

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-74894  
(P2008-74894A)

(43) 公開日 平成20年4月3日(2008.4.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 61/12</b> (2006.01)	CO8G 61/12	4J002
<b>CO8L 101/00</b> (2006.01)	CO8L 101/00	4J032
<b>HO1B 13/00</b> (2006.01)	HO1B 13/00	Z
<b>HO1B 1/12</b> (2006.01)	HO1B 1/12	Z

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2006-252811 (P2006-252811)  
(22) 出願日 平成18年9月19日 (2006.9.19)

(71) 出願人 506316926  
金 鎮烈  
大韓民国ソウル特別市江南区大峙洞63番  
地大峙宇星アパート7洞105号

(71) 出願人 506316937  
濱口 宏夫  
神奈川県川崎市麻生区王禅寺東3-22-9

(74) 代理人 100108833  
弁理士 早川 裕司

(74) 代理人 100112830  
弁理士 鈴木 啓靖

(74) 代理人 100132207  
弁理士 太田 昌孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン液体を用いた伝導性高分子のナノ粒子の製造方法及びこれを用いた伝導性高分子コンポジット物質の製造方法

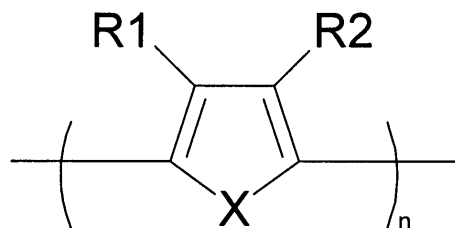
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 伝導性高分子のナノ粒子の製造方法及びこれを用いた伝導性高分子コンポジット物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 伝導性高分子ナノ粒子の製造方法は、両室素上に置換基を有するイミダゾールカチオン塩を含むイオン液体を溶剤として用い、下記構造式2で表わされる伝導性高分子の微粒子を合成する。

式中R1及びR2はそれぞれ独立して、水素、炭素数1~15のアルキル基、炭素数1~15のエーテル基、ハロゲン原子、及びベンゼン基からなる群より選ばれるいずれか1種を表し、Xは、硫黄(S)、酸素(O)、セレンウム(Se)又はNHを表し、nは、100~10000の整数である。

構造式2



【選択図】 なし

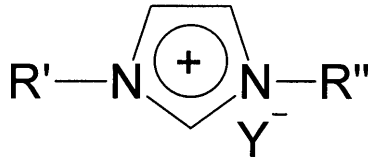
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記構造式 1 で表わされる化合物を含むイオン液体を溶剤として用い、下記構造式 2 で表わされる伝導性高分子の微粒子を合成し、高分子ナノ粒子の粒径を 10 ~ 500 nm の範囲とすることを特徴とする伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

## 【化 1】

構造式 1

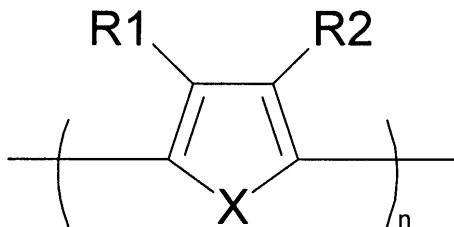


10

(式中 R' 及び R'' はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、エーテル基、アルコキシ基、及びエステル基からなる群より選ばれるいずれか 1 種を表し、Y<sup>-</sup> は、1 価の陰イオンを表す。)

## 【化 2】

構造式 2



20

(式中、R1 及び R2 はそれぞれ独立して、水素、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、炭素数 1 ~ 15 のエーテル基、ハロゲン原子、及びベンゼン基からなる群より選ばれるいずれか 1 種を表し、X は、硫黄 (S)、酸素 (O)、セレンウム (Se) 又は NH を表し、n は、100 ~ 10000 の整数である。)

30

## 【請求項 2】

前記構造式 1 で表わされる化合物の置換基 R' 及び R'' としては、それぞれ炭素数 1 から 15 の炭化水素又は炭素外の原子数 5 以下を含有する炭化水素が用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 3】

前記イオン液体は、ピリジニウム、ホスホニウム、モルホリニウム、ピロリジニウム、ピロリドニウム、ピペリジニウム及びピペリジニウム誘導体からなる群より選ばれるいずれか 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 4】

前記イオン液体は、磁性体であることを特徴とする請求項 1 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

40

## 【請求項 5】

前記イオン液体は、陰イオン物質が塩化鉄類であることを特徴とする請求項 4 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 6】

前記構造式 2 で表わされる化合物の単量体は、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体からなる群より選ばれるいずれか 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

