンナノチューブ (c)、高分子化合物 (d)、塩基性化合物 (e) と、導電性ポリマー (a) または前記複素環式化合物三量体 (i) との架橋反応が更に促進して、耐水性をより短時間で付与でき、また残留する溶媒 (b) の量をより低下することができ、導電性がさらに向上するため好ましい。加熱処理温度は、20℃以上、250℃以下が好ましく、特に40℃～200℃の加熱が好ましい。250℃より高いと導電性ポリマー (a) 自体または前記複素環式化合物三量体 (i) 自体が分解してしまい導電性が著しく低下することがある。

塗膜の膜厚は、0.01～100 μmの範囲が好ましく、更に好ましくは0.1～50 μmの範囲である。

本発明の複合体は、このままでも優れた導電性を有するものであるが、基材の少なくとも一つの面上に、カーボンナノチューブ含有組成物を塗工して塗膜を形成した後に、酸によりドーピング処理を行い、次いで常温で放置あるいは加熱処理をすることにより、さらに導電性を向上させることができる。

酸によるドーピング処理方法は、特に限定されるものではなく公知の方法を用いることができる。例えば、酸性溶液中に導電体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

実施例

以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

<導電性ポリマーの製造>

製造例1 導電性ポリマー (A-1)

ポリ(2-スルホ-5-メトキシ-1,4-イミノフェニレン)の合成

2-アミノアニソール-4-スルホン酸100mmolを25℃で4mol/Lのトリエチルアミン水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃で12時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、ポリマー粉末15gを得た。この導電性ポリマー(A-1)の体積抵抗値は9.0Ω・cmであった。

製造例2: 導電性ポリマー (A-2)

ポリ(2-スルホ-1,4-イミノフェニレン)の合成

m-アミノベンゼンスルホン酸100mmolを25℃で4mol/リットルのトリメチルアミン水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後、25℃で12時間更に攪拌した後に、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、ポリマー粉末10gを得た。この導電性ポリマー(A-2)の体積抵抗値は12.0Ω・cmであった。

製造例3、導電性ポリマー (A-3)

スルホン化ポリアニリンの合成

ポリ(2-スルホ-1,4-イミノフェニレン)を既知の方法「J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, 2665-2666」に従って合成した。得られた重合体のスルホン酸含有量は、芳香環に対して52%であった。また、この導電性ポリマー(A-3)の体積抵抗値は50Ω・cmであった。

製造例 4、導電性ポリマー (A-4)

脱ドーブ状態のポリアニリンの合成

アニリン 100 mmol を 25°C で 1 mol/L 硫酸水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液を滴下した。滴下終了後、25°C で 12 時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末 8 g を得た。得られたドーブ状態の重合体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、1.0 S/cm 以下であった。この重合体を 25°C で 1 時間で 1 mol/L アンモニア水中で分散攪拌した後に濾別洗浄後乾燥し、脱ドーブ状態の重合体粉末 5 g を得た。

<カーボンナノチューブ含有組成物の調製>

実施例 1

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 5 質量部、カーボンナノチューブ (ILJIN 社製、CVD 法により製造された多層カーボンナノチューブ) 0.4 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 1 を調製した。

実施例 2

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 5 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」(三菱レイヨン社製、樹脂分 40 質量%) 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 2 を調製した。

実施例 3

上記製造例 2 の導電性ポリマー (A-2) 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 3 を調製した。

実施例 4

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.2 質量部、トリエチルアミン 1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」(三菱レイヨン社製) 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 4 を調製した。

実施例 5

上記製造例 3 の導電性ポリマー (A-3) 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部を、水/メタノール混合溶媒(質量比 9/1) 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 5 を調製した。

実施例 6

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 6 を調製した。

実施例 7

上記製造例 1 の導電性ポリマー (A-1) 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部、コロイダルシリカ(粒子径: 10 nm) 5 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」(三菱レイヨン社製) 10 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 7 を調製した。

実施例 8

上記製造例 4 の導電性ポリマー (A-4) 0.5 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部を N-メチルピロリドン 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 8 を調製した。

比較例 1

カーボンナノチューブ 0.1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 8 を調製した。

比較例 2

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 9 を調製した。

比較例 3

カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 10 を調製した。

比較例 4

上記製造例 1 の導電性ポリマー（A-1）5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合して導電性組成物 1 を調製した。

下記インドール誘導体三量体製造例において、元素分析測定は、サーモクエスト社製 EA1110 で測定した。導電率測定は、三菱化学製ロレスター計 MCP-T350（4 端子法：電極間距離 1 mm）で測定した。さらに、X 線回折解析（XRD）は、理学電機株式会社製 RINT-1100（管球：CuK_αX 線）で測定した。

