

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/028200 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/14 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

ヨン株式会社 横浜技術研究所内 Kanagawa (JP). 齋藤
隆司 (SAITOH, Takashi) [JP/JP]; 〒3050061 茨城県つ
くば市稲荷前 2 0 - 7 - 3 0 4 Ibaraki (JP). 中内 純
(NAKAUCHI, Jun) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港
南一丁目 6 番 4 1 号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016588

(22) 国際出願日: 2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2004-262339 2004 年 9 月 9 日 (09.09.2004) JP
特願 2005-012803 2005 年 1 月 20 日 (20.01.2005) JP
特願 2005-157472 2005 年 5 月 30 日 (30.05.2005) JP

(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, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, 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.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 百瀬 扶実乃
(MOMOSE, Fumino) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜
市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 横
浜技術研究所内 Kanagawa (JP). 遠山 昌之 (TOYAMA,
Masayuki) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通 4 丁
目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内
Aichi (JP). 高橋 晴子 (TAKAHASHI, Haruko) [JP/JP];
〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号
三菱レイヨン株式会社 横浜技術研究所内 Kanagawa
(JP). 前田 晋一 (MAEDA, Shinichi) [JP/JP]; 〒2300053
神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイ

(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).

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: NANOSUBSTANCE-CONTAINING COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND COMPOS-
ITE MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: ナノ物質含有組成物、その製造方法及びそれを用いた複合体

(57) Abstract: A nanosubstance-containing composition which comprises a nanosubstance (a), a (meth)acrylic polymer (b) con-
taining a polar group, and a solvent (c) or a polymerizable monomer (i-1). Due to the constitution, the composition can be dispersed
or dissolved in various solvents such as organic solvents and hydrous organic solvents and in polymerizable monomers without im-
pairing the properties of the nanosubstance itself. Even in long-term storage, the nanosubstance neither separates out nor aggregates.
The composition is excellent in conductivity, film-forming properties, and moldability and can be applied to a base by a simple
method. Also provided is a composite comprising a base and a coating film or cured film formed from the composition on at least
one side of the base. The coating film has high transparency and is excellent in water resistance, weatherability, and hardness.

(57) 要約: このナノ物質含有組成物は、ナノ物質 (a)、極性基を含む (メタ) アクリル系重合体 (b)、及び
溶剤 (c) または重合性単量体 (i-1) を含有するので、ナノ物質自体の特性を損なうことなく、有機溶媒、含
水有機溶媒等の各種溶剤、重合性単量体に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においてもナノ
物質が分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で基材へ塗布、被覆できる。基材の少なくと
も一つの面上に該組成物からなる塗膜または硬化膜を持つ複合体は、その塗膜が高い透明性を示し、耐水性、耐候
性及び硬度に優れる。

WO 2006/028200 A1

明 細 書

ナノ物質含有組成物、その製造方法及びそれを用いた複合体

技術分野

- [0001] 本発明は、ナノ物質含有組成物、それらの製造方法及びそれを用いた複合体及び複合体の製造方法に関する。更に詳しくは、ナノ物質、(メタ)アクリル系重合体及び溶媒または重合性単量体よりなるナノ物質含有組成物とその製造方法、それを用いた複合体とその製造方法に関する。

本願は、2004年9月9日に出願された特願2004-262339号、2005年1月20日に出願された特願2005-012803号、2005年5月30日に出願された特願2005-157472号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 近年さまざまな産業分野において、ナノメートルサイズを有するいわゆるナノ物質を取り扱うナノテクノロジーが注目されている。ナノ物質を他の複数の材料とナノメートルレベルで複合化させることによって、従来にはない新しい優れた機能を持った材料の開発が行われている。ナノ物質は、高度に分散させることによって、バルク状態とは異なる性質を示すため、複合体中に分散させておく技術は不可欠である。しかしながら、一般にナノ物質はその表面状態が不安定であるため、複合化の際に凝集し、ナノ物質特有の機能を発揮できないという問題がある。
- [0003] 例えばカーボンナノチューブでは、1991年に発見されて以来、その物性評価、機能解明が行われており、その応用に関する研究開発も盛んに実施されているが、樹脂や溶液と複合化する場合には、絡まった状態で製造されているカーボンナノチューブはさらに凝集し、本来の特性を発揮できないという問題がある。この為、カーボンナノチューブを物理的に処理したり、化学的に修飾したりして、溶媒や樹脂に均一に分散又は溶解する試みがなされている。例えば、単層カーボンナノチューブを強酸中で超音波処理することにより単層カーボンナノチューブを短く切断して分散する方法が提案されている(非特許文献1)。しかしながら、強酸中で処理を実施するため、操作が煩雑となり、工業的には適した方法ではなく、その分散化の効果も十分とはい

えない。

- [0004] このように切断された単層カーボンナノチューブは、その両末端が開いており、カルボン酸基等の含酸素官能基で終端されていることに着目し、カルボン酸基を酸塩化物にした後、アミン化合物と反応させ長鎖アルキル基を導入し、溶媒に可溶化することが提案されている(非特許文献2)。しかしながら、本方法では単層カーボンナノチューブに共有結合によって長鎖アルキル基を導入しているため、カーボンナノチューブのグラフェンシート構造の損傷やカーボンナノチューブ自体の特性に影響を与えるなどの問題点が残されている。
- [0005] 他の試みとしては、ピレン分子が強い相互作用によってカーボンナノチューブ表面上に吸着することを利用して、ピレン分子にアンモニウムイオンを含有する置換基を導入し、これを単層カーボンナノチューブとともに水中で超音波処理し、単層カーボンナノチューブに非共有結合的に吸着させることにより水溶性の単層カーボンナノチューブを製造する方法が報告されている(非特許文献3)。この方法によれば、非共有結合型の化学修飾のためグラフェンシートの損傷などは抑制されるが、非導電性のピレン化合物が存在するため、カーボンナノチューブの導電性能を低下させるという課題がある。
- [0006] 汎用の界面活性剤やポリマー系分散剤を使用して、カーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブを水、有機溶剤等の各種溶剤に分散化あるいは可溶化して分散液を得る方法が提案されている(特許文献1、特許文献2)。該分散液は溶液状態ではカーボンナノチューブが安定に分散しているとの記載があるが、該分散液から形成される塗膜や複合体中でのカーボンナノチューブの分散状態や導電性材料等への応用に関しては記載されていない。
- [0007] また、カーボンナノチューブ、導電性ポリマー、溶媒からなる組成物、及びそれから製造される複合体が提案されている(特許文献3)。該組成物及び複合体は導電性ポリマーを共存させることでカーボンナノチューブ自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブを水、有機溶剤、含水有機溶媒等の溶媒に分散化あるいは可溶化し、長期保存安定性に優れると報告されている。導電性ポリマーが共存したカーボンナノチューブ組成物は、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で基材へ塗布

、被覆可能であるが、使用する導電性ポリマー由来の着色によって、無色透明が要求される材料への応用は難しい。また、一般に導電性ポリマーは各種溶剤への溶解性が低いために、使用できる溶剤の制限が大きいという問題点があった。

特許文献1:WO2002/016257号

特許文献2:特開2005-35810号公報

特許文献3:WO2004/039893号

非特許文献1:R. E. Smalley等, Science, 280, 1253(1998)

非特許文献2:J. Chen等, Science, 282, 95(1998)

非特許文献3:Nakajima等, Chem. Lett. , 638(2002)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

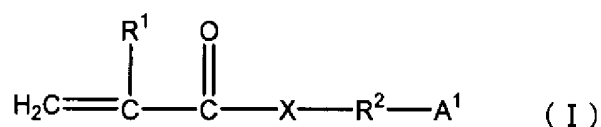
[0008] 本発明の課題は、ナノ物質自体の特性を損なうことなく、有機溶媒、含水有機溶媒等の各種溶剤または重合性単量体に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においてもナノ物質が分離、凝集せず、導電性、成膜性、成形性に優れ、簡便な方法で基材へ塗布、被覆可能で、しかもその塗膜または硬化膜が高い透明性を示し、耐水性、耐候性及び硬度に優れているナノ物質含有組成物、これからなる塗膜または硬化膜を有する複合体、及びそれらの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題に鑑み、鋭意研究をした結果、特定の(メタ)アクリル系重合体がナノ物質を分散、可溶化できることを見出し本発明に至った。

本発明の第一の態様は、ナノ物質(a)、下記一般式(I)で表される(メタ)アクリル系単量体に由来する単位を含む(メタ)アクリル系重合体(b)及び溶剤(c)を含有するナノ物質含有組成物である。

[化1]

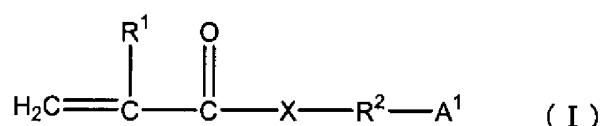


[0010] (式(I)中、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、または $-N(CH_3)-$ を表し、 R^2 は、炭素数1～24のアルキレン基、炭素数1～24のアリーレン基、または炭素数1～24のアラルキレン基を表し、 A^1 は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基からなる群から選ばれる1種を表す。)

上記ナノ物質含有組成物は、さらに、アミン化合物(d)を含有してもよい。

本発明の第二の態様は、ナノ物質(a)、下記一般式(I)で表される(メタ)アクリル系単量体に由来する単位を含む(メタ)アクリル系重合体(b)、及び重合性単量体(i-1)を含有するナノ物質含有組成物である。

[化2]



[0011] (式(I)中、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、または $-N(CH_3)-$ を表し、 R^2 は、炭素数1～24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表し、 A^1 は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基からなる群から選ばれる1種を表す。)

上記ナノ物質含有組成物は、さらに、重合開始剤(i-2)を含有してもよい。

上記ナノ物質含有組成物は、さらに、アミン化合物(d)を含有してもよい。

本発明の第三の態様は、ナノ物質(a)、(メタ)アクリル系重合体(b)及び溶剤(c)を混合して第一の態様のナノ物質含有組成物、またはナノ物質(a)、(メタ)アクリル系重合体(b)及び重合性単量体(i-1)を混合して第二の態様のナノ物質含有組成物を製造する際に、超音波を照射することを特徴とするナノ物質含有組成物の製造方法である。

本発明の第四の態様は、基材の少なくとも一つの面上に、第一の態様または第二の態様のナノ物質含有組成物を塗工し、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ことを特徴とする複合体の製造方法である。

。

本発明の第五の態様は、型の内面に、第二の態様のナノ物質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である。

本発明の第六の態様は、基材の少なくとも一つの面上に、第一の態様または第二の態様のナノ物質含有組成物を塗工し、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である。

本発明の第七の態様は、型の内面に、第二の態様のナノ物質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である。

上記第六または第七の態様の複合体は、全光線透過率が50%以上であってもよい。

上記第六または第七の態様の複合体は、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ってもよい。

発明の効果

- [0012] 本発明のナノ物質含有組成物は、ナノ物質自体の特性を損なうことなく、ナノ物質が有機溶剤、含水有機溶剤、水、重合性単量体に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においても分離、凝集しない。また、本発明のナノ物質含有組成物によれば、該組成物を基材に塗工することで、ナノ物質自体の特性を発揮させて、湿度依存性がなく導電性、成膜性に優れた塗膜、または硬化膜を得ることができる。しかも、その塗膜は、高い透明性を有し、耐水性、耐候性及び硬度に優れている。

