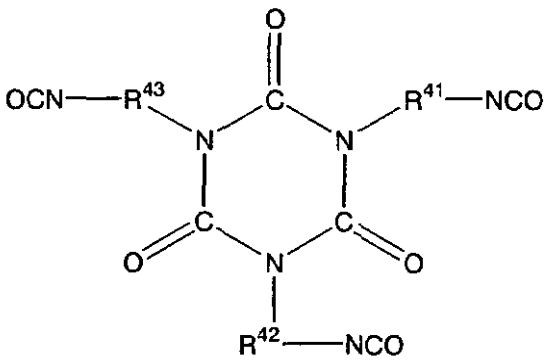
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成21年11月19日(2009.11.19)

【公開番号】特開2007-182546(P2007-182546A)
【公開日】平成19年7月19日(2007.7.19)
【年通号数】公開・登録公報2007-027
【出願番号】特願2006-272514(P2006-272514)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｆ 290/06 (2006.01)
Ｂ３２Ｂ 27/40 (2006.01)
Ｂ２９Ｃ 39/12 (2006.01)
Ｈ０１Ｂ 5/14 (2006.01)
Ｂ２９Ｌ 9/00 (2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｆ 290/06
Ｂ３２Ｂ 27/40
Ｂ２９Ｃ 39/12
Ｈ０１Ｂ 5/14 Ａ
Ｂ２９Ｌ 9:00

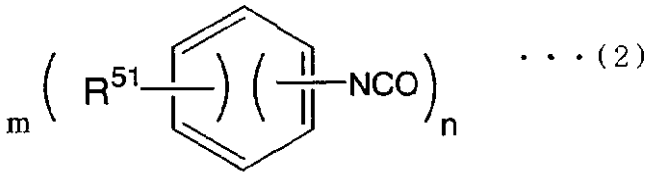
【手続補正書】
【提出日】平成21年10月5日(2009.10.5)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
カーボンナノチューブ（ａ）及び、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（ｂ－１）と下記一般式（１）及び／または下記一般式（２）で表されるイソシアネート化合物（ｂ－２）との反応物であるウレタン化合物（ｂ）を含有するカーボンナノチューブ含有組成物。
【化１】



・・・(1)

（式中、Ｒ４１～Ｒ４３はそれぞれ独立に炭素数１～２４のアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基から選ばれた２価の基を表す。）

【化２】



・・・(2)

（式中、Ｒ５１は炭素数１～８のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれた基であり、ｍは０～４の整数であり、ｍが２以上の時には同一であっても良いし、異なっていても良い。ｎは２～６の整数であり、（ｍ＋ｎ）は６以下の整数である。）

【請求項２】

さらに、重合性単量体（ｃ－１）を含有する請求項１記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項３】

さらに、光重合開始剤（ｄ－１）または熱重合開始剤（ｄ－２）を含有する請求項２記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

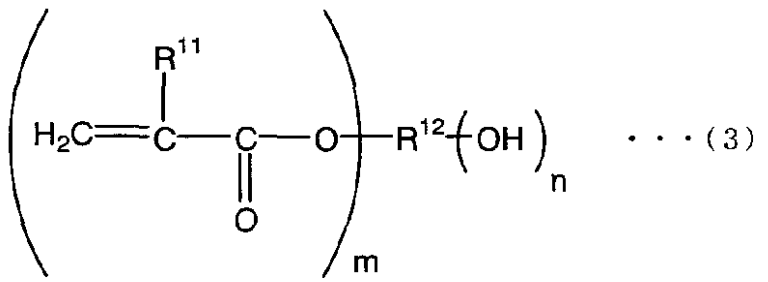
【請求項４】

さらに、溶剤（ｃ－２）を含有する請求項１から請求項３の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

【請求項５】

水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（ｂ－１）が、下記一般式（３）

【化３】

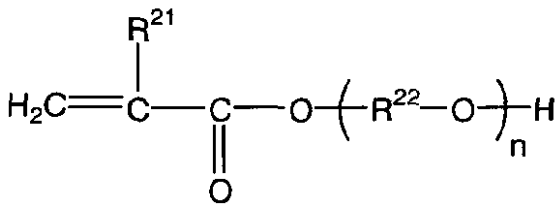


・・・(3)

