

發明專利說明書 200402444

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92120685

※申請日期：92-07-29

※IPC分類：C08K 5/54

壹、發明名稱：(中文/英文)

抗靜電劑及由其衍生之聚合物組合物

ANTISTATIC AGENTS AND POLYMER COMPOSITIONS DERIVED
THEREFROM

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

史考特 R. 海登

SCOTT R. HAYDEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道路 1 號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 聖喬伊 庫馬 喬胡瑞

SANJOY KUMAR CHOWDHURY

2. 泰歐多魯斯 藍波特士 霍伊克斯

THEODORUS LAMBERTUS HOEKS

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國密蘇里州底特律市第二街 4417 號 304 棟

4417, SECOND AVENUE, APT. NO. 304, DETROIT, MI 48201,
U.S.A.

2. 荷蘭艾斯貝爾根歐普松路霍爾特塞路 303 號

HALSTERSEWEG, 303, AS BERGEN OP ZOOM, 4613
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

1. 印度 INDIA

2. 荷蘭 THE NETHERLAND

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002 年 08 月 06 日；10/064,676

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權（專利法第二十四條）：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 08 月 06 日；10/064,676

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

此揭示係關於新穎抗靜電添加劑、含有此等添加劑之聚合物組合物，以及製造此等添加劑與聚合物組合物方法。

【先前技術】

抗靜電劑構成獨特聚合物添加劑之類型。其可防止靜電在由聚合物製成之物品表面上之累積。其亦可藉防止表面灰塵累積在物品上而提供美感價值。例如，汽車前燈之透鏡通常由聚合物如聚碳酸酯製成，其具有熱穩定性、形穩性、透明度及延伸性之所欲組合。以往，需要將前燈光束集中在路上之光學系統（有時亦稱為“菲涅爾(Fresnel)”）不具有平滑輪廓。結果，在前燈之製造期間或使用期間，累積在透鏡表面上之灰塵無法明顯看到。然而，當汽車工業朝向具有較平滑輪廓之透鏡時，累積的灰塵變成更易看到，因而導致美感問題。

同樣，靜電荷上升之緩和在運輸機帶設計方面很重要。運輸機帶通常大部分由合成聚合物質製成。運輸機帶使用塑料導致運輸機帶技術方面若干明顯優點，例如，清潔性、可靠性、減少噪音、降低使用壽命比例之成本、模製性及可撓性。由於此等優點，塑料基礎之運輸帶系統用於超高清潔（等級100或更高）環境，主要供先進電子產品及系統之製造。然而，因為產品尺寸及耐受度到達次微米準位，靜電放電，塑料固有的現象，對使用塑料運輸帶組件之高技術廠商提出增加的問題。表面電荷之上升造成二次

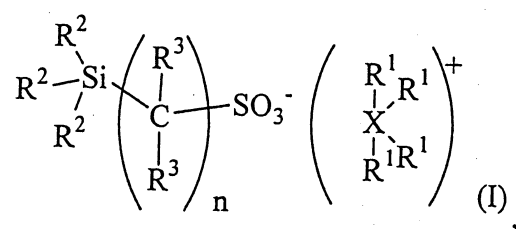
污物污染，其產生不宜結果，尤其對精確性高技術電子組件。

抗靜電劑可以二種方式施加：外部及內部。外部抗靜電劑係藉噴霧表面或浸泡塑料於含有抗靜電劑之介質內施加。外部抗靜電劑在加工前加入聚合物內。因此，內部抗靜電劑必須熱穩定，最好是在加工期間移動至表面。此外，抗靜電劑之加入不應減少聚合物質之所欲特性如透明度及玻璃轉化溫度(Tg)。若干類型之抗靜電劑可行，但需要具有改良特性如可加工性、熱穩性及/或樹脂相容性之劑。

因此，希望確定更有效抗靜電劑作為添加劑，其可併入聚合物內而不會不利地影響所得聚合物組合物之物理性及化學性。

【發明內容】

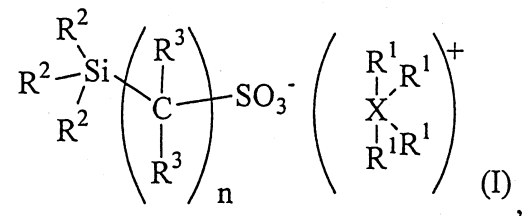
一種抗靜電添加劑，其包含具有式(I)之四元鎢有機矽化合物



其中R¹各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代；X包括磷或氮；R²各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代；R³各獨立包括氫或脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代；及“n”具有

