

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4225785号
(P4225785)

(45) 発行日 平成21年2月18日 (2009. 2. 18)

(24) 登録日 平成20年12月5日 (2008. 12. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 3/09 (2006. 01)

C O 8 J 3/09 C E Z

H O 1 G 9/032 (2006. 01)

H O 1 G 9/02 3 2 1

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 A

H O 1 M 10/40 (2006. 01)

H O 1 M 10/40 B

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-571564 (P2002-571564)
(86) (22) 出願日 平成14年2月27日 (2002. 2. 27)
(65) 公表番号 特表2004-532298 (P2004-532298A)
(43) 公表日 平成16年10月21日 (2004. 10. 21)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2002/002066
(87) 国際公開番号 W02002/072660
(87) 国際公開日 平成14年9月19日 (2002. 9. 19)
審査請求日 平成16年11月24日 (2004. 11. 24)
(31) 優先権主張番号 101 11 790.6
(32) 優先日 平成13年3月12日 (2001. 3. 12)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 507239651
ハー. ツェー. スタルク ゲゼルシャフト
ミット ベシュレンクテル ハフツング
H. C. S t a r c k G m b H
ドイツ連邦共和国 ゴスラー イム シュ
レーケ 78-91
I m S c h l e e k e 78-91,
D-38642 Goslar, Ger
many
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規のポリチオフェン分散液

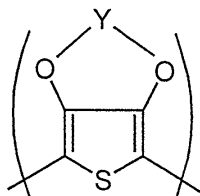
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0 ~ 20 質量 % の含水率を有する、有機溶剤中のイオン錯体ポリチオフェン⁺A n⁻を 0 . 2 ~ 5 質量 % 含有する分散液または溶液を製造する方法において、

a) 水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な有機溶剤混合物を、イオン錯体ポリチオフェン⁺A n⁻の水性分散液または水溶液に添加して、有機溶剤とイオン錯体ポリチオフェン⁺A n⁻の水性分散液または水溶液との混合物とし、その際、ポリチオフェン⁺はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

【化 1】



[式中、

Y は - (C H ₂)_m - C R ¹ R ² (C H ₂)_n - を表し、R ¹ および R ² は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、置換されていてもよい C ₁ - C ₂0 - アルキル基、または置換されていてもよい C ₆ - C ₁₄ - アリール基を表し、

m、n は同じかまたは異なって 0 ~ 3 の整数である]

の繰り返し単位を有し、

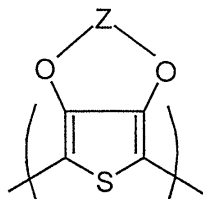
かつその際、

$A n^-$ は有機ポリ酸のアニオンを表すか、

またはその際、

ポリチオフェン $^+ A n^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式 (I I)

【化 2】



10

[式中、

Z は $-(CH_2)_m - CR^3R^4(CH_2)_n-$ を表し、

R^3 は水素または $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$ を表し、

R^4 は $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$ を表し、

m 、 n は 0 ~ 3 の整数を表し、

M^+ はカチオンを表し、

s は 0 ~ 10 の整数を表し、

p は 1 ~ 18 の整数を表す]

20

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有しており、

b) 工程 a) で得られた混合物から水を除去する

ことを特徴とする、0 ~ 20 質量%の含水率を有する、有機溶剤中のイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ を 0.2 ~ 5 質量%含有する分散液または溶液を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水不含の有機溶剤または水の欠乏した有機溶剤中における、置換されていて

30

もよいポリチオフェンを含有する分散液または溶液の製造および使用に関する。

【0002】

置換チオフェンをベースとする導電性ポリマーは、技術においてより一層使用されており、例えばプリント基板の貫通接続の際(EP-A 553671)、写真のフィルムおよびプラスチック成形体の帯電防止加工の際(EP-A 440957)、または固体電解コンデンサにおける電極のために(EP-A 340512)使用される。この場合、この種の使用のために、有利に、このような - 共役ポリマー化合物の分散液が使用される。

【0003】

イオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ の水性分散液または水溶液は、このような目的のために殊に適当であることが判明し、それというのも、この水性分散液または水溶液は、高い安定性を有するのみならず、卓越した導電性を有する被覆物をもたらすからである。