## 【請求項 7】

50

前記単量体は、アニリン又はパイ結合をしている共役系の物質であることを特徴とする請求項 6 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記イオン液体は、他の有機溶剤と混合されて用いられ、

前記イオン液体は、重合時に少なくとも 50% 以上含まれることを特徴とする請求項 1 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記構造式 2 で表わされる伝導性高分子ナノ粒子を少なくとも 1% 以上の他の物質と混合し、コート材又は他の素材への添加物として用いることを特徴とする請求項 1 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

10

【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法により得られた、前記構造式 2 で表わされる伝導性高分子ナノ粒子を、静電気防止及び電磁遮蔽機能付き真空成形材又はその他の電子部品の素材として用いることを特徴とする伝導性高分子コンポジット物質の製造方法。

【請求項 11】

前記真空成形材又はその他の電子部品の素材は、ポリエスタ (PET、A-PET、PBT 又は PET-G)、ポリカーボネート (PC)、ポリスチレン (PS) 及びポリウレタンからなる群より選ばれるいずれか 1 種とは異なるホスト高分子とブレンドされることを特徴とする請求項 10 に記載の伝導性高分子コンポジット物質の製造方法。

20

【請求項 12】

前記伝導性高分子の形状が、チューブ状又はロッド状になることを特徴とする請求項 1 に記載の伝導性高分子ナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、伝導性高分子のナノ粒子の製造方法及びこれを用いた伝導性高分子コンポジット物質の製造方法に係り、さらに詳しくは、下記構造式 1 で表わされる化合物を含むイオン液体を溶剤として用い、下記構造式 2 で表わされる伝導性高分子の微粒子を合成することを特徴とする伝導性高分子ナノ粒子の製造方法及びこの方法により得られた、下記構造式 2 で表わされる伝導性高分子ナノ粒子を静電気防止及び電磁波遮蔽機能付き真空成形材又はその他の電子部品の素材として用いる伝導性高分子コンポジット物質の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

現在、伝導性高分子化合物として多用されているものとして、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等があり、これらの化合物は重合が容易であり、かつ、かなり優れた電気伝導性と熱的安定性及び酸化安定性を有することから、それらの物質に関する研究が広範になされている。この種の伝導性高分子化合物は、2 次電池の電極、電磁波遮蔽用の素材、柔軟性を有する電極、帯電防止用の素材、腐食防止用のコート剤、固体電解コンデンサー電解質等、その応用範囲が非常に多岐にわたっている。ところが、この種の伝導性高分子化合物は、構造的な点で高分子鎖の剛性が極めて大であり、しかも、酸によりドーブされた伝導性高分子化合物は電荷を帯びているが故に、高分子鎖間の相互作用が非常に強く加工性を低減させ、その結果、実用性に多くの制限が伴われる。これにより、プラスチックを加工する通常の方法、すなわち、溶媒に溶解して加工する方法や応用加工等の方法が用いることができなくなる。このため、これらの不都合を解消することが、伝導性高分子化合物の実用化にあたっての最も重要な課題となっている。

40

【0003】

このような加工性の不都合を解消するために種々の方法が提案されている。まず、第 1 の方法は、ポリアニリンについては、酸によりドーブさせるときに用いられる陽性子酸の相手陰イオンの分子サイズが大となるものを用いてポリアニリンの溶解度を高める方法で

50

ある。実際に、ポリアニリンのドーブ試薬として、カンファースルホン酸やドデシルベンゼンスルホン酸を用いる場合、有機溶媒としてのメタクレゾール、クロロホルム及びキシレン中でポリアニリンの溶解度をある程度高め得ることが知られている（非特許文献1参照）。しかしながら、この方法は、ポリアニリンを合成するに際し、既に塩酸によりドーブされているものをアンモニア水と反応させて中和させた後、前記相手陰イオンの分子サイズが大となる酸により再びドーブし直す必要があるという難点があった。しかも、この方法は、特殊な技術を用いなければ、溶解度を高めることができないため、実用レベルの使用には不足する感があるという欠点があった。

【0004】

第2の方法は、ポリアニリンを陽性子酸の存在下で酸化重合させた後、これをさらに塩基により処理し、反ドーブされたポリアニリンをN-メチルピロリドンに溶解させて加工した後、次いで、陽性子酸により再ドーブする方法である（非特許文献2参照）。ところが、この方法は、再ドーブが必須となっているが故に、過程が複雑化するという欠点があった。

10

【0005】

第3の方法は、モノマーに極性を帯びる置換体を結合してから重合させることにより、その溶解度を高める方法である（非特許文献3参照）。ところが、この方法は、モノマー置換体を生成して精製する過程が複雑であるといった欠点があった。

