

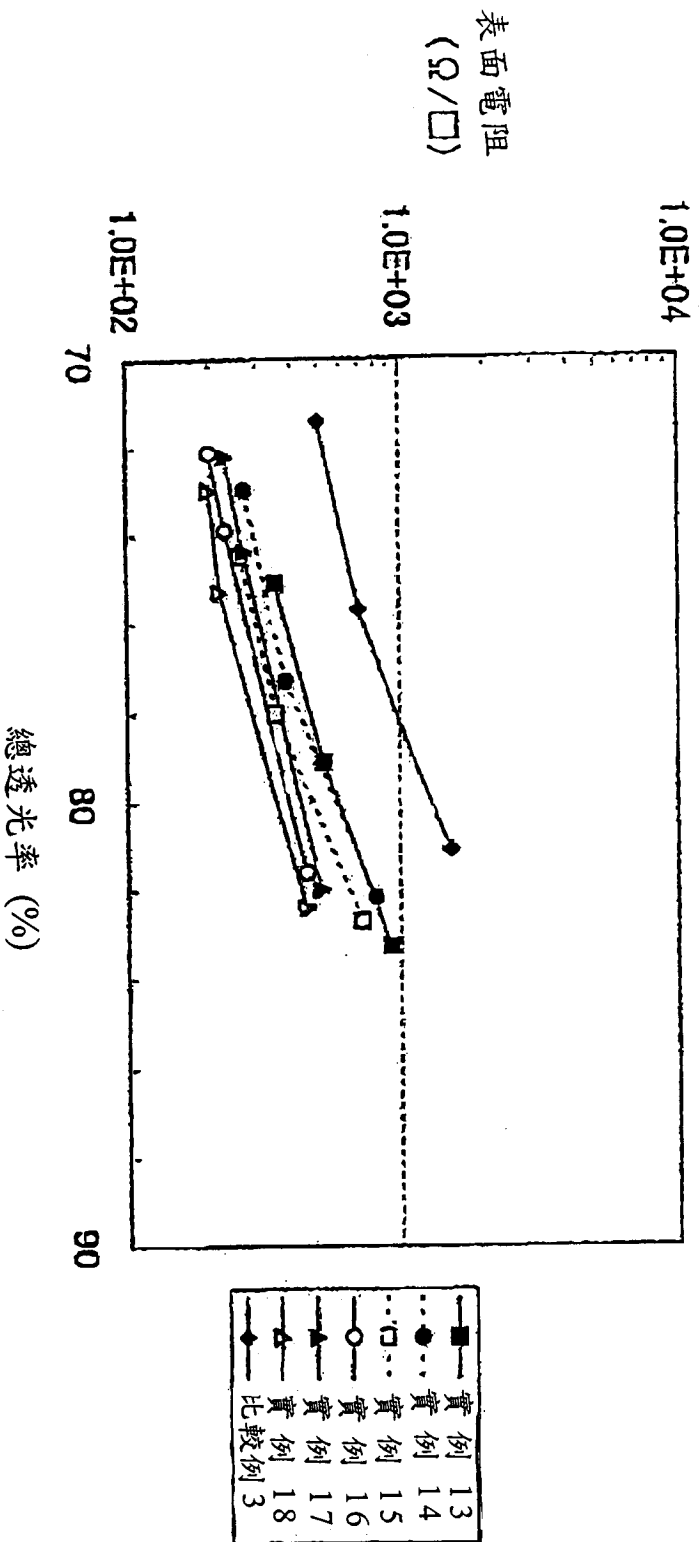


圖 1

1309654

97年8月19日修(正)正本

ROC Patent Application No.92120310
中文說明書全文修正本-附件(二)

Amended Chinese Specification - Encl.(II)

申請日期: 92.7.25

IPC分類

(民國97年8月19日送呈)

申請案號: 92/20310

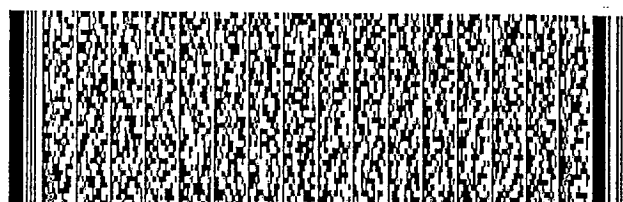
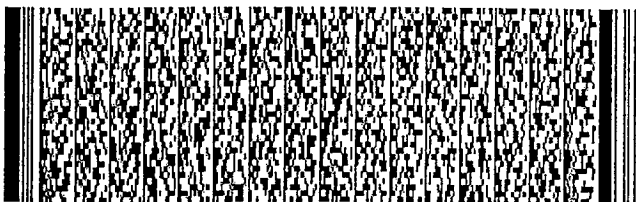
C09G 6/12(2006.01) submitted on August 19, 2008

