

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-114952

(P2017-114952A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8L 77/00	4G146
CO1B 32/152 (2017.01)	CO1B 31/02	4J002
CO1B 32/158 (2017.01)	IO1F	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2015-249051 (P2015-249051)	(71) 出願人	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22) 出願日	平成27年12月21日(2015.12.21)	(72) 発明者	玉野 美智子 東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
		Fターム(参考)	4G146 AA11 AD17 AD22 AD26 CA04 CA05 CA11 CA16 CB12 CB14 CB17 CB19 CB22 CB32 CB35 CB36 CB37 4J002 CL001 DA016 FD016 GH00 GJ00 GT00

(54) 【発明の名称】 カーボンナノファイバー含有架橋性組成物、および、カーボンナノファイバー複合体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、導電性に優れ、保存安定性が高く、架橋後の膜強度が高い、カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、特定の有機化合物とからなる架橋性組成物、および、その複合体を提供することを目的とする。

【解決手段】カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、下記一般式(1)で表される化合物とからなる架橋性組成物。

一般式(1)

【化1】



(式中、Xはn個の炭素数6以上の直鎖の脂肪族炭化水素、あるいは、脂環式炭化水素基を表し、nは2~6の整数であり、

R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、または、置換基を表す。

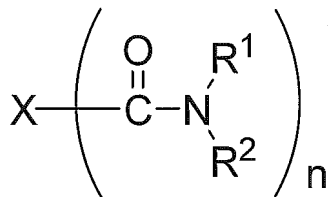
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、下記一般式(1)で表される化合物とを含む架橋性組成物。

一般式(1)

【化 1】



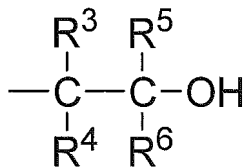
10

(式中、Xはn価の、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂環式炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂肪族複素環基、あるいは、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、を表し、nは2～6の整数であり、

R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、一般式(2)で表される基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、または、芳香族炭化水素基を表し、R¹およびR²のうち、少なくとも1つは、一般式(2)で表される基である。)

一般式(2)

【化 2】



30

(式中、R³～R⁶はそれぞれ独立に、水素原子、または、脂肪族炭化水素基を表す。)

【請求項 2】

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、上記一般式(1)で表される化合物との架橋物である架橋性複合体。

【請求項 3】

請求項1記載の架橋性組成物を加熱してなる複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと特定の有機化合物との架橋性組成物と、カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと特定の有機化合物からなる複合体に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、カーボンナノチューブを代表とした各種のカーボンナノファイバーが開発されており、例えば、導電フィラー、熱伝導材料、発光素子、電池やキャパシターの電極材料、配線材料や配線どうしの電極接合材料、補強材料、黒色顔料などの各種用途において、多

50

様な機能を有する材料として有望視されている。

【0003】

カーボンナノファイバーは、電気的特性だけではなく、機械的性質についても優れた点を有する。すなわち、炭素原子のみで構成されているため、非常に軽量であるにもかかわらず、1TPaを越えるヤング率を有し、極めて強靱である。また、ケージ物質であるために弾力性・復元性にも富んでいる。このように、カーボンナノファイバーは様々な優れた性質を有するため、工業材料として魅力的な物質である

【0004】

これまでに、カーボンナノファイバーの優れた特性を利用した応用研究が数多く行われている。樹脂の強化や伝導性複合材料としてカーボンナノファイバーを添加したり、走査プローブ顕微鏡の探針として利用されたりしている。また、微小電子源として、電界放出型電子素子やフラットディスプレイとしてカーボンナノファイバーが利用されている。

10

【0005】

このように、カーボンナノファイバーは、種々の応用が考えられるが、最近では色々な材料として用いられるポリマー樹脂の充填剤（フィラー）としての応用が考えられている。従来からポリマーに導電性、力学的強度、難燃性などの機能を付与するために、さまざまなフィラーを添加させることが行われてきた。

【0006】

例えば、導電性を付与させる場合、ポリカーボネートなどのポリマーやブタジエンゴムのようなエラストマーに、カーボンブラックや炭素繊維、金属酸化物等の導電性フィラーを配合することが行われてきた。高い導電性を付与するため導電性材料の配合を増加させた場合、成形性の低下や衝撃強度などの力学的特性の大幅な低下といった問題が生じていた。

20

【0007】

これらの問題を解決するため、最近では気相成長炭素繊維やカーボンナノファイバー等を樹脂に配合することが行われている（例えば特許文献1～2）。

【0008】

カーボンナノファイバーは従来のカーボン系導電性フィラーに比べ導電性が高く、また、アスペクト比が高いために樹脂中にネットワーク構造を形成しやすく、非常に微細で単位重量あたりの本数が多くなるといった特徴を有する。このため、従来のカーボン系導電性フィラーと同程度樹脂に配合した場合、より高い導電性の樹脂組成物を得ることができるとされている。

30

【0009】

- ヒドロキシアルキルアミドはカルボキシル基と反応する架橋剤である（特許文献4）。
- ヒドロキシアルキルアミド基は室温ではカルボキシル基と反応しないため、保存安定性が良い利点がある。また、反応時の副生成物は水のみであり、硬化物に与える影響も少なく、作業環境にはまったく影響がない利点も有している。現在市販されている
- ヒドロキシアルキルアミドとしては、エムスケミー社のPrimid XL-552などが挙げられ、主に粉体塗料の架橋剤として用いられている（特許文献5）。

【0010】

上記記載の市販されている - ヒドロキシアルキルアミドは、アジピン酸の両端にジエタノールアミンが縮合した構造の4官能型のものである。しかし、市販品は有機溶剤に対する溶解性が非常に悪く、液体塗料として用いられている例は少ない。多数のヒドロキシ基からなる化合物であることや、分子構造全体の結晶性および極性の高さが溶解性を悪化させていると考えられる。ヒドロキシ基が多いため、水性塗料への応用例は一部みられる（特許文献6）が、溶剤系の塗料に用いられている例は見られない。溶解性が悪く均一に混合できていない塗料では膜物性の一部が低下、または、その物性が安定しないといった問題が発生する。

40

【0011】

上記問題を解決するため、中心骨格構造に直鎖の脂肪族炭化水素基、あるいは脂環式炭

50

化水素基を選択することで、 β -ヒドロキシアルキルアミド基を含む架橋剤が有機溶剤可溶となる例がある（特許文献7）。この β -ヒドロキシアルキルアミド基を含む架橋剤は、熱硬化性の印刷インキ、塗料、コーティング剤、粘接着剤、成形材料、光硬化性材料に使用することができる。

【0012】

しかしながら、中心骨格構造が直鎖の脂肪族炭化水素基、あるいは脂環式炭化水素基である β -ヒドロキシアルキルアミド基を含む架橋剤とカルボキシル基を有する樹脂との硬化膜は、その構造由来の特徴である柔軟性のために、機械特性（膜強度）が弱く、強度が必要な用途には不向きである。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平7-102112号公報

【特許文献2】特表2002-503204号公報

【特許文献3】特許第4945888号公報

【特許文献4】特開昭51-17970号公報

【特許文献5】特開2008-255197号公報

【特許文献6】特開2009-108299号公報

【特許文献7】特開2013-151639号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、導電性に優れ、保存安定性が高く、架橋後の膜強度が高い、カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、特定の有機化合物とからなる架橋性組成物、および、その複合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

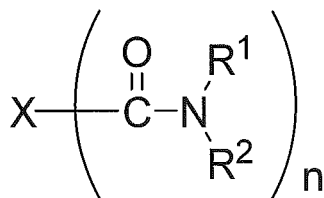
すなわち本発明は、カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、下記一般式（1）で表される化合物とからなる架橋性組成物に関する。

【0016】

30

一般式（1）

【化1】



40

【0017】

（式中、Xはn個の、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂環式炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂肪族複素環基、あるいは、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、を表し、nは2～6の整数であり、

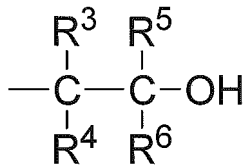
R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、一般式（2）で表される基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、または、芳香族炭化水素基を表し、R¹およびR²のうち、少なくとも1つは、一般式（2）で表される基である。）

【0018】

50

一般式 (2)

【化 2】



【 0 0 1 9 】

10

(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、または、脂肪族炭化水素基を表す。)

【 0 0 2 0 】

更に本発明は、カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、上記一般式 (1) で表される化合物との架橋物である架橋性複合体に関する。

【 0 0 2 1 】

更に本発明は、上記の架橋性組成物を加熱してなる複合体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明により、導電性に優れ、保存安定性が高く、架橋後の膜強度が高い、カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと、一般式 (1) で表される化合物とからなる架橋性組成物、および、その複合体を提供することができた。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

【 0 0 2 4 】

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーの製造方法としては、カーボンナノファイバーにカルボキシル基を導入するには、酸化作用を有する酸とともに加熱すればよい。この操作は比較的容易であり、しかも反応性に富むカルボキシル基を付加することができるため、好ましい。当該操作について、簡単に説明する。

【 0 0 2 5 】

30

酸化作用を有する酸としては、濃硝酸、過酸化水素水、硫酸と硝酸の混合液、王水等が挙げられる。特に濃硝酸を用いる場合には、その濃度としては、5 質量%以上が好ましく、60 質量%以上がより好ましい。

【 0 0 2 6 】

加熱は、常法にて行えばよいが、その温度としては、使用する酸の沸点以下が好ましい。例えば、濃硝酸では50 ~ 130 の範囲が好ましい。また、加熱の時間としては、30分 ~ 20時間の範囲が好ましく、1時間 ~ 8時間の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