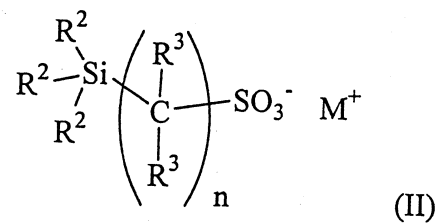
約 1 至 約 20 之值。

在揭示物之另一具體例中，抗靜電聚合物組合物包含聚合物及具有式 (I) 之四元鎢有機矽化合物

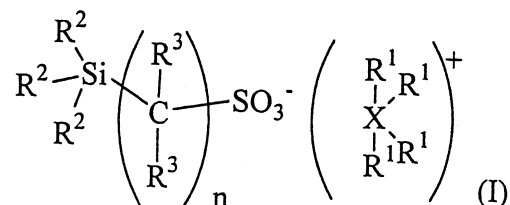


其中 R^1 、 X 、 R^2 、 R^3 及 “n” 定義如前。

另一具體例為一種製造抗靜電四元鎢有機矽化合物之方法，包括將包括第一溶劑與具有式 (II) 之有機矽單磺酸鹽之溶液

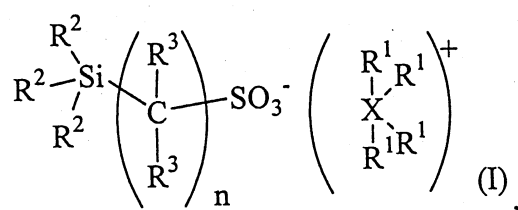


其中 R^2 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代； R^3 各獨立包括氫或脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代；及 “n” 具有約 1 至 約 20 之值與酸性介質接觸以產生對應游離磺酸；將游離磺酸與四元化合物接觸以形成混合物，用第二溶劑萃取混合物以提供具有式 (I) 之四元鎢有機矽化合物之溶液



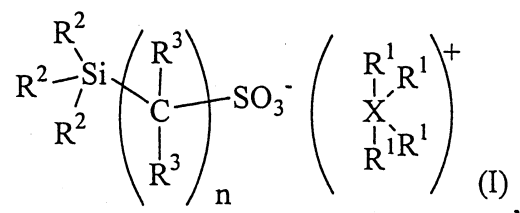
其中 R^1 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代； R^3 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代；及“ n ”具有約 1 至約 20 之值；及自四元鎢有機矽化合物之溶液實質上蒸發所有溶劑。

在另一具體例中，一種製造抗靜電熱塑性聚合物組合物之方法包括將四元鎢有機矽化合物與熱塑性樹脂於熔物內組合，其中有機矽化合物由下式表示：



其中 R^1 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； R^3 各獨立包括氫或經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基；及“ n ”具有約 1 至約 20 之值。

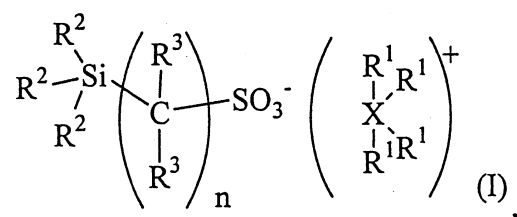
在另一具體例中，一種製造抗靜電熱塑性聚合物模製組合物之方法包括將四元鎢有機矽化合物與熱塑性聚合物乾摻合，其中有機矽化合物由下式表示：



其中 R^1 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； R^3 各獨立包括氫或經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基；及“ n ”具有約 1 至約 20 之值。

【實施方式】

具有式 (I) 之四元鎢有機矽化合物



其中 R^1 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代； R^3 各獨立包括氫或脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代；及“ n ”具有約 1 至約 20 之值，其具有極大利用性作為聚合組合物特別

是熱塑性聚合組合物內之抗靜電添加劑。本文所述之抗靜電添加劑對通常用於聚合物加工之循環時間及溫度具有熱穩定性。包含四元鎢有機矽化合物之聚合物組合物，當比較於不具四元鎢有機矽化合物之類似聚合物組合物時，保持其物理性如玻璃轉化溫度，即使在形成所欲形狀或物品後亦然。此等優點使所得抗靜電聚合物組合物在許多應用方面變成有價值，包括靜電及/或灰塵排斥之有效消散為重要條件之汽車、電子零件、運輸機帶系統及顯示裝置應用。在揭示物之所有具體例中，術語“抗靜電”亦指“抗灰塵”。

上述四元鎢有機矽化合物之 R^1 基可假定其結構之廣泛改變，只要基團或諸基團之結構不會妨礙四元鎢有機矽化合物之形成即可。 R^1 基各獨立包含經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基。此外，亦可有各種經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基之組合。換言之，四個鍵合至X之 R^1 基皆可相同，或其可由二、三或四個不同官能基所組成。

可用脂肪族 R^1 官能基包括 C_1 - C_{18} 線性或分支烷基、芳烷基及環烷基。脂肪族官能基可進一步包含一或多個雜原子。 R^1 較佳選自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二碳基、正十六碳基及正十八碳基所組成之群。 R^1 更佳為正丁基。含有氧原子之有機基包括經羥基或烷氧基取代之烴基。明確而言，含有雜原子之基包括但不限於羥基烷基，如羥基甲基、羥基乙基、羥基丙

基、羥基丁基、羥基戊基、羥基己基、羥基庚基及羥基辛基；及烷氧基烷基，如甲氧甲基、乙氧甲基、乙氧乙基、正丙氧甲基、異丙氧甲基、正丁氧甲基、正丁氧乙基、異丁氧乙基、聚伸烷二醇等，包括其混合物。