C05D 5/00(2006.01)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	包含聚(3,4-二烷氧基噻吩)與聚陰離子之錯合物的水性分散液及其製法
	英文	Aqueous dispersion containing a complex of poly(3,4-dialkoxythiophene) and a polyanion and method for producing the same
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 柯梅爾 2. 伍索 3. 細見哲也
	姓名 (英文)	1. Stephan KIRCHMEYER 2. Klaus WUSSOW 3. Tetsuya HOSOMI
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE 2. 德國 DE 3. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 德國利佛可生城俄斯特街45號 2. 德國倪芬城歐柏林街8號 3. 日本兵庫縣童野童野町日向路54-2
	住居所 (英文)	1. Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 45, 51375 Leverkusen, Germany 2. Oberlinweg 8, 57250 Netphen, Germany 3. 54-2, Higai, Tatsunochi, Tatsuno, Hyogo 679-4122, Japan
三、 申請人 (共3人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 史達克有限公司 2. 長瀨產業股份有限公司 3. 長瀨化技股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. H. C. Starck GmbH 2. Nagase & Co., Ltd. 3. Nagase Chemtex Corporation
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國古斯樂區史力克街78-91號 (本地址與前向貴局申請者相同) 2. 日本東京都中央區日本橋小舟町5-1 (本地址與前向貴局申請者不同) 3. 日本大阪市西區新町1-1-17 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar, Germany 2. 5-1, Nihonbashi-Kobunacho, Chuo-ku, Tokyo, Japan 3. 1-1-17, Shinmachi, Nishi-ku, Osaka, Japan
	代表人 (中文)	1. 紀格德, 葛延斯 2. 小西哲和 3. 柳田佑二
	代表人 (英文)	1. Dr. Gernard Gille, Dr. Jens Grunert 2. Tetsuwa Konishi 3. Yuji Yanagida



92318(9HC&NC&NCX).pdf

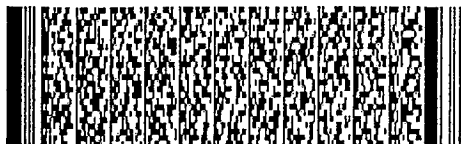
I309654

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	4. 千種康男
	姓 名 (英文)	4. Yasuo CHIKUSA
	國 籍 (中英文)	4. 日本 JP
	住居所 (中 文)	4. 日本兵庫縣姫路六丁目三立西路8-8-8
	住居所 (英 文)	4. 8-8-8, Mitachinishi 6-Chome, Himeji, Hyogo 670-0074, Japan
三、 申請人 (共3人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

日本 JP

2002/07/26

2002-217571

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

寄存機構：

無

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

無

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明涉及含有聚(3,4-二烷氧基噻吩)和聚陰離子錯合物的水分散體及其製造方法。本發明也涉及含有該水分散體的塗料組合物和含有一層透明導電膜的基材，所述
5 透明導電膜是藉由將所述塗料組合物塗布在基材表面上獲得的。

背景技術

透明導電膜用於塗布液晶顯示屏、電致發光顯示屏、等離子體顯示屏、電致變色顯示屏、太陽能電池、觸摸屏
10 等的透明電極，並用於塗布那些由電磁屏蔽材料製造的基材。使用最廣泛的透明導電膜是使用蒸汽沉積方法獲得的摻雜銦的氧化錫(即ITO)膜。但是，由蒸汽沉積方法所形成的ITO膜存在一些問題，例如成膜需要高溫並且成本高。ITO膜可以藉由塗布方法形成。但是，用這種方法成
15 膜需要高溫，膜的導電性取決於ITO的分散程度，並且膜的濁度值並不是總是很低。另外，對於無機氧化物膜如ITO膜，彎曲基材往往會產生裂紋，因此降低了導電性。

另一方面，有人提出使用由可以在低溫下製造並且製造成本低的導電聚合物製造的透明導電膜作為有機材料製
20 成的透明導電膜。對於可以用於製造這種透明導電膜的導電聚合物，日本公開專利 No. JP2636968 公開了一種聚(3,4-二烷氧基噻吩)和聚陰離子的錯合物以及該錯合物的製造方法。這種錯合物具有良好的水分散性。藉由將含有該錯合物水分散體的塗料組合物塗敷到基材上所生產的

五、發明說明(2)

薄膜具有足夠的抗靜電作用，但是透明度和導電性不足。

日本公開專利 No. JP8-48858 描述了一種具有改進導電性的薄膜，所述薄膜藉由將一種塗料組合物塗敷到基材上產生，其中所述塗層聚合物藉由將一種化合物加入到含有日本專利敘述書 No. JP2636968 中所描述的聚(3,4-二
5 烷氧基噻吩)和聚陰離子的錯合物的水分散體中獲得，所述化合物選自含有兩個或兩個以上羥基的化合物、含有醯胺基的化合物或含有內醯胺基的化合物。日本公開專利 No. JP2000-153229 描述了一種具有改進導電性的薄膜，所述
10 薄膜藉由將一種塗料組合物塗敷到基材上並在低於 100°C 的溫度下乾燥所得的基材產生，所述塗料組合物含有一種介電常數 $\epsilon \geq 15$ 的非質子性化合物。

在這些出版物中描述的所有塗料組合物的性能藉由向水分散體中加入一種特殊的化合物都能得到提高，所述水分散體含有日本專利 No. JP2636968 中所描述的聚(3,4-
15 二烷氧基噻吩)和聚陰離子的錯合物，同時這些塗料組合物的導電性也相對提高了。但是，含有該錯合物(即導電聚合物)的水分散體是相同的，因此從該水分散體所得的膜的透明性和導電性仍然不足。

20 本發明目的在於解決上述問題，並且其目的在於開發一種含有導電聚合物的水分散體和一種含有該水分散體的塗料組合物，所述水分散體能夠形成具有傑出透明性和導電性的導電薄膜。

為解決這些問題，藉由深入研究本發明的發明人發

五、發明說明 (3)

