

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/186942 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 61/12 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) *H01B 1/20* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *D06M 15/37* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/004536

(22) 国際出願日: 2021年2月8日(08.02.2021)

(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 2020-048853 2020年3月19日(19.03.2020) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

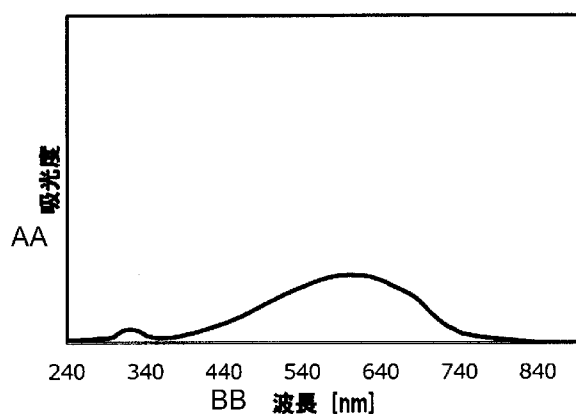
(72) 発明者: 内藤孝二郎(NAITO, Kojiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 小林康宏(KOBAYASHI, Yasuhiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 村瀬清一郎(MURASE, Seiichiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITION, AND CONDUCTIVE FILM, SENSOR, BIOSENSOR AND FLEXIBLE DEVICE INCLUDING SAME, AS WELL AS CONDUCTIVE FABRIC, AND BIOELECTRODE AND WEARABLE DEVICE INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 導電性組成物およびそれを含む導電膜、センサ、生体センサ、フレキシブルデバイス、ならびに導電性布帛およびそれを含む生体電極、ウェアラブルデバイス

【図1】



AA Absorbance
BB Wavelength [nm]

(57) Abstract: The present invention provides a conductive composition having high electrical conductivity and excellent water durability as a result of including (a) a polymer having a specified repeating unit and (b) a polymer of any of the following [1] to [3]: [1] a polymer having a weight average molecular weight of 2,100 to 38,000 inclusive, the polymer



WO 2021/186942 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

having the specified repeating unit and not having another specified repeating unit; [2] a polymer not having the specified repeating unit and having the other specified repeating unit; and [3] a polymer having both the specified repeating unit and the other specified repeating unit.

(57) 要約: (a) 特定の繰り返し単位を有する重合体、および、(b) 以下の[1]～[3]のいずれかの重合体を含む、導電性組成物; [1] 特定の繰り返し単位を有し、別の特定の繰り返し単位を有さない、重量平均分子量が2100以上、38000以下の重合体; [2] 特定の繰り返し単位を有さず、別の特定の繰り返し単位を有する、重合体; [3] 特定の繰り返し単位と、別の特定の繰り返し単位とのいずれをも有する、重合体; により、高い導電性を有し、かつ水に対する耐久性に優れた導電性組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：

導電性組成物およびそれを含む導電膜、センサ、生体センサ、フレキシブルデバイス、ならびに導電性布帛およびそれを含む生体電極、ウェアラブルデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、導電性組成物およびそれを含む導電膜、センサ、生体センサ、フレキシブルデバイス、ならびに導電性布帛およびそれを含む生体電極、ウェアラブルデバイスに関する。

背景技術

[0002] 有機導電性物質は、現在広く利用されているインジウムスズ酸化物（ITO）の資源不足の課題解決や、柔軟性を有する基板上への塗布形成が可能という点から、期待されている。有機導電性物質の用途として、既存のエレクトロニクス材料の単なる置き換えではなく、曲面への太陽電池の形成といった、既存材料と類似の機能を有するが、使用箇所が異なる場面も想定される。さらには、生体電極やウェアラブルデバイスのような、柔軟性を有する素材への機能性付与や（例えば、特許文献1参照）、アクチュエータといった、全く新しい分野への応用も考えられる（例えば、特許文献2参照）。

[0003] 有機導電性物質の中でも特に、高い導電性と可視光領域での高い透明性を兼ね備えていることから、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（4-スチレンスルホン酸）複合体（PEDOT：PSS）が有望視されている（例えば、特許文献3および非特許文献1参照）。PEDOT：PSSが有する課題を解決し、有機導電性物質を実用化するために、種々の研究開発が精力的に行われている。例えば、ハードコート樹脂との相溶性を高くし、塗膜に耐傷付き性を発揮させる技術（例えば、特許文献4参照）や、スルホン酸基を有する樹脂と有機酸の存在下でチオフェンを重合することで、導電性と耐熱性に優れた導電体とする技術（例えば、特許文献5参照）が

開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2013/073673号

特許文献2：特開2008-253012号公報

特許文献3：特開平1-313521号公報

特許文献4：特開2006-28439号公報

特許文献5：国際公開第2009/131011号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：“Advanced Materials”，（米国），2000年，12巻，p. 481-494

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これまでに開発されている有機導電性物質は、水に対する耐久性が十分ではなく、また、水に対する耐久性と高い導電性とを両立させる技術は知られていなかった。そしてそのことが幅広い応用の妨げの一つとなっていた。

[0007] 本発明は、かかる課題を解決し、高い導電性を有し、かつ水に対する耐久性に優れた導電性組成物を提供することを目的とする。また、高い導電性を有し、かつ水に対する耐久性に優れた導電性布帛を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち本発明は、（a）下記式（1）で表される繰り返し単位を有する重合体、および、（b）以下の〔1〕～〔3〕のいずれかの重合体を含む、導電性組成物である。

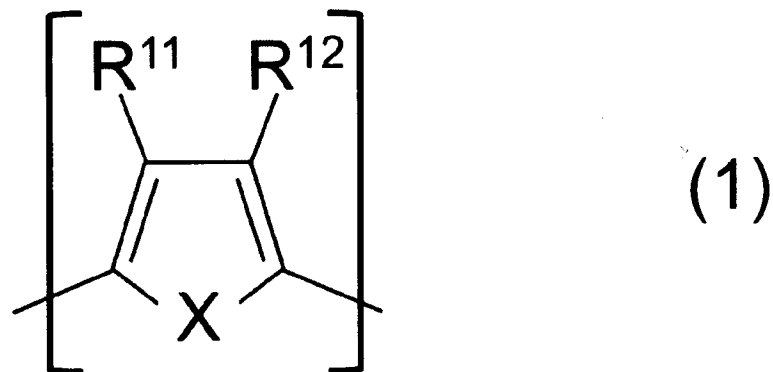
〔1〕下記式（2）で表される繰り返し単位を有し、下記式（3）で表される繰り返し単位を有さない、重量平均分子量が2100以上、38000以

下の重合体（以下、単に「[1] 重合体」と称する場合がある。）。

[2] 下記式（2）で表される繰り返し単位を有さず、下記式（3）で表される繰り返し単位を有する、重合体（以下、単に「[2] 重合体」と称する場合がある。）。

[3] 下記式（2）で表される繰り返し単位と、下記式（3）で表される繰り返し単位とのいずれをも有する、重合体（以下、単に「[3] 重合体」と称する場合がある。）。

[0009] [化1]

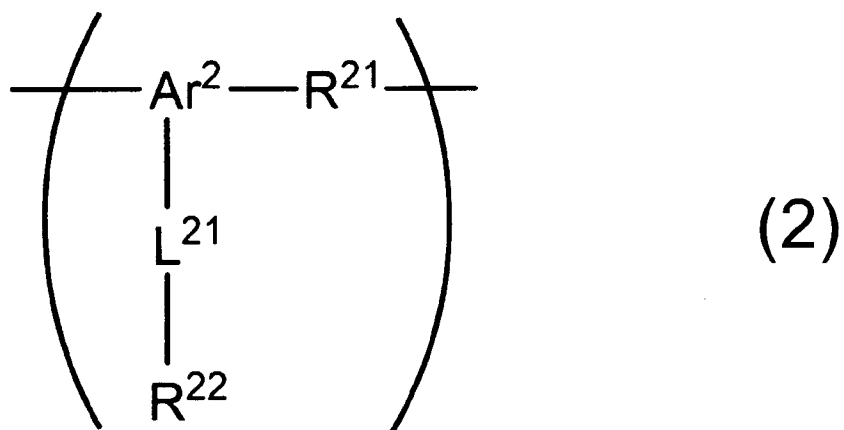


[0010] （式（1）において、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる。 R^{11} と R^{12} とで環を形成していてもよい。

Xは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、またはN- R^{13} であり、 R^{13} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基および複素環基からなる群より選ばれる。）

[0011]

[化2]



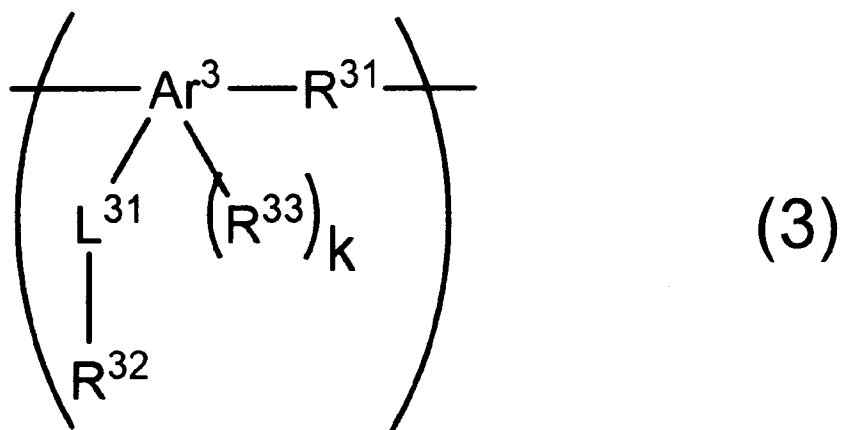
[0012] (式(2)において、 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素または3価の芳香族複素環である。

L^{21} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{21} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{22} はスルホン酸基またはその塩である。)

[0013] [化3]



[0014] (式(3)において、 Ar^3 は、 $(3+k)$ 価の芳香族炭化水素または $(3+$

k) 価の芳香族複素環である。k は 1 以上、3 以下の整数である。

L^{31} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

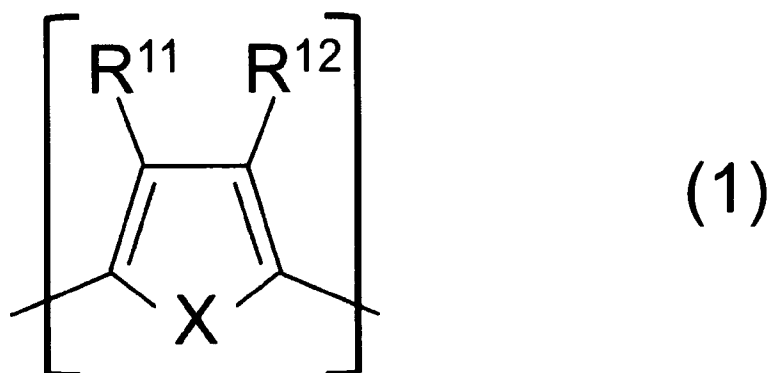
R^{31} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{32} はスルホン酸基またはその塩である。

R^{33} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基、炭素数 2 以上のアルコキシ基、炭素数 2 以上のチオアルコキシ基および $-L^{32}-R^{34}$ からなる群より選ばれる。 L^{32} は、カルボニル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、カーボネート基、チオカーボネート基およびジチオカーボネート基からなる群より選ばれる。 R^{34} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。)

また、本発明は、(c) 下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する重合体、(d) 下記式 (5) および／または下記式 (6) で表される繰り返し単位を有する重合体、ならびに繊維を含有する、導電性布帛である。

[0015] [化4]

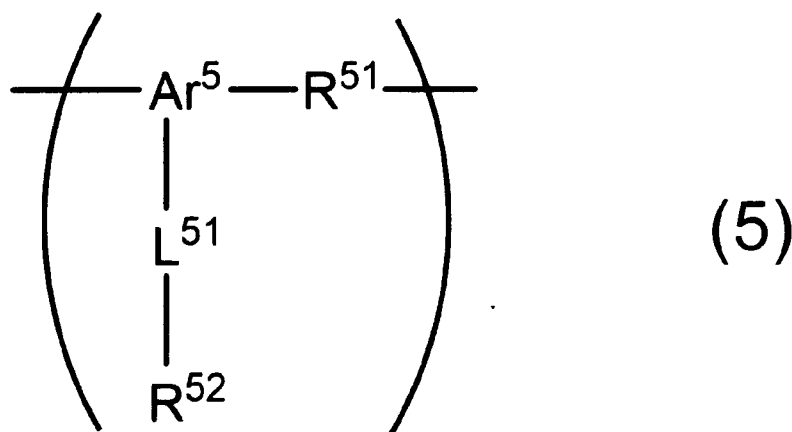


[0016] (式 (1) において、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニ

ル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる。 R^{11} と R^{12} とで環を形成していてもよい。

Xは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または $N-R^{13}$ であり、 R^{13} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基および複素環基からなる群より選ばれる。)

[0017] [化5]



[0018] (式(5)において、 Ar^5 は、3価の芳香族炭化水素または3価の芳香族複素環である。

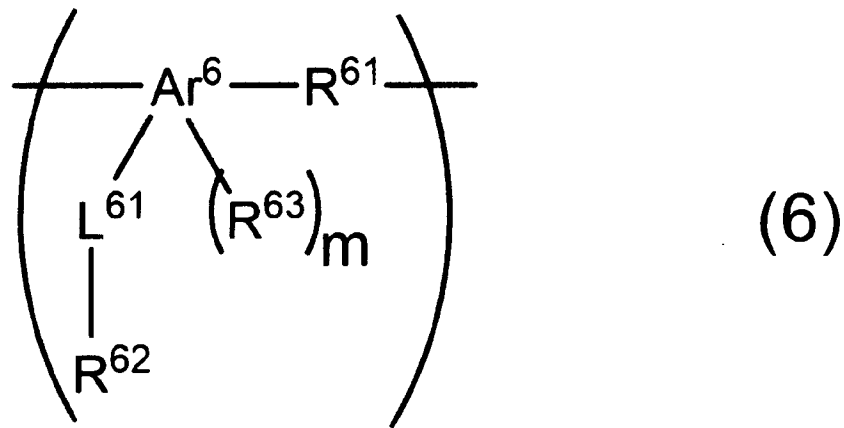
L^{51} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{51} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{52} はスルホン酸基またはその塩である。)

[0019]

[化6]



[0020] (式(6)において、 Ar^6 は、 $(3+m)$ 価の芳香族炭化水素または $(3+m)$ 価の芳香族複素環である。 m は1以上、3以下の整数である。

L^{61} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{61} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{62} はスルホン酸基またはその塩である。

R^{63} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基、炭素数2以上のアルコキシ基、炭素数2以上のチオアルコキシ基および $-\text{L}^{32}-\text{R}^{34}$ からなる群より選ばれる。 L^{32} は、カルボニル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、カーボネート基、チオカーボネート基およびジチオカーボネート基からなる群より選ばれる。 R^{34} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。)

発明の効果

[0021] 本発明によれば、高い導電性を有し、かつ水に対する高い耐久性を示す導電性組成物を安価に提供することができる。また、高い導電性を有し、かつ

水に対する耐久性に優れた導電性布帛を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1] PEDOTのUV-Visスペクトル
[図2] PSSのUV-Visスペクトル
[図3] PEDOT:PSSのUV-Visスペクトル
[図4] 本発明の実施の形態に係る半導体式化学センサの例を表す模式図
[図5A] 本発明の実施の形態に係る化学センサの例を表す模式図
[図5B] 本発明の実施の形態に係る化学センサの例を表す模式図
[図6] 本発明の実施の形態に係るアクチュエータの例を表す図
[図7A] 本発明の実施の形態に係るウェアラブルデバイスの例を表す図
[図7B] 本発明の実施の形態に係るウェアラブルデバイスの例を表す図
[図8] 本発明の実施の形態に係るウェアラブルデバイスの例を表す図
[図9] 本発明の実施例1の導電性組成物反応前後のUV-Visスペクトル
[図10] 本発明の実施例9の導電性組成物反応前後のUV-Visスペクトル
[図11] 実施例67における圧力印加時の時間-電圧プロット

発明を実施するための形態

- [0023] 以下、本発明に係る導電性組成物、およびそれを含む導電膜、圧電素子、化学センサ、アクチュエータ、ならびに導電性布帛およびそれを含む生体電極、ウェアラブルデバイスの好適な実施の形態を詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、目的や用途に応じて種々に変更して実施することができる。

[0024] <導電性組成物>

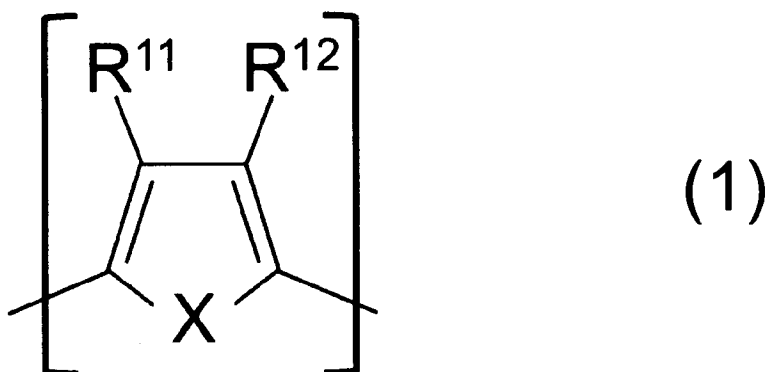
本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、(a) 下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体、および、(b) 以下の[1]～[3]のいずれかの重合体を含む。

[1] 下記式(2)で表される繰り返し単位を有し、下記式(3)で表される繰り返し単位を有さない、重量平均分子量が2100以上、38000以下の重合体。

[2] 下記式(2)で表される繰り返し単位を有さず、下記式(3)で表される繰り返し単位を有する、重合体。

[3] 下記式(2)で表される繰り返し単位と、下記式(3)で表される繰り返し単位とのいずれをも有する、重合体。

[0025] [化7]

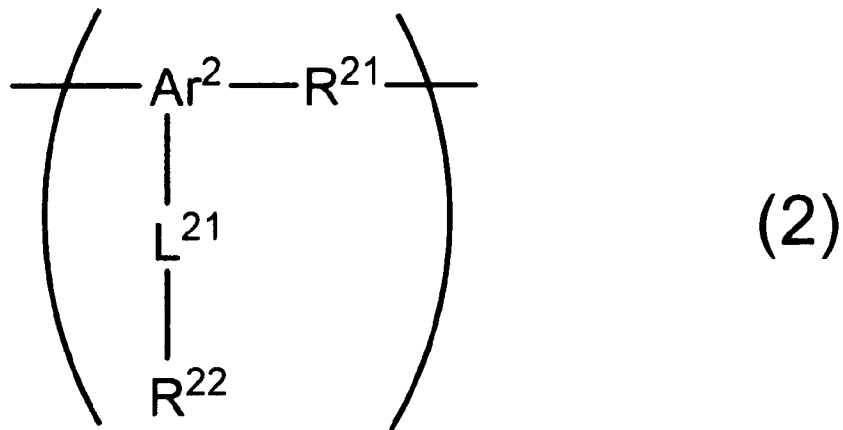


[0026] 式(1)において、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる。 R^{11} と R^{12} とで環を形成していてもよい。

Xは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または $N-R^{13}$ であり、 R^{13} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基および複素環基からなる群より選ばれる。

[0027]

[化8]



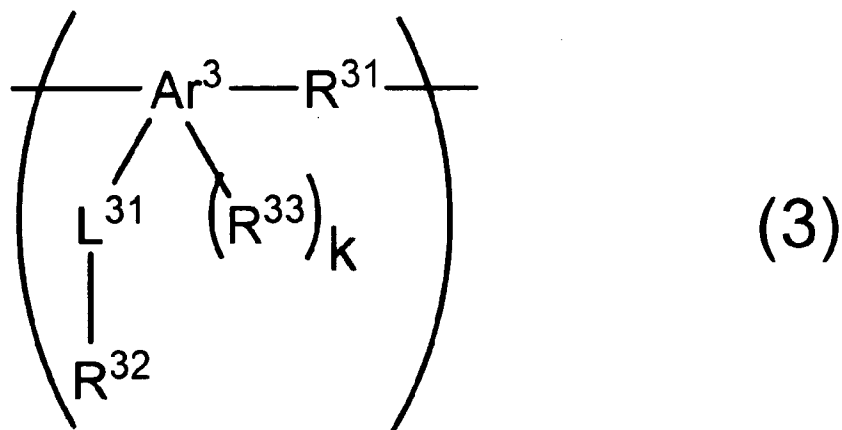
[0028] 式(2)において、 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素環または3価の芳香族複素環である。

L^{21} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{21} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{22} はスルホン酸基またはその塩である。

[0029] [化9]



[0030] 式(3)において、 Ar^3 は、 $(3+k)$ 価の芳香族炭化水素環または(3

+ k) 価の芳香族複素環である。k は 1 以上、3 以下の整数である。

L^{31} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{31} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{32} はスルホン酸基またはその塩である。

R^{33} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基、炭素数 2 以上のアルコキシ基、炭素数 2 以上のチオアルコキシ基および $-L^{32}-R^{34}$ からなる群より選ばれる。 L^{32} は、カルボニル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、カーボネート基、チオカーボネート基およびジチオカーボネート基からなる群より選ばれる。 R^{34} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。

[0031] 上記の全ての基において、水素は重水素や三重水素であってもよい。また、以下の説明において例えば炭素数 6 ~ 40 の置換もしくは無置換のアリール基とは、アリール基に置換した置換基に含まれる炭素数も含めて 6 ~ 40 であり、炭素数を規定している他の置換基もこれと同様である。

[0032] アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、好ましくは 1 以上 20 以下、より好ましくは 1 以上 12 以下の範囲であり、特に好ましくは 1 以上 8 以下の範囲である。

[0033] シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、

ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、3以上20以下の範囲である。

[0034] アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

[0035] シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シクロアルケニル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、4以上20以下の範囲である。

[0036] アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

[0037] アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、1以上20以下の範囲である。

[0038] アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、1以上20以下の範囲である。

[0039] アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に

限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲である。

[0040] アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲である。

[0041] 芳香族炭化水素環とは、芳香族性を有する、単環または縮合環からなる炭化水素環である。例として、ベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環、フェナントレン環、ベンゾ[a]アントラセン環、フルオランテン環、ジベンゾ[a, h]アントラセン環、ジベンゾ[a, h]ピレン環、3,4-ベンゾピレン環、クリセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ナフト[2,3-a]ピレン環、ペリレン環、コランヌレン環、コロネン環などが挙げられる。芳香族炭化水素環の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲であり、入手の容易性やコストの点から、より好ましくは、6以上24以下の範囲であり、更に好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環である。

[0042] アリール基とは、少なくともベンゼン環構造を1つ含有する、芳香族炭化水素環または芳香族炭化水素環の集合体から水素原子一個を取り去ってなる基である。芳香族炭化水素環の集合体とは、芳香族炭化水素環同士が単結合で連結した範囲のひとまとまりのユニットをいう。アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基などが挙げられる。アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲であり、より好ましくは、6以上24以下の範囲であり、更に好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基である。

[0043] アリーレン基とは、少なくともベンゼン環構造を1つ含有する芳香族炭化

水素環または芳香族炭化水素環の集合体から水素原子二個を取り去ってなる基である。具体例としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基などが挙げられる。より具体的には、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 2-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 3'-ビフェニレン基、3, 3'-ビフェニレン基、1, 4-ナフタレニレン基、1, 5-ナフタレニレン基、2, 5-ナフタレニレン基、2, 6-ナフタレニレン基、2, 7-ナフタレニレン基、1, 3, 5-フェニレン基などが挙げられる。アリーレン基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリーレン基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲であり、より好ましくは、6以上24以下の範囲であり、更に好ましくは、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 3'-ビフェニレン基である。

[0044] 芳香族複素環とは、炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する、芳香族性の、単環または縮合環である。例としては、フラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、ピリジン環、キノリン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、インドリル環、アクリジン環、ポルフィリン環などが挙げられる。芳香族複素環の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上30以下の範囲である。より好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、キナゾリン環、カルバゾール環である。