40

【0004】

このイオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ は、その正の電荷が分子全体に亘って非局在化している - 共役ポリチオフェンと、例えば正の電荷を相殺する有機ポリ酸のアニオンとからなることができる。

【0005】

EP-A 440957の記載によれば、置換 3, 4 - アルキレンジオキシ - チオフェンを、酸化剤としてのカリウムペルオキシジスルフェートを用いて、ポリスチレンスルホン酸の存在で酸化重合させる際、イオン錯体ポリチオフェン $^+ A n^-$ は水性分散液として生じ、この水性分散液は 3, 4 - ポリアルキレンジオキシ - チオフェンと、ポリスチレンスルホン酸

50

のアニオンとからなる。この分散液は上記の目的のために直接使用することができる。

【 0 0 0 6 】

アルキレン単位において酸基を有する基により置換されている置換 3 , 4 - アルキレンジオキシ - チオフェンの酸化重合の際にも、イオン錯体ポリチオフェン⁺ A n⁻の分散液または溶液が生じるが、しかしながらこの分散液または溶液において、共役 - 系の正の電荷は、同様に分子自体の中に存在する酸アニオンにより相殺される。

【 0 0 0 7 】

このような水性分散液または水溶液の製造のための改善された変法は、主に化学酸化に由来する無機酸含分がまたはその一部分を除去するためにイオン交換体を使用することである(EP-A 19627071)。この脱塩工程により、例えば薄い帯電防止層を製造する際の混濁および不均質性の形成は回避され、高度に透明で澄明な層が生じる。

10

【 0 0 0 8 】

しかしながら、水性分散液または水溶液の良好な特性にもかかわらず、有機溶剤の、水との比較において異なる湿潤性および異なる乾燥挙動は、いくつかの適用のために、例えば担持材料上への導電性層の施与のために有利であることが明らかとなった。

【 0 0 0 9 】

簡単な乾燥または蒸留により、上記の分散液または溶液から水を除去することにより、有機溶剤を添加することにより容易に再分散できない粉末が生じる。

【 0 0 1 0 】

EP-A 203438から、有機溶剤中で分散された、置換チオフェンからなるポリマーは公知である。しかしながらこの刊行物に記載された方法の欠点は、置換 2 , 5 - ジハロゲンチオフェンから、マグネシウムを用いて、ニッケル触媒の存在でポリチオフェンを製造することである。このような反応操作は大規模において実施不可能であり、癌を引き起こし、かつアレルギーであるニッケルの含分により、費用のかかる再処理を事前に行うことなく溶液を使用することは許されない。

20

【 0 0 1 1 】

EP - A 2 5 3 5 9 4 にも、ポリチオフェンとそこで使用された支持電解質のアニオンとからなるイオン錯体ポリチオフェン⁺ A n⁻の溶液または分散液を有機溶剤中で製造する方法が記載されている。この場合、モノマーのチオフェンの重合は化学酸化によりすでに有機溶剤中で起こる。しかしながらこの方法の場合、所望の生成物は反応溶液から沈殿し、従って例えば透明な被膜の製造のためにはもはや使用不可能である。

30

【 0 0 1 2 】

EP-A 440957の記載によれば、3 , 4 - ポリ - アルキレンジオキシ - チオフェンを含有する分散液は、同様に直接有機溶剤中で製造可能であるが、しかしながらこのような場合、主に化学酸化に由来する無機塩含分が溶液中に残存し、これは被覆物の製造の際に、上記の不所望な効果を招き得る。

【 0 0 1 3 】

従って、イオン錯体ポリチオフェン⁺ A n⁻の完全または部分的に脱塩された水性分散液または水溶液の卓越した導電特性および被覆特性と、有機溶剤の多様に可変な湿潤特性および乾燥特性とを結合させる方法を見出すことが求められた。

40

【 0 0 1 4 】

さて、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する分散液または溶液を有機溶剤中で製造する方法が見出され、この製造方法は、