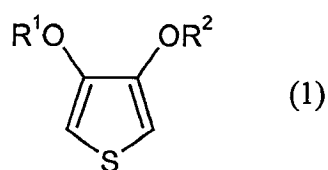
現，在一種聚陰離子存在下可以藉由過焦硫酸作為氧化劑或將任意氧化劑與一種酸共同使用（該酸用於降低（3,4-二烷氧基噻吩）聚合時的 pH 值）可以獲得一種含有具有傑出透明性和導電性的導電聚合物的水分散體，由此完成

5 了本發明。

發明內容

本發明提供了一種製造水分散體的方法，所述水分散體含有聚（3,4-二烷氧基噻吩）和一種聚陰離子的錯合物，該方法包括：將由分子式（1）表示的 3,4-二烷氧基噻吩聚合：

10



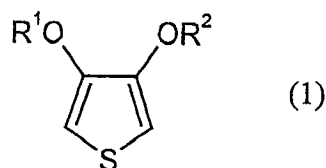
其中 R¹ 和 R² 獨立為氫或 C₁₋₄ 烷基，或者共同形成一個可以任選被取代的 C₁₋₄ 伸烷基，其中聚合反應是在聚陰離子存在下藉由使用過焦硫酸作為氧化劑在含水溶劑中進行的。

15

本發明提供了一種生產水分散體的方法，所述水分散體含有聚（3,4-二烷氧基噻吩）和一種聚陰離子的錯合物，該方法包括：將由分子式（1）表示的 3,4-二烷氧基噻吩化學氧化聚合：

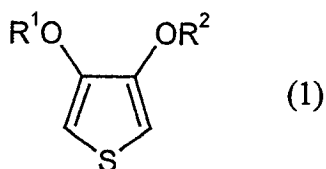
20

五、發明說明 (4)



其中 R^1 和 R^2 獨立為氫或 C_{1-4} 烷基，或者共同形成一個可以任選被取代的 C_{1-4} 伸烷基，其中聚合反應是在聚陰離子存在下藉由使用氧化劑在含水溶劑中進行的，其中加入一種
5 選自水溶性無機酸和水溶性有機酸的酸，用於降低所得反應混合物的 pH。

本發明提供了一種生產水分散體的方法，所述水分散體含有聚(3,4-二烷氧基噻吩)和一種聚陰離子的錯合物，該方法包括：將由分子式(1)表示的 3,4-二烷氧基
10 噻吩聚合：



其中 R^1 和 R^2 獨立為氫或 C_{1-4} 烷基，或者共同形成一個可以任選被取代的 C_{1-4} 伸烷基，其中聚合反應是在聚陰離子存在下藉由使用過焦硫酸作為氧化劑在含水溶劑中進行的，
15 其中加入一種選自水溶性無機酸和水溶性有機酸的酸，用於降低所得反應混合物的 pH。

本發明也提供了用上面所描述的方法所製造的含有聚(3,4-二烷氧基噻吩)和聚陰離子的水分散體。

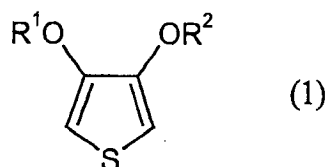
五、發明說明(5)

本發明還提供了一種含水分散和一種化合物的塗料組合物，所述水分散體含有聚(3,4-二烷氧基噻吩)和一種聚陰離子的錯合物，所述化合物選自含有醯胺基的水溶性化合物、含有羥基的水溶性化合物、水溶性亞碲類化合物、水溶性碲化合物。

本發明還提供了一種具有透明導電膜的基材，其是藉由將上述塗料組合物塗敷在基材的表面上並乾燥所得基材獲得的。

下面，將對本發明進行詳細地描述。

- 10 製造本發明的含有聚(3,4-二烷氧基噻吩)和一種聚陰離子的錯合物的水分散體的方法包括：將由分子式(1)表示的3,4-二烷氧基噻吩聚合：



- 15 其中 R^1 和 R^2 獨立為氫或 C_{1-4} 烷基，或者共同形成一個可以任選被取代的 C_{1-4} 伸烷基，其中聚合反應是在聚陰離子存在下藉由使用過焦硫酸作為氧化劑在含水溶劑中進行的，或者使用一種氧化劑在含水溶劑中進行的，其中加入一種選自水溶性無機酸和水溶性有機酸的酸，用於降低所得反應混合物的 pH。
- 20

在3,4-二烷氧基噻吩中，用 R^1 和 R^2 表示的 C_{1-4} 烷基的優選實例包括甲基、乙基和正丙基。由 R^1 和 R^2 共同形成

五、發明說明(6)

的 C_{1-4} 伸烷基的實例包括 1,2-伸烷基和 1,3-伸烷基，優選亞甲基、1,2-伸乙基和 1,3-伸丙基。在這些基團中，1,2-伸烷基是特別優選的。 C_{1-4} 伸烷基可以任選被取代，取代基的實例包括 C_{1-12} 烷基和苯基。取代的 C_{1-4} 伸烷基的實例

5 包括 1,2-伸環己基和 2,3-伸丁基。伸烷基的一個典型實例是由 R^1 和 R^2 共同形成的 1,2-伸烷基被一個 C_{1-12} 烷基取代。這種 1,2-伸烷基可以衍生自 1,2-二溴烷烴，所述 1,2-二溴烷烴可由 α -烯烴，例如乙烯、丙烯、己烯、辛烯、十二烯或苯乙烯的溴化反應製造。