（式中、Ｒ１１は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ１２はエーテル結合を含んでもよい炭素数２～２４の炭化水素基であり、ｍ及びｎはそれぞれ１以上、且つ（ｍ＋ｎ）がＲ１２の炭素数以下である整数を表す。）

及び／または、下記一般式（４）

【化４】

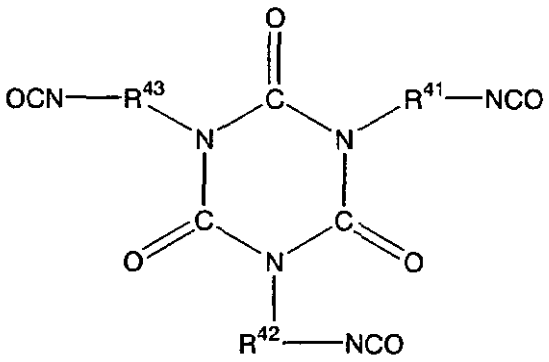


・・・(4)

（式中、Ｒ２１は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ２２は炭素数２～２４のアルキレン基、炭素数１～２４のアリーレン基、または炭素数１～２４のアラルキレン基を、ｎは１

から１００の整数を表す。）
で表される化合物である請求項１から請求項４の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物。
【請求項６】
請求項１から請求項５の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物を製造する際に、各原料を混合して得られた混合物に超音波を照射する工程を含むカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。
【請求項７】
基材の少なくとも一つの面上に、請求項１から請求項５の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、次いで常温で放置、加熱処理及び／または光照射を行って塗膜または硬化膜を形成する複合体の製造方法。
【請求項８】
型の内面に、請求項１から請求項５の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗布し、硬化させて硬化膜を形成した後、型内に重合性原料または溶融樹脂を流し込み、固化させて基材となし、該基材を前記硬化膜とともに型から剥離することを特徴とする複合体の製造方法。
【請求項９】
基材の少なくとも一つの面上に、請求項１から請求項５の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、次いで常温で放置、加熱処理及び／または光照射を行って形成した塗膜または硬化膜を有する複合体。
【請求項１０】
型の内面に、請求項１から請求項５の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗布し、硬化させて硬化膜を形成した後、型内に重合性原料または溶融樹脂を流し込み、固化させて基材となし、該基材を前記硬化膜とともに型から剥離して得られる複合体。
【請求項１１】
全光線透過率が５０％以上である、請求項９または請求項１０記載の複合体。
【請求項１２】
透明導電性フィルム、透明導電性シートまたは、透明導電性成形体であることを特徴とする請求項９または請求項１０記載の複合体。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１１】
本発明者は、上記課題に鑑み、鋭意研究をした結果、水酸基含有（メタ）アクリレート（ｂ－１）と下記一般式（１）及び／または下記一般式（２）で表されるイソシアネート化合物（ｂ－２）との反応物であるウレタン化合物（ｂ）がカーボンナノチューブを分散、可溶化できることを見出し本発明に至った。すなわち本発明は、　（１）カーボンナノチューブ（ａ）及び、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（ｂ－１）と下記一般式（１）及び／または下記一般式（２）で表されるイソシアネート化合物（ｂ－２）との反応物であるウレタン化合物（ｂ）を含有するカーボンナノチューブ含有組成物。

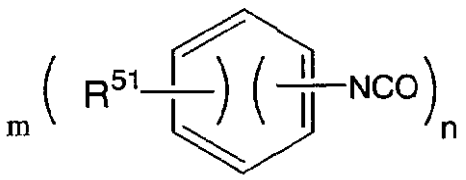
【化５】



・・・(1)