。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

<ナノ物質(a)>

本発明で用いられるナノ物質は、ナノサイズの大きさを有する物質であれば特に限

定されない。例えば、ナノカーボン材料、金属粒子、金属酸化物粒子、高分子ラテックス、高分子ナノスフェアなどを挙げることができる。金属粒子の具体例としては、Au、Ag、Pd、Pt、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Ru、Rh、Os、Irなどを挙げることができる。金属酸化物粒子は、一般式 M_xO_y （ただし、Mは金属、Oは酸素、xとyは整数を表す。）で表すことができる化合物を指し、例えば、 Fe_2O_3 、 Ag_2O 、 TiO_2 、 SiO_2 などを挙げることができる。これらのナノ物質の中でナノカーボン材料が好ましく用いられる。

[0014] 本発明で用いられるナノカーボン材料(a-1)とは、ナノサイズの大きさを有するカーボン材料であれば特に限定されない。ナノカーボン材料の具体例としては、フラーレン、金属内包フラーレン、玉葱状フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、ピーポッド、カーボンナノ粒子、等を挙げることができる。これらの中でも実用上はカーボンナノチューブがより好ましく用いられる。

[0015] 本発明で用いられるカーボンナノチューブ(a-2)は、特に限定されるものではなく、通常のカーボンナノチューブ、すなわち、単層カーボンナノチューブ、何層かが同心円状に重なった多層カーボンナノチューブ、これらがコイル状になったもの等を用いることができる。カーボンナノチューブ(a-2)について更に詳しく説明すると、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子構造になったものであり、nmオーダーの外径が極めて微小な物質が例示される。また、カーボンナノチューブの片側が閉じた形をしたカーボンナノホーンやその頭部に穴があいたカップ型のナノカーボン物質なども用いることができる。

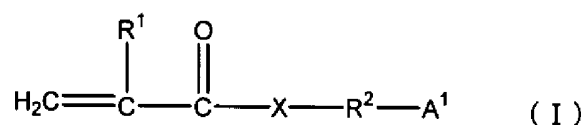
[0016] 本発明で用いられるカーボンナノチューブ(a-2)の製造方法は、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、気相成長法、気相流動法、一酸化炭素を高温高压化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法等が挙げられる。これらの製造方法によって得られるカーボンナノチューブ(a-2)としては、好ましくは単層カーボンナノチューブ及び多層カーボンナノチューブであり、更に洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現することから、好ましく用いられる。また、カー

ボンナノチューブ(a-2)としては、ボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置等を用いて粉砕しているものや、化学的、物理的处理によって短く切断されているものも用いることができる。

[0017] <(メタ)アクリル系重合体(b)>

(メタ)アクリル系重合体(b)は、上記一般式(I)で表される(メタ)アクリル系単量体(以下、(メタ)アクリル系単量体(I)と記す。)に由来する単位を含む重合体であり、(メタ)アクリル系単量体(I)とこれと重合可能な他のビニル系単量体(以下、他のビニル系単量体と記す。)とからなる共重合体が好ましい。

[化3]



[0018] (式(I)中、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{N}(\text{CH}_3)_2-$ を表し、 R^2 は、炭素数1~24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表し、 A^1 は、カルボキシ基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基からなる群から選ばれる1種を表す。)

[0019] (メタ)アクリル系単量体(I)としては、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基またはそれらの塩を含む(メタ)アクリル酸誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体等が挙げられる。カルボキシ基を含む化合物としては、アクリル酸2-カルボキシエチル、アクリル酸3-カルボキシプロピル、アクリル酸2-カルボキシプロピル、アクリル酸4-カルボキシブチル、アクリル酸3-カルボキシブチル、アクリル酸2-カルボキシブチル、アクリル酸6-カルボキシn-ヘキシル、アクリル酸5-カルボキシn-ヘキシル、アクリル酸4-カルボキシn-ヘキシル、アクリル酸3-カルボキシn-ヘキシル、アクリル酸2-カルボキシn-ヘキシル、アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル、アクリル酸4-カルボキシフェニル、アクリル酸 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトン、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、メタクリル酸2-カルボキシエチル、メタクリル酸3-カルボキシプロピル、メタクリル酸2-カルボキ

シプロピル、メタクリル酸4-カルボキシブチル、メタクリル酸3-カルボキシブチル、メタクリル酸2-カルボキシブチル、メタクリル酸6-カルボキシn-ヘキシル、メタクリル酸5-カルボキシn-ヘキシル、メタクリル酸4-カルボキシn-ヘキシル、メタクリル酸3-カルボキシn-ヘキシル、メタクリル酸2-カルボキシn-ヘキシル、メタクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル、メタクリル酸4-カルボキシフェニル、メタクリル酸 ω -カルボキシ-ポリカプロラク톤、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、2-メタクリロイロキシエチルフタル酸、N-(カルボキシエチル)アクリルアミド、N-(カルボキシヒドロキシメチル)アクリルアミド、N-(3-カルボキシプロピル)アクリルアミド、N-(2-カルボキシプロピル)アクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-カルボキシプロピル)アクリルアミド、N-(4-カルボキシブチル)アクリルアミド、N-(3-カルボキシブチル)アクリルアミド、N-(2-カルボキシブチル)アクリルアミド、N-(6-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-(5-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-(4-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-(3-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-(2-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(カルボキシエチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(カルボキシヒドロキシメチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-カルボキシプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-カルボキシプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(1, 1-ジメチル-3-カルボキシプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(4-カルボキシブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-カルボキシブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-カルボキシブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(6-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(5-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(4-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-カルボキシヘキシル)アクリルアミド、N-(カルボキシエチル)メタクリルアミド、N-(カルボキシヒドロキシメチル)メタクリルアミド、N-(3-カルボキシプロピル)メタクリルアミド、N-(2-カルボキシプロピル)メタクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-カルボキシプロピル)メタクリルアミド、N-(4-カルボキシブチル)メタクリルアミド、N-(3-カルボキシブチル)メタクリルアミド、N-(2-カルボキシブチル)メタクリルアミド、N-(6-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N

—(5-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N—(4-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N—(3-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N—(2-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(カルボキシエチル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(カルボキシヒドロキシメチル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(3-カルボキシプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(2-カルボキシプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(1, 1-ジメチル-3-カルボキシプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(4-カルボキシブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(3-カルボキシブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(2-カルボキシブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(6-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(5-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(4-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(3-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N—(2-カルボキシヘキシル)メタクリルアミド、3-アクリロイルアミノ-3-メチル-4スルホ酪酸またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩等が挙げられる。

- [0020] スルホン酸基を含む化合物としては、アクリル酸2-スルホエチル、アクリル酸3-スルホプロピル、アクリル酸2-スルホプロピル、アクリル酸4-スルホブチル、アクリル酸3-スルホブチル、アクリル酸2-スルホブチル、アクリル酸6-スルホn-ヘキシル、アクリル酸5-スルホn-ヘキシル、アクリル酸4-スルホn-ヘキシル、アクリル酸3-スルホn-ヘキシル、アクリル酸2-スルホn-ヘキシル、アクリル酸4-スルホシクロヘキシル、メタクリル酸2-スルホエチル、メタクリル酸3-スルホプロピル、メタクリル酸2-スルホプロピル、メタクリル酸4-スルホブチル、メタクリル酸3-スルホブチル、メタクリル酸2-スルホブチル、メタクリル酸6-スルホn-ヘキシル、メタクリル酸5-スルホn-ヘキシル、メタクリル酸4-スルホn-ヘキシル、メタクリル酸3-スルホn-ヘキシル、メタクリル酸2-スルホn-ヘキシル、メタクリル酸4-スルホシクロヘキシル、N—(スルホエチル)アクリルアミド、N—(スルホヒドロキシメチル)アクリルアミド、N—(3-スルホプロピル)アクリルアミド、N—(2-スルホプロピル)アクリルアミド、N—(1, 1-ジメチル-3-スルホプロピル)アクリルアミド、N—(4-スルホブチル)ア

クリルアミド、N-(3-スルホブチル)アクリルアミド、N-(2-スルホブチル)アクリルアミド、N-(6-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-(5-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-(4-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-(3-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-(2-スルホヘキシル)アクリルアミド、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、N-メチル-N-(スルホエチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(スルホヒドロキシメチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-スルホプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-スルホプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(1, 1-ジメチル-3-スルホプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(4-スルホブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-スルホブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-スルホブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(6-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(5-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(4-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-スルホヘキシル)アクリルアミド、N-(スルホエチル)メタクリルアミド、N-(スルホヒドロキシメチル)メタクリルアミド、N-(3-スルホプロピル)メタクリルアミド、N-(2-スルホプロピル)メタクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-スルホプロピル)メタクリルアミド、N-(4-スルホブチル)メタクリルアミド、N-(3-スルホブチル)メタクリルアミド、N-(2-スルホブチル)メタクリルアミド、N-(6-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-(5-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-(4-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-(3-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-(2-スルホヘキシル)メタクリルアミド、メタクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、N-メチル-N-(スルホエチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(スルホヒドロキシメチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(3-スルホプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(2-スルホプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(1, 1-ジメチル-3-スルホプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(4-スルホブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(3-スルホブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(2-スルホブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(6-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(5-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(4-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(3-スルホヘキシル)メタクリルアミド、N-

メチル-N-(2-スルホヘキシル)メタクリルアミド、2-アクリロイルアミノ-2-フェニル-1-プロパンスルホン酸、2-アクリロイルアミノ-2-(4-クロロフェニル)-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリロイルアミノ-2-フェニル-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリロイルアミノ-2-(4-クロロフェニル)-1-プロパンスルホン酸またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩等が挙げられる。

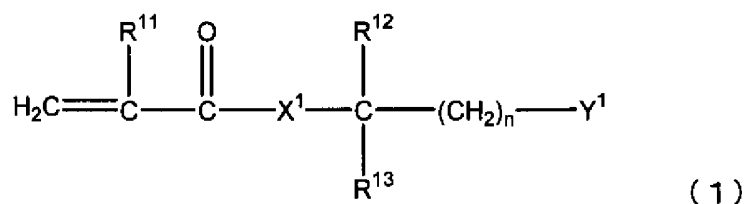
- [0021] ホスホン酸を含む化合物としては、アクリル酸2-ホスホノエチル、アクリル酸3-ホスホノプロピル、アクリル酸2-ホスホノプロピル、アクリル酸4-ホスホノブチル、アクリル酸3-ホスホノブチル、アクリル酸2-ホスホノブチル、アクリル酸6-ホスホノ n -ヘキシル、アクリル酸5-ホスホノ n -ヘキシル、アクリル酸4-ホスホノ n -ヘキシル、アクリル酸3-ホスホノ n -ヘキシル、アクリル酸2-ホスホノ n -ヘキシル、アクリル酸4-ホスホノシクロヘキシル、アクリル酸4-ホスホノフェニル、メタクリル酸2-ホスホノエチル、メタクリル酸3-ホスホノプロピル、メタクリル酸2-ホスホノプロピル、メタクリル酸4-ホスホノブチル、メタクリル酸3-ホスホノブチル、メタクリル酸2-ホスホノブチル、メタクリル酸6-ホスホノ n -ヘキシル、メタクリル酸5-ホスホノ n -ヘキシル、メタクリル酸4-ホスホノ n -ヘキシル、メタクリル酸3-ホスホノ n -ヘキシル、メタクリル酸2-ホスホノ n -ヘキシル、メタクリル酸4-ホスホノシクロヘキシル、メタクリル酸4-ホスホノフェニル、N-(ホスホノエチル)アクリルアミド、N-(3-ホスホノプロピル)アクリルアミド、N-(2-ホスホノプロピル)アクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-ホスホノプロピル)アクリルアミド、N-(4-ホスホノブチル)アクリルアミド、N-(3-ホスホノブチル)アクリルアミド、N-(2-ホスホノブチル)アクリルアミド、N-(6-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-(5-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-(4-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-(3-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-(2-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(ホスホノエチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-ホスホノプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ホスホノプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(1, 1-ジメチル-3-ホスホノプロピル)アクリルアミド、N-メチル-N-(4-ホスホノブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-ホスホノブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ホスホノブチル)アクリルアミド、