10 在上述方法中使用的聚陰離子的實例包括聚羧酸，例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和聚馬來酸；聚磺酸，例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯磺酸。在這些酸中，聚苯乙烯磺酸是特別優選的。聚羧酸可以是乙烯基羧酸和另一種可聚合單體的共聚物，聚磺酸可以是乙烯基磺酸和另一種可聚合單

15 體的共聚物。可聚合單體的實例包括丙烯酸酯和苯乙烯。聚陰離子的數均分子量優選為 1000-2000000，更優選為 2000-500000，最優選為 10000-200000。相對於 100 重量份的噻吩，聚陰離子的用量優選為 50-3000 重量份，更優選為 100-1000 重量份，最優選為 150-500 重量份。

20 在上述方法中使用的溶劑為含水溶劑，水是特別優選的。另外，可以使用含有可與水混溶的溶劑的水，所述溶劑例如醇類化合物（例如，甲醇、乙醇、2-丙醇和 1-丙醇）、丙酮和乙腈。

在本發明方法中，在 3,4-二烷氧基噻吩的聚合反應中

五、發明說明 (7)

使用的氧化劑的實例包括但並不限於，過焦硫酸，過焦硫酸鈉，過焦硫酸鉀，過焦硫酸銨，氧化鐵的無機鹽（例如無機酸的鐵（III）鹽），氧化鐵的有機鹽（例如有機酸的鐵（III）鹽），過氧化氫，高錳酸鉀，重鉻酸鉀，過

5 硼酸鹼金屬鹽，和銅鹽。在這些氧化劑中，過焦硫酸、過焦硫酸鈉、過焦硫酸鉀和過焦硫酸銨是最優選的。相對於1 莫耳的噻吩，氧化劑的用量優選為 1-5 當量，更優選為 2-4 當量。

在本發明方法中，優選在聚合反應過程中反應混合物的 pH 值低（優選為 1.5 或者更低）。因此，當從上述氧化劑中選擇使用過焦硫酸時，簡單的將其加入到反應體系中而不調節 pH 對於優選的應用來說是足夠的。當選擇其他氧化劑時，加入一種酸來調節 pH 是必要的。反應混合物的 pH 優選為 1.5 或更小，更優選 1.0 或更小。

10

15 可以使用選自水溶性無機酸和水溶性有機酸的一種酸作為上述酸。無機酸的實例包括鹽酸、硫酸、硝酸和磷酸。有機酸的實例包括對甲苯磺酸、苯磺酸、甲磺酸和三氟甲磺酸。

另外，如果需要，可以加入催化量的金屬離子作為氧化劑，例如鐵、鈷、鎳、鉬和釩離子（或可以形成這些金屬離子的化合物）。

20

為了抑制副反應，本方法在聚合過程中反應混合物的溫度為 0-100°C，優選為 0-50°C，更優選 0-30°C。

根據氧化劑的型式和用量、聚合反應溫度、反應混合

五、發明說明 (8)

物的 pH 值等，聚合反應可以進行 5-100 小時，通常反應時間是 10-40 小時。

聚合反應產生了聚(3,4-二烷氧基噻吩)。這個聚合反應是在聚陰離子存在下進行的，因此聚(3,4-二烷氧基噻吩)與這種聚陰離子發生了錯合，因此在本敘述書中稱其為“聚(3,4-二烷氧基噻吩)和聚陰離子的錯合物”或者簡稱為“錯合物”。

除了含有聚(3,4-二烷氧基噻吩)和一種聚陰離子的錯合物的水分散體以外，本發明塗料組合物可以含有選自下列物質的化合物：含有醯胺基的水溶性化合物、含有羥基的水溶性化合物、水溶性亞碲化合物、水溶性碲化合物。加入這種或這些化合物的目的是提高塗膜的導電性。

在本發明塗料組合物中所包含的帶有醯胺基的水溶性化合物的實例包括但並不限於，N-甲基-2-吡咯烷酮，2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺和甲醯胺。內酯類化合物例如 γ -丁內酯基本上和那些帶有醯胺基的水溶性化合物具有相同的效果。在這些化合物中，N-甲基-2-吡咯烷酮，2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基甲醯胺、甲醯胺和 N,N-二甲基甲醯胺是優選的。最優選的化合物是 N-甲基甲醯胺。這些醯胺化合物可以單獨使用也可以兩種或多種共同使用。

在本發明塗料組合物中所包含的含有羥基的水溶性化合物的優選實例包括多元醇，例如丙三醇、1,3-丁二醇、乙二醇和二甘醇單乙醚。它們可以單獨使用也可以兩種或

五、發明說明（9）

多種共同使用。

在本發明塗料組合物中所包含的水溶性亞砷化合物的實例包括二甲亞砷和二乙亞砷。

在本發明塗料組合物中所包含的水溶性砷化合物的實例包括二乙基砷和四亞甲基砷。

為了提高成膜性和與基材的粘接力，本發明塗層化合物可以含有水溶性或者水分散性粘合劑樹脂。水溶性或者水分散性粘合劑樹脂的實例包括但並不限於，聚酯、聚（甲基）丙烯酸、聚胺酯、聚乙酸乙烯酯、聚偏二氯乙烯、聚醯胺、聚醯亞胺、含有選自苯乙烯、偏二氯乙烯、氯乙烯和（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚組分的共聚物。