還流の後の反応液には、カルボキシル基が付加したカーボンナノチューブ (カーボンナノチューブカルボン酸) が生成しており、室温まで冷却し、必要に応じて分離操作ないし洗浄を行うことで、目的のカルボキシル基を有するカーボンナノファイバーが得られる。

40

【 0 0 2 8 】

カーボンナノファイバーとして用いられる無機炭素材料由来の炭素粒子としては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック及びミディアムサーマルカーボンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、ナノポーラスカーボン及び炭素繊維等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

本発明において、グラフェンナノプレートレットとは、炭素原子が六角形をなす平面構造を有するグラフェンシートが、ファンデルワールス力により弱く結合した複層構造を有

50

している。グラフェンナノプレートレットは、欠陥の少ない平面構造を有しているため、高い電子伝導性、高い熱伝導性や高い機械的強度を示す。

【0030】

本発明において、カーボンブラックとは、一次粒子がストラクチャーと呼ばれる粒子同士の繋がり、または凝集による構造を有する微細炭素粒子であり、大きい比表面積及び高い電子伝導性を有する。

【0031】

本発明において、使用される炭素担体であるカーボンナノチューブとは、炭素原子が六角形をなす平面構造を有するカーボンナノチューブが、ファンデルワールス力により弱く結合した複層構造を有している。カーボンナノチューブは、欠陥の少ない平面構造を有しているため、高い電子伝導性、高い熱伝導性や高い機械的強度を示す。

複層構造のカーボンナノチューブの厚みは特に限定されないが単層以上であることが好ましい。厚すぎると、電子伝導性や比表面積などが低くなり好ましくない場合がある。

【0032】

単層カーボンナノチューブは、ナノメートル領域の直径を持つ継ぎ目のない円筒状で、グラフェンシート（2次元のグラファイト平面）が丸まった状態としてイメージすることができる。ナノチューブの構造は、直径とチューブの軸に対する炭素の6員環の相対的な方向で規定される。例えば、名城ナノカーボン（EC1.0、EC1.5、EC2.0、EC1.5-P）等が挙げられる。

【0033】

多層カーボンナノチューブは同心円筒状のこれらチューブから構成され、幾つかの単層チューブが入れ子になっていると考えられており、少ない場合は6層、多い場合で25層ほどの同心多層構造をとる。そのため、多層カーボンナノチューブの直径は、典型的な単層カーボンナノチューブの0.7 - 2.0 nmに対して、30 nmと大きい値を示す。カーボンナノチューブの持つ優れた独特の特性によって、新たな応用開発や既存の用途における性能改善を行うことが可能となる。例えば、CNano社（FloTube9000、FloTube9100、FloTube9110、FloTube9200）、Nanocyl社（NC7000）、Knano社（100T）等が挙げられる。

【0034】

市販の無機炭素粒子としては、例えば、ケッチェンブラックEC-300J、及びEC-600JD等のアクゾ社製ケッチェンブラック；

トーカブラック#4300、#4400、#4500、及び#5500等の東海カーボン社製ファーネスブラック；

プリンテックスL等のデグサ社製ファーネスブラック；

Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA、Conductex SC ULTRA、975 ULTRA、PUER BLACK 100、115、及び205等のコロンビヤン社製ファーネスブラック；

#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、及び#5400B等の三菱化学社製ファーネスブラック；

MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、及びBlack Pearls 2000等のキャボット社製ファーネスブラック；

Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、及びSuper P-Li等のTIMCAL社製ファーネスブラック；

デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35等の電気化学工業社製アセチレンブラック；

VGCF、VGCF-H、VGCF-X等の昭和電工社製カーボンナノチューブ；

名城ナノカーボン社製カーボンナノチューブ；

xGnP-C-750、xGnP-M-5等のXGSciences社製グラフェンナノプレートレット；

10

20

30

40

50

E a s y - N社製ナノポーラスカーボン；

カイノール炭素繊維、カイノール活性炭繊維などの群衆化学工業社製炭素繊維；等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

一般式(1)におけるXは、Xはn個の、置換もしくは未置換の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂環式炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の脂肪族複素環基、あるいは、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、を表し、nは2～6の整数であり、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、一般式(2)で表される基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、または、芳香族炭化水素基を表し、R¹およびR²のうち、少なくとも1つは、一般式(2)で表される基である。

10

【0036】

一般式(1)におけるXの、直鎖の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケン基、アルキン基が挙げられる。また、アルキル基、アルケン基、アルキン基が有する水素原子のうち、n個が置換をすることができる。

【0037】

ここで、2個以上のアルキル基としては、1,6-ヘキシル基、1,7-ヘプチル基、1,8-オクチル基、1,9-ノニル基、1,6-デシル基、1,10-デシル基、1,11-ウンデシル基、1,12-ドデシル基、1,13-トリデシル基、1,14-テトラデシル基、1,15-ペンタデシル基、1,16-ヘキサデシル基、1,17-ヘプタデシル基、1,18-オクタデシル基、1,19-ノナデシル基、1,20-イコシル基、1,3,6-ヘキシル基、1,4,7-ヘプチル基、1,2,8-オクチル基、1,3,9-ノニル基、1,3,4,6-ヘキシル基、1,4,6,7-ヘプチル基、1,4,5,6,7-ヘプチル基、1,2,3,4,5,6-ヘキシル基といった炭素数6以上のアルキル基が挙げられる。

20

【0038】

また、2個以上のアルケニル基としては、1,6-(2-ヘキセニル)基、1,7-(2-ヘプテニル)基、1,8-(2-オクテニル)基、1,9-(2-ノネニル)基、1,10-(2-デセニル)基、1,11-(2-ウンデセニル)基、1,12-(2-ドデセニル)基、1,13-(2-トリデセニル)基、1,14-(2-テトラデセニル)基、1,15-(2-ペンタデセニル)基、1,16-(2-ヘキサデセニル)基、1,17-(2-ヘプタデセニル)基、1,18-(2-オクタデセニル)基、1,19-(2-ノナデセニル)基、1,3,6-(2-ヘキセニル)基、1,4,7-(3-ヘプセニル)基、1,2,8-(4-オクテニル)基、1,3,9-(5-ノネニル)基、1,3,4,6-(2-ヘキセニル)基、1,4,6,7-(3-ヘプセニル)基、1,4,5,6,7-(3-ヘプセニル)基、といった炭素数6以上のアルケニル基が挙げられる。

30

【0039】

また、2個以上のアルキニル基としては、1,6-(2-ヘキシニル)基、1,7-(2-ヘプシニル)基、1,8-(2-オクシニル)基、1,9-(2-ノニル)基、1,10-(2-デシニル)基、1,11-(2-ウンデシニル)基、1,12-(2-ドデシニル)基、1,13-(2-トリデシニル)基、1,14-(2-テトラデシニル)基、1,15-(2-ペンタデシニル)基、1,16-(2-ヘキサデシニル)基、1,17-(2-ヘプタデシニル)基、1,18-(2-オクタデシニル)基、1,19-(2-ノナデシニル)基、1,3,6-(2-ヘキシニル)基、1,4,7-(3-ヘプシニル)基、1,2,8-(4-オクシニル)基、1,3,9-(5-ノニル)基、1,3,4,6-(2-ヘキシニル)基、1,4,6,7-(3-ヘプシニル)基、1,4,5,6,7-(3-ヘプシニル)基、といった炭素数6以上のアルケニル基が挙げられる。

40

【0040】

また、一般式[1]における脂環式炭化水素基としては、シクロアルキル基、デカヒドロナフチル基、アダマンチル基などが挙げられる。

50

【 0 0 4 1 】

また、2価以上の脂環式炭化水素基としては、1, 1 - シクロヘキシル基、1, 2 - シクロヘキシル基、1, 3 - シクロヘキシル基、1, 4 - シクロヘキシル基、1, 2, 4 - シクロヘキシル基、1, 3, 5 - シクロヘキシル基、1, 2, 4, 5 - シクロヘキシル基、1, 2, 3, 4, 5, 6 - シクロヘキシル基、2, 6 - デカヒドロナフチル基、1, 3 - アダマンチル基、1, 3, 5 - アダマンチル基、といった炭素数6以上のシクロアルキル基が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

また、2価以上の脂肪族複素環基としては、2 - ピラゾリノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2 - モルホリニル基といった炭素数3 ~ 18の脂肪族複素環基が挙げられる。

10

【 0 0 4 3 】

また、2価以上の芳香族複素環基としては、トリアゾリル基、3 - オキサジアゾリル基、2 - フラニル基、3 - フラニル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、1 - ピロ - リル基、2 - ピロ - リル基、3 - ピロ - リル基、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2 - ピラジル基、2 - オキサゾリル基、3 - イソオキサゾリル基、2 - チアゾリル基、3 - イソチアゾリル基、2 - イミダゾリル基、3 - ピラゾリル基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、2 - ベンゾフリル基、2 - ベンゾチエニル基、N - インドリル基、N - カルバゾリル基、N - アクリジニル基、2 - チオフェニル基、3 - チオフェニル基、ビピリジル基、フェナントリル基といった炭素数2 ~ 18の芳香族複素環基が挙げられる。

20

【 0 0 4 4 】

また、一般式 [1] 中の X において、好ましくは、炭素数2 ~ 20の直鎖の脂肪族炭化水素基、あるいは、脂環式炭化水素基であり、より好ましくは、炭素数4 ~ 12の直鎖の脂肪族炭化水素基、あるいは、脂環式炭化水素基であり、さらに好ましくは、炭素数6 ~ 12の直鎖の脂肪族炭化水素基である。炭素数20を超えるとロウ状固体となり、有機溶剤や樹脂への溶解性が低下する恐れがある。