製造例 5 インドール-5-カルボン酸三量体の合成

200 ml の三ツロフラスコにアセトニトリル 10 ml を入れ、インドール-5-カルボン酸 1.42 g を溶解した。一方、酸化剤溶液の調製はアセトニトリル 40 ml に対して、無水塩化第二鉄 16.2 g、水 5.4 g を溶解して 10 分間攪拌した。次に、インドール-5-カルボン酸水溶液に 30 分間かけて、調製した酸化剤溶液を滴下した後、60℃で 10 時間攪拌した。反応溶液は若干の発熱を

伴いながら薄黄色から淡緑色に変化し、そのpHは1以下であった。反応終了後、桐山漏斗で吸引濾過し、アセトニトリル次いでメタノールで洗浄し、乾燥して、淡緑色の6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリカルボン酸、(インドール-5-カルボン酸三量体) 1.12 g (収率79%)を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.41 S/cmであった。元素分析の結果は(C_{9.00}H_{4.90}N_{1.09}O_{1.98}Cl_{0.11})₃であった。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は0.48 nmであった。

製造例6 インドール-5-スルホン酸三量体の合成

製造例5においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-スルホン酸を使用する以外は製造例5と同様な方法で重合を行った。緑色の6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリスルホン酸、(インドール-5-スルホン酸三量体) 1.01 g (収率71%)を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.56 S/cmであった。元素分析の結果は(C_{8.00}H_{4.85}N_{1.06}O_{3.01}S_{1.06}Cl_{0.11})₃であった。

製造例7 インドール-5-カルボニトリル三量体の合成

製造例5においてインドール-5-カルボン酸の代わりにインドール-5-カルボニトリルを使用する以外は製造例5と同様な方法で重合を行った。緑色の6,11-ジヒドロ-5H-ジインドロ[2,3-a:2',3'-c]カルバゾール-2,9,14-トリカルボニトリル、(インドール-5-カルボニトリル三量体) 1.22 g (収率86%)を得た。

得られた三量体を錠剤成型器で加圧成型させて直径10 mm、厚さ1 mmの形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、0.50 S/cmであった。

。元素分析の結果は $(C_{9.00}H_{4.03}N_{1.97}Cl_{0.10})_3$ であつた。また、X線回折結晶解析の結果、層間隔は 0.44 nm であつた。

製造例 8 インドール-5-カルボン酸三量体酸化体の合成

製造例 5 にて合成したインドール-5-カルボン酸三量体 1.00 g を、 1 M アンモニア水 50 ml 中に溶解させ、1時間攪拌した。攪拌後、アセトニトリル 500 ml に再沈殿させて、得られた沈殿物を桐山漏斗で吸引濾過し、水、次いでアセトニトリルで洗浄し、乾燥して、黒色の酸化型インドール-5-カルボン酸三量体 0.92 g を得た。元素分析の結果は $(C_{9.00}H_{4.34}N_{1.07}O_{1.99})_3$ であつた。

製造例 9 対称型インドール三量体の合成

300 ml の三ツロフラスコにオキシンドール 50.0 g を、オキシ塩化リン 100 ml を溶媒として、空气中 100°C 、10時間攪拌した。反応液を氷水にゆっくり注ぎ込み過剰のオキシ塩化リンをつぶした後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。この溶液からクロロホルムで目的の化合物を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ液から溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、インドール三量体（対称型） 32.5 g を得た。

実施例 9

上記製造例 5 のインドール-5-カルボン酸三量体 5 質量部、カーボンナノチューブ（ILJIN社製 CVD法により製造された多層カーボンナノチューブ） 0.4 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 10

上記製造例 5 のインドール-5-カルボン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製） 20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合し

てカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 1

上記製造例 6 のインドール-5-スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 2

上記製造例 6 のインドール-5-スルホン酸三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.2 質量部、トリエチルアミン 1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 3

上記製造例 7 のインドール-5-カルボニトリル三量体 1 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部を、ジメチルスルオキシド 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 4

上記製造例 8 のインドール-5-カルボン酸三量体酸化体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物を調製した。

実施例 1 5

上記製造例 9 の対称型インドール三量体 3 質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」（三菱レイヨン社製）10 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボ

ンナノチューブ含有組成物を調製した。

比較例 5

上記製造例 7 のインドール-5-カルボニトリル三量体 1 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部をジメチルスルオキシド 100 質量部に室温にて混合して導電性組成物を調製した。

<評価方法>

(超音波処理なし)

上記実施例および比較例で得られた組成物の状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にバーコーター法（バーコート No. 5 使用）により塗布し、80°C で 5 分間乾燥させ、塗膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

