

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049074 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

吉田 龍史 (YOSHIDA, Tatsushi) [JP/JP]; 〒6550041 兵庫県神戸市垂水区神陵台 7-9-9 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019772

(74) 代理人: 深見 久郎, 外(FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号中之島セントラルタワー 22階 深見特許事務所 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2005年10月27日 (27.10.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-318437 2004年11月1日 (01.11.2004) JP
特願2004-346810 2004年11月30日 (30.11.2004) JP
特願2005-073260 2005年3月15日 (15.03.2005) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚田 泰弘 (TSUKADA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒6580064 兵庫県神戸市東灘区鴨子ヶ原2-9-18 Hyogo (JP). 古谷 浩行 (FURUTANI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5691044 大阪府高槻市上土室1-10-6-4 12 Osaka (JP). 村上 睦明 (MURAKAMI, Mutsuaki) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-5-3 2-B 506 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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: CONDUCTIVE COMPOSITION, CONDUCTIVE MOLDED BODY, CONDUCTIVE GEL COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 導電性組成物、導電性成形体ならびにゲル状導電性組成物およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a conductive composition containing a conductive polymer and an ionic liquid which is characterized in that the conductive polymer includes a part which is dispersed and/or dissolved in the ionic liquid. In such a conductive composition, at least a part of the conductive polymer can be dissolved in the ionic liquid. Consequently, the film-forming properties, moldability and processability of the conductive polymer, which is generally insoluble and infusible, can be improved. More specifically disclosed is a conductive composition containing a conductive polymer and an ionic liquid which has high film-forming properties, moldability and processability.

(57) 要約: 導電性高分子と、イオン性液体とを含む導電性組成物であって、前記導電性高分子は前記イオン性液体に分散および/または溶解している部分を含むことを特徴とする導電性組成物。かかる導電性組成物において、導電性高分子の少なくとも一部はイオン性液体に溶解していることができる。これにより、一般的に不溶・不融とされている導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めることができる。より具体的には、導電性高分子とイオン性液体とを含み、皮膜形成性、成形性および加工性が高い導電性組成物を提供することができる。

WO 2006/049074 A1

明 細 書

導電性組成物、導電性成形体ならびにゲル状導電性組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、一般的に不溶・不融であることで知られる導電性高分子がイオン性液体に分散および／または溶解している導電性組成物に関する。また、本発明は、かかる導電性組成物を含む導電性成形体ならびにかかる導電性組成物とゲル化剤とを含むゲル状導電性組成物およびその製造方法に関する。

[0002] 本発明により、導電性高分子の皮膜(もしくは被膜)形成性、成形性および加工性が著しく向上し、プラスチックの導電性化、固体コンデンサ用電解質や二次電池の電解質用の電気化学素子、その化学反応を利用した防錆び、汚染防止塗料、ドーパ脱ドーパを利用した表示素子、アクチュエーターなどの電気／機械変換素子、太陽電池や高分子LEDなどの電気／光変換素子、FETなどの半導体素子などの幅広い応用展開が可能となる。

背景技術

[0003] 導電性高分子は1977年にポリアセチレンに対してヨウ素ドーピングすることにより、高導電性が発現することが見出されたことに始まる。ポリアセチレンは不溶・不融であり、その実用的な用途は実現されなかった。溶媒溶解性や溶融性を有する導電性高分子が開発されれば、プラスチックの導電性化、固体コンデンサ用電解質や二次電池の電解質用の電気化学素子、その化学反応を利用した防錆び、汚染防止塗料、ドーパ脱ドーパを利用した表示素子、アクチュエーターなどの電気／機械変換素子、太陽電池や高分子LEDなどの電気／光変換素子、FETなどの半導体素子などの幅広い応用展開が期待される。そのため溶媒溶解性を有する導電性高分子を作るといふ多くの試みが成されてきた。

[0004] 溶媒溶解性を有する高分子としては1986年に開発されたポリ(3-アルキルチオフェン)があるがこれは脱ドーパ状態で溶媒溶解性を有する高分子であって、導電性の発現には別のプロセスでドーピング処理をする必要がある。ドーピングされた状態で

溶媒溶解性を有する高分子としては、1992年に開発されたポリアニリンが最初の例である。これはドデシルベンゼンスルホン酸をドーパントとして溶媒溶解性を持たせたものである。

[0005] また、1993年には特許第3426637号公報(特許文献1)に見られるように、水および／または有機溶媒に可溶なポリアニリンの製造方法が開発されている。この場合、アニリンを等モルの界面活性剤と反応させて、アニリンー界面活性剤塩を両親媒性構造のアニリンモノマーとして形成し、次に、酸化重合することによって、クロロホルムやキシレン等の各種有機溶媒や水に可溶なポリアニリンまたはその誘導体を合成することを可能としている。

[0006] 水に分散された導電性高分子としては、1993年に開発された、水に分散された1.3質量%のエチレンジオキシチオフエンの例がある。この様なポリチオフエンの応用例は、たとえば特開平11-312626号公報(特許文献2)などに記載されている。しかしながら現在でも溶媒溶解性を有する導電性高分子の例は、以上の例に限られており、例えば導電性高分子の代表であるポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフエンなどは不溶・不融であると考えられている。そのため導電性高分子は多くの応用展開の可能性を持ちながらその範囲は限られたものであった。

[0007] 一方、以上の様な電気化学素子に関連した技術とは全く別の分野で、近年常温で液体状である熔融塩が開発され注目されている。これらはイオン性液体ともいわれイミダゾリウムやピリジニウムなどの4級塩をカチオンと適当なアニオン(Br^- 、 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- など)の組合せで構成され、ハロゲンを含むことが多い。

[0008] これらは、不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、合成や触媒反応などの化学反応に用いる再利用可能なグリーン溶剤として注目され、一方でLiイオン電池の電解質としての検討や二重層コンデンサ(二重層キャパシタ)としての可能性も検討されている。二重層コンデンサとしての応用はイオン性液体の電位窓が比較的大きい事を利用したもので、イオン性液体を電解液として用いる事により二重層容量を大きくする事を目指したものである。

[0009] ところが、液体状態の電解質では、電池などからの電解質の漏洩の問題が存在することから、イオン性液体を含む固体電解質を形成するため、イオン性液体をゲル化

することが提案されている(たとえば、特開2002-003478号公報(特許文献3)を参照)。また、導電性のあるゲル状材料は、固体電解質としての用途の他、生体電極、センサとしての用途などにも期待されている。

- [0010] しかし、イオン性液体をそのままゲル化したゲル化イオン性液体(イオン伝導体)であっても、ゲル化によりその導電率(電気伝導率)は低減するため、固体電解質、生体電極またはセンサとしての用途を拡大するためには、さらなる導電率の向上が求められている。

特許文献1:特許第3426637号公報

特許文献2:特開平11-312626号公報。

特許文献3:特開2002-003478号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、一般的に不溶・不融とされていた導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めることを課題とした。より具体的には、導電性高分子とイオン性液体とを含み、皮膜形成性、成形性および加工性が高い導電性組成物を提供することを課題とした。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、導電性高分子と、イオン性液体とを含む導電性組成物であって、前記導電性高分子は前記イオン性液体に分散および／または溶解している部分を含むことを特徴とする導電性組成物である。
- [0013] 本発明にかかる導電性組成物において、導電性高分子の少なくとも一部は前記イオン性液体に溶解しているものとすることができる。また、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度は、イオン性液体に対する前記導電性高分子濃度の飽和濃度の0.6倍以上とすることができる。
- [0014] また、本発明にかかる導電性組成物において、導電性高分子は、ポリピロールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体ならびにポリキノンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含むことができる。

- [0015] また、本発明にかかる導電性組成物において、イオン性液体のカチオン成分は、アンモニウムおよびその誘導体、イミダゾリニウムおよびその誘導体、ピリジニウムおよびその誘導体、ピロリジニウムおよびその誘導体、ピロリニウムおよびその誘導体、ピラジニウムおよびその誘導体、ピリミジニウムおよびその誘導体、トリアゾニウムおよびその誘導体、トリアジニウムおよびその誘導体、トリアジン誘導体カチオン、キノリニウムおよびその誘導体、イソキノリニウムおよびその誘導体、インドリニウムおよびその誘導体、キノキサリニウムおよびその誘導体、ピペラジニウムおよびその誘導体、オキサゾリニウムおよびその誘導体、チアゾリニウムおよびその誘導体、モルフォリニウムおよびその誘導体ならびにピペラジンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含むことができる。
- [0016] また、本発明にかかる導電性組成物において、イオン性液体のアニオン成分は、スルホン酸基アニオン($-\text{SO}_3^-$)、硫酸基アニオン($-\text{SO}_4^-$)、カルボキシル基アニオン($-\text{COO}^-$)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}^-$)、 NO_3^- およびニトロ基アニオン($-\text{NO}_2^-$)からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含むことができる。
- [0017] また、本発明にかかる導電性組成物は、イオン性液体に導電性高分子を分散および／または溶解させる工程を経てつくられたものとする。
- [0018] また、本発明にかかる導電性組成物は、上記の導電性組成物から、イオン性液体の少なくとも一部が取り除かれているものであってもよい。たとえば、本発明にかかる導電性組成物は、上記の導電性組成物と、イオン性液体と相溶する液体とを接触させて、導電性組成物からイオン性液体の少なくとも一部を取り除いたものであってもよい。
- [0019] また、本発明は、上記のいずれかの導電性組成物を含む導電性成形体である。たとえば、本発明にかかる導電性成形体は、上記の導電性組成物の少なくともいずれかを用いて製造されたものとする。
- [0020] また、本発明は、上記の導電性組成物とゲル化剤とを含むゲル状導電性組成物である。

本発明にかかるゲル状導電性組成物において、イオン性液体に対する導電性高

分子の濃度は、イオン性液体に対する導電性高分子の飽和濃度の0.2倍以上とすることができる。また、イオン性液体に対するゲル化剤の濃度は、0.03g/ml以上0.5g/ml以下とすることができる。

[0021] 本発明にかかるゲル状導電性組成物において、ゲル化剤は、少なくとも2以上の極性基または2以上の反応性官能基を含む化合物とすることができる。

[0022] 本発明は、上記のゲル状導電性組成物の製造方法であって、導電性高分子の少なくとも一部をイオン性液体に溶解させる溶解工程と、ゲル化剤を用いて導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体をゲル化するゲル化工程とを含むゲル状導電性組成物の製造方法である。

[0023] 本発明にかかるゲル状導電性組成物の製造方法において、ゲル化工程は、導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体にゲル化剤を溶解または分散させる工程を含むことができる。また、ゲル化工程は、ゲル化剤として2以上の第1の反応性官能基を含む第1のゲル化剤と2以上の第2の反応性官能基を含む第2のゲル化剤とを準備する工程と、導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体に第1のゲル化剤と第2のゲル化剤とを溶解または分散させる工程と、第1のゲル化剤と第2のゲル化剤とを重合させる工程とを含むことができる。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、一般的に不溶・不融とされていた導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めることができる。より具体的には、導電性高分子とイオン性液体とを含み、皮膜形成性、成形性および加工性が高い導電性組成物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0025] <導電性組成物>

本発明にかかる導電性組成物は、導電性高分子と、イオン性液体とを含む導電性組成物であって、導電性高分子は前記イオン性液体に分散および／または溶解している部分を含むことを特徴とする。かかる導電性組成物は、導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めることができる。

[0026] (イオン性液体)

本発明において用いられるイオン性液体は、カチオンとアニオンとから形成されており、少なくとも室温(たとえば、10℃～30℃)において液体であるものをいい、常温溶融塩とも呼ばれている。イオン性液体には、100℃以上、150℃以上でも液体であるものがある。イオン性液体は、通常の有機溶媒のように溶媒の一部がイオン化しているものではなく、イオン(カチオンおよびアニオン)のみから形成されている、すなわち100%イオン化しているものと考えられる。

