



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ C08L 79/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 86/ 05194</p> <p>(43) 国際公開日 1986年9月12日 (12. 09. 86)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00120 (22) 国際出願日 1986年3月7日 (07. 03. 86) (31) 優先権主張番号 特願昭60-44728 特願昭60-44729 (32) 優先日 1985年3月8日 (08. 03. 85) 1985年3月8日 (08. 03. 85) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA)(JP/JP) 〒105 東京都港区芝大門一丁目13番9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) 小林征男 (KOBAYASHI, Yukio)(JP/JP) 〒229 神奈川県相模原市高根2-10-3 Kanagawa, (JP) 武内正隆 (TAKEUCHI, Masataka)(JP/JP) 〒211 神奈川県川崎市中原区北谷町95-1 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 青木 朗, 外(AOKI, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), NL (欧州特許), US, 添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: CONDUCTIVE POLYMER SOLUTION AND PROCESS FOR PRODUCING CONDUCTIVE ARTICLES FROM THE SOLUTION

(54) 発明の名称 導電性重合体溶液および該溶液から導電性物品の製造



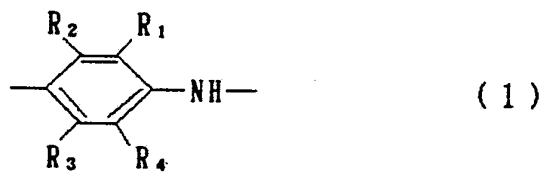
(I)

(57) Abstract

A polymer solution comprising a polymer containing at least 50 mol % of repeating units represented by general formula (I), (wherein R₁ to R₄ may be the same or different and each represents a hydrogen atom or a C₁₋₅ alkyl or alkoxy group, provided that all of R₁ to R₄ do not represent a hydrogen atom at the same time), a dopant, and an organic solvent has a high conductivity, and is useful as an electrolytic solution of a cell, capacitor, etc. Articles obtained by molding the solution and removing the organic solvent from the obtained molding have also high conductivity and are useful as various electronic parts.

(57) 要約

一般式 (1)



〔式中、 $R_1 \sim R_4$ は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはアルコキシ基である。但し、 $R_1 \sim R_4$ のすべてが同時に水素原子であることはない。〕

で表わされる繰返し単位を少くとも 50 モル%含有する重合体、ドーパント及び有機溶剤からなる重合体溶液は高い導電性を有し、電池電解液、コンデンサー電解液等として有用である。この溶液を成形し、成形物から有機溶剤を除去して得られる物品も高い導電性を有し、各種電子部品として有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を固定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

明 細 書

導電性重合体溶液および該溶液から導電性物品の製造

5 技術分野

本発明は、導電性重合体溶液に関し、更に詳しくは、特定のアニリン誘導体の酸化重合体、ドーパント及び有機溶剤からなる、電池電解液、コンデンサー電解液、等として有用な導電性重合体溶液に関する。さらに、本発明は、電磁波遮蔽材、太陽電池、接合素子、エレクトロクロミック素子等の電気・電子部品として有用な導電性物品、ならびに、上記重合体溶液から該導電性物品を製造する方法に関する。

背景技術

15 高分子物質にドーパントをドーピングして導電性高分子を得ることは知られており、特にポリアセチレンまたはポリパラフェニレンについては詳しく研究されている。ポリアセチレンにアクセプターとして AsF_5 等、またドナーとしてナトリウム等をドーピングすることによって、各々p形及びn形の導電性高分子が得られることは知られている。更に、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオフェン、ポリピロール及びポリアニリンから、種々のドーパントを選択して用い、電気絶縁体または半導体から金属的領域迄の導電性を示す導電性高分子が得られることが知られており、ドーパントの種類及びその用いる量を調整することによって、その導電性を任意に制御

20

25

できることが明らかにされている。

しかして、これらの導電性高分子は、太陽電池、電極、またはエレクトロクロミック素子等の用途に用いられるものとして期待されている。

5 また、これら公知の導電性高分子は、自動車にコンピューターによる制御が使用され始めたことから、電磁波遮蔽用等に広い用途が期待され、また各種接合素子、その他の電子機器への応用が期待されている。

10 しかしながら、従来公知の上記導電性高分子のうち、例えば、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール及びポリアニリン等はこれら高分子自体及びそのドーピング生成物の両者を一度に溶解する溶剤がない。また、ポリパラフェニレンスルフィド及びそのドーピング生成物では、
15 両者を溶解する溶剤として AsF_3 を用いることができることが知られている（特開昭59-11324号）が、 AsF_3 は毒性が高く、更にポリマー溶液の電気伝導度は空気中で急激に低下するという特性を有しているため、生成物は導電性を有する物品として使用し難い。