但し、実施例 8 で得られたカーボンナノチューブ含有組成物 8 は、該組成物をガラス基板にバーコーター法（バーコート No. 5 使用）により塗布し、150°C で 5 分間乾燥させ、塗膜を形成し、1 mol/L の硫酸水溶液中に 5 分間浸漬後、80°C で 5 分間乾燥後させ、外観観察後、表面抵抗値を測定した。

(超音波処理あり)

上記実施例および比較例で得られた組成物に超音波処理（神明台工（株）社製、UA100、36 KHz）を 1 時間実施し、状態を目視で観察した後、該組成物をガラス基板にバーコーター法（バーコート No. 5 使用）により塗布し、80°C で 5 分間乾燥させ、塗膜を形成し、外観観察後、表面抵抗値を測定した。結果を表 1 に示す。

但し、実施例 8 で得られたカーボンナノチューブ含有組成物 8 は、該組成物をガラス基板にバーコーター法（バーコート No. 5 使用）により塗布し、150°C で 5 分間乾燥させ、塗膜を形成し、1 mol/L の硫酸水溶液中に 5 分間浸漬後、80°C で 5 分間乾燥後させ、外観観察後、表面抵抗値を測定した。

(溶液状態)

カーボンナノチューブ含有組成物の調製後、24 時間経過した溶液状態を目視

により観察した。結果を表1に示す。

○：均一に分散あるいは溶解

×：不均一に分散

(表面抵抗値)

25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値の測定には、表面抵抗値が $10^8 \Omega$ 以上の場合は二探針法(電極間距離:20mm)を用い、表面抵抗値が $10^7 \Omega$ 以下の場合は四探針法(各電極間距離:5mm)を用いた。結果を表1に示す。

(塗膜面外観)

目視により塗膜の状態を観察した。結果を表1に示す。

○：均一な塗膜が形成された。

×：カーボンナノチューブが不均一に存在する塗膜が観察された。

表 1

	超音波処理の有無	溶液状態	表面抵抗	塗膜面概観
実施例 1	無	○	6.6×10^3	○
	有	○	1.9×10^2	○
実施例 2	無	○	8.3×10^4	○
	有	○	6.2×10^3	○
実施例 3	無	○	3.5×10^4	○
	有	○	1.5×10^3	○
実施例 4	無	○	1.1×10^6	○
	有	○	8.6×10^4	○
実施例 5	無	○	2.9×10^3	○
	有	○	5.3×10^2	○
実施例 6	無	○	9.2×10^3	○
	有	○	7.9×10^2	○
実施例 7	無	○	5.7×10^5	○
	有	○	2.5×10^4	○
実施例 8	無	○	6.4×10^4	○
	有	○	3.9×10^3	○
実施例 9	無	○	1.8×10^4	○
	有	○	1.3×10^3	○
実施例 10	無	○	4.2×10^6	○
	有	○	3.9×10^5	○
実施例 11	無	○	1.1×10^6	○
	有	○	2.1×10^5	○
実施例 12	無	○	3.2×10^6	○
	有	○	1.3×10^5	○
実施例 13	無	○	6.4×10^6	○
	有	○	6.9×10^5	○
実施例 14	無	○	9.1×10^5	○
	有	○	1.5×10^5	○
実施例 15	無	○	5.2×10^5	○
	有	○	8.4×10^4	○
比較例 1	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例 2	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	有	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例 3	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
	無	×	$>1 \times 10^{12}$	×
比較例 4	無	○	1.5×10^6	○
	有	○	1.7×10^6	○
比較例 5	無	○	4.2×10^7	○
	有	○	4.2×10^7	○

表1から明らかなように、本実施例のカーボンナノチューブ含有組成物は、その溶液は、均一に分散或いは溶解しており、均一な塗膜が形成された。また、表面抵抗値も小さい。特に、超音波処理を施すことによって表面抵抗値を更に低下できている。

他方、比較例1～3のカーボンナノチューブ含有組成物では溶液状態、表面抵抗値、塗膜面外観のいずれも劣っている。導電性組成物1を用いた比較例4および5は導電性が十分ではなかった。

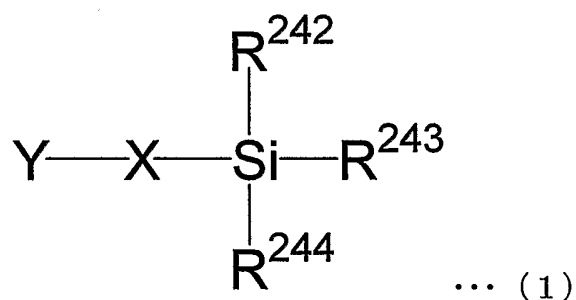
産業上の利用の可能性

本発明のカーボンナノチューブ含有組成物は、塗布、スプレー、キャスト、ディップ等の簡便な塗工手法を用いることにより各種帯電防止剤、コンデンサー、電池、燃料電池及びその高分子電解質膜、電極層、触媒層、ガス拡散層、ガス拡散電極層、セパレーターなどの部材、EMIシールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、紡糸用材料、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗装用導電性プライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上などの用途に適用可能である。