【 0 0 4 5 】

また、一般式 [1] 中の R¹および R²のうち、脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

30

【 0 0 4 6 】

ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といったアルキル基が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、アルケニル基としては、ビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、イソプロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、3 - ブテニル基、1 - オクテニル基、1 - デセニル基、1 - オクタデセニル基といったアルケニル基が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、アルキニル基としては、エチニル基、1 - プロピニル基、2 - プロピニル基、1 - ブチニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、1 - オクチニル基、1 - デシニル基、1 - オクタデシニル基といったアルキニル基が挙げられる。

40

【 0 0 4 9 】

一般式 [1] 中の R¹および R²における、脂環式炭化水素基としては、一般式 [1] 中の X において前述したものが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

また、一般式 [1] 中の R¹および R²における、脂環式炭化水素基としては、シクロアルキル基などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

50

また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基、2-インデノ基といったシクロアルキル基が挙げられる。

【0052】

また、一般式[1]中の R^1 および R^2 における、芳香族炭化水素基としては、単環、縮合環、環集合芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0053】

ここで、単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,4-キシリル基、*p*-クメニル基、メシチル基等の単環芳香族炭化水素基が挙げられる。

10

【0054】

また、縮合環芳香族炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニレル基等の縮合環芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0055】

また、環集合芳香族炭化水素基としては、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、*p*-ビフェニリル基等の環集合芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0056】

また、一般式[1]中の R^1 および R^2 として、好ましくは、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素、または、単環芳香族炭化水素基であり、より好ましくは、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素であり、さらに好ましくは、炭素数4以上の脂肪族炭化水素基である。

20

【0057】

また、一般式[2]中の $R^3 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、または、脂肪族炭化水素基を表す。

【0058】

ここで、脂肪族炭化水素基としては、一般式[1]中の R^1 および R^2 において前述したものが挙げられる。

【0059】

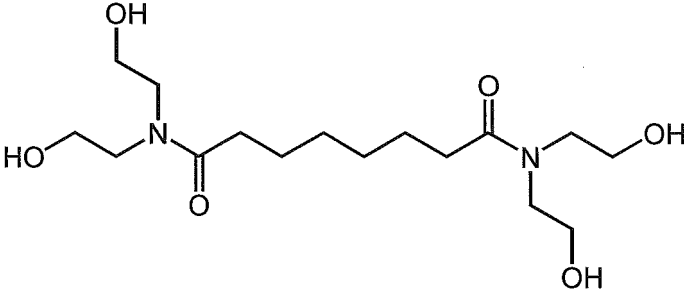
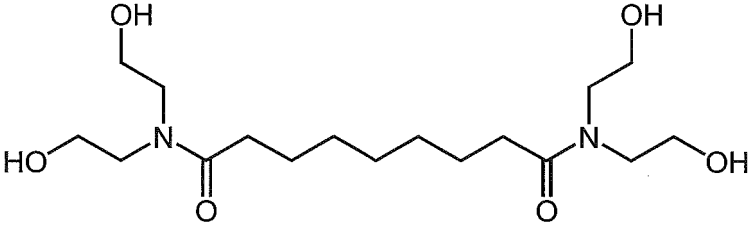
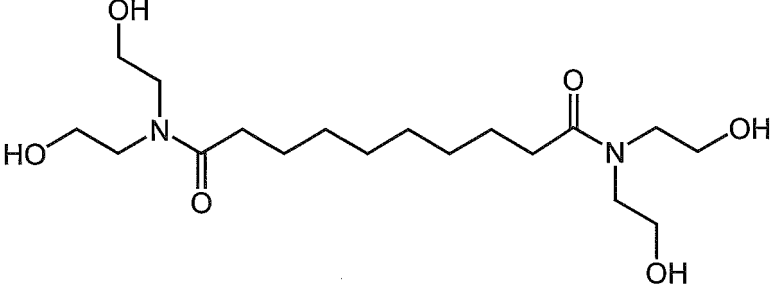
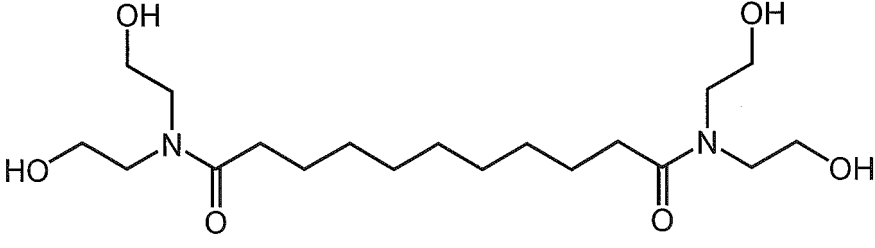
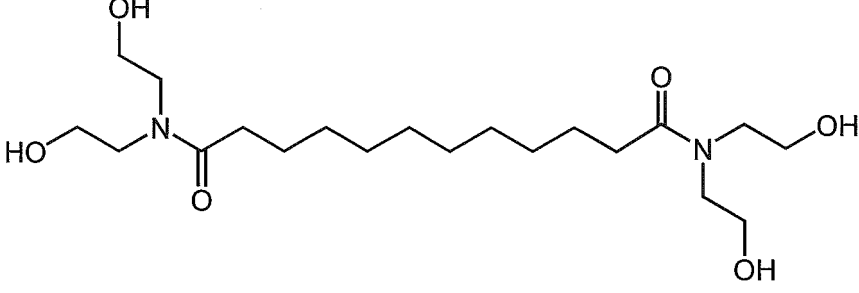
本発明で用いられる一般式(1)で表される化合物の代表例を、以下の表1に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

30

【0060】

表1

【表 1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

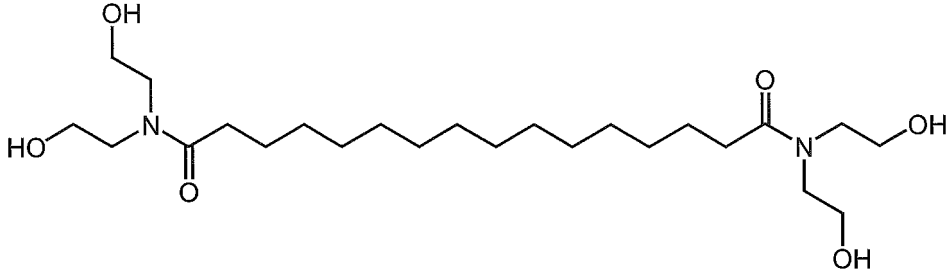
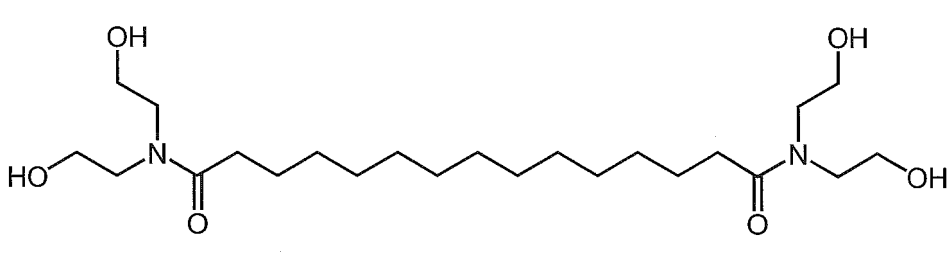
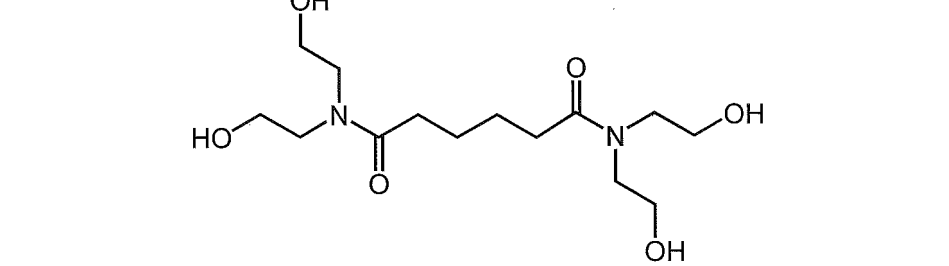
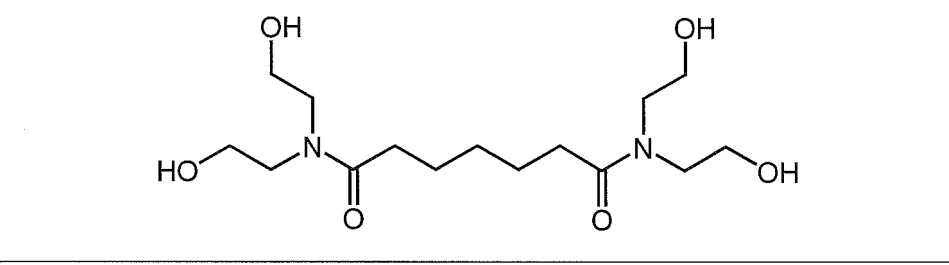
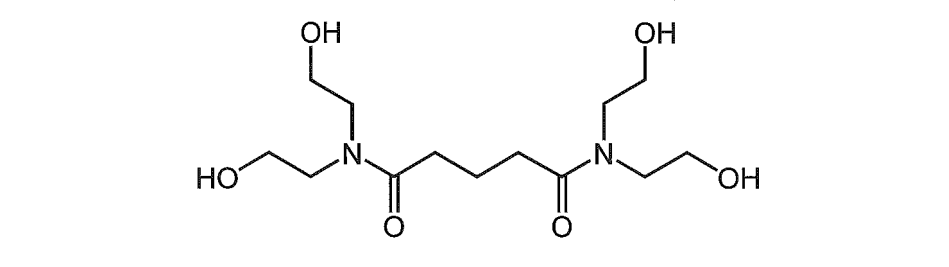
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