[0027] このイオン性液体を形成するカチオン成分としては、特に制限はないが、イオン性液体の化学的安定性および導電性を高める観点から、各種4級窒素を含むカチオンを用いることが好ましい。たとえば、アンモニウムおよびその誘導体、イミダゾリニウムおよびその誘導体、ピリジニウムおよびその誘導体、ピロリジニウムおよびその誘導体、ピロリニウムおよびその誘導体、ピラジニウムおよびその誘導体、ピリミジニウムおよびその誘導体、トリアゾニウムおよびその誘導体、トリアジニウムおよびその誘導体、トリアジン誘導体カチオン、キノリニウムおよびその誘導体、イソキノリニウムおよびその誘導体、インドリニウムおよびその誘導体、キノキサリニウムおよびその誘導体、ピペラジニウムおよびその誘導体、オキサゾリニウムおよびその誘導体、チアゾリニウムおよびその誘導体、モルフォリニウムおよびその誘導体ならびにピペラジンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類を用いることが好ましい。ここで、誘導体とは、その基本形となる化合物において置換可能な水素原子のうち少なくとも1つを、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、エステル基、アシル基またはアミノ基などの置換基に置換した化合物をいう。

[0028] このイオン性液体を形成するアニオン成分としては、特に制限はないが、イオン性液体の導電性を高める観点から、スルホン酸基アニオン($-\text{SO}_3^-$)、硫酸基含有アニオン($-\text{OSO}_3^-$)、カルボキシ基アニオン($-\text{COO}^-$)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミドアニオン($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$)、(トリス(トリフルオロメチルスルフォニル)カルボアアニオン($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-)$)、 NO_3^- 、ニトロ基アニオン($-\text{NO}_2^-$)からなる群から選ばれる少なくとも1種類を用いることが好ましい。

[0029] 本発明に好ましく用いられるアニオン成分として、スルホン酸基アニオン($-\text{SO}_3^-$)、

硫酸基アニオン($-\text{OSO}_3^-$)を含む原子団が挙げられる。これらは、それぞれ $\text{R}_\text{A} \text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}_\text{B} \text{OSO}_3^-$ と記載される(ここで、 R_A 、 R_B は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示す、また、フッ素原子を含んでもよい)。

[0030] $\text{R}_\text{A} \text{SO}_3^-$ としては、たとえば、 $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (p-トルエンスルホン酸アニオン)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (ベンゼンスルホン酸アニオン)などが挙げられる。また、 $\text{R}_\text{A} \text{SO}_3^-$ においては、 R_A にフッ素原子を含むものがより好ましい。たとえば、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CHF}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ などが挙げられる。

[0031] $\text{R}_\text{B} \text{OSO}_3^-$ としては、たとえば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ などが挙げられる。また $\text{R}_\text{B} \text{OSO}_3^-$ においては、 R_B にフッ素原子を含むものがより好ましい。たとえば、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{CHF}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ などが挙げられる。

[0032] また、本発明に好ましく用いられるアニオン成分として、カルボキシル基アニオン($-\text{COO}^-$)を含む原子団が挙げられる。たとえば、 $\text{R}_\text{C} \text{COO}^-$ 、 $\text{HOOCR}_\text{C} \text{COO}^-$ 、 $-\text{OOCR}_\text{C} \text{COO}^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHR}_\text{C} \text{COO}^-$ などが挙げられる(ここで、 R_C は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示す、また、フッ素原子を含んでもよい)。具体的には、具体的には、ギ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、シュウ酸、フタル酸、コハク酸、アミノ酸などを用いて合成されるカルボキシル基アニオン($-\text{COO}^-$)を含むイオン性液体が好ましい。

[0033] また、本発明に好ましく用いられるアニオン成分として、ニトロ基アニオン($-\text{NO}_2^-$)を含む原子団が挙げられる。たとえば、 $\text{R}_\text{D} \text{NO}_2^-$ などが挙げられる(ここで、 R_D は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示す、また、フッ素原子を含んでもよい)。

[0034] また、本発明に好ましく用いられるアニオン成分として、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、(トリス(トリフルオロメチルスルホニル)カルボ)アニオン($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)など挙げられる。

[0035] 本発明において用いられるイオン性液体は、上記のカチオン成分とアニオン成分とを組み合わせた化学物質であり、公知の方法、たとえば、アニオン交換法、酸エステ

ル法、中和法などの方法により合成することができる。

[0036] (導電性高分子)

本発明において用いられる導電性高分子としては、導電性を有する高分子であれば特に制限はないが、導電性が高い観点から、ポリピロールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリキノンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類を用いることが好ましい。ここで、誘導体とは、その基本形となる化合物において置換可能な水素原子のうち少なくとも1つを、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、水酸基、カルボニル基、カルボキシ基、エーテル基、エステル基、アシル基またはアミノ基などの置換基に置換した化合物をいう。誘導体の代表例としては、ポリ(1, 4-ジオキシチオフェン)、ポリ(3-アルキルチオフェン) (アルキル基としてはブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など)、ポリ(1, 5-ジアミノアントラキノン)などが挙げられる。

[0037] また、これらの導電性高分子は、化学重合法または電解重合法などにより合成される。化学重合法とは、適当な酸化剤の存在下で、たとえばピロールなどの原料モノマーを酸化脱水して重合する方法である。酸化剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、または鉄、銅、マンガンなどの遷移金属元素の塩が用いられる。酸化剤のアニオン成分がドーパントとして重合過程でポリマー中に取り込まれるため、一段階の反応で導電性を有するポリマーが得られる。電解重合法とは、たとえば、ピロールなどの原料モノマーを電解質とともに溶媒に溶解し、陽極上で酸化重合を行なう方法である。一般的に、ポリマーの酸化還元電位はモノマーの酸化還元電位に比べて低いため、重合過程でポリマー骨格の酸化重合が進みそれに伴って、溶媒中の電解質がドーパントとしてポリマー中に取り込まれる。

[0038] 導電性高分子に添加されるドーパントとしては、特に制限はないが、p-トルエンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、アントラキノ-2-スルホン酸アニオン、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸アニオン、ポリビニルスルホン酸アニオン、ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、n-プロピルリン酸アニオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- などが挙げられる。

- [0039] ここで、「導電性高分子はイオン性液体に分散および／または溶解している部分を含む」とは、(A)「導電性高分子はイオン性液体に分散している部分を含む」場合であってもよいし、(B)「導電性高分子は、イオン性液体に分散している部分、および、溶解している部分を含む」場合であってもよいし、(C)「導電性高分子はイオン性液体に溶解している部分を含む」場合であってもよい。また、(A)～(C)の分散および／または溶解している部分の他に、(D)導電性高分子は、イオン性液体に分散も溶解もしていない部分を含んでいてもよい。(A)～(C)のいずれの場合においても、導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めることができる。
- [0040] また、導電性高分子をイオン性液体に分散および／または溶解させる方法は、特に制限はなく、通常の方法が用いられる。たとえば導電性高分子の一つであるポリピロールをイオン性液体に分散および／または溶解させる工程は、ポリピロールの溶解性を高める観点から、50℃以上に加熱されたイオン性液体にポリピロールを分散および／または溶解させることが好ましい。かかる分散および／または溶解工程において、イオン性液体は、沸点以下であれば、100℃以上加熱されることがより好ましく、150℃以上に加熱されることがさらに好ましい。イオン性液体は温度を上げるとその導電性高分子の溶解性は高くなるが、高温のイオン性液体に溶解した導電性高分子は室温に戻しても析出することはない。このことはイオン性液体における導電性高分子の溶解現象が通常の溶媒における溶解ではなく、導電性高分子におけるドーピング作用のような強い相互作用に基づくものであることを示唆している。
- [0041] 上記のようなイオン性液体における導電性高分子の分散および／または溶解は他の導電性高分子においても同様で、たとえばポリチオフェンをイオン性液体に分散および／または溶解させる工程においても、50℃以上のイオン性液体にポリチオフェンを分散および／または溶解させることが好ましく、イオン性液体の液温は100℃以上がより好ましく、150℃以上がさらに好ましい。
- [0042] 本発明にかかる導電性組成物においては、上記導電性高分子の少なくとも一部がイオン性液体に溶解していることが好ましい。導電性高分子の少なくとも一部がイオン性液体に溶解することにより、導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性がより高められる。

[0043] ここで、高分子がイオン性液体に溶解したかどうかの確認は以下の3つの方法で行った。すなわち、(1)ろ紙によるろ過で残渣のないこと、(2)遠心分離により分離されないこと、および(3)紫外・可視吸収スペクトルで導電性高分子による吸収強度が、導電性高分子の添加量と比例することである。ここで、(3)の紫外・可視吸収スペクトルによる方法は、基本的に分子吸収によるものであり、仮に導電性高分子の溶解度が飽和に達し、ろ過や遠心分離による分離ができないほどの微粒子として存在しているとしても、その吸収強度は分子状に溶解した場合に比較して小さくなるという原理に基づくものである。

[0044] また、本発明にかかる導電性組成物においては、導電性高分子の膜形成性、成形性および加工性を高く維持しながら導電性組成物中の導電性高分子の含有量を高くする観点から、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度が、イオン性液体に対する導電性高分子の飽和濃度の0.6倍以上であることが好ましい。たとえば、導電性組成物を塗布して使用する場合、1回の塗布による導電性高分子の塗布量が多くなるという観点から、導電性高分子の濃度は高い方が好ましい。かかる観点から、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度は、飽和濃度の0.7倍以上がより好ましく、0.8倍以上がさらに好ましい。

[0045] ここで、イオン性液体に対する導電性高分子の飽和濃度は、たとえば以下のようにして算出される。よく乾燥した100ml(cm^3)の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取り付け、Xmlのイオン性液体にYgの導電性高分子を加えて、攪拌しながら150℃で30分間加熱して、イオン性液体に導電性高分子を溶解または分散させる。この溶解液または分散液を、室温(たとえば10℃～30℃)に冷却した後、ろ紙(東洋濾紙社製No. 2)でろ過すると、ろ紙上にイオン性液体に溶解していない導電性高分子が残る。この未分散または未溶解の導電性高分子を水およびメタノールで洗浄して乾燥した質量をZgとすると、飽和濃度 M_s は、式(1)

$$M_s (\text{g/ml}) = (Y - Z) / X \quad \cdots (1)$$

で算出される。なお、イオン性液体に対する導電性高分子の溶解量は、イオン性液体の種類および導電性高分子の種類によって変動するため、 $Z > 0$ となるように、XおよびYの値を設定する必要がある。

- [0046] また、紫外・可視吸収スペクトルにおける導電性高分子による吸収強度が、イオン性液体に溶解した導電性高分子量に比例することから、吸収強度が最大になるときのイオン性液体における導電性高分子の濃度を上記の飽和濃度とすることができる。たとえば、 n 個のX_mlのイオン性液体に、それぞれ Y_1 g、 Y_2 g、 Y_3 g、 $\cdots$ Y_n gの導電性高分子を溶解または分散させてそれぞれの導電性組成物を作製し、それぞれの導電性組成物について紫外・可視吸収スペクトルを測定する。測定波長は、その溶液の極大吸収波長が好ましい。紫外・可視吸収スペクトルの吸収強度と濃度とをグラフ化し、吸収強度が飽和するまでの濃度においては、溶解していると考ええる。
- [0047] すなわち、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度 M と、イオン性液体に対する導電性高分子の飽和濃度 M_s との関係は、 $(M/M_s) \geq 0.6$ であることが好ましい。
- [0048] ここで、上記の「ろ紙」は、同メーカーのホームページ(下記のURL) (http://www.advantec.co.jp/jaポリアニリンese/hinran/seihin_index.html)によると、保留粒子径のカタログ値は $5 \mu m$ (ただし、JISP3801で規定された硫酸バリウムなどを自然濾過したときの漏洩粒子径より求めたもの)である。
- [0049] また、本発明にかかる導電性組成物において、導電性高分子がイオン性液体に分散および／または溶解している導電性組成物から、その導電性組成物中のイオン性液体の少なくとも一部が取り除かれることも、導電性高分子を含む導電性成形体を製造する観点から好ましい。導電性組成物からイオン性液体の少なくとも一部を取り除く方法には、特に制限はないが、導電性組成物と、イオン性液体と相溶する液体とを接触させる方法が好ましい。また、導電性組成物と、イオン性液体と相溶する液体とを接触させる方法には、特に制限はないが、イオン性液体中に導電性組成物を浸漬または振とうする方法などが好ましく挙げられる。ここで、イオン性液体と相溶する液体は、特に制限はないが、水、アセトン、ヘキサンおよびジクロロエタンなどが好ましく用いられる。
- [0050] 本発明にかかる導電性組成物、すなわち、イオン性液体に導電性高分子が部分的に分散および／または溶解している導電性組成物は、導電性インクや高分子への導電性付与など幅広い分野への応用が可能である。本発明にかかる導電性組成物の特徴の一つはイオン性液体が不揮発性であり事実上沸点を持たないことである。そ

