

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4499838号  
(P4499838)

(45) 発行日 平成22年7月7日 (2010.7.7)

(24) 登録日 平成22年4月23日 (2010.4.23)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 B 1/12 (2006.01)	H O 1 B 1/12 F
C O 8 K 3/22 (2006.01)	C O 8 K 3/22
C O 8 K 5/05 (2006.01)	C O 8 K 5/05
C O 8 K 5/54 (2006.01)	C O 8 K 5/54
C O 8 L 65/00 (2006.01)	C O 8 L 65/00

請求項の数 3 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-525141	(73) 特許権者
(86) (22) 出願日 平成9年11月24日 (1997.11.24)	ハー・ツェー・シュタルク・ゲゼルシャフ
(65) 公表番号 特表2001-506797 (P2001-506797A)	ト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツン
(43) 公表日 平成13年5月22日 (2001.5.22)	グ
(86) 国際出願番号 PCT/EP1997/006559	ドイツ連邦共和国 3 8 6 4 2 ゴスラー、
(87) 国際公開番号 W01998/025274	イム・シュレーケ 7 8—9 1 番
(87) 国際公開日 平成10年6月11日 (1998.6.11)	(74) 代理人
審査請求日 平成16年11月11日 (2004.11.11)	弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号 19650147.4	(74) 代理人
(32) 優先日 平成8年12月4日 (1996.12.4)	弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(74) 代理人
	弁理士 森住 憲一
	(74) 代理人
	弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

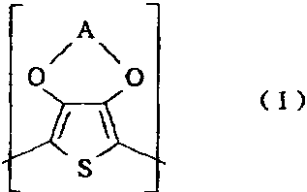
(54) 【発明の名称】 導電性有機－無機ハイブリッド材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリチオフエン<sup>m+</sup>A n<sup>m-</sup>型のポリチオフエン塩

[ここで、ポリチオフエン陽イオン：ポリチオフエン<sup>m+</sup>は、陽帯電もしくは未帯電の式 (I) の単位を含有する：



(式中、A は必要に応じ C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキル - 、 - CH<sub>2</sub> - OH もしくは C<sub>6</sub> ~ C<sub>14</sub> アリール基で置換された C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキレン基を示す。)

A n<sup>m-</sup> はポリ陰イオンを示す。]

を含有するポリチオフエン成分と、

(B) 多官能性有機シランの加溶媒分解生成物または縮合生成物と、

(C) 必要に応じ元素 B、Al、Si、Sn、Ti、Zr のアルコキシドの反応生成物と、

(D) 必要に応じ元素 B、Al、In、Si、Sn、Ti、Zr の金属酸化物もしくは金属酸化物ヒドロキシドと、

(E) 溶剤と

を含有する混合物。

【請求項 2】

多官能性有機シランの加溶媒分解生成物または縮合生成物 (B) は、1 分子当たり少なくとも 2 個の珪素原子を有し、珪素原子はそれぞれ 1 ~ 3 個のアルコキシ - もしくはヒドロキシル基を有し、さらに少なくとも 1 個の Si - C 結合を介し 2 個の珪素原子と結合した構造単位にカップリングしている多官能性有機シランの生成物であり、該結合性構造単位は線状もしくは分枝鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アキレン鎖、C<sub>5</sub> ~ C<sub>10</sub> - シクロアルキレン基、芳香族基、または芳香族基と脂肪族基との組合せ、あるいは連鎖状 - 、リング状 - もしくは籠状 - シロキサンである、請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

溶剤を除去することにより請求項 2 に記載の混合物から得られる無機 - 有機ハイブリッド材料。

【発明の詳細な説明】

本発明は、導電性有機ポリマーと多官能性有機シランの反応生成物との混合物、それから得られる導電性有機 - 無機ハイブリッド材料および表面を被覆するためのその使用に関するものである。

ガラス成形部品およびプラスチック成形部品は摩擦または電荷の印加、たとえばテレビ画像管における電子ビーム放射により静電気帯電する。この帯電は次いで粉塵吸引により急速な成形部品の粉塵付着をもたらす、これは実用的に望ましくない。従って、これら成形部品を静電気帯電から保護する必要がある。この保護は、たとえば静電気防止コーティングによる成形部品の被覆によって達成しうる。ISO 2878 に示された規定に従えば、静電気防止材料とは 50 k / ~ 100 M / の表面抵抗を有するものと理解される。 < 50 k / の表面抵抗にて導電性材料と言われる。

十分な導電性の材料によれば、静電気防止作用の他に、たとえば陰極放射線チューブから放出されるような電磁線に対するスクリーニング作用も得られる。効果的な放射線スクリーニングには、表面抵抗 3 k / よりも小でなければならない。