為了提高對基材的潤濕性，本發明塗層化合物可以含有少量的界面活性劑。所述界面活性劑的優選實例包括但並不限於，非離子界面活性劑（例如聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚、脫水山梨醇脂肪酸酯、脂肪酸醇醯胺）、氟碳化合物界面活性劑（例如，氟烷基羧酸、全氟烷基苯磺酸、全氟烷基季銨鹽和全氟烷基聚氧乙烯醇）。

另外，為了提高對基材的潤濕性和塗膜的乾燥性能，本發明塗層化合物可以含有水或可與水混溶的溶劑。可與水混溶的溶劑的實例包括但並不限於，甲醇、乙醇、2-丙醇、正丙醇、異丁醇、乙二醇、丙二醇、丙酮、甲乙酮、乙腈、四氫呋喃、二噁烷和這些化合物的混合溶劑。

可使用本發明塗層化合物進行塗布的基材的實例包括，塑料片材、塑料膜、非織造織物和玻璃片。構成塑料

五、發明說明 (10)

片材或膜的塑料的實例包括，聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚砒、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、這些聚合物的混合物、含有構成這些聚合物的單體的共聚物、酚醛樹脂、環氧樹脂和 ABS 樹脂。

- 5 適當的塗布方法的實例包括但並不限於，塗布技術例如照相凹板式塗敷、輥塗、棒塗；印刷技術例如絲網印刷、照相凹板印刷、苯胺印刷、膠印和噴墨印刷；噴塗；和浸塗。

- 藉由將塗料組合物塗布在基材上並乾燥該基材，在基
10 材表面上形成了一層膜（即透明導電膜）。塗布液體在 20-250°C 乾燥 3 秒至一星期，優選在 70-130°C 乾燥 5-60 秒。

- 這樣，就獲得了本發明的具有透明導電膜的塗布基
材。與使用聚噻吩導電聚合物製造的傳統薄膜相比，這樣
15 在基材表面上獲得的薄膜具有柔韌性和顯著提高了的透明性和導電性。

- 所述透明導電膜優選用在下列器件中：電致發光顯示
屏的表面電極、液晶顯示屏的像素電極、電容電極、各種
透明電極例如觸摸屏的透明電極、以及陰極射線管顯示屏
20 的電磁屏蔽。

圖式簡單說明

圖 1 表示由本發明方法獲得的塗布基材的總透光率和表面電阻率之間的關係。

具體實施方式

五、發明說明（11）

實施例

下面，本發明將藉由實施例和對比實施例進行更具體的描述。但是，本發明並不限於這些實例。應當指出，在下列實施例和對比實施例中的術語“份”指的是“重量份”。

1. 所用材料

在這些實施例和比較例中，將 Nippon NSC Ltd. 生產的 VERSA-TL 72（數均分子量：75000，固含量：20%）稀釋，並用作聚苯乙烯磺酸的水溶液，用於生產含有聚（3,4-二烷氧基噻吩）和一種聚陰離子的錯合物的水分散體。

對聚（3,4-二烷氧基噻吩）和一種聚陰離子的水分散體所進行的離子交換處理，使用 BAYER AG 生產的 Lewatit S100H 作為陽離子交換樹脂，而使用 BAYER AG 生產的 Lewatit MP62 作為陰離子交換樹脂。

在這些實施例和比較例中，將 Nagase Chemtex Corporation 生產的 Gabsen ES-210（固含量：25%）作為用作塗料組合物粘接組分的聚酯樹脂水分散體。Goo Chemical Co., Ltd. 生產的 Pluscoat RY-2（固含量：10%）用作氟碳化合物界面活性劑。

2. 塗布和乾燥方法

在這些實施例和比較例中，按照下面的方法將塗料組

五、發明說明 (12)

合物塗布在基材上並乾燥。一種 PET 膜 (Toray Industries. Inc. 生產的 Lumirror T-60) 用作基材，使用拉絲錠 [No. 8 (用於製造濕條件下厚度為 $18.3\mu\text{m}$ 的塗層)，No. 12 (用於製造濕條件下厚度為 $27.4\mu\text{m}$ 的塗層)，或 No. 16 (用於製造濕條件下厚度為 $36.6\mu\text{m}$ 的塗層)] 將塗料組合物塗布到基材上，並在 100°C 藉由鼓風乾燥 1-3 分鐘，由此獲得帶有薄膜的塗布基材。

3. 在這些實施例和比較例中對基材表面上薄膜的評價

10 3.1 使用 Mitsubishi Chemical Corporation 生產的 Loresta-GP (MCP-T600) 按照 JIS K 6911 測量表面電阻率。

15 3.2 使用 SUGA Test Instruments Co. Ltd. 生產的霧霾電腦 HGM-2B 按照 JIS K7150 測量總透光率和霧霾值。未處理過的 PET 膜 (Lumirror T 型：Toray) 的總透光率為 87.8%，霧霾值為 1.9%。

3.3 按照 JIS K5400 的晶格圖案切削試驗測量塗膜對基材的粘接力。

20 實施例 1

首先，將 49 份 1% 硫酸鐵 (III) 的水溶液、8.8 份 3,4-伸乙二氧基噻吩和 117 份 10.9% 過焦硫酸水溶液加入到 1887 份含有 20.8 份聚苯乙烯磺酸的水溶液中。此時反應混合物的 pH 為 1.34。反應混合物在 18°C 攪拌 23 小

五、發明說明 (13)

時。然後，向反應混合物中加入 154 份陽離子交換樹脂和 232 份陰離子交換樹脂並攪拌 2 小時。接著，過濾掉離子交換樹脂，獲得一種去離子的水分散體（2041 份：固含量 1.32%），其含有聚（3,4-伸乙二氧基噻吩）和聚苯乙烯磺酸。