また、本発明の複合体は、半導体、電器電子部品などの工業用包装材料、オーバーヘッドプロジェクタ用フィルム、スライドフィルムなどの電子写真記録材料等の帯電防止フィルム、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピュータ用テープ、フロッピーディスクなどの磁気記録用テープの帯電防止、電子デバイスのLSI配線、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)の電子銃(源)及び電極、水素貯蔵剤、更に透明タッチパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイなどの入力及び表示デバイス表面の帯電防止や透明電極、有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する発光材料、バッファ材料、電子輸送材料、正孔輸送材料及び蛍光材料、熱転写シート、転写シート、熱転写受像シート、受像シートとして利用される。

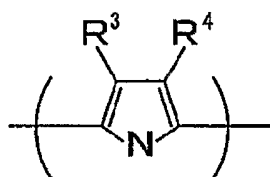
請求の範囲

1. 導電性ポリマー (a)、溶媒 (b)、およびカーボンナノチューブ (c) を含有することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物。
2. 複素環式化合物三量体 (i)、溶媒 (b)、カーボンナノチューブ (c) を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物。
3. さらに、高分子化合物 (d) を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のカーボンナノチューブ含有組成物。
4. さらに、塩基性化合物 (e) を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。
5. さらに、界面活性剤 (f) を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。
6. さらに、下記式 (1) で示されるシランカップリング剤 (g) を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



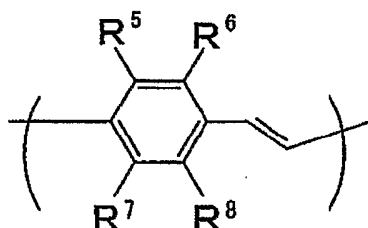
(式 (1) 中、 R^{242} 、 R^{243} 、 R^{244} は各々独立に、水素、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基であり、 X は、

I、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCO R^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^1 、 R^2 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)



(3)

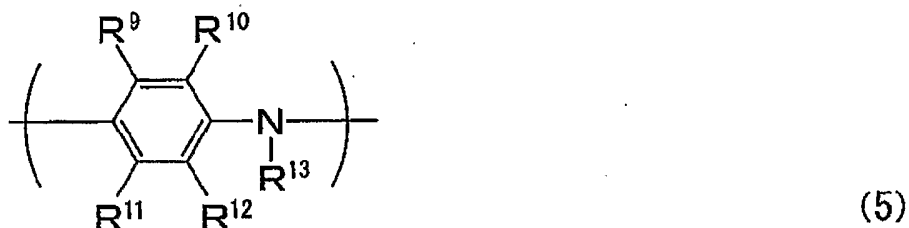
(式(3)中、 R^3 、 R^4 は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCO R^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R^3 、 R^4 のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)



(4)

(式(4)中、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCO R^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-C$

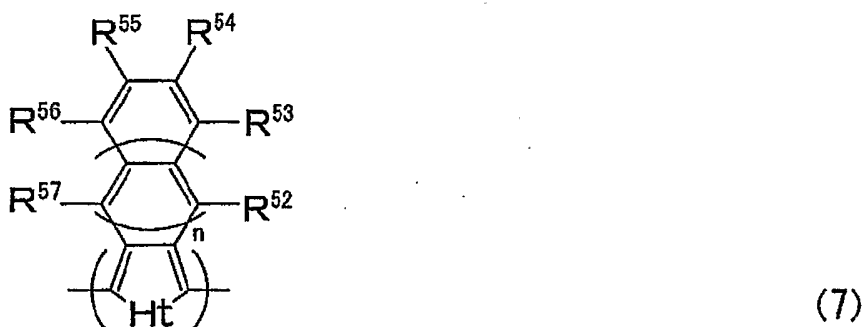
HO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^5 \sim R^8$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)