実用的使用に際し、これらコーティングは十分な機械的強度および付着性をもたねばならない。特にキャリアとしてのガラスの場合、各層は十分な引掻き耐性を有して被覆表面の清浄に際しコーティングの損傷および従って静電気防止作用もしくは導電性作用の損失を回避せねばならない。

静電気防止性もしくは導電性コーティングを作成するための導電性ポリマー (たとえばポリチオフェンが刊行物から知られている。その例は EP - A 440 957 号および DE - OS 42 11 459 号に見られる。

ガラスを静電気防止仕上げるためのこれらポリチオフェン塩の使用が DE - OS 42 29 192 号に記載されている。しかしながら 2 ~ 3 の用途では、これらコーティングは実用的に充分引掻き耐性を持たないことが示されている。

EP - A 17 187 号からは、加水分解シロキサンに基づく引掻き耐性コーティングが公知である。しかしながら、これらはポリチオフェン塩の調製物とは適合しない。

WO 96 / 05606 号には、画像スクリーンに対するポリ - 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン含有コーティングが記載されている。コーティングの引掻き耐性を向上させると共に反射防止特性を得るには、たとえば金属アルコキシドから出発し SiO<sub>2</sub> もしくは TiO<sub>2</sub> の層がゾル - ゲル法を介し施される。

その欠点は、100 nm より僅かしか厚くない層厚さにて既に透過率が 60 % 以下に低下することである。この層は従って全表面にわたり正確に同じ厚さを持たねばならない。この種の薄いコーティングの再現性ある塗布はしかしながら技術上困難である。

この方法の他の欠点は、少なくとも 1 つの引掻き耐性カバー層を導電層に設ける場合のみ必要な引掻き耐性を有する導電性コーティングが得られることである。反射防止特性を有する対応のコーティングについては、4 層までの異なる層の順次塗布が必要である。これは技術的に極めて無駄である。さらに各追加層により、全体的層結合が欠陥部を有するという危険も発生する。

10

20

30

40

50

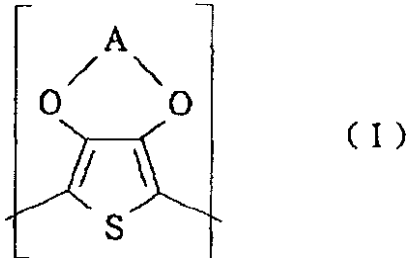
従って本発明の課題は、適する支持体に施され、溶剤の除去後に良好に付着し、改善された引掻き耐性および可視光の透過性を持った導電性コーティングを与える混合物を提供することである。

今回、導電性有機ポリマーと多官能性有機シランの反応生成物との混合物および必要に応じ他の成分（たとえば金属アルコキシド、金属酸化物もしくは金属酸化物ヒドロキシド）を使用すれば上記要件を満たしうるということが判明した。

従って本発明の主題は、

(A) ポリチオフェン $m^+$   $A n^{m-}$  型のポリチオフェン塩

[ここで、ポリチオフェン陽イオン：ポリチオフェン $m^+$ は、陽帯電もしくは未帯電の式(I)の単位を含有する：



(式中、Aは必要に応じ $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル-、 $-CH_2-OH$ もしくは $C_6 \sim C_{14}$ アリール基で置換された $C_1 \sim C_4$ -アルキレン基を示す。)

$A n^{m-}$ はポリ陰イオンを示す。]

を含有するポリチオフェン成分と、

(B) 多官能性有機シランの加溶媒分解生成物または縮合生成物と、

(C) 必要に応じ元素B、Al、Si、Sn、Ti、Zrのアルコキシドの反応生成物と、

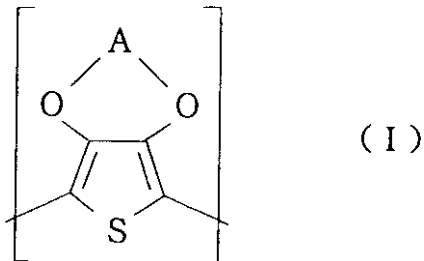
(D) 必要に応じ元素B、Al、In、Si、Sn、Ti、Zrの金属酸化物もしくは金属酸化物ヒドロキシドと、

(E) 溶剤と

を含有する混合物である。

成分(A)としては好ましくはポリチオフェンの調製物が使用され、たとえばこれらはDE-OS 42 11 459号、EP-A 339 340号およびEP-A 440

957号に記載されている。これらはポリチオフェン $m^+$   $A n^{m-}$  型のポリチオフェン含有し、ここでポリチオフェン陽イオンはポリチオフェン $m^+$ 陽帯電もしくは未帯電の式(I)の単位を含有する：