[0045] ヘテロアリール基とは、少なくとも芳香族複素環構造を1つ含有する、芳香族複素環または芳香族複素環の集合体から水素原子一個を取り去ってなる基である。芳香族複素環の集合体とは、芳香族複素環同士が単結合で連結した範囲のひとまとまりのユニットをいう。ヘテロアリール基の具体例としては、フラニル基、チオフェニル基、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ナフチリジル基、トリアジニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル

ル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、ビピリジル基などが挙げられる。炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ヘテロアリール基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上30以下の範囲である。より好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、キノリル基、カルバゾリル基である。

[0046] ヘテロアリーレン基とは、少なくとも芳香族複素環構造を1つ含有する、芳香族複素環または芳香族複素環の集合体から水素原子一個を取り去ってなる基である。具体例としては、2, 6-ピリジレン基、2, 5-ピリジレン基、2, 4-ピリジレン基、3, 5-ピリジレン基、3, 6-ピリジレン基、2, 4, 6-ピリジレン基、2, 4-ピリミジレン基、2, 5-ピリミジレン基、4, 6-ピリミジレン基、4, 6-ピリミジレン基、2, 4, 6-ピリミジレン基、2, 4, 6-トリアジニレン基、4, 6-ジベンゾフラニレン基、2, 6-ジベンゾフラニレン基、2, 8-ジベンゾフラニレン基、3, 7-ジベンゾフラニレン基などが挙げられる。ヘテロアリーレン基は、置換基を有していても有していなくてもよい。ヘテロアリーレン基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2~30の範囲である。

[0047] ハロゲン原子とは、より具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などの第17族に属する原子である。

[0048] モノアルキルアミノ基とは、窒素原子に水素原子と上記のアルキル基が結合した基を表す。

[0049] ジアルキルアミノ基とは、窒素原子に上記のアルキル基が2つ結合した基を表す。この場合に、それら2つのアルキル基は同一であっても、異なってもよい。また、2つのアルキル基で環を形成していてもよい。

[0050] 複素環基とは、例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環は、共役が環状に連結して芳香族性とならない限り、環内に二重結合を1つ以上有していてもよい。複素環基の炭素数は特

に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

[0051] アルキレン基とは、例えば、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、シクロプロピレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基などの2価の飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換基を有している場合の追加の置換基には特に制限はなく、例えば、アルキル基やメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基などを挙げることができ、これらはさらに置換基を有していてもよい。また、アルキレン基の炭素数は、特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、1以上20以下が好ましく、より好ましくは1以上8以下である。

[0052] アルケニレン基とは、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基などの二重結合を含む2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

[0053] アルキニレン基とは、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブタジニニレン基などの三重結合を含む2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

[0054] R^{11} と R^{12} とで環を形成するとは、 R^{11} に含まれる原子の少なくとも1つと R^{12} に含まれる原子の少なくとも1つとが連結していることをいう。

[0055] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物においては、(b) [1] ~ [3] のいずれかの重合体（以下、単に「(b) 重合体」と称する場合がある）がドーパントの役割を担い、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体（以下、単に「(a) 重合体」と称する場合がある）に正電荷が生じることによって、導電性が向上すると考えられている。このようなドーピング現象の発現と、生じる電荷の安定化のため、(a) 重合体と、(b) 重合体とが複合体を形成していることが好ましい。

[0056] ここで、「複合体」とは、2種類以上の化合物成分に由来し、各成分が、

成分間の何らかの相互作用によって一体的に存在し、かつ元の個々の性質とは異なる性質を示す状態にあるもの、を言う。すなわち、単に系中に２種類以上の化合物成分が存在しているだけで、各成分が、元の性質を保ったままの状態にある「混合物」とは異なるものである。導電性物質においては、複合体を形成している場合は、その電子的状態が混合物の場合から変化することが特徴である。

[0057] ２種類以上の化合物成分が、成分間の相互作用によって一体的に存在していることを確認する方法としては、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析（MALDI-TOF-MS）法が挙げられる。また、電子的状態の変化は、分光法全般を用いることができ、吸光光度法（紫外可視（UV-Vis）分光光度法）、ラマン分光法、X線光電子分光法（XPS）などが挙げられる。これらの中でも、明瞭な変化が簡便に得られるため、本明細書では複合体形成を確認する手法として、吸光光度法を採用する。吸光光度法において、元の成分のスペクトルの重ね合わせとは異なるスペクトルが得られた場合には、化合物間で電子的な相互作用が存在しているため、複合体が形成されていると考えられる。

[0058] 原料化合物の吸光スペクトルの形状が鋭い場合は、特に判別しやすい。例えば、PEDOTとPSSとからなる導電性組成物の場合について説明する。単独で存在するPEDOTは、図１に示すような吸光スペクトルを有する。また、PSSは図２に示すような吸光スペクトルを有する。このように、PEDOTは350nm～750nmの範囲に、PSSは440nm以下の範囲に、それぞれ有効な光吸収を示す。これに対し、PSS存在下でPEDOTを合成し、それらが複合体を形成した状態とすると、図３に示すような吸光スペクトルとなり、波長500nm以上の広い領域に光吸収を示すようになる。複合体を構成する成分であるPEDOT、PSSいずれも750nm～900nmの範囲には、光吸収を有さないため、これらの成分間で電子的な相互作用が存在し、複合体を形成していることが確認できる。

[0059] 導電性組成物に含まれる（a）重合体や（b）重合体の化学構造の決定に

は、赤外吸収分光法（IR）、固体核磁気共鳴法（NMR）および、熱分解ガスクロマトグラフィー（GC）－質量分析法（MS）を用いる。熱分解GC－MSによって繰り返し単位や、部分構造の質量を求めることができる。その質量の情報と、IRおよび固体NMRから得られる情報を組み合わせることで、官能基の種類および各官能基の連結様式を特定することができる。

[0060] 導電性組成物に含まれる重合体の化学構造の決定には、赤外吸収分光法（IR）、固体核磁気共鳴法（NMR）および、熱分解ガスクロマトグラフィー（GC）－質量分析法（MS）を用いる。熱分解GC－MSによって繰り返し単位や、部分構造の質量を求めることができる。その質量の情報と、IRおよび固体NMRから得られる情報を組み合わせることで、官能基の種類および各官能基の連結様式を特定することができる。

[0061] <（a）一般式（1）で表される繰り返し単位を有する重合体>

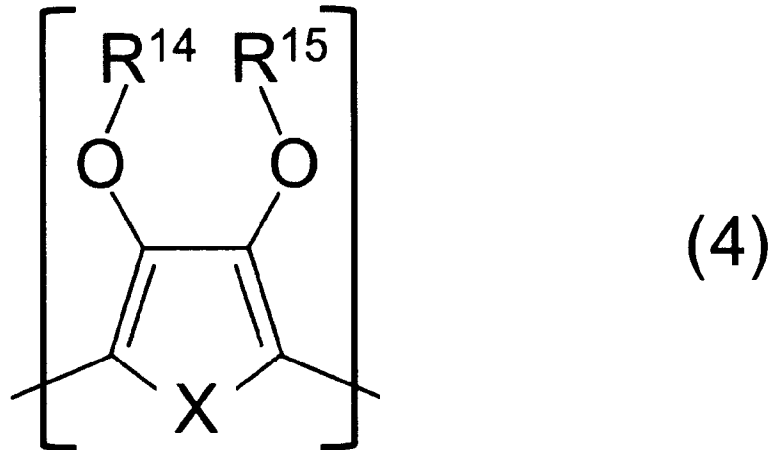
先述の通り、本発明の実施の形態に係る導電性組成物においては、（a）重合体と（b）重合体とが複合体を形成していることが好ましい。その場合、（a）重合体上には正電荷が生じる。（a）重合体はその電荷を安定化する構造を有していることが好ましい。そのような構造として、例えば、孤立電子対を有する酸素原子や窒素原子を含む構造がある。

[0062] 一般式（1）で表される繰り返し単位において、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基であることがより好ましい。また、 R^{11} と R^{12} とで環を形成していることも、（a）重合体の主鎖を剛直にし、高い導電性が得られるため、好ましい。

[0063] 一般式（1）で表される繰り返し単位において、Xは硫黄原子であることが好ましい。単量体の反応性が高く、重合が容易であるという観点と、生成した重合体の分子軌道が大きいために、電荷キャリアの受け渡しが容易で高い導電性が得られるという観点とからである。

[0064] (a) 重合体は、下記式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体であることが好ましい。

[0065] [化10]



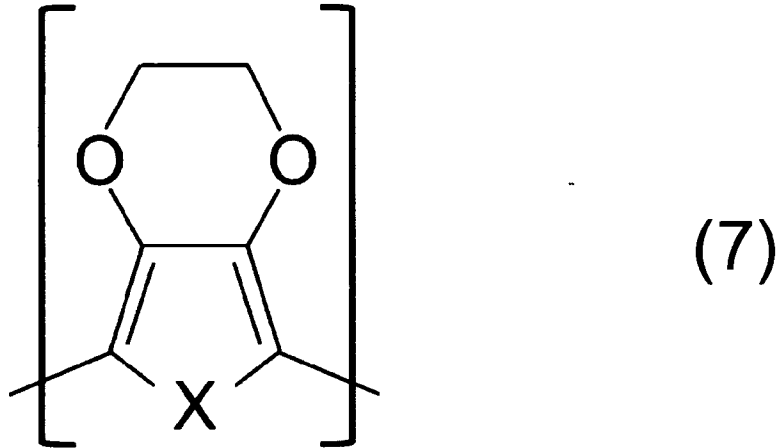
[0066] 式(4)において、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 R^{14} と R^{15} とで環を形成していてもよい。

[0067] また、式(4)で表される繰り返し単位において、 R^{14} および R^{15} が、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基およびアリール基からなる群より選ばれる基であるか、 R^{14} と R^{15} で環を形成していることが好ましい。このような構造であることにより、式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体と(b)重合体との間の疎水性相互作用が大きくなる。これにより複合体がより安定化する。また、両者が強く相互作用している方が、式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体のドーピングレベルを上げられ、ひいては導電性が向上する。

[0068] さらに、式(4)で表される繰り返し単位どうしの相互作用を大きくし、導電性を向上させるために、 R^{14} と R^{15} とで環を形成していることがより好ましく、(a)重合体は、下記式(7)で表される構造であることがより好

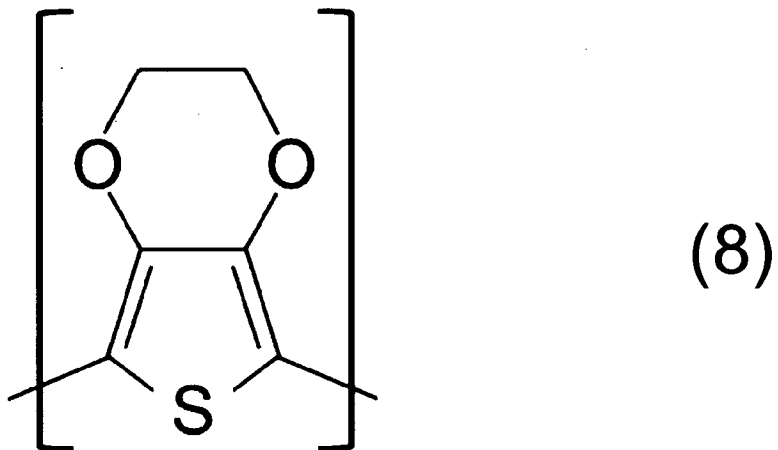
ましい。

[0069] [化11]



[0070] 式(1)で表される繰り返し単位は、下記式(8)で表される3,4-エチレンジオキシチオフエン構造であることが特に好ましい。

[0071] [化12]



[0072] (a) 重合体の重量平均分子量は、高い導電性を得る観点から1000以上が好ましく、取り扱いやすさの観点から10000以下が好ましい。

[0073] <(b) 重合体>

上述のように、(b) 重合体は、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体に電荷を与えるドーパントとしての役割を有する。また、電荷

を与えた後、その電荷を安定化する役割もある。

[0074] (b) 重合体を合成する方法としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環のハロゲン二置換体とアルキンを、パラジウム錯体とハロゲン化銅 (I) を触媒として、菌頭カップリング反応させることによって重合した後、発煙硫酸を用いた芳香族求電子置換反応によってスルホン酸基を導入する方法や、スルホン酸基を導入した芳香族炭化水素環または芳香族複素環とホルムアルデヒドとを脱水縮合させる方法などが挙げられる。アルキニレン基に対して *Lindlar* 触媒による接触水素化を行えば、アルケニレン基によって連結された重合体を得られる。重合反応の際に R^{33} を有する芳香族環を用いれば、一般式 (3) で表される繰り返し単位を有する重合体を得ることができる。

[0075] [1] 重合体の重量平均分子量は、分散安定化の観点から 2100 以上であり、2500 以上が好ましく、2800 以上がより好ましく、3000 以上がさらに好ましい。また、ゲル状化抑制の観点から 38000 以下であり、30000 以下が好ましく、25000 以下がより好ましく、17000 以下がさらに好ましい。

[0076] [2] 重合体および [3] 重合体は、 R^{33} の立体障害によって (b) 重合体の立体的な広がりが増され、ゲル状になることが抑制されるとともに、分散性が高まるため、分子量の影響は [1] 重合体と比べ小さい。加えて、 R^{33} によって (a) 重合体との相互作用が向上するため、複合体形成の化学的駆動力が大きく、ドーピングレベル、ひいては導電性が向上する。

[0077] [2] 重合体および [3] 重合体の重量平均分子量は、1000 以上、100000 以下が好ましく、2100 以上、38000 以下がより好ましく、2500 以上、30000 以下がさらに好ましく、2800 以上、25000 以下がさらにより好ましく、3000 以上、17000 以下が特に好ましい。

[0078] 本明細書における重量平均分子量は、以下の条件の GPC (ゲル透過クロマトグラフィー) 測定の結果得られるものを用いる。

溶離液：30 mM $\text{CH}_3\text{COONa} : \text{CH}_3\text{CN} = 6 : 4$

検出波長：280 nm

標準物質：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算。

[0079] 式(2)中の Ar^2 および式(3)中の Ar^3 は、(a)重合体と疎水性相互作用する能力を備えていることが好ましいため、芳香族炭化水素環が好ましい。また、本発明の導電性組成物を分散液の状態で用いるための高い分散状態を得ることや、酸素等による酸化に対する安定性を担保することを考慮すると、 π 電子系は大き過ぎない方がよい。

[0080] これらのことから、 Ar^2 および Ar^3 は、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾジチオフェン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオランテン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、アクリジン環、テトラセン環、トリフェニレン環、クリセン環、ペンタセン環、アントラジチオフェン環、ピセン環、ペリレン環、コランヌレン環が好ましく、これらの中でもナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、アクリジン環、テトラセン環、ペリレン環がより好ましく、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環がさらに好ましく、ナフタレン環が特に好ましい。

[0081] 疎水性相互作用をより強力なものとするため、 Ar^3 が炭素数10以上、22以下の芳香族炭化水素環または芳香族複素環であることが好ましい。すなわち、(b)重合体が、[2]または[3]重合体であり、 Ar^3 が炭素数10以上、22以下の芳香族炭化水素環または芳香族複素環であることが好ましい。そのような芳香族炭化水素環または芳香族複素環の具体例としては、ナフタレン環、アントラセン環、アクリジン環、フェナントレン環が好ましく、ナフタレン環が特に好ましい。

[0082] R^{22} に関し、スルホン酸塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、などが挙げられる。中でも、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩

といった一価の塩が好ましい。塩のカチオンが一価であると、一つのカチオンが一つの重合体としか相互作用しない。そのため、(b) 重合体どうしが相互作用せずに分離しやすくなる。それによって、分散液の分散性が高まり、また、導電膜中で導電経路が形成されやすくなるからである。

[0083] L^{21} は単結合であることが好ましい。これは、 $A r^2$ と R^{22} とが互いに立体的に近くに存在していることが好ましいからである。その理由は以下のように推定される。本発明の導電性組成物において、一般式(1)で表される繰り返し単位は、中性状態と、ドーピングされたカチオン状態との間で常に変換されている。中性状態においては、一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(2)中の $A r^2$ との π 電子相互作用が優勢となり、カチオン状態においては、一般式(1)で表される繰り返し単位と一般式(2)中の R^{22} との静電相互作用が優勢となる。これら二つの状態間の変換は非常に速いため、 $A r^2$ と R^{22} の両方が常に一般式(1)の繰り返し単位と相互作用できる程度に近傍に存在していることが好ましい。

[0084] R^{21} は、(a) 重合体との複合体の形成しやすさを高めるために、式(2)で表される繰り返し単位を有する重合体の屈曲性を高める観点からアルキレン基が好ましい。また、合成の容易さから、メチレン基がさらに好ましい。

[0085] 前述の通り、 R^{33} は(a) 重合体との疎水性相互作用を担うため、 k は1以上である。また、 R^{33} が複数存在すると、疎水性相互作用は増強されるが、(a) 重合体との間の立体的な反発が発生するようになる。よって、 k は1以上3以下であり、1以上2以下であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。なお、 k が2以上の場合、複数の R^{33} は互いに同一でも、異なってもよい。

[0086] R^{33} は疎水性相互作用を担うために、親水性を発現するヘテロ原子を有する場合は炭素数が2以上であることが好ましい。また、 R^{33} がアルコキシ基またはチオアルコキシ基である場合は、炭素数の上限としては特に制限はないが、入手の容易性や扱いやすさなどから、30以下が好ましく、20以下

がより好ましい。

[0087] R^{33} は、疎水性の観点と、前述のような立体的な反発を避けるという観点から、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基がより好ましく、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基がさらに好ましく、アルキル基、アリール基が特に好ましい。アルキル基の中でも炭素数が1以上、8以下のものがより好ましい。すなわち、(b)重合体が[2]または[3]重合体であり、 R^{33} が炭素数1以上、8以下のアルキル基であることが好ましい。アルキル基の炭素数は2以上、7以下がさらに好ましく、3以上、6以下が特に好ましい。

[0088] 式(3)の最も好ましい形態の一つとして、 k が1であり、 A^{r3} がナフタレン環であり、 R^{33} と $-L^{31}-R^{32}$ が互いに、ナフタレンを構成する2つのベンゼン環の異なる環にそれぞれ結合していることが好ましい。これは、 R^{33} が疎水性相互作用を担うのに対し、 $-L^{31}-R^{32}$ は静電相互作用を担うことに起因する。すなわち、互いに異なる環に結合している方が、 R^{33} が $-L^{31}-R^{32}$ から受ける電荷の影響が小さくなり、有効に疎水性相互作用できるため好ましい。また、同様に、隣接する繰り返し単位へ電荷の影響が伝わらない方が良いため、 R^{31} と $-L^{31}-R^{32}$ が互いに、ナフタレンを構成する2つのベンゼン環の異なる環にそれぞれ結合していることが好ましい。すなわち、 R^{31} と R^{33} とがナフタレンを構成する2つのベンゼン環のうち同一のベンゼン環に結合し、 $-L^{31}-R^{32}$ がそれとは異なる方のベンゼン環に結合していることが特に好ましい。

[0089] R^{32} について好ましい例としては、 R^{22} に対するものと同様である。 L^{31} について好ましい例としては、 L^{21} に対するものと同様である。 R^{31} について好ましい例としては、 R^{21} に対するものと同様である。

[0090] 前述の通り、式(2)中の R^{22} 、および／または式(3)中の R^{32} は、式(1)で表される繰り返し単位のカチオン状態と静電相互作用する。この静電相互作用している領域と、水分子のような極性分子との相互作用が強くなることが、耐水性を低下させる原因であった。

[0091] これに対し、[1] 重合体の重量平均分子量を上記範囲とするか、 $A r^3$ に R^{33} を少なくとも一つ導入する（(b) 重合体に式(3)で表される繰り返し単位をもたせる）ことによって、疎水性相互作用を高めることが有効である。これによって、 R^{22} および／または R^{32} の静電相互作用場への、水分子のような極性分子の接近を阻害し、耐水性を向上させることができる。

[0092] [3] 重合体の場合、式(2)で表される構造に対して式(3)で表される構造が、モル量で0.3倍以上、3倍以下含まれていることが好ましい。例えば、後述するようなナフタレンスルホン酸－ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン共縮合物の場合、ナフタレンスルホン酸とブチルナフタレンスルホン酸を等モル量仕込んでナフタレンスルホン酸－ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン共縮合物とすると、式(2)で表される構造に対して式(3)で表される構造が、モル量で1倍含まれた[3] 重合体ということになる。

[0093] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物においては、式(2)および／または式(3)で表される繰り返し単位の数、式(1)で表される繰り返し単位の数、モル量で0.1倍以上、30倍以下であることが好ましく、0.5倍以上、20倍以下であることがより好ましく、0.75倍以上、10倍以下であることがさらに好ましく、1倍以上、7倍以下であることが特に好ましい。例えば、後述するような、(a) 重合体がPEDOTであり、(b) 重合体がナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物である導電性組成物の場合について説明する。(a) 重合体の繰り返し単位である3,4-エチレンジオキシチオフェン単位の式量は140.15 g/molであり、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の式量は220.24 g/molである。すなわち、PEDOTが140.15 g、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物が220.24 gとなるように合成および／または調合した導電性組成物においては式(2)および／または式(3)で表される繰り返し単位の数、式(1)で表される繰り返し単位の数、モル量で1倍となる。

[0094] <導電性組成物の製造方法>

本発明の実施の形態に係る導電性組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、最も簡便で経済的な方法としては、(b)重合体の存在下において、(a)重合体を与えるモノマーを酸化重合する方法が好ましい。

[0095] 酸化重合反応を行う際の酸化剤としては、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、無機酸化第二鉄塩、有機酸化第二鉄塩、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、ニクロム酸カリウム、過ホウ酸アルカリ塩、および銅塩などが挙げられる。これらのうち、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウムおよびペルオキシ二硫酸アンモニウムが最も好適である。

[0096] 酸化重合時における反応液のpHは2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。上記の酸化剤の中で、ペルオキシ二硫酸を選択した場合には、これを反応系に加えると、通常、pHが1.5以下となるので好適である。反応系には、必要に応じて酸を加えることによりpHを調整することができる。

[0097] 重合温度は、比較的低温とすることにより、重合速度が遅くなり多くの重合体が複合される。しかしながら、重合速度が遅くなりすぎると、重合体が効率よく得られない。そのため、重合温度は0～100℃であり、副反応を抑制する観点から、好ましくは0～50℃であり、さらに好ましくは0～30℃である。

[0098] また、重合反応を行う時間は、酸化剤の種類、量、重合温度および反応液のpHなどに依存するが、1～100時間が好ましく、10～48時間がより好ましい。

[0099] その他の重合方法として、(a)重合体を与えるモノマーを電極上での電気化学反応によって重合させる、電解重合も可能である。

[0100] <導電性組成物分散液>

導電性組成物を含有する導電膜、圧電素子、センサ、化学センサ、生体センサ、アクチュエータ、フレキシブルデバイスなどを作製するために、本発

明の実施の形態に係る導電性組成物は分散液の状態で用いることが好ましい。また、該分散液は後述する導電性布帛の作製に用いることもできる。以下、溶媒について説明するが、本明細書においては、導電性組成物および／またはその他成分を完全に溶解させるもの（即ち、「溶媒」と、不溶成分を分散させるもの（即ち、「分散媒」とは特に区別せずに、いずれも「溶媒」と記載する。

[0101] 用いる溶媒としては、特に限定されず、例えば、

水；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの1価または多価のアルコール類ならびにそれらのエーテル誘導体およびアセテート誘導体；

N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N、N-ジメチルアセトアミド（DMA）、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、アセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-フェニル-N-プロピルアセトアミド、ベンズアミドなどのアミド類；

アセトン、2-ブタノンなどのケトン類；

ジメチルスルホキシド（DMSO）；

テトラヒドロフラン；

アセトニトリル；

などが挙げられる。

[0102] これらの溶媒の中でも、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、アセトン、2-ブタノン、DMF、DMSO、NMPがより好ましく、水、エチレングリコール、DMF、DMSO、NMPがさらに好ましい。これらの溶媒は単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0103] 導電性組成物分散液中の導電性組成物濃度は、0.1重量%～10重量%が好ましい。