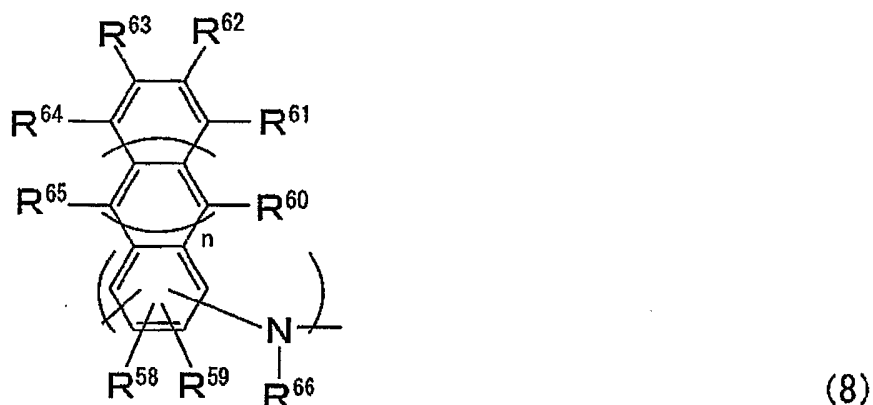
(式(5)中、 $R^9 \sim R^{13}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)



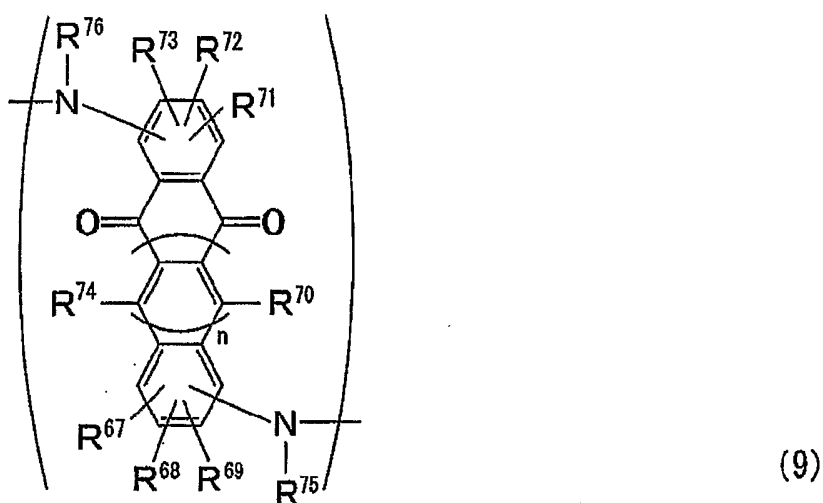
(式(6)中、 R^{14} は、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{42}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{42}\text{COOH}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{42} は炭素数1～24のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)



(式(7)中、 $R^{52} \sim R^{57}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{52} \sim R^{57}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 Ht は、 NR^{82} 、 S 、 O 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基であり、 R^{82} は水素及び炭素数1~24の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表し、 $R^{52} \sim R^{57}$ の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3~7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、このように形成される環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよく、 n はヘテロ環と置換基 $R^{53} \sim R^{56}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1~3の整数である。)

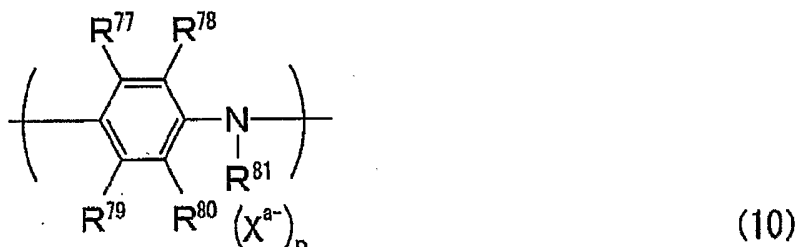


(式 (8) 中、 $R^{58} \sim R^{66}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3 H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3 H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数 1~24 のアルキル、アリーールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{58} \sim R^{66}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3 H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3 H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 n は置換基 R^{58} 及び R^{59} を有するベンゼン環と置換基 $R^{61} \sim R^{64}$ を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0 または 1~3 の整数である。)



(式 (9) 中、 $R^{67} \sim R^{76}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3 H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$

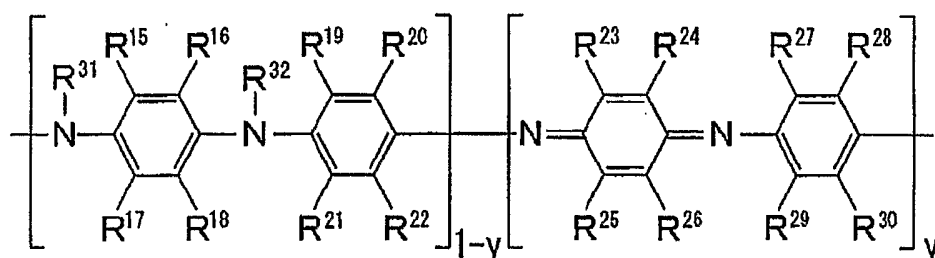
、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリーールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{67} \sim R^{76}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 n は置換基 $R^{67} \sim R^{69}$ を有するベンゼン環とベンゾキノン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1~3の整数である。)