のため、たとえば、このままでは基板上に塗布、溶媒蒸発をさせて導電性高分子膜を作製することはできない。しかしながら、本発明にかかる導電性組成物を天然高分子（たとえば、紙や、綿・麻・絹などから選ばれる1以上の天然有機高分子からなる布）または有機化合物からなる媒体（グラファイトシート、高分子フィルム）などに含浸させ、その後イオン性液体と相溶するような液体で洗浄してイオン性液体のみを抽出することにより、容易に導電性の紙状物や導電性の布状物を作ることができる。このような手法は各種の高分子に対しても同様に実施する事ができ、容易に導電性高分子と高分子からなる皮膜を作製することができる。

- [0051] なお、本発明にかかる導電性組成物は、導電性高分子をイオン性液体に分散および／または溶解させたものであるが、導電性高分子をフッ素化アルコールに分散および／または溶解させた導電性組成物も、本発明と同様の効果を有する。
- [0052] すなわち、導電性高分子とフッ素化アルコールとを含む導電性組成物であって、導電性高分子はフッ素化アルコールに分散および／または溶解している部分を含むことを特徴とする導電性組成物は、本発明にかかる導電性組成物と同様に導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めることができる。
- [0053] また、導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性をより高めるために、導電性高分子とフッ素化アルコールとを含む導電性組成物は、導電性高分子の少なくとも一部がフッ素化アルコールに溶解していることが好ましい。また、フッ素化アルコールに対する導電性高分子の濃度は、フッ素化アルコールに対する導電性高分子濃度の飽和濃度の0.6倍以上であることが好ましい。
- [0054] また、導電性高分子をフッ素化アルコールおよび塩素化炭化水素に分散および／または溶解させた導電性組成物もまた、本発明と同様の効果を有する。
- [0055] すなわち、導電性高分子とフッ素化アルコールと塩素化炭化水素とを含む導電性組成物であって、導電性高分子はフッ素化アルコールおよび塩素化炭化水素から形成される混合溶媒に分散および／または溶解している部分を含むことを特徴とする導電性組成物は、本発明にかかる導電性組成物と同様に導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めることができる。
- [0056] また、導電性高分子の皮膜形成性、成形性および加工性を高めるより高めるため

に、導電性高分子とフッ素化アルコールと塩素化炭化水素とを含む導電性組成物は、導電性高分子の少なくとも一部がフッ素化アルコールおよび塩素化炭化水素から形成される混合溶媒に溶解していることが好ましい。また、フッ素化アルコールおよび塩素化炭化水素から形成される混合溶媒に対する導電性高分子の濃度は、フッ素化アルコールおよび塩素化炭化水素から形成される混合溶媒に対する導電性高分子濃度の飽和濃度の0.6倍以上であることが好ましい。

[0057] ここで、上記導電性組成物に用いられるフッ素化アルコールとしては、特に制限はないが、一価アルコールおよび多価アルコールを挙げることができる。一価アルコールの場合、本発明のフッ素化アルコールを化学構造式で R_E-OH と記載したとき、 R_E は、特に制約を受けるものではないが、たとえば導電性高分子の溶解性を高める観点からは R_E が炭素数2～6のアルカン、アルケン、または単環式炭化水素であってフッ素の原子が水素原子数よりも多いことが望ましい。具体的には、アルカンの場合、たとえば R_E がエチル基である場合には $-C_2H_2F_3$ 以上にフッ素原子が存在するもの、すなわち $-C_2H_2F_3$ の他 $-C_2H_1F_4$ 、 $-CF_2$ などが望ましいことを意味する。同様に、 R_E がプロピル基である場合には、 $-C_3H_3F_4$ 以上にフッ素原子が存在するもの、すなわち $-C_3H_3F_4$ 以上の他 $-C_3H_2F_5$ 、 $-C_3H_1F_6$ 、 $-CF_3$ などが望ましいことを意味する。たとえば、特に好ましいフッ素化アルコールとしてヘキサフルオロイソプロパノールを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0058] 上記のフッ素化アルコール溶媒は他の溶媒との混合溶媒として用いることができる。フッ素化アルコールおよび他の溶媒とは、導電性高分子を分散および／または溶解している部分を含む限りにおいては、特に制約を受けるものではない。

[0059] フッ素化アルコールとの混合溶媒の相手として、特に塩素化炭化水素溶媒が好ましい。かかる塩素化炭化水素溶媒としては、クロロホルム、ジクロルメタン、四塩化炭素などが挙げられる。たとえば、特に好ましい溶媒としてクロロホルムを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの塩素化炭化水素溶媒は上記フッ素化アルコールと混合して用いられる。たとえば、クロロホルムはヘキサフルオロイソプロパノールとの混合溶媒として用いられ、その比率がクロロホルム1質量部に対してヘキサフルオロイソプロパノール4質量部である場合もとても好ましい溶解性をしめす

が、これらに限定されるものではない。たとえば、塩化炭化水素1質量部に対してフッ素化アルコールが0.5質量部～100質量部などの範囲が好ましい。また、塩化炭化水素1質量部に対してフッ素化アルコールが1質量部～50質量部などの範囲がより好ましい。また、塩化炭化水素1質量部に対してフッ素化アルコールが2質量部～6質量部などの範囲がさらに好ましい。

[0060] <導電性成形体>

本発明にかかる成形体は、上記の導電性組成物を含む。ここで、本発明にいう成形体とは、導電性組成物を含む素材を紙状、布状、フィルム状、ペレット状、発泡体状、ブロック状などに成形したものを言い、特に制約を受ける物ではない。成形の方法は、押し出し成形、ブロー成形、真空成形、射出成形、ダイ押し出しなどが含まれる。

[0061] 成形体の素材は、特に制限はなく、たとえば有機繊維、無機繊維などで構成されていても良い。有機繊維としては、植物繊維、動物繊維、再生繊維、半合成繊維および合成繊維から選ばれる繊維を単独あるいは混合したものが使用される。無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維およびウイスキーから選ばれる繊維を単独あるいは混合したもの、金属繊維が使用される。植物繊維としては、綿(コットン)、麻(亜麻、ラミー)が、例示される。動物繊維としては、絹、羊毛(カシミア、ウール、モヘア、キャメル)などの繊維が挙げられる。再生繊維としては、レーヨン、キュプラが、例示される。半合成繊維としては、アセテート、トリアセテート、プロミックスが、例示される。合成繊維としては、ナイロン、アラミド、アクリル、ビニロン、ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ベンゾエート、ポリクラー、フェノール系、ポリウレタンなどの繊維が、例示される。上記の繊維の他に、植物繊維として、広葉樹パルプ針葉樹パルプ、などの木材パルプや藁パルプ、竹パルプ、ケナフパルプなどの木本類、草本類を含むものとする。さらに、古紙、損紙などから得られるパルプ繊維も含まれる。なお、上記の各種繊維の定義は、繊維ハンドブック(日本化学繊維協会1993年度版)などを用いた。

[0062] また、上記は繊維の例であるが、本発明の成形体は、上記の繊維を構成する素材と同一である繊維以外の形態であってもよい。本発明の成形体は、本発明の導電性

組成物だけからなるものでも良いし、導電性高分子そのものであっても良い。また、本発明の成形体とは、上記の1以上の化学組成を有するものである限りにおいては、単一の組成であつてもよいし、複合の組成であつても良い。

[0063] たとえば、上記で例示したとおり、本発明により導電性高分子の膜形成性が著しく向上し、プラスチックの導電性化、固体コンデンサ用電解質や二次電池の電解質用の電気化学素子、その化学反応を利用した防錆び、汚染防止塗料、ドーパ脱ドーパを利用した表示素子、アクチュエーターなどの電気／機械変換素子、太陽電池や高分子LEDなどの電気／光変換素子、FETなどの半導体素子などの幅広い応用展開が可能となる。

[0064] 上記の通り、本発明の導電性組成物を利用した用途については、非常に広い。たとえば、1)塗布することによりフィルムなどを作製する(導電性シート、帯電防止、アルミ固体電解コンデンサの作製など)、2)導電性インクとして用い、たとえばインクジェット技術などを利用して電子回路などを印刷する(有機トランジスタの作製など)、3)繊維に染み込ませて導電性繊維を作る、などの用途が考えられうるが、これらに限定されるものではない。

[0065] エレクトロニクス関連だけに限っても、たとえば、導電性組成物を部分的に被覆したリジッドプリント配線板、導電性組成物を部分的に被覆したフレキシブルプリント配線板、導電性組成物を部分的に被覆したリジッドフレキプリント配線板などの材料としての応用例を挙げることができる。

[0066] <ゲル状導電性組成物>

本発明にかかるゲル状導電性組成物は、導電性組成物とゲル化剤とを含み、すなわち、導電性高分子とイオン性液体とゲル化剤とを含み、導電性高分子は、イオン性液体に分散および／または溶解している部分を含む。導電性高分子が部分的に分散または溶解しているイオン性液体をゲル化することにより、導電性の高いゲル状導電性組成物が得られる。

[0067] 本発明にかかるゲル状導電性組成物において、導電性高分子の少なくとも一部はイオン性液体に溶解していることが、ゲル状導電性組成物の導電性を高める観点から、好ましい。

- [0068] 本発明にかかるゲル状導電性組成物において、ゲル状導電性組成物の導電性をさらに高める観点から、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度が、イオン性液体に対する前記導電性高分子の飽和濃度の0.2倍以上であることが好ましい。
- [0069] イオン性液体に導電性高分子を溶解すると、通常高分子を溶媒に溶解した場合と同様にその溶液の粘度は大きくなる。通常、溶液やゲル状導電性組成物の電気伝導はイオン伝導によるものであると考えられ、イオン伝導は分子運動に支配される要因が大きいので粘度の低い液体やゲルでは比抵抗も小さく、粘度が高くなるに従って、比抵抗も大きくなる。したがって、導電性高分子を溶解することによって粘度が著しく上昇する場合には結果として比抵抗の低減効果が期待できない場合が発生する。単純にイオン性液体と導電性導電性高分子からなる系においては、溶解による比抵抗低減の効果は高分子の種類やイオン性液体の種類によって異なるが、一般的には、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度が、イオン性液体に対する導電性高分子の飽和濃度の0.2倍以上であることが好ましく、0.5倍以上であることがより好ましく、0.6倍以上がさらに好ましい。
- [0070] しかし、本発明にかかるゲル状導電性組成物においては、単純にイオン性液体と導電性高分子からなる組成ではなく、ゲル化剤という第3の組成要素が加わる。すなわち、ゲル化によって組成物の粘度はさらに高くなり、比抵抗も大きくなる。この様な3元系においてはゲル化の程度を制御することにより、ゲル状導電性組成物の比抵抗値や機械的強度、柔軟性を制御することができる。したがって、イオン性液体と導電性導電性高分子からなる組成物の場合に比較して、導電性高分子の溶解による比抵抗低減の効果を出現させるための許容範囲は広くなる。無論これらの範囲は高分子の種類やイオン性液体の種類によって異なるが、一般的には、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度が、イオン性液体に対する導電性高分子の飽和濃度の0.2倍以上であることが好ましい。
- [0071] なお、イオン性液体に対する導電性高分子の濃度が飽和濃度の0.2倍未満である場合には、溶解した導電性高分子による粘度増加効果のため、結果として同じ温度で測定した場合の比抵抗(電気抵抗率)低減効果は小さい。
- [0072] (ゲル化剤)