可用芳香族 R^1 官能基包括 C_6-C_{14} 經取代或未經取代芳香族基。未經取代芳香族基可選自苯基、茛基、聯苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基及芴基所組成之群。經取代芳香族基可選自鹵代苯基、聚鹵代苯基、氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、溴苯基、氟苯基、二氟苯基、烷氧苯基、烷氧羰基苯基、硝基苯基、氰基苯基、烷基苯基、聚烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基、異丙基苯基、異丁基苯基、氯萘基、甲基萘基及異丙基萘基所組成之群。芳香族官能基可進一步包含一或多個含有雜原子之取代基。

四元鎢有機矽化合物之 $(R^1_4X)^+$ 部分包括但不限於四甲銨、四甲鎘、四乙銨、四乙鎘、四正丁銨、四正丁鎘、四正戊銨、四正戊鎘、四正己銨、四正己鎘、四正庚銨、四正庚鎘、四正辛銨、四正辛鎘、四苯銨、四苯鎘、甲基三苯銨、甲基三苯鎘、苄基三苯銨、苄基三苯鎘、苄基三甲銨、苄基三甲鎘、苄基三乙銨、苄基三乙鎘、(正十六碳基)(三-正丁基)銨、(正十六碳基)(三-正丁基)鎘、(正十八碳基)三甲銨、(正十八碳基)三甲鎘、(正十六碳基)三甲銨、(正十六碳基)三甲鎘、甲基(三-正辛基)銨、甲基(三-正辛基)鎘、甲基(三-正癸基)銨、甲基(三-正癸基)鎘、(三-正丁基)(正十四碳基)銨、(三-正丁基)(正十四碳基)鎘

鎘、乙基(三-正丁基)銨及乙基(三-正丁基)鎘。在一較佳具體例中， $(R^1)_4X^+$ 部分係選自四-正丁銨及四-正丁鎘所組成之群。

鍵合至矽之 R^2 基各獨立包含經取代或未經取代脂肪族或芳香族、經取代或未經取代基。換言之，鍵合至矽之三個 R^2 基可包括相同官能基或不同官能基。可用 R^2 基包含經取代或未經取代 C_1-C_{18} 線性及分支烷基、芳烷基及環烷基。脂肪族 R^2 基亦可包括一或多個雜原子。 R^2 較佳選自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二碳基、正十六碳基及正十八碳基所組成之群。 R^2 更佳為甲基。 R^2 亦可為氟化單價氫碳基，如3,3,3-三氟丙基及其他全氟烷基乙基、 α, α, α -三氟甲基苯基、五氟苯基等。

可用芳香族 R^2 官能基通常包含經取代或未經取代 C_6-C_{14} 芳香族基。例示性之芳香族官能基包括苯基、萘基、聯苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基及芴基。例示性之經取代芳香族官能基包括鹵代苯基、聚鹵代苯基、氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、溴苯基、氟苯基、二氟苯基、烷氧苯基、烷氧羰基苯基、硝基苯基、氰基苯基、烷基苯基、聚烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基、異丙基苯基、異丁基苯基、氯萘基、甲基萘基、異丙基萘基等。芳香族官能基亦可包含一或多個含有雜原子之取代基。

四元鎢有機矽化合物之 $(R^3_2C)_n$ 部分之 R^3 基包含如上述對 R^1 及 R^2 之經取代或未經取代脂肪族或芳香族官能基。此

外， R^3 可為氫。 R^3 基可相同或不同。 R^3 較佳選自甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、正十二碳基、正十六碳基及正十八碳基所組成之群。 R^3 更佳為氫。四元鎔有機矽化合物之通式內之“n”具有約1至約20之值。在一特殊具體例中，“n”具有約3之值。

在一較佳具體例中，四元鎔有機矽化合物具有結構，其中 R^1 各為正丁基，X為磷或氮， R^2 各為甲基， R^3 各為氫及“n”具有約2至約10之值。在一特殊具體例中， R^1 各為正丁基，X為磷或氮， R^2 各為甲基， R^3 各為氫，及“n”具有約3之值。X較佳為磷。

有機矽單磺酸鹽內之鹼金屬“M”係選自鋰、鈉、鉀、銣及銫所組成之群。此等鹽用作前驅體以得對應游離有機矽單磺酸。在各種具體例中，用以產生游離有機矽單磺酸之酸性介質包括強酸。

可使用之強酸之例包括硫酸、氟烷基磺酸及全氟烷基磺酸。在一特殊具體例中，酸性介質包括負載磺酸基之聚合強酸性離子交換樹脂。負載磺酸基之聚合強酸性離子交換樹脂之適當例包括但不限於氟化聚合磺酸樹脂，如Nafion[®]系列之樹脂（商業上可得自杜邦公司）、及使用每100莫耳所用之苯乙烯約0.5莫耳%至約20莫耳%二乙烯苯製備之磺酸化苯乙烯-二乙烯苯共聚合物。在特殊具體例中，磺酸化苯乙烯-二乙烯苯共聚合物包含多孔(gelular)及大孔變體，分別對應於磺酸化低與高二乙烯苯交聯的苯乙烯共聚合物。多孔樹脂之例為Amberlyst-121(磺酸化4%