20 上記のごとく、従来公知の導電性高分子は、ある種の導電性高分子を除いては一般に不溶不融であるため、溶解または溶融して任意の形状と肉厚を有する導電性物品を製造する可能性が制限され、またその用途も自ずから限定される。このことは導電性高分子の種々の応用を研究する上において障害となっており、各方面からこれら障害の解決が望まれていた。

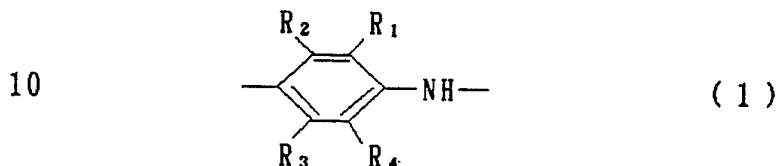
25 従って、本発明の目的は、上記従来欠点を解決し、電気

伝導度が高く、空気中での安定性が良好であり、しかも使用上の安全性にすぐれた導電性重合体溶液を提供するにある。

さらに、他の目的は、任意の形状と肉厚を有し、しかも電気伝導度が高く、空気中での安定性にすぐれた導電性重合体物品を提供するにある。

発明の開示

本発明は、その一面において、下記一般式(1)



[式中、 $R_1 \sim R_4$ は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基またはアルコキシ基である。但し、 $R_1 \sim R_4$ のすべてが同時に水素原子であることはない。]

15 で表わされる繰返し単位を少なくとも50モル%含有する重合体、ドーパント及び有機溶剤からなる導電性重合体溶液を提供する。

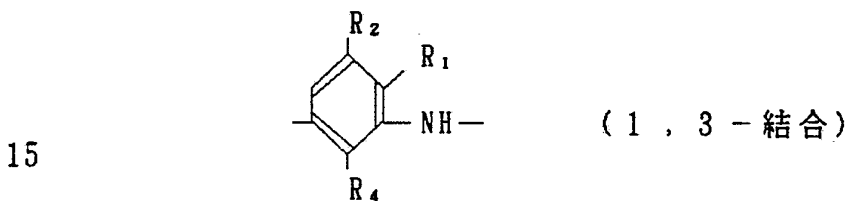
20 本発明は、他の一面において、上記一般式(1)で表わされるアニリン誘導体の酸化重合体およびドーパントからなる導電性物品を提供するにある。

本発明は、さらに他の一面において、上記導電性重合体溶液を成形し、得られた成形品から有機溶剤を除去することからなる導電性物品の製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明において用いられるアニリン誘導体の酸化重合体は、
 一般式(1)で示される繰り返し単位を少なくとも50モル
 %含有する有機溶剤可溶の重合体である。一般式(1)で示
 5 される繰り返し単位が50モル%未満では、電気伝導度が充
 分でない。

上記酸化重合体は、後述するように一般式(2)で表わさ
 れるアニリン誘導体を重合して得られるが、この重合によっ
 て生成する重合体は一般式(1)で示される1,4-結合をも
 10 つ単位の他に、下記式で示される1,3-結合および1,
 2-結合のような異種結合をもつ単位、ならびに何らかの副
 反応で置換基がはずれた単位を含み得る。

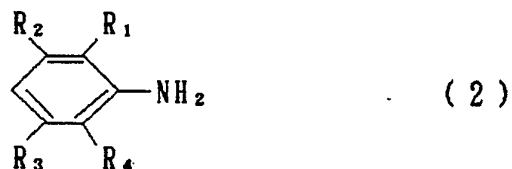


20 一般式(1)で示される1,4-結合をもつ単位でない単位
 の含有量は50モル%未満でなければならない。この含有量
 が大きいと重合体の電気伝導度が不十分となるからである。