(式(10)中、 $R^{77} \sim R^{81}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリーールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{77} \sim R^{81}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基であり、 X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、 p -トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1~3個の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1~

3の整数であり、pはドーブ率であり、その値は0.001~1である。)

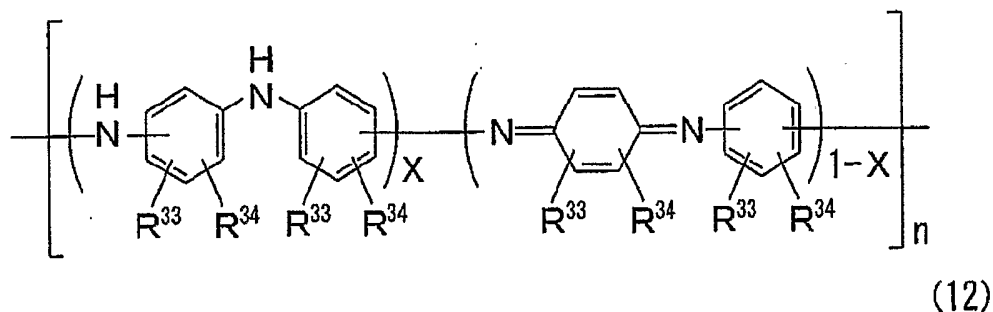
11. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(11)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20~100%含むことを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



(11)

(式(11)中、yは $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ は各々独立に、 H 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{35})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{35}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{OR}^{35}$ 、 $-\text{OCOR}^{35}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^{35}$ 、 $-\text{COR}^{35}$ 、 $-\text{CHO}$ 及び $-\text{CN}$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{32}$ のうち少なくとも一つが $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{R}^{35}\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{R}^{35}\text{COOH}$ からなる群より選ばれた基である。)

12. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(12)で表されるものであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



(式(12)中、 R^{33} は、スルホン酸基、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からなる群より選ばれた1つの基であり、 R^{34} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、 X は $0 < X < 1$ の任意の数を示し、 n は重合度を示し3以上である。)

13. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(13)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩の少なくとも1種を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

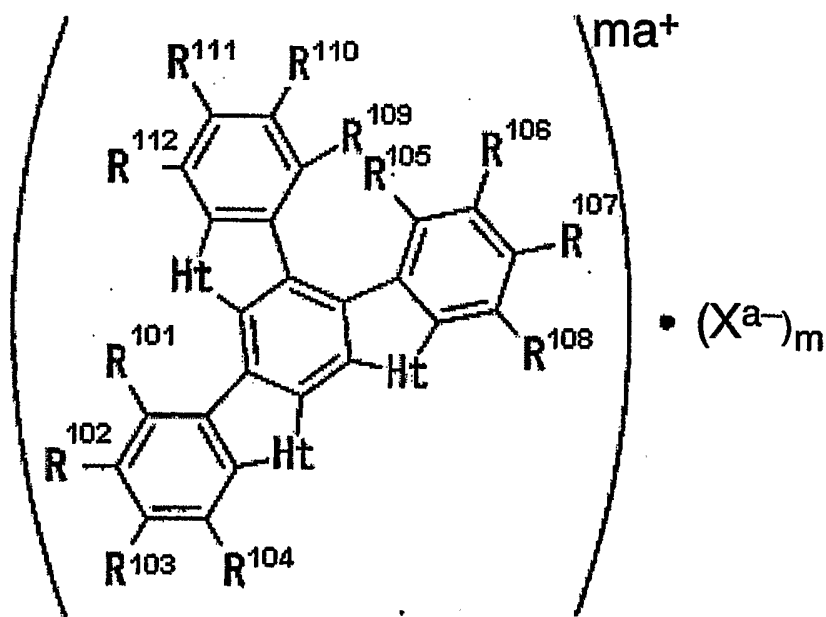


(式(13)中、 $R^{36} \sim R^{41}$ は各々独立に、 H 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCO R^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 R^{35} は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、 $R^{36} \sim R^{41}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COOH$ 及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

14. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩の少なくとも1種を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

15. 前記スルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一方を有する水溶性導電性ポリマーが、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフェートであることを特徴とする請求項9記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

16. 前記複素環式化合物三量体(i)が下記一般式(16)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項2~7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