- [0104] 分散液においては、導電性組成物の平均粒径は1 nm以上、5 μ m以下であることが好ましい。これは、平均粒径が5 μ m以下の方が分散状態を安定に保ちやすく、平均粒径が1 nm以上の方が粒子構造を保ちやすいからである。
- [0105] さらに、導電膜に適用する場合における膜形成時の平滑性の観点や、導電性布帛や生体電極に適用する場合における繊維間への浸潤しやすさの観点から、平均粒径は1 nm以上、1 μ m以下がより好ましく、5 nm以上、500 nm以下が特に好ましい。繊維間隙の奥まで浸潤した粒子は強力に担持され、物理衝撃に対する耐久性も高まる。
- [0106] 粒子の平均粒径は動的光散乱法（DLS）におけるメジアン径（D50）として求めることができる。
- [0107] また、導電性組成物単独の分散液ではなく、バインダー樹脂とともに分散させた分散液としてもよい。バインダー樹脂を用いることにより、基板や繊維への導電性高分子の担持が強固になるとともに、耐水性のさらなる向上が期待できる。
- [0108] 使用するバインダー樹脂としては、熱硬化性樹脂であってもよいし、熱可塑性樹脂であってもよい。例えば、
ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；
ポリイミド；
ポリアミドイミド；
ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド12、ポリアミド11などのポリアミド；
ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのフッ素樹脂；
ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのビニル樹脂；

エポキシ樹脂；
キシレン樹脂；
アラミド樹脂；
ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー（環状ポリオレフィン）、それらを変性したポリマーや、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどをオレフィン変性したポリマー、などのオレフィン樹脂；
ポリイミドシリコーン；
ポリウレタン（ウレタン樹脂）；
ポリウレア；
メラミン樹脂；
フェノール樹脂；
ポリエーテル；
アクリル樹脂及びこれらの共重合体
などが挙げられる。

[0109] これらバインダー樹脂は、有機溶剤に溶解されていてもよいし、スルホン酸基やカルボン酸基などの官能基が付与されて水溶液化されていてもよいし、乳化など水に分散されていてもよい。また、これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0110] バインダー樹脂の中でも、容易に混合できることから、ウレタン樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ポリイミドシリコーンのいずれか1種以上が好ましい。これらの中でも、ウレタン樹脂、アクリル樹脂およびオレフィン樹脂のうち1種を含むことがより好ましく、ウレタン樹脂またはオレフィン樹脂がさらに好ましい。ウレタン樹脂は、縮合させるジオール（ポリオール）モノマーの種類により、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系などがあるが、ポリエステル系またはポリカーボネート系のウレタン樹脂がより好ましい。

[0111] 導電性組成物分散液はさらに導電性向上剤を含んでいてもよい。導電性向

上剤としては、特に限定されないが、例えば、沸点が100℃以上で分子内に2つ以上のヒドロキシ基を有する化合物、沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのスルフィニル基を有する化合物、沸点が60℃以上で分子内に少なくとも1つのカルボニル基を有する化合物、沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのアミド基を有する化合物等が挙げられる。これらの導電性向上剤は、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。なお、「沸点が100℃以上」の化合物は、必ずしも沸点を示す必要は無く、100℃よりも高い温度で分解し、沸点を示さない化合物でもよい。

[0112] 沸点が100℃以上で分子内に2つ以上のヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、 β -チオジグリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、カテコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、エリトリトール、インマトール、ラクチトール、マルチトール、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、スクロースなどが挙げられる。

[0113] 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのスルフィニル基を有する化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）などが挙げられる。

[0114] 沸点が60℃以上で分子内に少なくとも1つのカルボニル基を有する化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メタン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、安息香酸、p-トルイル酸、p-クロロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、フタル酸、イソフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

[0115] 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのアミド基を有する化合物

としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-フェニル-N-プロピルアセトアミド、ベンズアミドなどが挙げられる。

[0116] 導電性組成物分散液が導電性向上剤を含有する場合、その含有量は特に限定されないが、導電性組成物100質量部に対して0.01~100000質量部が好ましく、0.1~10000質量部がより好ましい。これは、導電性向上剤の含有量が0.01質量部以上で十分な導電性向上効果が得られ、100000質量部以下で基板や導電性布帛へ塗布や含浸させた後の乾燥工程で良好な乾燥性が得られるからである。

[0117] 導電性組成物分散液はさらに、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤などを含有していてもよい。界面活性剤とレベリング剤が同一の化合物であってもよいし、界面活性剤とレベリング剤とが異なる化合物であってもよい。また、複数種の界面活性剤や複数種のレベリング剤を併用しても良い。

[0118] <導電膜>

本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、水などの極性溶媒へ分散させた状態の分散液とし、スピンコート法、スクリーン印刷法などによって容易に塗布することが可能である。このような塗布膜を乾燥させることで、導電膜とすることができる。この膜は、本発明の実施の形態に係る導電性組成物を含む導電膜である。

[0119] 本発明の実施の形態に係る導電膜は、例えば、太陽電池や有機電界発光素子の電極への適用が考えられる。本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、可視光域に大きな吸収を持たないため、太陽電池へ適用した場合、高い変換効率が期待でき、有機電界発光素子へ適用した場合、高い光取出し効率が期待できる。その他にも、後述するように、圧電素子、化学センサ、またはアクチュエータの電極としても好適に用いられるし、化学センサの検出部として用いることもできる。また、本発明の実施の形態に係る導電性組成物自体を、ソフトアクチュエータ材料として用いることもできるし、本発明の実

施の形態に係る導電性組成物と繊維と組み合わせることにより導電性布帛とすることもできる。

[0120] <圧電素子>

圧電素子とは、圧力が加えられた場合に、そのエネルギーを電圧に変換する素子のことである。圧電性重合体（例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F））上に、スピンコート法やスクリーン印刷などの印刷法によって、本発明の実施の形態に係る導電膜を形成し、これを電極とすることにより、本発明の実施の形態に係る導電性組成物を含む圧電素子を作製することができる。本発明の実施の形態に係る圧電素子は、自動扉のセンサやボタンスイッチ、タッチパネルなどに利用することができる。また、後述するウェアラブルデバイスと組み合わせてもよい。例えば、靴型のウェアラブルデバイスの靴底に圧電素子を備えて体重負荷の偏りをモニタリングしたり、下着型のウェアラブルデバイスに圧電素子を備えて脈波を検出したりすることが考えられる。

[0121] <センサ>

センサとは、知ろうとする対象の物理量を、扱うことのできる信号に変換する素子のことをいう。変換する物理量により、力（圧力）センサ、速度センサ、流量センサ、温度センサ、光（電磁波・放射線）センサ、磁気センサ、寸法センサ、変位センサ、化学センサ、生体センサなどに分類される。

[0122] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、種々の形態でセンサに適用することができる。例えば、センサの配線、電極、検出部、加温（加熱）エレメント、基板、外装・筐体などに用いることができる。

[0123] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物は高い導電性を有するため、センサにおける配線材料として使用することができるし、電気化学的検出や半導体式検出における電極材料として使用することができる。

[0124] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物それ自体を検出部に用いる場合は、導電性組成物の抵抗値の変化からセンシングを行うことができる。例えば、本発明の実施の形態に係る導電性組成物を含む導電膜上に特定の化合物と

相互作用するような感応膜を形成することで、その化合物との相互作用によって抵抗値を変化させる方法、温度の変化による抵抗値の変化から温度を検出する方法、ガンマ線などの放射線によって導電性組成物が破壊されることによる抵抗変化からガンマ線を検出する方法などが挙げられる。また、導電性組成物の色の変化を利用することも可能である。例えば、PEDOTとナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を含有する導電性組成物は薄い紫色を呈するが、その色はpHによって変化する。このような色の変化によってpHを検出するセンサとすることも可能である。

[0125] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物は高い導電性を示すが、本発明の実施の形態に係る導電性組成物を含有する導線を、電圧印加電極間に、あえて導通距離を長くするように蛇行パターンで形成したり、本発明の実施の形態に係る導電性組成物と他の成分と混合したりすることにより、導電性組成物の抵抗を増し、加温（加熱）エレメントとして使用することも可能である。この加温（加熱）エレメントは、ガスセンサなど、室温では動作しないセンサを加温（加熱）するために使用できる。

[0126] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、フィルム状に成形してセンサの基板として用いることも可能である。この場合は、（a）重合体と（b）重合体の少なくともどちらか一方は、その重量平均分子量が10000以上であることが好ましい。

[0127] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、センサの外装や筐体へ使用することも可能である。電磁波などに敏感な検出部を保護する場合などが考えられる。本発明の実施の形態に係る導電性組成物を外装や筐体へ塗布したり、導電性組成物自体をフィルム状に成形して外装や筐体としたりすることで、外装や筐体へ導電性を付与し、電磁波を遮蔽する効果を発現させることができる。

[0128] 本発明の実施の形態に係るセンサをいくつか例示したが、本発明に係るセンサの形態はこれらに限定されない。以下、化学センサおよび生体センサについてより詳しく説明する。

[0129] <化学センサ>

化学センサとは、特定の化合物の存在を検出するセンサのことである。被検体は気体、液体または固体のいずれであってもよい。例えば、湿度センサ、都市ガスの漏れや呼気中の化合物を検出するガスセンサ、生体試料中のバイオマーカーを検出するバイオセンサなどが挙げられる。また、検出原理は、電界効果トランジスタ型、電気化学電極型、化学反応型などがあるが、いずれでもよい。本発明の実施の形態に係る導電性組成物を含む化学センサを作製することができる。

[0130] 本発明の実施の形態に係る導電膜を化学センサの電極として用いることができる。例えば、図4に示すように、本発明の実施の形態に係る導電膜を、基板1a上の互いに対向する位置に第一電極2a、第二電極2bとして形成し、その間に半導体型カーボンナノチューブなどの半導体性物質3を配置した、半導体式化学センサ4などが考えられる。

[0131] また、別の実施形態として、本発明の実施の形態に係る導電膜は化学センサの検出部としても用いることができる。例えば、図5Aに示すように、基板1b上に、金、銀、白金といった金属によって、互いに対向する位置に第一電極5a、第二電極5bを形成し、それら電極とその間の領域を覆うように本発明の実施の形態に係る導電膜6を配置し、さらにその上に特定のガスによって化学的変化を起こす感応層7を配置した化学センサ8も考えられる。感応層の例としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、および銅キレート錯体を含有する感応層が挙げられる。この感応層に二酸化炭素が吸着すると、水分と反応して水素イオンを発生する。発生した水素イオンによって、銅(II)イオンの発生が促進され、発生した銅(II)イオンによって、導電膜中の(b)重合体のドーピング状態が変化する。その結果、導電膜の抵抗値が変化し、電極5a、5b間の抵抗値の変化として検出される。すなわち、前記構成とすることにより、二酸化炭素に対して応答する化学センサとすることができる。

[0132] また、さらに別の実施の形態として図5Bに示すようなものも考えられる

。基板 1 c 上に、金、銀、白金といった金属の薄膜 5 c を形成し、その上に本発明の実施の形態に係る導電膜 6 b を形成し、さらにその上に特定のイオンと相互作用する化合物を含む感応膜 7 b を形成したものである。感応膜 7 b と、例えば Ag / AgCl からなる参照電極 2 1 とをサンプル液に接触させて測定する。感応膜 7 b において特定のイオンとの相互作用が生じると、感応膜 7 b と参照電極 2 1 との電位差が変化する。その変化を読み取ることによって、特定のイオンの存在を検出することができる。感応膜の例として、カリウムイオンに対する感応膜の場合は、バリノマイシンとテトラキス（４－クロロフェニル）ホウ酸カリウムを含むポリ（塩化ビニル）膜などが挙げられる。この場合、本発明の実施の形態に係る導電膜はイオン－電子トランスデューサとしての機能を担う。

[0133] <生体センサ>

生体センサとは、生物、特に動物の生命活動に関係する物理量や物質の量について検出するセンサである。生命活動は生命を維持するために必要な活動ともいえる。より具体的には、ヒトなどの動物の体温、心電、筋電、血圧、心拍数、心拍出量、血糖値、血中酸素濃度、呼吸速度、静脈形などの情報を電気信号や光信号へ変換するセンサが挙げられる。生体センサの形態としては、非接触型、タッチ型、パッチ型、ウェアラブル型などが挙げられる。

[0134] 本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、高い導電性を有するため、生体センサの配線へ適用することが可能である。例えば検出部とデータロガーとの通信接続などのための配線に用いてもよいし、検出部への電力供給のために用いてもよい。

[0135] また、本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、生体センサにおける検出部へ適用することも可能である。そのような検出部を備えた生体センサにおいては、導電性組成物の抵抗値の変化により体温を測定したり、導電性組成物を含有するパッドによる心筋や骨格筋の活動電位を測定して心電や筋電を検出したりすることができる。また、検出部を前述の圧電素子の形態とすることで、血圧や心拍数を計測することができる。

[0136] その他にも、心筋細胞の培養皿に本発明の実施の形態に係る導電性組成物をパターン配置することでその活動電位を測定することや、非接触型生体センサにおける給電や通信用のアンテナ材料として本発明の実施の形態に係る導電性組成物を用いることも可能である。

[0137] <アクチュエータ>

アクチュエータとは、入力された電気、熱、磁場、光、分子の収着（吸着と吸収が同時に起こること）などの信号を物理的な運動に変換する素子を意味する。本発明の実施の形態に係る導電膜は極性溶媒に対する耐久性が高いため、アクチュエータの電極材料として適用できる。電気信号を物理的な運動に変換する素子の形態としては、例えば、本発明の実施の形態に係る導電膜の間に、イオン液体を含むゲルを配置する。そのようにすれば、作製した素子の両端への電圧印加によってゲル中をイオンが移動し、ゲルの両面において膨潤の程度に差異が生まれ、素子が曲がる。

[0138] また、本発明の実施の形態に係る導電性組成物においては、（a）重合体と（b）重合体との間の相互作用の強さを変化させることが可能で、容易に可逆的な体積変化を引き起こすことが可能なため、導電性組成物それ自体をソフトアクチュエータ材料として適用できる。ソフトアクチュエータ材料とは、それ自体が伸縮性を有することによってアクチュエータとして動作する材料のことである。薄いフィルム上に、金などの金属の薄膜を形成し、さらにその上に本発明の実施の形態に係る導電性組成物を、水分を含んだ状態の膜として形成する。さらに、金属薄膜が作用電極となるようにフィルム上に回路を形成し電圧を印加すると、電気エネルギーによって、形成した膜中の水分が気化する。すると、上記導電性組成物の膜が収縮し、それに伴ってフィルムが曲がる。電圧印加を停止すると、空気中の水分の吸収によって膜が膨潤し、元に戻るか、さらに逆方向に曲がる。この原理を利用すれば、非常に小さなロボットアームを作製することも可能である。

[0139] また、別の実施形態として、例えば図6に示すような、電気エネルギーなどを使用せず、気体分子の吸着・脱着によって駆動するアクチュエータ13

も考えられる。本発明の実施の形態に係る導電性組成物からなるフィルム 9 をベルト状に成型し、回転体 10 a および 10 b に掛ける。有機化合物気体発生源 11 は有機化合物を気体として離脱可能なように保持するものであり、例えばアセトンをしみ込ませた脱脂綿などが考えられる。ここへ、水蒸気発生源 12 を近づける。すると、水蒸気がフィルム 9 に吸着し、膨張することによって、フィルムが内側に曲がろうとする力が生じる。一方で、有機化合物気体発生源 11 の近くでは、有機化合物の吸着によってポリマー分子鎖間から水分子が追い出されるとともに、有機化合物の吸着に伴いフィルムの疎水性が増すことによって、水分子が失われ、元のまっすぐな形に戻ろうとする。すなわち、水蒸気の吸着・脱着によって駆動するモーターとなる。

[0140] <フレキシブルデバイス>

フレキシブルデバイスとは、柔軟で曲げられる電子回路とそれを含有するデバイスのことである。本明細書においては、フレキシブルデバイスには、伸縮性を有するストレッチャブルデバイス、曲げられるベンダブルデバイス、丸めることができるローラブルデバイスなどが含まれる。

[0141] フレキシブルデバイスの具体例として、フレキシブルディスプレイ、フレキシブルセンサなどが挙げられる。本発明の実施の形態に係る導電性組成物は、薄膜化すると透明性が高いため、フレキシブルディスプレイ用透明導電膜として好適に用いられる。フレキシブルセンサの例としては、衣服と一体化した形態で生体の情報を検出するウェアラブルセンサや、ベッドの上や内部に配置した体圧分布センサなどが挙げられる。衣服と一体化した形態のウェアラブルセンサは、着用者にとって着用に伴う行動の制限や精神的負荷が小さいため、長時間かつ幅広い場面で測定が可能となり、より多くの情報が得られるものと期待される。また、体圧分布センサの一例としては、フレキシブルな基板上に本発明の実施の形態に係る導電性組成物を含有する圧電素子を配置したおものが挙げられる。この体圧分布センサで測定される体圧分布の時間変動から、寝返りや体動などの情報が得られ、睡眠の質の改善に活用することができる。

[0142] <導電性布帛とその製造方法>

本発明の実施の形態に係る導電性布帛は、(c) 上記式(1)で表される繰返し単位を有する重合体((a) 重合体と同一である。)、(d) 式(5) および／または式(6)で表される繰返し単位を有する重合体(以下、単に「(d) 重合体」と称する場合がある)、ならびに繊維を含有するものである。

[0143] (c) 重合体について好ましい構造は、(a) 重合体についてのもと同様である。

[0144] (d) 重合体も、(b) 重合体と同様、(a) 重合体に電荷を与えるドーパントとしての役割を有する。また、電荷を与えた後、その電荷を安定化する役割もある。(d) 重合体を合成する方法としては、(b) 重合体と同様の方法を採用することができる。

[0145] 導電性布帛の形態の場合、含有されている導電性組成物の分散性や性状の影響は極めて小さい。そのため、(d) 重合体に対しては、[1] 重合体について記載したような重量平均分子量の影響は考慮しなくてよい。あえて記載するならば、(d) 重合体の重量平均分子量は、1000以上、10000以下が好ましく、2100以上、38000以下がより好ましく、2500以上、30000以下がさらに好ましく、2800以上、25000以下がさらにより好ましく、3000以上、17000以下が特に好ましい。

[0146] (d) 重合体が、式(5)で表される繰返し単位を有する場合、 Ar^5 の好ましい例は Ar^2 に対するものと同様である。 $R^{5/2}$ についての好ましい例も、 $R^{2/2}$ に対するものと同様である。

[0147] (d) 重合体が少なくとも式(5)で表される単位を有する場合、 $L^{5/1}$ は単結合であることが好ましい。すなわち、(d) 重合体が少なくとも式(5)で表される繰返し単位を有し、 $L^{5/1}$ が単結合であることが好ましい。この理由は、 $L^{2/1}$ に対するものと同様である。

[0148] $R^{5/1}$ についても好ましい例としては $R^{2/1}$ に対するものと同様である。

[0149] (d) 重合体が式(6)で表される繰返し単位を有する場合、 Ar^6 の好

ましい例は $A r^3$ に対するものと同様である。

[0150] R^{63} は、 R^{33} と同様に (a) 重合体との疎水性相互作用を担うため、 m は 1 以上である。また、 R^{33} が複数存在すると、疎水性相互作用は増強されるが、(a) 重合体との間の立体的な反発が発生するようになる。よって、 m は 1 以上 3 以下であり、1 以上 2 以下であることが好ましく、1 であることがより好ましい。なお、 m が 2 以上の場合、複数の R^{63} は互いに同一でも、異なってもよい。 R^{63} の好ましい例は R^{33} の場合と同様である。

[0151] (d) 重合体が式 (6) で表される単位を有する場合の最も好ましい形態の一つとして、(b) 重合体と同様の理由から、 m が 1 であり、 $A r^6$ がナフタレン環であり、 R^{63} と $-L^{61}-R^{62}$ が互いに、ナフタレンを構成する 2 つのベンゼン環の異なる環にそれぞれ結合していることが好ましい。また、 R^{61} と $-L^{61}-R^{62}$ が互いに、ナフタレンを構成する 2 つのベンゼン環の異なる環にそれぞれ結合していることが好ましい。すなわち、 R^{61} と R^{63} とがナフタレンを構成する 2 つのベンゼン環のうち同一のベンゼン環に結合し、 $-L^{61}-R^{62}$ がそれとは異なる方のベンゼン環に結合していることが特に好ましい。

[0152] R^{62} についての好ましい例としては、 R^{32} に対するものと同様である。

[0153] (d) 重合体が少なくとも式 (6) で表される単位を有する場合の、 L^{61} について好ましい例としては L^{31} に対するものと同様である。すなわち、(d) 重合体が少なくとも式 (6) で表される繰り返し単位を有し、 L^{61} が単結合であることが好ましい。

[0154] R^{61} についても好ましい例としては R^{21} に対するものと同様である。

[0155] 本明細書における導電性布帛という言葉は、(c) 重合体と (d) 重合体、および織物からなる複合物だけでなく、(c) 重合体と (d) 重合体、および編物や不織布など布製品全般との複合物を指す。

[0156] 導電性布帛の製造方法としては、特に限定されない。例えば、導電性組成物と繊維とを混紡する方法、布や不織布に本発明の実施の形態に係る導電性組成物の分散液を、浸漬法、コーティング法、スプレー法などの方法によっ

て付与する方法、（c）重合体のモノマーと（d）重合体を布製品に含浸させた状態で（c）重合体のモノマーを重合させる方法、などが挙げられる。

[0157] 導電性組成物と繊維とを混紡する方法としては、ポリビニルアルコールのような水溶性高分子繊維の水溶液と、本発明の実施の形態に係る導電性組成物の水分散液とを混合し、紡糸原液としたものを、0℃以下の低温にしたアセトンなどの有機溶媒中へ押し出し、凝固させた後、乾燥、巻き取りを行う方法などが挙げられる。

[0158] 布や不織布に導電性組成物分散液を付与する方法ならば、導電性布帛を構成する単繊維の表面および単繊維と単繊維の間隙に導電性組成物が保持され、導電性組成物の連続層を形成することができるので、高い導電性が期待できる。導電性組成物を繊維間隙に多く含ませることができ、かつ生産性が高いという観点から、浸漬法やコーティング法が好ましい。

[0159] （c）重合体のモノマーと（d）重合体を布製品に含浸させた状態で（c）重合体のモノマーを重合させる方法ならば、導電性布帛内部まで均一に導電性組成物を形成することができる。この方法においては、（c）重合体のモノマーを酸化重合によって重合する方法が簡便で好ましい。

[0160] 導電性組成物と組み合わせる繊維としては、特に限定されず、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ポリアミド繊維、ビニロン繊維、ポリウレタン繊維、ポリプロピレン繊維といった合成繊維や、木綿、麻、羊毛、絹、カシミアといった天然繊維、レーヨン、ポリノジック、キュプラといった再生繊維、ニトロセルロース、アセテート、ビスコースレーヨンといった半合成繊維、さらには、セルロースナノファイバーのような特殊な繊維を用いることができる。

[0161] 生産性と、導電性組成物との相互作用との観点から、ポリエステル繊維またはポリアミド繊維がより好ましく、断面形状制御によって導電性組成物を保持しやすいポリエステル繊維が特に好ましい。なお、ポリエステル繊維単独ではなく、他の種類の繊維と組み合わせても良い。ポリエステル繊維の例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテ

レフタレート（PBT）などからなる繊維が挙げられる。

[0162] 繊維径が小さいと、繊維間隙の奥まで導電性組成物を保持しやすい。一方で、繊維径が大きいと、導電性布帛としての十分な強度が得られやすい。これら二つの効果の兼ね合いから、繊維径は、1 nm以上、2000 nm以下であることが好ましく、100 nm以上、1000 nm以下であることがより好ましい。繊維径は繊維の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、以下のようにすることにより、測定することができる。SEM観察の結果得られた画像から無作為に150本の繊維を抽出し、全ての繊維について外接円径を測長し、平均値を算出する。