本発明にかかるゲル状導電性組成物におけるゲル化剤は、特に制限はないが、2以上の極性基または2以上の反応性官能基を含む化合物であることが好ましい。ここで、極性基とは、極性を有する官能基をいい、水酸基、ハロゲン化物基、カルボニル基、カルボキシル基、エーテル基、エステル基、アミド基、アミノ基、酸アミド基、糖アミド基、ビニル基などが挙げられる。2以上の極性基は、互いに同じものであっても異なるものであってもよい。また、反応性官能基とは、化学反応によりゲル化剤の分子鎖を架橋する官能基をいう。反応性官能基としては、イソシアネート基、不飽和二重結合を有する基、活性水素を有する求核基、エポキシ基、アミン基、カルボキシル基などを挙げられる。ここで、イソシアネート基と活性水素を有する求核基とが反応し、不飽和二重結合を有する基と活性水素を有する求核基とが反応し、エポキシ基とアミン基またはカルボキシル基とが反応して架橋する。2以上の極性基または2以上の反応性官能基を含むゲル化剤は、2以上の極性基間に生じる水素結合などの分子間結合または2以上の反応性官能基によって生じる共有結合によって3次元網目構造を形成し、この3次元網目構造により導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体が容易にゲル化する。ゲル化剤が3次元網目構造を形成することにより、ゲル状導電性組成物を形成していることは、暗視野光学顕微鏡などにより観察することができる。

- [0073] 2以上の極性基を含む化合物としては、ペンタエリトリオール、 β -D-グルコース、 α -シクロデキストリン、ポリビニルアルコール、ポリビニル系高分子(ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン共重合体など)、ポリエーテル系高分子(ポリエチレンオキシド誘導体など)、ポリエステル系高分子、ポリウレタン系高分子、ポリアミド系高分子、ポリアクリロニトリル系高分子、ポリカーボネート系高分子、蛋白質(グルコースオキシターゼなど)、多糖類、糖誘導体、分子集合体(C_{80} AzoC₁₀ N⁺ Br⁻またはジアゾアルキルアンモニウム塩などからなる二分子膜など)などが挙げられる。また、2以上の反応性官能基を含む化合物としては、イソシアネート基を2以上有するイソシアネート化合物、不飽和二重結合を有する基を2以上有する化合物、活性水素を有する求核基を2以上有する化合物、エポキシ基を2以上有するエポキシ化合物、アミン基を2以上有するアミン化合物、カルボキシル基を2以上有

するカルボキシ化合物などが挙げられる。

- [0074] 本発明にかかるゲル状導電性組成物において、イオン性液体に対するゲル化剤の濃度は、0.03g/ml以上0.5g/ml以下であることが好ましい。0.03g/ml未満であるとゲル化が不十分となり、0.5g/mlを超えるとゲル状導電性組成物としての弾力性や柔軟性が失われて硬くなり、その導電率も低下する(すなわち、比抵抗も増大する)。かかる観点から、0.05g/ml以上0.4g/ml以下がより好ましい。

- [0075] <ゲル状導電性組成物の製造方法>

本発明にかかるゲル状導電性組成物の製造方法は、特に制限はないが、導電性高分子の少なくとも一部をイオン性液体に溶解させる溶解工程と、ゲル化剤を用いて導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体をゲル化するゲル化工程とを含むことが好ましい。かかる工程を含むことにより、導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体をそのままゲル化することができ、導電性の高いゲル状導電性組成物を得ることができる。

- [0076] 導電性高分子の少なくとも一部をイオン性液体に溶解させる溶解工程においては、所定量のイオン性液体に導電性高分子を加えて、イオン性液体の沸点未満の温度(たとえば、150℃)まで加温して攪拌などにより混合させて、イオン性液体に導電性高分子を溶解させる。このとき、未溶解の導電性高分子をろ紙などにより分別除去することにより、導電性高分子(の全部)が溶解しているイオン性液体を得ることができる。

- [0077] ゲル化剤を用いて導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体をゲル化するゲル化工程は、特に制限はないが、ゲル化剤の種類によっては、このイオン性液体にゲル化剤を溶解または分散させる工程を含むことが好ましい。このようなゲル化剤としては、イオン性液体と相溶性または親和性の高いゲル化剤、たとえば、2以上の極性基をもつ化合物であって、その極性基とイオン性液体のカチオンおよびアニオンの少なくともいずれとの親和性が高い化合物が好ましく用いられる。たとえば、ペンタエリトリオール、 β -D-グルコース、 α -シクロデキストリン、ポリビニルアルコール、ポリビニル系高分子(ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニリデン)-ヘキサフルオロプロピレン共重合体など)、ポリエーテル系高分子(ポリエチレンオキシド

誘導体など)、ポリエステル系高分子、ポリウレタン系高分子、ポリアミド系高分子、ポリアクリロニトリル系高分子、ポリカーボネート系高分子、蛋白質(グルコースオキシターゼなど)、多糖類、糖誘導体、分子集合体($C_8AzoC_{10}N^+Br^-$ またはジアゾアルキルアンモニウム塩など)からなる二分子膜など)などが好ましく用いられる。

- [0078] また、ゲル化剤を用いて導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体をゲル化するゲル化工程は、ゲル化剤の種類によっては、ゲル化剤として2以上の第1の反応性官能基を含む第1のゲル化剤と2以上の反応性官能基を含む第2のゲル化剤とを準備する工程と、導電性高分子の少なくとも一部が溶解しているイオン性液体に、第1のゲル化剤と第2のゲル化剤とを溶解または分散させる工程と、第1のゲル化剤と第2のゲル化剤とを重合させる工程とを含むことが好ましい。第1のゲル化剤と第2のゲル化剤とを重合させることにより、導電性高分子の少なくとも一部が溶解したイオン性液体を容易にゲル化することができる。イオン性液体に第1のゲル化剤と第2のゲル化剤とを溶解または分散させる工程において、第1のゲル化剤と、第2のゲル化剤とをイオン性液体に溶解または分散させる順序には特に制限はないが、第1のゲル化剤原料と第2のゲル化剤原料とを直接混合するのは急激な反応が起こりそのまま固化してしまうおそれがあり好ましくない。
- [0079] このような第1のゲル化剤と第2のゲル化剤との組み合わせとしては、(a) イソシアネート基を2以上有する化合物と活性水素を有する求核基を2以上有する化合物の組み合わせ、(b) 不飽和二重結合と2以上有する化合物と活性水素を有する求核基を2以上有する化合物の組み合わせ、(c) エポキシ基を2以上有するエポキシ化合物とポリアミンおよび／または酸無水物との組み合わせが好ましく挙げられる。
- [0080] たとえば、(a)の組み合わせにおいては、イソシアネート基を2以上有する化合物とを有する求核基を2以上有する化合物とが重付加反応により重合して、導電性高分子の少なくとも一部を溶解しているイオン性液体をゲル化する。イソシアネート基を2以上有する化合物としては、たとえば、2, 4-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、ヘキメチレンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、ヘキメチレンジイソシアネート、ヘキメチレンジイソシアネートの三量体、イソシアネートエチルメタクリレートの重合体などが挙げられる。また、活性水素を

有する求核基を2以上有する化合物としては、ジオール、トリオール、テトラオールなどのポリオール化合物、ジアミン、トリアミン、テトラアミンなどのポリアミン化合物、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などのポリカルボン酸などが挙げられる。第1のゲル化剤であるイソシアネート基を2以上有する化合物と第2のゲル化剤である活性水素を有する求核基を2以上有する化合物との配合比は、特に制限はないが、化学当量比で2:1～1:2が好ましい。また、第1のゲル化剤および第2のゲル化剤の合計のイオン性液体に対する濃度は0.05g/ml以上0.4g/ml以下が好ましい。

[0081] また、上記重付加反応を効率よく進行させるために触媒を用いることができる。かかる触媒としては、ポリウレタン合成用の触媒である錫系触媒(ジブチル錫ジラウリレート)および／またはアミン系触媒が好ましく用いられる。かかる触媒は、第1のゲル化剤であるイソシアネート基を2以上有する化合物と第2のゲル化剤である活性水素を有する求核基を2以上有する化合物との合計に対して0.1質量%～5質量%であることが好ましく、0.2質量%～2質量%であることがより好ましい。

[0082] たとえば、(b)の組み合わせにおいては、不飽和二重結合と2個以上有する化合物と活性水素を有する求核基を2個以上有する化合物とがマイケル付加反応により重合して、導電性高分子の少なくとも一部を溶解しているイオン性液体をゲル化する。ここで、不飽和二重結合とは、活性水素を有する求核基とマイケル付加反応を起こすものであれば特に制限はないが、 α 、 β -不飽和カルボニル基、 α 、 β -不飽和スルホニル基、 α 、 β -ニトリル基が好ましく、その中でも α 、 β -不飽和カルボニル基がより好ましい。また、活性水素を有する求核基を2個以上有する化合物については、上記(a)の組み合わせにおいて既に説明したとおりである。第1のゲル化剤である不飽和二重結合を2以上有する化合物と第2のゲル化剤である活性水素を有する求核基を2以上有する化合物との配合比は、特に制限はないが、化学当量比で2:1～1:2が好ましい。また、第1のゲル化剤および第2のゲル化剤の合計のイオン性液体に対する濃度は0.05g/ml以上0.4g/ml以下が好ましい。

[0083] たとえば、(c)の組み合わせにおいては、エポキシ基を2以上有するエポキシ化合物とポリアミンおよび／または酸無水物とが重合して、2以上の架橋点を有するゲル

化剤が形成される。ここで、エポキシ化合物としては、特に制限はないが、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物、変性ビスフェノールA系エポキシ化合物などが好ましく用いられる。また、ポリアミンとしては、ジアミン、トリアミン、テトラアミンなどが好ましく用いられる。アミンは、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンのいずれであってもよい。また、脂肪族アミン、芳香族アミンのいずれであってもよい。また、酸無水物としては、芳香族酸無水物、環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、ハロゲン化酸無水物などが好ましく用いられる。第1のゲル化剤であるエポキシ化合物と第2のゲル化剤であるポリアミンおよび／または酸無水物との配合比は、化学当量比で2:1～1:2が好ましい。また、第1のゲル化剤および第2のゲル化剤の合計の濃度は0.05g/ml以上0.4g/ml以下が好ましい。

実施例

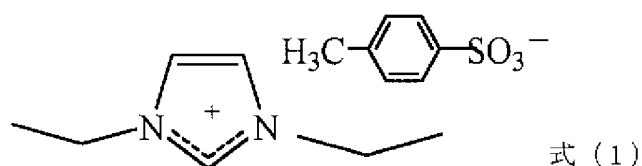
[0084] (イオン性液体)

最初に本発明で用いたイオン性液体についてのべる。以下、合成方法の記載のあるものはその合成方法により合成したものを用い、合成方法の記載無いものは市販のものを用いた。用いたイオン性液体の分子式と物性、略称(ILS-1～ILS-17)を下記に記す。なお、式中Imはイミダゾリウム、Pyはピリジニウムである。

[0085] (ILS-1) $(1-\text{C}_2\text{H}_5-3-\text{C}_2\text{H}_5-\text{Im})^+(\text{p}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^-$

乾燥した200ml丸底フラスコに4.02g(41.7mmol)のN-エチルイミダゾールと20mlのDMFとを入れ、よく攪拌した。8.35g(41.7mmol)のエチルp-トルエンスルフォナートを、氷冷下、上記フラスコ中にすばやく加えた。添加終了後、さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200mlのエーテル中に滴下した。エーテルをデカンテーションによって取り除き8.1gの黄色の液体を回収した。収率は65.5%であった。¹H-NMRスペクトルより回収した液体を同定した。得られた生成物は-59.5℃のガラス転移温度(Tg)を有していた。化学式を、式(1)に示す。

[0086] [化1]



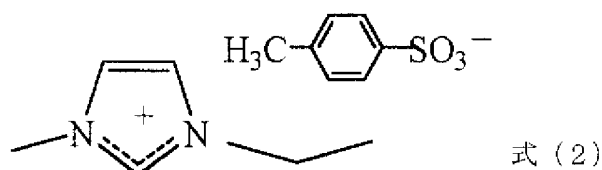
[0087] [スペクトルデータ]: 500MHz、 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)

$\sigma = 1.35$ (triplet, $J=5\text{Hz}$, 3H)、2.23 (singlet, 3H)、4.15 (quartet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、7.06 (doublet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、7.44 (doublet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、7.74 (singlet, 2H)、9.04 (singlet, 3H)。