また、上記酸化重合体の重合度は一般に3~2,000の範囲
 である。

25 本発明において用いられるアニリン誘導体の酸化重合体は、
 下記一般式(2)で表わされるアニリン誘導体を重合して得

られる。



- 5 [但し、 $R_1 \sim R_4$ は前記一般式 (1) と同じである。]
- 一般式 (2) で表わされるアニリン誘導体は、その一種または二種以上を用いて重合することができる。
- 一般式 (2) で表わされる p 位に置換基を有しないアニリン誘導体の具体例としては、2-メトキシ-アニリン、3-
- 10-メトキシ-アニリン、2,3-ジメトキシ-アニリン、2,5-ジメトキシ-アニリン、3,5-ジメトキシ-アニリン、2,6-ジメトキシ-アニリン、2-エトキシ-アニリン、2-エトキシ-3-メトキシ-アニリン、3-エトキシ-アニリン、2,3-ジエトキシ-アニリン、2,5-ジエトキシ-
- 15-アニリン、2,6-ジエトキシ-アニリン、3,5-ジエトキシ-アニリン、2,6-ジエトキシ-アニリン、2-メトキシ-3-エトキシ-アニリン、2-メトキシ-5-エトキシ-アニリン、2,3,6-トリメトキシ-アニリン、2,3,5-トリメトキシ-アニリン、2,3,5,6-テ
- 20-トラメトキシ-アニリン、2,3,5,6-テトラエトキシ-アニリン、2,3-ジメチル-アニリン、2-メチル-3-メトキシ-アニリン、2,3,5,6-テトラメチル-アニリン、2-メチル-5-メトキシ-アニリン、3,5-ジメチル-アニリン等をあげることができるが、必ずしもこれ
- 25らに限定されるものではない。前記のアニリン誘導体のうち

でも、2ヶ以上の置換基を有するものが好ましく、特に2ヶ以上のアルコキシ基置換を有するアルコキシアニリンの酸化重合体が有機溶剤への溶解性が良好で、かつ電気伝導性も高いところから好ましく用いることができる。

- 5 アニリン誘導体の酸化重合体は、いかなる方法で製造されたものであってもよい。アニリン誘導体の酸化重合体としては、アニリン誘導体の酸化重合体、アニリン誘導体の酸化重合体の製造後にドーパントをドーブしたドーパント含有酸化重合体及びドーパントの存在下にアニリン誘導体を酸化重合して得られるドーパント含有酸化重合体等があげられる。

- 10 上記アニリン誘導体の酸化重合体のうち、予めドーパントを含有する酸化重合体であれば、本発明の導電性重合体溶液の調製時にさらにドーパントを配合する必要がないので好ましいが、アニリン誘導体の酸化重合体中に含有されるドーパントの量によっては導電性重合体溶液の調製時にさらにドーパントを配合してもよい。

ドーパントがドーブされたアニリン誘導体の酸化重合体は、アニリン誘導体を電気化学的または化学的に酸化重合することによって製造することができる。

- 20 電気化学的重合の場合には、アニリン誘導体の重合は陽極酸化により行われ、約0.01~50 mA/cm²、電解電圧は通常1~300 Vの範囲で、定電流法、定電圧法及びそれ以外のいかなる方法をも用いることができる。重合は水溶液中、アルコール溶媒中またはこれらの混合溶媒中で行われるが、好ましくは水溶液中で行うのがよい。アルコールは生成する酸化重
- 25

合体が溶解しても、また溶解しなくても良い。用いるアルコールは、アニリン誘導体の種類によってかわってくるが、通常、メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等が用いられる。

好適な電解液のpHは特に制限はないが、好ましくはpHが3以下、特に好ましくはpHが2以下である。pH調節に用いる酸の具体例としてはHCl、 HBF_4 、 CF_3COOH 、 H_2SO_4 及び HNO_3 等をあげることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記アニリン誘導体を電気化学的方法で重合する際に用いるドーパントとしては、 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 、 F^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 IO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 SiF_6^- 、 AsF_6^- 、 FSO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 及び NO_3^- 等の基を含有する塩が用いられ、得られる酸化重合体はこれらのアニオンをp型ドーパントとして含有したものと得られる。

これらの塩は、カチオンとして例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン及び4級アンモニウムイオンを含有する。

かくして得られる酸化重合体中には、通常10~90モル% (モノマー単位当り) のアニオンがドーパントとして含まれる。

電気化学的方法によれば、通常酸化重合体は陽極上に黒色の重合体として析出するので、これを洗浄剥離して乾燥した後、有機溶剤に溶解する。

化学的重合の場合には、例えばアニリン誘導体を水溶液中で酸化性強酸により、または強酸と過酸化物例えば過硫酸カリウムの組合せにより酸化重合させることができる。この方法によって得られる酸化重合体は、粉末状で得ることができるので、これを分離乾燥して用いることができる。この場合にも、酸化重合体は対応するア^オニリンがドーブした状態で得られる。得られる酸化重合体中には、通常10~90モル%（モノマー単位当り）のアニオンがドーバントとして含まれる。分離乾燥して得られたアニリン誘導体の酸化重合体は、該重合体
5
10
15
20