[0163] 繊維の形態は、モノフィラメント糸、マルチフィラメント糸のいずれでもかまわず、繊維の断面形状については、丸形、三角形、扁平形、星形、中空、八葉形、Y形、その他、異形度が高い異形断面の形状でも特に限定されるものではない。これらの中でも、本発明の実施の形態に係る導電性布帛は、少なくともマルチフィラメント糸を含んでなり、該マルチフィラメント糸を構成する単繊維の表面および／または単繊維と単繊維の間隙に導電性組成物が存在していることが好ましい。先述のような、繊維径が1 nm以上、2000 nm以下の繊維を用いる場合、22T-24Fのような高収縮糸を混織して用いると、生産性の面でより好ましい。

[0164] 導電性布帛の形態は、メッシュ、抄紙、織物、編物、不織布、リボン、紐などが上げられるが使用目的に応じた形態であれば良く、特に限定されない。

[0165] 本発明の導電性布帛は、肌面への密着性・追随性の観点や、フレキシブルかつソフトな風合いで、肌面の汗によるムレ、カブレの抑制のためには高い通気性が要求されることから、導電性布帛の形態は、織物、編物、不織布の形状が好ましい。

[0166] 導電性布帛の場合も、前述のバインダー樹脂をさらに含有することが好ましく、その場合の好ましいバインダー樹脂も前述と同様である。

[0167] 導電性布帛において、前述のバインダー樹脂を含有する場合、その含有量

は特に限定されないが、導電性組成物の固形分 100 質量部に対して 0.1 ~ 1000 質量部が好ましく、5 ~ 500 質量部がより好ましい。これは、0.1 質量部以上の範囲において、導電性布帛として十分な強度が得られるという効果と、1000 質量部以下の範囲において、導電性布帛中の導電性組成物の相対含有量が十分得られ、高い導電性が発現するという効果による。

[0168] 導電性布帛は、さらに柔軟性付与剤を含有してもよい。柔軟性付与剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールコポリマーなどが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

[0169] 本発明の実施の形態に係る導電性布帛を用いて衣服や靴を作製すれば、帯電防止服や帯電防止靴とすることができる。その他にも、本発明の実施の形態に係る導電性布帛は服や靴などにおける紐の形態で用いてもよいし、帯電防止靴のインソールなどの形態で用いてもよい。

[0170] <生体電極>

本発明の実施の形態に係る導電性布帛を用いて、生体電極とすることもできる。生体電極とは、心拍数、呼吸数、血圧、心電図、筋電図、脳波といった、生体からの電位（またはインピーダンス）変動を受け取る部材である。なお、ここで言う「生体」は動物一般の体のことを指し、対象はヒトに限定されない。生体電極は生体の情報を受け取る役割を担うため、皮膚に接触した状態で使用されることが多い。本発明の実施の形態に係る導電性布帛は金属やフィルムと比較して、柔軟性や伸縮性に優れるため、その導電性布帛を利用した生体電極は身体の動きに追従しやすく、生体情報取得に使用できる場面が多い。また、本発明の実施の形態に係る生体電極はゲル状態でなくても生体の電位（またはインピーダンス）変動を受け取ることができるため、かぶれなどの皮膚へのダメージが起こりにくい点、金属を含んでいないため、金属アレルギーを引き起こさない点で優れている。

- [0171] 生体電極に使用する導電性布帛の形態としては、織物、編物および不織布が挙げられる。導電性布帛中に十分な量の導電性組成物を含有させることが好ましく、導電性布帛の単位面積当たりの重量は、 50 g/m^2 以上 300 g/m^2 以下であることが好ましい。
- [0172] 導電性布帛として、導電性組成物を十分量含有させると 50 g/m^2 以上となり、 300 g/m^2 以下ならば、装着時の違和感が少ない。より好ましくは、 60 g/m^2 以上 250 g/m^2 以下である。また、同様の導電性と装着時の使用感の観点から、導電性布帛の厚みは、 0.2 mm 以上 2.0 mm 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.3 mm 以上 1.5 mm 以下である。
- [0173] また、生体電極の大きさは、信号が検出できれば特に限定されないが、縦寸法・横寸法がそれぞれ 2 cm 以上、 20 cm 以下であることが好ましい。これは、 2 cm 以上でノイズが小さい状態で電気情報を取得でき、 20 cm 以下で着用時の違和感が少ない。より好ましくは、縦寸法・横寸法がそれぞれ 2.5 cm 以上、 18 cm 以下であることが好ましい。
- [0174] 本発明の実施の形態に係る生体電極では、導電性布帛の片面に、樹脂層が積層されていることが好ましい。特にウェアラブルデバイス中の生体電極の場合、生体電極の人体肌面と接する面の反対側の面に樹脂層が形成されることが好ましい。生体電極が樹脂層を有することにより、生体電極中の導電性布帛が水分を保持したり、湿度をコントロールすることが可能となり、安定した導電性の発現が可能となる。また、生体電極の片面が樹脂層で覆われることにより、導電性布帛からの導電性組成物の脱落が抑制され、生体電極の耐久性が向上する。
- [0175] 樹脂層を構成するポリマーの種類、および形状は、湿度コントロールが可能であれば限定されないが、生体電極としての要求特性上、絶縁性を有する防水透湿層であることが好ましい。防水透湿層としては、汗蒸気の排出の観点から、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）多孔膜、親水性のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂など親水性エラストマーからなる無孔膜、ポ

リウレタン樹脂微多孔膜など、既知の膜、フィルム、積層物、樹脂などをコーティング、ラミネート方式で積層した形態が挙げられるが、これらに限定されない。防水透湿層は、導電性布帛への追従性の観点から、伸縮性を有するポリウレタン樹脂微多孔膜をラミネートにより積層接着したものが好ましい。

[0176] 生体電極と配線との接続部は、生体電極の脱着・交換が容易という利便性の観点から、金属製のスナップボタンによる取り付けが好ましい。

[0177] <ウェアラブルデバイス>

本発明の実施の形態に係る導電性布帛を用いて、生体電極を含有するウェアラブルデバイスとすることも好ましい。例えば、生体電極で検出した情報を収集・解析する機能を備えたウェアラブルデバイスとすることが考えられる。生体電極で検出できる情報としては、心電情報、筋電情報、脳波情報などが挙げられるが、これらに限られない。心電情報を収集することで不整脈を発見したり、筋電情報を収集することでスポーツ中に無駄な力が入っていないかを判定したり、脳波情報を収集することで例えば自動車の運転中の眠気や気持ちの動揺を検出したりすることができると考えられる。

[0178] また、ウェアラブルデバイスはセンシング用途以外にも、電気を身体に送る装置として、低周波マッサージ器や筋肉刺激筋力増強装置などの用途も考えられる。柔軟性、伸縮性といった、本発明の実施の形態に係るウェアラブルデバイスの特長を活かせるため、心電情報、筋電情報を取得するウェアラブルデバイスが特に好ましい。

[0179] ウェアラブルデバイスの形態の例としては、ウェア（シャツ）、パンツ、スパッツ、ズボン、手袋、靴下、ブラジャー、ヘッドバンド、リストバンド、アームバンド、レッグバンド、フットバンド、首巻、帽子、腹巻、サポーター、靴、めがね、カチューシャ、髪飾り貼付材、イヤホン、ヘッドフォン、時計などが挙げられるが、直接生体に接するものであればこれらに限られない。これらの他にも、ゴルフクラブやテニスラケットのグリップ部に本発明の実施の形態に係る生体電極を含有する形態も、一種のウェアラブルデバ

イスである。

[0180] 心電情報の取得を目的とするウェアラブルデバイスの場合は生体の心臓に近い胸部を含む着衣形状が望ましく、例えばウェア（シャツ）やブラジャー、腹巻きといった形状が望ましい。また、心電情報を精度よく取得するためには、ウェアラブルデバイスは皮膚に密着することが望ましいため、外部からベルトなどを用いて密着させてもよい。

[0181] ウェアラブルデバイスの具体例としては、図 7 A に示すような、着用者の心電情報を取得するものが考えられる。図 7 A には、本発明の実施の形態 1 に係るウェアラブルデバイスとして、本発明の実施の形態に係る生体電極 15 a および 15 b を、着用者 14 の心臓の両側の位置に 2 つ配置したシャツ 16 を示す。生体電極 15 a および 15 b を通じて取得した心電情報は、データとして測定・記録機器 17 に記録される。別の形態として、取得・処理した心電情報を、スマートフォンなどに送信し、記録・表示する方式も考えられる。

[0182] 図 7 B には、本発明の実施の形態 2 に係るウェアラブルデバイスを示す。この実施の形態 2 は、第 3 の生体電極 15 c を備えること以外は実施の形態 1 と同様である。第 3 の生体電極 15 c は、心電情報をより安定して、かつ、精度よく取得するために備えられる。

[0183] 図 8 には、本発明の実施の形態 3 に係るウェアラブルデバイスを示す。これは、運動時の筋電情報を取得するものである。腕の筋肉の筋電情報を取得するものとして、アームバンド 18 a および 18 b、およびリストバンド 19 a および 19 b が挙げられる。また、足の筋電情報を取得するために、レッグバンド 20 a ～ 20 d が挙げられる。ウェアラブルデバイスを着用した状態で運動すると、各筋肉の筋電情報から、運動量や無駄な力（いわゆる力み）に関する情報を取得することができる。

[0184] 本実施の形態 3 では、アームバンド 18 a および 18 b、リストバンド 19 a および 19 b、ならびにレッグバンド 20 a ～ 20 d は、それぞれ独立したバンドの形態をとっているが、ウェアを長袖、長ズボンとすることによ

り、一体のウェアラブルデバイスとすることもできる。また、本実施の形態 3 では、上半身側の測定・記録機器 17a と下半身側の測定・記録機器 17b とを別々の構成としているが、いずれか一方に集約することもできる。

実施例

[0185] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例になんら限定されるものではない。

[0186] 用いた化合物のうち略語を使用したものについて、以下に示す。

EDOT：3，4－エチレンジオキシチオフエン

PEDOT：ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフエン）。

[0187] 実施例 1

（1）ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の合成

200 mL 三口フラスコに 2－ナフタレンスルホン酸（Combier Block 社製）208 g と純水 40 mL を入れ、フラスコ内を窒素置換した。次に、攪拌しながら 90℃ に昇温し、滴下ロートを用いて 37% ホルムアルデヒド水溶液 57 g（富士フィルム和光純薬（株）製）を、4 時間かけて滴下した。その後、さらに 102℃ まで昇温し、6 時間攪拌した。水 160 mL を加えると同時に降温することによって反応を停止し、炭酸カルシウム 100 g を加え、中和した。生じた硫酸カルシウムを濾過によって取り除いた後、炭酸ナトリウム 105 g（富士フィルム和光純薬（株）製）を加え、カルシウムをナトリウムで置換し、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（縮合物 A）のナトリウム塩を得た。

[0188] 得られた縮合物 A について、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（（株）ゼネラルサイエンスコーポレーション製）を標準として、GPC 測定（カラム：東ソー（株）製 G4000SWXL + G2000SWXL、溶離液：30 mM 酢酸ナトリウム／アセトニトリル＝6／4）を行ったところ、重量平均分子量は 2120 であった。

[0189] （2）導電性組成物 A の調製

10℃ に冷却した 300 mL 三口フラスコに、純水 100 mL、EDOT

(東京化成工業(株)製) 0.5 g、縮合物 A 1.70 g を入れ、しばらく攪拌し、反応液を均一化した後、反応前の状態として、UV-Vis スペクトル(測定装置: (株) 日立ハイテクサイエンス製分光光度計 U-3010) を測定した。その後、過硫酸ナトリウム 0.98 g (富士フイルム和光純薬(株)製)、硫酸鉄(II)七水和物(富士フイルム和光純薬(株)製) 0.2 g を入れ、ダイヤフラムポンプによる脱気の後窒素ガスを充填する操作を 3 回繰り返し、窒素雰囲気中で 24 時間攪拌した。

[0190] 24 時間攪拌後の UV-Vis スペクトルを測定し、反応後の UV-Vis スペクトルとした。反応前後の UV-Vis スペクトルは図 9 に示すようになり、波長 350 nm ~ 900 nm の領域において、吸光度が上昇していることが分かる。このことは、PEDOT と縮合物 A とが導電性組成物中で複合体を形成していることを示している。すなわち、モノマーである EDOT は、250 nm 以下の短波長領域に吸収を有すること、および前述の図 1 とから、300 nm ~ 750 nm 付近の領域は、PEDOT の吸収波長領域であることが分かる。そして、図 9 における 300 nm ~ 750 nm 付近の領域の吸光度の上昇は、PEDOT と縮合物 A とを含有する組成物中において、複合体形成に直接関与していないために、正電荷を有していない部分の PEDOT によるものである。すなわちこのことから、EDOT の重合反応が進行し、PEDOT が生成したことが確認できる。そして、750 nm ~ 900 nm の領域は、PEDOT および縮合物 A のいずれも吸収をもたなかった波長領域であり、これにより PEDOT と縮合物 A が複合体を形成し、元の個々のものとは異なる電子状態にあることが分かる。750 nm ~ 900 nm という長波長領域の吸収は、PEDOT がドーピングされ、種々のエネルギー間の遷移が可能になった状態によるものである。

[0191] 得られた反応液を陽イオン交換樹脂(オルガノ(株)製、アンバーライト 200CTH (商品名)) および陰イオン交換樹脂(オルガノ(株)製、アンバーライト IRA98 (商品名)) で処理し、導電性組成物 A を得た。

[0192] 導電性組成物 A は、(a) 重合体として式(8)で表される繰り返し単位

を有する重合体を含み、(b) 重合体として式(2)で表される繰り返し単位を有し、式(3)で表される繰り返し単位を有さず、 $A r^2$ がナフタレン環、 L^{21} が単結合、 R^{21} がメチレン基、 R^{22} がスルホン酸基である[1] 重合体を含むものである。また、導電性組成物A中のEDOT単位は3.51 mmol、式(2)で表される繰り返し単位は7.03 mmol含まれていることから、(a) 重合体の繰り返し単位に対して、(b) 重合体の繰り返し単位をモル量で2倍量含む導電性組成物である。

[0193] さらに得られた導電性組成物Aを湿式ジェットミル(吉田機械興業(株)製、ナノヴェイタ(商品名))で8回通液処理をすることで均質化し、導電性組成物分散液Aを得た。

[0194] (3) 分散状態評価

導電性組成物分散液Aについて、分散状態の評価を行った。まず、分散安定性の評価を行った。導電性組成物分散液A 10 mLを、無色透明の12 mLガラス瓶へ入れ蓋をした後、10回転倒混和した。さらに水平な台上で静置した。1日、1週間、1箇月静置後の、分散液の上部と下部の色の濃さを目視観察したところ、1日静置後においては違いは認められなかったが、1週間経過以後はわずかに色の濃さの違いが認められた。このことから、導電性組成物分散液Aの分散安定性は「B」とした。

[0195] これとは別に、ゲル状化有無の評価を行った。分散安定性評価と同様に転倒混和、静置後、1日、1週間、1箇月経過した導電性組成物分散液Aが入ったガラス瓶を、縦方向にゆっくり180°転倒させ、その様子を観察した。いずれの時点においても導電性組成物分散液Aは全て下側へ滑らかに流動し、ゲル状化はしていないことが確認された。

[0196] 下表においては、分散状態の評価において、目視観察で1日以内に均一状態でなくなるものを「C」、1日以上、1週間未満均一状態とみなせるものを「B」、1週間以上、1箇月未満均一状態とみなせるものを「A」、1箇月以上均一状態とみなせるものを「S」、とそれぞれ表記する。

[0197] また、ゲル状化有無の評価において、1日以内にゲル状化および／または

ダマ発生するものを「F」、1日以上、1週間未満でゲル状化および／またはダマ発生するものを「E」、1週間以上、1箇月未満でゲル状化および／またはダマ発生するものを「D」と表記する。

[0198] 分散状態の評価とゲル状化有無の評価は本来別の指標であるが、ゲル状化が認められる分散液においては分散状態の評価は重要でないため、表1においては分散状態の評価とゲル状化有無の評価のどちらか一方を「分散状態」欄に記載した。

[0199] (3) 基板への導電性組成物分散液Aの塗布

導電性組成物分散液Aに対して、10重量%となるようにエチレングリコール（富士フイルム和光純薬（株）製）を、0.5重量%となるようにTriton X-100（ナカライテスク（株）製）を、それぞれ加え、導電性組成物塗布液Aとした。それを4cm四方のガラス基板上へスピンコート（500rpm、30秒）し、ホットプレート上へ移し30分間110℃で加熱することにより溶媒を揮発させ、導電膜Aを得た。

[0200] (4) 表面抵抗値測定

導電膜Aについて、抵抗率計（（株）三菱ケミカルアナリテック製、ロレスタEP MCP-T360）の四探針測定を3回行い、その平均値を計算した。その結果、導電膜Aの表面抵抗値は718Ω/□であった。これを「初期表面抵抗値」とする。

[0201] (5) 耐水性評価

導電膜Aの耐水性評価を行った。スピンコーター上で導電膜Aの中央に純水1mLを滴下し、500rpm、30秒間回転させる操作を20回繰り返した。風乾後、(4)記載の方法で導電膜Aの表面抵抗値を再度測定したところ、1020Ω/□であった。これを「耐水性試験後の表面抵抗値」とする。すなわち、初期値と比較した導電性の低下率（（「耐水性試験後の表面抵抗値」－「初期表面抵抗値」）／「初期表面抵抗値」）は42.1%であった。

[0202] 実施例2

102℃まで昇温した後の攪拌時間を6時間の代わりに7時間としたこと以外は実施例1(1)と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(縮合物B)を得た。GPC測定による重量平均分子量は2540であった。

[0203] 縮合物Aの代わりに縮合物Bを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の方法で導電性組成物分散液Bを得た。分散状態評価の結果は、「B」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Bを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Bを得た。導電膜Bについて実施例1(4)、(5)と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は709Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は1000Ω/□であった。

[0204] 実施例3

102℃まで昇温した後の攪拌時間を6時間の代わりに9時間としたこと以外は実施例1(1)と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(縮合物C)を得た。GPC測定による重量平均分子量は2880であった。

[0205] 縮合物Aの代わりに縮合物Cを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の方法で導電性組成物分散液Cを得た。分散状態評価の結果は、「B」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Cを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Cを得た。導電膜Cについて実施例1(4)、(5)と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は700Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は979Ω/□であった。

[0206] 実施例4

102℃まで昇温した後の攪拌時間を6時間の代わりに10時間としたこと以外は実施例1(1)と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(縮合物D)を得た。GPC測定による重量平均分子量は3080であった。

[0207] 縮合物Aの代わりに縮合物Dを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の方法で導電性組成物分散液Dを得た。分散状態評価の結果は、「A」であ

った。導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 D を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 D を得た。導電膜 D について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $603 \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $794 \Omega/\square$ であった。

[0208] 実施例 5

37%ホルムアルデヒド水溶液 57 g の代わりに 79 g とし、102℃まで昇温した後の攪拌時間を 6 時間の代わりに 15 時間としたこと以外は実施例 1 (1) と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (縮合物 E) を得た。GPC 測定による重量平均分子量は 16890 であった。

[0209] 縮合物 A の代わりに縮合物 E を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の方法で導電性組成物分散液 E を得た。分散状態評価の結果は、「A」であった。導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 E を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 E を得た。導電膜 E について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $605 \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $795 \Omega/\square$ であった。

[0210] 実施例 6

102℃まで昇温した後の攪拌時間を 15 時間の代わりに 18 時間としたこと以外は実施例 5 と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (縮合物 F) を得た。GPC 測定による重量平均分子量は 19920 であった。

[0211] 縮合物 A の代わりに縮合物 F を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の方法で導電性組成物分散液 F を得た。分散状態評価の結果は、「A」であった。導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 F を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 F を得た。導電膜 F について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $618 \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $819 \Omega/\square$ であった。

[0212] 実施例 7

102℃まで昇温した後の攪拌時間を 15 時間の代わりに 23 時間とした

こと以外は実施例 5 と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（縮合物 G）を得た。GPC 測定による重量平均分子量は 24370 であった。

[0213] 縮合物 A の代わりに縮合物 G を用いたこと以外は、実施例 1（2）と同様の方法で導電性組成物分散液 G を得た。分散状態評価の結果は、「A」であった。導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 G を用いたこと以外は実施例 1（3）と同様の方法で導電膜 G を得た。導電膜 G について実施例 1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は 629 $\Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は 840 $\Omega/\square$ であった。

[0214] 実施例 8

102℃まで昇温した後の攪拌時間を 15 時間の代わりに 38 時間としたこと以外は実施例 5 と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（縮合物 H）を得た。GPC 測定による重量平均分子量は 37100 であった。

[0215] 縮合物 A の代わりに縮合物 H を用いたこと以外は、実施例 1（2）と同様の方法で導電性組成物分散液 H を得た。分散状態評価の結果は、「E」であった。導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 H を用いたこと以外は実施例 1（3）と同様の方法で導電膜 H を得た。導電膜 H について実施例 1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は 701 $\Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は 983 $\Omega/\square$ であった。

[0216] 実施例 9

縮合物 D 1.70 g の代わりに、0.425 g を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の方法で導電性組成物分散液 I を得た。この場合、導電性組成物 I 中の EDOT 単位は 3.52 mmol、式（2）で表される繰り返し単位は 1.76 mmol 含まれていることから、（a）重合体の繰り返し単位に対して、（b）重合体の繰り返し単位を 0.5 倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「A」であった。

[0217] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 I を用いたこと以外

は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 I を得た。導電膜 I について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $694 \Omega / \square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $972 \Omega / \square$ であった。

[0218] 実施例 10

縮合物 D 1.70 g の代わりに、0.85 g を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の方法で導電性組成物分散液 J を得た。この場合、導電性組成物 J 中の E D O T 単位は 3.52 mmol 、式 (2) で表される繰返し単位も 3.52 mmol 含まれていることから、(a) 重合体の繰返し単位に対して、(b) 重合体の繰返し単位を 1 倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「A」であった。

[0219] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 J を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 J を得た。導電膜 J について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $648 \Omega / \square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $874 \Omega / \square$ であった。

[0220] 実施例 11

縮合物 D 1.70 g の代わりに、5.95 g を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の方法で導電性組成物分散液 K を得た。この場合、導電性組成物 K 中の E D O T 単位は 3.52 mmol 、式 (2) で表される繰返し単位は 24.6 mmol 含まれていることから、(a) 重合体の繰返し単位に対して、(b) 重合体の繰返し単位を 7 倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「A」であった。

[0221] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 K を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 K を得た。導電膜 K について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $652 \Omega / \square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $877 \Omega / \square$ であった。

[0222] 実施例 12

縮合物 D 1.70 g の代わりに、6.80 g を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の方法で導電性組成物分散液 L を得た。この場合、導電性組成物 L

中のEDOT単位は3.52mmol、式(2)で表される繰り返し単位も28.1mmol含まれていることから、(a)重合体の繰り返し単位に対して、(b)重合体の繰り返し単位を8倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「A」であった。

[0223] 導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Lを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Lを得た。導電膜Lについて実施例1(4)、(5)と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は697Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は961Ω/□であった。

[0224] 実施例13

2-ナフタレンスルホン酸208gの代わりに、2-ナフタレンスルホン酸104gと、純水20mLに溶解した後、強酸性陽イオン樹脂カラム(LANXESS社製、LEWATIT MONOPLUS S108H)で処理し、ナトリウムイオンとプロトンを交換したブチルナフタレンスルホン酸(東京化成工業(株)製)132gとしたことと、102℃まで昇温した後の攪拌時間を15時間の代わりに14時間としたこと以外は、実施例5と同様の方法で、ナフタレンスルホン酸-ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン共縮合物(以下、「N-BN共縮合物I」と記載)を合成した。N-BN共縮合物は、式(2)で表される繰り返し単位と、式(3)で表される繰り返し単位のいずれも有する[3]重合体である。GPC測定による重量平均分子量は13450であった。

[0225] 縮合物A1.70gの代わりにN-BN共縮合物I1.90gを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の方法で導電性組成物分散液Mを得た。分散状態評価の結果は、「S」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Mを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Mを得た。反応前後のUV-Visスペクトルは図10に示すようになり、波長350nm~900nmの領域において、吸光度が上昇していることが分かる。前述の通り、このことはPEDOTとN-BN共縮合物Iとが導電性組成物中で複合体を形成していることを示している。