【0006】

第4の方法は、モノマーの側鎖をアルキル長鎖に置換し、これより合成された伝導性高分子化合物の溶解度及び溶融加工度を高める方法である（非特許文献4参照）。ところが、この方法は、モノマーの合成が困難であり、コスト高の原因となって不利であった。

20

【0007】

最後に、第5の方法は、伝導性高分子化合物を合成するに当たって、立体構造安定剤としてポリビニールアルコール、ポリビニールアセテート、又はセルロース誘導体等を用いて得られる高分子化合物の粒子を微粒化させ、この高分子化合物を溶液中に分散させる方法である（非特許文献5参照）。しかしながら、この方法において用いられるポリビニールアルコール等の化合物は、高分子化合物を合成する際に立体構造安定剤としてのみ働き、ドーパントとして機能できないといった欠点があった。

【0008】

ここ数年間、ヘテロサイクル状の伝導性高分子は、フィルム状又は粒状として電子部品及び各種のセンサー等に有効使用されていた。ヘテロシクロ化合物の中でも、ポリピロールとポリチオフェンは、合成が容易であり、しかも、合成された高分子は高い電気伝導性と優れた大気安定性を有することから、合成とその応用に関する研究が盛んに進んできている。これまでは、通常、電気化学重合法、化学酸化法、及び気相重合法等による合成法が知られている。ところが、これらの合成法は、他の共役系の伝導性高分子と同様に、溶融又は溶解が進まず、フィルム状に加工し難いといった欠点があり、しかも高価であるが故に、その使用に多くの制約があった。

30

【0009】

また、化学酸化法により合成された高分子はほとんどが粒子状であり、電気化学法により合成された高分子は、薄いフィルム状に製造するのが通常の技術的な特徴であるが、この場合、合成過程が複雑であり、別途の精製及びドーブ工程が必要になる。いずれにせよ、伝導性高分子の製造に関する多くの研究が進んできており、特に、粒子状を呈する伝導性高分子の場合、通常の高分子と混合して加工性と物性が良くなる複合材を製作する方法が提案されている。さらに、薄い伝導性複合フィルムを製造する方法としては、電気化学重合法が広く知られているが、加工性が低く、しかも連続工程による製造には難点がある。近年、気相重合方法が一部紹介されているが、この方法は、総じて、酸化剤が分散された通常の高分子フィルムをホスト材とし、ここに単量体の蒸気を吹き付ける。しかし、この場合、反応時間が長引く等のさらなる問題点が提起されている。

40

【0010】

50

本発明者らは、イオン液体溶剤中に重合に必要な酸化剤等を入れ、温度等の必要条件を満たした上で、伝導性高分子のモノマー（単量体）を液状で簡単に合成することにより、重合と同時にドーパントがドーブされている数十nmの伝導性高分子粒子を与え、合成及びドーブが単一の工程において同時になされるとともに、90%以上の高い歩留まりが得られることから、工程が簡単であり、しかも、安価な伝導性高分子合成体を得る上で有利であることを知見した。さらには、本発明者らは、これらの粒子は他のホスト高分子とも容易にブレンドでき、伝導性コンポジット素材を製造するのに使用可能であることを知見した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

【非特許文献1】Synthetic Metal, 1992, 48, p91-97

【非特許文献2】J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, p1736-1738

【非特許文献3】J. Electrochem. Soc., 1994, 141, L26

【非特許文献4】Synth. Met. 1988, 26, p267

【非特許文献5】Polymer, 1992, 33, p4857

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、電気的な特性に特に優れており（例えば、電気伝導度が、面抵抗にて最大300まで発現可能）、しかも、粒径が自由に調節可能な伝導性高分子、特に、ポリピロール及びポリチオフェン又はその誘導体を、イオン液体を溶媒として製造し、これを電子部品の素材及びディスプレイ等の静電気防止及び電磁波遮蔽等の機能性素材として提供することにある。

【課題を解決するための手段】

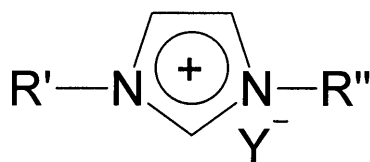
【0012】

上記目的を達成するために、本発明は、下記構造式1で表わされる化合物を含むイオン液体を溶剤として用い、下記構造式2で表わされる伝導性高分子の微粒子を合成し、高分子ナノ粒子の粒径を10~500nmの範囲とすることを特徴とする伝導性高分子ナノ粒子の製造方法を提供する（請求項1）。