本発明の導電性重合体溶液は次の方法によって調製することができる。（i）電気化学的酸化重合で得られたアニオンがドーブした酸化重合体を有機溶剤に溶解する方法、（ii）化学的酸化重合で得られたアニオンがドーブした酸化重合体を有機溶剤に溶解する方法、（iii）化学的に合成したアニオンがドーブしていない酸化重合体にドーバントを化学的または電気化学的にドーブして有機溶剤に溶解する方法、（iv）化学的に合成したアニオンがドーブしていない酸化重合体を有機溶剤に溶解し、この溶液にドーバントを添加する方法。
25

本発明において用いられるドーバントとしては、アニリン誘導体の酸化重合の際に用いられる前記ドーバントと同様なものが用いられる。

ドーバントの配合量は、用いるアニリン誘導体の酸化重合

体が予めドーパントを含んでいるか、または含んでいないかによって異なるので一概には決められないが、通常はアニリン誘導体の酸化重合体中のドーパントの割合が10~90モル% (モノマー単位当り) になるように配合される。

- 5 アニリン誘導体の酸化重合体を溶解するに用いられる有機溶剤は、用いるアニリン誘導体の酸化重合体の種類により異なるので、具体的に規定することはできないが、アニリン誘導体の酸化重合体が溶解するものであればよく、脂肪族及び芳香族のケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、ニ
10 トリル類、カーボネート類、カルボン酸類、ハロゲン化合物、スルホラン系化合物、ニトロ化合物、スルホキシド類、ラクタム類、ラクトン類、飽和及び不飽和の複素環式化合物等をあげることができる。

- 脂肪族及び芳香族のケトン類としては、アセトン、ジエチ
15 ルケトン、メチルプロピルケトン、ヒドロキシアセトン、メトキシアセトン、フェニルアセトン、4-フェニルブタノン-2等；エーテル類としては、テトラヒドロフラン、ジオキサ
 サン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-エチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、メチル
20 グルコール、アニソール、1,2-ジメトキシベンゼン、1,4-ジメトキシベンゼン、1,3-ジオキサラン等；エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、トリメチルオルト
 ホルメート、シュウ酸エチル、トリメチルリン酸エステル等；アミド類としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、
25 ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ジメチル

アセトアミド、N-メチルプロピオアミド、ヘキサメチルホ
スホルアミド等；ニトリル類としては、アセトニトリル、バ
レロニトリル、ベンゾニトリル等；カーボネート類としては、
5 プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチル
カーボネート等；カルボン酸類としては、ギ酸、酢酸、安息
香酸、シュウ酸等；ハロゲン化合物としては、クロロホルム、
四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化ベン
10 ズイル、臭化ベンズイル、ベンゼンスルホニルクロライド、
ベンゼンスルホニルジクロリド、ベンゼンチオホスホニルジ
クロライド、メタンスルホニルクロライド、塩化アセチル、
ジメチルスルファミルクロライド、エチルオキサリルクロラ
イド、クロロスルホニルアセチルクロライド等；スルホラン
系化合物としては、スルホラン、3-メチル-スルホラン等；
15 ニトロ化合物としては、ニトロメタン、ニトロベンゼン等；
スルホキシド類としては、ジメチルスルホキシド等；ラクタ
ム類としては、N-メチルピロリドン等；ラクトン類として
は、 γ -ブチロラクトン等；飽和及び不飽和の複素環式化合
物としては、テトラヒドロチオフェン、3-メチル-2-オ
キサゾリドン、ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジ
20 メチルチアゾール、フラン等がそれぞれあげられる。

重合体溶液中のアニリン誘導体の酸化重合体濃度は特に制
限はないが、通常0.01~90重量%の範囲で用いられる。

このようにして得られる導電性重合体溶液の電気伝導度は
用いる酸化重合体の種類及び溶液中のアニリン誘導体の酸化
25 重合体濃度によって変化するが、通常 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ の範

困である。

上記導電性重合体溶液は、金属、半導体、合成樹脂、セラミック、紙、繊維等の各種固体表面に塗布、吹付け、沈積等によって、その表面をコーティングし、次いで有機溶剤を除去することにより、これらの物品に導電性被覆を有する導電性物品を製造することができる。