[0226] 導電膜Mについて実施例1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $745\ \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $886\ \Omega/\square$ であった。

[0227] 実施例14

ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム264 gを純水40 mLに溶解した後、強酸性陽イオン樹脂カラムで処理し、ナトリウムイオンとプロトンを交換した。

[0228] 得られたブチルナフタレンスルホン酸を、2-ナフタレンスルホン酸208 gの代わりに用いたことと、 102°C まで昇温した後の攪拌時間を6時間の代わりに5時間としたこと以外は、実施例1（1）と同様の反応を行い、ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩（縮合物J）を得た。GPC測定による重量平均分子量は2040であった。

[0229] 縮合物A1.70 gの代わりに縮合物J2.10 gを用いたこと以外は、実施例1（2）と同様の方法で導電性組成物分散液Nを得た。分散状態評価の結果は、「A」であった。

[0230] 導電性組成物Nは、（a）重合体として式（8）で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、（b）重合体として式（3）で表される繰り返し単位を有し、式（2）で表される繰り返し単位を有さず、 k が1で、 $A r^3$ が4価のナフタレン環、 L^{31} が単結合、 R^{31} がメチレン基、 R^{32} がスルホン酸基、 R^{33} がブチル基である〔2〕重合体を含むものである。また、導電性組成物N中のEDOT単位は $3.52\ \text{mmol}$ 、式（3）で表される繰り返し単位は $7.03\ \text{mmol}$ 含まれていることから、（a）重合体の繰り返し単位に対して、（b）重合体の繰り返し単位をモル量で2倍量含む導電性組成物である。

[0231] 導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Nを用いたこと以外は実施例1（3）と同様の方法で導電膜Nを得た。導電膜Nについて実施例1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $857\ \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $1101\ \Omega/\square$ であった。

[0232] 実施例 1 5

102℃まで昇温した後の攪拌時間を5時間の代わりに6時間としたこと以外は実施例14と同様の方法でブチルナフタレンスルホン酸ホルマリノ縮合物（縮合物K）を得た。GPC測定による重量平均分子量は2130であった。

[0233] 縮合物Aの代わりに縮合物Kを用いたこと以外は、実施例14と同様の方法で導電性組成物分散液Oを得た。分散状態評価の結果は、「S」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Oを用いたこと以外は実施例1（3）と同様の方法で導電膜Oを得た。導電膜Oについて実施例1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は773Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は930Ω/□であった。

[0234] 実施例 1 6

102℃まで昇温した後の攪拌時間を5時間の代わりに7時間としたこと以外は実施例14と同様の方法でブチルナフタレンスルホン酸ホルマリノ縮合物（縮合物L）を得た。GPC測定による重量平均分子量は2890であった。

[0235] 縮合物Jの代わりに縮合物Lを用いたこと以外は、実施例14と同様の方法で導電性組成物分散液Pを得た。分散状態評価の結果は、「S」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Pを用いたこと以外は実施例1（3）と同様の方法で導電膜Pを得た。導電膜Pについて実施例1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は759Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は910Ω/□であった。

[0236] 実施例 1 7

102℃まで昇温した後の攪拌時間を5時間の代わりに11時間としたこと以外は実施例14と同様の方法でブチルナフタレンスルホン酸ホルマリノ縮合物（縮合物M）を得た。GPC測定による重量平均分子量は3540であった。

[0237] 縮合物Jの代わりに縮合物Mを用いたこと以外は、実施例14と同様の方

法で導電性組成物分散液Qを得た。分散状態評価の結果は、「S」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Qを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Qを得た。導電膜Qについて実施例1(4)、(5)と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は748Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は892Ω/□であった。

[0238] 実施例18

37%ホルムアルデヒド水溶液57gの代わりに79gとし、102℃まで昇温した後の攪拌時間を5時間の代わりに16時間としたこと以外は実施例14と同様の方法でブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(縮合物N)を得た。GPC測定による重量平均分子量は16100であった。

[0239] 縮合物Jの代わりに縮合物Nを用いたこと以外は、実施例14と同様の方法で導電性組成物分散液Rを得た。分散状態評価の結果は、「S」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Rを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Rを得た。導電膜Rについて実施例1(4)、(5)と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は746Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は888Ω/□であった。

[0240] 実施例19

102℃まで昇温した後の攪拌時間を16時間の代わりに18時間としたこと以外は実施例18と同様の方法でブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(縮合物O)を得た。GPC測定による重量平均分子量は18430であった。

[0241] 縮合物Jの代わりに縮合物Oを用いたこと以外は、実施例14と同様の方法で導電性組成物分散液Sを得た。分散状態評価の結果は、「S」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Sを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Sを得た。導電膜Sについて実施例1(4)、(5)と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は760Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は910Ω/□であった。

[0242] 実施例20

102℃まで昇温した後の攪拌時間を16時間の代わりに38時間としたこと以外は実施例18と同様の方法でブチルナフタレンスルホン酸ホルマリ
ン縮合物（縮合物P）を得た。GPC測定による重量平均分子量は37200であった。

[0243] 縮合物Jの代わりに縮合物Pを用いたこと以外は、実施例14と同様の方法で導電性組成物分散液Tを得た。分散状態評価の結果は、「S」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Tを用いたこと以外は実施例1（3）と同様の方法で導電膜Tを得た。導電膜Tについて実施例1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は774Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は930Ω/□であった。

[0244] 実施例21

102℃まで昇温した後の攪拌時間を16時間の代わりに40時間としたこと以外は実施例18と同様の方法でブチルナフタレンスルホン酸ホルマリ
ン縮合物（縮合物Q）を得た。GPC測定による重量平均分子量は38600であった。

[0245] 縮合物Jの代わりに縮合物Qを用いたこと以外は、実施例14と同様の方法で導電性組成物分散液Uを得た。分散状態評価の結果は、「D」であった。導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Uを用いたこと以外は実施例1（3）と同様の方法で導電膜Uを得た。導電膜Uについて実施例1（4）、（5）と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は856Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は1098Ω/□であった。

[0246] 実施例22

縮合物M2、10gの代わりに、0.525gを用いたこと以外は、実施例17と同様の方法で導電性組成物分散液Vを得た。この場合、導電性組成物V中のEDOT単位は3.52mmol、式（3）で表される繰り返し単位は1.76mmol含まれていることから、（a）重合体の繰り返し単位に対して、（b）重合体の繰り返し単位を0.5倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「S」であった。

[0247] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 V を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 V を得た。導電膜 V について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $851 \Omega / \square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $1069 \Omega / \square$ であった。

[0248] 実施例 23

縮合物 M2、10 g の代わりに、1.05 g を用いたこと以外は、実施例 17 と同様の方法で導電性組成物分散液 W を得た。この場合、導電性組成物 W 中の EDOT 単位は 3.52 mmol 、式 (3) で表される繰返し単位も 3.52 mmol 含まれていることから、(a) 重合体の繰返し単位に対して、(b) 重合体の繰返し単位を 1 倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「S」であった。

[0249] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 W を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 W を得た。導電膜 W について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $797 \Omega / \square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $975 \Omega / \square$ であった。

[0250] 実施例 24

縮合物 M2、10 g の代わりに、7.34 g を用いたこと以外は、実施例 17 と同様の方法で導電性組成物分散液 X を得た。この場合、導電性組成物 X 中の EDOT 単位は 3.52 mmol 、式 (3) で表される繰返し単位は 24.6 mmol 含まれていることから、(a) 重合体の繰返し単位に対して、(b) 重合体の繰返し単位を 7 倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「S」であった。

[0251] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 X を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 X を得た。導電膜 X について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $802 \Omega / \square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $978 \Omega / \square$ であった。

[0252] 実施例 25

縮合物 M2、10 g の代わりに、8.39 g を用いたこと以外は、実施例

17と同様の方法で導電性組成物分散液Yを得た。この場合、導電性組成物Y中のEDOT単位は3.52mmol、式(3)で表される繰り返し単位は28.1mmol含まれていることから、(a)重合体の繰り返し単位に対して、(b)重合体の繰り返し単位を8倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「S」であった。

[0253] 導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Yを用いたこと以外は実施例1(3)と同様の方法で導電膜Yを得た。導電膜Yについて実施例1(4)、(5)と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は853Ω/□、耐水性試験後の表面抵抗値は1068Ω/□であった。

[0254] 実施例26

ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム264gの代わりに2-アントラセンスルホン酸ナトリウム(Sigma-Aldrich社製)280gとしたことと、102℃まで昇温した後の攪拌時間を15時間の代わりに14時間としたこと以外は、実施例5と同様の方法で、アントラセンスルホン酸ホルマリン縮合物(縮合物R)を合成した。GPC測定による重量平均分子量は12260であった。

[0255] 縮合物A1.70gの代わりに縮合物R1.90gを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の方法で導電性組成物分散液Zを得た。導電性組成物Zは、(a)重合体として式(8)で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、(b)重合体として式(2)で表される繰り返し単位を有し、式(3)で表される繰り返し単位を有さず、Ar²がアントラセン環、L²¹が単結合、R²¹がメチレン基、R²²がスルホン酸基である[1]重合体を含むものである。また、導電性組成物Z中のEDOT単位は3.52mmol、式(2)で表される繰り返し単位は7.03mmol含まれていることから、(a)重合体の繰り返し単位に対して、(b)重合体の繰り返し単位をモル量で2倍量含む導電性組成物である。分散状態評価の結果は、「A」であった。

[0256] 導電性組成物分散液Aの代わりに導電性組成物分散液Zを用いたこと以外

は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 Z を得た。導電膜 Z について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $732\ \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $1039\ \Omega/\square$ であった。

[0257] 比較例 1

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 1.70 g の代わりに、ポリ(4-スチレンスルホン酸) (Sigma-Aldrich 社製、重量平均分子量 75000 (メーカー公表値)) 1.30 g を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様に反応を行い、導電性組成物分散液 AA を得た。分散状態評価の結果は、「E」であった。

[0258] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 AA を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 AA を得た。導電膜 AA について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $904\ \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $1524\ \Omega/\square$ であった。

[0259] 比較例 2

縮合物 A 1.70 g の代わりに 2-ナフタレンスルホン酸 1.46 g を用いたこと以外は、実施例 1 (1) と同様にして反応を行い、導電性組成物分散液 AB を得た。分散状態評価の結果は、「C」であった。

[0260] 導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 AB を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 AB を得た。導電膜 AB について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $1264\ \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は測定上限以上であった。

[0261] 比較例 3

市販のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物である、デモール N (商品名、花王 (株) 製) の、GPC 測定による重量平均分子量は 2000 であった。

[0262] 縮合物 A の代わりにデモール N を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の方法で導電性組成物分散液 AC を得た。分散状態評価の結果は、「C」であった。導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 AC を用い

たこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 A C を得た。導電膜 A C について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $1035 \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $1627 \Omega/\square$ であった。

[0263] 比較例 4

102℃まで昇温した後の攪拌時間を 15 時間の代わりに 40 時間としたこと以外は実施例 5 と同様の方法でナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (縮合物 S) を得た。GPC 測定による重量平均分子量は 38260 であった。

[0264] 縮合物 A の代わりに縮合物 S を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の方法で導電性組成物分散液 A D を得た。導電性組成物分散液 A の代わりに導電性組成物分散液 A D を用いたこと以外は実施例 1 (3) と同様の方法で導電膜 A D を得た。分散状態評価の結果は、「F」であった。導電性組成物分散液 A D を塗布した段階の、乾燥前の導電膜 A D には、局所的に粘度が非常に高い部分と、そうでない部分があった状態 (いわゆる「ダマ」があった状態) が観察された。

[0265] 導電膜 A D について実施例 1 (4)、(5) と同様の操作を行ったところ、初期表面抵抗値は $1043 \Omega/\square$ 、耐水性試験後の表面抵抗値は $1622 \Omega/\square$ であった。このような、高い初期表面抵抗値と、低い耐水性は、先述の「ダマ」形成によるものであると考えられる。

[0266] <導電性布帛の作製と評価>

実施例 27

(1) 導電性布帛の作製

島成分がポリエチレンテレフタレート、海成分がポリエステル酸成分としてテレフタル酸と 5-ナトリウムスルホイソフタル酸の共重合体からなるアルカリ熱水可溶型ポリエステルの 66T-9F (海島比率 20% : 80%、島数 70 島/F) のマイクロファイバーを用いて、スムーズ組織で丸編物を製編した。次いで、製編した布帛を水酸化ナトリウム 3 質量%水溶液 (7

5℃、浴比1：30）に浸漬することで易溶解成分を除去し、マイクロファイバー繊維構造物である編物Aを得た。

[0267] 得られた編物Aの繊維から抜き出したマルチフィラメントをエポキシ樹脂で包埋し、Reichert社製FC・4E型クライオセクションングシステムで凍結し、ダイヤモンドナイフを具備したReichert Nissei ultracut N（ウルトラマイクロトム）で切削した後、その切削面を株式会社キーエンス製VE-7800型走査型電子顕微鏡（SEM）にて、1000倍で撮影した。得られた写真から無作為に選定した150本の極細繊維を抽出し、写真について画像処理ソフト（WINROOF）を用いて全ての外接円径（繊維径）を測定し、その平均値を算出した。得られた繊維径は2700nmであった。

[0268] 編物Aに、導電性組成物分散液Dを、薬剤塗布量が15g/m²になるようにナイフコーティング法で塗布し、120℃～130℃で5分間加熱して導電性布帛Aを得た。

[0269] （2）抵抗値測定

導電性布帛Aについて、抵抗率計（（株）三菱ケミカルアナリテック製、ロレスタEP MCP-T360）の四探針測定を3回行い、その平均値を計算した。その結果、導電性布帛Aの抵抗値は35.5Ωであった。これを「初期抵抗値」とする。

[0270] （3）洗濯耐久性試験

10cm×10cmの試験片をJIS L0217（1995）103法に準拠した20回繰り返し法で試験した後、（2）と同様の方法で抵抗値を測定したところ、抵抗値は、48.1Ωであった。これを「洗濯試験後の抵抗値」とする。なお、洗濯機は、全自動洗濯機（National製NA-F50Z8）を使用した。

[0271] 実施例28

66T-9Fのマイクロファイバーの代わりに、75T-112F（海島比率30%：70%、島数127島/F）のポリエステルナノファイバーを

用いたこと以外は、実施例 27 (1) と同じ処理を行ってナノファイバー繊維構造物である編物 B を得た。

[0272] 編物 B の繊維について、SEM の拡大倍率を 5000 倍で観察したこと以外は実施例 27 (1) と同様の方法で繊維径を測定したところ、繊維径は 700 nm であった。

[0273] 編物 B に、実施例 27 (1) と同様の方法で導電性組成物分散液 D を塗布して導電性布帛 B を得た。

[0274] 導電性布帛 B について実施例 27 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 30.2 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 40.2 Ω であった。

[0275] 実施例 29

導電性組成物分散液 D の代わりに導電性組成物分散液 A を用いたこと以外は実施例 28 と同様の方法で導電性布帛 C を得た。導電性布帛 C について実施例 27 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 30.6 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 41.0 Ω であった。

[0276] 実施例 30

導電性組成物分散液 D の代わりに導電性組成物分散液 G を用いたこと以外は実施例 28 と同様の方法で導電性布帛 D を得た。導電性布帛 D について実施例 27 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 31.4 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 42.0 Ω であった。

[0277] 実施例 31

66T-9F のマイクロファイバーの代わりに、100T-30F (海島比率 30% : 70%、島数 2048 島/F) のポリエステルナノファイバーを用いたこと以外は、実施例 27 (1) と同じ処理を行ってナノファイバー繊維構造物である編物 C を得た。

[0278] 編物 C の繊維について、実施例 28 と同様の方法で繊維径を測定したところ、繊維径は 300 nm であった。

[0279] 得られた編物 C に、実施例 27 (1) と同様の方法で導電性組成物分散液

Dを塗布して導電性布帛Eを得た。

[0280] 導電性布帛Eについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は30.4Ω、洗濯試験後の抵抗値は40.6Ωであった。

[0281] 実施例32

66T-9Fのマイクロファイバーの代わりに、120T-60F（海島比率50%：50%、島数2048島/F）のポリエステルナノファイバーを用いたこと以外は、実施例27(1)と同じ処理を行ってナノファイバー繊維構造物である編物Dを得た。

[0282] 編物Dの繊維について、実施例28と同様の方法で繊維径を測定したところ、繊維径は200nmであった。

[0283] 得られた編物Dに、実施例27(1)と同様の方法で導電性組成物分散液Dを塗布して導電性布帛Fを得た。

[0284] 導電性布帛Fについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は30.8Ω、洗濯試験後の抵抗値は41.1Ωであった。

[0285] 実施例33

300mL三角フラスコへ、EDOT 0.5g、デモールN1.70g、水100gを入れ、攪拌子を用いてしばらく攪拌した後、編物Bの10cm×10cm試験片、過硫酸ナトリウム0.98g、硫酸鉄(II)七水和物0.2gを入れ、24時間攪拌した。その後、編物を取り出し、水、2-ブロパノール、水の順によく洗浄し、130℃で5分間加熱して導電性布帛Gを得た。編み物に対して導電性組成物を付与する方法を「布中重合法」と呼ぶ。

[0286] 導電性布帛Gについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は42.0Ω、洗濯試験後の抵抗値は60.2Ωであった。

[0287] 得られた初期抵抗値、および洗濯試験後の抵抗値は、実施例28と比較し

てやや劣るものの遜色無いものであり、後述する比較例5～7よりも優れたものであった。つまり、導電性布帛の場合は、(d)重合体の重量平均分子量の影響は確認されなかった。これは、(a)重合体と(d)重合体によるネットワークが編物のネットワークと三次元的に入り組んだ構造をしており、高い導電性が発現する導電経路が形成されるとともに、洗濯に耐えうる機械的強度が発現したことによるものと考えられる。

[0288] 実施例34

デモールN1.70gの代わりに、縮合物S1.70gを入れたこと以外は実施例33と同様の方法で布中重合を行い、導電性布帛Hを得た。

[0289] 導電性布帛Hについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は43.2Ω、洗濯試験後の抵抗値は61.5Ωであった。

[0290] 得られた初期抵抗値、および洗濯試験後の抵抗値は、実施例28と比較してやや劣るものの遜色無いものであり、後述する比較例5～7よりも優れたものであった。(d)重合体の重量平均分子量が高い場合の導電性組成物は「ダマ」が見られたが、導電性布帛の場合は、(d)重合体の重量平均分子量の影響は確認されなかった。これは、(a)重合体と(d)重合体が複合体を形成する前に(d)重合体が編物内へ均一に染みこんだ状態になってから(a)重合体が生成し、複合体となるため、「ダマ」が形成されず、均一な導電経路が形成されるためと考えられる。これにより、導電性布帛では(d)重合体の重量平均分子量が38000以上でも、高い導電性と耐水性が発現する。

[0291] 実施例35

導電性組成物分散液Dの代わりに導電性組成物分散液Iを用いたこと以外は実施例28と同様の方法で導電性布帛Iを得た。導電性布帛Iについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は35.1Ω、洗濯試験後の抵抗値は48.5Ωであった。

[0292] 実施例36

導電性組成物分散液Dの代わりに導電性組成物分散液Jを用いたこと以外は実施例28と同様の方法で導電性布帛Jを得た。導電性布帛Jについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は30.3Ω、洗濯試験後の抵抗値は41.1Ωであった。

[0293] 実施例37

導電性組成物分散液Dの代わりに導電性組成物分散液Kを用いたこと以外は実施例28と同様の方法で導電性布帛Kを得た。導電性布帛Kについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は30.7Ω、洗濯試験後の抵抗値は41.4Ωであった。

[0294] 実施例38

導電性組成物分散液Dの代わりに導電性組成物分散液Lを用いたこと以外は実施例28と同様の方法で導電性布帛Lを得た。導電性布帛Lについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は36.2Ω、洗濯試験後の抵抗値は49.7Ωであった。

[0295] 実施例39

導電性組成物分散液Dの代わりに、導電性組成物分散液Mを用いたこと以外は実施例28と同様の方法で導電性布帛Mを得た。導電性布帛Mについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は43.8Ω、洗濯試験後の抵抗値は49.4Ωであった。

[0296] 実施例40

導電性組成物分散液Dの代わりに、導電性組成物分散液Nを用いたこと以外は実施例28と同様の方法で導電性布帛Nを得た。導電性布帛Nについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は54.6Ω、洗濯試験後の抵抗値は63.8Ωであった。

[0297] 実施例41

導電性組成物分散液Dの代わりに、導電性組成物分散液Oを用いたこと以外は実施例28と同様の方法で導電性布帛Oを得た。導電性布帛Oについて実施例27(2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は46

． 0 Ω、洗濯試験後の抵抗値は 5 2． 1 Ωであった。

[0298] 実施例 4 2

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 T を用いたこと以外は実施例 2 8 と同様の方法で導電性布帛 T を得た。導電性布帛 T について実施例 2 7 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 4 5． 7 Ω、洗濯試験後の抵抗値は 5 1． 8 Ωであった。

[0299] 実施例 4 3

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 U を用いたこと以外は実施例 2 8 と同様の方法で導電性布帛 U を得た。導電性布帛 U について実施例 2 7 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 5 5． 4 Ω、洗濯試験後の抵抗値は 6 4． 7 Ωであった。

[0300] 実施例 4 4

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 V を用いたこと以外は実施例 2 8 と同様の方法で導電性布帛 V を得た。導電性布帛 V について実施例 2 7 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 5 2． 1 Ω、洗濯試験後の抵抗値は 6 0． 1 Ωであった。

[0301] 実施例 4 5

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 W を用いたこと以外は実施例 2 8 と同様の方法で導電性布帛 W を得た。導電性布帛 W について実施例 2 7 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 4 7． 4 Ω、洗濯試験後の抵抗値は 5 3． 8 Ωであった。

[0302] 実施例 4 6

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 X を用いたこと以外は実施例 2 8 と同様の方法で導電性布帛 X を得た。導電性布帛 X について実施例 2 7 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 4 8． 6 Ω、洗濯試験後の抵抗値は 5 5． 3 Ωであった。

[0303] 実施例 4 7

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 Y を用いたこと以

外は実施例 28 と同様の方法で導電性布帛 Y を得た。導電性布帛 Y について実施例 27 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 54 . 0 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 62 . 3 Ω であった。

[0304] 実施例 48

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 Z を用いたこと以外は実施例 28 と同様の方法で導電性布帛 Z を得た。導電性布帛 Z について実施例 27 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 34 . 9 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 49 . 4 Ω であった。

[0305] 比較例 5

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 A A を用いたこと以外は実施例 28 と同様の方法で導電性布帛 A A を得た。導電性布帛 A A について実施例 27 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 109 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 193 Ω であった。この結果から、本発明の実施の形態に係る導電性布帛は、従来の PEDOT : PSS を用いた導電性布帛と比較して、導電性および耐水性が大幅に向上していることが分かる。

[0306] 比較例 6

導電性組成物分散液 D の代わりに、導電性組成物分散液 A B を用いたこと以外は実施例 28 と同様の方法で導電性布帛 A B を得た。導電性布帛 A B について実施例 27 (2)、(3) と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 1240 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 24130 Ω であった。この結果から、低分子量のブチルナフタレンスルホン酸をドーパントとして用いた導電性布帛は、導電性、耐水性ともに本発明の実施の形態に係る導電性布帛よりも劣っていることが分かる。

[0307] 比較例 7

デモール N 1 . 70 g の代わりに、ポリ (4-スチレンスルホン酸) 1 . 30 g を入れたこと以外は実施例 33 と同様の方法で布中重合を行い、導電性布帛 A C を得た。

[0308] 導電性布帛 A C について実施例 2 7 (2)、(3)と同様の操作を行ったところ、初期抵抗値は 1 1 6 Ω 、洗濯試験後の抵抗値は 2 0 7 Ω であった。ポリ(4-スチレンスルホン酸)をドーパントとした場合は、布中重合をしても耐水性の向上は見られなかった。この原因は定かではないが、P S S は主鎖中に芳香族環を有さないために、主鎖の熱運動が活発で、主鎖が布帛から剥がれやすいからであると推測される。