【0013】

【化1】

構造式1



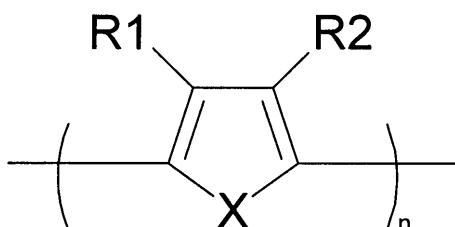
【0014】

式中R'及びR''はそれぞれ独立して、炭素数1~15のアルキル基、エーテル基、アルコキシ基、及びエステル基からなる群より選ばれるいずれか1種を表し、Y<sup>-</sup>は、1価の陰イオンを表す。

【0015】

【化2】

構造式2



10

20

30

40

50

## 【0016】

式中、R1及びR2はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～15のエーテル基、ハロゲン原子、及びベンゼン基からなる群より選ばれるいずれか1種を表し、Xは、硫黄(S)、酸素(O)、セレンウム(Se)又はNHを表し、nは、100～10000の整数である。

## 【0017】

上記発明(請求項1)において、前記構造式1で表わされる化合物の置換基R'及びR"としては、それぞれ炭素数1から15の炭化水素又は炭素外の原子数5以下を含有する炭化水素が用いられることが好ましく(請求項2)、前記イオン液体は、ピリジニウム、ホスホニウム、モルホリニウム、ピロリジニウム、ピロリドニウム、ペペリジニウム及びピペリジニウム誘導体からなる群より選ばれるいずれか1種であることが好ましく(請求項3)、前記イオン液体は、磁性体であることが好ましい(請求項4)。上記発明(請求項4)においては、前記イオン液体は、陰イオン物質が塩化鉄類であることが好ましい(請求項5)。

10

## 【0018】

また、上記発明(請求項1)においては、前記構造式2で表わされる化合物の単量体は、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるいずれか1種であることが好ましい(請求項6)。上記発明(請求項6)においては、前記単量体は、アニリン又はパイ結合をしている共役系の物質であることが好ましい(請求項7)。

20

## 【0019】

さらに、上記発明(請求項1)においては、前記イオン液体は、他の有機溶剤と混合されて用いられ、前記イオン液体は、重合時に少なくとも50%以上含まれることが好ましく(請求項8)、前記構造式2で表わされる伝導性高分子ナノ粒子を少なくとも1%以上の他の物質と混合し、コート材又は他の素材への添加物として用いることが好ましい(請求項9)。

## 【0020】

また、本発明は、請求項1に記載の方法により得られた、前記構造式2で表わされる伝導性高分子ナノ粒子を、静電気防止及び電磁遮蔽機能付き真空成形材又はその他の電子部品の素材として用いることを特徴とする伝導性高分子コンポジット物質の製造方法を提供する(請求項10)。上記発明(請求項10)においては、前記真空成形材又はその他の電子部品の素材は、ポリエスタ(PET、A-PET、PBT又はPET-G)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)及びポリウレタンからなる群より選ばれるいずれか1種とは異なるホスト高分子とブレンドされることが好ましい(請求項11)。なお、上記発明(請求項1)においては、前記伝導性高分子の形状が、チューブ状又はロッド状になることが好ましい(請求項12)。

30

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明によれば、イオン液体溶剤中に重合に必要な酸化剤等を入れ、温度等の必要条件を満たした上で、伝導性高分子のモノマー(単量体)を液状で混合するだけで、簡単に合成が起こる。また、重合と同時にドーパントがドーブされている数十nmの伝導性高分子粒子を与えることで、合成及びドーブが単一の工程において同時になされとともに、90%以上の高い歩留まりが得られることから、工程が簡単であり、しかも、安価な伝導性高分子合成体を得る上で有利である。さらに、これらの粒子は他のホスト高分子とも容易にブレンドでき、伝導性コンポジット素材を製造するのに使用可能である。さらには、本発明により得られる伝導性高分子ナノ粒子は、炭素ナノチューブを用いる伝導性素材の代替品として有用である。なおかつ、本発明によれば、伝導性高分子のナノ粒子を一層経済的に合成可能であり、各種の用途として利用可能である。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

以下、本発明について詳細に説明する。

50

本発明は、上記構造式 1 で表わされる化合物を含むイオン液体を溶剤として用い、上記構造式 2 で表わされる伝導性高分子の微粒子を合成することを特徴とする伝導性高分子ナノ粒子の製造方法を提供する。