また、導電性重合体溶液は、バッチ式または連続的に流延乾燥して希望する厚さの導電性フィルムを製造することができる。

さらに導電性重合体溶液をダイから押出すことによって、導電性繊維またはフィルムを製造することができる。

同様に、導電性重合体溶液を種々の形のモールドに注型してモールド内の導電性重合体溶液から有機溶剤を除去することによってモールドの形をした導電性物品を製造することができる。

本発明においては、上記のごとき、固体物品の表面に導電性重合体の被覆の施されたもの、導電性フィルム、導電性繊維、注型品等を含めて導電性物品と称する。

有機溶剤を除去する方法には、特に制限はないが、通常行なわれている真空または減圧脱気、加熱乾燥、強制通風、風乾等の方法で行うことができる。

この様にして得られた導電性コーティング膜、繊維、注型品の電気伝導度は $10^{-5} \sim 10^2$ S/cmである。

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

ガラス製反応容器に、1.5モルの HBF_4 水溶液を20 ml、及び0.35モルの2,5-ジメトキシアニリンを入れ、 $\text{pH} < 1.0$ の水溶液を調製した。この水溶液に2 cmの間隔で各々その電極面積が10 cm^2 の2つの白金電極を挿入した後、攪拌下で20クロンの電氣量を流して電解酸化重合した。この際、陽極の白金電極上に黒色の酸化重合体が析出した。電解重合終了後、被覆された陽極を蒸留水で洗浄し、70℃で真空乾燥した。次いで、重合体を白金電極から剝離した。この重合体は、元素分析より、2,5-ジメトキシアニリン1モル当り0.45モルの BF_4^- がドーピングしていることが分った。赤外スペクトル、NMRよりこの重合体は一般式(1)の構造の繰り返し単位を80モル%以上含んでいた。

次いで、得られた重合体の一部をアセトニトリルに溶解して、重合体濃度が30重量%の重合体溶液を調製した。得られた重合体溶液の室温での電氣伝導度は、 $5.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、得られた重合体溶液を空気中に1ヶ月放置後、再度電氣伝導度を測定したところ $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ で、電氣伝導度はほとんど変化していなかった。

上記重合体の残部をアセトニトリルに溶解して、重合体濃度が10重量%の重合体溶液を調製した。得られた重合体溶液を硝子板上に塗布し、次いで真空脱気してキャストイング・フィルムを作成した。このフィルムの室温での電氣伝導度(直流四端子法)は、 $2.5 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であった。得られたフィルムを空気中に1ヶ月放置、再度電氣伝導度を測定した

ところ $2.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ で、電気伝導度はほとんど変化して
いなかった。

実施例 2～4

実施例 1 でアニリン誘導体として用いた 2,5-ジメトキシ
5 シーアニリンの代わりに表 1 に示したアニリン誘導体を用いた
以外は、実施例 1 と全く同様の方法で電解重合を行ない、重
合体濃度が 30 重量%の重合体溶液を作成した。得られた重
合体溶液の物性値を表 1 に示した。

10 なお、赤外スペクトル、NMRより、各々の重合体は一般式
(1) の構造の繰り返し単位を 80 モル%以上含んでいた。

別に、重合体濃度が 10 重量%の重合体溶液を作成し、さ
らにキャストイング・フィルムを得た。得られたキャストィ
ング・フィルムの物性値を表 1 に示した。

表 1

実施例 番号	アニリン 誘導体 の名称	BF ₄ ⁻ の ドープ量 (モル%)	30%重合体溶液の 電気伝導度		キャストイングフィルムの 電気伝導度	
			製造 直後 (S/cm)	1ヶ月空気 中に放置後 (S/cm)	製造 直後 (S/cm)	1ヶ月空気 中に放置後 (S/cm)
2	2,3,6- トリメトキシ- アニリン	52	7.7×10^{-3}	7.6×10^{-3}	5.4	4.8
3	2,6- ジエトキシ- アニリン	39	2.9×10^{-2}	3.0×10^{-2}	7.5×10^{-2}	6.2×10^{-2}
4	2-エトキシ- 3-メトキシ- アニリン	44	8.6×10^{-2}	8.7×10^{-2}	6.9×10^{-1}	6.1×10^{-1}

比較例

実施例 1 で用いた 2,5-ジメトキシ-アニリンの代りの
アニリンを用いた以外は、実施例 1 と全く同様の方法で電解
重合を行ないアニリンの酸化重合体を得たが、この重合体は
5 有機溶剤に不溶であった。