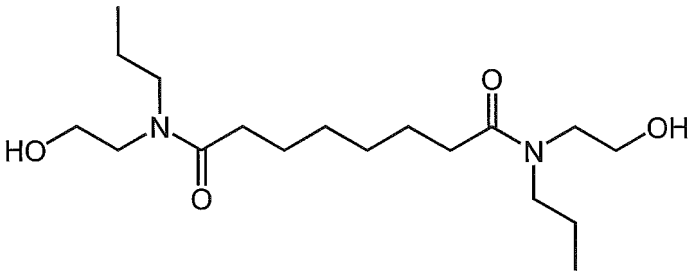
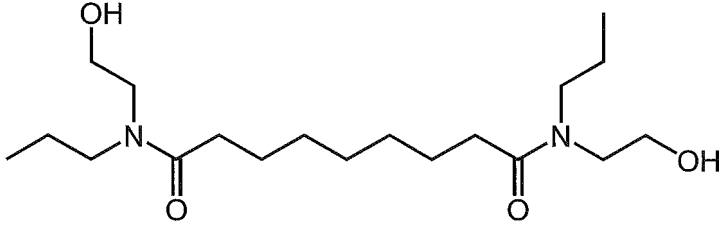
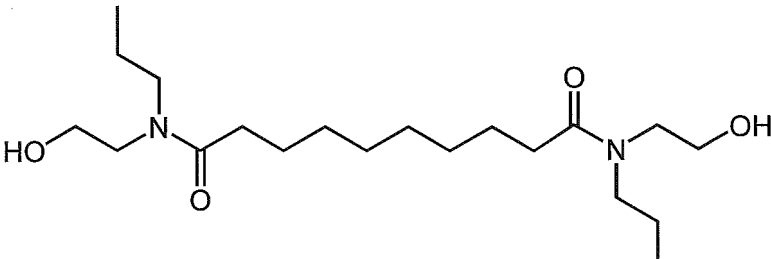
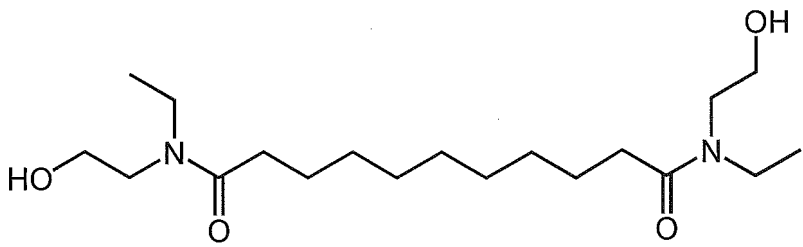
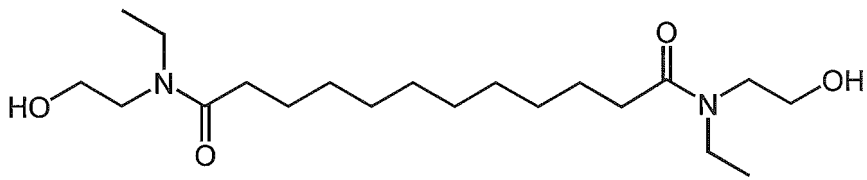
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

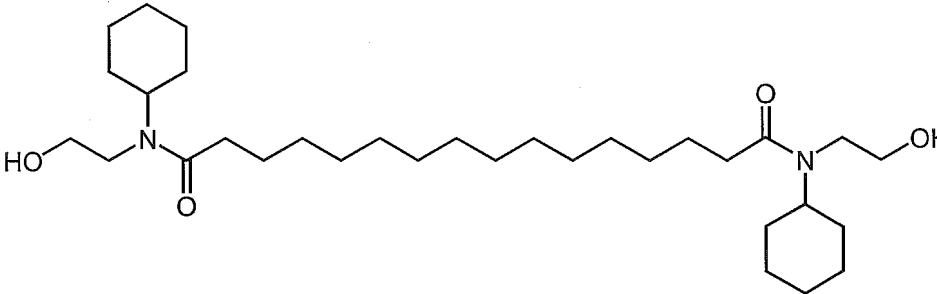
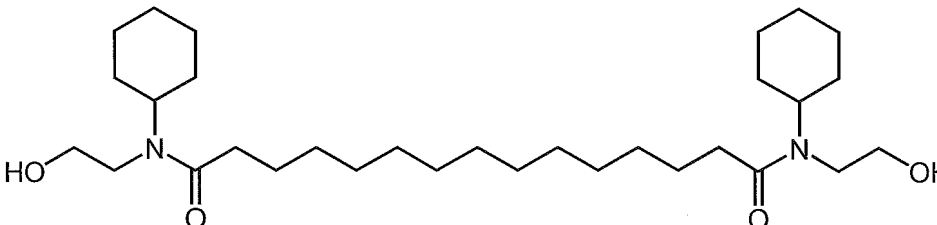
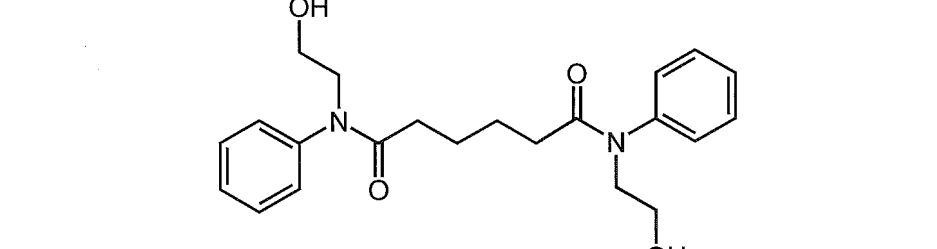
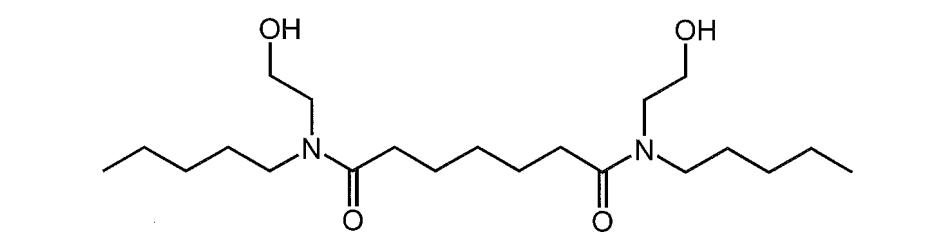
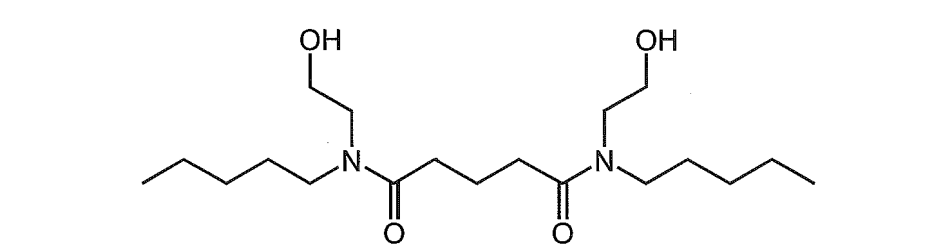
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造
(16)	 <p>Chemical structure of compound (16): A long-chain diester with two cyclohexyl groups and two hydroxymethyl groups. The structure is symmetrical, with a central decyl chain (10 carbons) connected to two cyclohexyl rings via amide bonds. Each cyclohexyl ring is further substituted with a hydroxymethyl group (-CH₂OH).</p>
(17)	 <p>Chemical structure of compound (17): A long-chain diester with two cyclohexyl groups and two hydroxymethyl groups. The structure is symmetrical, with a central decyl chain (10 carbons) connected to two cyclohexyl rings via amide bonds. Each cyclohexyl ring is further substituted with a hydroxymethyl group (-CH₂OH).</p>
(18)	 <p>Chemical structure of compound (18): A diester with two phenyl rings and two hydroxymethyl groups. The structure is symmetrical, with a central decyl chain (10 carbons) connected to two phenyl rings via amide bonds. Each phenyl ring is further substituted with a hydroxymethyl group (-CH₂OH).</p>
(19)	 <p>Chemical structure of compound (19): A diester with two pentyl groups and two hydroxymethyl groups. The structure is symmetrical, with a central decyl chain (10 carbons) connected to two pentyl groups via amide bonds. Each pentyl group is further substituted with a hydroxymethyl group (-CH₂OH).</p>
(20)	 <p>Chemical structure of compound (20): A diester with two pentyl groups and two hydroxymethyl groups. The structure is symmetrical, with a central decyl chain (10 carbons) connected to two pentyl groups via amide bonds. Each pentyl group is further substituted with a hydroxymethyl group (-CH₂OH).</p>