[式中、

Aは必要に応じ $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル-、 $-CH_2-OH$ もしくは $C_6 \sim C_{14}$ アリール基で置換された $C_1 \sim C_4$ -アルキレン基を示し、ポリチオフェン陽イオンにおける単位の個数は5～100とすることができる。]

$A n^{m-}$ はポリ陰イオンを示す。

本発明により使用しうるポリ陰イオンの例は、たとえばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸のようなポリマーカルボン酸の陰イオン、さらにたとえばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸のようなポリマースルホン酸の陰イオンである。これらポリカルボン酸およびポリスルホン酸はビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と、たとえばアクリル酸エステルおよびスチレンのような他の重合しうるモノマーとの

コポリマーとすることもできる。

本発明により使用可能なポリ陰イオンを誘導しうるポリマー酸の平均分子量

$\overline{M}_w$

は 1000 ~ 20000、好ましくは 2000 ~ 50000 である。ポリマー酸もしくはそのアルカリ塩は市販入手しうるか、或いは公知方法により作成することができ、これらはたとえばフーデル・ワイル、「メソーデン・デル・オーガニッシェン・ヘミー」、第 E 20 巻、「マクロモレキュラ・シュトッフエ」、第 2 部、第 114 頁以降に記載されている。

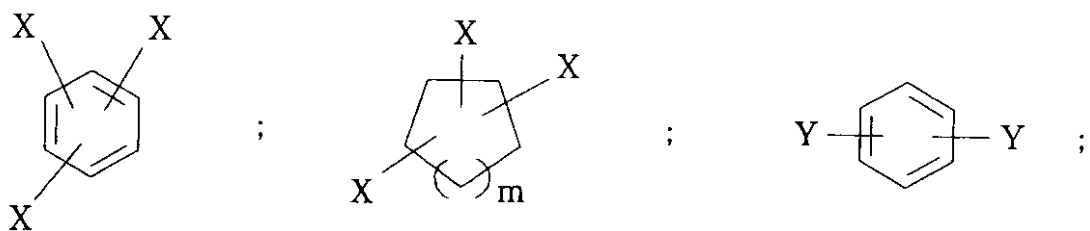
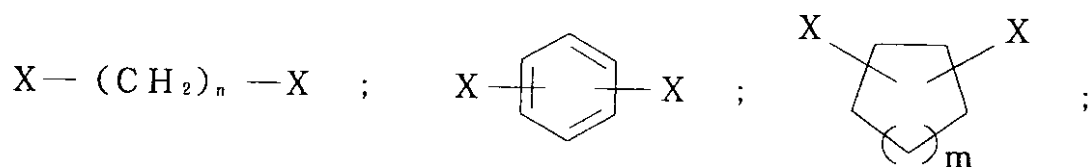
成分 (B) として本発明による混合物は多官能性有機シランの反応生成物を含有する。本発明の意味において多官能性有機シランは 1 分子当たり少なくとも 2 個、好ましくは少なくとも 3 個の珪素原子を有するものであり、それぞれ 1 ~ 3 個のアルコキシ - もしくはヒドロキシル基を有し、さらに少なくとも 1 個の Si - C 結合を介し 2 個の珪素原子と結合した構造単位にカップリングしている。

10

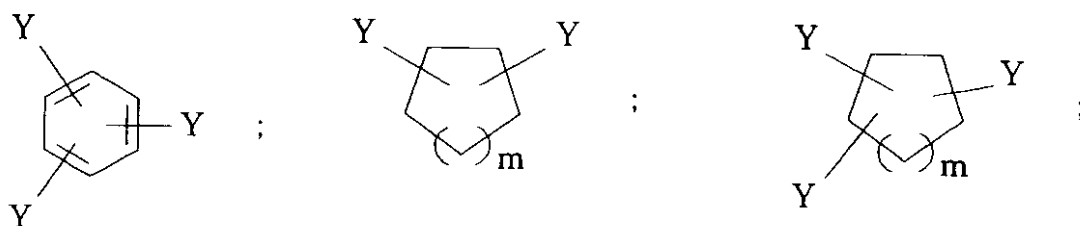
本発明の意味において結合性構造単位は最も簡単な場合は直鎖もしくは分枝鎖の  $C_1 \sim C_{10}$  - アキレン鎖、 $C_5 \sim C_{10}$  - シクロアルキレン鎖、芳香族基、たとえばフェニル、ナフチルもしくはビフェニル基または芳香族基と脂肪族基との組合せとすることができる。脂肪族基および芳香族基はたとえば Si、N、O、S もしくは F のようなヘテロ原子をも有することもできる。さらに、カップリング性構造単位は連鎖状 - 、リング状 - もしくは籠状 - シロキサン、たとえばシルセスキオキサンであってよい。