比較例 1

首先，將 49 份 1%硫酸鐵（III）的水溶液、8.8 份 3,4-伸乙二氧基噻吩和 17.4 份過焦硫酸鈉加入到 2012 份含有 22.2 份聚苯乙烯磺酸的水溶液中。此時反應混合物的 pH 為 1.52。反應混合物在 18°C 攪拌 23 小時。然後，向反應混合物中加入 154 份陽離子交換樹脂和 232 份陰離子交換樹脂並攪拌 2 小時。接著，過濾掉離子交換樹脂，獲得一種去離子的水分散體（2066 份：固含量 1.37%），其含有聚（3,4-伸乙二氧基噻吩）和聚苯乙烯磺酸。

實施例 2

首先，將 49 份 1%硫酸鐵（III）的水溶液、64.2 份 25%的硫酸水溶液、8.8 份 3,4-伸乙二氧基噻吩和 17.4 份過焦硫酸鈉加入到 1964 份含有 22.2 份聚苯乙烯磺酸的水溶液中。此時反應混合物的 pH 為 0.93。反應混合物在 18°C 攪拌 23 小時。然後，向反應混合物中加入 154 份陽離子交換樹脂和 232 份陰離子交換樹脂並攪拌 2 小時。接著，過濾掉離子交換樹脂，獲得一種去離子的水分散體

五、發明說明 (14)

(2082 份：固含量 1.35%)，其含有聚(3,4-亞乙二氧基噻吩)和聚苯乙烯磺酸。

實施例 3

- 5 首先，將 49 份 1%硫酸鐵(III)的水溶液、64.2 份 25%的硫酸水溶液、8.8 份 3,4-伸乙二氧基噻吩和 120.7 份 10.9%過焦硫酸水溶液加入到 1859 份含有 22.2 份聚苯乙烯磺酸的水溶液中。此時反應混合物的 pH 為 0.93。反應混合物在 18°C 攪拌 23 小時。然後，向反應混合物中加
- 10 入 154 份陽離子交換樹脂和 232 份陰離子交換樹脂並攪拌 2 小時。接著，過濾掉離子交換樹脂，獲得一種去離子的水分散體(2081 份：固含量 1.35%)，其含有聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)和聚苯乙烯磺酸。

15 實施例 4

- 首先，將 49 份 1%硫酸鐵(III)的水溶液、30 份濃硝酸溶液、8.8 份 3,4-伸乙二氧基噻吩和 121 份 10.9%過焦硫酸水溶液加入到 1887 份含有 22.2 份聚苯乙烯磺酸的水溶液中。此時反應混合物的 pH 為 0.83。反應混合物在
- 20 18°C 攪拌 19 小時。然後，向反應混合物中加入 154 份陽離子交換樹脂和 232 份陰離子交換樹脂並攪拌 2 小時。接著，過濾掉離子交換樹脂，獲得一種去離子的水分散體(2075 份：固含量 1.36%)，其含有聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)和聚苯乙烯磺酸。

五、發明說明 (15)

實施例 5

首先，將 49 份 1%硫酸鐵 (III) 的水溶液、25 份三
氟甲磺酸、8.8 份 3,4-伸乙二氧基噻吩和 121 份 10.9%過
5 焦硫酸水溶液加入到 1850 份含有 22.2 份聚苯乙烯磺酸的
水溶液中。此時反應混合物的 pH 為 1.22。反應混合物在
18°C 攪拌 23 小時。然後，向反應混合物中加入 154 份陽
離子交換樹脂和 232 份陰離子交換樹脂並攪拌 2 小時。接
著，過濾掉離子交換樹脂，獲得一種去離子的水分散體
10 (2033 份：固含量 1.39%)，其含有聚 (3,4-伸乙二氧基
噻吩) 和聚苯乙烯磺酸。

實施例 6

首先，將 49 份 1%硫酸鐵 (III) 的水溶液、20 份濃
15 鹽酸溶液、8.8 份 3,4-伸乙二氧基噻吩和 117 份 10.9%過
焦硫酸水溶液加入到 1887 份含有 22.2 份聚苯乙烯磺酸的
水溶液中。此時反應混合物的 pH 為 0.95。反應混合物在
18°C 攪拌 23 小時。然後，向反應混合物中加入 154 份陽
離子交換樹脂和 232 份陰離子交換樹脂並攪拌 2 小時。接
20 著，過濾掉離子交換樹脂，獲得一種去離子的水分散體
(2061 份：固含量 1.37%)，其含有聚 (3,4-伸乙二氧基
噻吩) 和聚苯乙烯磺酸。

實施例 7

五、發明說明 (16)

首先，將 5 份聚酯樹脂水分散體、4 份 N-甲基甲醯胺和 1 份氟碳化合物界面活性劑加入到 90 份實施例 1 中獲得的含有聚(3,4-亞乙二氧基噻吩)和聚苯乙烯磺酸的錯合物的水分散體中，混合物攪拌一個小時，這樣獲得 100 5 份塗料組合物。