10

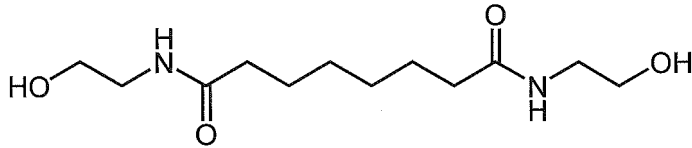
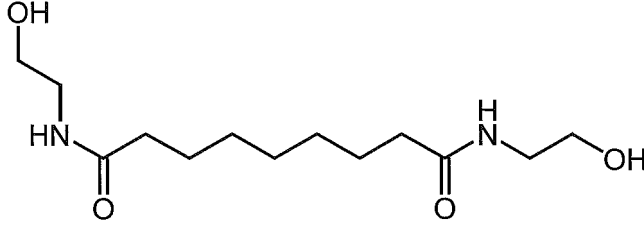
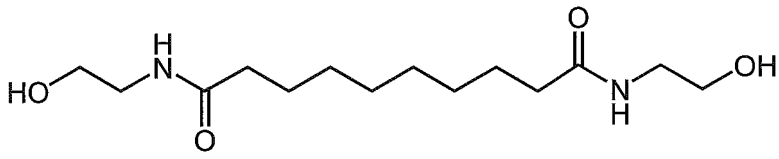
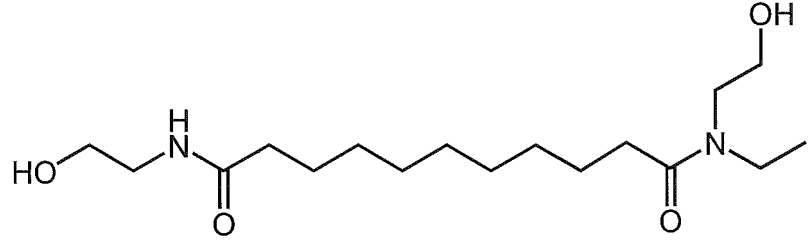
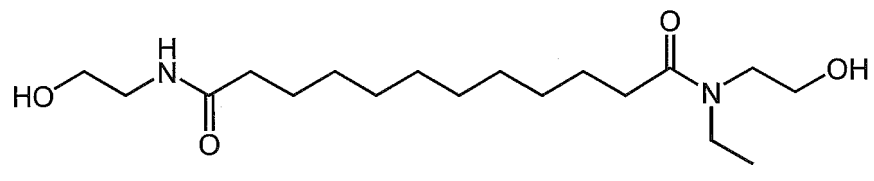
20

30

40

【0064】

【表 1】

化合物	化学構造
(21)	 <chem>OCCNC(=O)CCCCCCCCC(=O)NCCO</chem>
(22)	 <chem>OCCNC(=O)CCCCCCCCC(=O)NCCO</chem>
(23)	 <chem>OCCNC(=O)CCCCCCCCC(=O)NCCO</chem>
(24)	 <chem>OCCNC(=O)CCCCCCCCC(=O)N(CC)CCO</chem>
(25)	 <chem>OCCNC(=O)CCCCCCCCC(=O)N(CC)CCO</chem>

10

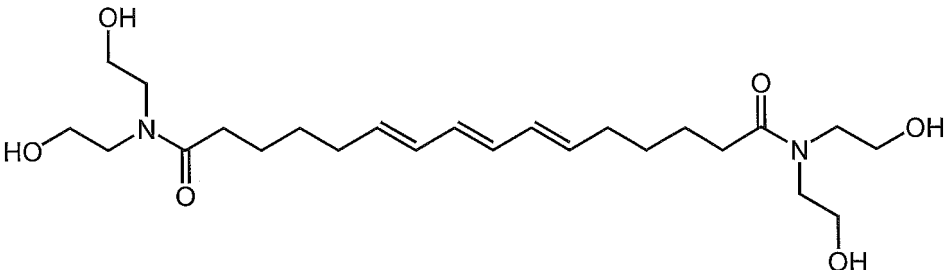
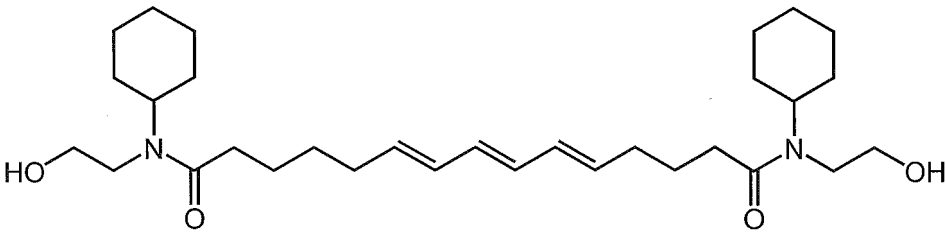
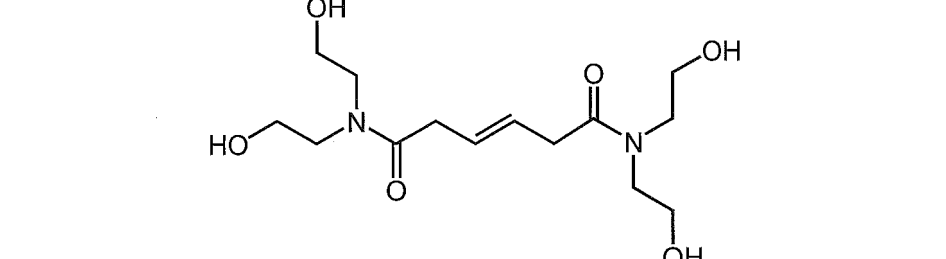
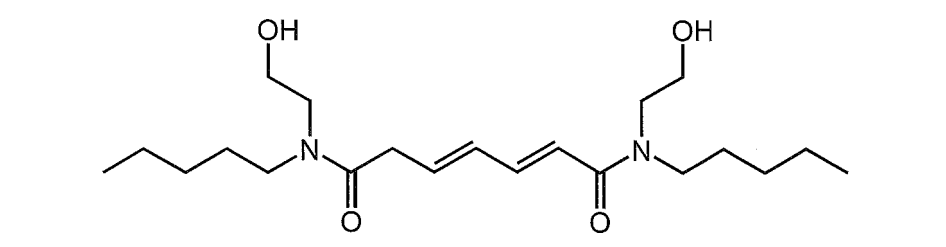
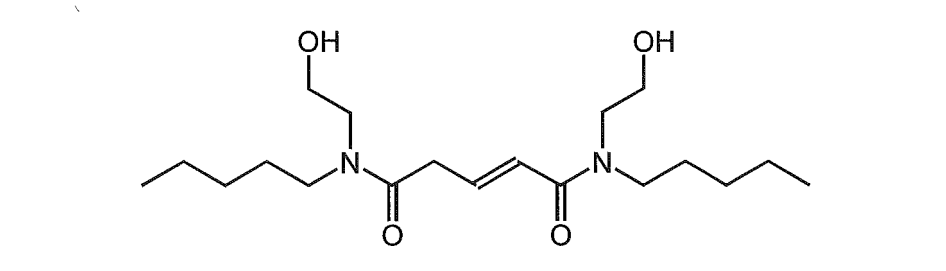
20

30

40

【 0 0 6 5 】

【表 1】

化合物	化学構造
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

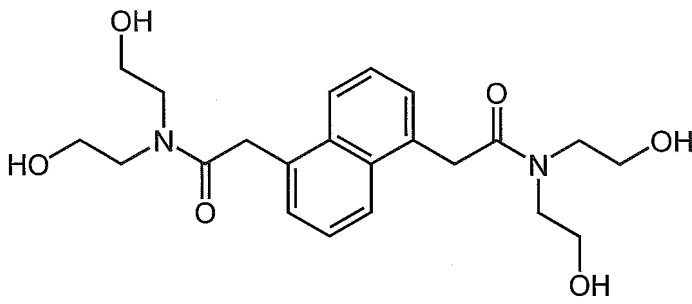
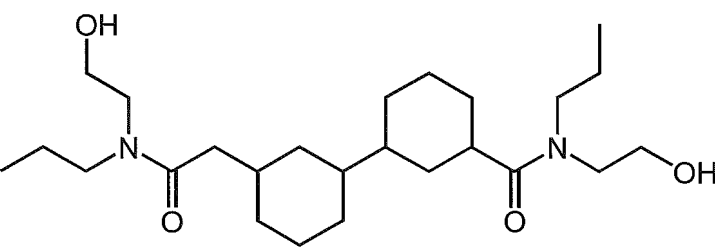
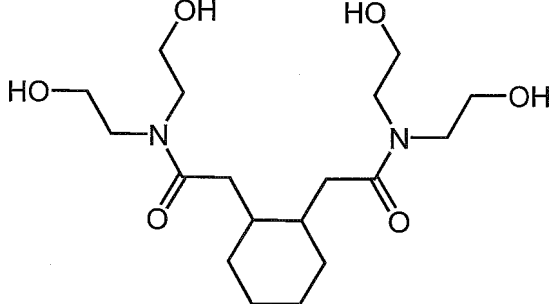
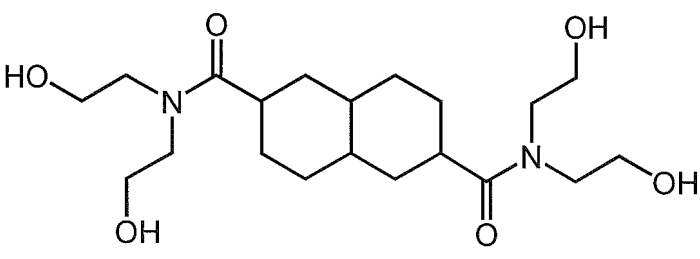
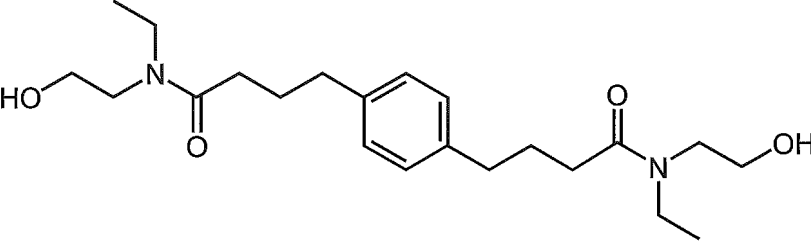
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	