以下カップリング性構造単位の例を示す。ここで X は 1 ~ 3 個の加水分解性および / または縮合架橋性基を有する Si 原子を示し、Y はアルキレン鎖を介しカップリング性構造単位に結合した対応の Si 原子を示し、n は 1 ~ 10 の数を示し、m は 1 ~ 6 の数を示す；

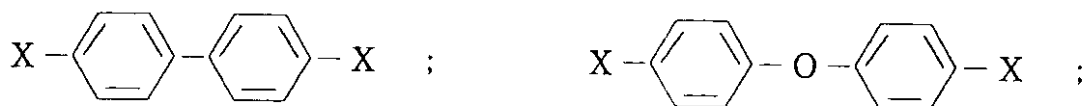
20



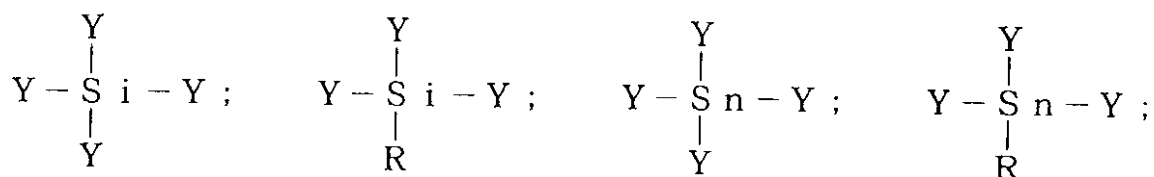
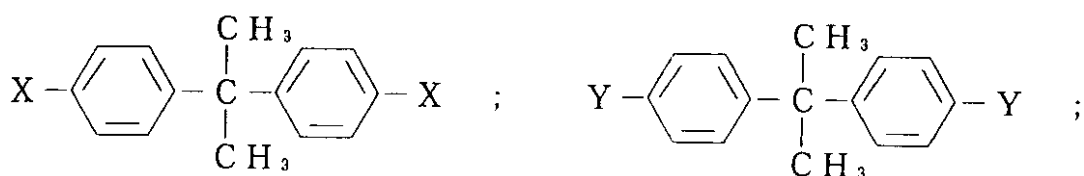
10



20



30



40

[ここでRは有機基、たとえばアルキル、シクロアルキル、アリールもしくはアルケニルである]。

多官能性有機シランの例は、一般式(II)



[式中、

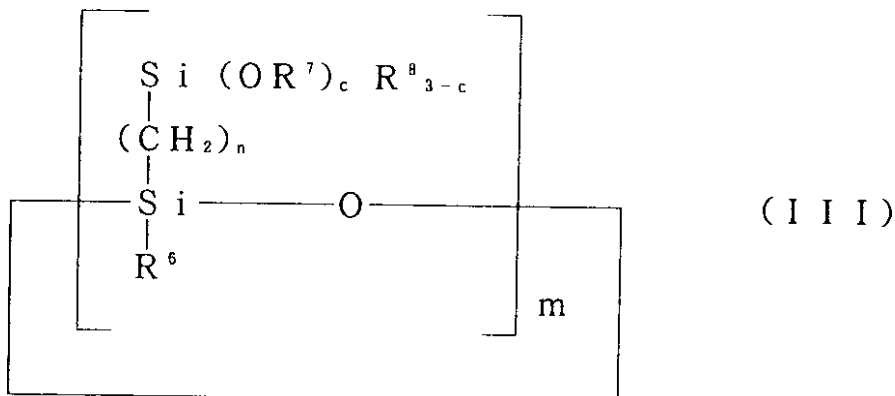
i = 2 ~ 4、好ましくは i = 4 であり、

n = 1 ~ 10、好ましくは n = 2 ~ 4、特に好ましくは n = 2 であり、

50

$R^3$  = アルキルもしくはアリールであり、  
 $R^5$  = アルキルもしくはアリール、好ましくは  $R^5$  = メチルであり、  
 $a = 1 \sim 3$  であり、  
 $R^4$  = アルキル、アリール、好ましくは  $R^4$  = メチル、エチル、イソプロピルであり、  
 $a = 1$  である場合  $R^4$  は水素とすることもできる ]  
 の化合物である。

他の例は一般式 ( I I I )