1) 水と混合可能な有機溶剤または水と混合可能な溶剤混合物を、置換されていてもよいポリチオフェンを含有する水性分散液または水溶液に添加し、

2) 得られた混合物から水を少なくとも部分的に除去し

かつ

3) 場合により有機溶剤で希釈する

ことにより特徴付けられる。

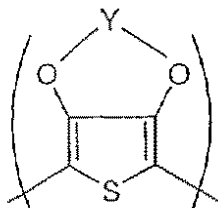
【 0 0 1 5 】

50

この場合、ポリチオフエン⁺はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式(Ⅰ)

【0016】

【化1】



10

[式中、

Yは $-(CH_2)_m-CR^1R^2-(CH_2)_n-$ または置換されていてもよい1,2- C_3-C_8 -シクロアルキレン基を表し、

R^1 および R^2 は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、置換されていてもよい C_1-C_{20} -アルキル基、または置換されていてもよい C_6-C_{14} -アリール基を表し、

m、nは同じかまたは異なって0~3の整数である]

の繰り返し単位を有し、

かつ、

An^- は有機ポリ酸のアニオンを表すか、

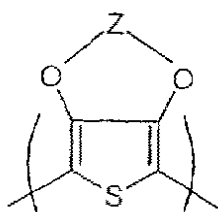
20

または、

ポリチオフエン⁺ An^- はポリマーを表し、このポリマーは式(Ⅱ)

【0017】

【化2】



30

[式中、

Zは $-(CH_2)_m-CR^3R^4-(CH_2)_n-$ を表し、

R^3 は水素または $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、

R^4 は $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$ を表し、

M^+ はカチオンを表し、

sは0~10の整数を表し、

pは1~18の整数を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフエン環は少なくとも部分的に正の電荷を有するイオン錯体ポリチオフエン⁺ An^- を含有する分散液または溶液は、工程1)のために有利である。

40

【0018】

式(Ⅰ)および(Ⅱ)のポリチオフエンは、ポリカチオンの形で存在する。正の電荷は分子全体に亘って非局在化しているため、式中には記載されていない。

【0019】

M^+ は式(Ⅱ)において例えば金属イオン、プロトンおよび置換されていてもよいアンモニウムイオンのみならず、有利に例えばポリチオフエンのカチオン性単位をも表す。同様に、アルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオン、並びにプロトンは有利である。

【0020】

この場合、ポリチオフエン⁺はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正

50

に帯電した式 (I)

[式中、

Y は $-(CH_2)_m - CR^1R^2(CH_2)_n -$ または 1, 2 - シクロヘキシレン基を表し、

R^1 および R^2 は互いに無関係に水素、ヒドロキシメチル、 $C_1 - C_8$ - アルキル、フェニルを表し、

m、n は同じかまたは異なって 0 または 1 を表す]

の繰り返し単位を有し、

かつ、

An^- はポリアクリル酸のアニオン、ポリビニルスルホン酸のアニオン、ポリスチレンスルホン酸のアニオン、その混合物、またはベースとなるモノマーもしくはコポリマーと酸

10

不含のモノマーとのコポリマーを表すか、

または、ポリチオフェン $^+ An^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式 (I I)

[式中、

Z は $-(CH_2)_m - CR^1R^2(CH_2)_n -$ を表し、

R^3 は水素を表し、

R^4 は $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$ を表し、

m、n は同じかまたは異なって 0 ~ 3 の整数を表し、

M^+ はカチオンを表し、

s は 0、1 または 2 を表し、

20

p は 4 または 5 を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有するイオン錯体ポリチオフェン $^+ An^-$ の分散液または溶液は、工程 1) のために殊に有利である。

【 0 0 2 1 】

ポリチオフェン $^+$ はポリマーを表し、このポリマーは少なくとも部分的に正に帯電した式 (I)

[式中、

Y は 1, 2 - エチレン基を表す]

の繰り返し単位を有し、

30

かつ、

An^- はポリスチレンスルホン酸のアニオンを表すか、

またはポリチオフェン $^+ An^-$ はポリマーを表し、このポリマーは式 (I I)

[式中、

Z は $-(CH_2)_m - CR^3R^4(CH_2)_n -$ を表し、

R^3 は水素を表し、

R^4 は $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_p - SO_3^- M^+$ を表し、

m は 0 または 1 を表し、

n は 0 または 1 を表し、

M^+ はカチオンを表し、

40

s は 0 または 1 を表し、

p は 4 を表す]