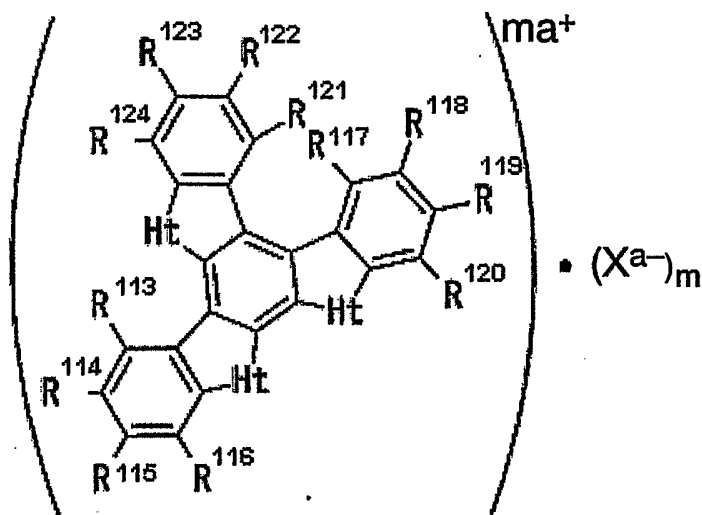


(式(16)中、 $R^{101} \sim R^{112}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。 a はXのイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。)

17. 前記複素環式化合物三量体 (i) が下記一般式 (17) で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項 2～7 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



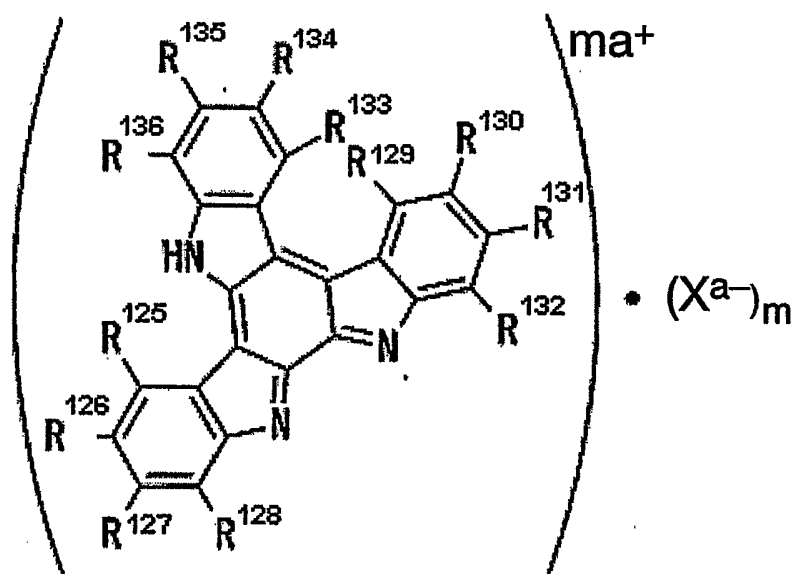
(式 (17) 中、 $R^{113} \sim R^{124}$ は、水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル (炭素数 1～8 の直鎖または分岐のアルキル基) オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基を示し、 $R^{13} \sim R^{24}$ のうち少なくとも 1 つがシアノ基、ニトロ基、アミド基、ハロゲン基、スルホン酸基またはカルボキシル基である。

Ht は、 NR^{154} 、S、O、Se 及び Te よりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリ

フルオロメタンスルホン酸イオンよりなる 1～3 個の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、 a は X のイオン価数を表し、1～3 の整数である。 m はドーブ率であり、その値は 0～3.0 である。)

18. 前記複素環式化合物三量体 (i) が下記一般式 (18) で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項 2～7 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

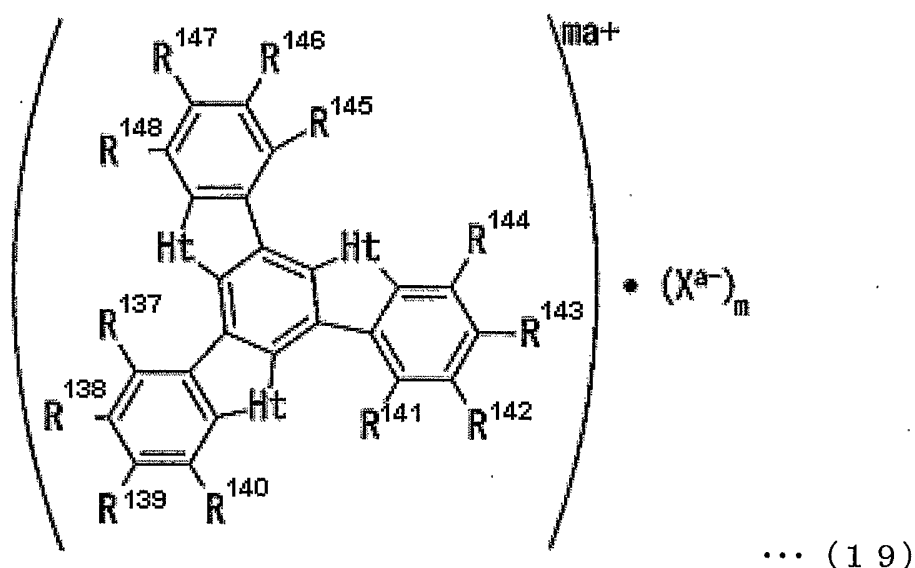


(式 (18) 中、 $R^{125} \sim R^{136}$ は、水素、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数 2～24 の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基及びそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩、炭素数 1～24 の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル (炭素数 1～8 の直鎖または分岐のアルキル基) オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