【0023】

本発明において、上記の構造式 1 で表わされる化合物の置換基 R' 及び R'' としては、炭素数 1 ~ 15 の炭化水素又はイミダゾール系のものが用いられることが好適であり、前記イオン液体は、イミダゾール系を中心としてピリジニウム、ホスホニウム、モルホリニウム、ピロリジニウム、ピロリドニウム、ペペリジニウム及びペペリジニウム誘導体からなる群より選ばれるいずれか 1 種であることが好ましい。

【0024】

また、本発明において、前記イオン液体は、磁性体であることが好ましく、より好ましくは、陰イオン物質が塩化鉄類（鉄を含む  $FeCl_4^-$  イオン）である。

【0025】

また、本発明において、上記構造式 2 で表わされる化合物の単量体は、ピロール、チオフェン、フラン及びこれらの誘導体からなる群より選ばれるいずれか 1 種であることが好ましく、より好ましくは、上記単量体は、アニリン又はパイ結合をしている共役系の物質である。

【0026】

さらに、本発明において、前記イオン液体は、他の有機溶剤と混合されて用いられ、前記イオン液体は、重合時に少なくとも 50% 以上含まれることが好ましく、上記の方法により得られた、上記の構造式 2 で表わされる伝導性高分子ナノ粒子を少なくとも 1% 以上の他の物質と混合してコート材又は他の素材への添加物として用いることが好ましい。

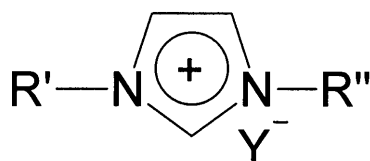
【0027】

本発明は、イオン液体を溶剤として用い、液状でポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン及びこれらの誘導体とポリアニリン等の伝導性高分子物質を一定寸法の粒子状に直接的に重合する伝導性粒子の製造方法及びその応用に関する。ここで、イオン液体とは、イオンのみにより構成される液体をいい、通常、窒素を含む巨大な陽イオンと、これより小さな陰イオンとにより構成される。このような構造により結晶構造の格子エネルギーが低減され、その結果、低い融点と高い沸点を有する。特に、常温下で液体として存在し、不揮発性、不燃性、400 までの温度下における液体としての安定性、有機物と無機物の高い溶解性、高い電気伝導性等の特異的な化学・物理的な特性を持っている新概念の清浄媒体である。また、使用後の層分離による 100% の完全回収が可能であることから、「GREEN SOLVENT (グリーン溶液)」とも呼ばれている。イオン液体は、有機陽イオンと陰イオンにより構成されており、その代表的な陽イオンとしては、イミダゾリニウム、ピリジニウム、アンモニウム、ホスホニウム等があり、近年に至っては、モルホリニウム、ピロリジニウム、ピロリドニウム、ペペリジニウム、ペペリジニウム等へと拡大している傾向にある。そして、ここに、 $NO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 $FeCl_4^-$  等の種々な構造の陰イオン物質が含まれている。本発明により使用可能なイオン液体物質のうち、イミダゾリニウム誘導体の構造は、下記の構造式 1 で表わされる。

【0028】

【化 3】

構造式 1



【0029】

10

20

30

40

50

式中、R'及びR''はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、エーテル基、アルコキシ基、及びエステル基からなる群より選ばれるいずれか1種であり、Y<sup>-</sup>は、1価の陰イオンである。

【0030】

上記構造式1において、Y<sup>-</sup>としては、例えば、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>、FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>等の種々な構造の陰イオン物質が挙げられる。

【0031】

本発明は、電気的な特性に特に優れており（例えば、電気伝導度が、面抵抗にて最大300まで発現可能）、しかも、粒径が自由に調節可能な伝導性高分子、特に、ポリピロール及びポリチオフェン又はその誘導体を、イオン液体を溶媒として製造することができる。また、これを電子部品の素材及びディスプレイ等の静電気防止及び電磁波遮蔽等の機能性素材として供することができる。すなわち、本発明によれば、イオン液体溶剤中に重合に必要な酸化剤等を入れ、温度等の必要条件を満たした上で、伝導性高分子のモノマー（単量体）を液状で混合するだけで、簡単に合成を起こすと同時に、重合と同時にドーパントがドーパされている数十nmの伝導性高分子粒子を得る。これにより、合成及びドーパが単一の工程において同時になされるとともに、90%以上の高い歩留まりが得られることから、工程が簡単であり、しかも、安価な伝導性高分子合成体を得る上で有利である。