[0088] (ILS-2) $(1-\text{CH}_3-3-\text{C}_5\text{H}_4-\text{Im})^+(\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-)^-$

上記方法と同じ方法でILS-2を合成した。生成物は黄色の液体で、収率は74.4%であった。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより回収した液体を同定した。生成物は -85.7°C のガラス転移温度(Tg)、 -12.7°C の融点を有していた。化学式を、式(2)に示す。

[0089] [化2]



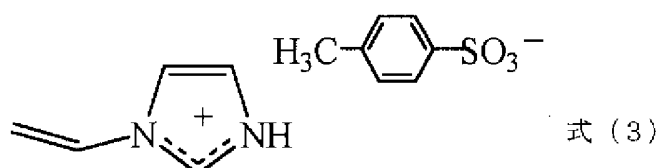
[0090] [スペクトルデータ]: 500MHz、 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)

$\sigma = 1.33$ (triplet, $J=5\text{Hz}$, 3H)、2.22 (singlet, 3H)、3.77 (singlet, 3H)、4.12 (quartet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、7.06 (doublet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、7.44 (doublet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、7.65 (singlet, 2H)、7.72 (singlet, 2H)、9.08 (singlet, 3H)。

[0091] (ILS-3) $(1-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Im})^+(\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-)^-$

上記方法と同様な手法でILS-3を合成した。生成物は白色固体で、融点 -97°C であった。化学式を、式(3)に示す。

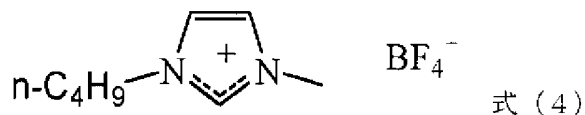
[0092] [化3]



[0093] (ILS-4) $(1-\text{nC}_4\text{H}_9-3-\text{CH}_3-\text{Im})^+(\text{BF}_4^-)$

無色液体、融点 -71°C 、広栄化学製。化学式を、式(4)に示す。

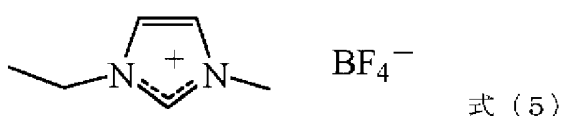
[0094] [化4]



[0095] (ILS-5) $(1-\text{C}_2\text{H}_5-3-\text{CH}_3-\text{Im})^+(\text{BF}_4)^-$

無色液体、融点 -87°C 、広栄化学製。化学式を、式(5)に示す。

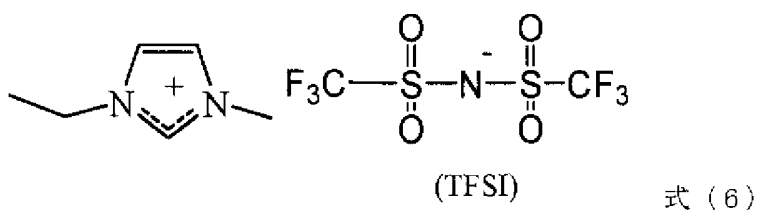
[0096] [化5]



[0097] (ILS-6) $(1-\text{C}_2\text{H}_5-3-\text{CH}_3-\text{Im})^+((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})^-$

無色液体(mp、 -18.2°C) 広栄化学製。化学式を、式(6)に示す。

[0098] [化6]



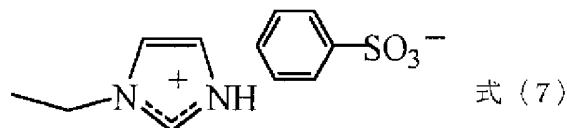
[0099] なお、式(6)の $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})^-$ とは、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン(TFSI)である。

[0100] (ILS-7) $(1-\text{C}_2\text{H}_5-\text{Im})^+(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)^-$

4. 02g(41.7mmol)のNエチルイミダゾールを50mlのエタノールに溶解した。次に、8.35g(41.7mmol)のp-トルエンスルホン酸・一水和物を、氷冷下、前記N-エチルイミダゾールエタノール溶液中にすばやく加え、23時間攪拌した。エタノールをエバポレーターで留去したのち、残った反応液をドライアイスで冷却した200mlのエーテル中に滴下した。混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引フラスコ上ですばやく吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで、8.10gの生成物を回収した。収率は65.5%であった。1H-NMRスペクトルより、生成物は1-エチルイミダゾリウム-pトルエンスルホンレートと同定できた。生成物は無色透明の液体で -65.1

℃のガラス転移点、 -9.5°C の融点を有していた。化学式を、式(7)に示す。

[0101] [化7]



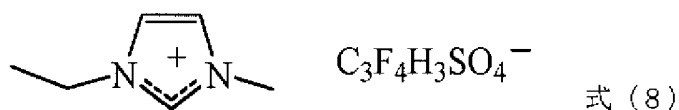
[0102] [スペクトルデータ]: 500MHz、 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , σ)

$\sigma = 1.35$ (triplet, $J=5\text{Hz}$, 3H)、 2.23 (singlet, 3H)、 4.15 (quartet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、 7.06 (doublet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、 7.44 (doublet, $J=5\text{Hz}$, 2H)、 7.74 (singlet, 2H)、 9.04 (singlet, 1H)。

[0103] (ILS-8) $(1-\text{C}_2\text{H}_5-\text{Im})^+(\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_3\text{SO}_4)^-$

無色液体、融点 -65.1°C 、広栄化学製。化学式を、式(8)に示す。

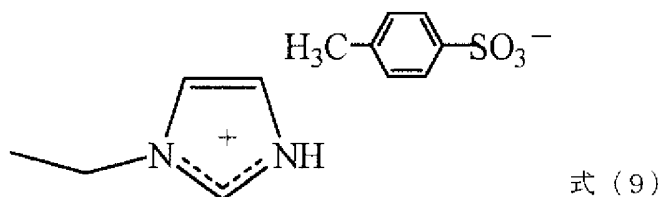
[0104] [化8]



[0105] (ILS-9) $(1-\text{C}_2\text{H}_5-\text{Im})^+(\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^-$

上記ILS-7と同様の方法でILS-9を合成した。生成物は無色透明の液体で 327.5°C のガラス転移点、 0°C の融点を有していた。化学式を、式(9)に示す。

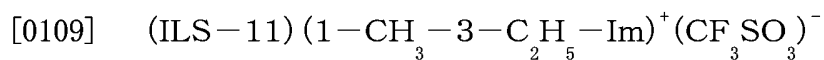
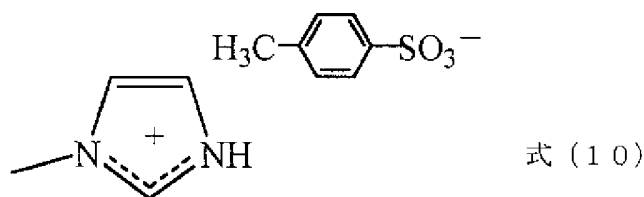
[0106] [化9]



[0107] (ILS-10) $(1-\text{CH}_3-\text{Im})^+(\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)^-$

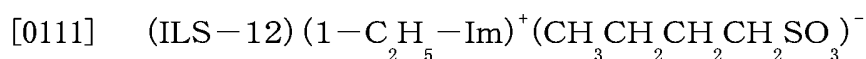
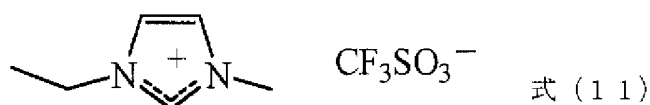
上記ILS-7と同様の方法でILS-9を合成した。生成物は無色透明の液体で 331°C のガラス転移点、 -14.4°C の融点を有していた。化学式を、式(10)に示す。

[0108] [化10]



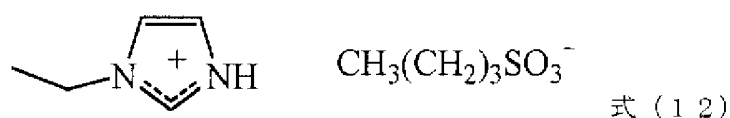
無色液体、融点 -9°C 、関東化学製。化学式を、式(11)に示す。

[0110] [化11]



まず、5.30g (55.1mmol) のN-エチルイミダゾールを50mlのアセトンに溶解した。次に、7.61g (55.9ml) のプロパンサルトン(1)を100mlのアセトンに溶解した後、これを室温下上記N-エチルイミダゾールのアセトン溶液に滴下し、さらに攪拌しながら室温で91時間反応させた。得られた反応混合物を、ガラスフィルターを取り付けた吸引フラスコ上で吸引・ろ別した。ガラスフィルター上にろ別された生成物を過剰のアセトンで十分に洗浄した後、真空乾燥し、1.42gの生成物を得た。収率は11.1%であった。1H-NMRスペクトルより生成物は1-(N-エチルイミダゾリオ)ブタン-4-スルフォネートと同定できた。また、示差走査熱量分析(DSC)で測定した結果、融点は -10°C であった。化学式を、式(12)に示す。

[0112] [化12]



[0113] [スペクトルデータ]: 500MHz、 ^1H -NMR(DMSO- d_6)

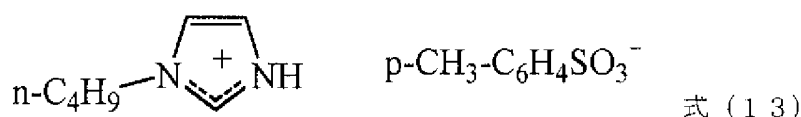
$\sigma = 1.36$ (triplet, 3H)、 1.48 (triplet, 2H)、 1.84 (triplet, 2H)、 2.36 (triplet, 2H)、 4.13 (multiplet, 4H)、 7.77 (d. d. 2H)、 9.20 (singlet, 1H)。



3.80g (30.6mmol) のN-ブチルイミダゾールを20mlのDMF(ジメチルホルムア

ミド)に溶解した。次に、5. 20g (30. 6mmol) のp-トルエンスルホン酸・一水和物を、氷冷下、前記N-ブチルイミダゾール-DMF溶液中にすばやく加え、23時間攪拌した。この反応液をドライアイスで冷却した200mlのエーテル中に滴下した。混合物をガラスフィルターを取り付けた吸引フラスコ上で吸引し、ガラスフィルター上にろ別することで、6. 40gの白色固体を回収した。収率は70. 6%であった。¹H-NMRスペクトルより、回収した生成物は、1-ブチルイミダゾリウムp-トルエンスルフォネートと同定できた。得られたイミダゾリウム塩は、-38. 4℃のガラス転移温度(T_g)、2. 6℃の結晶化温度(T_c)を有していた。化学式を、式(13)に示す。

[0115] [化13]

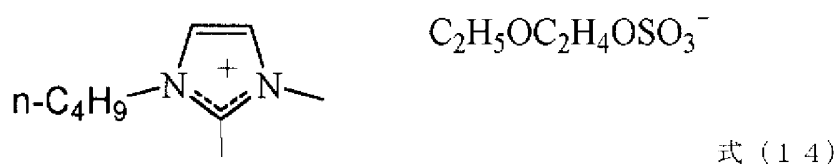


[0116] [スペクトルデータ]: 500MHz、¹H-NMR (DMSO-d₆)

σ = 0. 84 (triplet、J = 5Hz、3H)、1. 16 (multiplet、2H)、1. 71 (multiplet、2H)、2. 23 (singlet、3H)、4. 11 (triplet、J = 5Hz、2H)、7. 07 (doublet、J = 5Hz、2H)、7. 44 (doublet、J = 5Hz、2H)、7. 60 (singlet、1H)、7. 71 (singlet、1H)、9. 04 (singlet、3H)。

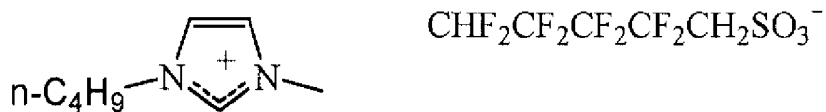
[0117] (ILS-14) (1-nC₄H₉-2-CH₃-3-CH₃-Im)⁺(C₂H₅OC₂H₄OSO₃)⁻、褐色液体、融点-4. 2℃。化学式を、式(14)に示す。