実施例 5

ポリ-2,5-ジメトキシ-アニリンの化学的合成

1. モノマーの精製：Ar 下、Zn 粉末を加えてエタノールで再結晶を行った。
- 10 2. 重合：1 ℓ の 4 つ口フラスコに、温度計、攪拌機、コンデンサーをつけ、これに 1 規定の HBF₄ 水溶液 500 ml を入れ、22℃ に氷冷した。

これに 33.62 g の 2,5-ジメトキシ-アニリン (0.2195
モル) を溶解した。

- 15 3. これに、攪拌下、過硫酸アンモニウム 11.5 g (0.05 モル) を固体のまま加えると、添加後 2 分以内にブルーに着色し始め、濃青色の沈殿が生じた。発熱反応なので、この間、氷冷により反応液は 22℃ に保った。

- 20 4. 1 時間反応させた後、反応液を濾過し、濾残を常圧下 42 % HBF₄ 水溶液 250 ml で 10 分間洗浄し、減圧で濾過した。さらに、この濾残を蒸留水 500 ml で 10 分間強い減圧で濾過した。

- 25 5. この生成物の元素分析、IR 測定より、実施例 1 の電解重合で得られたポリ-2,5-ジメトキシ-アニリンと同様の組成、構造をしていることがわかった。

また、元素分析の結果より、この酸化重合体は、2,5-ジメトキシ-アニリン1モル当り0.49モルの BF_4^- がドーピングしていることが分った。

5 上記の方法で得られた酸化重合体を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で濃度30%の重合体溶液を調製した。この重合体溶液の室温での電気伝導度は $4.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、得られた重合体溶液を空气中に1ヶ月放置後、再度電気伝導度を測定したところ $4.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

10 別に、上記の方法で得られた酸化重合体を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で濃度10%の重合体溶液を作成し、キャストイング・フィルムを得た。このキャストイング・フィルムの電気伝導度は $1.9 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であった。得られたフィルムを空气中に1ヶ月放置後、再度電気伝導度を測定したところ $1.8 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であった。

15 実施例6～8

実施例1で用いた HBF_4 に代えて表2に示す酸を用いた以外は実施例1と全く同様な方法で電解重合を行った。得られた重合体は一般式(1)の繰返し単位を80モル%以上含んでいた。

20 実施例1と同様に、重合体濃度が30重量%のアセトニトリル溶液を調製した。この重合体溶液の物性値を表2に示す。

別に、実施例1と同様に、重合体濃度が10重量%のアセトニトリル溶液を調製し、さらにキャストイングフィルムを得た。得られたキャストイングフィルムの物性値を表2に示す。

25

表 2

実施例 番 号	酸	ド-パント の ド-パ 量 (モル%)	30%重合体溶液の 電気伝導度		キャストフィルム の 電気伝導度	
			製 造 直 後 (S/cm)	1ヶ月空気 中に放置後 (S/cm)	製 造 直 後 (S/cm)	1ヶ月空気 中に放置後 (S/cm)
6	HCl	48	6.8×10^{-3}	6.3×10^{-3}	3.4×10^{-1}	1.2×10^{-1}
7	HClO ₄	47	3.2×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.5×10^{-1}	1.4×10^{-1}
8	H ₂ SO ₄	35	4.8×10^{-4}	4.3×10^{-4}	7.8×10^{-2}	7.5×10^{-2}

実施例 9

実施例 6 ~ 8 と同様に、2,5-ジメトキシアニリンの酸化重合体を10重量%含有するアセトニトリル溶液を調製し、これを市販のテフロンテープ（厚さ 100 μm）上に塗布し、真空脱気することにより機械的強度のすぐれた導電性テフロンテープを得た。このテープの電気伝導度は 2.8×10^{-2} S/cm であった。また、1ヶ月間空気中に放置後のテープの空気伝導度は 1.8×10^{-2} S/cm であった。

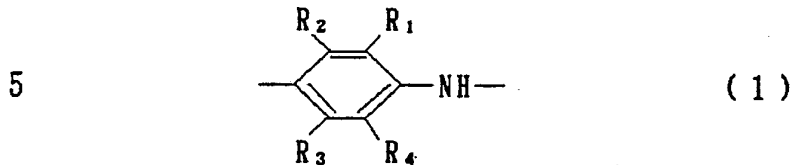
産業上の利用可能性

本発明の導電性重合体溶液は、無毒性で空気中での安定性にすぐれ、かつ高い電気伝導度を有しているから、電池電解液、コンデンサー電解液等として有用である。

また、上記導電性重合体溶液は、如何なる形状の導電性物品も容易に製造することができる。そして得られる導電性物品は、空气中で安定で、かつ高い電気伝導度を有しているから、電磁波遮蔽材料、太陽電池、接合素子、エレクトロクロミック素子等の電子部品として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 (1)