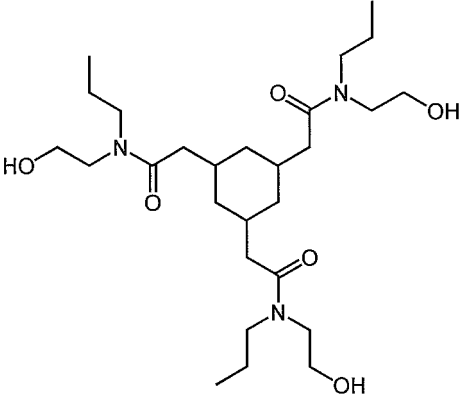
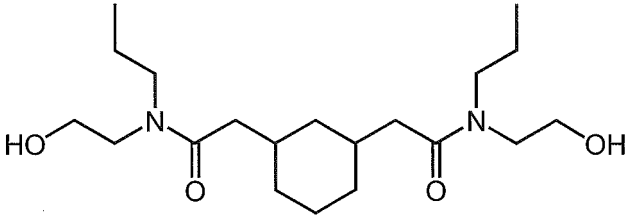
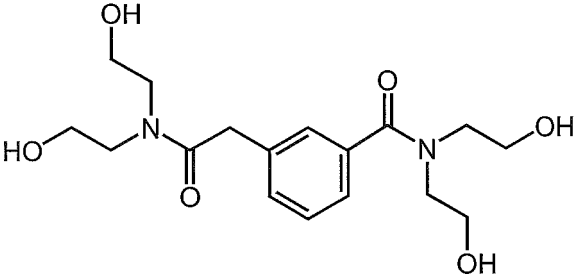
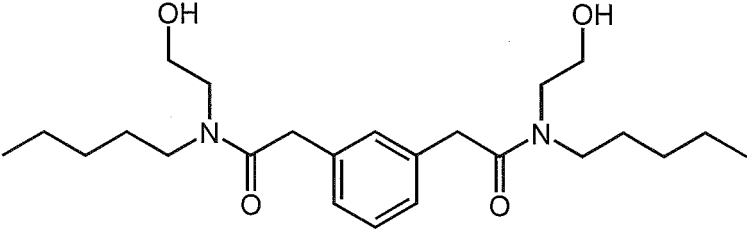
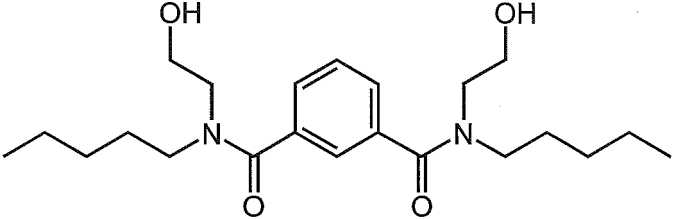
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

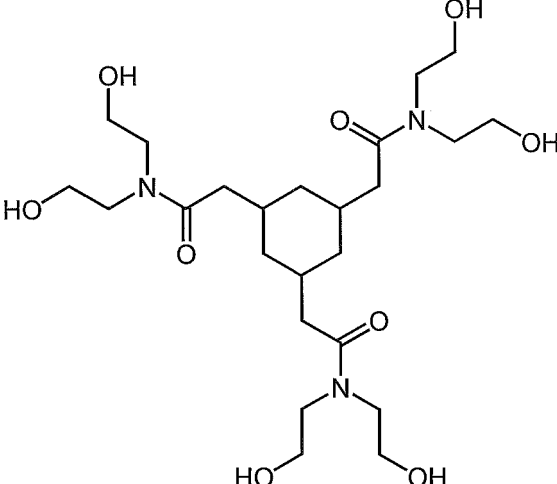
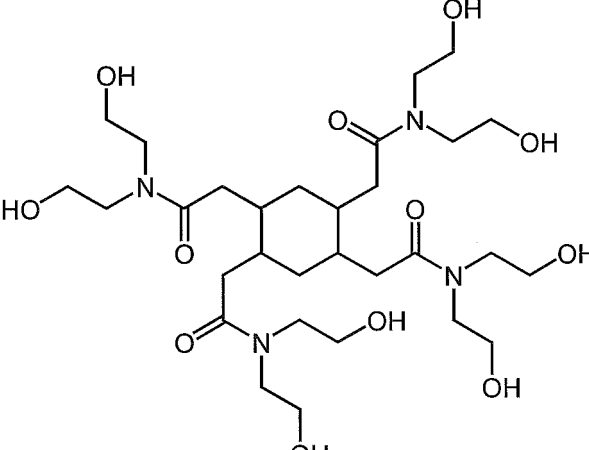
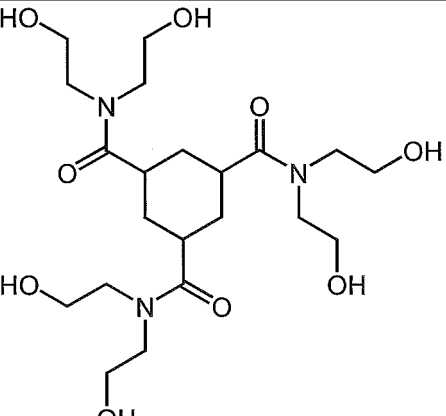
10

20

30

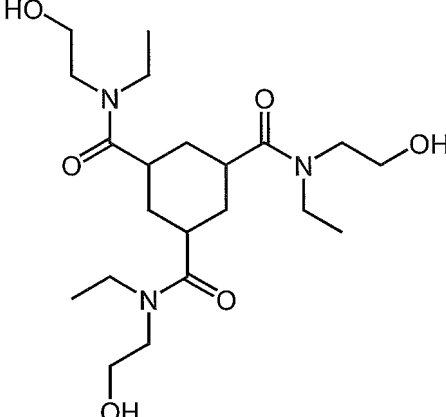
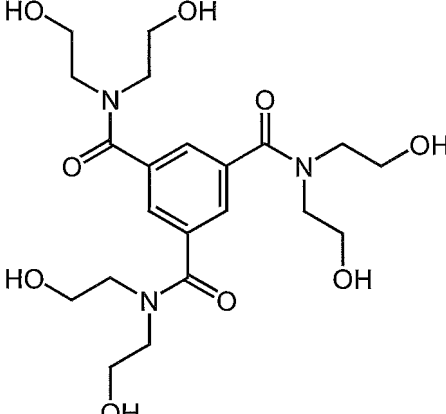
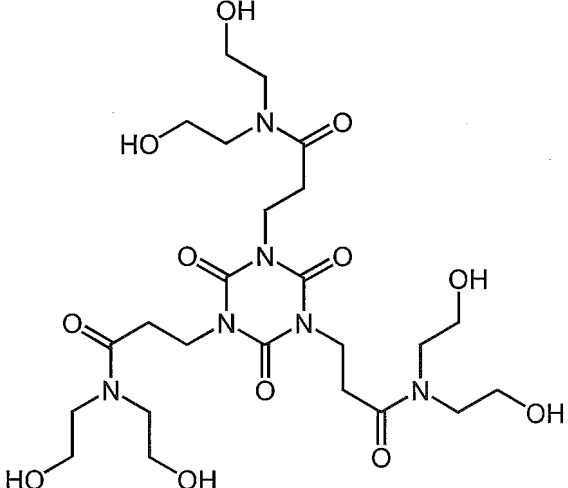
40

【表 1】

化合物	化学構造	10
(41)		10
(42)		20
(43)		30
		40

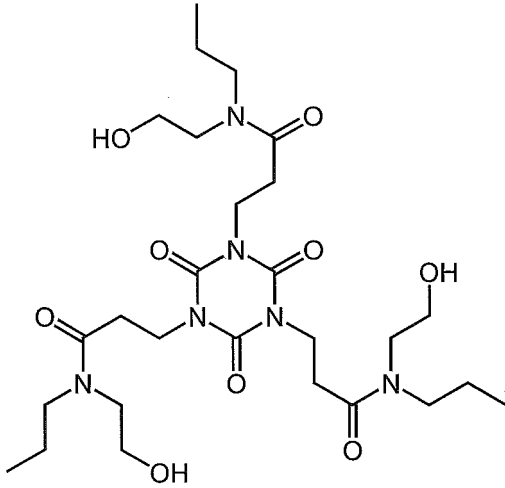
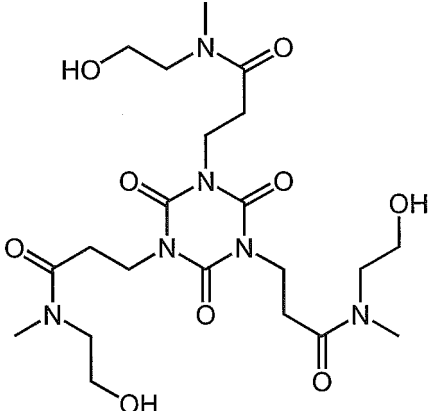
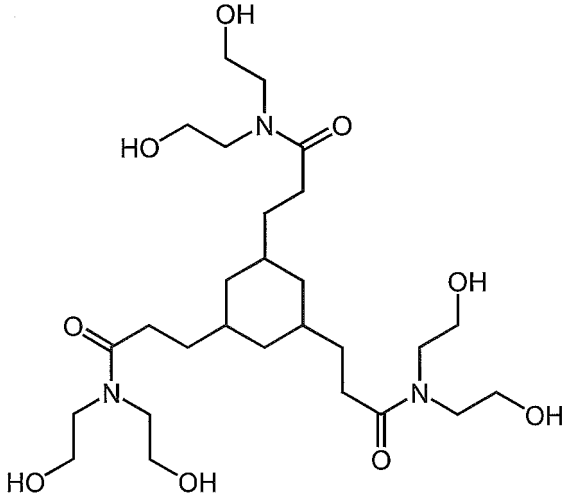
【 0 0 6 9 】