[0309] 実施例 4 9

E D O T O. 5 g の代わりにチオフェン(東京化成工業(株)製)0. 2 9 6 g を用いたこと以外は実施例 1 7 と同様の方法で導電性組成物分散液 A E を得た。その評価結果を表 3 に記した。

[0310] 実施例 5 0

E D O T O. 5 g の代わりに3-ヘキシルチオフェン(以下、「3 H T」と記載、東京化成工業(株)製)0. 5 9 2 g を用いたこと以外は実施例 1 7 と同様の方法で導電性組成物分散液 A F を得た。その評価結果を表 3 に記した。

[0311] 実施例 5 1

E D O T O. 5 g の代わりに3, 4-ジメトキシチオフェン(以下、「D M T」と記載、東京化成工業(株)製)0. 5 0 7 g を用いたこと以外は実施例 1 7 と同様の方法で導電性組成物分散液 A G を得た。その評価結果を表 3 に記した。

[0312] 実施例 5 2

E D O T O. 5 g の代わりにピロール(富士フイルム和光純薬(株)製)0. 9 6 3 g を、縮合物 M 2. 1 0 g の代わりに8. 5 7 g を、過硫酸ナトリウム0. 9 8 g と硫酸鉄(II)七水和物0. 2 g の代わりに塩化鉄(II)(無水)(ナカライテスク(株)製)5. 3 5 g をそれぞれ用いた以外は実施例 1 7 と同様の方法で導電性組成物分散液 A H を得た。その評価結果を表 3 に記した。

[0313] 実施例 5 3

ピロール 0.963 g の代わりに 3, 4-ジメトキシピロール (以下、「DMP」と記載、BOC Sciences 社製) 1.82 g を用いたこと以外は実施例 52 と同様の方法で導電性組成物分散液 A I を得た。その評価結果を表 3 に記した。

[0314] 実施例 54

ピロール 0.963 g の代わりに 3, 4-エチレンジオキシピロール (以下、「EDOP」と記載、BOC Sciences 社製) 1.80 g を用いたこと以外は実施例 52 と同様の方法で導電性組成物分散液 A J を得た。その評価結果を表 3 に記した。

[0315] 実施例 55

100 mL 三口フラスコに p-フェノールスルホン酸 (富士フィルム和光純薬 (株) 製) 1.74 g、ブromoエタン (富士フィルム和光純薬 (株) 製) 1.20 g、炭酸カリウム (富士フィルム和光純薬 (株) 製) 4.15 g、アセトン 50 mL を入れ、窒素雰囲気中で 24 時間攪拌した。溶媒留去した後、残渣を純水 150 mL、クロロホルム 150 mL の順に洗浄した。さらに、残渣を乾燥テトラヒドロフランに懸濁し、その懸濁液が透明になるまで窒素雰囲気下で塩化水素ガスをパージした。有機層を分取し、乾燥させ、ヘキサンで再結晶することにより、4-エトキシベンゼンスルホン酸の白色固体 1.62 g (収率 80%) を得た。

[0316] 2-ナフタレンスルホン酸 208 g の代わりに得られた 4-エトキシベンゼンスルホン酸 202 g を用いたことと、102℃まで昇温した後の攪拌時間を 6 時間の代わりに 12 時間としたこと以外は、実施例 1 (1) と同様の反応を行い、4-エトキシベンゼンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 (縮合物 T) を得た。GPC 測定による重量平均分子量は 4130 であった。

[0317] 縮合物 A 1.70 g の代わりに縮合物 T 1.51 g を用いたこと以外は、実施例 1 (2) と同様の方法で導電性組成物分散液 A K を得た。導電性組成物 A K は、(a) 重合体として式 (8) で表される繰り返し単位を有する重

合体を含み、(b) 重合体として式(3)で表される繰り返し単位を有し、式(2)で表される繰り返し単位を有さず、 k が1で、 $A r^3$ が4価のベンゼン環、 L^{31} が単結合、 R^{31} がメチレン基、 R^{32} がスルホン酸基、 R^{33} が炭素数2のエトキシ基である[2]重合体を含むものである。その評価結果を表3に記した。

[0318] 実施例56

ブロモエタン1.20gの代わりに1-ブロモエイコサン(富士フィルム和光純薬(株)製)3.98gを用いたこと以外は実施例55と同様の反応を行い、4-エイコサノキシベンゼンスルホン酸を得た。さらに、4-エトキシベンゼンスルホン酸202gの代わりに4-エイコサノキシベンゼンスルホン酸455gを用いたこと以外は実施例55と同様の反応を行い、4-エイコサノキシベンゼンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩(縮合物U)を得た。GPC測定による重量平均分子量は4520であった。

[0319] 縮合物A1.70gの代わりに縮合物U3.29gを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の方法で導電性組成物分散液ALを得た。導電性組成物ALは、(a)重合体として式(8)で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、(b)重合体として式(3)で表される繰り返し単位を有し、式(2)で表される繰り返し単位を有さず、 k が1で、 $A r^3$ が4価のベンゼン環、 L^{31} が単結合、 R^{31} がメチレン基、 R^{32} がスルホン酸基、 R^{33} が炭素数20のエイコサノキシ基である[2]重合体を含むものである。その評価結果を表3に記した。

[0320] 実施例57

ブロモエタン1.20gの代わりに1-ブロモドコサン(Comb i-B l o c k s社製)4.28gを用いたこと以外は実施例55と同様の反応を行い、4-ドコサノキシベンゼンスルホン酸を得た。さらに、4-エトキシベンゼンスルホン酸202gの代わりに4-ドコサノキシベンゼンスルホン酸483gを用いたこと以外は実施例55と同様の反応を行い、4-ドコサノキシベンゼンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩(縮合物V)を得

た。GPC測定による重量平均分子量は4610であった。

[0321] 縮合物A1.70gの代わりに縮合物V3.49gを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の方法で導電性組成物分散液AMを得た。導電性組成物AMは、(a)重合体として式(8)で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、(b)重合体として式(3)で表される繰り返し単位を有し、式(2)で表される繰り返し単位を有さず、kが1で、Ar³が4価のベンゼン環、L³¹が単結合、R³¹がメチレン基、R³²がスルホン酸基、R³³が炭素数22のドコシル基である[2]重合体を含むものである。その評価結果を表3に記した。

[0322] 実施例58

実施例13で調合した導電性組成物分散液Mへ、ポリオレフィンバインダー樹脂であるバインダーA(ユニチカ(株)製「アローベースSB-1030N」)を、濃度が1wt%となるように添加し、導電性組成物分散液ANとした。その評価結果を表3に示す。

[0323] 実施例59

実施例13で調合した導電性組成物分散液Mへ、ポリアクリルバインダー樹脂であるバインダーB((株)松井色素化学工業所製「バインダーEN-ME」)を、濃度が1wt%となるように添加し、導電性組成物分散液AOとした。その評価結果を表3に示す。

[0324] 実施例60

実施例13で調合した導電性組成物分散液Mへ、エーテル系ポリウレタンバインダー樹脂であるバインダーC(三洋化成工業(株)製「ユーコートDA-100」)を、濃度が1wt%となるように添加し、導電性組成物分散液APとした。その評価結果を表3に示す。

[0325] 実施例61

実施例13で調合した導電性組成物分散液Mへ、エステル系ポリウレタンバインダー樹脂であるバインダーD(三洋化成工業(株)製「ユーコートUWS-145」)を、濃度が1wt%となるように添加し、導電性組成物分

散液 A Q とした。その評価結果を表 3 に示す。

[0326] 実施例 6 2

実施例 1 3 で調合した導電性組成物分散液 M へ、カーボネート系ポリウレタンバインダー樹脂であるバインダー E（三洋化成工業（株）製「パーマリン U A 3 6 8 T」）を、濃度が 1 w t % となるように添加し、導電性組成物分散液 A R とした。その評価結果を表 3 に示す。

[0327] 比較例 8

ブロモエタン 1. 2 0 g の代わりにブロモメタン（東京化成工業（株）製）1. 0 4 g を用いたこと以外は実施例 5 5 と同様の反応を行い、4-メトキシベンゼンスルホン酸を得た。さらに、4-エトキシベンゼンスルホン酸 2 0 2 g の代わりに 4-メトキシベンゼンスルホン酸 1 8 8 g を用いたこと以外は実施例 5 5 と同様の反応を行い、4-メトキシベンゼンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩（縮合物 W）を得た。GPC 測定による重量平均分子量は 4 0 7 0 であった。

[0328] 縮合物 A 1. 7 0 g の代わりに縮合物 W 1. 4 1 g を用いたこと以外は、実施例 1（2）と同様の方法で導電性組成物分散液 A S を得た。導電性組成物 A S は、（a）重合体として式（8）で表される繰り返し単位を有する重合体を含み、（b）重合体として式（3）で表される繰り返し単位を有し、式（2）で表される繰り返し単位を有さず、k が 1 で、 $A r^3$ が 4 価のベンゼン環、 L^{31} が単結合、 R^{31} がメチレン基、 R^{32} がスルホン酸基、 R^{33} が炭素数 1 のメトキシ基である〔2〕重合体を含むものである。その評価結果を表 3 に記した。実施例 5 5 との比較から、 R^{33} がアルコキシ基である場合は炭素数が 2 以上必要であることが分かる。

[0329] 実施例 6 3

導電性組成物分散液 M の代わりに実施例 5 8 で調製した導電性組成物分散液 A N を用いたこと以外は実施例 3 9 と同様の方法で導電性布帛 A D を得た。その評価結果を表 4 に示した。

[0330] 実施例 6 4

導電性組成物分散液Mの代わりに実施例59で調製した導電性組成物分散液AOを用いたこと以外は実施例39と同様の方法で導電性布帛AEを得た。その評価結果を表4に示した。

[0331] 実施例65

導電性組成物分散液Mの代わりに実施例60で調製した導電性組成物分散液APを用いたこと以外は実施例39と同様の方法で導電性布帛AFを得た。その評価結果を表4に示した。

[0332] 実施例66

導電性組成物分散液Mの代わりに実施例61で調製した導電性組成物分散液AQを用いたこと以外は実施例39と同様の方法で導電性布帛AGを得た。その評価結果を表4に示した。

[0333] 実施例67

導電性組成物分散液Mの代わりに実施例62で調製した導電性組成物分散液ARを用いたこと以外は実施例39と同様の方法で導電性布帛AHを得た。その評価結果を表4に示した。

[0334] 実施例63～67において、非導電性のバインダーを添加したにも関わらず実施例39と比較して初期抵抗値が低減したのは、バインダー樹脂によって各導電性組成物分散液の編物Bに対する濡れ性が改善し、導電性布帛内部に均一に導電性組成物層が形成されたからであると考えられる。また、バインダー添加によって、洗濯耐久性が大幅に向上し、実用に耐えうるものとなったことが分かる。

[0335] 実施例68

実施例1(3)で得た導電性組成物塗布液Aを、4cm×4cmポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製、商品名「カプトン」)上へスピコート(1000rpm、30秒)し、ホットプレート上へ移し30分間110℃で加熱することにより溶媒を揮発させた。これを「下部電極」と呼ぶ。その上に、10wt%となるようにポリ(フッ化ビニリデン-こ-トリフルオロエチレン)(P(VDF-TrFE))(Solvay社製)をDM

Fに溶解した溶液を、1000rpm、30秒でスピコートし、ホットプレート上で150℃、30分間加熱乾燥した。さらにその上に導電性組成物塗布液Aを300μLドロップキャストし、150℃、30分加熱乾燥した。これを「上部電極」と呼ぶ。上部電極、下部電極それぞれに導線を取り付け、150MV/mの電界を印加することによりポーリング処理を行い、圧電素子Aとした。

[0336] 圧電素子Aに対し、引張圧縮試験機（（株）今田製作所製、SDT-203NB）を用いて、測定開始3秒後に圧力1.5MPaを印加し、測定開始8秒後にそれを取り除いた。その時の上部電極、下部電極間の電圧を測定したところ、図11に示すようになった。この結果から、圧電素子Aが圧電素子としての機能を有することが確認できた。なお、圧電素子Aは、フレキシブルな基材の上に形成された圧電素子であり、基材ごと曲げることも可能であり、フレキシブル圧力センサと見なすことができる。

[0337] 実施例69

4cm×4cmポリイミドフィルムに金を厚み150nm、メタルマスクを使用して引き回し配線付き1cm×1cm金電極となるように真空蒸着した。その周囲をカプトンテープでマスクした。そこへ、導電性組成物塗布液Aをスピコート（1000rpm、30秒）し、ホットプレート上で110℃、30分間加熱することにより溶媒を揮発させた。さらにその上へ、バリノマイシン（富士フィルム和光純薬（株）製）2mg、テトラキス（4-クロロフェニル）ホウ酸カリウム（Sigma-Aldrich社製）0.5mg、ポリ塩化ビニル（Sigma-Aldrich社製）32.7mg、セバシン酸ビス（2-エチルヘキシル）（東京化成工業（株）製）を、テトラヒドロフラン350μLに溶解させた溶液10μLをドロップキャストし、ホットプレート上30℃で一晩静置し乾燥させた。以上のようにして、図5Bに示した形態の化学センサAを作製した。

[0338] 4mMとなるように、純水に塩化カリウムを溶解させ、そこに作製した化学センサAとAg/AgCl参照電極を浸し、それらの間の電位差を測定し

たところ、0.337 Vであった。塩化カリウム溶液の濃度を8 mMとしたところ、電位差は0.343 Vに、16 mMとしたところ、電位差は0.350 Vとなった。それに対し、同濃度の塩化リチウムを添加した場合は、明確な電位差の変化は認められなかった。以上のことから、作製した化学センサAはカリウムイオンを選択的に検出する化学センサとして機能することが確かめられた。なお、化学センサAは、フレキシブルな基材の上に形成された化学センサであり、基材ごと曲げることも可能であり、フレキシブル化学センサと見なすことができる。

[0339] 実施例70

実施例39の方法で作製し、縦5 cm、横5 cmの大きさに裁断した導電性布帛Mに対し、ミツフジ（株）製銀メッキ糸「AGPOSS 110T-34F」を縫い込み接続した。銀メッキ糸が位置する面にスリーエムジャパン（株）製「テガダーム スムースフィルムロール」を貼り付け、本発明の実施の形態に係る生体電極Aとした。

[0340] 実施例39の方法で作製した導電性布帛Mを縦5 cm、横5 cmの大きさに裁断し、同じ大きさに裁断したスリーエムジャパン（株）製「テガダーム スムースフィルムロール」を貼り付けた。さらに、フィルムロールを貼り付けた側が取り付け側となるように、YKKスナップファスナー（株）製のプロングとソケットを取り付け、本発明の実施の形態に係る生体電極Bを作製した。

[0341] 実施例67の方法で作製した導電性布帛AHを用いたこと以外は生体電極Bと同様の方法で生体電極Cを作製した。

[0342] 市販のストレッチ系スポーツインナーの内側の、胸部左側、胸部右側、および胸部左側の下方10 cmの位置の3箇所に、生体電極Aを糸で縫い付けた。さらに、ミツフジ（株）製銀メッキ糸「AGPOSS 110T-34F」を、各生体電極から左鎖骨部まで互いに接触しないよう糸で縫い付けた。この配線部の表裏に東レコーテックス（株）製防水シームテープ「αE-110」を貼り付けることで配線部を絶縁被覆した。左鎖骨部まで引き回し

た銀メッキ系に信号検出装置を接続することにより、着用するだけで心電波形を測定することができる、図 7 B に示すウェアラブルデバイス A を作製した。

[0343] 作製したウェアラブルデバイス A を、ボランティアが着用し、心電測定を行ったところ、QRS 波のみでなく、P 波や T 波も明瞭に確認でき、ウェアラブルデバイス A は着用するだけで心電図が取得可能であることが確認できた。

[0344] 実施例 7 1

市販のストレッチ系スポーツインナーの内側の、胸部左側、胸部右側、および胸部左側の下方 10 cm の位置の 3 箇所、YKK スナップファスナー（株）製のポストとスタッドを取り付け、そこを基点として実施例 7 0 と同様に配線を取り付けた。実施例 7 0 で作製した生体電極 B をドットボタンへ取り付けることにより、本発明の実施の形態に係るウェアラブルデバイス B を作製した。作製したウェアラブルデバイス B を、ボランティアが着用し、心電測定を行ったところ、QRS 波のみでなく、P 波や T 波も明瞭に確認でき、ウェアラブルデバイス B は着用するだけで心電図が取得可能であることが確認できた。

[0345] 実施例 7 2

生体電極 B の代わりに実施例 7 0 で作製した生体電極 C を用いたこと以外は実施例 7 1 と同様の方法でウェアラブルデバイス C を作製した。作製したウェアラブルデバイス C を、ボランティアが着用し、心電測定を行ったところ、QRS 波のみでなく、P 波や T 波も明瞭に確認でき、ウェアラブルデバイス C は着用するだけで心電図が取得可能であることが確認できた。さらに、階段昇降などの運動時の体動ノイズが低減され、より高い心電図取得能力を有することが分かった。

符号の説明

[0346] 1 a、1 b、1 c 基板

2 a、2 b 電極

- 3 半導体性物質
- 4 半導体式化学センサ
- 5 a、5 b、5 c 電極
- 6、6 b 導電膜
- 7、7 b 感応層
- 8、8 b 化学センサ
- 9 フィルム
- 10 a、10 b 回転体
- 11 有機化合物気体発生源
- 12 水蒸気発生源
- 13 アクチュエータ
- 14 着用者
- 15 a～15 c 生体電極
- 16 シャツ
- 17、17 a、17 b 測定・記録機器
- 18 a、18 b アームバンド
- 19 a、19 b リストバンド
- 20 a～20 d レッグバンド
- 21 参照電極

[0347]

[表1]

	導電性組成物		分散液	(b)重合体の タイプ	(b)重合体の 重量平均 分子量	式(1)単位に 対する 式(2)および 式(3)単位 の倍数	分散 状態	初期 表面 抵抗値 [Ω/□]	耐水性試験後	
	(a)重合体	(b)重合体							表面 抵抗値 [Ω/□]	低下率 [%]
実施例1	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	A	[1]	2120	2	B	718	1020	42.1
実施例2	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	B	[1]	2540	2	B	709	1000	41.0
実施例3	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	C	[1]	2880	2	B	700	979	39.9
実施例4	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	D	[1]	3080	2	A	603	794	31.7
実施例5	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	E	[1]	16890	2	A	605	795	31.4
実施例6	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	F	[1]	19920	2	A	618	819	32.5
実施例7	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	G	[1]	24370	2	A	629	840	33.5
実施例8	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	H	[1]	37100	2	E	701	983	40.2
実施例9	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	I	[1]	3080	0.5	A	694	972	40.1
実施例10	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	J	[1]	3080	1	A	648	874	34.9
実施例11	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	K	[1]	3080	7	A	652	877	34.5
実施例12	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	L	[1]	3080	8	A	697	961	37.9
実施例13	PEDOT	N-BN共縮合物	M	[3]	13450	2	S	745	886	18.9
実施例14	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	N	[2]	2040	2	A	857	1101	28.5
実施例15	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	O	[2]	2130	2	S	773	930	20.3
実施例16	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	P	[2]	2890	2	S	759	910	19.9
実施例17	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	Q	[2]	3540	2	S	748	892	19.3
実施例18	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	R	[2]	16100	2	S	746	888	19.0
実施例19	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	S	[2]	18430	2	S	760	910	19.7
実施例20	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	T	[2]	37200	2	S	774	930	20.2
実施例21	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	U	[2]	38600	2	D	856	1098	28.3
実施例22	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	V	[2]	3540	0.5	S	851	1069	25.6
実施例23	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	W	[2]	3540	1	S	797	975	22.3
実施例24	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	X	[2]	3540	7	S	802	978	21.9
実施例25	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	Y	[2]	3540	8	S	853	1068	25.2
実施例26	PEDOT	アントラセンスルホン酸ホルマリン縮合物	Z	[1]	12260	2	A	732	1039	41.9
比較例1	PEDOT	PSS	AA	-	75000	2に相当	E	904	1524	68.6
比較例2	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸	AB	-	(分子量264.34)	2に相当	C	1264	測定上限以上	-
比較例3	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AC	[1]	2000	2に相当	C	1035	1627	57.2
比較例4	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AD	[1]	38260	2に相当	F	1043	1622	55.5

[0348]

[表2]

【表2】	繊維ポリマー	繊維径 [nm]	導電性組成物			(d)重合体の 重量平均 分子量	式(1)単位 に対する 式(2)および 式(3)の 倍数	導電性組成物 付与方法	初期 抵抗値 [Ω]	洗濯試験後	
			分散液	(c)重合体	(d)重合体					抵抗値 [Ω]	低下率 [%]
実施例27	ポリエステル	2700	D	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	2	ナイフコーティング	35.5	48.1	35.5
実施例28	ポリエステル	700	D	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	2	ナイフコーティング	30.2	40.2	33.1
実施例29	ポリエステル	700	A	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	2120	2	ナイフコーティング	30.6	41.0	34.0
実施例30	ポリエステル	700	G	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	24370	2	ナイフコーティング	31.4	42.0	33.8
実施例31	ポリエステル	300	D	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	2	ナイフコーティング	30.4	40.6	33.6
実施例32	ポリエステル	200	D	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	2	ナイフコーティング	30.8	41.1	33.4
実施例33	ポリエステル	700	-	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	2000	2	布中重合	42.0	60.2	43.3
実施例34	ポリエステル	700	-	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	38260	2	布中重合	43.2	61.5	42.4
実施例35	ポリエステル	700	I	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	0.5	ナイフコーティング	35.1	48.5	38.2
実施例36	ポリエステル	700	J	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	1	ナイフコーティング	30.3	41.1	35.6
実施例37	ポリエステル	700	K	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	7	ナイフコーティング	30.7	41.4	34.9
実施例38	ポリエステル	700	L	PEDOT	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3080	8	ナイフコーティング	36.2	49.7	37.3
実施例39	ポリエステル	700	M	PEDOT	N-BN共縮合物	13450	2	ナイフコーティング	43.8	49.4	12.8
実施例40	ポリエステル	700	N	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	2040	2	ナイフコーティング	54.6	63.8	16.8
実施例41	ポリエステル	700	O	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	2130	2	ナイフコーティング	46.0	52.1	13.3
実施例42	ポリエステル	700	T	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	37200	2	ナイフコーティング	45.7	51.8	13.3
実施例43	ポリエステル	700	U	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	38600	2	ナイフコーティング	55.4	64.7	16.8
実施例44	ポリエステル	700	V	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3540	0.5	ナイフコーティング	52.1	60.1	15.4
実施例45	ポリエステル	700	W	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3540	1	ナイフコーティング	47.4	53.8	13.5
実施例46	ポリエステル	700	X	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3540	7	ナイフコーティング	48.6	55.3	13.8
実施例47	ポリエステル	700	Y	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	3540	8	ナイフコーティング	54.0	62.3	15.4
実施例48	ポリエステル	700	Z	PEDOT	アントラセンスルホン酸ホルマリン縮合物	12260	2	ナイフコーティング	34.9	49.4	41.5
比較例5	ポリエステル	700	AA	PEDOT	PSS	75000	2に相当	ナイフコーティング	109	193	77.1
比較例6	ポリエステル	700	AB	PEDOT	ブチルナフタレンスルホン酸	(分子量264.34)	2に相当	ナイフコーティング	1240	24130	1846
比較例7	ポリエステル	700	-	PEDOT	PSS	75000	2に相当	布中重合	116	207	78.4

[表3]