[式中、 $R_1 \sim R_4$ は異なっているても同一でもよく、水素原子、炭素数1~5のアルキル基またはアルコキシ基である。但し、 $R_1 \sim R_4$ のすべてが同時に水素原子であることはない。]

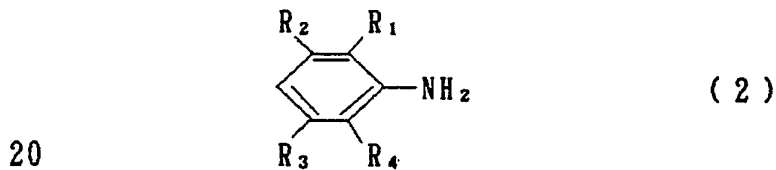
10

で表わされる繰返し単位を少くとも50モル%含有する重合体、ドーパント及び有機溶剤からなる導電性重合体溶液。

2. ドーパントの量が、重合体の繰返し単位に基づき10~90モル%である請求の範囲第1項記載の導電性重合体溶液。

15 3. 溶液中の重合体濃度が0.01~90重量%である請求の範囲第1項記載の導電性重合体溶液。

4. 重合体が一般式 (2)



(式中の $R_1 \sim R_4$ は一般式(1)と同じである。)

で表わされるアニリン誘導体の酸化重合体である請求の範囲第1項記載の導電性重合体溶液。

25 5. アニリン誘導体の酸化重合体が電解酸化重合法により製造された有機溶剤可溶のドーパント含有酸化重合体である、

請求の範囲第4項に記載の導電性重合体溶液。

6. アニリン誘導体の酸化重合体が酸化性強酸、または酸化性強酸と過酸化物の組合せによる化学的酸化重合法により製造された有機溶剤可溶のドーパント含有酸化重合体である、

5 請求の範囲第4項に記載の導電性重合体溶液。

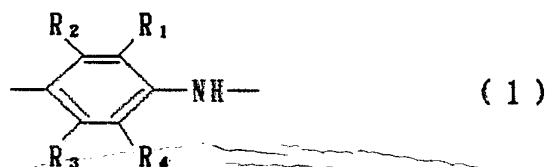
7. ドーパントが Cl^- , I^- , Br^- , F^- , BF_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , SbF_6^- , PF_6^- , SiF_6^- , AsF_6^- , HSO_4^- , FSO_4^- , SO_4^{2-} , $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^- 及び NO_3^- からなる群から選ばれる少なくとも1種の電子受容性ドーパントである、請求の範囲

10 第1項に記載の導電性重合体溶液。

8. 有機溶剤が脂肪族および芳香族系のケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、ニトリル類、カーボネート類、カルボン酸類、ハロゲン化物、スルホラン系化合物、ニトロ化合物類、スルホキシド類、ラクタム類、ラクトン類、飽和及び不飽和の複素環式化合物、またはこれらの2種以上の混合物である、請求の範囲第1項に記載の導電性重合体溶液。

15

9. 一般式(1)



20

[式中、 $R_1 \sim R_4$ は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数1~5のアルキル基またはアルコキシ基である。但し、 $R_1 \sim R_4$ のすべてが同時に水素原子であることはない。]

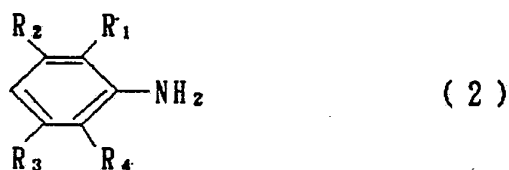
25 で示される繰り返し単位を少なくとも50モル%含有する重

合体およびドーパントからなる導電性物品。

10. ドーパントの量が、重合体の繰返し単位に基づき10～90モル%である請求の範囲第9項記載の導電性物品。

11. 重合体が一般式(2)

5



[式中、 $R_1 \sim R_4$ は一般式(1)と同じである。]