【表 1】

化合物	化学構造	
(44)		10
(45)		20
(46)		30 40

【0070】

【表 1】

化合物	化学構造
(47)	
(48)	
(49)	

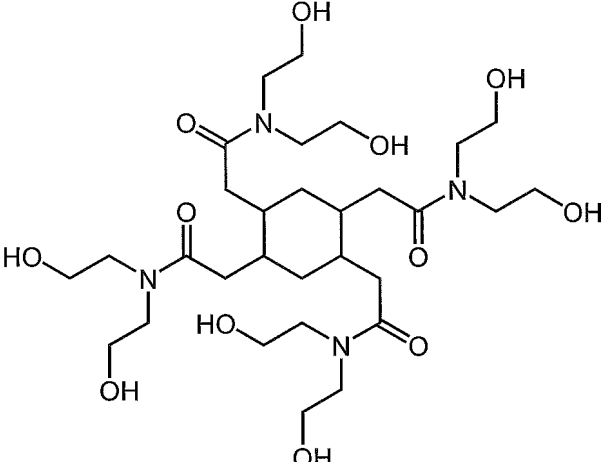
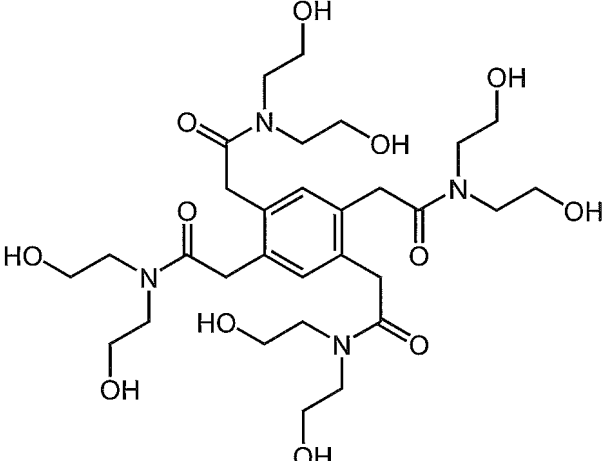
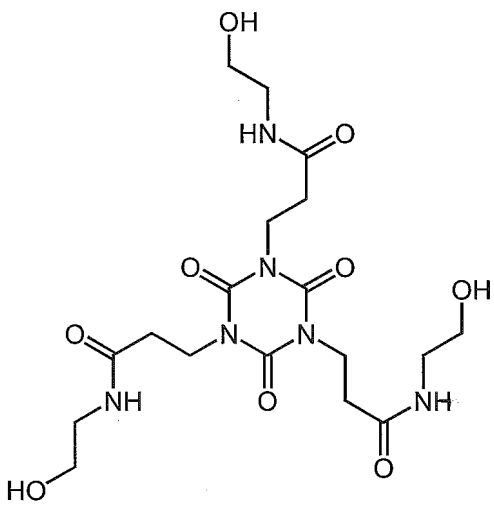
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造	
(50)		10
(51)		20
(52)		30 40

【0072】

本発明の架橋性組成物に用いる一般式(1)で表される化合物は、2価以上のカルボン酸またはその誘導体と、1位にヒドロキシ基を1つ以上有する1級または2級アミンとをアミド化することで製造することができ、その具体的な合成は、公知の方法(特開201

3 - 1 5 1 6 3 9 号公報等)に従った。一般式(1)で表される化合物は、水、有機溶剤に可溶である。

【0073】

ここでの有機溶剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、シクロヘキサノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロロメタン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、などが挙げられる。

10

【0074】

本発明の架橋性組成物は、さらに、必要に応じて、非反応性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、併用する硬化剤、光開始剤、増感剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、無機フィラー、接着付与剤、などの添加剤を加えてもよい。

【0075】

本発明の架橋性組成物を、各種基材の片面または両面に塗布し、もしくは金型等を用いて成形後、必要に応じて加熱乾燥後、100~200において加熱硬化させることで目的の硬化物を得ることができる。基材としては、たとえば、ガラス、セラミック、ポリカーボネート、ポリエステル、ウレタン、アクリル、ポリアセテートセルロース、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリシクロオレフィン、ポリビニルアルコール、ステンレス等の各種金属、などが挙げられる。

20

【0076】

本発明の架橋性組成物の加熱硬化温度として、好ましくは、100~180であり、より好ましくは100~150であり、更に好ましくは100~140で加熱することである。

【0077】

本発明のカルボキシル基を有するカーボンナノファイバーは、炭素材料の末端および/または側面にカルボキシル基が結合した無機炭素材料由来の炭素粒子である。たとえば、カルボキシル基を有する無機炭素材料由来の炭素粒子としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック及びミディアムサーマルカーボンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、ナノポーラスカーボン及び炭素繊維等が挙げられる。

30

【実施例】

【0078】

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」を意味する。

【0079】

実施例中のNMR測定はすべて、JEOL社製のJNM-ECX400Pを用いて¹H-NMR測定をDMSO-d₆中で行った。

40

【0080】

実施例中のIR測定はすべて、PerkinElmer社製のSpectrum Oneを用いて行った。

【0081】

以下、合成例におけるカルボキシル基を有するカーボンナノファイバーは、以下の方法で合成した。

【0082】

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(1)の合成

攪拌機、温度計、滴下装置を備えた反応容器に、60%硝酸200部、濃硫酸800部

50

、多層カーボンナノチューブ25部を入れ、60 で8時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、10リットルの氷水中に投入した。析出した多層カーボンナノチューブを吸引濾別し、さらに20リットルのイオン交換水で洗浄して、19部のカルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(1)を得た。出来たカルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(1)のカルボキシル基の導入量はE S C A分析で確認し、14.5mol%であった。

【0083】

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(2)の合成

攪拌機、温度計、滴下装置を備えた反応容器に、60%硝酸100部、濃硫酸400部、単層カーボンナノチューブ10部を入れ、60 で8時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、5リットルの氷水中に投入した。析出した多層カーボンナノチューブを吸引濾別し、さらに10リットルのイオン交換水で洗浄して、8部のカルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(2)を得た。出来たカルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(2)のカルボキシル基の導入量はE S C A分析で確認し、10.5mol%であった。

10

【0084】

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(3)の合成

攪拌機、温度計、滴下装置を備えた反応容器に、60%硝酸100部、濃硫酸400部、ケッチェンブラック(E C - 600 J D)5部を入れ、60 で8時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、5リットルの氷水中に投入した。析出した多層カーボンナノチューブを吸引濾別し、さらに10リットルのイオン交換水で洗浄して、3部のカルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(3)を得た。出来たカルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(3)のカルボキシル基の導入量はE S C A分析で確認し、18.0mol%であった。

20

【0085】

以下、一般式(1)で表される化合物の合成例を示す。尚、化合物番号は表1における化合物番号を示す。

【0086】

合成例1 化合物1の合成I

攪拌機、温度計、滴下装置、ディーンスターク管、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、スベリン酸ジメチル(オクタン二酸ジメチル)225部、ジエタノールアミン234部、水酸化カリウム10部、トルエン300部を入れ、ディーンスターク管にはトルエンを満たし、窒素を吹き込みながら加熱還流させ、共沸によって生成する水を除去した。4時間後、トルエンをすべて除去し、¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50 まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

30

【0087】

合成例2 化合物1の合成II

窒素雰囲気下、攪拌機、温度計、ディーンスターク管、還流冷却器、減圧装置を備えた反応容器に、スベリン酸ジメチル(オクタン二酸ジメチル)1,000mmol(202.25g)、ジエタノールアミン2,000mmol(210.28g)、ナトリウムメトキシド50mmol(2.70g)を入れ、常圧状態で内温が90 になるまで加熱攪拌した。内温が90 に達したら、500hPaの減圧状態で2時間加熱攪拌し、生成するメタノールを留去しながら反応を進行させた。2時間後、200hPaの減圧状態でさらに1時間加熱攪拌し、残存するメタノールを全て留去した。¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50 まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

40

【0088】

合成例3 化合物1の合成III

窒素雰囲気下、攪拌機、温度計、ディーンスターク管、還流冷却器、減圧装置を備えた反

50

応容器に、スベリン酸ジメチル（オクタン二酸ジメチル）1,000mmol（202.25g）、ジエタノールアミン2,000mmol（210.28g）、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン50mmol（7.61g）を入れ、常圧状態で内温が90になるまで加熱攪拌した。内温が90に達したら、500hPaの減圧状態で2時間加熱攪拌し、生成するメタノールを留去しながら反応を進行させた。2時間後、200hPaの減圧状態でさらに1時間加熱攪拌し、残存するメタノールを全て留去した。¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

【0089】

合成例4 化合物2の合成I

攪拌機、温度計、滴下装置、ディーンスターク管、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、アゼライン酸ジメチル（ノナン二酸ジメチル）241部、ジエタノールアミン234部、水酸化ナトリウム10部、トルエン300部を入れ、ディーンスターク管にはトルエンを満らし、窒素を吹き込みながら加熱還流させ、共沸によって生成する水を除去した。4時間後、トルエンをすべて除去し、¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