の繰り返し単位を有し、この繰り返し単位においてチオフェン環は少なくとも部分的に正の電荷を有するイオン錯体ポリチオフェン $^+ An^-$ の分散液または溶液は、極めて殊に有利である。

【 0 0 2 2 】

第 1 の工程において、水と混合可能な溶剤または水と混合可能な有機溶剤の添加量は、使用されたイオン錯体の水性分散液または水溶液に対して例えば 5 ~ 1000 質量%であってよい。

【 0 0 2 3 】

50

この場合、適当な溶剤は例えば、これらに対して完全に特許の保護を請求するものではないが、

アミド系溶剤、例えばホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N - メチルカプロラクタム、N - メチルホルムアミドである。

【 0 0 2 4 】

アルコールおよびエーテルは、例えばエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルまたはジオキサンである、

同様に、それ自体で単独で水と混合可能である溶剤と、それ自体では単独で水と混合不可能である溶剤とからなる水溶性溶剤混合物が含まれる。

10

【 0 0 2 5 】

溶剤は、単独で添加されてもよいし、混合物として添加されてもよいし、糖アルコール、例えばソルビットまたはマンニットとの混合物として添加されてもよい。

【 0 0 2 6 】

アミド系溶剤、および標準圧力で 1 0 0 を上回る沸点を有する溶剤、および水と共沸混合物を形成する水と混合可能な溶剤もしくは水と混合可能な溶剤混合物は有利である。

【 0 0 2 7 】

工程 2) は、例えば膜処理、例えば限外濾過により、または蒸留により行われてよい。ここでは蒸留は有利であり、例えば 0 ~ 2 0 0 、有利に 2 0 ~ 1 0 0 の温度で実施されてよい。蒸留のための圧力として、標準圧力または低下された圧力が選択されてよい。この場合、0 . 0 0 1 ミリバールまでの低下された圧力が有利である。

20

【 0 0 2 8 】

場合により工程 3) が実施されてよい。希釈するために使用された溶剤は、工程 1) に記載された溶剤または溶剤混合物であってよい。

【 0 0 2 9 】

さらに、例えば以下のものは適当である：

脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、t - ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ネオペンチルアルコール、

30

脂肪族ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル - t - ブチルケトン、

エーテル、例えばテトラヒドロフラン、メチル - t - ブチルエーテル、

脂肪族カルボン酸のエステルおよび芳香族カルボン酸のエステル、例えば酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、グリコールモノメチルエーテルアセテート、フタル酸ブチルエステル、

脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、トルエン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン。

【 0 0 3 0 】

溶剤は、希釈のために単独で使用されてもよいし、混合物として使用されてもよい。

40

【 0 0 3 1 】

本発明による方法により、0 ~ 2 0 質量%、有利に 0 ~ 5 質量%の含水量を有するイオン錯体の分散液が得られる。

【 0 0 3 2 】

分散液中のイオン錯体の含量は、0 . 0 1 ~ 2 0 質量%、有利に 0 . 2 ~ 5 質量%であってよい。

【 0 0 3 3 】

本発明により製造されたイオン錯体の分散液は、例えば再充電可能なバッテリー、発光ダイオード、センサー、エレクトロクロミックウィンドー、複写機ドラムの被覆物、陰極

50

線管、プラスチックフィルム上の導電性被覆物および帯電防止被覆物、およびプラスチック成形体上の導電性被覆物および帯電防止被覆物、または写真材料上の導電性被覆物および帯電防止被覆物の製造のために使用されることができる。

【0034】

さらに、本発明による分散液または溶液は、データ記録、光学的信号変換、電磁気干渉(EMI)の抑制、およびソーラーエネルギー変換のために使用されることができる。

【0035】

さらに、固体コンデンサ中の固体電解質、エレクトロルミネセンス表示物および例えばタッチスクリーン中の透明電極の製造のために使用されることができる。

【0036】

被覆物の製造は、公知の方法、例えば噴霧、グラビア印刷、オフセット印刷、カーテンコーティング、スピンコーティング、ローラー塗布、刷毛塗りおよび浸漬により行われてよい。