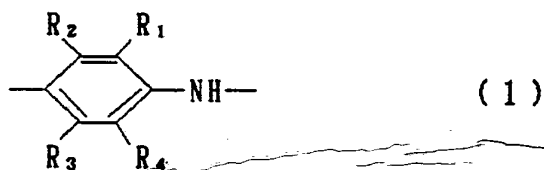
10 で表わされるアニリン誘導体の酸化重合体である請求の範囲第9項記載の導電性物品。

12. ドーパントが Cl^- , I^- , Br^- , F^- , BF_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , SbF_6^- , PF_6^- , SiF_6^- , AsF_6^- , HSO_4^- , FSO_4^- , SO_4^{2-} , $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^- 及び NO_3^- からなる群から選ばれる少なくとも1種の電子受容性ドーパントである、請求の範囲第9項に記載の導電性物品。

15

13. フィルムである請求の範囲第9項記載の導電性物品。

14. 一般式(1)



20

[式中、 $R_1 \sim R_4$ は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基またはアルコキシ基である。但し、 $R_1 \sim R_4$ のすべてが同時に水素原子であることはない。]

25

で示される繰返し単位を少なくとも50モル%含有する重

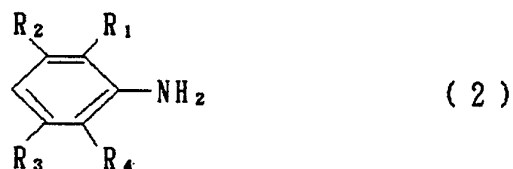
合体、ドーパント及び有機溶剤からなる導電性重合体溶液より物品を成形し、有機溶剤を除去することからなる導電性物品の製造方法。

5 15. 導電性重合体溶液中のドーパントの量が、重合体の繰返し単位に基づき10~90モル%である請求の範囲第14項記載の製造方法。

16. 導電性重合体溶液中の重合体濃度が0.01~90重量%である請求の範囲第14項記載の製造方法。

17. 重合体が一般式(2)

10



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は一般式(1)と同じである)

15 14項記載の製造方法。

18. アニリン誘導体の酸化重合体が電解酸化重合法により製造された有機溶剤可溶のドーパント含有酸化重合体である請求の範囲第17項に記載の製造方法。

20 19. アニリン誘導体の酸化重合体が酸化性強酸、または酸化性強酸と過酸化物の組合せによる化学的酸化重合法により製造された有機溶剤可溶のドーパント含有酸化重合体である請求の範囲第17項記載の製造方法。

25 20. ドーパントが Cl^- , I^- , Br^- , F^- , BF_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , SbF_6^- , PF_6^- , SiF_6^- , AsF_6^- , HSO_4^- , FSO_4^- , SO_4^{2-} , CF_3SO_3^- , CF_3COO^- 及び NO_3^- からなる群から選ばれる

少なくとも1種の電子受容性ドーパントである、請求の範囲第14項に記載の製造方法。

21. 有機溶剤が脂肪族および芳香族系のケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、ニトリル類、カーボネート類、
5 カルボン酸類、ハロゲン化物、スルホラン系化合物、ニトロ化合物類、スルホキシド類、ラクタム類、ラクトン類、飽和及び不飽和の複素環式化合物またはこれらの2種以上の混合物である請求の範囲第14項に記載の製造方法。

22. 有機溶剤を真空または減圧脱気、加熱乾燥、強風通風
10 または風乾によって除去する請求の範囲第14項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP86/00120

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴ C08L79/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08L79/00, C08G73/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 60-197729 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 7 October 1985 (07. 10. 85), & DE, A1, 3441011 & GB, A1, 2151242	1 - 22
A	JP, A, 60-197728 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 7 October 1985 (07. 10. 85), & DE, A1, 3441011 & GB, A1, 2151242	1 - 22
A	JP, A, 61-21129 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 29 January 1986 (29. 01. 86), (Family: none)	1 - 22
<p>¹⁶ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
May 12, 1986 (12. 05. 86)	June 2, 1986 (02. 06. 86)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08L79/00		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C08L79/00, C08G73/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 60-197729 (日東電気工業株式会社) 7. 10月. 1985 (07. 10. 85), &DE, A1, 3441011 & GB, A1, 2151242	1-22
A	JP, A, 60-197728 (日東電気工業株式会社) 7. 10月. 1985 (07. 10. 85), &DE, A1, 3441011 & GB, A1, 2151242	1-22
A	JP, A, 61-21129 (日東電気工業株式会社) 29. 1月. 1986 (29. 01. 86), (ファミリーなし)	1-22
<p>*引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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の文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
12. 05. 86	02. 06. 86	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 2 1 0 2
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 鈴木 紀子	