10

【0032】

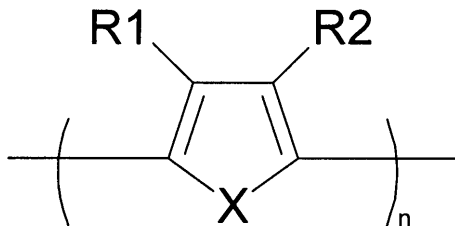
さらに、これらの粒子は、他のホスト高分子とも容易にブレンド可能であり、しかも、伝導性コンジット素材を製造することも容易である。本発明により製造可能な伝導性高分子物質は、主として、ヘテロ環構造を有する共役系の高分子であって、ポリピロール及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリフラン及びその誘導体、そしてポリセレノフェン及びその誘導体等が挙げられる。これらは、下記の構造式2で表わされる。

20

【0033】

【化4】

構造式2



30

【0034】

上記式中、R1及びR2はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～15のアルキル基、炭素数1～15のエーテル基、ハロゲン原子、及びベンゼン基からなる群より選ばれるいずれか1種であり、Xは、硫黄（S）、酸素（O）、セレンウム（Se）又はNHであり、nは、100～10000の整数である。

【0035】

本発明において用いられるイオン液体は、上記構造式1で表わされる構造を基本として、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウムエチルサルフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム塩化鉄、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリニウムトリフルオロエタンサルフェート、1-アリール-3-ブチルイミダゾリニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリジニウムブロマイド、1-ブチルピリジニウムヘキサフルオロフォスフェート等を用いることができ、用途に応じて、これらを組み合わせて歩留まりを高めることもできる。場合によっては、磁性を持つ磁性イオン液体を用いてもよい。このときに使用可能な陰イオンとしては、（3価イオンの）鉄を含むことができる。

40

【0036】

50



本発明に従い得られた共役系の高分子については、電気伝導度が  $10^2 \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$  程度であり、粒径は、合成時間と反応温度条件によって異なる。なお、低温よりは高温において大きな粒子が得られる。特に、ピロールを単量体としたとき、反応時間、反応温度、反応溶媒、酸化剤等の要因が合成された伝導性高分子の微細構造と電気伝導度に大いに影響する。

#### 【0037】

本発明による、イオン液体における重合による伝導性高分子粒子の合成方法は、 $0 \sim 120$  までの温度条件下で行うことができ、合成から粒子の形成までが単一の工程により行われるところに特徴がある。また、化学ドーブのために、別途の工程を要することもない。合成された伝導性高分子のナノ粒子は、磁性イオン液体との簡単な層分離により分離回収が可能であり、層分離のためには、アルコール類を加えてもよい。高分子粒子構造の多様化及び歩留まりの向上のために、各種のイオン液体を混合することができ、陰イオンの形も、 $2 \sim 3$  種を混合して用いることができる。

10

#### 【0038】

重合後、未反応の単量体及び不純物を除去するために、洗浄を行う。このとき、使用可能な溶剤としては、通常、アルコール類が挙げられるが、場合によっては、水を用いてもよい。このような一連の工程は、段階的又は連続的に行うことができ、重合から粒子化までの一連の作業工程により処理可能であるという特徴を有する。

#### 【0039】

本発明に従い得られた伝導性高分子粒子は、 $99\%$  以上の純度を保持するとともに、伝導性に優れている。また、通常のアアルコール類の有機溶剤中で安定的な特性を示す。

20

#### 【0040】

反応終了後、分離回収された伝導性高分子粒子は、ドーパントの変形を考慮して、 $60$  以下の真空乾燥機において乾燥される。合成された伝導性高分子粒子は、ホスト高分子物質としてのポリウレタン、ポリビニルクロライド、ポリエステル、ナイロン、ABS樹脂、ポリスチレン、そしてポリビニルアルコール等のほとんどの高分子物質と親和力があって容易に混合されることが特徴である。このため、これらの合成高分子物質は、上述したホスト高分子とブレンドしてコンポジット物質を製造することができる。

#### 【0041】

これらは、電気伝導性を有し、帯電防止又は電磁波遮蔽用のフィルム類又はシート状として製造しやすいほか、成形性にも優れていることから、真空成形体又はその他の加工品に使用可能である。成形品としての優れた成形性ととも、機械的な強度を備えており、ポリピロールの場合、大気中における熱的・化学的な安定性も高く、これまで多くの関心を集めている。

30

#### 【0042】

なお、本発明は、上記の方法により得られた、上記の構造式2で表わされる伝導性高分子ナノ粒子を静電気防止及び電磁波遮蔽機能付き真空成形材又はその他の電子部品の素子として用いる伝導性高分子コンポジット物質の製造方法を提供する。