ルアミド、N-メチル-N-(6-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(5-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(4-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ホスホノヘキシル)アクリルアミド、N-(ホスホノエチル)メタクリルアミド、N-(3-ホスホノプロピル)メタクリルアミド、N-(2-ホスホノプロピル)メタクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-ホスホノプロピル)メタクリルアミド、N-(4-ホスホノブチル)メタクリルアミド、N-(3-ホスホノブチル)メタクリルアミド、N-(2-ホスホノブチル)メタクリルアミド、N-(6-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-(5-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-(4-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-(3-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-(2-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(ホスホノエチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(3-ホスホノプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(2-ホスホノプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(1, 1-ジメチル-3-ホスホノプロピル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(4-ホスホノブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(3-ホスホノブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(2-ホスホノブチル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(6-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(5-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(4-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(3-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、N-メチル-N-(2-ホスホノヘキシル)メタクリルアミド、またはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩等が挙げられる。

(メタ)アクリル系単量体(I)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明において「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸および／またはメタクリル酸を意味し、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミドを意味する。

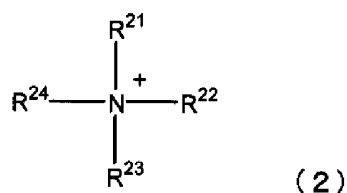
上記(メタ)アクリル系単量体(I)の中でも下記式(1)で表される(メタ)アクリル系単量体が好ましく用いられる。

[化4]



[0022] (式(1)中、 R^{11} は、水素原子またはメチル基を表し、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{H})-$ 、または $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ を表し、 Y^1 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、または $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-\text{M}^+$ を表し、 n は0～3の整数を表し、 M^+ はリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、または下記式(2)を表す。)

[化5]



[0023] (式(2)中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、それぞれ単独に水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $-\text{R}^{25}\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、または $-\text{NH}_2$ を表し、 R^{25} は、炭素数1～24のアルキレン基、炭素数1～24のアリーレン基、炭素数1～24のアラルキレン基を表す。)

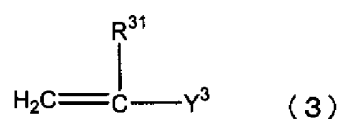
上記式(1)で表される単量体のうち、 Y^1 が、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ または $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-\text{M}^+$ の単量体が特に好ましい。具体的には、アクリル酸2-エチルスルホン酸、メタクリル酸2-エチルスルホン酸、アクリル酸2-スルホエチルナトリウム、アクリル酸2-スルホエチルカリウム、アクリル酸2-スルホエチルアンモニウム、アクリル酸2-スルホエチルテトラメチルアンモニウム、メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム、メタクリル酸2-スルホエチルカリウム、メタクリル酸2-スルホエチルアンモニウム、メタクリル酸2-スルホエチルテトラメチルアンモニウム、メタクリル酸2-スルホプロピルナトリウム、メタクリル酸2-スルホプロピルカリウム、メタクリル酸2-スルホプロピルアンモニウム、メタクリル酸2-スルホプロピルテトラメチルアンモニウム、アクリルアミド2-メチルプロパ

ンスルホン酸、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸カリウム、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸アンモニウム、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、等が挙げられる。

- [0024] 他のビニル系単量体は、ラジカル重合可能なビニル化合物であれば特に制限されない。他のビニル系単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

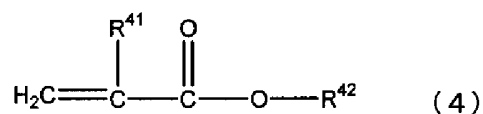
他のビニル系単量体としては、下記式(3)で表される(メタ)アクリル酸またはその塩；下記式(4)で表される(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等が挙げられる。

[化6]



- [0025] (式(3)中、 R^{31} は、水素原子またはメチル基を表し、 Y^3 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}^- \text{M}^+$ を表し、 M^+ はリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、またはアンモニウムイオンを表す。)

[化7]



- [0026] (式(4)中、 R^{41} は、水素原子またはメチル基を表し、 R^{42} は、炭素数1～12のアルキル基を表す。)

- [0027] 式(3)で表される(メタ)アクリル酸またはその塩としては、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウムが好ましい。

式(4)で表される(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルが好ましい。

以上の他のビニル系単量体のうち、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチルが特に好ましい。

[0028] (メタ)アクリル系重合体(b)は、(メタ)アクリル系単量体(I)、および必要に応じて他のビニル系単量体を含む単量体混合物を重合することにより得られる。

(メタ)アクリル系単量体(I)と、他のビニル系単量体との割合は、(メタ)アクリル系単量体(I) 99～1質量%、他のビニル系単量体1～99質量%が好ましい。(メタ)アクリル系単量体(I)を1質量%以上とすることにより、カーボンナノチューブ(a-2)を溶剤(c)または重合性単量体(i-1)中に十分に分散または溶解させることができる。他のビニル系単量体を1質量%以上とすることにより、(メタ)アクリル系重合体(b)の溶剤(c)または重合性単量体(i-1)への溶解性が良好となる。

[0029] 単量体混合物の重合は、均一重合で行うことが好ましい。均一重合で得られた(メタ)アクリル系重合体(b)は透明性に優れ、これを用いたナノ物質含有組成物の塗膜または硬化膜は高い透明性を有する。

[0030] 重合用溶媒は、(メタ)アクリル系単量体(I)、他のビニル系単量体、および(メタ)アクリル系重合体(b)が溶解する溶媒であればよい。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレン、酢酸エチル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] 単量体混合物と溶媒との質量比(単量体混合物/溶媒)は、1/1～1/25が好ましい。単量体混合物1に対して溶剤が1以上であれば、重合溶液の粘度が高くなり過ぎず、重合温度を均一に保つことが容易になるとともに、溶解度の小さい単量体を用いた場合でも単量体濃度の制限が小さく、かつ単量体の拡散速度および重合速度への影響も小さい。単量体混合物1に対して溶媒が25以下であれば、生産性、経済性の点から有利である。単量体混合物/溶媒は、1/2～1/20がより好ましく、1/3～1/15が特に好ましい。

[0032] 単量体混合物の重合の際、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、公

知のものが挙げられる。これらのうち、炭素数2～20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸、チオフェノール、それらの混合物等のメルカプタン系連鎖移動剤が好ましく、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン等のアルキル鎖の短いメルカプタンが特に好ましい。

- [0033] 単量体混合物の重合の際、アゾ化合物、有機過酸化物、水溶性無機化合物、レドックス系重合開始剤等のラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等が挙げられる。

- [0034] 有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。

水溶性無機化合物としては、過硫酸塩、過ホウ酸塩、過炭酸塩等が挙げられる。

レドックス系重合開始剤としては、前記水溶性無機化合物と水溶性還元剤との組み合わせ、過酸化水素またはヒドロペルオキシドと還元剤との組み合わせ等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の量は、単量体混合物100質量部に対して0.005～5質量部が好ましい。

- [0035] <溶剤(c)>

溶剤(c)は、(メタ)アクリル系重合体(b)が溶解し、ナノ物質が分散または溶解するものであれば特に限定されない。例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレン、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤及び、含水有機溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。

- [0036] <重合性単量体(i-1)>

重合性単量体(i-1)は、(メタ)アクリル系重合体(b)を溶解し、該(メタ)アクリル系

重合体(b)の作用によってナノ物質(a)を分散または溶解するものであればよい。

重合性単量体(i-1)としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、重合性基を2つ以上有する(メタ)アクリル系化合物、スチレン、メチルスチレン、ブロモスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。これらのうち、硬化性樹脂組成物の硬化膜の透明性、耐衝撃性、耐擦傷性、易成形性の観点から、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、重合性基を2つ以上有する(メタ)アクリル系化合物が好ましい。

[0037] (メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸1, 4-ブタンジオール等が挙げられる。

[0038] 重合性基を二つ以上有する(メタ)アクリル系化合物としては、(i) 多価アルコール1モルに対し2モル以上の(メタ)アクリル酸またはそれらの誘導体を反応させて得られるエステル化物; (ii) 多価アルコールと、多価カルボン酸またはその無水物と、(メタ)アクリル酸またはそれらの誘導体とから得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する線状のエステル化物; (iii) ウレタン(メタ)アクリレート; (iv) ポリ[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレート; (v) エポキシポリアクリレート; (vi) ウレタンポリアクリレート等が挙げられる。

[0039] (i) のエステル化物としては、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート

、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- [0040] (ii)のエステル化物において、多価カルボン酸またはその無水物／多価アルコール／(メタ)アクリル酸の好ましい組み合わせとしては、マロン酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、マロン酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、マロン酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、マロン酸／ペンタエリスリトール／(メタ)アクリル酸、コハク酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、コハク酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、コハク酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、コハク酸／ペンタエリスリトール／(メタ)アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、アジピン酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、アジピン酸／ペンタエリスリトール／(メタ)アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、グルタル酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、グルタル酸／ペンタエリスリトール／(メタ)アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、セバシン酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、セバシン酸／ペンタエリスリトール／(メタ)アクリル酸、フマル酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、フマル酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、フマル酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、フマル酸／ペンタエリスリトール／(メタ)アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、イタコン酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、イタコン酸／ペンタエリスリトール／(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールエタン／(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールプロパン／(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸／グリセリン／(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸／ペンタエリスリトール

／(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

- [0041] (iii)ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリイソシアネート1モルに対し3モル以上の活性水素を有するアクリル系単量体を反応させて得られる。

ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の3量化により得られるものが挙げられる。

活性水素を有するアクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシ(メタ)アクリルアミド、1, 2, 3-プロパントリオール-1, 3-ジ(メタ)アクリレート、3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- [0042] (iv)ポリ[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレートとしては、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のジまたはトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

重合性単量体(i-1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

また、(メタ)アクリル系重合体(b)やその他構成成分の溶解性向上や得られるナノ物質含有組成物の粘度調整のため、重合性単量体(i-1)と溶剤(c)を併用して用いても良い。

- [0043] <重合開始剤(i-2)>

重合開始剤(i-2)は重合性単量体(i-1)を用いて調製したナノ物質含有組成物の構成成分や用途に応じて光重合開始剤(i-3)または熱重合開始剤(i-4)を使用することが出来る。

光重合開始剤(i-2)としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4, 4'-ビス(

ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物;テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物;2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ベンゾイルジエトキシフォスフィンオキサイド等が挙げられる。光重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044] 熱重合開始剤(d-2)としては、アゾ化合物、有機過酸化物等の熱重合開始剤が挙げられる。

アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]-プロピオンアミド}等が挙げられる。

有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。

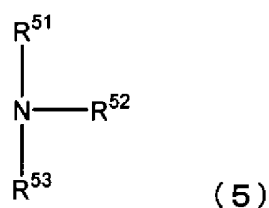
熱重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、重合開始剤(i-2)は、ナノ物質(a)、(メタ)アクリル系重合体(b)および重合性単量体(i-1)からなるナノ物質含有組成物に当初から混合しておくこともできるし、また、使用前に混合することもでき、混合時期は使用目的、状況に応じて適宜選択できる。