二乙烯苯交聯的聚苯乙烯樹脂)，商業上可得自 Rohm & Haas 公司。大孔樹脂之例為 Amberlyst-15(磺酸化 20% 二乙烯苯交聯的聚苯乙烯樹脂)，商業上亦可得自 Rohm & Haas 公司。

通常，使用酸性介質超過有機矽單磺酸鹽以確保實質上完全轉化成游離有機矽單磺酸。實質上完全轉化此處界定為根據起始量之有機矽單磺酸鹽大於約 95%，較佳為大於約 98% 且更佳為大於約 99% 完全轉化。在一具體例中，所用之酸性介質為磺酸化苯乙烯-二乙烯苯樹脂，其用量為鹼金屬有機矽磺酸鹽莫耳數目約 15 倍至約 20 倍。亦可使用較大量之酸性介質，但通常不必要。

在一具體例中，有機矽單磺酸鹽係藉導入包括有機矽單磺酸之溶液至含有酸性樹脂之包裝床柱之頂端而接觸包含聚合酸性樹脂之酸性介質。鹼金屬離子在柱內對氫離子交換，使得自柱底部離開之液流含有對應游離有機矽單磺酸。或者，可自包裝床柱之底部藉泵抽溶液完成接觸而自頂端收集產物混合物之溶液。

製備包括有機矽單磺酸鹽之溶液之適當溶劑包括水、 C_1 - C_4 脂肪族醇、四氫呋喃、乙腈、 C_7 - C_9 芳香族烴及其混合物。通常，水之存在有利於鹼金屬離子-氫離子交換過程。

上述所得之游離有機矽單磺酸組合物係藉接觸包括 $(XR^1_4)^+Y^-$ (其中 X 及 R^1 如上所述) 四元化合物中和化，以形成中和混合物。Y 包含氫氧化物、 $OCOR^4$ 或 OR^4 ，其中 R^4 包括經

取代或未經取代脂肪族、碳環或芳香族官能基。此等鹼性四元銨及磷化合物與磺酸基反應以在反應混合物內產生對應四元銨有機矽化合物。在一具體例中，Y為氫氧化物基。在另一具體例中，四元化合物係選自氫氧化四乙磷、氫氧化四正丁磷、氫氧化四正丁銨、氫氧化四正辛磷及氫氧化四苯磷所組成之群。

實施中和步驟，使反應混合物之溫度在一具體例中保持在約10℃至約50℃，而在另一具體例中則保持在約20℃至約30℃。在另一具體例中，反應在自生溫度下實施。中和程序係藉監視中和混合物之pH而便利地實施。在一具體例中，中和混合物之pH為約4至約6，而在另一具體例中，pH為約5至約5.5。

自中和步驟獲得之四元銨有機矽磺酸鹽係使用適當溶劑自產物混合物萃取出。適當溶劑包括溶解四元銨有機矽化合物之溶劑。在某些具體例中，適當溶劑包括鹵化脂肪族及芳香族化合物、脂肪族及芳香族烴類、環狀及非環狀醚類及其混合物。在一特殊具體例中，萃取之適當溶劑為氯仿。

蒸發呈現於萃取物之溶劑，使得實質上所有溶劑皆被除去。在一具體例中，“實質上”意指根據所用之溶劑量，除去超過90重量%之量，在另一具體例中，除去超過98重量%之量，在仍另一具體例中，除去超過99重量%之量。在另一具體例中，實質上除去所有溶劑意指在蒸發過程中不再獲得冷凝物。

上述一般方法可用於製備任何上述四元鎘有機矽化合物。在一特定具體例中，一般方法用於製備四-正丁基鎘3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽。用於實施鈉離子-氫離子交換之包含水與3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鈉之溶液亦可包含C₁-C₄脂肪族醇、四氫呋喃、乙腈、C₇-C₉芳香族烴及其混合物。在各種具體例中用於產物萃取之溶劑包括鹵化脂肪族及芳香族化合物、脂肪族及芳香族烴類、環狀及非環狀醚類及其混合物。溶劑自萃取物之蒸發以單離最後產物可在大氣壓力或次大氣壓力下完成。

上述四元鎘有機矽化合物在聚合組合物中具有高表面遷移性，其有助於迅速溶解累積在聚合物表面上之局部化靜電電荷。此等化合物具有極性親水性鎘磺酸鹽基及非極性疏水性部分。雖然本發明未受任何操作理論所限制，咸信含矽之疏水性部分增強遷移性而極性基吸引周圍水分以在聚合物表面上形成水分子層。此等水分子進而為互相鍵合之氫。局部化表面電荷之溶解透過此水分子之氫鍵合層發生，因而導致抗靜電活性。