（式中、Ｒ４１～Ｒ４３はそれぞれ独立に炭素数１～２４のアルキレン、アリーレン、またはアラルキレン基から選ばれた２価の基を表す。）

【化６】



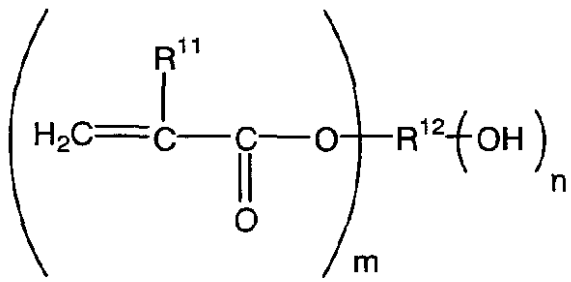
・・・(2)

（式中、Ｒ５１は炭素数１～８のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選ばれた基であり、ｍは０～４の整数であり、ｍが２以上の時には同一であっても良いし、異なっていても良い。ｎは２～６の整数であり、（ｍ＋ｎ）は６以下の整数である。）

（２）さらに、重合性単量体（ｃ－１）を含有する（１）記載のカーボンナノチューブ含有組成物。　（３）さらに、光重合開始剤（ｄ－１）または熱重合開始剤（ｄ－２）を含有する（２）記載のカーボンナノチューブ含有組成物。　（４）さらに、溶剤（ｃ－２）を含有する（１）から（３）の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物。

（５）水酸基含有（メタ）アクリレート化合物（ｂ－１）が、下記一般式（３）

【化７】

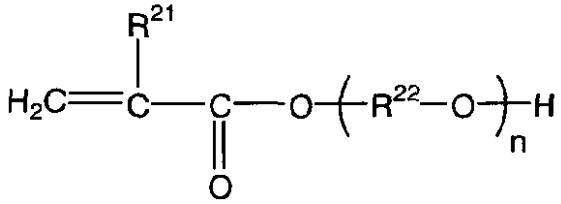


・・・(3)

（式中、Ｒ１１は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ１２はエーテル結合を含んでもよい炭素数２～２４の炭化水素基であり、ｍ及びｎはそれぞれ１以上、且つ（ｍ＋ｎ）がＲ１２の炭素数以下である整数を表す。）

及び／または、下記一般式（４）

【化８】



・・・(4)

（式中、Ｒ２１は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ２２は炭素数２～２４のアルキレン基、炭素数１～２４のアリーレン基、または炭素数１～２４のアラルキレン基を、ｎは１から１００の整数を表す。）で表される化合物である（１）から（４）の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物。 （６）（１）から（５）の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物を製造する際に、各原料を混合して得られた混合物に超音波を照射する工程を含むカーボンナノチューブ含有組成物の製造方法。 （７）基材の少なくとも一つの面上に、（１）から（５）の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、次いで常温で放置、加熱処理及び／または光照射を行って塗膜または硬化膜を形成する複合体の製造方法。 （８）型の内面に、（１）から（５）の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗布し、硬化させて硬化膜を形成した後、型内に重合性原料または溶融樹脂を流し込み、固化させて基材となし、該基材を前記硬化膜とともに型から剥離することを特徴とする複合体の製造方法。 （９）基材の少なくとも一つの面上に、（１）から（５）の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗工し、次いで常温で放置、加熱処理及び／または光照射を行って形成した塗膜または硬化膜を有する複合体。

（１０）型の内面に、（１）から（５）の何れか一項記載のカーボンナノチューブ含有組成物を塗布し、硬化させて硬化膜を形成した後、型内に重合性原料または溶融樹脂を流し込み、固化させて基材となし、該基材を前記硬化膜とともに型から剥離して得られる複合体。 （１１）全光線透過率が５０％以上である、（９）または（１０）記載の複合体。 （１２）透明導電性フィルム、透明導電性シートまたは、透明導電性成形体であることを特徴とする（９）または（１０）記載の複合体。に関する。