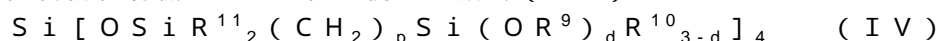


10

[ 式中、  
 $m = 3 \sim 6$ 、好ましくは  $m = 3$  もしくは  $4$  であり、  
 $n = 2 \sim 10$ 、好ましくは  $n = 2$  であり、  
 $R^6 = C_1 \sim C_6$  - アルキルもしくは  $C_6 \sim C_{14}$  - アリール、好ましくは  $R^6$  = メチル、エチル、特に好ましくは  $R^6$  = メチルであり、  
 $R^8$  = アルキル、アリール、好ましくは  $R^8$  = メチルであり、  
 $c = 1 \sim 3$  であり、  
 $R^7$  = アルキル、アリール、好ましくは  $R^7$  = メチル、エチル、イソプロピルであり、  
 $c = 1$  の場合  $R^7$  は水素とすることもできる ]  
 の環式化合物である。

20

多官能性有機シランの他の例は一般式 ( I V )



30

[ 式中、  
 $p = 1 \sim 10$ 、好ましくは  $p = 2 \sim 4$ 、特に好ましくは  $p = 2$  であり、  
 $R^{11}$  = アルキル、アリール、好ましくは  $R^{11}$  = メチルであり、  
 $R^{10}$  = アルキル、アリール、好ましくは  $R^{10}$  = メチルであり、  
 $d = 1 \sim 3$  であり、  
 $R^9$  = アルキル、アリール、好ましくは  $R^9$  = メチル、エチル、イソプロピルであり、  
 $d = 1$  である場合  $R^9$  は水素とすることもできる ]  
 の化合物である。

本発明による多官能性有機シランの例は、たとえば  $\text{Si} [(\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OH}) (\text{CH}_3)_2]_4$  およびシクロ -  $[\text{OSiMe} ((\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OH}) \text{Me}_2)]_4$  のようなシラノール、またはたとえばシクロ -  $[\text{OSiMe} ((\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OEt})_2 \text{Me})]_4$  およびシクロ -  $[\text{OSiMe} ((\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OMe}) \text{Me}_2)]_4$  のようなアルコキシドである。

40

本発明による混合物は成分 ( C ) として元素 B、Al、Si、Sn、Ti、Zr のアルコキシドの反応生成物を含有することができる。

本発明による混合物の作成に際し使用しうるアルコキシドは好ましくは一般式  $\text{M} (\text{OR})_y$  に対応し、ここで  $y$  は M が硼素もしくはアルミニウムを示す場合は数値 3 であり、さらに  $y$  は M が珪素、錫、チタンもしくはジルコニウムであれば数値 4 を有する。本発明による混合物の作成に際し添加しうるアルコキシドの例は、それから作成されたコーティングの引掻き耐性の改善を得るには  $\text{Si} (\text{OEt})_4$ 、 $\text{Al} (\text{O}^i\text{Pr})_3$  もしくは  $\text{Zr} (\text{O}^i\text{Pr})_4$

50

)<sub>4</sub>であり、好ましくはSi(OEt)<sub>4</sub>である。チタンアルコキシド、たとえばTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>もしくはTi(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>の使用により、本発明の混合物から作成される導電性有機-無機-ハイブリッド材料の屈折率を増大させることができる。本発明による混合物の作成過程に際し、アルコキシドからたとえば溶剤、多官能性有機シラン、ポリチオフェン調製物、触媒などとの反応により或いは自己縮合により溶剤分解(加溶媒分解)生成物および縮合生成物が形成される。容易に加水分解可能かつ縮合可能な金属アルコキシドの反応性を減少させると共に沈殿物の形成を回避するには、多官能性有機シランと反応する前にこれらを予め水と反応させることができる。これら溶剤分解生成物および縮合生成物は本発明による混合物の成分(C)を形成する。

多官能性有機シランおよびその金属アルコキシドとの混合物の加水分解および縮合に関する論文はたとえばDE-OS 196 03 242号、ドイツ特許出願第196 03 241.5号およびWO 94/06807号に見られる。

その際、多官能性有機シランを好ましくは溶剤(たとえばアルコール)中で必要に応じ金属アルコキシドの存在下に触媒の存在下で水と反応させる。無機もしくは有機酸(たとえば蟻酸)が触媒として使用される。多官能性有機シランの溶剤分解生成物および縮合生成物は本発明による混合物の成分(B)を形成する。

本発明による混合物は成分(D)として元素B、Al、In、Si、Sn、TiもしくはZrの金属酸化物もしくは金属酸化物ヒドロキシドを含有することができる。さらに混合金属酸化物、たとえばインジウム-錫酸化物(ITO)も使用することができる。透明なコーティングを得るには、好ましくは1~50nmの範囲の一次粒子寸法を有する粒子を使用する。本発明による混合物へのその混入は、粒子を溶剤(たとえば水もしくはアルコール)における分散物として添加する際に最もよく達成される。イソプロパノールにおけるSiO<sub>2</sub>(一次粒子寸法約9nm)の分散物が例として挙げられる。