[0045] <アミン化合物(e)>

アミン化合物(e)としては、第一級アミン化合物、第二級アミン化合物、第三級アミン化合物、第四級アンモニウム化合物、重合性のアミン化合物に由来する単位を有する重合体等が挙げられる。これらのうち、第三級アミン化合物、第四級アンモニウム化合物、重合性のアミン化合物に由来する単位を有する重合体が、ナノ物質(a)の分散性、およびナノ物質含有組成物の長期保存安定性をさらに向上させる効果が高く、好ましい。

第一級～第三級アミン化合物としては、下記式(5)で表されるものが挙げられる。

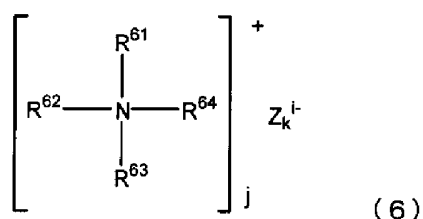
[化8]



- [0046] (式(5)中、 $R^{51} \sim R^{53}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $-R^{54}OH$ 、 $-C(O)NH_2$ 、または $-NH_2$ を表し、 R^{54} は、炭素数1～24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表す。ただし、 $R^{51} \sim R^{53}$ は全て同時に水素原子を表すことはない。)

第四級アンモニウム化合物としては、下記式(6)で表されるものが挙げられる。

[化9]



- [0047] (式(6)中、 $R^{61} \sim R^{64}$ は、それぞれ独立に水素原子、 $-R^{65}OH$ 、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $-C(O)NH_2$ 、または $-NH_2$ を表し、 R^{65} は、炭素数1～24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のアラルキレン基であり、 Z_k^{i-} は、水酸化物イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、アミド硫酸イオン、亜硫酸イオン、ホスフィン酸イオン、リン酸イオン、ピロリン酸イオン、トリポリリン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、吉草酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、カンファースルホン酸イオン、酪酸イオン、蟻酸イオン、トリメチル酢酸イオン、ブromo酢酸イオン、乳酸イオン、クエン酸イオン、コハク酸イオン、シュウ酸イオン、酒石酸イオン、フマル酸イオン、マレイン酸イオン、マロン酸イオン、アスコルビン酸イオ

ン、アニス酸イオン、アントラニル酸イオン、安息香酸イオン、ケイ皮酸イオン、フェニル酢酸イオン、フタル酸イオン、アニリンスルホン酸イオン、チオカルボン酸イオン、メチルスルフィン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも1種の陰イオンを表し、 i は Z_k イオン価数であって1～3の整数を表し、 j は1～3の整数を表す。)

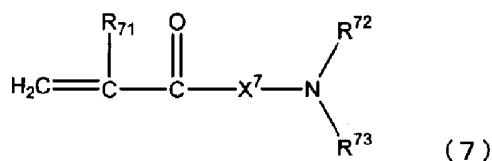
[0048] 第一級～第三級アミン化合物としては、ベンジルアミン、トリ- n -オクチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、アニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジ- n -プロピルアニリン、ジ-iso-プロピルアニリン等が好ましい。

[0049] 第四級アンモニウム塩としては、塩化ベンザルコニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム等のハロゲン化アルキルジメチルベンジルアンモニウム;塩化アルキルジエチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム等のハロゲン化アルキルジエチルベンジルアンモニウム;塩化トリオクチルメチルアンモニウム等のハロゲン化テトラアルキルアンモニウム;水酸化トリメチルベンジルアンモニウムが好ましい。

[0050] 重合性のアミン化合物としては、重合性の第一級～第三級アミン化合物、重合性の第四級アンモニウム化合物が挙げられる。

重合性の第一級～第三級アミン化合物としては、下記式(7)で表される重合性単量体が挙げられる。

[化10]



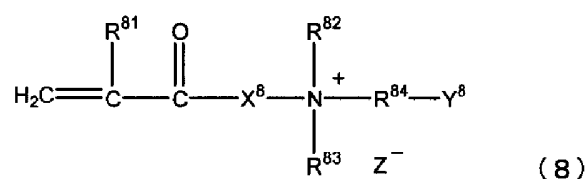
[0051] (式(7)中、 R^{71} は、水素原子またはメチル基を表し、 R^{72} 、 R^{73} は、それぞれ単独に水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $-\text{R}^{74}\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ または $-\text{NH}_2$ を表し、 R^{74} は、炭素数1～24のアルキレン基、炭素数1～24のアリーレン基、または炭素

数1～24のアラルキレン基を表し、 X^7 は $-OR^{75}-$ 、 $-N(H)R^{76}-$ を表し、 R^{75} 、 R^{76} は、炭素数1～24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表す。)

[0052] 式(7)としては、例えば、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノブチル、アクリル酸ジメチルアミノヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノブチル、メタクリル酸ジメチルアミノヘキシル、アクリル酸ジエチルアミノメチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノブチル、アクリル酸ジエチルアミノヘキシル、メタクリル酸ジエチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノブチル、メタクリル酸ジエチルアミノヘキシル、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)アクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)アクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)メタクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)メタクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)メタクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)メタクリルアミド、が挙げられる。

[0053] 重合性の第四級アンモニウム化合物としては、下記式(8)で表される重合性単量体が挙げられる。

[化11]



[0054] (式(8)中、 R^{81} は、水素原子またはメチル基を表し、 R^{82} 、 R^{83} は、それぞれ単独に水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $-R^{85}OH$ 、 $-C(O)NH_2$ 、または $-NH_2$ を表し、 R^{85} は、炭素数1～24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表し、 X^8 は、 $-OR^{86}-$ 、 $-N(H)R^{87}-$ を表し、 R^{86} 、 R^{87} は、炭素数1～24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表し、 R^{84} は、炭素数1～24のアルキレン基を表し、 Y^8 は、水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $-R^{88}OH$ 、 $-C(O)NH_2$ または $-NH_2$ を表し、 R^{88} は、炭素数1～24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表し、 Z^- は、四級化剤の残査からなるアニオンを表す。)

[0055] 式(8)としては、例えば、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノブチル、アクリル酸ジメチルアミノヘキシル、アクリル酸ジヒドロキシエチルアミノエチル、アクリル酸ジプロピルアミノエチル、アクリル酸ジブチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノブチル、メタクリル酸ジメチルアミノヘキシル、アクリル酸ジエチルアミノメチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノブチル、アクリル酸ジエチルアミノヘキシル、メタクリル酸ジエチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノブチル、メタクリル酸ジエチルアミノヘキシル、メタクリル酸ジヒドロキシエチルアミノエチル、メタクリル酸ジプロピルアミノエチル、メタクリル酸ジブチルアミノエチル、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)アクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)アクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルア

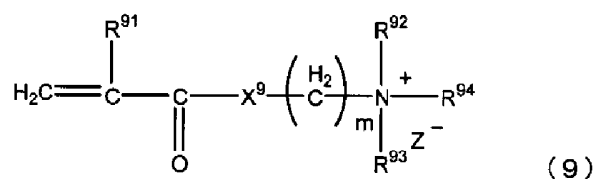
ミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)メタクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)メタクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(4-ジメチルアミノブチル)メタクリルアミド、N-(6-ジメチルアミノヘキシル)メタクリルアミド等を四級化剤により四級化して得られる。四級化剤としては、四級化剤としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸等のアルキル硫酸類、p-トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル類、トリメチルホスファイト等のアルキルリン酸、アルキルベンジルクロライド、ベンジルクロライド、アルキルクロライド、アルキルブロマイド等の各種ハライドが挙げられる。

[0056] 重合性のアミン化合物に由来する単位を有する重合体は、他のビニル系単量体に由来する単位を有していてもよい。

他のビニル系単量体としては、上記式(7)および上記式(8)の重合性単量体と重合できるものであればよく、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)への溶解性、およびナノ物質含有組成物から得られる塗膜または硬化膜の透明性の観点から、(メタ)アクリル系単量体が好ましい。

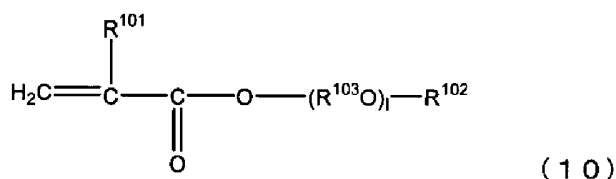
[0057] 重合性のアミン化合物に由来する単位を有する重合体としては、例えば、下記式(9)で表される重合性の第四級アンモニウム化合物と、下記式(10)で表される(メタ)アクリル系単量体との共重合体が挙げられる。

[化12]



[0058] (式(9)中、 R^{91} は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^{92}\sim\text{R}^{94}$ は、それぞれ独立に水素原子、または、置換基としてハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～9のアルキル基を表し、 m は1～10の整数を表し、 Z^- は、四級化剤の残査からなるアニオンを表し、 X^9 は、 $-\text{O}-$ または $-\text{N}(\text{H})-$ を表す。)

[化13]



[0059] (式(10)中、 R^{101} は、水素原子またはメチル基を表し、 R^{102} は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアリール基、または炭素数1～18のアラルキル基を表し、 R^{103} は、炭素数2～4のアルキレン基を表し、 l は0～500の整数を表す。)

[0060] 式(9)で表される重合性の第四級アンモニウム化合物としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノブチルメタクリレート、ジヒドロキシエチルアミノエチルメタクリレート、ジプロピルアミノエチルメタクリレート、ジブチルアミノエチルメタクリレート等を四級化剤により四級化して得られるものが好ましく、四級化剤としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸等のアルキル硫酸類、*p*-トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル類、トリメチルホスファイト等のアルキルリン酸、アルキルベンジルククロライド、ベンジルククロライド、アルキルククロライド、アルキルブロマイド等の各種ハライドが用いられ特にアルキル硫酸類、スルホン酸エステル類が耐熱分解性の点より好ましい。式中の m は1～10であるが2～6が特に好ましい。

式(10)で表される(メタ)アクリル系単量体としては、 $l=0$ または1で表される化合物としてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

式(10)において、 $l=2\sim 500$ で表される化合物としては、ポリエチレングリコール(4)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(300)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノアクリレート、ポリプロピレングリコール(23)モノメタクリレート、ポリブチレングリコール(23)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノメチルエーテル、ポリエチレン

グリコール(23)モノメタクリレートモノブチルエーテル、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノステアリルエーテル、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノフェニルエーテル、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノベンジルエーテル、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノオレイルエーテル(カッコ内はポリアルキレングリコールユニットの数)が挙げられる。

式(9)及び式(10)で表される(メタ)アクリル系単量体は、それぞれ1種類を用いても良く、それぞれ2種類以上を併用しても良い。

[0061] <高分子化合物(e)>

本発明のナノ物質含有組成物において、高分子化合物(e)を用いることにより塗膜の基材密着性、強度は更に向上する。本発明において使用できる高分子化合物(e)としては、本発明に用いる溶剤(c)または重合性単量体(i-1)に溶解または分散(エマルション形成)可能であり、(メタ)アクリル系重合体(b)でなければ特に限定されるものではなく、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類;ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレートなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル類、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩などのポリ(メタ)アクリル酸類、ポリアクリルアミド、ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)などのポリアクリルアミド類;ポリビニルピロリドン類、ポリスチレンスルホン酸及びそのソーダ塩類、セルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、スチレン樹脂、アクリル/スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン/マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが用いられる。また、これらの高分子化合物(e)は二種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