	導電性組成物		分散液	(b)重合体の タイプ	(b)重合体の 重量平均 分子量	式(1)単位に 対する 式(2)および 式(3)単位 の倍数	分散 状態	添加剤	初期 表面 抵抗値 [Ω/□]	耐水性試験後	
	(a)重合体	(b)重合体								表面 抵抗値 [Ω/□]	低下率 [%]
実施例49	ポリチオフェン	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AE	[2]	3540	2	S	-	860	1260	46.5
実施例50	ポリ3HT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AF	[2]	3540	2	S	-	861	1259	46.2
実施例51	ポリDMT	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AG	[2]	3540	2	S	-	855	1106	29.4
実施例52	ポリピロール	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AH	[2]	3540	2	S	-	869	1293	48.8
実施例53	ポリDMP	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AI	[2]	3540	2	S	-	866	1281	47.9
実施例54	ポリEDOP	ブチルナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	AJ	[2]	3540	2	S	-	865	1278	47.7
実施例55	PEDOT	縮合物T	AK	[2]	4130	2	A	-	876	1316	50.2
実施例56	PEDOT	縮合物U	AL	[2]	4520	2	A	-	875	1313	50.1
実施例57	PEDOT	縮合物V	AM	[2]	4610	2	A	-	879	1326	50.9
実施例58	PEDOT	N-BN共縮合物	AN	[3]	13450	2	S	バインダーA	741	820	10.7
実施例59	PEDOT	N-BN共縮合物	AO	[3]	13450	2	S	バインダーB	743	849	14.3
実施例60	PEDOT	N-BN共縮合物	AP	[3]	13450	2	S	バインダーC	739	815	10.3
実施例61	PEDOT	N-BN共縮合物	AQ	[3]	13450	2	S	バインダーD	738	799	8.3
実施例62	PEDOT	N-BN共縮合物	AR	[3]	13450	2	S	バインダーE	737	794	7.7
比較例8	PEDOT	縮合物W	AS	-	4070	2に相当	C	-	1038	1779	71.4

[0350]

[表4]

【表4】

	繊維ポリマー	繊維径 [nm]	導電性組成物			(d)重合体の 重量平均 分子量	式(1)単位 に対する 式(2)および 式(3)単位の 倍数	導電性組成物 付与方法	初期 抵抗値 [Ω]	洗濯試験後	
			分散液	(c)重合体	(d)重合体					抵抗値 [Ω]	低下率 [%]
実施例63	ポリエステル	700	AM	PEDOT	N-BN共縮合物	13450	2	ナイフコーティング	23.8	24.7	3.8
実施例64	ポリエステル	700	AN	PEDOT	N-BN共縮合物	13450	2	ナイフコーティング	22.7	23.4	3.1
実施例65	ポリエステル	700	AO	PEDOT	N-BN共縮合物	13450	2	ナイフコーティング	21.1	21.6	2.4
実施例66	ポリエステル	700	AP	PEDOT	N-BN共縮合物	13450	2	ナイフコーティング	19.8	20.1	1.5
実施例67	ポリエステル	700	AQ	PEDOT	N-BN共縮合物	13450	2	ナイフコーティング	19.5	19.7	1.0

請求の範囲

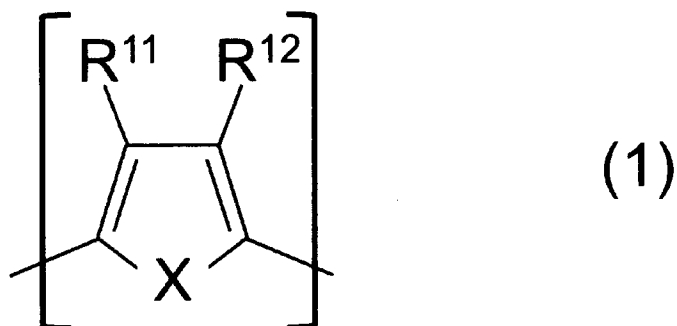
〔請求項1〕 (a) 下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体、および、(b) 以下の〔1〕～〔3〕のいずれかの重合体を含む、導電性組成物。

〔1〕 下記式(2)で表される繰り返し単位を有し、下記式(3)で表される繰り返し単位を有さない、重量平均分子量が2100以上、38000以下の重合体。

〔2〕 下記式(2)で表される繰り返し単位を有さず、下記式(3)で表される繰り返し単位を有する、重合体。

〔3〕 下記式(2)で表される繰り返し単位と、下記式(3)で表される繰り返し単位とのいずれをも有する、重合体。

〔化1〕

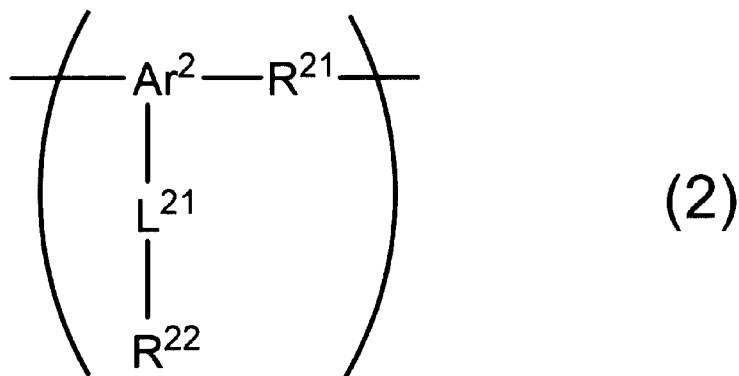


(式(1)において、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルエーテル基、アリアルチオエーテル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる。 R^{11} と R^{12} とで環を形成していてもよい。

Xは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、またはN- R^{13} であり、 R^{13} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基

、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基および複素環基からなる群より選ばれる。)

[化2]



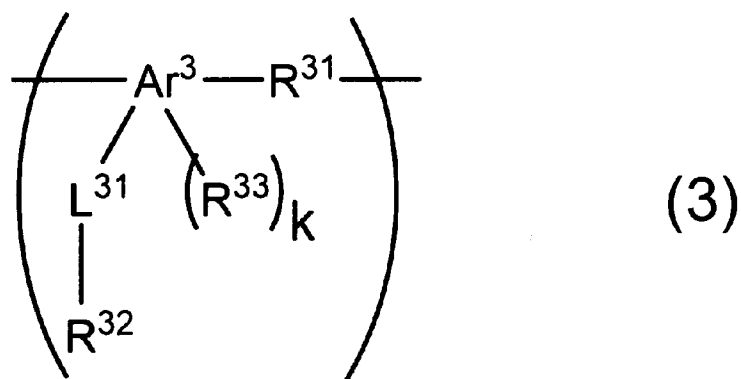
(式(2)において、 Ar^2 は、3価の芳香族炭化水素環または3価の芳香族複素環である。

L^{21} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{21} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{22} はスルホン酸基またはその塩である。)

[化3]



(式(3)において、 Ar^3 は、 $(3+k)$ 価の芳香族炭化水素環または $(3+k)$ 価の芳香族複素環である。 k は1以上、3以下の整数

である。

L^{31} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{31} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

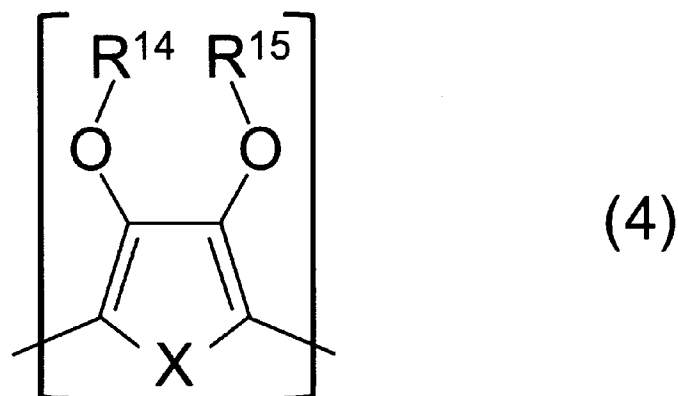
R^{32} はスルホン酸基またはその塩である。

R^{33} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基、炭素数2以上のアルコキシ基、炭素数2以上のチオアルコキシ基および $L^{32}-R^{34}$ からなる群より選ばれる。 L^{32} は、カルボニル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、カーボネート基、チオカーボネート基およびジチオカーボネート基からなる群より選ばれる。 R^{34} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。)

[請求項2] 前記式(1)で表される繰り返し単位において、Xが硫黄原子である、請求項1に記載の導電性組成物。

[請求項3] (a) 前記式(1)で表される繰り返し単位が、下記式(4)で表される繰り返し単位である、請求項1または2に記載の導電性組成物。

[化4]

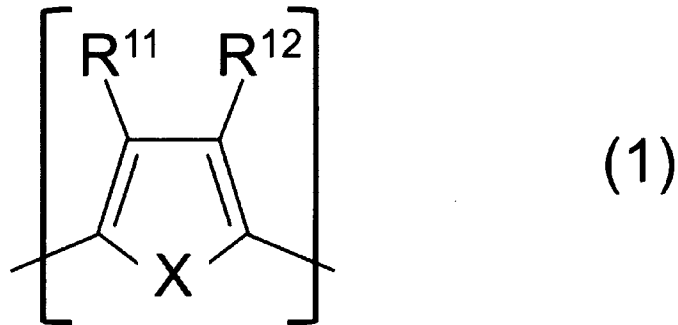


(式(4)において、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 R^{14} と R^{15} とで環を形成していてもよい。)

- [請求項4] 前記(b) [1] ~ [3] のいずれかの重合体が [1] 重合体であり、 A_{r^2} が炭素数10以上、22以下の芳香族炭化水素環または芳香族複素環である、請求項1~3のいずれかに記載の導電性組成物。
- [請求項5] 前記式(2)で表される繰り返し単位において、 A_{r^2} がナフタレン環である、請求項4に記載の導電性組成物。
- [請求項6] 前記(b) [1] ~ [3] のいずれかの重合体が [2] または [3] 重合体であり、 A_{r^3} が炭素数10以上、22以下の芳香族炭化水素環または芳香族複素環である、請求項1~3のいずれかに記載の導電性組成物。
- [請求項7] 前記式(3)で表される繰り返し単位において、 A_{r^3} がナフタレン環である、請求項6に記載の導電性組成物。
- [請求項8] 前記(b) 重合体が [2] または [3] 重合体であり、 R^{33} が炭素数1以上、8以下のアルキル基である、請求項1~3, 6, 7のいずれかに記載の導電性組成物。
- [請求項9] さらにバインダー樹脂を含んでなる請求項1~8のいずれかに記載の導電性組成物。
- [請求項10] 前記バインダー樹脂がオレフィン樹脂、アクリル樹脂およびウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項9に記載の導電性組成物。
- [請求項11] 請求項1~10のいずれかに記載の導電性組成物を含む導電膜。
- [請求項12] 請求項1~10のいずれかに記載の導電性組成物を含むセンサ。
- [請求項13] 請求項1~10のいずれかに記載の導電性組成物を含む生体センサ。
- [請求項14] 請求項1~10のいずれかに記載の導電性組成物を含むフレキシブルデバイス。

[請求項15] (c) 下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体、(d) 下記式(5)および／または下記式(6)で表される繰り返し単位を有する重合体、ならびに繊維を含有する、導電性布帛。

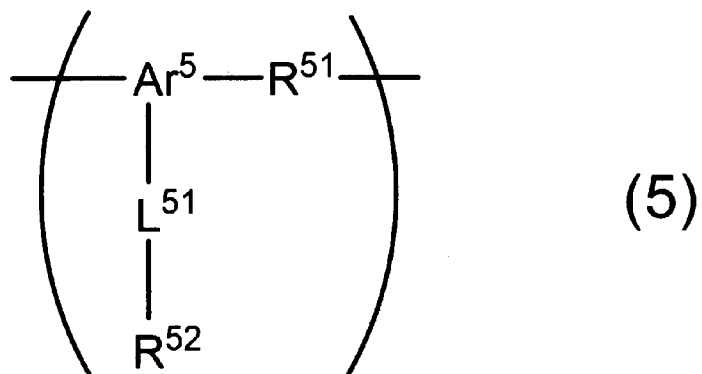
[化5]



(式(1)において、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、複素環基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる。 R^{11} と R^{12} とで環を形成していてもよい。

Xは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、または $N-R^{13}$ であり、 R^{13} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基および複素環基からなる群より選ばれる。)

[化6]



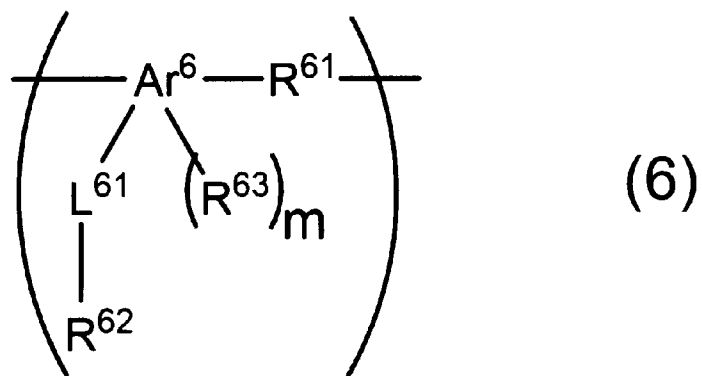
(式(5)において、 Ar^5 は、3価の芳香族炭化水素環または3価の芳香族複素環である。

L^{51} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{51} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

R^{52} はスルホン酸基またはその塩である。)

[化7]



(式(6)において、 Ar^6 は、 $(3+m)$ 価の芳香族炭化水素環または $(3+m)$ 価の芳香族複素環である。 m は1以上、3以下の整数

である。

L^{61} は、単結合、酸素原子、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選ばれる。

R^{61} はアルキレン基、アルケニレン基およびアルキニレン基からなる群より選ばれる。

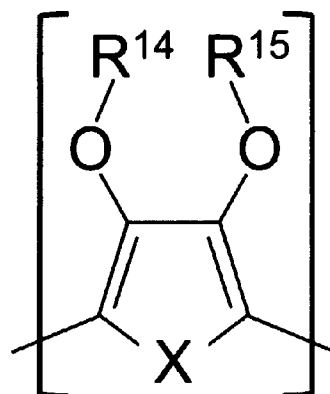
R^{62} はスルホン酸基またはその塩である。

R^{63} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基、炭素数2以上のアルコキシ基、炭素数2以上のチオアルコキシ基および $L^{32}-R^{34}$ からなる群より選ばれる。 L^{32} は、カルボニル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、カーボネート基、チオカーボネート基およびジチオカーボネート基からなる群より選ばれる。 R^{34} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。)

[請求項16] 前記式(1)で表される繰り返し単位において、Xが硫黄原子である、請求項15に記載の導電性布帛。

[請求項17] 前記式(1)で表される繰り返し単位が、下記式(4)で表される繰り返し単位である、請求項15または16に記載の導電性布帛。

[化8]



(4)

(式(4)において、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 R^{14} と R^{15} とで環を形成していてもよい。)

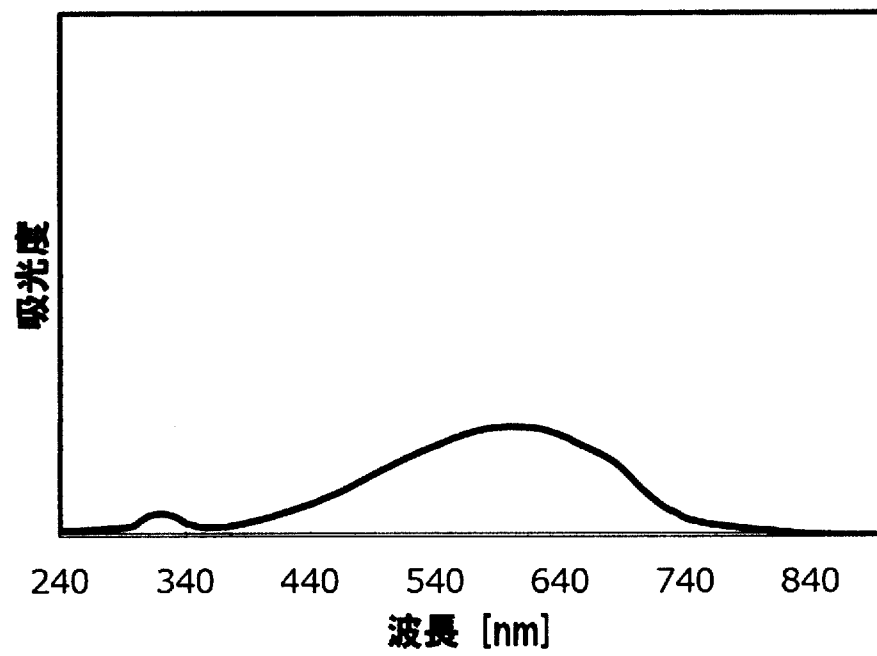
- [請求項18] (d) 式(5) および／または(6) で表される繰り返し単位を有する重合体が、式(5) で表される繰り返し単位を有する重合体であり、該重合体の重量平均分子量が2100以上、38000以下である、請求項15～17のいずれかに記載の導電性布帛。
- [請求項19] 前記式(5) で表される繰り返し単位において、 Ar^5 が炭素数10以上、22以下の芳香族炭化水素環または芳香族複素環である、請求項18に記載の導電性布帛。
- [請求項20] 前記式(5) で表される繰り返し単位において、 Ar^5 がナフタレン環である、請求項18または19のいずれかに記載の導電性布帛。
- [請求項21] (d) 式(5) および／または(6) で表される繰り返し単位を有する重合体が、式(6) で表される繰り返し単位を有する重合体であり、 Ar^6 が炭素数10以上、22以下の芳香族炭化水素環または芳香族複素環である、請求項15～17のいずれかに記載の導電性布帛。
- [請求項22] 前記式(6) で表される繰り返し単位において、 Ar^6 がナフタレン環である、請求項21に記載の導電性布帛。
- [請求項23] 前記式(6) で表される繰り返し単位において、 R^{63} が炭素数1以上、8以下のアルキル基である、請求項15～17, 21, 22のいずれかに記載の導電性布帛。
- [請求項24] さらにバインダー樹脂を含んでなる請求項15～23のいずれかに記載の導電性布帛。
- [請求項25] 前記バインダー樹脂がオレフィン樹脂、アクリル樹脂およびウレタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項24に記載の導電性布帛。
- [請求項26] 前記繊維の繊維径が1 nm以上、2000 nm以下である、請求項1

5 ～ 2 5 のいずれかに記載の導電性布帛。

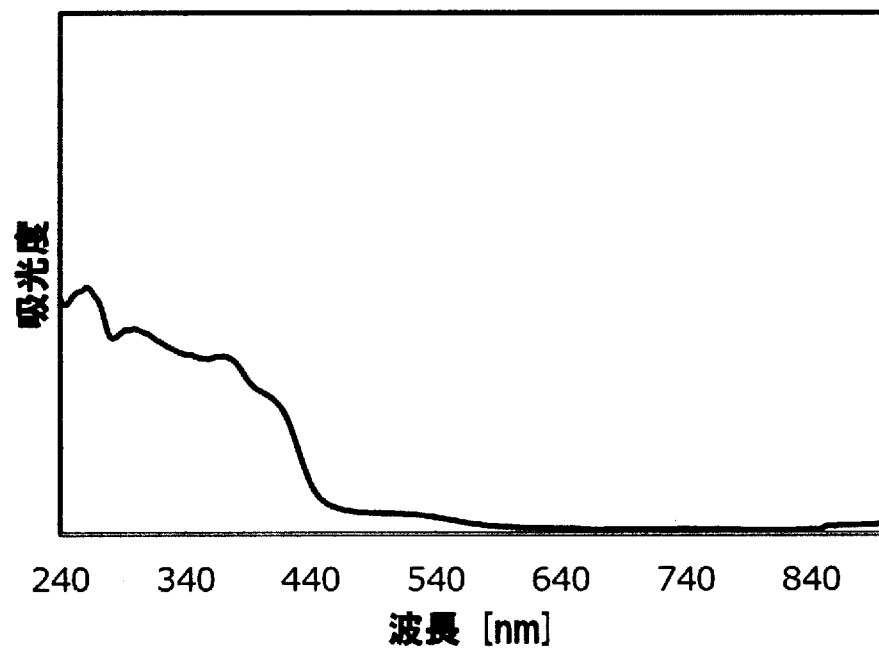
[請求項27] 前記繊維がポリエステル繊維またはポリアミド繊維である、請求項 1
5 ～ 2 6 のいずれかに記載の導電性布帛。