實施例 8 至 12

除了將在實施例 1 中獲得的水分散體分別用在實施例 2 至 6 中獲得的水分散體代替外，其它操作與實施例 7 中的相同，這樣分別獲得 100 份塗料組合物。

比較例 2

除了將在實施例 1 中獲得的水分散體用在比較例 1 中獲得的水分散體代替外，其它操作與實施例 7 中的相同，15 這樣獲得 100 份塗料組合物。

實施例 13

將在實施例 7 中獲得的塗料組合物分別使用三種型式的拉絲錠塗布在 PET 膜的表面上，然後乾燥，這樣可得到塗布有薄膜的基材。表 1 列出了對所獲得的塗布基材的總透光率和霧霾值的評價結果以及基材上薄膜的表面電阻率20 和粘接力。用作基材的 PET 膜的總透光率和霧霾值為 87.8%和 1.9%。

五、發明說明 (17)

實施例 14 至 18

除了將在實施例 7 中獲得的塗料組合物分別用在實施例 8 至 12 中獲得的塗料組合物代替外，其它操作與實施例 13 中的相同。表 1 集中列出了對在基材表面上所獲得的薄膜的評價結果。

比較例 3

除了將在實施例 7 中獲得的塗料組合物用在比較例 2 中獲得的塗料組合物代替外，其它操作與實施例 13 中的相同。表 1 集中列出了對在基材表面上所獲得的薄膜的評價結果。

五、發明說明 (18)

表 1

	拉絲錠	乾燥後的 薄膜厚度 (μm)	總透光率 (%)	表面 電阻率 ($\Omega/\square$)	霧霾值 (%)	粘接力 (點)
實施例 13	No. 8	0.33	83.3	9.2E+02	2.1	10
	No. 12	0.49	79.1	5.2E+02	2.3	10
	No. 16	0.66	75.1	3.5E+02	2.7	10
實施例 14	No. 8	0.33	82.2	8.0E+02	2.3	10
	No. 12	0.49	77.3	3.8E+02	2.5	10
	No. 16	0.66	73.0	2.7E+02	2.6	10
實施例 15	No. 8	0.33	82.7	7.1E+02	2.3	10
	No. 12	0.49	78.0	3.5E+02	2.4	10
	No. 16	0.66	74.5	2.6E+02	2.6	10
實施例 16	No. 8	0.33	81.6	4.5E+02	3.1	10
	No. 12	0.49	73.9	2.3E+02	3.7	10
	No. 16	0.66	72.1	2.0E+02	3.9	10
實施例 17	No. 8	0.33	82.0	5.1E+02	2.8	10
	No. 12	0.49	74.4	2.7E+02	3.5	10
	No. 16	0.66	72.2	2.3E+02	3.7	10
實施例 18	No. 8	0.33	82.4	4.5E+02	2.7	10
	No. 12	0.49	75.3	2.2E+02	3.2	10
	No. 16	0.66	73.0	2.0E+02	3.3	10
比較例 3	No. 8	0.33	81.1	1.5E+02	2.8	10
	No. 12	0.49	75.7	7.0E+02	2.2	10
	No. 16	0.66	71.4	5.0E+02	2.5	10

從表 1 中可以看出，與比較例相比，所有的實施例都表現出更高的總透光率和更低的表面電阻率。實施例的霧霾值和粘接力與比較例彼此基本相等。而且，將在實施例 13 至 18 和比較例 3 中獲得的塗布有薄膜的基材彎曲 50 次，每次都在相反的方向上，使得每一個彎曲膜凹面部分

五、發明說明 (19)

的半徑為 1cm，並且測量彎曲前後的表面電阻率。在所有的
的情況下，表面電阻率基本上沒有變化（在 $\pm 5\%$ 範圍
內），這表明它們是撓性的。圖 1 表示表 1 中列出的塗布
基材的總透光率和表面電阻率之間的關係。從圖中讀出了
5 在總透光率為 80%時的表面電阻率，表 2 列出了所有結
果。

表 2

	錯合物的 水分散體	氧化劑	酸	在總透光率為 80%時的表面 電阻率 ($\Omega/\square$)
實施例 13	實施例 1	過焦硫酸	-	600
實施例 14	實施例 2	過焦硫酸鈉	硫酸	560
實施例 15	實施例 3	過焦硫酸	硫酸	470
實施例 16	實施例 4	過焦硫酸	濃硝酸	390
實施例 17	實施例 5	過焦硫酸	三氟甲磺酸	420
實施例 18	實施例 6	過焦硫酸	濃鹽酸	350
比較例 3	比較例 1	過焦硫酸鈉	-	1300

10 從表 2 中可以看出，在實施例 13 中，將使用過焦硫
酸作為氧化劑所生產的含有水分散體（實施例 1）的組合
物（實施例 7）塗布到基材上，在總透光率為 80%時的表
面電阻率（ $600\Omega/\square$ ）比使用過焦硫酸鈉的對比實施例 3
低 50%以上。

15 同樣在實施例 14 中，將含有水分散體（在實施例 2
中獲得的，該水分散體對應於藉由向比較例 1 中加入硫酸

五、發明說明（20）

將 pH 調至 0.93 獲得的水分散體）的組合物（在實施例 8 中獲得）塗布到基材上，在總透光率為 80% 時的表面電阻率從 $1300 \Omega/\square$ （對比實施例 3，使用對比實施例 1 的水分散體）減少至 $560 \Omega/\square$ 。

- 5 而且，藉由使用過焦硫酸作為氧化劑，並且用如實施例 3-6 中相同的方式進一步加入有機酸或無機酸來降低 pH，進一步降低了在總透光率為 80% 時的表面電阻率（見實施例 15 至 18）。