根據熱重力分析(以下稱為“TGA”)，四元鎘有機矽化合物具有高度熱穩定性。TGA研究顯示此等化合物不會遭受任何顯著熱分解，即使在超過約300°C的溫度下，通常用於加工聚合物之條件下亦然。熱穩定性可比較於四-正丁基鎘4-十二碳基苯磺酸鹽者(CAS:111503-99-2;商業上可得為EPA 202, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.)。四元鎘有機矽化合物之另一重要特性為，其不會不利地影響所加入

之組合物之物理性，如所得聚合組合物之玻璃轉化溫度。

上述四元鎘有機矽化合物可作為任何聚合物之靜電添加劑。因此，其可用於熱固性以及熱塑性聚合物組合物。在一具體例中，可用聚合物包括冷凝與加成聚合物。端視應用類型及聚合物之類型而定，四元鎘有機矽化合物之量可改變。聚合物組合物通常包括四元鎘有機矽化合物，在一具體例中，其量為每100份聚合物約 2.5×10^{-3} 份至約6份，在第二具體例中，其量為每100份聚合物約 3×10^{-2} 份至約6份，而在第三具體例中，其量為每100份聚合物約0.5份至約6份。較佳四元鎘有機矽化合物為四-正丁鎘3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽、四-正丁鎘3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽及其混合物。

可用熱塑性聚合物包括聚芳香族碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚伸苯硫、聚醚亞胺、聚酯、液晶聚酯、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯醚/苯乙烯聚合物摻合物、聚醯胺、聚酮、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物、苯乙烯-丙烯腈共聚合物、聚烯烴、聚乙烯、聚丙烯、聚乙縮醛、其摻合物及其與其他物質如玻璃之摻合物。較佳熱塑性聚合物為由包括熔物轉酯基作用、界面聚合、固態聚合及溶液與再分布法之聚合法及其組合所得之聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。

聚合物組合物可進一步包括物質如抗氧化劑、熱穩定劑、紫外線穩定劑、加工劑、脫模劑、填充劑及阻燃劑。

抗靜電聚合物組合物可使用此技藝已知之方法製造。在特定具體例中，聚合物組合物可藉包括下面步驟之方法製

成，其中至少一個步驟包括用熱塑性樹脂之丸粒或粉末乾摻合四元鎢有機矽化合物以產生聚合物組合物，在熔融過程中用聚合物樹脂熔融摻合四元鎢有機矽化合物或用聚合物樹脂溶液摻合四元鎢有機矽化合物。此等技術在此技藝為已知者。

乾摻合作用代表在摻合的混合物受到製造物品之聚合物加工步驟前藉由混合所有必要成分製備組合物之方法。使用熟習此技藝者已知技術進行乾摻合作用。進料之聚合物樹脂成分為丸粒形式、粉末形式或二者。在一特定具體例中，進料之聚合物樹脂成分為粉末形式。在各種具體例中，摻合法之進料亦可包含其他物質作為添加劑，如前所述。

另一製造聚合物組合物之方法涉及在熔物中組合成分。端視四元鎢有機矽化合物而定，視需要使用溶劑以助與其餘進料混合物混合。在某些具體例中，加工設備可具有去揮發性系統以在加工步驟期間有效地除去揮發物如溶劑。可使用任何便利型式之熔融加工設備，熟習此技藝者可選擇適當設備而無不宜實驗，端視因素如欲加工之聚合物類型而定。在各種具體例中，適當熔融加工設備包括但不限於，擠壓器、捏揉器、輥磨機及類似設備。

聚合物組合物可使用任何此技藝已知之方法如注射成形、片材模製、加熱成形、吹製及噴塗形成物品或塗膜。

抗靜電組合物發現各種用途如應用於前方照明組零件、汽車前燈透鏡、霧燈透鏡、眼科裝置、運輸機帶系統、

印刷機裝置及電器品之顯示嵌板裝置。

下列實例提供熟習此技藝者在實現請求的揭示物時之附加引導。所提供之實例僅代表促進本案教示之工作。因此，此等實例不希望以任何方式限制所附申請專利範圍所定義之揭示物。

實例 1

此實例說明四-正丁磷 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽之製備。

Tulsion T-42 MP(H^+)，一種酸性凝膠型離子交換樹脂係購自 Thermax 公司，印度。樹脂具有水分含量為約 50-52% 及在濕狀態中交換能力為每單位樹脂體積約 1.8 毫當量 H^+ (在乾狀態中交換能力為每單位樹脂體積約 4.9 毫當量 H^+)。

將溶解於去礦物化水 (75 毫升) 內之 3-(三甲基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸鈉 (13 克, 59.5 毫莫耳) 之溶液滴入包裝有過量 (3-(三甲基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸鹽莫耳量之 15-20 倍) Tulsion T-42 MP(H^+) 酸性離子交換樹脂之短柱內。然後，樹脂床用水洗滌，直到自柱洗出之溶液之 pH 為約 5 至 6 為止。如此所得之游離 3-(三甲基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸之水溶液用氫氧化四-正丁磷中和，直到溶液之 pH 為約 5 至 5.5 為止。所得混合物用氯仿萃取 (3 次) 而組合的氯仿洗滌物用水洗滌 (3 次)。分離氯仿層、用無水硫酸鈉乾燥及在減壓下濃縮以除去溶劑及其他揮發物。殘餘物最後在 40 °C 及 0.1 毫米 Hg 下乾燥以得白色固體之四-正丁磷 3-(三