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２７】
前記ジイソシアネート類、及び／またはトリイソシアネート類としては、前記一般式（１）及び／または前記一般式（２）を好ましい例として挙げる事ができる。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２８】
分子中に２個のイソシアネート基を有する化合物としては
例えば、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２９】
前記一般式（１）で表される分子中に３個のイソシアネート基を有する化合物としては、２個のイソシアネート基を有する化合物の３量体からなるものが好ましい。分子中に２個のイソシアネート基を有する化合物としては、前記の各種ジイソシアネート類を用いることができる。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３０】
前記一般式（２）で表される芳香族イソシアネート化合物としては、ベンゼン－１，３－ジイソシアネート、ベンゼン－１，４－ジイソシアネート、トルエン－２，４－ジイソシアネート、トルエン－２，５－ジイソシアネート、トルエン－２，６－ジイソシアネート、トルエン－３，５－ジイソシアネート、１，２－キシレン－３，５－ジイソシアネート、１，２－キシレン－３，６－ジイソシアネート、１，２－キシレン－４，６－ジイソシアネート、１，３－キシレン－２，４－ジイソシアネート、１，３－キシレン－２，５－ジイソシアネート、１，３－キシレン－２，６－ジイソシアネート、１，３－キシレン－４，６－ジイソシアネート、１，４－キシレン－２，５－ジイソシアネート、１，４－キシレン－２，６－ジイソシアネート等を挙げることができる。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３２】
前記ウレタン化合物（ｂ）の中でも、前記一般式（３）及び前記一般式（４）で表される水酸基含有（メタ）アクリレート（ｂ－１）と、前記一般式（１）、一般式（２）で表されるイソシアネート化合物（ｂ－２）、との反応物が特に好ましく用いられる。これらのウレタン化合物（ｂ）は重合性単量体としても機能を有しており、本発明において、重合性単量体（ｃ－１）中へカーボンナノチューブ（ａ）を分散させる場合には特に有効である。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８６】
（参考製造例２）
ウレタン化合物２：
ヘキサメチレンジイソシアネート１モルに対して、２モルのジメタクリル酸２－ヒドロキシトリメチレンを反応してウレタン化合物２を得た。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９６

【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９６】
（参考例５）
カーボンナノチューブ含有組成物５：
上記調製例１の重合性単量体（１）１００質量部に、上記参考製造例２のウレタン化合を４５質量部、多層カーボンナノチューブ０．１質量部を室温にて混合して、氷冷下、超音波ホモジナイザー処理（ＳＯＮＩＣ社製　ｖｉｂｒａ　ｃｅｌｌ　２０ｋＨｚ）を1時間実施した後、光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル１．５質量部を添加しカーボンナノチューブ含有組成物５を得た。
【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９７】
（参考例６）
カーボンナノチューブ含有組成物６：
参考例５の多層カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブ０．１質量部に変更する以外は参考例５と同様に調製し、カーボンナノチューブ含有組成物６を得た。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９９】
（参考例８）
カーボンナノチューブ含有組成物８：
上記調製例１の重合性単量体（１）１００質量部に、上記参考製造例２のウレタン化合物２を５質量部、多層カーボンナノチューブ０．１質量部を室温にて混合して、氷冷下、超音波ホモジナイザー処理（ＳＯＮＩＣ社製　ｖｉｂｒａ　ｃｅｌｌ　２０ｋＨｚ）を1時間実施した後、光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテル１．５質量部を添加しカーボンナノチューブ含有組成物８を得た。
【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１００
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１００】
以下の表１に実施例１から参考例８のカーボンナノチューブ含有組成物の組成を示す。