[0062] <界面活性剤(f)>

本発明のナノ物質含有組成物は、界面活性剤(f)を加えると更に可溶化あるいは分散化が促進するとともに、平坦性、塗布性及び導電性などが向上する。本発明で

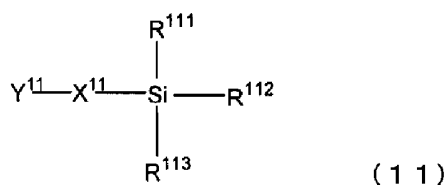
使用できる界面活性剤(f)の具体例としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、 α -スルホン化脂肪酸、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などのアニオン系界面活性剤;第一〜第三脂肪アミン、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム塩、N, N-ジアルキルモルホリニウム塩、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドおよびその塩、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物およびその塩、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤;N, N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N, N, N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N, N-ジアルキル-N, N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N, N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤;ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミノキサイドなどの非イオン系界面活性剤;およびフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。ここで、アル

キル基は炭素数1～24が好ましく、炭素数3～18がより好ましい。なお、界面活性剤は二種以上用いても何らさしつかえない。

[0063] <シランカップリング剤(g)>

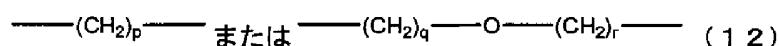
本発明においては、更にシランカップリング剤(g)を併用することができる。シランカップリング剤(g)を併用したナノ物質含有組成物から得られる塗膜の耐水性は著しく向上する。本発明で使用するシランカップリング剤(g)としては、本発明に用いる溶剤(c)または重合性単量体(i-1)に溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、下記式(11)で表されるシランカップリング剤が挙げられる。

[化14]



[0064] (式(11)中、 $\text{R}^{111} \sim \text{R}^{113}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン原子を表し、 X^{11} は、下記式(12)を表し、 Y^{11} は、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基、またはエポキシシクロヘキシル基を表す。)

[0065] [化15]



(式(12)中、p、q、rは、それぞれ1～6の整数を表す。)

[0066] エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 β -アミノエチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロポキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

チオール基を有するシランカップリング剤としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキ

シシラン、 β -メルカプトエチルメチルジメトキシシシラン等が挙げられる。

水酸基を有するシランカップリング剤としては、 β -ヒドロキシエトキシエチルトリエトキシシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシシラン等が挙げられる。

エポキシシクロヘキシル基を有するシランカップリング剤としては、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシシラン等が挙げられる。

[0067] <コロイダルシリカ(h)>

本発明においては、更にコロイダルシリカ(h)を併用することができる。コロイダルシリカ(h)を併用したナノ物質含有組成物から得られる塗膜は、表面硬度や耐候性が著しく向上する。本発明で使用するコロイダルシリカ(h)は、特に限定されないが、水、有機溶媒または水と有機溶媒との混合溶媒に分散されているものが好ましく用いられる。有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類等が好ましく用いられる。また、コロイダルシリカ(h)としては、粒子径が1 nm~300nmのものが好ましく用いられ、より好ましくは1nm~150nm、更に好ましくは1nm~50nmの範囲のものが用いられる。この粒子系の範囲でコロイダルシリカを使用すると塗膜は透明性を維持したまま、その表面硬度、耐候性は著しく向上する。

[0068] <ナノ物質含有組成物>

本発明のナノ物質組成物は、ナノ物質(a)、(メタ)アクリル系重合体(b)及び溶剤(c)、またはナノ物質(a)、(メタ)アクリル系重合体(b)及び重合性単量体(i-1)を必須成分とする。また、重合性単量体(i-1)を用いる系においては、重合開始剤(i-2)を併用すると効果的である。更に、必要に応じてアミン化合物(d)、高分子化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、コロイダルシリカ(h)を含有するもので

ある。

[0069] ナノ物質(a)の量は、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)100質量部に対してナノ物質(a)が0.0001~20質量部であることが好ましく、より好ましくは0.001~10質量部である。ナノ物質がカーボンナノチューブ(a-2)の場合、これらの組成範囲内で導電性、溶解性あるいは分散性が特に良好であり、また、これ以上増大しても性能に更に大きな向上はない。

[0070] (メタ)アクリル系重合体(b)の量は、溶剤(c)100質量部または重合性単量体(i-1)に対して極性基を含む(メタ)アクリル系重合体(b)が0.001~50質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~30質量部である。これらの範囲内で導電性、溶解性あるいは分散性が特に良好であり、また、これ以上増大しても性能に更に大きな向上はない。

[0071] 重合開始剤(i-2)を使用する場合の量は、重合性開始剤(i-2)として光重合開始剤(i-3)を使用する場合には、重合性単量体(i-1)100質量部に対して0.05~10質量部が好ましい。光重合開始剤(i-3)の量をこの範囲とすることにより、重合性単量体(i-1)を使用して調製したナノ物質含有組成物は十分に硬化し、硬化膜の着色もなく、透明性の高い複合体が得られる。

重合性開始剤(i-2)として熱重合性開始剤(i-4)を使用する場合には、重合性単量体(i-1)100質量部に対して0.05~10質量部が好ましい。熱重合開始剤(i-4)の量をこの範囲とすることにより、重合性単量体(i-1)を使用して調整したナノ物質含有組成物は十分に硬化し、硬化膜の着色もなく、透明性の高い複合体が得られる。

[0072] アミン化合物(d)の量は、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)100質量部に対してアミン化合物(d)が0.01~40質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~20質量部である。アミン化合物が0.01質量部以上でカーボンナノチューブ等のナノ物質(a)の分散性、長期保存安定性が向上し、40部以下の時に得られる積層体の耐候性、導電性、強度の低下が少なく、その特性が良好に維持される。

[0073] 高分子化合物(e)の量は、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)100質量部に対して高分子化合物(e)が0.1~400質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~

300質量部である。高分子化合物(e)が0.1質量部以上であれば成膜性、成形性、強度がより向上し、一方、400質量部以下の時、アクリル系重合体やナノ物質の溶解性の低下が少なく、その特性(カーボンナノチューブの場合には導電性)が特に良好に維持される。

[0074] 界面活性剤(f)の量は、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)100質量部に対して界面活性剤(f)が0.0001~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~5質量部である。これらの範囲内でナノ物質の溶解性あるいは分散性、長期保存安定性が特に良好であり、また、これ以上増大しても性能に更に大きな向上はない。

[0075] シランカップリング剤(g)の量は、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)100質量部に対してシランカップリング剤(g)が0.001~20質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~15質量部である。これらの範囲内で塗膜の耐水性が特に良好であり、また、これ以上増大しても性能に更に大きな向上はない。

[0076] コロイダルシリカ(h)の量は、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)100質量部に対してコロイダルシリカ(h)が0.001~100質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~50質量部である。コロイダルシリカ(h)が0.001質量部以上であれば、耐水性、耐候性及び硬度の向上幅が大きくなる。

[0077] 更に本発明のナノ物質含有組成物には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、増粘剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。また、本発明のナノ物質含有組成物には、ナノ物質(a)としてナノカーボン材料(a-1)、特にカーボンナノチューブ(a-2)を用いた場合、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、炭素繊維、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属、フェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン、カルバゾリレン等の繰り返し単位を含む π 共役系高分子、対称型または非対称型のインドール誘導体三量体などが挙げられる。これらの導電性物質の中でも π 共役系高分子、インドール誘導体三量体またはこれらのドーピング物がより好ましく、更にスルホン酸基及び／またはカルボン酸基を有する水溶性の

π 共役系高分子、インドール誘導体三量体またはこれらのドーピング物が特に好ましい。

[0078] <ナノ物質含有組成物の調製方法>

所定の構成成分を混合する際、超音波、ホモジナイザー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパーサー、ハイブリットミキサーなどの攪拌又は混練装置が用いられる。特に、カーボンナノチューブ(a-2)、(メタ)アクリル系重合体(b)、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)および他の成分を混合し、これに超音波を照射することが好ましく、この際、超音波照射とホモジナイザーを併用(超音波ホモジナイザー)して処理をすることが特に好ましい。超音波照射処理の条件は、特に限定されるものではないが、ナノ物質を溶剤(c)または重合性単量体(i-1)中に均一に分散あるいは溶解させるだけの十分な超音波の強度と処理時間があればよい。例えば、超音波発振機における定格出力は、超音波発振機の単位底面積当たり0.1~2.0ワット/cm²が好ましく、より好ましくは0.3~1.5ワット/cm²の範囲であり、発振周波数は、10~200KHzが好ましく、より好ましくは20~100KHzの範囲である。また、超音波照射処理の時間は、1分~48時間が好ましく、より好ましくは5分から48時間である。この後、更にボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置を用いて分散あるいは溶解を徹底化することが望ましい。

[0079] 所定の構成成分を混合する際には、すべての成分を一括添加してもよいし、例えば使用する溶剤(c)または重合性単量体(i-1)のうち、その少量を用いて、濃厚なナノ物質含有組成物を調製した後、所定の濃度に希釈して良い。また、溶剤(c)または重合性単量体(i-1)を2種類以上混合して用いる場合には、使用する溶剤(c)または重合性単量体(i-1)のうち1成分以上を用いて、濃厚なナノ物質含有組成物を調製し、その後、その他の溶剤(c)成分または重合性単量体(i-1)成分で希釈しても良い。

[0080] また、超音波照射処理を行う際のナノ物質含有組成物の温度は、分散性向上の点から、60℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましい。特に重合性単量体(i-1)を用いてナノ物質含有組成物を調製する際には、重合防止の観点からも40℃以下がより好ましい。

[0081] <複合体>

本発明の複合体は、基材の表面に、本発明のナノ物質含有組成物の塗膜または硬化膜を有するものである。

基材としては、合成樹脂のフィルム、シート、発泡体、多孔質膜、エラストマー、各種成形体；木材、紙材、セラミックス、繊維、不織布、炭素繊維、炭素繊維紙、ガラス板、ステンレス板等が挙げられる。

[0082] 合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリルスチレン樹脂(AS樹脂)、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタンが挙げられる。合成樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

[0083] 溶剤(c)を用いて調製したナノ物質含有組成物塗膜の厚さは、0.01～100 μm の範囲が好ましく、更に好ましくは0.1～50 μm の範囲である。この範囲の膜厚で塗膜は透明性を維持し、特にナノ物質(a)がナノカーボン材料(a-1)、カーボンナノチューブ(a-2)の場合には、十分な導電性を有する。

重合性単量体(i-1)を用いて調製したナノ物質含有組成物の硬化膜の厚さは、ナノ物質(a)がナノカーボン材料(a-1)、カーボンナノチューブ(a-2)の場合には十分な導電性を実現するために、0.5 μm 以上が好ましく、1 μm 以上がより好ましい。また、硬化膜の厚さは、十分な透明性を実現し、かつ硬化膜にクラックが発生したり、積層体の切断時に硬化膜が欠けたりする等の不具合を抑制するため、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましい。

本発明の複合体においては、必要に応じて塗膜または硬化膜の上に反射防止膜を設けてもよい。また、基材の一方の面に本発明の硬化性樹脂組成物の硬化膜を設け、他方の面に反射防止膜、拡散層、接着層等の他の機能性薄膜を設けてもよい。

[0084] 本発明の複合体は、塗膜または硬化膜中にナノ物質(a)が高度に分散または溶解

しているため、透明性に優れる。このため、本発明の積層体の全光線透過率は、50%以上、好ましくは70%以上となり、ナノ物質がナノカーボン材料、カーボンナノチューブの場合には透明導電性フィルム、透明導電性シート、透明導電性成形体として各種用途に適用可能である。

[0085] <複合体の製造方法>

基材の表面に、本発明のナノ物質含有組成物の塗膜または硬化膜を形成する際には、一般の塗工に用いられる方法によって形成することができる。例えば、グラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンドコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等の塗布方法、エアスプレー、エアレススプレー等のスプレーコーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