基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸鹽。產物之產率為26.9克，或理論量之99%。化合物之質子NMR光譜顯示其為所欲化合物。

實例 2

此實例說明四-正丁銨3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽之製備。

將溶解於去礦物化水(75毫升)內之3-(三甲基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸鈉(9克, 41.2毫莫耳)之溶液滴入包裝有過量(3-(三甲基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸鹽莫耳量之15-20倍) Tulsion T-42 MP(H⁺)酸性離子交換樹脂之短柱內。然後，樹脂床用水洗滌，直到自柱洗出之溶液之pH為約5至6為止。如此所得之游離3-(三甲基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸之水溶液用氫氧化四-正丁銨中和，直到溶液之pH為約5至5.5為止。所得混合物用氯仿萃取(3次)而組合的氯仿洗滌物用水洗滌(3次)。分離氯仿層、用無水硫酸鈉乾燥及在減壓下濃縮以除去溶劑及其他揮發物。殘餘物最後在40℃及0.1毫米Hg下乾燥以得吸濕性白色固體之四-正丁銨3-(三甲基甲矽烷基)-1-丙烷磺酸鹽。產物之產率為17.4克，或理論量之97%。化合物之質子NMR光譜顯示其為所欲化合物。

實例 3-5

此實例說明圓盤之製備及測定其靜電半衰期、玻璃轉化溫度及%傳輸率之方法。

此實例所用之芳香族聚碳酸酯樹脂為雙酚A(以下稱為“BPA”)均聚碳酸酯，具有如在20℃下於二氯甲烷內測定之

固有黏度為每克約0.46分升。聚碳酸酯係與每公斤模製混合物15克抗靜電及/或抗灰塵劑熔融摻合。模製混合物亦含有每公斤模製混合物2.7克矽酮油脫模劑及每公斤模製混合物3.9克穩定劑，咸信其不會影響抗靜電性。模製混合物係利用操作溫度為約285°C於25毫米雙螺面擠壓器內模製。在透過模具軌道擠壓後，所得絲條於水中淬冷並切成丸粒，其在120°C下乾燥約2小時。乾燥過丸粒係使用單螺面射出成形機射出成形以產生具有厚度為約2.5毫米之10平方公分圓盤。射出成形筒之最高溫度為約285°C。

實施靜電衰變試驗所需之圓盤獲自上述製備之較大圓盤。用於靜電衰變試驗之各圓盤測定約78毫米X58毫米X2.5毫米。在試驗前，圓盤在溫度為約23°C及相對溼度為約50%下調節約3日。靜電衰變試驗使用奧尼斯特靜電測試儀(Static Honestmeter)，型號S-5109儀器，Shishido Electrostatic公司製造，在此等圓盤上實施。當表面電荷到達固定值為約3千伏時，切斷施加的電壓。隨後，用檢測器隨著時間追蹤表面電荷之衰變。靜電半衰期(由“ $T_{1/2}$ ”顯示)表示表面電荷到達最初值一半的値之時間。對參考物質EPA 202重複上述程序。使用Perkin Elmer型號TGA-7熱重力分析器測定玻璃轉化溫度(T_g)。使用Pacific Scientific®型號XL-835比色計測定%傳輸率(以下稱為“%T”)。其結果示於表1。

用不含抗靜電劑之BPA均聚碳酸鹽模製混合物重複上述程序。試驗所得圓盤之靜電半衰期及 T_g 。

表 1

實例	抗靜電化合物	$T_{1/2}$ (秒)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	%T
3	*EPA 202	132	143	90
4	四-正丁鎘3-三甲基 甲矽烷基丙烷磺酸鹽	92.5	139	77
5	無	>>1000	150	90

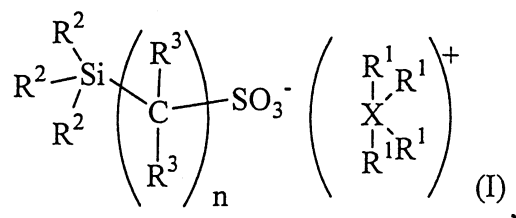
*對照物

由前述實例可知，四元鎘有機矽化合物顯示明顯聚合組合物之表面電荷之較佳耗散而不會顯著影響玻璃轉化溫度。

雖然本發明已例示並說明於典型具體例中，但不希望受限於所示細節，因為在不脫離本發明精神之任何方式可作各種修改與取代。因此，本文所揭示本發明之進一步修改及相等物，熟習此技藝者使用例行實驗當可發生，咸信所有修改及相等物皆在以下申請專利範圍所定義之本發明之精神及範圍內。