たとえばガラス粉、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムもしくは層状シリケート(タルク、カオリン、雲母)のような充填剤の添加により、本発明の混合物から作成しうる非晶質有機-無機ハイブリッド材料の導電性をさらに改善することができる。

多官能性有機シランもしくはその混合物とアルコキシド、金属酸化物もしくは金属酸化物ヒドロキシドとの反応により得られる反応溶液から本発明による混合物が作成され、これにはポリチオフェンの調製物を攪拌下に添加する。均質混合物を得るには、好ましくは各成分を少なくとも部分的に水混和性である溶剤で希釈する。何故なら、ポリチオフェン調製物は一般に希釈された水溶液としてのみ作成しうると共に、反応溶液にて殆ど狭い範囲でのみ均質混合物を与えるからである。

従って対応モノマー(たとえば3,4-エチレンジオキシチオフェン)を反応溶液に添加すると共に、これをたとえばスルホン酸鉄の存在下に重合させることも可能である。

ポリチオフェン調製物の添加前に反応溶液を希釈しうる溶剤としてはたとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、エチレングリコールもしくはグリセリンのようなアルコール、たとえばアセトンもしくはメチルエチルケトンのようなケトン、並びにたとえばN,N-ジメチルホルムアミドもしくはN-メチルピロリドンのようなアミドを挙げることができる。さらに、2種もしくはそれ以上の溶剤の混液も使用することができる。

好ましくは本発明による混合物におけるポリチオフェン塩の割合は成分(A)、(B)および(C)の合計に対し0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。

本発明による混合物は成分(E)として溶剤を含有する。これらは、個々の成分の均質混合物を形成するよう作用する。溶剤としては本発明による混合物にて水、たとえば塩酸のような無機酸または有機溶剤を含有することができる。有機溶剤はたとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、エチレングリコールもしくはグリセリンのようなアルコール、たとえばアセトンもしくはメチルエチルケトンのようなケトン、たとえばN,N-ジメチルホルムアミドもしくはN-メチルピロリドンのようなアミドまたはたとえば蟻酸のような有機酸とすることができる。大抵の場合、本発明による混合物は溶剤の混液を含有する。何故なら、本発明による混合物を作成す

10

20

30

40

50

るのに必要な各成分は殆ど溶解形態にて使用されるからである。

特別の具体例において、本発明による混合物を作成するには先ず最初に式  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$  の有機シランをエタノール中で、テトラエチルオルトシリケート（１モル：４モル）の存在下に水および蟻酸と反応させ、１時間の反応時間の後に  $n$ -ブタノールおよびエチレングリコールで希釈すると共に、ポリ-３，４-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸の調製物の水溶液を添加する。

本発明による混合物からの溶剤の除去により、無機-有機ハイブリッド材料が得られる。これらはたとえば静電気防止性もしくは導電性の表面コーティングとして使用することができる。

このため本発明による混合物は表面に施され（塗布され）、溶剤の蒸発および形成された有機-無機ハイブリッド材料の硬化後に導電性かつ引掻き耐性のコーティングが得られる。本発明による混合物での表面の被覆は慣用技術（たとえば噴霧、ドクターブレードでの塗布、浸漬、流動被覆または回転被覆により行うことができる。

無機-有機ハイブリッド材料にて施される層は好ましくは  $20\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  の厚さ、特に好ましくは  $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の厚さを有する。層の導電性は好ましくは  $0.2 \sim 10^8\text{ }\Omega/\square$ 、特に好ましくは  $100 \sim 10^8\text{ }\Omega/\square$  である。

コーティングの硬化は  $15 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度にて行われる。

本発明の混合物により、たとえばプラスチックのような無機もしくは有機材料からの形成体およびフィルムにより表面を被覆することができる。適するプラスチックの例はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、たとえばポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ABS、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、セルロース誘導体、たとえば酢酸セルロース、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、必要に応じガラス繊維強化エポキシ樹脂、並びにコポリマーまたは前記ポリマーの配合物に基づくものである。

本発明による混合物はたとえばガラスもしくはセラミック、たとえば酸化アルミニウム、炭化珪素もしくは窒素珪素を含有する材料などの材料からなる無機成形体を被覆するのに特に適している。

好ましくは本発明による混合物は、ガラスからなる陰極放射チューブの静電防止性もしくは導電性コーティングとして使用される。

#### 実施例

導電性有機ポリマーとして、約 １．３％のポリ-３，４-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸水溶液（PEDT/PSS）を使用した。