[0086] 溶剤(c)を用いて調製したナノ物質含有組成物を基材の表面に塗工した後は、常温で放置することもできるが、塗膜を加熱処理することもできる。残留する溶剤(c)の量をより低下することができ、ナノ物質(a)がカーボンナノチューブ(a-2)の場合、導電性がさらに向上するため好ましい。加熱処理温度は、20℃以上、250℃以下が好ましく、特に40℃～200℃の加熱が好ましい。250℃より高いと(メタ)アクリル系重合体(b)自体が分解する恐れがあり透明性、外観が悪化することがある。

[0087] 重合性単量体(i-1)を用いて調製したナノ物質含有組成物で複合体を製造する方法としては、(i)基材にナノ物質含有組成物を塗布し、硬化させる方法；(ii)型の内面に、ナノ物質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、固化させて基材を形成し、基材とともに硬化膜を型から剥離する方法；(iii)型と基材との間にナノ物質含有組成物を流し込んで硬化させて硬化膜を形成した後、基材とともに硬化膜を型から剥離する方法等が挙げられる。

[0088] これらの方法のうち、(ii)の方法が、埃等の影響で外観が低下することなく、表面状態の良好な硬化膜を得ることができるため、好ましい。

(ii)の方法で用いられる型としては、注型重合用の鋳型、成形用型等が挙げられる

。鋳型が2枚の表面平滑な板状物からなる場合、表面平滑な板状積層体を得ることができる。この際、硬化膜を一方の鋳型に形成してもよく、両方の鋳型に形成してもよい。

[0089] 基材の形成方法としては、重合性原料を注型重合用の鋳型に注入して重合させる、いわゆるキャスト重合法が好ましい。

キャスト重合法としては、例えば、重合性単量体(i-1)、光重合開始剤(i-2)を用いて調製したナノ物質含有組成物をガラス板からなる注型重合用のガラス型の内面に塗布し、光硬化させた後、ガラス型内に重合性原料を流し込んで重合させる方法が挙げられる。ガラス型は、例えば、2枚のガラス板の間に、軟質ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体等からなるガスケットを挟み込み、これらをクランプ等で固定することにより、組み立てられる。

[0090] 連続的キャスト重合法としては、例えば、特公昭46-41602号公報に記載されている装置を用い、2枚のスチールベルトの間にメタクリル酸メチル等を重合する方法が挙げられる。この連続的キャスト重合法においては、例えば、スチールベルト表面に重合性単量体(i-1)及び重合開始剤(i-2)を用いて調製したナノ物質含有組成物を塗布し、硬化させて硬化膜を形成する。また、スチールベルト表面にあらかじめ凹凸等の意匠を付与しておけば、表面に意匠性を有する複合体を製造できる。また、表面に凹凸を有し、かつナノ物質含有組成物に溶解または膨潤しないフィルム等をスチールベルトに貼り付け、その凹凸面に重合性単量体(i-1)及び重合開始剤(i-2)を用いて調製したナノ物質含有組成物を塗布し、硬化させてもよい。

[0091] 重合性原料としては、硬化性樹脂組成物の硬化膜を有する積層体の透明性の観点から、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物、この単量体混合物の一部が重合した重合体と単量体混合物との混合物が好ましい。

(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル

酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリルジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

- [0092] 単量体混合物は、スチレン、メチルスチレン、ブロモスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン等の他の重合性単量体を含有していてもよい。他の重合性単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

単量体混合物の一部が重合した重合体と単量体混合物との混合物における、単量体の重合率は35質量%以下が好ましい。

- [0093] 重合性原料に連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、炭素数2~20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸、チオフェノール、それらの混合物等のメルカプタン系連鎖移動剤が好ましく、n-オクチルメルカプタンやn-ドデシルメルカプタン等のアルキル鎖の短いメルカプタンが特に好ましい。

- [0094] 重合性原料を加熱により重合させる場合、アゾ化合物、有機過酸化物、レドックス系重合開始剤等のラジカル重合開始剤を添加してもよい。アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等が挙げられる。有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。レドックス系重合開始剤としては、有機過酸化物とアミン類との組み合わせ等が挙げられる。

- [0095] 重合性原料を紫外線照射により重合させる場合、フェニルケトン系化合物、ベンゾフェノン系化合物等の光重合開始剤を添加してもよい。市販の光重合開始剤としては、「イルガキュア184」(日本チバガイギー(株)製)、「イルガキュア907」(日本チバガイギー(株)製)、「ダロキュア1173」(メルク・ジャパン(株)製)、「エザキュアKIP100F」(日本シーベルヘグナー(株)製)等が挙げられる。

- [0096] また、重合性原料を紫外線照射により重合させる場合、光増感剤を添加してもよい。光増感剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。また、400nm以下の波長域において増感作用を有する光増感剤を添加してもよい。

[0097] 本発明のナノ物質含有組成物を型に塗布する方法としては、グラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンドコーター、バーコーター、リバーズコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーター、スクリーンコーター等を用いた方法；エアスプレー、エアレススプレー等の噴霧方法；ディップ等の浸漬方法等が挙げられる。

[0098] 以上説明した本発明のナノ物質含有組成物は、ナノ物質(a)自体の特性を損なうことなく、ナノ物質(a)を溶剤(c)または重合性単量体(i-1)に分散または溶解させることができ、長期保存においてもナノ物質(a)が分離凝集しない。この理由は明確に解明されていないが、ナノ物質(a)がカーボンナノチューブ(a-2)の場合、本発明で用いた特定の(メタ)アクリル系重合体(b)がカーボンナノチューブ(a-2)に吸着またはらせん状にラッピングすることにより、カーボンナノチューブ(a-2)が(メタ)アクリル系重合体(b)とともに溶剤(c)または重合性単量体(i-1)に分散または溶解しているものと推測される。

[0099] また、本発明の積層体にあつては、カーボンナノチューブ(a-2)が高度に分散または溶解した状態を保持したまま硬化膜が形成されているため、外部刺激によるカーボンナノチューブ(a-2)の脱離等がなく、長期的に優れた導電性、透明性を維持できる。

実施例

[0100] 以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。なお、原料のカーボンナノチューブは、日機装社製の気層流動法による多層カーボンナノチューブを使用した。(以下、カーボンナノチューブをCNTと略記することもある。)

[0101] <(メタ)アクリル系重合体の製造>

(製造例1)

メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム／メタクリル酸カリウム／メタクリル酸メチル共

重合体1:

メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム150g、メタクリル酸カリウム25g、メタクリル酸メチル30g、脱イオン水2250gを、内容積3000mlのコンデンサーを備えたセパラブルフラスコ中で窒素雰囲気下に攪拌しながら50℃に昇温し、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.2gを添加して60℃に昇温した。重合開始剤を添加したと同時に滴下ポンプを使用し、0.6g/分の速度でメタクリル酸メチルの滴下を開始し、75分間連続的に滴下を行った。同温度で6時間攪拌を続けたところ、透明な重合体溶液が得られた。重合中、水溶液は均一に保たれており、メタクリル酸メチルの油滴が懸濁状態で存在することは観測されなかった。固形分8.4%の(メタ)アクリル系重合体(1)水溶液を得た。

[0102] (製造例2)

メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム/メタクリル酸カリウム/メタクリル酸メチル共重合体2:

メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム20g、メタクリル酸カリウム10g、メタクリル酸メチル170g、テトラヒドロフラン350g、メタノール350g、脱イオン水100gを、内容積2000mlのコンデンサーを備えたセパラブルフラスコ中で窒素雰囲気下に攪拌した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.5gを添加して60℃に昇温した。6時間攪拌を続けたところ、透明な重合体溶液が得られた。重合中、重合溶液は均一に保たれており、ポリマーの析出、沈降、重合溶液の白濁は観測されなかった。室温で冷却後、イソプロパノールで再沈処理を行い、白色粉体を回収し、真空乾燥機中40℃で乾燥し、(メタ)アクリル系重合体(2)を得た。

[0103] (比較製造例1)

ポリメタクリル酸ジメチルアミノメチル:

メタクリル酸ジメチルアミノメチル15g、メタノール35gを内容量200mlのコンデンサーを備えたセパラブルフラスコ中で窒素雰囲気下に攪拌した。重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.075gを添加して55℃に昇温した。6時間攪拌を続けたところ、透明な重合体溶液が得られた。室温で冷却後、水で再沈処理を行い、白色粉体を回収し、真空乾燥機中40℃で乾燥し、ポリメタクリル酸ジ

メチルアミノメチルを得た。

[0104] <アミン化合物の製造>

(製造例3)

ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド／ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノメチルエーテル 共重合体:

攪拌羽根付きガラス製フラスコに、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド188g、メタノール228gを投入し、攪拌しながらジメチル硫酸136g、メタノール41.3gの混合物を、内温が15℃以下となる様に滴下し、滴下終了後30分間攪拌を続けジメチル硫酸で4級化されたジメチルアミノプロピルメタクリルアミド318gを含む溶液593.3gを得た。

この溶液に2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.48g、n-オクチルメルカプタン2.48g、メタノール406g、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノメチルエーテル(カッコ内はポリエチレングリコールユニットの数)485g、4-メタクロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン16.5gを加え、60℃で窒素雰囲気下にて6時間重合させた後、50℃で3日真空乾燥し、アミン化合物を得た。

[0105] <重合性単量体の調製>

(調製例1)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名:KAYARAD DPHA、日本化薬(株)製)50g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(大阪有機化学工業(株)製)40g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(商品名:HEA、大阪有機化学工業(株)製)10gを混合し、重合性単量体(1)を調製した。

[0106] (調製例2)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名:KAYARAD DPHA、日本化薬(株)製)40g、2,6-ヘキサンジオールジアクリレート(大阪有機化学工業(株)製)50g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(商品名:HEA、大阪有機化学工業(株)製)10gを混合し、重合性単量体(2)を調製した。

[0107] (実施例1)

ナノ物質含有組成物1:

上記製造例1の極性基を含む(メタ)アクリル系重合体(1)水溶液を水で希釈して、(メタ)アクリル系重合体5質量部、水100質量部の溶液を調製した。この溶液にカーボンナノチューブ0.1質量部を室温にて混合して超音波ホモジナイザー処理(SONIC社製 vibra cell 20kHz)を1時間実施しナノ物質含有組成物1を得た。

[0108] (実施例2)

ナノ物質含有組成物2:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体を1質量部にする以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物2を得た。

[0109] (実施例3)

ナノ物質含有組成物3:

実施例2のカーボンナノチューブを0.05質量部にする以外は実施例2と同様にサンプルを調整し、ナノ物質含有組成物3を得た。

[0110] (実施例4)

ナノ物質含有組成物4:

上記製造例2の極性基を含む(メタ)アクリル系重合体(2)5質量部、メタノール100質量部、カーボンナノチューブ0.1質量部を室温にて混合して超音波ホモジナイザー処理(SONIC社製 vibra cell 20kHz)を1時間実施しナノ物質含有組成物4を得た。

[0111] (実施例5)

ナノ物質含有組成物5:

実施例4の(メタ)アクリル系重合体(2)を1質量部にする以外は実施例4と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物5を得た。

[0112] (実施例6)

ナノ物質含有組成物6:

実施例5のカーボンナノチューブを0.05質量部にする以外は実施例5と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物6を得た。

[0113] (実施例7)

ナノ物質含有組成物7:

実施例1に更に上記製造例3のアミン化合物16質量部を添加する以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物7を得た。

[0114] (実施例8)

ナノ物質含有組成物8:

実施例1に更に高分子化合物としてPVP K-15(五協産業株式会社製)1質量部を添加する以外は実施例1と同様にサンプルを調製して、ナノ物質含有組成物8を得た。

[0115] (実施例9)

ナノ物質含有組成物9:

実施例1に更に界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を添加する以外は実施例1と同様にサンプルを調製して、ナノ物質含有組成物9を得た。

[0116] (実施例10)

ナノ物質含有組成物10:

ポリアクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸15%水溶液(以下PAMPSとも記載する)(アルドリッチ社製)を水で希釈し、PAMPS5質量部、水100質量部の溶液を調製した。この溶液にカーボンナノチューブ0.05質量部を室温にて混合して超音波ホモジナイザー処理を1時間実施しナノ物質含有組成物10を得た。

[0117] (実施例11)

ナノ物質含有組成物11:

アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸/アクリロニトリル共重合体(以下P(AMPS/AN)とも記載する)(アルドリッチ社製)をジメチルアセトアミド(以下DMACとも記載する)で溶解し、P(AMPS/AN)5質量部、DMAC100質量部の溶液を調製した。この溶液にカーボンナノチューブ0.1質量部を室温にて混合して超音波ホモジナイザー処理を1時間実施しナノ物質含有組成物11を得た。

[0118] 以下の表1に実施例1から実施例11のナノ物質含有組成物の組成を示す。

[表1]

	ナノ物質	分散剤	溶剤／重合性 単量体	アミン 化合物	高分子 化合物	界面活性 剤
実施例 1	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(1) 5質量部	水 100質量部			
実施例 2	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(1) 1質量部	水 100質量部			
実施例 3	CNT 0.05質量部	(メタ)アクリル系重合体(1) 1質量部	水 100質量部			
実施例 4	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 5質量部	メタノール 100質量部			
実施例 5	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 1質量部	メタノール 100質量部			
実施例 6	CNT 0.05質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 1質量部	メタノール 100質量部			
実施例 7	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(1) 5質量部	水 100質量部	16質 量部		
実施例 8	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(1) 5質量部	水 100質量部		PVP 1質量 部	
実施例 9	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(1) 5質量部	水 100質量部			DBS 0.1質 量部
実施例 10	CNT 0.05質量部	PAMPS 5質量部	水 100質量部			
実施例 11	CNT 0.1質量部	P (AMPS/AN) 5質量部	DMAC 100質量部			

[0119] (実施例12)

ナノ物質含有組成物12:

上記製造例2の(メタ)アクリル系重合体(2)5質量部、カーボンナノチューブ0.05質量部を、上記調製例1の重合性単量体(1)100質量部に加え、室温にて混合し、

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イソプロピルエーテル (商品名: セイクオールBIP、精工化学 (株) 製、以下BIPとも記載する。) 1.5質量部を添加し、ナノ物質含有組成物12を得た。

[0120] (実施例13)

ナノ物質含有組成物13:

実施例12に更に上記製造例3のアミン化合物16質量部を添加する以外は実施例12と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物11を得た。

[0121] (実施例14)

ナノ物質含有組成物14:

実施例13のカーボンナノチューブを0.1質量部にする以外は実施例13と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物14を得た。

[0122] (実施例15)

ナノ物質含有組成物15:

上記製造例2の(メタ)アクリル系重合体(2)1質量部、カーボンナノチューブ0.05質量部、上記製造例3のアミン化合物8質量部を、上記調製例1の重合性単量体(2)100質量部に加え、室温にて混合し、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BIP1.5質量部を添加し、ナノ物質含有組成物15を得た。

[0123] (実施例16)

ナノ物質含有組成物16:

実施例13に更にメタノール10質量部を添加する以外は実施例13と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物16を得た。

[0124] 以下の表2に実施例12から実施例16のナノ物質含有組成物の組成を示す。

[表2]

	ナノ物質	分散剤	溶剤／重合性単量体	アミン化合物	重合開始剤
実施例 12	CNT 0.05質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 5質量部	重合性単量体 (1) 100質量部		BIP 1.5質量部
実施例 13	CNT 0.05質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 5質量部	重合性単量体 (1) 100質量部	アミン化合物 16質量部	BIP 1.5質量部
実施例 14	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 5質量部	重合性単量体 (1) 100質量部	アミン化合物 16質量部	BIP 1.5質量部
実施例 15	CNT 0.05質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 1質量部	重合性単量体 (2) 100質量部	アミン化合物 8質量部	BIP 1.5質量部
実施例 16	CNT 0.1質量部	(メタ)アクリル系重合体(2) 1質量部	重合性単量体 (2) 100質量部 メタノール 10質量部	アミン化合物 16質量部	BIP 1.5質量部

[0125] (比較例1)

ナノ物質含有組成物17:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体(1)を除く以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物17を得た。

[0126] (比較例2)

ナノ物質含有組成物18:

比較例1のカーボンナノチューブを0.05質量部にする以外は比較例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物18を得た。

[0127] (比較例3)

ナノ物質含有組成物19:

比較例1に界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1質量部を添加する以外は比較例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物19を得た。

[0128] (比較例4)

ナノ物質含有組成物20:

比較例3のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを5質量部にする以外は比較例3と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物20を得た。

[0129] (比較例5)

ナノ物質含有組成物21:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体(1)をポリアニリンスルホン酸5質量部にする以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物21を得た。

[0130] (比較例6)

ナノ物質含有組成物22:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体(1)をポリスチレンスルホン酸ナトリウム5質量部にする以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物22を得た。

[0131] (比較例7)

ナノ物質含有組成物23:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体(1)をデモールN(花王株式会社製)5質量部にする以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物23を得た。

[0132] (比較例8)

ナノ物質含有組成物24:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体(1)をデモールN(花王株式会社製)1質量部にする以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物24を得た。

[0133] (比較例9)

ナノ物質含有組成物25:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体(1)をPVP K-15(五協産業株式会社製)5質量部にする以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物25を得た。

[0134] (比較例10)

ナノ物質含有組成物26:

実施例1の(メタ)アクリル系重合体(1)をPVP K-15(五協産業株式会社製)1質量部にする以外は実施例1と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物2426を得た。

[0135] (比較例11)

ナノ物質含有組成物27:

実施例4の(メタ)アクリル系重合体(2)を比較製造例1のポリメタクリル酸ジメチルアミノメチル5質量部にする以外は実施例4と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物27を得た。

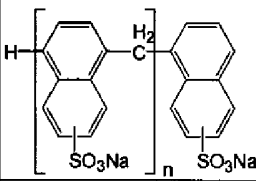
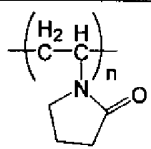
[0136] 以下の表3に比較例1から比較例11のナノ物質含有組成物の組成を示す。

[表3]

	ナノ物質	分散剤	溶剤	界面活性剤
比較例 1	CNT 0.1 質量部		水 100 質量部	
比較例 2	CNT 0.05 質量部		水 100 質量部	
比較例 3	CNT 0.1 質量部		水 100 質量部	DBS 1%
比較例 4	CNT 0.1 質量部		水 100 質量部	DBS 5%
比較例 5	CNT 0.1 質量部	ポリアニリンスルホン酸 5 質量部	水 100 質量部	
比較例 6	CNT 0.1 質量部	ポリスチレンスルホン酸 5 質量部	水 100 質量部	
比較例 7	CNT 0.1 質量部	デモールN 1 質量部	水 100 質量部	
比較例 8	CNT 0.1 質量部	デモールN 5 質量部	水 100 質量部	
比較例 9	CNT 0.1 質量部	PVP K-15 1 質量部	水 100 質量部	
比較例 10	CNT 0.1 質量部	PVP K-15 5 質量部	水 100 質量部	
比較例 11	CNT 0.1 質量部	ポリメタクリル酸ジメチ ルアミノメチル 5 質量部	メタノール 100 質量部	

[0137] 表3中のデモールN(花王株式会社製)及びPVP K-15(五協産業株式会社製)は以下の表4の通り。

[表4]

	組成	構造式
デモールN	β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩	
PVP K-15	ポリビニルピロリドン	

[0138] (比較例12)

ナノ物質含有組成物28:

実施例10の(メタ)アクリル系重合体(2)を除く以外は実施例10と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物28を得た。

[0139] (比較例13)

ナノ物質含有組成物29:

実施例10の(メタ)アクリル系重合体(2)をデモールN(花王株式会社製)5質量部にする以外は実施例10と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物3029を得た。

[0140] (比較例14)

ナノ物質含有組成物30:

実施例10の(メタ)アクリル系重合体(2)をPVP K-15(五協産業株式会社製)5質量部にする以外は実施例10と同様にサンプルを調製し、ナノ物質含有組成物30を得た。

[0141] 以下の表5に比較例12から比較例14のナノ物質含有組成物の組成を示す。

[表5]

	ナノ物質	分散剤	溶剤	アミン化合物	重合開始剤
比較例 12	CNT 0.05質量部		重合性単量体 (1) 100質量部		BIP 1.5質量部
比較例 13	CNT 0.05質量部	デモールN 5質量部	重合性単量体 (1) 100質量部		BIP 1.5質量部
比較例 14	CNT 0.05質量部	PVP K-15 5質量部	重合性単量体 (1) 100質量部		BIP 1.5質量部

[0142] <評価方法>

(溶液状態の目視観察)

実施例及び比較例で得られたナノ物質含有組成物の溶液状態を分散処理直後、及び1日静置後に目視で観察した。

○:溶液状態で目視上均一な組成物。

×:溶液状態で目視上不均一な組成物。

[0143] (複合体の評価)

実施例1(ナノ物質含有組成物1)から実施例11(ナノ物質含有組成物11)、比較例1(ナノ物質含有組成物17)から比較例11(ナノ物質含有組成物27):

該組成物をガラス基板にバーコーター法(バーコートNo. 3使用)により塗布し、80℃で5分間乾燥させ、複合体を形成し、外観観察後、全光線透過率と表面抵抗値を測定した。

[0144] 実施例12(ナノ物質含有組成物12)から実施例13(ナノ物質含有組成物13)、実施例16(ナノ物質含有組成物16)、比較例12(ナノ物質含有組成物28)から比較例14(ナノ物質含有組成物30):

該組成物を、アクリル樹脂板(厚さ3mm)上に滴下し、その上に厚さ50 μ mのPETフィルム(帝人(株)製)を配置し、JIS硬度30° のゴムロームにてしごき、該組成物の

厚さを30 μm に設定した。その後、出力40Wの蛍光紫外線ランプ((株)東芝製、FL40BL)の下10cmの位置を、PETフィルム面を上にして、0.8m/分のスピードで通過させ、該組成物を前硬化させた後、PETフィルムを剥離した。ついで、出力30W/cmの高圧水銀灯の下20cmの位置を、塗膜を上にして0.8m/cmのスピードで通過させ、該組成物を硬化させることにより、表面に硬化膜を有する複合体を得た。得られた複合体は外観観察後、全光線透過率と表面抵抗値を測定した。

[0145] 実施例14(ナノ物質含有組成物14)から実施例15(ナノ物質含有組成物15):