[0118] [化14]

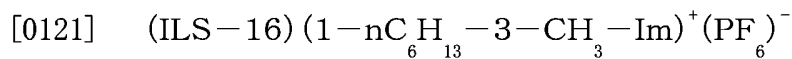


[0119] (ILS-15) (1-nC₄H₉-3-CH₃-Im)⁺(CHF₂CF₂CF₂CF₂CH₂SO₃)⁻、黄色液体、融点-62℃。化学式を、式(15)に示す。

[0120] [化15]

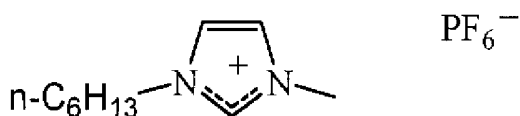


式 (15)



無色液体、融点 -73°C 、関東化学製。化学式を、式(16)に示す。

[0122] [化16]

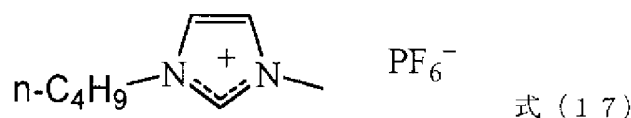


式 (16)

[0123] (ILS-17)

褐色液体、融点 -61°C 、化学式を、式(17)に示す。

[0124] [化17]



式 (17)

[0125] (導電性高分子)

(合成例1)

(ポリピロールの重合方法)

重合方法はSynthetic Metals, 79, (1996), p17-22に記載されている方法を参考とした。

[0126] 3. 3質量%の界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム) 100mlに2. 2gの硫酸第二鉄を溶解した酸化剤水溶液に、3. 3質量%の界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム) 100mlに20. 1gのピロールを溶解した水溶液を加え、 80°C で、24時間良く攪拌した。それを濾紙(東洋濾紙製、No. 2)にて濾過、洗浄し、乾燥させてポリピロールを得た。

[0127] (合成例2)

(ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)の重合方法)

重合方法は、特開平1-313521号公報の実施例1に記載されている方法を参考

とした。

[0128] 8. 11gの塩化第二鉄を100mlのアセトニトリルを溶解させたアセトニトリル溶液に2.84gの3, 4-エチレンジオキシチオフエンを加え、0℃で、24時間良く攪拌した。それを濾紙(東洋濾紙製、No. 2)にて濾過、洗浄し、乾燥させてポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)を得た。

[0129] <導電性組成物>

(実施例1)

(ポリピロールのイオン性液体への溶解)

よく乾燥した100cm³の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取りつけ、0.50gの合成例1のポリピロールを10mlのイオン性液体1(ILS-1)に加え、150℃で攪拌し、イオン性液体にポリピロールを溶解させた。液は直ちに黒紫色となった。150℃で30分間加熱後室温に冷却し、イオン性液体をろ過した。ろ紙(東洋濾紙製、No. 2)上に炉別された、溶解しきれていないポリピロールを水とメタノールで洗浄し乾燥後、質量を測定したところ0.30gであった。

[0130] 次に炉液を遠心分離器にかけたが分離されるものはなかった。このことからイオン性液体1(ILS-1)10mlに対して約0.2gのポリピロールが溶解したものと推定された。

[0131] このような濾過作業の結果、濾紙に残らなかった溶解している導電性高分子の質量を用いて「イオン性液体に対する飽和濃度」と、この明細書中では呼ぶことにする。この実施例1においては、0.2g/10mlが、「イオン性液体に対する飽和濃度」である。

[0132] 溶解したものと推定されるこの事実を確認するために10mlのイオン性液体に0.05g、0.1g、0.15g、0.2g、0.25gの合成例1のポリピロールを溶解し、その紫外・可視吸収スペクトルを測定した。ポリピロールが0.15gまでは紫外・可視吸収スペクトルの吸収強度とポリピロール溶質の濃度が比例した。0.2g、0.25gでは吸収強度がポリピロール溶質の濃度と比例しなくなった。このことから、イオン性液体1(ILS-1)に対するポリピロールの溶解度は15g/(1000ml)～20g/(1000ml)程度であると判断した。

[0133] (実施例2)

ILS-1の代わりにイオン性液体2(ILS-2)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-2に対する飽和濃度は、0.15g/10mlだった。

[0134] (実施例3)

ILS-1の代わりにイオン性液体3(ILS-3)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-3に対する飽和濃度は、0.04g/10mlだった。

[0135] (実施例4)

ILS-1の代わりにイオン性液体4(ILS-4)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-4に対する飽和濃度は、0.01g/10mlだった。

[0136] (実施例5)

ILS-1の代わりにイオン性液体5(ILS-5)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-5に対する飽和濃度は、0.01g/10mlだった。

[0137] (実施例6)

ILS-1の代わりにイオン性液体6(ILS-6)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-6に対する飽和濃度は、0.01g/10mlだった。

[0138] (実施例7)

ILS-1の代わりにイオン性液体7(ILS-7)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-7に対する飽和濃度は、0.05g/10mlだった。

[0139] (実施例8)

ILS-1の代わりにイオン性液体8(ILS-8)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-8に対する飽和濃度は、0.05g/10mlだった。

[0140] (実施例9)

ILS-1の代わりにイオン性液体9(ILS-9)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-9に対する飽和濃度は、0.10g/10mlだった。

[0141] (実施例10)

ILS-1の代わりにイオン性液体10(ILS-10)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-10に対する飽和濃度は、0.10g/10mlだった。

[0142] (実施例11)

ILS-1の代わりにイオン性液体11 (ILS-11)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-11に対する飽和濃度は、0.05g/10mlだった。

[0143] (実施例12)

ILS-1の代わりにイオン性液体12 (ILS-12)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-12に対する飽和濃度は、0.05g/10mlだった。

[0144] (実施例13)

ILS-1の代わりにイオン性液体13 (ILS-13)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-13に対する飽和濃度は、0.10g/10mlだった。

[0145] (実施例14)

ILS-1の代わりにイオン性液体14 (ILS-14)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-14に対する飽和濃度は、0.05g/10mlだった。

[0146] (実施例15)

ILS-1の代わりにイオン性液体15 (ILS-15)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-15に対する飽和濃度は、0.05g/10mlだった。

[0147] (実施例16)

ILS-1の代わりにイオン性液体16 (ILS-16)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-16に対する飽和濃度は、0.01g/10mlだった。

[0148] (実施例17)

ILS-1の代わりにイオン性液体17 (ILS-17)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリピロールのILS-17に対する飽和濃度は、0.03g/10mlだった。

[0149] (実施例18)

(ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)のイオン性液体への溶解)

ポリピロールの代わりにポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)を用いた以外は実施例1と同じ条件で実験を行った。ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)のILS-1に対する飽和濃度は、0.15g/10mlだった。

[0150] (実施例19)

ILS-1の代わりにイオン性液体2(ILS-2)を用いた以外は実施例18と同じ条件で実験を行った。ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)のILS-2に対する飽和濃度は、0.15g/10mlだった。

[0151] (実施例20)

ILS-1の代わりにイオン性液体3(ILS-3)を用いた以外は実施例18と同じ条件で実験を行った。ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)のILS-2に対する飽和濃度は、0.15g/10mlだった。

[0152] <導電性成形体>

(実施例21)

実施例1で得られたポリピロールを濾紙で濾過された直後の「ポリピロールを溶解させたイオン性液体1(ILS-1)」に、ろ紙(東洋濾紙製、No. 2)を浸漬し、次にそのろ紙を水に浸漬した後、乾燥した。ろ紙の中でポリピロールが析出し、ろ紙とポリピロールとからなる導電性成形体を得られた。

[0153] (実施例22)

実施例1で得られた「ポリピロールを溶解させたイオン性液体1(ILS-1)」に、木綿の布を浸漬し、次にその木綿の布を水に浸漬した後、乾燥した。木綿の布の中でポリピロールが析出し、木綿の布とポリピロールとからなる導電性成形体を得られた。

[0154] (実施例23)

実施例1と同様にして、実施例1の飽和濃度(0.2g/10ml)の0.65倍の濃度の溶液を作製した。具体的には、実施例1と同様にして、ポリピロール0.13gを10mlのILS-1に溶解させた溶液を調製した。この溶液は、実施例1で紫外・可視吸収スペクトルで確認したとおり、ポリピロールが完全に溶解しているものであると、推定される。この飽和濃度の0.65倍の濃度の溶液を用いた以外は、実施例22と同様にして、

木綿の布とポリピロールとからなる導電性成形体を得られた。

[0155] (比較例1)

(ポリピロールのアセトニトリルへの溶解)

よく乾燥した100cm³の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取りつけ、指定量のポリピロール0.03gを6mlのアセトニトリルに加え、150℃で攪拌したが、ポリピロールはアセトニトリルに溶解しなかった。

[0156] (比較例2)

(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)のアセトニトリルへの溶解)

よく乾燥した100cm³の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取りつけ、指定量のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)0.03gを6mlのアセトニトリルに加え、150℃で攪拌したが、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)はアセトニトリルに溶解しなかった。

[0157] <ゲル状導電性組成物>

次に、導電性高分子が溶解しているイオン性液体をゲル化剤をもちいてゲル化させたゲル状導電性組成物について、具体的に説明する。なお、以下の実施例および比較例においては、導電性高分子の少なくとも一部を溶解しているイオン性液体およびそのイオン性液体をゲル化したゲル状導電性組成物の導電性の評価については、それらの比抵抗率を測定することによって行なった。導電率は比抵抗の逆数であり、比抵抗の値が小さいほど、導電率の値が大きいことを意味する。

[0158] ここで、ゲル化剤を用いて導電性高分子が溶解しているイオン性液体をゲル化する前に、イオン性液体であるエチルメチルイミダゾリウム・p-トルエンスルホン酸(EMI mTsOという、以下同じ)に、導電性高分子であるポリピロールまたはポリアニリンを溶かしたときの導電率を通常の二端子測定法(測定装置: (株)ビー・エー・エス社製、Electro Chemical Analyzer Model ALS608B)により25℃の雰囲気下で測定した。なお、ここで用いたポリピロールはp-トルエンスルホン酸鉄塩をもちいて化学重合したものであり、ポリアニリンはアルドリッチ社製(製品番号42832)のものである。

[0159] 10mlのEMI mTsOに対して、ポリピロールおよびポリアニリンのそれぞれを0.05g

(濃度:0.005g/ml)、0.1g(濃度:0.01g/ml)溶解させた試料を作成した。ここで、EMImTsOに対するポリピロールの飽和濃度は0.01g/ml、ポリアニリンの飽和濃度は0.012g/mlである。したがって、これらの溶液はいずれも導電性高分子がEMImTsOに完全溶解した試料である。得られた比抵抗の値を表1にまとめた。

[0160] [表1]

イオン性液体	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO
導電性高分子	—	ポリピロール	ポリピロール	ポリアニリン	ポリアニリン
導電性高分子の 質量濃度(g/ml)	0	0.005	0.01	0.005	0.01
比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3×10^3	7×10^3	3×10^2	1.3×10^4	1.8×10^3

[0161] この結果から明らかなように、ポリピロールおよびポリアニリンのいずれの試料でも導電性高分子を0.005g/ml溶解させた試料では、EMImTsO単独の比抵抗よりも大きくなった。一方、ポリピロールおよびポリアニリンのいずれの試料でも導電性高分子を0.01g/ml溶解させた試料では、EMImTsO単独の比抵抗よりも小さくなった。

[0162] 液体状の試料における比抵抗は液体の粘度に大きく影響され、粘度が大きくなると比抵抗が大きくなることが知られている。導電性高分子の濃度が0.005g/mlの場合は、導電性高分子の添加による比抵抗低下の効果よりも粘度上昇による比抵抗上昇の効果の方が大きく、そのために全体の比抵抗が大きくなったものと思われる。一方、導電性高分子の濃度が0.01g/mlの場合は、導電性高分子の添加による比抵抗低下の効果が粘度上昇による比抵抗上昇の効果を上回り、そのために全体の比抵抗が小さくなったものと考えられる。