使用した多官能性有機シラン、たとえば  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$  もしくはシクロ- $[\text{OSiMe}((\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me})]_4$  は  $\text{HSiClMe}_2$  もしくは  $\text{HSiCl}_2\text{Me}$  によるテトラビニルシランもしくはシクロ- $[\text{OSiMe}(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$  のヒドロシリル化、それに続く加水分解もしくはアルコール分解により作成した。これの詳細な説明は DE-OS 196 03 242 号およびドイツ特許出願第 196 03 242 1.5 号に見られる。

表面抵抗は、DIN IEC 93 に従って測定した。これには２個の幅 ５ mm かつ長さ ５ cm の導電性銀ストリップを ５ cm 間隔で試料表面に施した。導電性銀ストリップの硬化は、特記しない限り  $160^\circ\text{C}$  での １５ 分間にわたる加熱により行った。

鉛筆硬度は、ASTM D 3363 における指示に従って測定した。

#### 実施例 1

(a) ２０ g の  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$  と ５０ ml のエタノールと ４０ ml のテトラエチルオルトシリケート（TEOS）と １０ ml の水と ６ ml の蟻酸とをこの順序で攪拌しながら合し、次いでさらに ９０ 分間にわたり攪拌した。

(b) 上記 (a) からの ４０ ml の溶液に、攪拌下で ４０ ml のエチレングリコールと ４０ ml の  $n$ -ブタノールと ４０ ml の PEDT/PSS 溶液とを添加した。この均質混合物により ３ 枚のガラス板を噴霧によりキャリアガスとして窒素を用いて被覆した。これ

10

20

30

40

50



を 160 で 15 分間にわたり乾燥させ、冷却の後に表面抵抗を測定した。

試料	表面抵抗 [ $\Omega/\square$ ]	層厚さ
1	15000	$< 0.5 \mu\text{m}$
2	12000	$1.4 \mu\text{m}$
3	12000	測定せず

10

全フィルムは透明であった。

(c) 上記(b)に従って作成した混合物を2日間にわたり冷蔵庫に貯蔵し(約4)、その後全く変化は観察しえなかった。均質混合物を次いでドクターブレードにより湿潤フィルム厚さ120  $\mu\text{m}$ にてガラス板に施し、表面抵抗を測定した。

試料	表面抵抗 [ $\Omega/\square$ ]	層厚さ
4	2200	$4.8 \mu\text{m}$

20

コーティングは亀裂なし、透明かつ均質であった。

#### 実施例 2

(a) 10 g の  $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2]_4$  と 25 ml のエタノールと 20 ml の TEOS (テトラエチルオルトシリケート) と 5 ml の水と 3 ml の蟻酸とをこの順序で攪拌下に合した。約 10 分間の後、慣用の濾紙により濾過し、さらに 80 分間にわたり攪拌した。

(b) 上記(a)からの 40 ml のラッカー溶液に、激しく攪拌しながら 40 ml のエチレングリコールと 40 ml の n-ブタノールと 60 ml の PEDT/PSS 水溶液(予め綿ウールで濾過した)を添加し、10 分間にわたり攪拌した。このようにして得られた均質混合物をキャリアガスとして窒素を用いてガラス板に噴霧し、コーティングを 160 30

試料	表面抵抗 [ $\Omega/\square$ ]	層厚さ	透過率 (400 ~ 700 nm)	鉛筆硬度
1	4200	$1.7 \mu\text{m}$	$> 83\%$	$> 7\text{H}$
2	5500	$1.1 \mu\text{m}$	$> 90\%$	$> 7\text{H}$

40

両フィルムは透明であった。

#### 実施例 3

(a) シクロ-[OSiMe((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)Me<sub>2</sub>)]<sub>4</sub> の 25 g の 36.5% 溶液と 12.5 ml の TEOS と 3.2 ml の水と 2 ml の蟻酸とをこの順序で攪拌しながら合し、次いでさらに 75 分間にわたり攪拌した。無色透明の溶液が得られた。

(b) 上記(a)により得られたラッカー溶液を表に従い攪拌下に溶剤で希釈し、次いで PEDT/PSS 水溶液と混合した。このようにして得られた均質混合物により、120  $\mu\text{m}$  の湿潤フィルム厚さを有するフィルムをガラス板上にドクターブレードで施した。これを 10 分間にわたり室温にて、および 160 にて 15 分間にわたり乾燥させた。