伍、中文發明摘要：

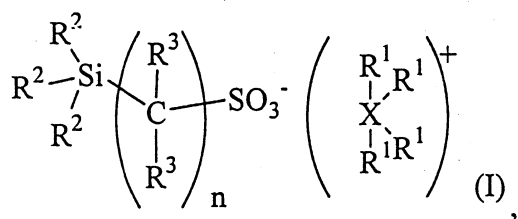
一種抗靜電添加劑，其包含具有式(I)之四元鎰有機矽化合物



其中 R^1 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代； R^3 各獨立包括氫或脂肪族或芳香族官能基，其可被取代或未經取代；及“ n ”具有約 1 至約 20 之值。

陸、英文發明摘要：

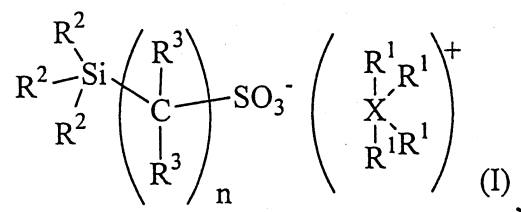
An antistatic additive comprises a quaternary onium organosilicon compound having the formula (I)



wherein each R^1 independently comprises an aliphatic or aromatic functional groups that may be substituted or unsubstituted; X comprises phosphorus or nitrogen; each R^2 independently comprises an aliphatic or aromatic functional group that may be substituted or unsubstituted; each R^3 independently comprises a hydrogen or an aliphatic or aromatic functional group that may be substituted or unsubstituted; and “ n ” has a value of about 1 to about 20.

拾、申請專利範圍：

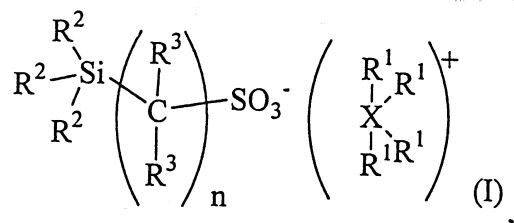
1. 一種具有式(I)之四元鎔有機矽化合物，



其中 R^1 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； R^3 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族官能基，經取代或未經取代之芳香族官能基或氫；及“ n ”具有約1至約20之值。

2. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中 R^1 為正丁基， X 為磷或氮， R^2 各為甲基， R^3 各為氫，及“ n ”具有約2至約10之值。

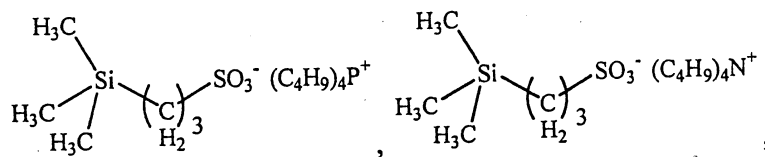
3. 一種包括聚合物及具有式(I)之四元鎔有機矽化合物之聚合物組合物：



其中 R^1 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； R^3 各獨立包括經取代或

未經取代之脂肪族官能基、經取代或未經取代之芳香族官能基或氫；及“n”具有約1至約20之值。

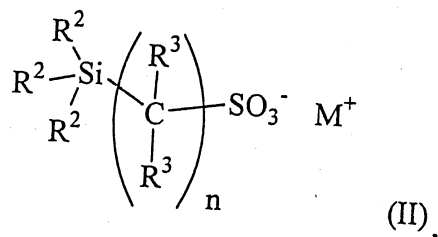
4. 如申請專利範圍第3項之組合物，其中 R^1 為正丁基，X為磷或氮， R^2 各為甲基， R^3 各為氫及“n”具有約3之值。
5. 如申請專利範圍第3項之組合物，其中該有機矽化合物呈現之量為每100份聚合物約 2.5×10^{-3} 份至約6份。
6. 如申請專利範圍第3項之組合物，其中該有機矽化合物呈現之量為每100份聚合物約 3×10^{-2} 份至約6份。
7. 如申請專利範圍第3項之組合物，其中該有機矽化合物呈現之量為每100份聚合物約0.3份至約6份。
8. 如申請專利範圍第3項之組合物，其中該聚合物包括至少一種冷凝或加成聚合物。
9. 如申請專利範圍第8項之組合物，其中該聚合物包括至少一種聚芳香族碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚伸苯硫、聚醚亞胺、聚酯、聚苯醚、聚苯醚/苯乙烯聚合物摻合物、聚醯胺、聚酮、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合物、苯乙烯-丙烯腈共聚合物、聚烯烴、其摻合物或其與其他物質之摻合物。
10. 如申請專利範圍第9項之組合物，其中該聚碳酸酯及聚酯碳酸酯係獲自聚合法，其包括熔物轉酯基作用、界面聚合、固態聚合、溶液、再分布法之聚合法或其組合。
11. 如申請專利範圍第10項之組合物，其中該有機矽化合物包括



或其混合物。

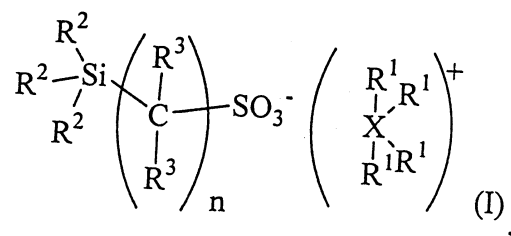
12. 一種包括如申請專利範圍第11項之聚合物組合物之抗靜電物品。
13. 如申請專利範圍第12項之物品，其中該物品包括前方照明組零件、汽車前燈透鏡、霧燈透鏡、眼科裝置、運輸機帶系統、印刷機裝置及電器品之顯示嵌板裝置。
14. 一種製造四元鎢有機矽化合物之方法，其包括：