【0090】

合成例5 化合物2の合成II

窒素雰囲気下、攪拌機、温度計、ディーンスターク管、還流冷却器、減圧装置を備えた反応容器に、アゼライン酸ジメチル（ノナン二酸ジメチル）1,000mmol（216.27g）、ジエタノールアミン2,000mmol（210.28g）、ナトリウムエトキシド50mmol（3.40g）を入れ、常圧状態で内温が90になるまで加熱攪拌した。内温が90に達したら、500hPaの減圧状態にし、100で2時間加熱攪拌し、生成するメタノールを留去しながら反応を進行させた。2時間後、200hPaの減圧状態でさらに1時間加熱攪拌し、残存するメタノールを全て留去した。¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

【0091】

合成例6 化合物2の合成III

窒素雰囲気下、攪拌機、温度計、ディーンスターク管、還流冷却器、減圧装置を備えた反応容器に、アゼライン酸ジメチル（ノナン二酸ジメチル）1,000mmol（216.27g）、ジエタノールアミン2,000mmol（210.28g）、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン50mmol（6.21g）を入れ、常圧状態で内温が90になるまで加熱攪拌した。内温が90に達したら、500hPaの減圧状態で2時間加熱攪拌し、生成するメタノールを留去しながら反応を進行させた。2時間後、200hPaの減圧状態でさらに1時間加熱攪拌し、残存するメタノールを全て留去した。¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

【0092】

合成例7 化合物3の合成I

攪拌機、温度計、滴下装置、ディーンスターク管、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、セバシン酸ジメチル（デカン二酸ジメチル）256部、ジエタノールアミン234部、水酸化セシウム10部、トルエン300部を入れ、ディーンスターク管にはトルエンを満らし、窒素を吹き込みながら加熱還流させ、共沸によって生成する水を除去した。4時間後、トルエンをすべて除去し、¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

【0093】

合成例8 化合物3の合成II

10

20

30

40

50

窒素雰囲気下、攪拌機、温度計、ディーンスターク管、還流冷却器、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸ジメチル（デカン二酸ジメチル）1,000 mmol（230.30 g）、ジエタノールアミン2,000 mmol（210.28 g）、カリウム-tert-ブトキシド50 mmol（5.61 g）を入れ、常圧状態で内温が90 になるまで加熱攪拌した。内温が90 に達したら、500 hPaの減圧状態にし、110 で2時間加熱攪拌し、生成するメタノールを留去しながら反応を進行させた。2時間後、200 hPaの減圧状態でさらに1時間加熱攪拌し、残存するメタノールを全て留去した。¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50 まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

【0094】

合成例9 化合物3の合成III

窒素雰囲気下、攪拌機、温度計、ディーンスターク管、還流冷却器、減圧装置を備えた反応容器に、セバシン酸ジメチル（デカン二酸ジメチル）1,000 mmol（230.30 g）、ジエタノールアミン2,000 mmol（210.28 g）、ジイソプロピルエチルアミン50 mmol（6.46 g）を入れ、常圧状態で内温が90 になるまで加熱攪拌した。内温が90 に達したら、500 hPaの減圧状態で2時間加熱攪拌し、生成するメタノールを留去しながら反応を進行させた。2時間後、200 hPaの減圧状態でさらに1時間加熱攪拌し、残存するメタノールを全て留去した。¹H-NMR測定、IR測定を行って目的物が生成していることを確認した。50 まで降温した後、得られた均一な淡黄色透明の溶液を取り出した。

【0095】

化合物4～50についても、上記合成例と同様の操作により合成した。

【0096】

実施例1

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと表1の化合物との架橋性複合体の硬化試験、硬化膜強度試験を行った。

【0097】

硬化試験は次のように行なった。表1の化合物1とカルボキシル基を有するカーボンナノファイバー（1）を、化合物1のヒドロキシ基と、カルボニル酸を有するカーボンナノファイバーのカルボキシル基とのモル比が1：1になるように配合し樹脂溶液を作製した。この溶液をアプリケーションでガラス板に塗布し、120、150、180 のオーブンにそれぞれ10分間入れて塗布膜を硬化させた。硬化した塗布膜を、金属メッシュで覆い、メチルエチルケトンで24時間浸した。その後、アルミ容器を60 で3時間乾燥し、アルミ容器への硬化膜の残存率を測定した。膜の残存率が0～20%の膜をx、21～40%の膜を、41～80%の膜を、81～100%の膜をとした。

【0098】

硬化膜強度試験は次のように行った。硬化性試験において150 で硬化させた硬化膜の粘弾性を測定した。TAインストゥルメンツ社製のARES I IIを用いて、平行円盤形の測定部に試験片を挟み込み、一定の周波数（1 Hz）で、温度を10 /分で昇温させ、-50～250 での測定を行い、その30～120 での貯蔵弾性率を決定した。試験片は、厚みが1.0 mmのものをを用いた。30～120 における貯蔵弾性率が10⁵ Pa未満の硬化膜をx、10⁵ Pa以上10⁶ Pa未満の硬化膜を、10⁶ Pa以上の硬化膜をとした。なお、粘弾性測定はすべて、TAインストゥルメンツ社製のARES I IIを用いて行った。

【0099】

実施例2～52

化合物1の代わりに、表1の化合物2～52を使用した以外は、実施例1と同様に試験を行った。

【0100】

比較例1

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(1)の代わりに、カルボキシル基を有しないカーボンナノファイバーとして、多層カーボンナノチューブを用いた以外は、実施例1と同様に試験を行った。

【0101】

比較例2

カルボキシル基を有するカーボンナノファイバー(1)の代わりに、カルボキシル基を有しないカーボンナノファイバーとして、単層カーボンナノチューブを用いた以外は、実施例1と同様に試験を行った。

【0102】

実施例1~52、比較例1~2を表2に纏めた。

10

【0103】

表2

【表 2】

実施例	カルボキシ ル基を有す るカーボン ナノファイ バー	表 1 の化合 物	硬化性試験			硬化膜強 度試験
			120℃	150℃	180℃	
1	(1)	(1)	○	◎	◎	○
2	(1)	(2)	○	◎	◎	○
3	(1)	(3)	○	◎	◎	○
4	(1)	(4)	○	◎	◎	○
5	(1)	(5)	○	◎	◎	○
6	(1)	(6)	○	◎	◎	○
7	(1)	(7)	○	◎	◎	○
8	(1)	(8)	○	◎	◎	○
9	(1)	(9)	○	◎	◎	○
10	(1)	(10)	○	◎	◎	○
11	(1)	(11)	○	◎	◎	○
12	(1)	(12)	○	◎	◎	○
13	(1)	(13)	○	◎	◎	○
14	(1)	(14)	○	◎	◎	○
15	(1)	(15)	○	◎	◎	○
16	(1)	(16)	○	◎	◎	○
17	(1)	(17)	○	◎	◎	○
18	(1)	(18)	○	◎	◎	○
19	(1)	(19)	○	◎	◎	○
20	(1)	(20)	○	◎	◎	○
21	(1)	(21)	○	◎	◎	○
22	(1)	(22)	○	◎	◎	○
23	(1)	(23)	○	◎	◎	○
24	(1)	(24)	○	◎	◎	○
25	(1)	(25)	○	◎	◎	○
26	(1)	(26)	○	◎	◎	○
27	(1)	(27)	○	◎	◎	○

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

【表 2】

28	(1)	(28)	○	◎	◎	○
29	(1)	(29)	○	◎	◎	○
30	(2)	(30)	○	◎	◎	○
31	(2)	(31)	○	◎	◎	○
32	(2)	(32)	○	◎	◎	○
33	(2)	(33)	○	◎	◎	○
34	(2)	(34)	○	◎	◎	○
35	(2)	(35)	○	◎	◎	○
36	(2)	(36)	○	◎	◎	○
37	(2)	(37)	○	◎	◎	○
38	(2)	(38)	○	◎	◎	○
39	(2)	(39)	○	◎	◎	○
40	(2)	(40)	○	◎	◎	○
41	(2)	(41)	○	◎	◎	○
42	(2)	(42)	○	◎	◎	○
43	(3)	(43)	○	◎	◎	○
44	(3)	(44)	○	◎	◎	○
45	(3)	(45)	○	◎	◎	○
46	(3)	(46)	○	◎	◎	○
47	(3)	(47)	○	◎	◎	○
48	(3)	(48)	○	◎	◎	○
49	(3)	(49)	○	◎	◎	○
50	(3)	(50)	○	◎	◎	○
51	(3)	(51)	○	◎	◎	○
52	(3)	(52)	○	◎	◎	○
比較例 1	多層カーボンナノチューブ	(1)	×	×	×	×
比較例 2	単層カーボンナノチューブ	(1)	×	×	×	×

10

20

30

40

【0105】

実施例 1～52 は、硬化試験において良好であった。

【0106】

比較例 1 および 2 は、カルボキシル基を有しないカーボンナノファイバーとして、多層カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブを使用した例であるが、比較例 1 および 2 の結果より、溶剤に対する溶解性が乏しく、評価に至らなかった。

【0107】

50

以上のことから、本発明のカルボキシル基を有するカーボンナノファイバーと一般式(1)で表される化合物との架橋性組成物は、有機溶剤に対する溶解性、硬化性、保存安定性、架橋後の硬化膜強度に優れていることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明の樹脂組成物は、熱硬化性の印刷インキ、塗料、コーティング剤、粘接着剤、成形材料、光硬化性材料に使用することができる。

フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】なし