#### 【0043】

このとき、前記真空成形材又はその他の電子部品の素材は、ポリエステル (PET、A-PET、PBT又はPET-G)、ポリカーボネート (PC)、ポリスチレン (PS) 及びポリウレタンよりなる群から選ばれるいずれか1種とは異なるホスト高分子とブレンドされることが好ましい。

40

#### 【0044】

本発明において、面抵抗は4端子法により測定され、 $85 / 85\% \text{ RH}$  条件の高温高湿の条件下で信頼性の実験を行い、そして、コンポジットの場合は、鉛筆強度の測定による硬度測定を行った。熱安定性の評価は、TGA2050分析計 (デュボン社製) を用い、 $30 \sim 500$  の測定範囲において、加熱速度を  $10 / \text{分}$  にして行った。粒子の形状は、光学顕微鏡により観察可能であった。

#### 【0045】

50

本発明に従い得られた伝導性粒子は、重合条件及び高分子の化学的な構造差により僅かな違いを示している。電気伝導度の場合、最低300 / から最高1000 / まで示しており、これは、反応時間、温度等により粒径を自由に調節可能である。他のホスト高分子と混合して伝導性高分子コンポジットを調製する場合、帯電防止用、又は電磁波遮蔽用のフィルム状、電磁波遮蔽用のシート状として使用可能である。さらに、このコンポジットの場合、3～5倍の延伸までは伝導度を保持することができ、成形材としての特性をも有する。

#### 【0046】

近年、半導体ICチップ又は精密電子機器の搬送用（船積みトレイ又はキャリアテープ等）はもとより、ディスプレイ用の材料へと用途が拡大可能であると報告されている。しかしながら、これらの材料は、今まで、伝導性高分子そのものを重合した後、別途のコート工程によりフィルム化する方法が用いられている。さらに、真空蒸着による金属薄膜が透明な導電材として用いられている。しかし、これらは、電極材としては優れた性能を示すとはいえ、真空成形等の2次加工を要する材料としては使用することが困難であり、しかも、製造コストが高いといった不都合がある。また、場合によっては、炭素ナノチューブを用いる伝導性素材の代替品としても有用であると考えられ、伝導性高分子のナノ粒子を一層安価に、かつ、種々な用途として提供することができる。

10

#### 【0047】

本発明は、イオン液体に酸化剤を混合してピロール単量体を反応させた後、沈殿物を分離回収して伝導性ポリピロール高分子粒子を得る。次いで、これから不純物を除去して真空乾燥する。その結果、伝導性高分子ポリピロール粒子が得られ、これは、高い電気伝導度の値を示し、有機溶剤に安定しているほか、200 以上の高温処理時にも電気伝導度の変化がない。

20

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、本発明を、実施例を挙げて詳細に説明する。ただし、下記の実施例は、単なる本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例に限定されることはない。

#### 【0049】

#### 〔実施例1〕

イオン液体としての1-エチル-3-メチルイミダゾリニウムテトラフルオロボレート100重量%中に、酸化剤としての第3塩化鉄( $\text{FeCl}_3$ )3重量%を混合し、60の温度条件下、ピロール単量体10重量%を入れて60分をかけて反応させた。次いで、沈殿物を分離回収して平均粒径500nmの伝導性ポリピロール高分子粒子を回収した。

30

#### 【0050】

不純物を除去するために、メタノール50gにより洗浄し、60の温度条件下、1時間をかけて真空乾燥して、濃い茶色の伝導性高分子ポリピロール粒子9.5gを得た。得られた伝導性高分子ポリピロール粒子は、電気伝導度として $10^2 \text{ S/cm}$ 程度と高い値を示し、有機溶剤に安定しているほか、200 以上の高温処理時にも電気伝導度の変化が認められなかった。

40

#### 【0051】

#### 〔実施例2〕

イオン液体として1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリニウムトリフルオロエタンサルフェートを100g用い、第3塩化鉄( $\text{FeCl}_3$ )溶媒に60の温度条件下、ピロール単量体を10重量%入れ、60分をかけて反応させた後、沈殿物を分離回収して伝導性ポリピロール高分子粒子8.7gを得た。得られた伝導性ポリピロール高分子粒子は、平均粒径が80nmであった。

#### 【0052】

#### 〔実施例3〕

チオフェン誘導体の単量体を用いた以外は、上記実施例1の方法と同様にして、青色の

50

ポリチオフェン誘導体 9 g を得た。得られたポリチオフェン誘導体は、電気伝導度が  $10^2 \text{ S/cm}$  程度とポリピロールよりも高目であり、約 800 nm の板状粒子を呈していた。