X^a は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イ

オン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1~3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンである。aはXのイオン価数を表し、1~3の整数である。mはドーブ率であり、その値は0~3.0である。)

19. 前記複素環式化合物三量体(i)が下記一般式(19)で示される複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項2~7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



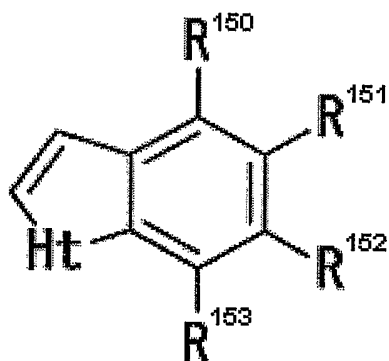
(式(19)中、 $R^{137} \sim R^{148}$ は、水素、炭素数1~24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2~24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2~24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1~24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1~8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

Htは、 NR^{154} 、S、O、Se及びTeよりなる群から選ばれたヘテロ原子基である。 R^{154} は水素及び炭素数1~24の直鎖または分岐のアルキル基より

なる群から選ばれた置換基である。

X^{a-} は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ホウフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンである。 a は X のイオン価数を表し、1～3の整数である。 m はドーパ率であり、その値は0～3.0である。)

20. 前記複素環式化合物三量体(i)が、下記一般式(20)で示される少なくとも一種の複素環式化合物を、少なくとも一種の酸化剤と少なくとも一種の溶媒を含む反応混合物中において反応させることにより得られた複素環式化合物三量体であることを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。



... (20)

(式(20)中、 $R^{150} \sim R^{153}$ は、水素、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～24の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のアシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭素数2～24の直鎖または分岐のカルボン酸エステル基、スルホン酸基、炭素数1～24の直鎖または分岐のスルホン酸エステル基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、アミド基、ジシアノビニル基、アルキル(炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基)オキシカルボニルシアノビニル基、ニトロフェニルシアノビニル基及びハロゲン基よりなる群からそれぞれ独立に選ばれた置換基である。

H t は、NR¹⁵⁴、S、O、S e 及びT e よりなる群から選ばれたヘテロ原子基、R¹⁵⁴は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基よりなる群から選ばれた置換基である。)

21. 前記複素環式化合物三量体(i)が、積層構造を有することを特徴とする請求項2～7の何れか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

22. 請求項1～21のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射して混合することを特徴とするカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。

23. 基材と、その少なくとも一つの面上に、請求項1～21のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物からなる塗膜とを具備することを特徴とする複合体。

24. 基材の少なくとも一つの面上に、請求項1～21のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、常温で放置あるいは加熱処理を行って塗膜を形成することを特徴とする複合体の製造方法。

25. 加熱処理を常温から250℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項24記載の複合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L101/12, C08K3/04, C08K5/00, C09D201/00, C09D7/12		
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) Int.Cl ⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D7/00-201/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-187652 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 July, 2003 (04.07.03), Claims; examples (Family: none)	2, 3, 7, 16-21
P, X	JP 2003-292801 A (Toray Industries, Inc.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; examples (Family: none)	1, 22-25
E, A	JP 2004-2621 A (Toray Industries, Inc.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims; examples (Family: none)	1-25
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 document 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 03 February, 2004 (03.02.04)	Date of mailing of the international search report 17 February, 2004 (17.02.04)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14027

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 2001-11344 A (NEC Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; examples (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L101/12, C08K3/04, C08K5/00, C09D201/00, C09D7/12		
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 ⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D7/00-201/10		
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		
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) WPI/L		
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 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-187652 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.07.04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2, 3, 7, 16-21
PX	JP 2003-292801 A (東レ株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 22-25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 03.02.2004	国際調査報告の発送日 17.2.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 藤本 保	4 J 9552
電話番号 03-3581-1101 内線 3495		

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 請求の範囲の番号
E A	J P 2004-2621 A (東レ株式会社) 2004. 01. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-25
A	J P 2001-11344 A (日本電気株式会社) 2001. 01. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-25