將包括第一溶劑與具有式(II)之有機矽單磺酸鹽之溶液



其中M為鹼金屬， R^2 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； R^3 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族官能基、經取代或未經取代之芳香族官能基或氫；及n具有約1至約20之值之整數與酸性介質接觸以產生對應游離磺酸，
將游離磺酸組合物與四元化合物接觸以形成中和混合物，

用第二溶劑萃取中和混合物以提供萃取物；及
實質上自萃取物蒸發所有溶劑以單離具有式(I)之四
元鎔有機矽化合物：



其中 R^1 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； R^3 各獨立包括一經取代或未經取代之脂肪族官能基、經取代或未經取代之芳香族官能基或氫；及“ n ”具有約1至約20之值。

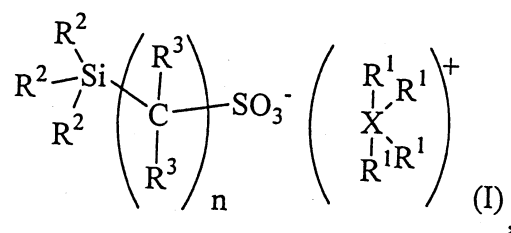
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該鹼金屬包括鋰、鈉、鉀、銣或銇。
16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該游離磺酸組合物係在溫度為約 10°C 至約 50°C 下與四元化合物接觸。
17. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該游離磺酸組合物係在溫度為約 20°C 至約 30°C 下與四元化合物接觸。
18. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該酸性介質包括強礦物酸、聚合酸性離子交換樹脂或其組合。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該酸性介質包括負載磺酸基之聚合酸性離子交換樹脂。
20. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該四元化合物包

括 $(XR^1)_4-Y$ ，其中 X 包括氮或磷； R^1 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基；及 Y 包括氫氧化物、 $OCOR^4$ 、及 OR^4 ，其中 R^4 包括經取代或未經取代脂肪族或芳香族官能基。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中 X 包括磷或氮， R^1 為正丁基及 Y 為氫氧化物。
22. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該四元化合物係包括氫氧化四乙磷、氫氧化四正丁磷、氫氧化四正辛磷或氫氧化四苯磷。
23. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該中和混合物之 pH 為約 4 至約 6。
24. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該中和混合物之 pH 為約 5 至約 5.5。
25. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該第一溶劑包括水、 C_1-C_4 脂肪族醇、四氫呋喃、乙腈、 C_7-C_9 芳香族烴或其混合物。
26. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該四元鎢有機矽化合物為四-正丁銨 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽、四-正丁磷 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽或其混合物。
27. 一種製造四-正丁磷 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽之方法，其包括：
將包括第一溶劑及 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鈉之溶液與酸性離子交換樹脂接觸以產生游離 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸；

將游離 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸之溶液與氫氧化四-正丁磷接觸以形成具有 pH 為約 5.0 至約 5.5 之混合物；用第二溶劑萃取混合物以形成包括四-正丁磷 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽之萃取物；及實質上自萃取物蒸發所有溶劑以單離四-正丁磷 3-三甲基甲矽烷基丙烷磺酸鹽。

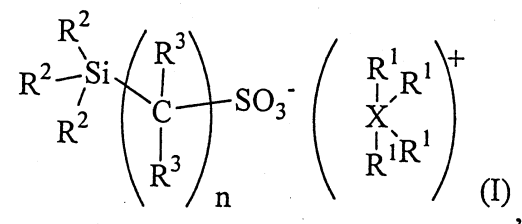
28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該第一溶劑包括水、C₁-C₄脂肪族醇、四氫呋喃、乙腈、C₇-C₉芳香族烴或其混合物。
29. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該第二溶劑包括鹵化脂肪族與芳香族化合物、脂肪族與芳香族烴、環狀與非環狀醚或其混合物。
30. 一種製造抗靜電熱塑性聚合物組合物之方法，其包括：將四元鎢有機矽化合物與熱塑性樹脂於熔物內組合，其中有機矽化合物由下式表示：



其中 R¹ 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基；X 包括磷或氮；R² 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基；R³ 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族官能基、經取代或未經取代之芳香族官能基或氫；及“n”具有約 1 至約 20 之值。

31. 一種製造抗靜電熱塑性聚合物模製組合物之方法，其包括：

將四元鎢有機矽化合物與熱塑性聚合物乾摻合，其中有機矽化合物由下式表示：



其中 R^1 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； X 包括磷或氮； R^2 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族或芳香族官能基； R^3 各獨立包括經取代或未經取代之脂肪族官能基、經取代或未經取代之芳香族官能基或氫；及“ n ”具有約 1 至約 20 之值。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