試料	1	2	3	4
上記 (a) からのラッカー溶液 [m l]	1	1	1	1
エチレングリコール [m l]	0.5	0.5	—	1
1-ブタノール [m l]	0.5	1	—	—
NMP [m l]	0.5	—	1	—
2-ブタノール [m l]	0.5	—	1	—
1-プロパノール [m l]	0.5	—	—	1
PEDT/PSS [m l]	1	0.5	1	1
鉛筆硬度	> 7 H	> 6 H	> 7 H	> 7 H
表面抵抗 [ $k\Omega/\square$ ]	40	188	80	39

導電性銀ストリップを160 にて1時間硬化させた。全フィルムは亀裂なし、透明かつ均質であった。

#### 実施例 4

(a) 10 g の  $Si[(CH_2)_2Si(OH)(CH_3)_2]_4$  と 25 ml のエタノールと 20 ml のテトラエチルオルトシリケート (TEOS) と 5 ml の水と 3 ml の蟻酸とをこの順序で攪拌下に合し、次いでさらに 90 分間にわたり攪拌した。

(b) 上記 (a) からの 20 ml の溶液に攪拌下で 40 ml のエチレングリコールと 40 ml の n-ブタノールと 40 ml の PEDT/PSS 溶液とを添加した。

(c) 上記 (a) からの 20 ml の溶液に攪拌下で 60 ml のエチレングリコールと 60 ml の n-ブタノールと 60 ml の PEDT/PSS 溶液とを添加した。

上記 (b) および (c) からの均質混合物を 17 時間にわたり冷蔵庫に貯蔵した。その後それぞれ 3 枚のガラス板に噴霧によりキャリアガスとして窒素を用いて被覆し、次いで間接的に 15 分間にわたり 160 にて乾燥させた。冷却後、表面抵抗を測定した。試料 1 ~ 3 を溶液 (b) で作成し、試料 4 ~ 6 を溶液 (c) で作成した。

試料	表面抵抗 [ $\Omega/\square$ ]	層厚さ
1	3400	0.8 $\mu m$
2	2400	0.9 $\mu m$
3	1700	測定せず
4	1500	測定せず
5	2500	< 0.5 $\mu m$
6	2500	< 0.5 $\mu m$

全フィルムは透明であった。

#### 実施例 5

(a) 実施例 1 (a) に従って作成された 40 ml のラッカー溶液に攪拌下で 40 ml

のエチレングリコールと40 mlの1-ブタノールと80 mlのPEDT/PSS-分散物とを添加した。

(b) 上記(a)に従って作成された2 mlの混合物に攪拌下で約5 mgの雲母(雲母W1、製造業者ノルウエータルク社)を添加した。10分間の攪拌の後、フィルム(湿潤フィルム厚さ120  $\mu\text{m}$ )をガラス板にドクターブレードで施し、160  $^{\circ}\text{C}$ にて15分間にわたり硬化させた。試料の表面抵抗は690  $\Omega/\square$ であった。

#### 実施例 6

20 gのシクロ-[OSiMe((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>)]<sub>4</sub>と40 mlのイソプロパノールと25.7 gのTEOSと4.45 gの0.1 N塩酸とを攪拌下に合し、1時間にわたり再攪拌した。次いで60 mlのエチレングリコールおよび22 mlのNMPで希釈した。1.3 mlのこの溶液に次いで1 mlのPEDT/PSS分散物およびさらに0.25 mlのエチレングリールを添加した。ガラス板に溶液を施した後(湿潤フィルム厚さ120  $\mu\text{m}$ )、揮発性成分を140  $^{\circ}\text{C}$ にて1時間蒸発させて硬化させた。導電性銀の塗布および160  $^{\circ}\text{C}$ における焼き付け(15分間)の後、225  $\Omega/\square$ を有する表面導電性が測定された。鉛筆硬度は6 Hであった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<b>C 0 9 D 165/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 165/00
<b>C 0 9 K 3/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 K 3/16 1 0 9
<b>H 0 1 B 1/20</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 B 1/20 Z

## (74)代理人

弁理士 山本 宗雄

## (72)発明者 マーガー, ミヒヤエル

ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、グルーネヴァルトシュトラッセ 1 2

## (72)発明者 ヨナス, フリードリツヒ

ドイツ連邦共和国デー 5 2 0 6 6 アーヘン、クルーゲンオーフエン 1 5

## (72)発明者 アイリンク, アロイス

ドイツ連邦共和国デー 4 4 8 6 6 ボーフム、シュミーデシュトラッセ 1 2

## (72)発明者 ゲンターマン, ウド

ドイツ連邦共和国デー 4 7 7 9 8 クレフェルト、デジオニージュスシュトラッセ 8 6

審査官 松岡 徹

## (56)参考文献 特開平 1 0 - 0 6 9 8 6 5 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H01B 1/00 - 1/24

C09D181/00 - 181/10