[0163] ゲル状導電性組成物においても、ゲル化剤と液体の種類や比率によって、極めてやわらかい物から機械的強度に優れ強靱なものまでいろいろな物性の物が得られることが知られており、その使用目的によって制御されている。したがって、本発明の目的のひとつは、同じ機械的強度や柔軟性を得る処方としたときに、より電気伝導度の高いゲル状導電性組成物を得ることにある。

[0164] (実施例24)

上記の0.05g/mlのポリピロールが溶解している10mlのEMImTsO(ポリピロールの濃度:0.005g/ml、 $r = (\text{導電性高分子の濃度:M}) / (\text{導電性高分子の飽和濃度:M}_s) = 0.5$)を、ゲル化剤としてポリ(フッ化ビニリデン)－ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PFV－HFPという、以下同じ)を溶解させたテトラヒドロフラン(THFという、以下同じ)溶液を用いてゲル化させ、ゲル状導電性組成物を得た。ゲル化条件は、EMImTsOに対するPFV－HFPの濃度を0.12g/mlとし、還流冷却器を取り付けた反応器中、60℃で3時間加熱し均一溶液を得た。この溶液をドクターブレードをもちいてポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルムという、以下同じ)に塗布し、THFを蒸発させてシート状のゲル状導電性組成物を得た。このゲルシートはPETフィルムからはがしても自立性のあるシートであった。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗を上記の二端子測定法により25℃の雰囲気下で測定したところ、 $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表2にまとめた。

[0165] (実施例25)

0.005g/mlのポリピロールが溶解($r = 0.5$)しているEMImTsOに替えて0.01g/mlのポリピロールが溶解($r = 1.0$)しているEMImTsOを用いたことおよびEMImTsOに対するPFV－HFPの濃度を0.1g/mlとしたこと以外は、実施例24と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は、 $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表2にまとめた。ここで、EMImTsOに対するPFV－HFPの濃度を0.1g/mlとしたのは、本実施例で得られるゲルシートを実施例24で得られるゲルシートとほぼ同じ柔軟性を持つ自立性のあるシートとするためである。

[0166] (実施例26)

0.005g/mlのポリピロールが溶解しているEMImTsOに替えて0.005g/mlのポリアニリンが溶解($r = 0.42$)しているEMImTsOを用いたことおよびEMImTsOに対するPFV－HFPの濃度を0.12g/mlとしたこと以外は、実施例24と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は、 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表2にまとめた。ここで、EMImTsOに対するPFV－HFPの濃度を0.12g/mlとしたのは、実施例25と同じ理由による。

[0167] (実施例27)

0.005g/mlのポリピロールが溶解しているEMImTsOに替えて、0.01g/mlのポリアニリンが溶解($r=0.83$)しているEMImTsOを用いたことおよびEMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を0.1g/mlとしたこと以外は、実施例24と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は、 $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表2にまとめた。ここで、EMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を0.1g/mlとしたのは、実施例25と同じ理由による。

[0168] (比較例3)

0.005g/mlのポリピロールが溶解しているEMImTsOに替えてEMImTsOを用いたことおよびEMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を0.15g/mlとしたこと以外は、実施例24と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は、 $8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表2にまとめた。ここで、EMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を0.15g/mlとしたのは、実施例25と同じ理由による。

[0169] [表2]

	比較例 3	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27
イオン性液体	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO
導電性高分子	—	ポリピロール	ポリピロール	ポリアニリン	ポリアニリン
ゲル化剤	PFV-HFP	PFV-HFP	PFV-HFP	PFV-HFP	PFV-HFP
導電性高分子の 質量濃度(g/ml)	0	0.005	0.01	0.005	0.01
$r^{*1)}$	0	0.5	1.0	0.42	0.83
ゲル化剤の 質量濃度(g/ml)	0.15	0.12	0.1	0.12	0.1
比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	8×10^4	2×10^4	2×10^3	4×10^4	5×10^3

* 1) $r = M/M_s$

[0170] 表2より明らかなように、EMImTsOのゲル状導電性組成物の比抵抗が $8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であるのに対して、0.005g/mlのポリピロールが溶解しているEMImTsOのゲル状導電性組成物の導電率は $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、0.01g/mlのポリピロールが溶解し

ているEMImTsOのゲル状導電性組成物の導電率は $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。同様に、 0.005g/ml のポリアニリンが溶解しているEMImTsOのゲル状導電性組成物の導電率は $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 0.01g/ml のポリアニリンが溶解しているEMImTsOのゲル状導電性組成物の導電率は $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このことから、導電性高分子が溶解しているイオン性液体をゲル化したゲル状導電性組成物は、イオン性液体のみをゲル化したゲル状導電性組成物に比べて、高い導電性を有することがわかった。

[0171] (実施例28)

0.005g/ml のポリピロールが溶解しているEMImTsOに替えて 0.001g/ml のポリピロールが溶解($r=0.1$)しているEMImTsOを用いたことおよびEMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を 0.14g/ml としたこと以外は、実施例24と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は $7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表3にまとめた。ここで、EMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を 0.14g/ml としたのは、実施例25と同じ理由による。

[0172] (実施例29)

0.005g/ml のポリピロールが溶解しているEMImTsOに替えて、 0.002g/ml のポリピロールが溶解($r=0.2$)しているEMImTsOを用いたことおよびEMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を 0.13g/ml としたこと以外は、実施例24と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表3にまとめた。ここで、EMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を 0.13g/ml としたのは、実施例25と同じ理由による。

[0173] (実施例30)

0.005g/ml のポリピロールが溶解しているEMImTsOに替えて 0.03g/ml に相当するポリピロール($r=3.0$)を含むEMImTsOを用いたことおよびEMImTsOに対するPFV-HFPの濃度を 0.1g/ml としたこと以外は、実施例24と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は $8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表3にまとめた。本実施例においては、EMImTsOに対して 0.03g/ml 相当のポリピロールのうち、 0.01g/ml のポリピロールはEMImTsOに溶解し

た状態で存在し、0.02g/ml相当のポリピロールは微粉末状態でEMIImTsOに分散した状態で存在しているものと考えられる。また、得られたゲル状導電性組成物は、自立性を有するものの機械的強度が弱く、実施例24で得られたゲル状導電性組成物に比べて柔軟性が小さかった。

[0174] (実施例31)

EMIImTsOに対するPFV-HFPの濃度を0.12g/mlとしたこと以外は、実施例30と同様にして、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は、 $7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表3にまとめた。このゲル状導電性組成物の機械的特性は改良され強靱なゲルとなったが、PFV-HFPの濃度が0.12g/mlである実施例24のゲル状導電性組成物に比べて柔軟性が小さかった。

[0175] (実施例32)

イオン性液体としてEMIImTsOの代わりに、EMIIm $\cdot((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})$ (EMIImTFSIという、以下同じ)を用いたこと以外は、実施例25と同様にしてゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物は実施例25と同等の柔軟性を有する自立性のあるシートであった。また、得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は、 $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、この値は実施例25で得られた比抵抗値の15倍であった。結果を表3にまとめた。本実施例において、EMIImTFSIはポリピロールをほとんど溶解せず、0.01g/mlのポリピロール($r=5.0$)のうちでEMIImTFSIに溶解している部分は0.002g/mlである。このことから、イオン性液体に対する溶解性の高い導電性高分子が、比抵抗の低減(導電性の向上)に大きく寄与することがわかる。

[0176] (実施例33)

本実施例は、上記の実施例24～32において用いたゲル化剤(PFV-HEP)以外のゲル化剤を用いた実施例である。まず、0.005g/mlのポリピロール($r=0.5$)が溶解しているEMIImTsOに触媒のジブチル錫ジラウリン酸を100ppm添加した後、ポリオキシエチレングリセリン(分子量1200)(POEGという、以下同じ)を混合し、次いでモル比で1:1となるようにトルエンジイソシアネート(TDIという、以下同じ)を加え混合容液を調製した。POEGとTDIとの合計量がEMIImTsOに対して0.06g/mlになるように混合した。そして、上記混合溶液を80℃の温度で30分間静置すること

により、ゲル状導電性組成物を得た。得られたゲル状導電性組成物の比抵抗は、 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。結果を表3にまとめた。

[0177] [表3]

	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
イオン性液体	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO	EMImTsO	EMImTFSI	EMImTsO
導電性高分子	ポリピロール	ポリピロール	ポリピロール	ポリピロール	ポリピロール	ポリピロール
ゲル化剤	PFV-HFP	PFV-HFP	PFV-HFP	PFV-HFP	PFV-HFP	POEG, TDI
導電性高分子の 質量濃度 (g/ml)	0.001	0.002	0.03	0.03	0.01	0.005
$r^{*1)}$	0.1	0.2	3.0	3.0	5.0	0.5
ゲル化剤の 質量濃度 (g/ml)	0.14	0.13	0.1	0.12	0.1	0.06
比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	7×10^4	4×10^4	8×10^2	7×10^3	3×10^4	1×10^4

* 1) $r = M/M_s$

[0178] 表2の実施例24, 25および表3の実施例28, 29から明らかなように、 $r \geq 0.2$ (すなわち、イオン性液体(EMImTsO)に対して導電性高分子(ポリピロール)の濃度が、導電性高分子(ポリピロール)の飽和濃度の0.2倍以上)のとき、比抵抗の低減効果が大きくなることがわかった。また、 $r \geq 0.5$ (すなわち、イオン性液体(EMImTsO)に対して導電性高分子(ポリピロール)の濃度が、導電性高分子(ポリピロール)の飽和濃度の0.5倍以上)のとき、比抵抗の低減効果がより大きくなることがわかった。

[0179] また、表2の実施例24, 25および表3の実施例30, 31から明らかなように、イオン性液体(EMImTsO)に未溶解の微粉末状のポリピロールの存在は、ゲル状導電性組成物の機械的特性は悪くするが、比抵抗の低減には効果があることがわかった。

[0180] また、表2および表3の実施例24～33に示すように、イオン性液体に溶解した導電性高分子や微粉末状態で存在する導電性高分子を組みあわせることにより、比抵抗、機械的強靱性、柔軟性などの特性がそれぞれ異なるゲル状導電性組成物を得ることができる。

[0181] 上記の実施例および比較例で説明したように、導電性高分子の少なくとも一部が溶

解しているイオン性液体をゲル化したゲル状導電性組成物は、イオン性液体のみをゲル化したゲル状導電性組成物に比べて、高い導電性を有している。また、導電性高分子の少なくとも一部が溶解していることはゲル状導電性組成物の機械的な特性を劣化させることなくゲル状導電性組成物の比抵抗の低減に極めて有効である。

[0182] このように、本発明によれば、従来のゲル状導電性組成物に比べてより導電性の高いゲル状導電性組成物が得られる。本発明にかかる導電性の高いゲル状導電性組成物は、固体電解質、生体電極またはセンサとしての幅広い用途に応用が可能となる。

[0183] なお、導電性高分子をフッ素化アルコールに分散および／または溶解させた導電性組成物、ならびに導電性高分子をフッ素アルコールおよび塩素化炭化水素から形成される混合溶媒に分散および／または溶解させた導電性組成物に関する例を参考例として挙げておく。

[0184] (参考例1)

ポリピロールのヘキサフルオロイソプロパノール(正式名:1, 1, 1, 3, 3, 3ヘキサフルオロ2-プロパノール)への溶解

よく乾燥した100cm³の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取りつけ、0.50gのポリピロールを10mlのヘキサフルオロイソプロパノールに加え、150℃で攪拌し、ヘキサフルオロイソプロパノールにポリピロールを溶解させた。液は直ちに黒紫色となった。150℃で30分間加熱後室温に冷却し、ヘキサフルオロイソプロパノールをろ過した。ろ紙上にろ別されたポリピロールを水とメタノールで洗浄し乾燥後、質量を測定したところ0.39gであった。

[0185] 次にろ液を遠心分離器にかけたが分離されるものはなかった。このことからヘキサフルオロイソプロパノール10mlに対して約0.11gのポリピロールが溶解したものと推定された。

[0186] このような濾過作業の結果、濾紙に残らなかった、分散および／または溶解している導電性高分子の質量を用いて「フッ素化アルコール(ここではヘキサフルオロイソプロパノール)に対する飽和濃度」と、この明細書中では呼ぶことにする。この参考例1においては、0.11g/10mlが、「フッ素化アルコール(ここではヘキサフルオロイソ