[請求項28] 請求項 1 5 ～ 2 7 のいずれかに記載の導電性布帛を含む生体電極。

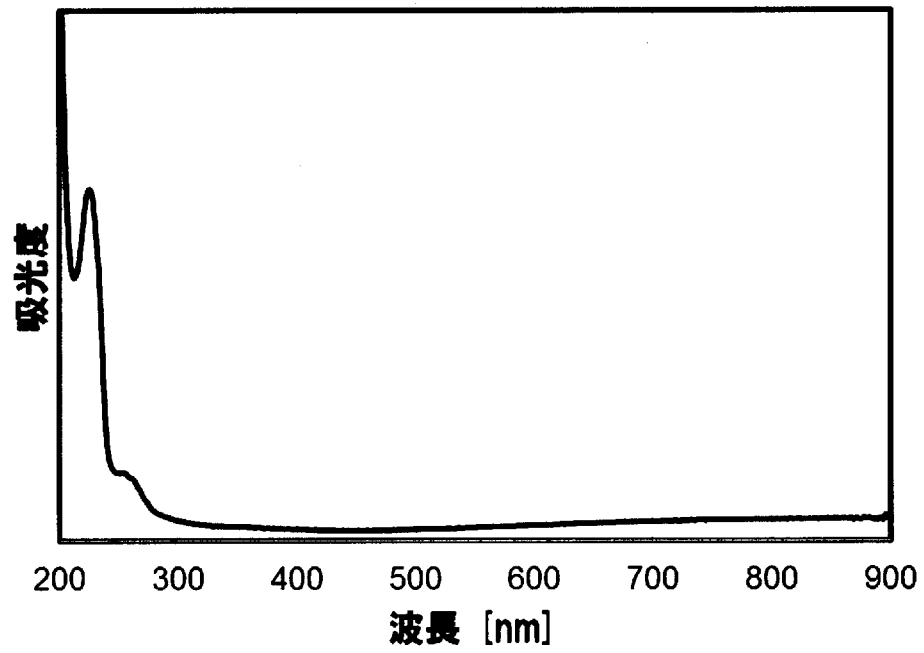
【図1】



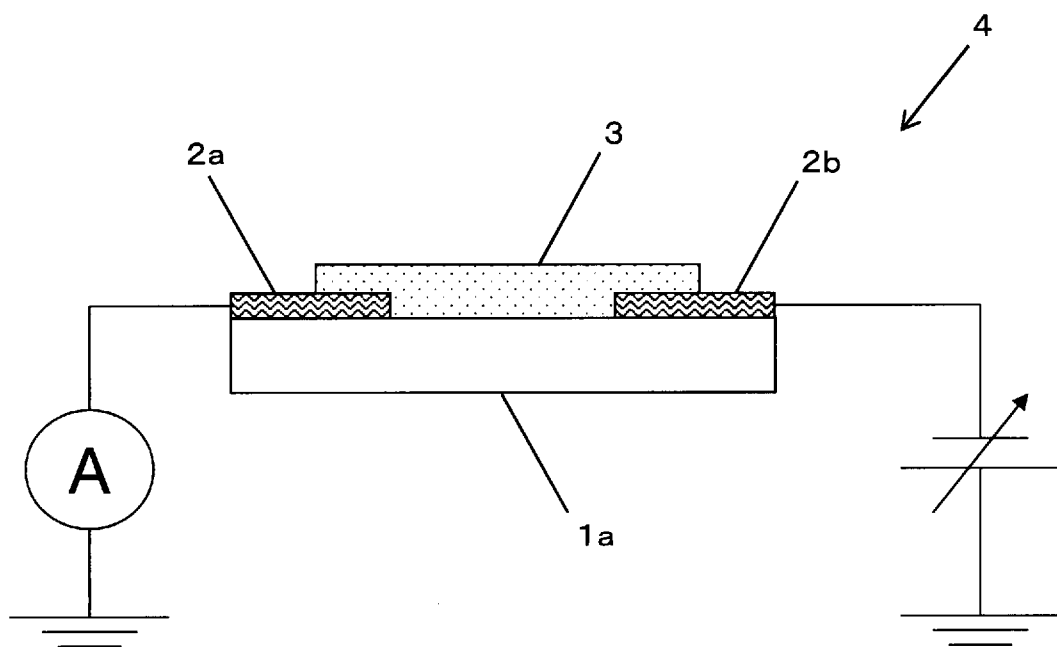
【図2】



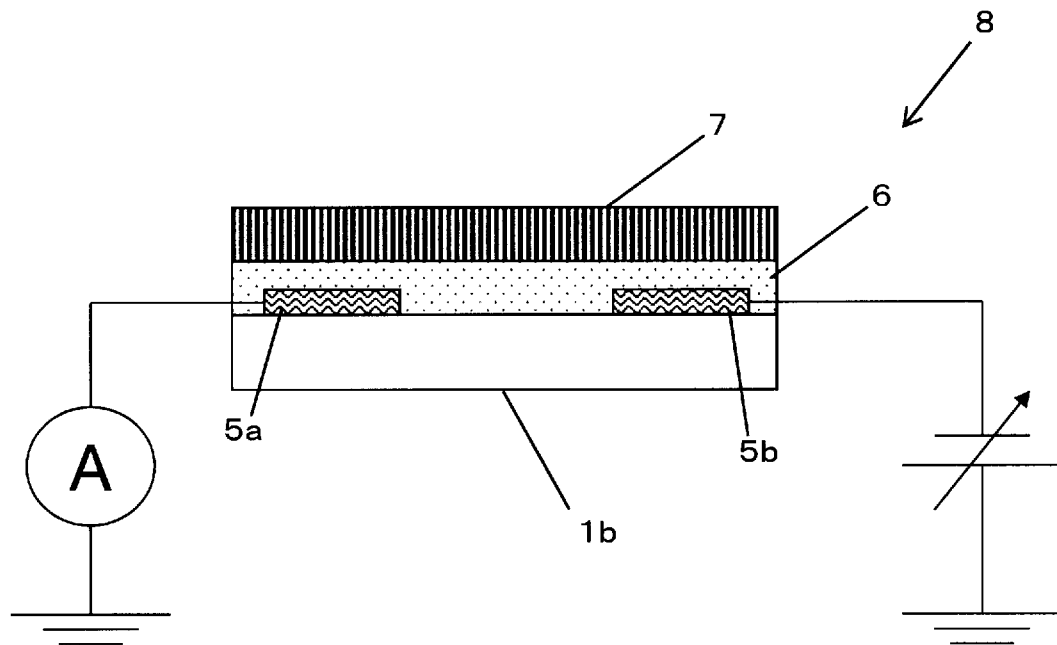
【図3】



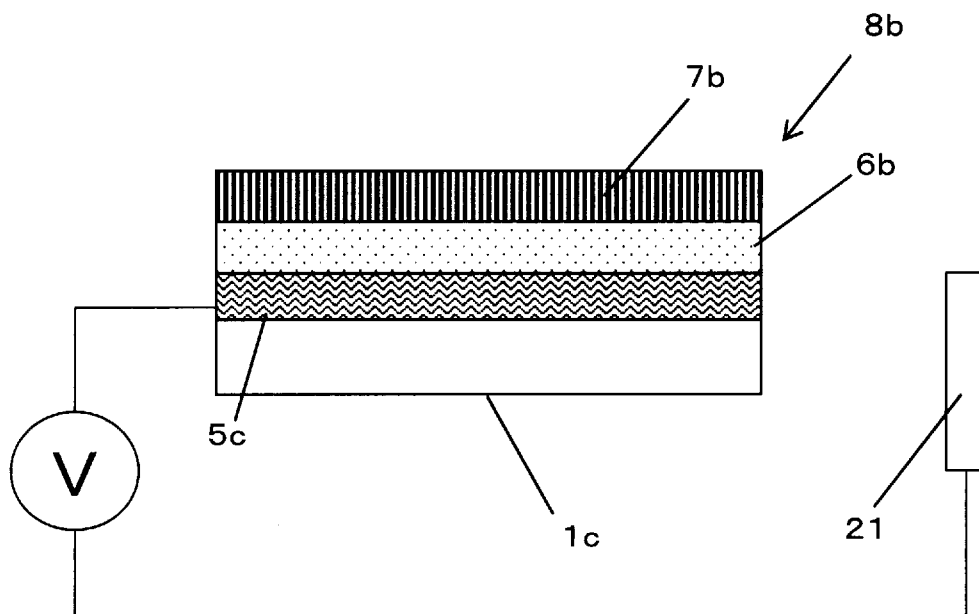
【図4】



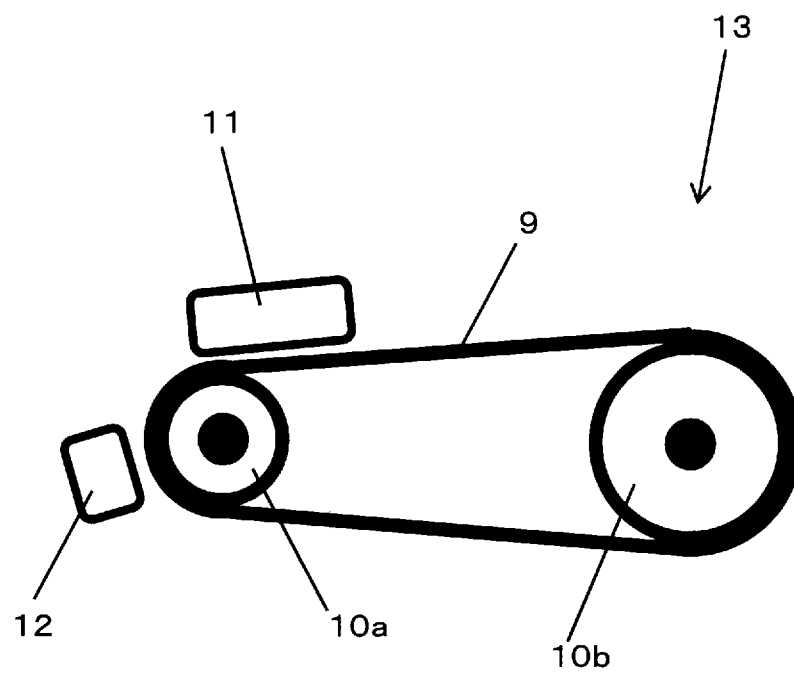
【図5A】



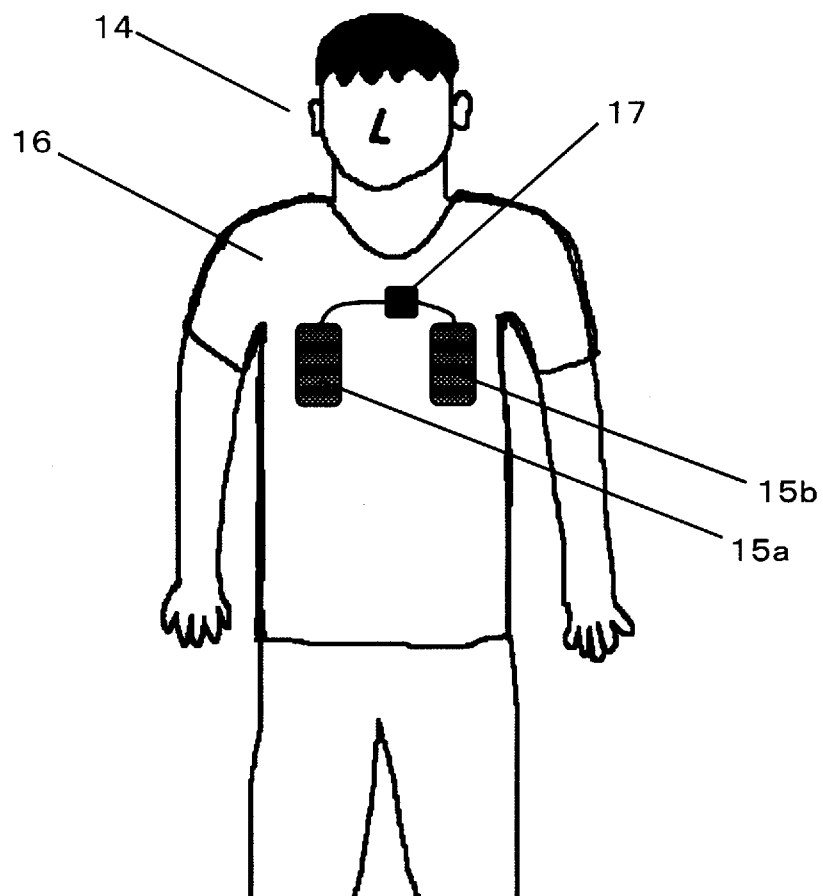
【図5B】



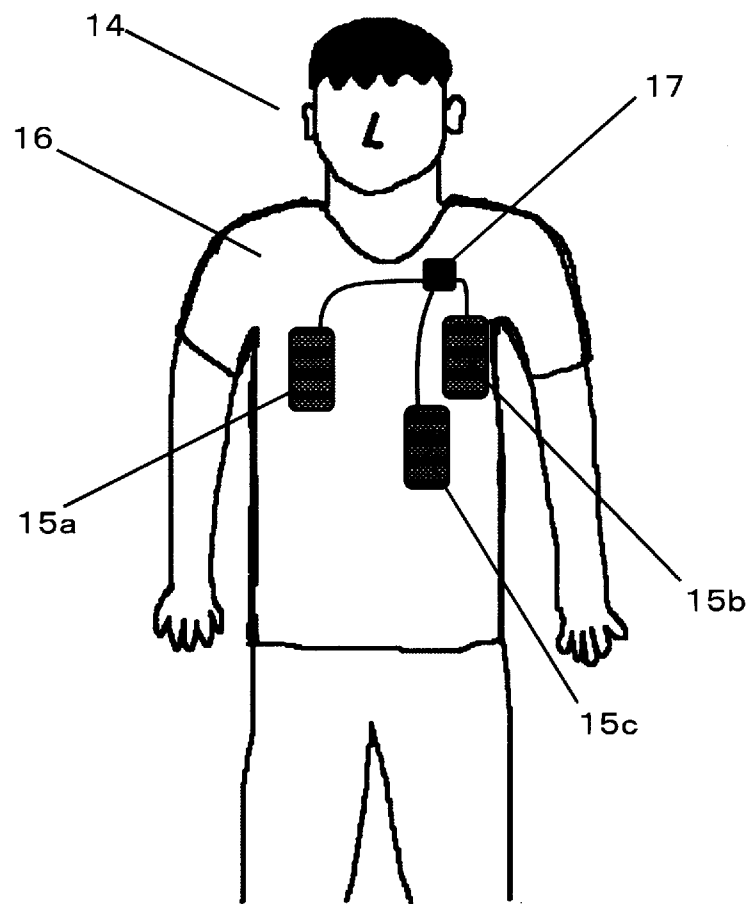
【図6】



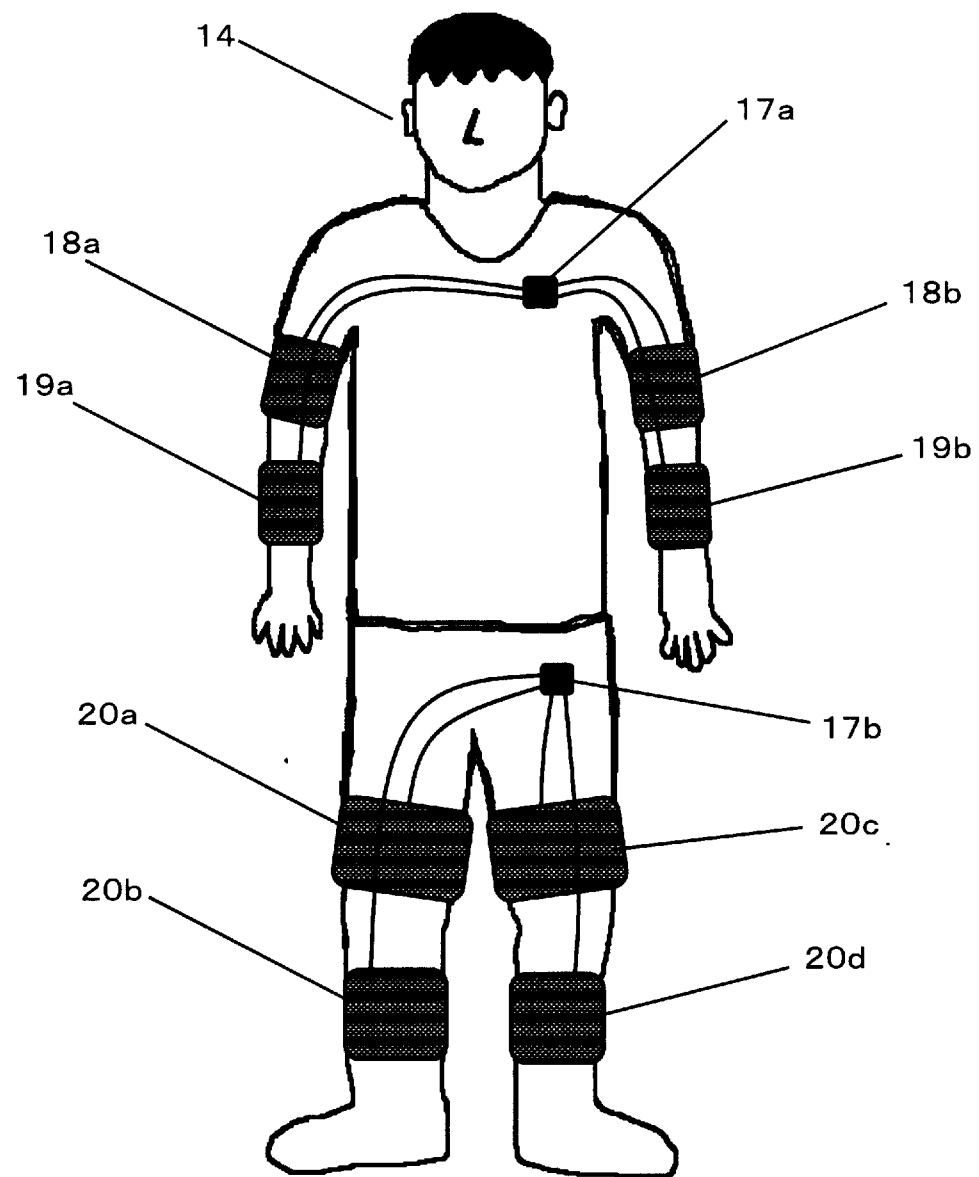
【図7A】



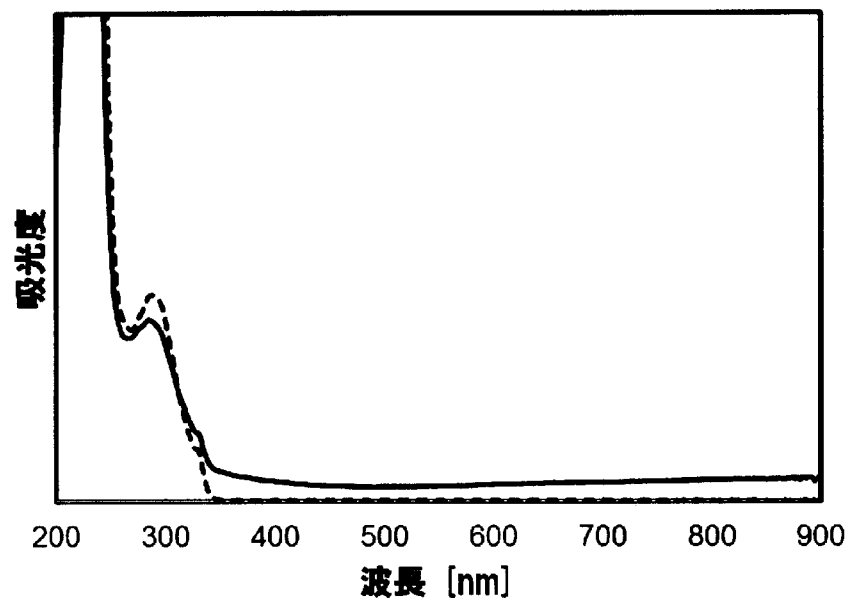
【図7B】



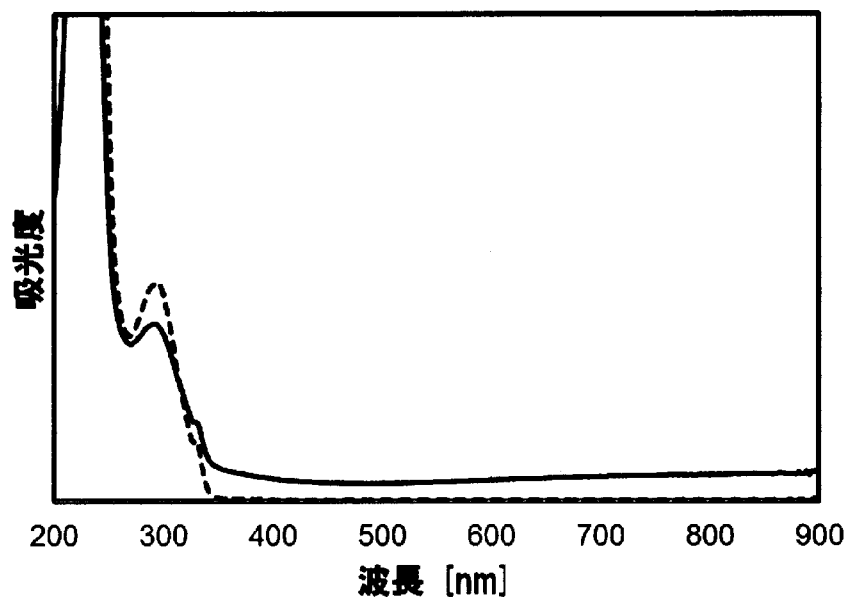
【図8】



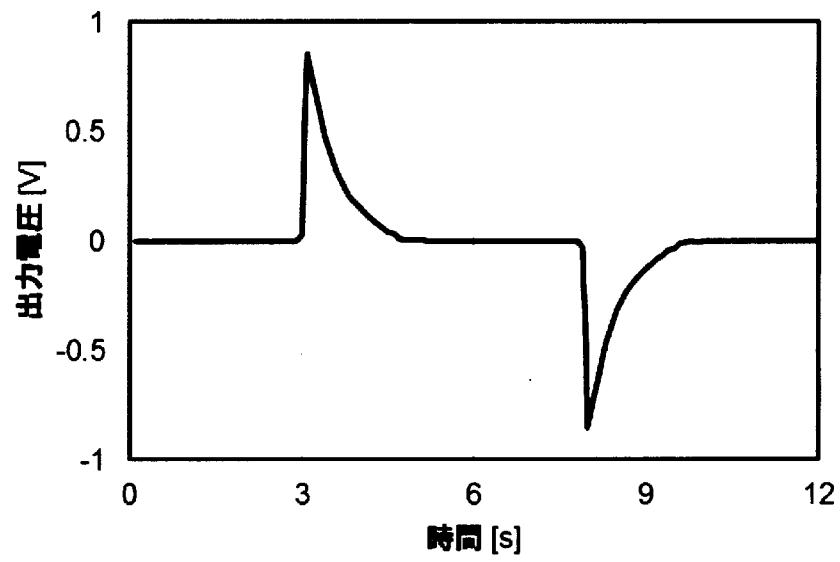
【図9】



【図10】



【図11】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/004536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G61/12 (2006.01) i, C08L23/00 (2006.01) i, C08L33/06 (2006.01) i, C08L75/04 (2006.01) i, H01B1/12 (2006.01) i, H01B1/20 (2006.01) i, D06M15/37 (2006.01) i
FI: C08G61/12, C08L23/00, C08L33/06, C08L75/04, H01B1/12 F, H01B1/20 B, D06M15/37

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)

Int. Cl. C08GC61/12, C08L23/00, C08L33/06, C08L75/04, H01B1/12, H01B1/20, D06M15/37

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-106877 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 20 June 2016, claims 1, 3, 6, paragraph [0015]	1-28
Y	JP 2019-126509 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 01 August 2019, claim 1, paragraphs [0018], [0019]	1-28
Y	JP 2018-191725 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 December 2018, claims 1, 2, paragraphs [0009], [0010], [0046]	1-28
Y	JP 2976293 B1 (NEC CORP.) 10 November 1999, claims 1, 8-10, paragraph [0015], reference examples 1, 2	1-28

☒ 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
30.03.2021

Date of mailing of the international search report
13.04.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/004536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SATOH, Masaharu et al. Highly conducting polypyrrole prepared by electrochemical oxidation method in aqueous solution, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters (1985), 24(6), 423-424, p. 1 (L423), left column, first, second paragraphs, table 1	1-28
Y	JP 2013-219278 A (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 24 October 2013, claim 1, paragraphs [0019], [0032], [0033], production example 3	1-28
Y	CN 102516784 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 27 June 2012, claims 1, 2, paragraphs [0002], [0007]	1-28
Y	WO 01/43215 A1 (NITTO DENKO CORP.) 14 June 2001, claims 1-7, example 3	1-28
A	WO 2013/035548 A1 (TAYCA CORPORATION) 14 March 2013	1-28
A	WO 2009/131011 A1 (TAYCA CORPORATION) 29 October 2009	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/004536

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-106877 A	20.06.2016	(Family: none)	
JP 2019-126509 A	01.08.2019	(Family: none)	
JP 2018-191725 A	06.12.2018	(Family: none)	
JP 2976293 B1	10.11.1999	(Family: none)	
JP 2013-219278 A	24.10.2013	(Family: none)	
CN 102516784 A	27.06.2012	(Family: none)	
WO 01/43215 A1	14.06.2001	US 2003/0113611 A1 claims 1-7, example 3 EP 1253656 A1	
WO 2013/035548 A1	14.03.2013	US 2014/0211374 A1 CN 103748164 A	
WO 2009/131011 A1	29.10.2009	KR 10-2014-0057490 A CN 101932628 A KR 10-2010-0065404 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/12(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; H01B 1/12(2006.01)i; H01B 1/20(2006.01)i; D06M 15/37(2006.01)i FI: C08G61/12; C08L23/00; C08L33/06; C08L75/04; H01B1/12 F; H01B1/20 B; D06M15/37		
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）） C08G61/12; C08L23/00; C08L33/06; C08L75/04; H01B1/12; H01B1/20; D06M15/37		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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） CAplus/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 請求項の番号
Y	JP 2016-106877 A（日本電信電話株式会社）20.06.2016（2016-06-20） 請求項1、3、6、[0015]	1-28
Y	JP 2019-126509 A（日本電信電話株式会社）01.08.2019（2019-08-01） 請求項1、[0018]、[0019]	1-28
Y	JP 2018-191725 A（東レ株式会社）06.12.2018（2018-12-06） 請求項1、2、[0009]、[0010]、[0046]	1-28
Y	JP 2976293 B1（日本電気株式会社）10.11.1999（1999-11-10） 請求項1、8-10、[0015]、参考例1、2	1-28
Y	SATOH Masaharu et al., Highly conducting polypyrrole prepared by electrochemical oxidation method in aqueous solution, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters (1985), 24(6), 423-424 1頁（L423）左欄1、2段落、表1	1-28
Y	JP 2013-219278 A（信越ポリマー株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 請求項1、[0019]、[0032]、[0033]、製造例3	1-28
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、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 30.03.2021		国際調査報告の発送日 13.04.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 三宅 澄也 4J 1201 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求項の番号
Y	CN 102516784 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 27.06.2012 (2012 - 06 - 27) 請求項 1、2、[0002]、[0007]	1 - 2 8
Y	WO 01/43215 A1 (日東電工株式会社) 14.06.2001 (2001 - 06 - 14) 請求項 1 - 7、実施例 3	1 - 2 8
A	WO 2013/035548 A1 (テイカ株式会社) 14.03.2013 (2013 - 03 - 14)	1 - 2 8
A	WO 2009/131011 A1 (テイカ株式会社) 29.10.2009 (2009 - 10 - 29)	1 - 2 8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/004536

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-106877	A	20.06.2016	(ファミリーなし)	
JP	2019-126509	A	01.08.2019	(ファミリーなし)	
JP	2018-191725	A	06.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	2976293	B1	10.11.1999	(ファミリーなし)	
JP	2013-219278	A	24.10.2013	(ファミリーなし)	
CN	102516784	A	27.06.2012	(ファミリーなし)	
WO	01/43215	A1	14.06.2001	US 2003/0113611	A1
				請求項 1 - 7、実施例 3	
				EP 1253656	A1
WO	2013/035548	A1	14.03.2013	US 2014/0211374	A1
				CN 103748164	A
				KR 10-2014-0057490	A
WO	2009/131011	A1	29.10.2009	CN 101932628	A
				KR 10-2010-0065404	A