【表１】

	カーボンナノチューブ	ウレタン化合物	重合性単量体・溶剤	重合開始剤
実施例1	ＭＷＮＴ ０．１質量部	ウレタン化合物1 ４５質量部	重合性単量体（１） １００質量部	ＢＥＥ １．５質量部
実施例2	ＭＷＮＴ ０．０５質量部	ウレタン化合物1 ４５質量部	重合性単量体（１） １００質量部	ＢＥＥ １．５質量部
実施例3	ＳＷＮＴ ０．１質量部	ウレタン化合物1 ４５質量部	重合性単量体（１） １００質量部	ＢＥＥ １．５質量部
実施例4	ＭＷＮＴ ０．０５質量部	ウレタン化合物1 ４５質量部	重合性単量体（１） １００質量部 メタノール １０質量部	ＢＥＥ １．５質量部
実施例5	ＭＷＮＴ ０．１質量部	ウレタン化合物2 ４５質量部	重合性単量体（１） １００質量部	ＢＥＥ １．５質量部
参考例6	ＳＷＮＴ ０．１質量部	ウレタン化合物2 ４５質量部	重合性単量体（１） １００質量部	ＢＥＥ １．５質量部
実施例7	ＭＷＮＴ ０．１質量部	ウレタン化合物3 ４５質量部	重合性単量体（１） １００質量部	ＢＥＥ １．５質量部
参考例8	ＭＷＮＴ ０．１質量部	ウレタン化合物2 ５質量部	重合性単量体（１） １００質量部	ＢＥＥ １．５質量部

【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１３】
以下の表３に実施例１から参考例８、及び比較例１から比較例７のカーボンナノチューブ物質含有組成物及び複合体の評価結果を示す。

【表３】

	溶液状態	溶液状態1日後	表面抵抗値（Ω／□）	全光線透過率（％）	積層体の外観			耐擦傷性 Δヘーズ％	備考
					製膜性	均一性	色調		
実施例1－複合体1	○	○	4.2×10^{8}	81	○	○	無色	0.65	
実施例1－複合体2	○	○	5.0×10^{8}	82	○	○	無色	0.01	
実施例2	○	○	1.6×10^{9}	86	○	○	無色	0.72	
実施例3	○	○	6.3×10^{6}	80	○	○	無色	0.58	
実施例4	○	○	6.8×10^{10}	82	○	○	無色	0.71	
参考例5	○	○	3.0×10^{11}	81	○	○	無色	0.47	
参考例6	○	○	2.5×11^{7}	80	○	○	無色	0.76	
実施例7	○	○	2.4×10^{7}	85	○	○	無色	0.43	
参考例8	○	○	3.0×10^{11}	79	○	○	無色	0.43	
比較例1	×	×	$>1.0\times10^{14}$	＊1	○	×			＊2
比較例2	×	×	$>1.0\times10^{14}$	＊1	○	×			＊2
比較例3	×	×	$>1.0\times10^{14}$	＊1	○	×			＊2
比較例4	×	×	$>1.0\times10^{14}$	＊1	×	×			＊2
比較例5	×	×	$>1.0\times10^{14}$	＊1	×	×			＊2
比較例6	○	○	5.7×10^{9}	86	○	○	無色	2.68	
比較例7	○	○	8.2×10^{10}	83	○	○	無色	3.17	

（＊１）：ＣＮＴが分散していないため、ゴムロールでしごいて製膜した際に、凝集したＣＮＴの一部が除去されたため、全光線透過率は測定しなかった。

（＊２）：ゴムロールでしごいて製膜した際に、凝集したＣＮＴの一部が除去された塗膜となった。

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１１６】
【図１】単層カーボンナノチューブを用いて調製した、カーボンナノチューブ含有組成物の近赤外吸収スペクトルを示した。ウレタン化合物１を使用したカーボンナノチューブ含有組成物３（実施例３）及びウレタン化合物２を使用したカーボンナノチューブ含有組成物６（参考例６）では、その分散作用により単層カーボンナノチューブが１本１本分散することによって、近赤外領域（１３００ｃｍ－１、８００ｃｍ－１）に単層カーボンナノチューブ特有の吸収が観測されている。しかし、ウレタン化合物を含まないカーボンナノチューブ含有組成物９（比較例２）では、炭層カーボンナノチューブを分散させることができないため、単層カーボンナノチューブ特有の吸収が見られない。