【0053】

〔実施例 4〕

チオフェン誘導体の単量体を用いた以外は、上記実施例 2 の方法と同様にして、青色のポリチオフェン誘導体 8.2 g を得た。得られたポリチオフェン誘導体は、電気伝導度が  $10^2 \text{ S/cm}$  程度とポリピロールよりも高く、約 120 nm の板状粒子を呈していた。

【0054】

〔実施例 5〕

酸化剤として  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  を溶解して合成した以外は、上記実施例 1 の方法と同様にして、透明な茶色の伝導性高分子粒子を得た。このとき、歩留まりは 75% 程度と低かった。得られた伝導性高分子粒子の電気伝導度は、実施例 1 のものと類似であった。

【0055】

〔実施例 6〕

イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム塩化鉄を用い、20 の温度条件下、ピロール単量体を 10 重量% 入れて 60 分をかけて反応させた後、沈殿物を分離回収した以外は、上記実施例 1 の方法と同様にして、平均粒径 60 nm の伝導性ポリピロール微粒子を得た。その結果、濃い茶色の伝導性高分子ポリピロール粒子 8 g を得た。得られた伝導性高分子ポリピロール粒子は、電気伝導度が実施例 1 と同様であり、かつ、低温工程における重合であるが故に、粒径が著しく小さくなる現象が見られた。

【0056】

〔実施例 7〕

ピロール単量体に代えてチオフェン誘導体の単量体を用いた以外は、上記実施例 6 の方法と同様にして、青色のポリチオフェン誘導体 7.8 g を得た。得られたポリチオフェン誘導体は、電気伝導度がポリピロールの方よりもやや高く、約 80 nm の板状粒子を呈していた。

【0057】

〔実施例 8〕

ホスト高分子としての分子量 80000 ~ 120000 のポリスチレンを 100 重量% とし、実施例 1 に従い得られる伝導性高分子合成物 5 重量% を熔融混合して、薄い茶色のコンポジットを得た後、シート状にキャストして混合性及び電气的な特性を観察した。その結果、混合状態は、極めて均一な面状を示し、電気伝導度は、面抵抗にて  $10^8 /$  程度を示した。なお、透明な茶色の伝導性高分子シートを得たが、これも、良好な成形性を示した。

【0058】

〔実施例 9〕

イオン液体とメチルアルコール、イソブチルアルコール及びエチルセロソルブがそれぞれ 6 : 3 : 1 の割合にて混合された溶媒とを 3 : 1 の混合比にて混合して用いた以外は、上記実施例 1 の方法と同様にして行った。その結果、伝導性高分子粒子の分離能が大幅に高まることが認められた。

【0059】

〔実施例 10〕

ホスト高分子としての分子量 100000 ~ 150000 のポリエスタ (PET) を 100 重量% とし、実施例 1 に従い得られる伝導性高分子合成物 5 重量% を熔融混合してコンポジットを得た。得られたコンポジットは、混合性及び電气的な特性が実施例 8 のものと類似であった。

【0060】

〔実施例 11〕

ホスト高分子としてポリオレフィン系の樹脂を用いた以外は、上記実施例 2 の方法と同

10

20

30

40

50

様にして行った。

【 0 0 6 1 】

〔実施例 1 2〕

2,3-ジヒドロチオ-3,4-ジオキシン(EDOT)単量体を用いた以外は、上記実施例1の方法と同様にして行った。このとき、反応温度は40に調整した。その結果、重合状態及び電気的な特性が実施例1と類似であった。

【 0 0 6 2 】

〔実施例 1 3〕

アニリン単量体を用いた以外は、前記実施例1の方法と同様にして、緑色の重合物質を得た。得られた重合物質は、数十nmにおける粒子の不揃いはあったが、電気的な特性に変化は見られなかった。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 金 鎮烈  
大韓民国ソウル特別市江南区大峙洞63番地大峙宇星アパート7洞105号
- (72)発明者 濱口 宏夫  
神奈川県川崎市麻生区王禅寺東3-22-9
- (72)発明者 金 在澤  
大韓民国ソウル特別市蘆原区上溪5洞碧山アパート106洞1209号
- (72)発明者 関 榮根  
東京都東久留米市大門町2-5-18
- (72)発明者 権 是重  
大韓民国ソウル特別市西大門区弘濟4洞中区アパート302洞1004号
- Fターム(参考) 4J002 AA001 BC021 BD031 BE021 BN151 CE002 CF001 CK021 CL001 GQ02  
4J032 BA03 BA04 BA08 BA09 BA18 BB01 BC32 CG01