プロパノール)に対する飽和濃度」である。

[0187] 溶解したものと推定される事実を確認するために10mlのヘキサフルオロイソプロパノールに0.05g、0.1g、0.15g、0.2gのポリピロールを溶解し、その紫外・可視吸収スペクトルを測定した。ポリピロールが0.1gまでは吸収強度とポリピロール溶質の濃度が比例した。しかし、0.15g、0.2gでは吸収強度が溶質の濃度と比例しなくなった。このことから、ヘキサフルオロイソプロパノールに対するポリピロールの溶解度は、約11g/L(1000ml)程度であると判断した。

[0188] (参考例2)

参考例1と同様の実験を、ヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合溶媒(質量比4:1)を用いて行った。ポリピロールの、ヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合溶媒(質量比4:1)に対する飽和濃度は、0.16g/10mlだった。

[0189] (参考例3)

参考例1と同様の実験を、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールを用いて行った。ポリピロールの、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールに対する飽和濃度は、0.08g/10mlだった。

[0190] (参考例4)

参考例1と同様の実験を、2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブタノールを用いて行った。ポリピロールの、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールに対する飽和濃度は、0.06g/10mlだった。

[0191] (参考例5)

ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)のヘキサフルオロイソプロパノール(正式名:1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ2-プロパノール)への溶解

よく乾燥した100cm³の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取りつけ、0.50gのポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)を10mlのヘキサフルオロイソプロパノールに加え溶解させた。液は直ちに黒紫色となった。50℃で30分間加熱後室温に冷却しろ過した。ろ紙上にろ別されたポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)ピロール)を水とメタノールで洗浄し乾燥後、質量を測定したところ0.40gであった。

- [0192] 次にろ液を遠心分離器にかけたが分離されるものはなかった。このことからヘキサフルオロイソプロパノール10mlに対して約0.10gのポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)が溶解したものと推定された。
- [0193] このような濾過作業の結果、濾紙に残らなかった、分散および／または溶解している導電性高分子の質量を用いて「フッ素化アルコール(ここではヘキサフルオロイソプロパノール)に対する飽和濃度」と、この明細書中では呼ぶことにする。この参考例5においては、0.10g/10mlが、「フッ素化アルコール(ここではヘキサフルオロイソプロパノール)に対する飽和濃度」である。
- [0194] 溶解したものと推定される事実を確認するために10mlのヘキサフルオロイソプロパノールに0.05g、0.1g、0.15g、0.2g、のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)を溶解し、その紫外・可視吸収スペクトルを測定した。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)が0.1gまでは吸収強度とポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)溶質の濃度がほぼ比例した。しかし、0.15gでは吸収強度が溶質の濃度と比例しなくなった。このことから、ヘキサフルオロイソプロパノールに対するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)の溶解度は約10g/L(1000ml)であると判断した。
- [0195] (参考例6)
- 参考例5と同様の実験を、ヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合溶媒(質量比4:1)を用いて行った。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)の、ヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合溶媒(質量比4:1)に対する飽和濃度は、0.12g/10mlだった。
- [0196] (参考例7)
- 参考例5と同様の実験を、2,2,3,3,テトラフルオロ1-プロパノールを用いて行った。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)の、2,2,3,3,テトラフルオロ1-プロパノールに対する飽和濃度は、0.06g/10mlだった。
- [0197] (参考例8)
- 参考例5と同様の実験を、2,2,3,4,4,4,ヘキサフルオロ1-ブタノールを用いて行った。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)の、2,2,3,4,4,4,ヘキサフルオロ1-ブタノールに対する飽和濃度は、0.04g/10mlだった。

[0198] (参考例9)

参考例2と同じ溶媒(ヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合溶媒(質量比4:1))10mlを用いて、ポリアニリン(アルドリッチ社製ポリアニリン、商品番号47670-6、平均分子量10000)の溶解実験を行った。その結果、ポリアニリンの、(ヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムの混合溶媒(質量比4:1))に対する飽和濃度は、0.10g/10mlだった。

[0199] (参考例10)

参考例1で得られた、ポリピロールを溶解したヘキサフルオロイソプロパノールにろ紙を浸漬し、次にそのろ紙を乾燥した。その結果、ろ紙とポリピロールからなる導電性の紙が得られた。

[0200] (参考例11)

参考例1で得られた、ポリピロールを溶解したヘキサフルオロイソプロパノールに木綿の布を浸漬し、次にその布を乾燥した。その結果、布とポリピロールからなる導電性のコンポジットが得られた。

[0201] (参考例12)

実験1で得られた、ポリピロールを溶解したヘキサフルオロイソプロパノール10mlにポリエステル0.5gを溶解し、キャストして導電性高分子とプラスチックの複合フィルムを得た。得られたフィルムの電気伝導度は $10^3 \Omega \text{cm}$ であった。

[0202] 一方、同量(0.15g)の粉体状ポリピロールをポリエステルに分散させた場合には得られたフィルムの電気伝導度は $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上であり、本発明の方法で得られた複合フィルムが優れた電気伝導性を示すことが分かった。

[0203] (参考例13)

(ポリピロールのアセトニトリルへの溶解)

よく乾燥した 100cm^3 の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取りつけ、指定量のポリピロール0.03gを6mlのアセトニトリルに加え、 150°C で攪拌したが、ポリピロールはアセトニトリルに溶解しなかった。

[0204] (参考例14)

(ポリ(1,4-ジオキシチオフエン)のアセトニトリルへの溶解)

よく乾燥した100cm³の二口フラスコに、攪拌ペラとリービッヒ還流管を取りつけ、指定量のポリチオフェン0.03gを6mlのアセトニトリルに加え、150℃で攪拌したが、ポリチオフェンはアセトニトリルに溶解しなかった。

請求の範囲

- [1] 導電性高分子と、イオン性液体とを含む導電性組成物であって、前記導電性高分子は前記イオン性液体に分散および／または溶解している部分を含むことを特徴とする導電性組成物。
- [2] 前記導電性高分子の少なくとも一部が前記イオン性液体に溶解していることを特徴とする請求項1に記載の導電性組成物。
- [3] 前記イオン性液体に対する前記導電性高分子の濃度が、前記イオン性液体に対する前記導電性高分子の飽和濃度の0.6倍以上であることを特徴とする請求項1に記載の導電性組成物。
- [4] 前記導電性高分子が、ポリピロールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリパラフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体ならびにポリキノンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む請求項1に記載の導電性組成物。
- [5] 前記イオン性液体のカチオン成分が、アンモニウムおよびその誘導体、イミダゾリウムおよびその誘導体、ピリジニウムおよびその誘導体、ピロリジニウムおよびその誘導体、ピロリニウムおよびその誘導体、ピラジニウムおよびその誘導体、ピリミジニウムおよびその誘導体、トリアゾニウムおよびその誘導体、トリアジニウムおよびその誘導体、トリアジン誘導体カチオン、キノリニウムおよびその誘導体、イソキノリニウムおよびその誘導体、インドリニウムおよびその誘導体、キノキサリニウムおよびその誘導体、ピペラジニウムおよびその誘導体、オキサゾリニウムおよびその誘導体、チアゾリニウムおよびその誘導体、モルフォリニウムおよびその誘導体ならびにピペラジンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む請求項1に記載のゲル状導電性組成物。
- [6] 前記イオン性液体のアニオン成分が、スルホン酸基アニオン($-\text{SO}_3^-$)、硫酸基アニオン($-\text{SO}_4^-$)、カルボキシル基アニオン($-\text{COO}^-$)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドアニオン($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}^-$)、 NO_3^- およびニトロ基アニオン($-\text{NO}_2^-$)からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求項1に記載の導電性組成物。

- [7] 前記イオン性液体に前記導電性高分子を分散および／または溶解させる工程を経てつくられたことを特徴とする請求項1に記載の導電性組成物。
- [8] 請求項1の導電性組成物から、前記イオン性液体の少なくとも一部が取り除かれていることを特徴とする導電性組成物。
- [9] 請求項1の導電性組成物と、前記イオン性液体と相溶する液体とを接触させて、前記導電性組成物から前記イオン性液体の少なくとも一部を取り除いたことを特徴とする導電性組成物。
- [10] 請求項1の導電性組成物を含む導電性成形体。
- [11] 請求項1の導電性組成物を用いて製造された導電性成形体。
- [12] 請求項1の導電性組成物とゲル化剤とを含むゲル状導電性組成物。
- [13] 前記イオン性液体に対する前記導電性高分子の濃度が、前記イオン性液体に対する前記導電性高分子の飽和濃度の0.2倍以上であることを特徴とする請求項12に記載のゲル状導電性組成物。
- [14] 前記イオン性液体に対する前記ゲル化剤の濃度が、0.03g/ml以上0.5g/ml以下であることを特徴とする請求項12に記載のゲル導電性状組成物。
- [15] 前記ゲル化剤は、少なくとも2以上の極性基または2以上の反応性官能基を含む化合物である請求項12に記載のゲル状導電性組成物。
- [16] 請求項12のゲル状導電性組成物の製造方法であって、
前記導電性高分子の少なくとも一部をイオン性液体に溶解させる溶解工程と、前記ゲル化剤を用いて前記導電性高分子の少なくとも一部が溶解している前記イオン性液体をゲル化するゲル化工程とを含むゲル状導電性組成物の製造方法。
- [17] 前記ゲル化工程は、前記導電性高分子の少なくとも一部が溶解している前記イオン性液体に前記ゲル化剤を溶解または分散させる工程を含む請求項16に記載のゲル状導電性組成物の製造方法。
- [18] 前記ゲル化工程は、前記ゲル化剤として2以上の第1の反応性官能基を含む第1のゲル化剤と2以上の第2の反応性官能基を含む第2のゲル化剤とを準備する工程と、前記導電性高分子の少なくとも一部が溶解している前記イオン性液体に前記第1のゲル化剤と前記第2のゲル化剤とを溶解または分散させる工程と、前記第1のゲル

化剤と前記第2のゲル化剤とを重合させる工程とを含む請求16に記載のゲル状導電性組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12 (2006.01), **C08K5/00** (2006.01), **H01B1/12** (2006.01)

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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B1/12, H01M10/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-231863 A (International Business Machines Corp.), 10 September, 1996 (10.09.96), Full text & US 5736623 A & US 5804100 A & US 5962632 A & US 5990249 A & US 6005070 A & US 6087472 A & US 6255450 B1 & US 6312620 B1 & US 2002-024039 A1 & US 2001-012867 A1 & EP 721194 A2 & JP 8-231862 A	1-18
X	JP 2000-336154 A (Mitsubishi Electric Corp.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text (Family: none)	1-18

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2006 (12.01.06)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2006 (24.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019772

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-226743 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 August, 2000 (12.08.00), Claims; Par. Nos. [0027] to [0049], [0056] to [0058]; examples; Par. No. [0074] (Family: none)	1-18
X	JP 4-184811 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 01 July, 1992 (01.07.92), Claims; page 6, upper left column, line 15 to page 10, upper right column, line 17 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/12 (2006.01), C08K5/00 (2006.01), H01B1/12 (2006.01)

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. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, H01B1/12, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-231863 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 1996.09.10, 全文 &US 5736623 A &US 5804100 A &US 5962632 A &US 5990249 A &US 6005070 A &US 6087472 A &US 6255450 B1 &US 6312620 B1 &US 2002-024039 A1 &US 2001-012867 A1 &EP 721194 A2 &JP 8-231862 A	1-18
X	JP 2000-336154 A (三菱化学株式会社) 2000.12.05, 全文 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.01.2006

国際調査報告の発送日

24.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9042

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
X	JP 2003-226743 A (三洋化成工業株式会社) 2003.08.12, 特許請求の範囲, 【0027】 - 【0049】, 【0056】 - 【0058】, 実施例, 【0074】 (ファミリーなし)	1-18
X	JP 4-184811 A (三菱油化株式会社) 1992.07.01, 特許請求の範囲, 6 頁左上欄 15 行 - 10 頁右上欄 17 行, (ファミリーなし)	1-11