【0037】

本発明により製造された分散液には、場合によりさらに結合剤および/または架橋剤、例えばポリウレタンおよびその分散液、ポリアクリレート、ポリオレフィン分散液およびエポキシシラン、例えば3-グリシドキシプロピル-トリアルコキシシランが添加されてよい。

【0038】

被覆物の引掻抵抗性を高めるために、本発明による分散液に、さらに例えばテトラエトキシシランをベースとするシラン水解物が添加されてもよい(特にEP-A 825219参照)。

【実施例】

【0039】

実施例1

イオン錯体ポリチオフェン⁺ A n⁻の水性分散液の製造

遊離ポリスチレンスルホン酸(Mn約40000)20g、カリウムペルオキソジスルフェート21.4gおよび硫酸鉄(III)50mgを、攪拌しながら水2000ml中に装入した。攪拌しながら、3,4-エチレンジオキシチオフェン8.0gを添加した。溶液を室温で24時間攪拌した。次いで、アニオン交換体(市販品 Bayer AG Lewatit MP 62)100gおよびカチオン交換体(市販品 Bayer AG Lewatit S 100)100g(双方とも水で湿潤されたもの)を添加し、8時間攪拌した。

【0040】

イオン交換体を濾過により除去した。約1.2質量%の固体含量を有するすぐに使用可能な溶液が得られた。

【0041】

実施例2

攪拌機および内部温度計を備えた500mlの3つ口フラスコ中に、実施例1により製造した溶液100gを装入した。ジメチルアセトアミド200gを攪拌しながら15分間で添加し、引き続き、水とジメチルアセトアミドとの混合物122gを、40℃で18ミリバールの圧力で留去した。

【0042】

この溶液は3.9%の含水量(Karl Fischerにより測定されたもの)、および0.8%の固体含量(140℃で12時間乾燥させることにより測定されたもの)を有していた。

【0043】

被覆物を製造するために、この溶液各10gを表に記載された量のエタノールで希釈した。引き続き、この溶液を、スパイラルドクターブレードを用いて24μmの湿潤被膜厚でポリエステルフィルム上に施与し、60℃で15分間乾燥させ、表面抵抗を測定した。

【0044】

測定値は表に記載されている。全ての場合において、導電性で透明で澄明な被覆物が得られた。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

【表 1】

試験番号	エタノール[g]	表面抵抗 [$\Omega/$]
1	5	4200
2	10	68×10^3
3	50	895×10^3
4	100	$3,6 \times 10^7$

10

【 0 0 4 6 】

実施例 3

攪拌機および内部温度計を備えた 500 ml の 3 つ口フラスコ中に、実施例 1 により製造した溶液 70 g を装入した。N - メチルピロリドン 130 g を攪拌しながら 10 分間で添加し、引き続き、水と N - メチルピロリドンとの混合物 67 g を、20 で 8 ミリバーの圧力で留去した。

【 0 0 4 7 】

被覆物を製造するために、この溶液を、スパイラルドクターブレードを用いて 24 μ m の湿潤被膜厚でポリエステルフィルム上に施与し、40 または 100 で 12 時間乾燥させ、表面抵抗を測定した。測定値は表に記載されている。双方の場合において、導電性で透明で澄明な被覆物が得られた。

20

【 0 0 4 8 】

【表 2】

試験番号	乾燥温度 [$^{\circ}\text{C}$]	表面抵抗 [$\Omega/$]
1	40	$1,8 \times 10^3$
2	100	$7,8 \times 10^3$

30

フロントページの続き

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 フリードリヒ ヨナス

ドイツ連邦共和国 アーヘン クルーゲノーフェン 1 5

(72)発明者 シュテファン キルヒマイヤー

ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン エルンスト - ルートヴィヒ - キルヒナー - シュトラーセ
4 5

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 欧州特許出願公開第 0 1 0 8 1 5 4 8 (E P , A 1)

特開平 0 2 - 0 1 5 6 1 1 (J P , A)

特表 2 0 0 0 - 5 1 4 5 9 0 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 3 2 2 9 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 3/00-3/28