- 10 這樣，藉由使用過焦硫酸作為氧化劑或者將任意的氧化劑與用於降低 pH 的酸一起使用，可以獲得一種具有良好透明性和導電性的塗布基材。

- 本發明含有水分散體（其含有聚（3,4-二烷氧基噻吩）和聚陰離子的錯合物）的塗料組合物可以藉由濕法容易地成膜，並且所述膜具有撓性和傑出的透明性和導電性。因此本發明塗料組合物可以用於生產電致發光顯示屏的表面電極、液晶顯示屏的像素電極、電容電極、各種透明電極例如觸摸屏的透明電極、以及陰極射線管顯示屏的電磁屏蔽。另外，該組合物可以在低溫下成膜，並且所成膜具有柔韌性，因此當作為在塑料膜基材上形成的透明導電膜時，該膜特別有用。
- 15
- 20

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

包含聚（3,4-二烷氧基噻吩）與聚陰離子之
錯合物的水性分散液及其製法

提供了一種用於生產導電膜的水分散體。所述水分散體含有聚（3,4-二烷氧基噻吩）和一種聚陰離子的錯合物，其是在聚陰離子存在下在含水溶劑中將 3,4-二烷氧基噻吩聚合而生產的，其中聚合反應使用過焦硫酸作為氧化劑或者使用一種氧化劑和用於降低反應混合物的 pH 的酸。

英文發明摘要（發明之名稱：

Aqueous dispersion containing a complex of poly(3,4-dialkoxythiophene) and a polyanion and method for producing the same

ABSTRACT

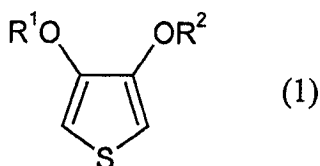
An aqueous dispersion used for producing a conductive film is provided. The dispersion contains a complex of poly(3,4-dialkoxythiophene) and a polyanion, and is produced by polymerizing 3,4-dialkoxythiophene in an aqueous solvent in the presence of the polyanion by using peroxodisulfuric acid as an oxidizing agent or by using an oxidizing agent and an acid that is employed so as to lower pH of the reaction mixture.

(民國 97 年 8 月 19 日送呈)
(Submitted on August 19, 2008)

六、申請專利範圍

1. 一種水分散體的製造方法，所述水分散體含有聚
(3,4-亞乙基二氧基噻吩)和一種聚陰離子的錯合
物，該方法包括：將由分子式(1)表示的 3,4-二烷氧
基噻吩聚合：

5

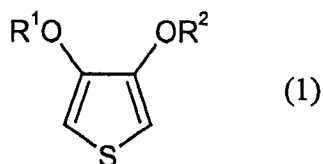


其中 R^1 和 R^2 獨立為氫或 C_{1-4} 烷基，或者共同形成一個
可以任選被取代的 C_{1-4} 伸烷基，

其中聚合反應是在聚陰離子存在下藉由使用過焦硫酸
作為氧化劑在含水溶劑中進行的；且聚陰離子為多羧酸或
多磺酸。

2. 一種水分散體的製造方法，所述水分散體含有聚
(3,4-二烷氧基噻吩)和一種聚陰離子的錯合物，該
方法包括：將由分子式(1)表示的 3,4-二烷氧基噻
吩化學氧化聚合：

15



其中 R^1 和 R^2 獨立為氫或 C_{1-4} 烷基，或者共同形成一個
可以任選被取代的 C_{1-4} 伸烷基，

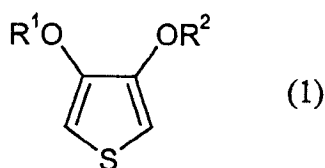
20

其中聚合反應是在聚陰離子存在下藉由使用氧化

六、申請專利範圍

劑在含水溶劑中進行的，其中加入一種選自水溶性無機酸和水溶性有機酸的酸，用於降低所得反應混合物的 pH 至 pH 值 1.5 或更低；且聚陰離子為多羧酸或多磺酸。

- 5 3. 一種水分散體的製造方法，所述水分散體含有聚（3,4-二烷氧基噻吩）和一種聚陰離子的錯合物，該方法包括：將由分子式（1）表示的 3,4-二烷氧基噻吩聚合：



10

其中 R^1 和 R^2 獨立為氫或 C_{1-4} 烷基，或者共同形成一個可以任選被取代的 C_{1-4} 伸烷基，

15

其中聚合反應是在聚陰離子存在下藉由使用過焦硫酸作為氧化劑在含水溶劑中進行的，其中加入一種選自水溶性無機酸和水溶性有機酸的酸，用於降低所得反應混合物的 pH 至 pH 值 1.5 或更低；且聚陰離子為多羧酸或多磺酸。

20

4. 一種根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的方法製造的水分散體，其含有聚（3,4-二烷氧基噻吩）和一種聚陰離子的錯合物。
5. 一種塗料組合物，其含有：

申請專利範圍第 4 項的含有聚（3,4-二烷氧基

六、申請專利範圍

噻吩)和一種聚陰離子的錯合物的水分散體,和
一種化合物,其選自含有醯胺基的水溶性化合物、含有羥基的水溶性化合物、水溶性亞碲化合物、水溶性碲化合物。

- 5 6. 一種具有透明導電膜的基材,其藉由將申請專利範圍第 5 項的塗料組合物塗敷在基材的表面上並乾燥所得基材獲得的;其中該基材為塑膠板、塑膠膜、不織布或玻璃板。

(一)、本案指定代表圖爲：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

無