該組成物を、鏡面を有するステンレス板の鏡面側に滴下し、その上に厚さ50 μm のポリエチレンテレフタレート(以下PETとも記載する)製の2軸延伸フィルム(帝人(株)製)を配置し、JIS硬度30°のゴムロームにてしごき、該組成物の厚さを30 μm に設定した。その後、出力40Wの蛍光紫外線ランプ((株)東芝製、FL40BL)の下10cmの位置を、PETフィルム面を上にして、0.8m/分のスピードで通過させ、該組成物を前硬化させた後、PETフィルムを剥離した。ついで、出力30W/cmの高圧水銀灯の下20cmの位置を、塗膜を上にして、0.8m/cmのスピードで通過させ、該組成物を硬化させ、硬化膜を形成した。硬化膜が形成された2枚のステンレス板を、硬化膜が内側になるように対向させ、周囲を軟質塩化ビニル樹脂製のガスケットで封じ、注型重合用の型を作製した。この注型重合用の型に、重合率20質量部のメタクリル酸メチル部分重合体100質量部および2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.05質量部からなる重合性原料を注入し、対向するステンレス板の間隔を2mmに調整し、80℃水浴中で1時間、ついで130℃の空気炉で1時間重合した。冷却後ステンレス板から樹脂板を剥離することにより、表面に硬化膜を有する複合体を得た。得られた複合体は外観観察後、全光線透過率と表面抵抗値を測定した。

[0146] (表面抵抗値)

25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値の測定を行った。測定には表面抵抗値が108 Ω 以上の場合は二探針法(電極間距離:20mm)を用い、表面抵抗値が107 Ω 以下の場合は四探針法(各電極間距離:5mm)を用いた。

(全光線透過率)

全光線透過率(%)は日本電色製HAZEMETER NDH2000により測定した。

(複合体の外観観察)

目視に塗工により得られた複合体の製膜性、表面の均一性、色調を観察した。

(製膜性)

○:容易に均一な塗膜が製膜できた。

×:塗工しても塗膜が形成できなかった。

(均一性)

○:表面に凝集物が観察されない均一な複合体。

×:表面でカーボンナノチューブが凝集し不均一な複合体。

[0147] 以下の表6に実施例1から実施例11、表7に比較例1から比較例11のナノ物質含有組成物及び塗膜の評価結果を示す。

[表6]

	溶液 状態	溶液状態 (1日後)	表面抵抗値 (Ω)	全光線 透過率 (%)	塗膜の外観			
					製膜 性	均一 性	色調	備考
実施例 1	○	○	6.5×10^6	80	○	○	無色	
実施例 2	○	○	3.2×10^6	82	○	○	無色	
実施例 3	○	○	1.3×10^9	90	○	○	無色	
実施例 4	○	○	2.5×10^9	87	○	○	無色	
実施例 5	○	○	2.7×10^6	88	○	○	無色	
実施例 6	○	○	4.8×10^{13}	90	○	○	無色	
実施例 7	○	○	2.9×10^8	90	○	○	無色	
実施例 8	○	○	8.0×10^7	87	○	○	無色	
実施例 9	○	○	1.8×10^8	92	○	○	無色	
実施例 10	○	○	2.3×10^6	85	○	○	無色	
実施例 11	○	○	1.7×10^{11}	86	○	○	無色	

[表7]

	溶液 状態	溶液状態 (1日後)	表面抵抗値 (Ω)	全光線 透過率 (%)	塗膜の外観			
					製膜 性	均一 性	色調	備考
比較例 1	×	×	(*)	(*)	×			製膜で きず
比較例 3	○	○	(*)	(*)	×			製膜で きず
比較例 4	○	○	(*)	(*)	×			製膜で きず
比較例 5	○	○	3.8×10^6	72	○	○	黄色	分散剤 による 着色
比較例 6	○	○	1.5×10^{13}	58	○	×	黒色 ムラ	CNT が凝集
比較例 7	○	×	3.5×10^9	78	○	×	黒色 ムラ	CNT が凝集
比較例 8	○	×	4.3×10^{10}	80	○	×	黒色 ムラ	CNT が凝集
比較例 9	×	×	$> 1.0 \times 10^{14}$	57	○	×	黒色 ムラ	CNT が凝集
比較例 10	×	×	$> 1.0 \times 10^{14}$	68	○	×	黒色 ムラ	CNT が凝集
比較例 11	×	×	$> 1.0 \times 10^{14}$	55	×	×	黒色 ムラ	CNT が凝集

(*) : 製膜性不良のため、表面抵抗値及び全光線透過率の測定は実施できなかった。

[0148] 以下の表8に実施例12から実施例16、及び比較例12から比較例14のナノ物質含有組成物及び積層体の評価結果を示す。

[表8]

	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			備考
					製膜 性	均一 性	色調	
実施例 12	○	○	1.5×10^8	89	○	○	無色	
実施例 13	○	○	1.3×10^9	90	○	○	無色	
実施例 14	○	○	4.3×10^7	81	○	○	無色	
実施例 15	○	○	4.4×10^{10}	90	○	○	無色	
実施例 16	○	○	2.5×10^8	82	○	○	無色	
比較例 12	×	×	$> 1.0 \times 10^{14}$	(*1)	○	×		(*3)
比較例 13	○	×	2.7×10^{11} (*2)	70	○	×	黒色 ムラ	CNT が凝集
比較例 14	○	×	$> 1.0 \times 10^{14}$	(*1)	○	×		(*3)

(*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が除去されたため、全光線透過率は測定しなかった。

(*2):測定点によるばらつきが大きい。

(*3):ゴムロールでしごいて製膜した際に、凝集したCNTが除去されたため、CNTを含まない塗膜となった。

産業上の利用可能性

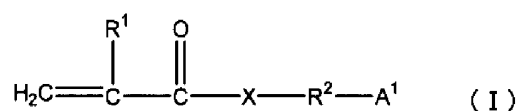
[0149] 本発明のナノ物質含有組成物は、塗布、スプレー、キャスト、ディップ等の簡便な塗工手法を用いることにより各種帯電防止剤、コンデンサー、電気二重層キャパシタ、電池、燃料電池及びその高分子電解質膜、電極層、触媒層、ガス拡散層、ガス拡散

電極層、セパレーターなどの部材、EMIシールド、化学センサー、表示素子、非線形材料、防食剤、接着剤、繊維、紡糸用材料、帯電防止塗料、防食塗料、電着塗料、メッキプライマー、静電塗装用導電性プライマー、電気防食、電池の蓄電能力向上などの用途に適用可能である。また、本発明の複合体は、半導体、電器電子部品などの工業用包装材料、半導体製造のクリーンルームなどで使用される透明導電性樹脂板、オーバーヘッドプロジェクタ用フィルム、スライドフィルムなどの電子写真記録材料等の帯電防止フィルム、透明導電性フィルム、オーディオテープ、ビデオテープ、コンピュータ用テープ、フロッピーディスクなどの磁気記録用テープの帯電防止、電子デバイスのLSI配線、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)の電子銃(源)及び電極、水素貯蔵剤、更に透明タッチパネル、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイの入力及び表示デバイス表面のディスプレイ保護板、前面板、帯電防止や透明電極、透明電極フィルム、有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する発光材料、バッファ材料、電子輸送材料、正孔輸送材料及び蛍光材料、熱転写シート、転写シート、熱転写受像シート、受像シートとして利用される。

請求の範囲

- [1] ナノ物質(a)、下記一般式(I)で表される(メタ)アクリル系単量体に由来する単位を含む(メタ)アクリル系重合体(b)及び溶剤(c)を含有するナノ物質含有組成物。

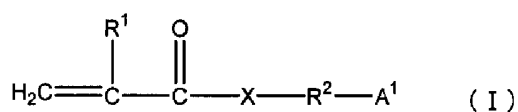
[化1]



(式(I)中、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ を表し、 R^2 は、炭素数1～24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表し、 A^1 は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基からなる群から選ばれる1種を表す。)

- [2] さらに、アミン化合物(d)を含有することを特徴とする請求項1記載のナノ物質含有組成物。
- [3] ナノ物質(a)、下記一般式(I)で表される(メタ)アクリル系単量体に由来する単位を含む(メタ)アクリル系重合体(b)、及び重合性単量体(i-1)を含有するナノ物質含有組成物。

[化2]



(式(I)中、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ を表し、 R^2 は、炭素数1～24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表し、 A^1 は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基からなる群から選ばれる1種を表す。)

- [4] さらに、重合開始剤(i-2)を含有することを特徴とする請求項3記載のナノ物質含有組成物。

- [5] さらに、アミン化合物(d)を含有することを特徴とする請求項3記載のナノ物質含有組成物。
- [6] ナノ物質(a)、(メタ)アクリル系重合体(b)及び溶剤(c)を混合してナノ物質含有組成物を製造する際に、超音波を照射することを特徴とする請求項1記載のナノ物質含有組成物の製造方法。
- [7] ナノ物質(a)、(メタ)アクリル系重合体(b)及び重合性単量体(i-1)を混合してナノ物質含有組成物を製造する際に、これらに超音波を照射することを特徴とする請求項3記載のナノ物質含有組成物の製造方法。
- [8] 基材の少なくとも一つの面上に、請求項1記載のナノ物質含有組成物を塗工し、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、請求項3記載のナノ物質含有組成物を塗工し、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ことを特徴とする複合体の製造方法。
- [10] 型の内面に、請求項3記載のナノ物質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。
- [11] 基材の少なくとも一つの面上に、請求項1記載のナノ物質含有組成物を塗工し、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。
- [12] 基材の少なくとも一つの面上に、請求項3記載のナノ物質含有組成物を塗工し、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。
- [13] 型の内面に、請求項3記載のナノ物質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。
- [14] 全光線透過率が50%以上であることを特徴とする請求項11～請求項13のいずれか一項に記載の複合体。

- [15] 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11～請求項13のいずれか一項に記載の複合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/14 (2006.01), **B05D7/24** (2006.01), **B32B27/30** (2006.01), **C08K3/00** (2006.01), **C08K5/54** (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)

C08L33/14 (2006.01), **B05D7/24** (2006.01), **B32B27/30** (2006.01), **C08K3/00** (2006.01), **C08K5/54** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/000916 A2 (NANOPHASE TECHNOLOGIES CORP.), 31 December, 2003 (31.12.03), Claims; description, page 5, table 1; page 6, table 2; page 8, table 3 & AU 2003272186 A1 & EP 1481020 A2 & US 2004/258608 A1 & JP 2005-519761 A	1
X	JP 2003-12444 A (L'Oreal), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0034], [0046] & FR 2825630 A1 & US 2003/031643 A1 & EP 1297823 A2	1

☒ 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
06 December, 2005 (06.12.05)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016588

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 2004-26963 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1
A	JP 2004-168937 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-15
E,A	JP 2005-313070 A (Kao Corp.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C08L33/14 (2006.01), B05D7/24 (2006.01), B32B27/30 (2006.01), C08K3/00 (2006.01), C08K5/54 (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. C08L33/14 (2006.01), B05D7/24 (2006.01), B32B27/30 (2006.01), C08K3/00 (2006.01), C08K5/54 (2006.01)			
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 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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)			
CA (STN), REGISTRY (STN)			
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	WO 2004/000916 A2 (NANOPHASE TECHNOLOGIES CORPORATION) 2003. 12. 31, 特許請求の範囲, 明細書 5 頁の表 1、6 頁の表 2、8 頁の表 3 & AU 2003272186 A1 & EP 1481020 A2 & US 2004/258608 A1 & JP 2005-519761 A	1	
X	JP 2003-12444 A (ロレアル) 2003. 01. 15, 特許請求の範囲, 段落 [0001], [0034], [0046] & FR 2825630 A1 & US 2003/031643 A1 & EP 1297823 A2	1	
☒ 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 06. 12. 2005		国際調査報告の発送日 20. 12. 2005	
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) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 8930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-26963 A (三井化学株式会社)2004. 01. 29, 特許請求の範囲, 段落[0016] (ファミリーなし)	1
A	JP 2004-168937 A (三菱レイヨン株式会社)2004. 06. 17, 特許請求の 範囲, 段落[0001] (ファミリーなし)	1-15
E, A	JP 2005-313070 A (花王株式会社)2005. 11. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15